

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Departamento de Química Inorgánica

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD
DE 3,4,5-TRIMETOXIDINITROFENIL
COMPLEJOS DE PLATINO**

TESIS DOCTORAL

María Dolores Gálvez López

2006

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD
DE 3,4,5-TRIMETOXIDINITROFENIL
COMPLEJOS DE PLATINO**

**Memoria presentada para optar al
grado de Doctora en Química por
la licenciada**

María Dolores Gálvez López

A mi familia

ÍNDICE

<i>Abreviaturas</i>	v
<i>Tabla de compuestos</i>	vii
<i>Sumario</i>	ix
I. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
I.1. Orto-nitroaril complejos	2
I.1.1. Modos de enlace.....	2
I.1.2. Métodos de preparación.....	3
Intercambio metal-halógeno.....	3
Adición oxidante.....	4
Metalación y ciclometalación de nitroarenos.....	5
Nitración directa de aril complejos.....	5
Oxidación electroquímica.....	6
Eliminación.....	7
Transmetalación.....	7
II. ORTO-DINITROARIL COMPLEJOS DE PLATINO(II)	15
II.1. Introducción	15
II.1.1. Métodos de síntesis.....	15
Reacciones de transmetalación.....	16
Metalación directa y ciclometalación: activación del enlace C-H y C-C de arenos.....	23
Reacciones de adición oxidante a complejos de platino(0).....	24
Otros métodos de síntesis.....	27
II.2. Resultados y discusión	28
II.2.1. Diaril complejos.....	28
Reactividad de <i>cis</i> -(Me ₄ N)[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)Cl] (2).....	30
Reactividad de <i>cis</i> -[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(H ₂ O)] (6).....	33
Reacciones de isomerización.....	34
Reactividad de los complejos <i>cis</i> y <i>trans</i> -[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CO)] (10cis y 10trans).....	39
II.2.2. Monoaril complejos.....	42
Transmetalación de los diaril complejos de platino(II) a sales de mercurio.....	42
Protonólisis.....	43
Otros intentos de preparación de monoaril derivados.....	44
Reactividad de los monoaril derivados.....	45
Reactividad de 16	45
Reactividad de 17 y 18	48
III. ORTO-DINITROARIL COMPLEJOS DE PLATINO(IV)	59
III.1. Introducción	59
III.2. Resultados y discusión	64
Reacciones de adición oxidante: preparación de los complejos de Pt(IV).....	64
Reactividad de los complejos de platino(IV).....	66

IV. REACTIVIDAD FRENTE A COMPUESTOS DE MERCURIO: COMPLEJOS CON ENLACE PLATINO-MERCURIO.....	73
IV.1. Introducción.....	73
IV.2. Resultados y discusión.....	75
Reacción de diaril complejos de platino(II) con carboxilatos de mercurio(II).....	75
Mecanismo propuesto para la reacción de adición oxidante de carboxilatos de mercurio a diaril complejos de platino(II).....	78
Reacciones de $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ con complejos de platino(0).....	80
V. CARACTERIZACIÓN DE LOS ORTO-DINITROARIL COMPLEJOS DE PLATINO.....	85
V.1. Cristalografía de rayos X sobre monocristal.....	85
Complejos de platino(II).....	85
Complejos de platino(IV).....	113
Complejos con enlace Pt-Hg.....	114
Datos estructurales de los grupos nitroarilo.....	120
V.2. Resonancia magnética nuclear.....	125
Complejos de platino(II).....	126
Complejos de platino(IV).....	138
Complejos con enlace Pt-Hg.....	141
V.3. Espectroscopia infrarroja.....	144
V.4. Análisis elemental y conductividad molar.....	147
V.5. Color de los complejos.....	147
VI. PARTE EXPERIMENTAL.....	151
VI.1. Técnicas de caracterización.....	151
VI.1.1. Análisis elemental.....	151
VI.1.2. Determinación de puntos de fusión.....	151
VI.1.3. Medidas de conductividad.....	151
VI.1.4. Espectroscopia infrarroja.....	151
VI.1.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....	152
VI.1.6. Difracción de rayos X.....	152
VI.2. Productos de partida, disolventes y técnicas de purificación.....	152
Preparación de $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]$	153
Preparación de $(\text{NMe}_4)_2[\text{PtCl}_4]$	154
VI.3. Preparación y caracterización de los complejos.....	155
<i>cis</i> - $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}]$ (1).....	155
<i>cis</i> - $\text{NMe}_4[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}]$ (2).....	158
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{PPh}_3)]$ (3).....	161
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (4 <i>cis</i>).....	164
<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (4 <i>trans</i>).....	167
<i>cis</i> - $\text{NMe}_4[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})_2(\text{acac})]$ (5).....	170
Disoluciones de <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{H}_2\text{O})]$ (6).....	173
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (6·Et ₂ O).....	174
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{NCPh})]$ (7).....	177
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{dmso})]$ (8).....	179
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{tht})]$ (9).....	182

<i>cis</i> -[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CO)] (10cis)	185
<i>trans</i> -[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CO)] (10trans)	188
<i>cis</i> -[Pt(κ^1 -Ar) ₂ (CNXy) ₂] (11cis)	191
<i>trans</i> -[Pt(κ^1 -Ar) ₂ (CNXy) ₂] (11trans)	194
<i>cis</i> -[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CNXy)] (12cis)	197
<i>trans</i> -[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CNXy)] (12trans)	200
<i>cis</i> -[Pt(κ^1 -Ar) ₂ (CO)(PPh ₃)] (13cis)	203
<i>trans</i> -[Pt(κ^1 -Ar) ₂ (CO)(PPh ₃)] (13trans)	206
<i>cis</i> -[Pt(κ^1 -Ar)(PPh ₃) ₂ (μ -OH)(μ -OAc)]·2 CH ₂ Cl ₂ (14)	209
<i>trans</i> -[Pt(κ^1 -Ar)(PPh ₃) ₂ (μ -OH)] ₂ (15)	212
<i>trans</i> -[Pt(κ^1 -Ar)(PPh ₃) ₂ (μ -Cl)] ₂ (16)	216
<i>cis</i> - y <i>trans</i> -[Pt(κ^2 -Ar)(μ -Cl)] ₂ (17)	219
<i>cis</i> - y <i>trans</i> -[Pt(μ -Br)(κ^2 -Ar)] ₂ (18)	223
IC ₄ (NO ₂) ₂ -2,6-(OMe) ₃ -3,4,5 (19)	225
[Pt(κ^1 -Ar)I(bpy)] (20)	227
<i>trans</i> -[Pt(κ^1 -Ar)Cl(PPh ₃) ₂] (21)	229
SP-4-4-[Pt(κ^1 -Ar)Cl(PPh ₃)(SMe ₂)] (22)	232
SP-4-4-[Pt(κ^1 -Ar)Cl(CO)(PPh ₃)] (23)	235
SP-4-3-[Pt(κ^1 -Ar)Cl(CNXy)(PPh ₃)] (24)	238
<i>cis</i> -PPN[Pt(κ^1 -Ar)Cl ₂ (PPh ₃)] (25)	241
[Pt(κ^1 -Ar)(bpy)(PPh ₃)] <i>cis</i> -[Pt(κ^1 -Ar)Cl ₂ (PPh ₃)] (26)	244
[Pt(κ^1 -Ar)(bpy)(PPh ₃)]Cl (27)	248
[Pt(κ^1 -Ar)(acac)(PPh ₃)] (28)	251
[Pt(κ^1 -Ar)Cl(bpy)]·CH ₂ Cl ₂ (29)	254
SP-4-4-[PtBr(κ^2 -Ar)(NCMe)] (30)	257
<i>cis</i> - y <i>trans</i> -[PtBr(κ^1 -Ar)(NCMe)] ₂ (31)	259
SP-4-4-[PtBr(κ^2 -Ar)(CO)] (32)	262
<i>cis</i> - y <i>trans</i> -[PtBr(κ^1 -Ar)(CNXy)] ₂ (33)	265
SP-4-4-[PtBr(κ^2 -Ar)(CNXy)] (34)	268
<i>cis</i> - y <i>trans</i> -[Pt(μ -Br)(κ^1 -Ar)(dmsO)] ₂ (35)	271
<i>cis</i> - y <i>trans</i> -[PtBr(κ^1 -Ar)(dmsO)] ₂ (36)	274
<i>cis</i> - y <i>trans</i> -[Pt(μ -Br)(κ^1 -Ar)(C ₂ H ₄)] ₂ (37)	277
<i>cis</i> - y <i>trans</i> -[Pt(μ -Br)(κ^1 -Ar)(C ₂ H ₃ Ph)] ₂ (38)	280
[PtBr(κ^1 -Ar)(cod)] (39)	283
[PtBr(κ^1 -Ar)(nbd)] (40)	286
[Pt(μ -Br)(κ^1 -Ar)(3-hexino)] ₂ (41)	289
[Pt(κ^2 -Ar)(acac)] (42)	292
OC-6-32-[Pt(κ^2 -Ar) ₂ Cl ₂] (43)	295
<i>fac</i> -[Pt(κ^2 -Ar)Cl ₃ (PPh ₃)] (44)	298
<i>cis</i> -(AsPh ₃ OH)[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)Cl] (45)	301
<i>cis</i> -[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(AsPh ₃)] (46)	304
[Pt(κ^2 -Ar) ₂ (H ₂ O)] ₂ [ClO ₄] ₂ ·Et ₂ O (47)	306
Me ₄ N[Hg(μ -OAc) ₂ {Pt(κ^1 -Ar) ₂ Cl}] (48)	308
<i>cis</i> -Me ₄ N[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(OCOCF ₃)] (49)	312
[Hg(μ -OAc) ₂ {Pt(κ^2 -Ar) ₂ }] (50)	315
[Hg{Pt(κ^2 -Ar) ₂ (OCOAr)}] ₂ (51)	319
[Hg{Pt(κ^2 -Ar) ₂ (OCOC ₆ F ₅)}] ₂ (52)	322
[Hg{Pt(κ^2 -Ar) ₂ (OCOCF ₃)}] ₂ (53)	326
<i>cis</i> -[Pt(κ^1 -Ar){Hg(κ^1 -Ar)}(PPh ₃) ₂] (54)	331
[Pt(κ^1 -Ar){Hg(κ^1 -Ar)}(bpy)] (55)	335

SP-4-2-[Pt(κ^1 -Ar)(Hg(κ^1 -Ar))(CNXy)(PPh ₃)] (56).....	338
VI.4. Datos cristalográficos y de refinamiento de las estructuras resueltas mediante estudios de difracción de rayos X.	342
VII. CONCLUSIONES.....	363
VIII. BIBLIOGRAFÍA.....	367
APÉNDICE 1: REACCIÓN DIRECTA DE DIARILCARBENOS FOTOGENERADOS CON COMPLEJOS PLANO-CUADRADOS DE RODIO(I) ..	381
Introducción	381
Resultados	383
Discusión.....	384
Conclusiones	385
Parte experimental.....	385
Bibliografía	387
APÉNDICE 2: ESTUDIO DE INTERMEDIOS DE PLATINO(II) MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLARIZACIÓN INDUCIDA POR PARAHIDRÓGENO.	391
Introducción	391
Resultados y Discusión.....	393
Parte experimental.....	400
Bibliografía	405
RESUMEN DE LA TESIS EN INGLÉS	

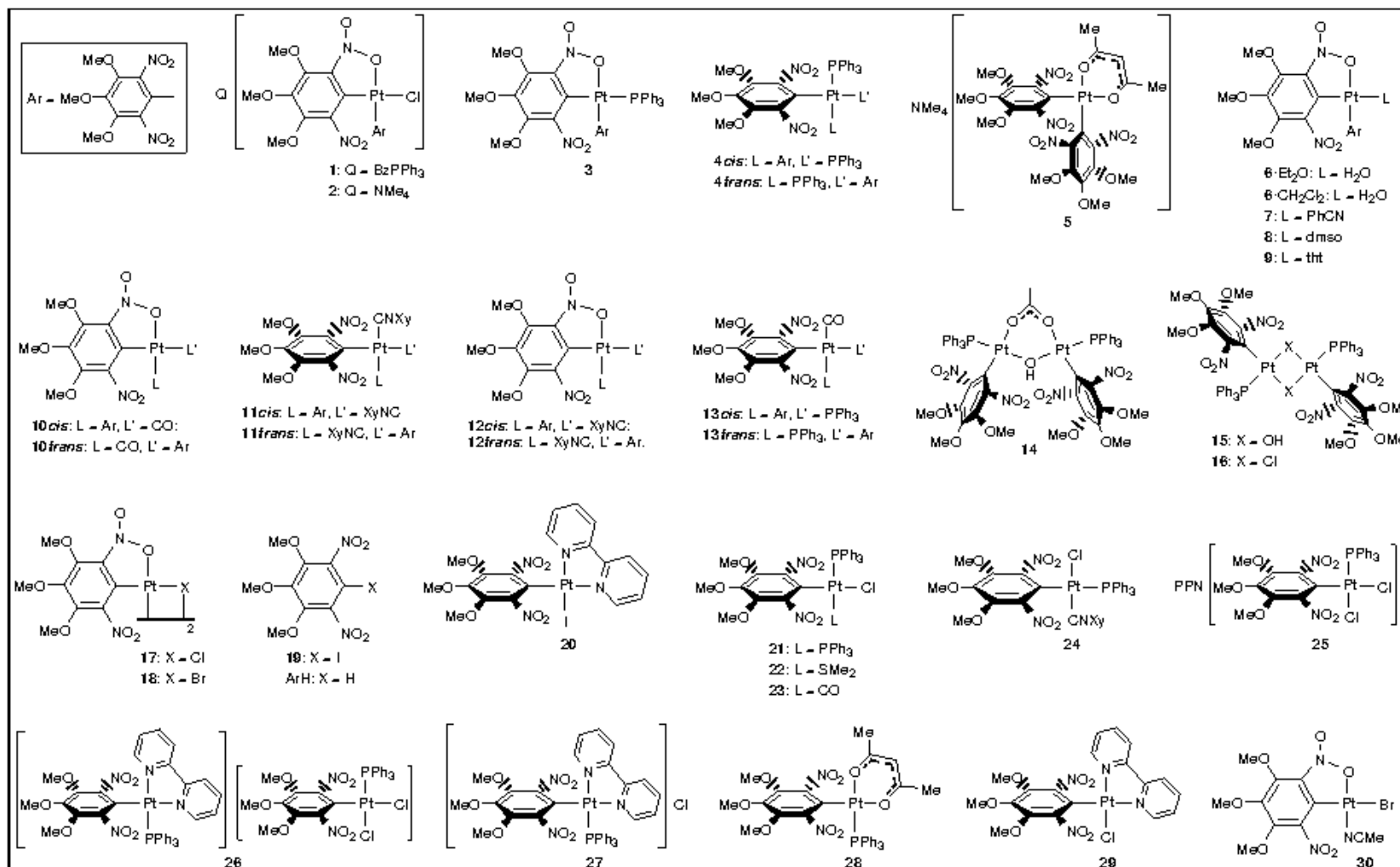
Abreviaturas

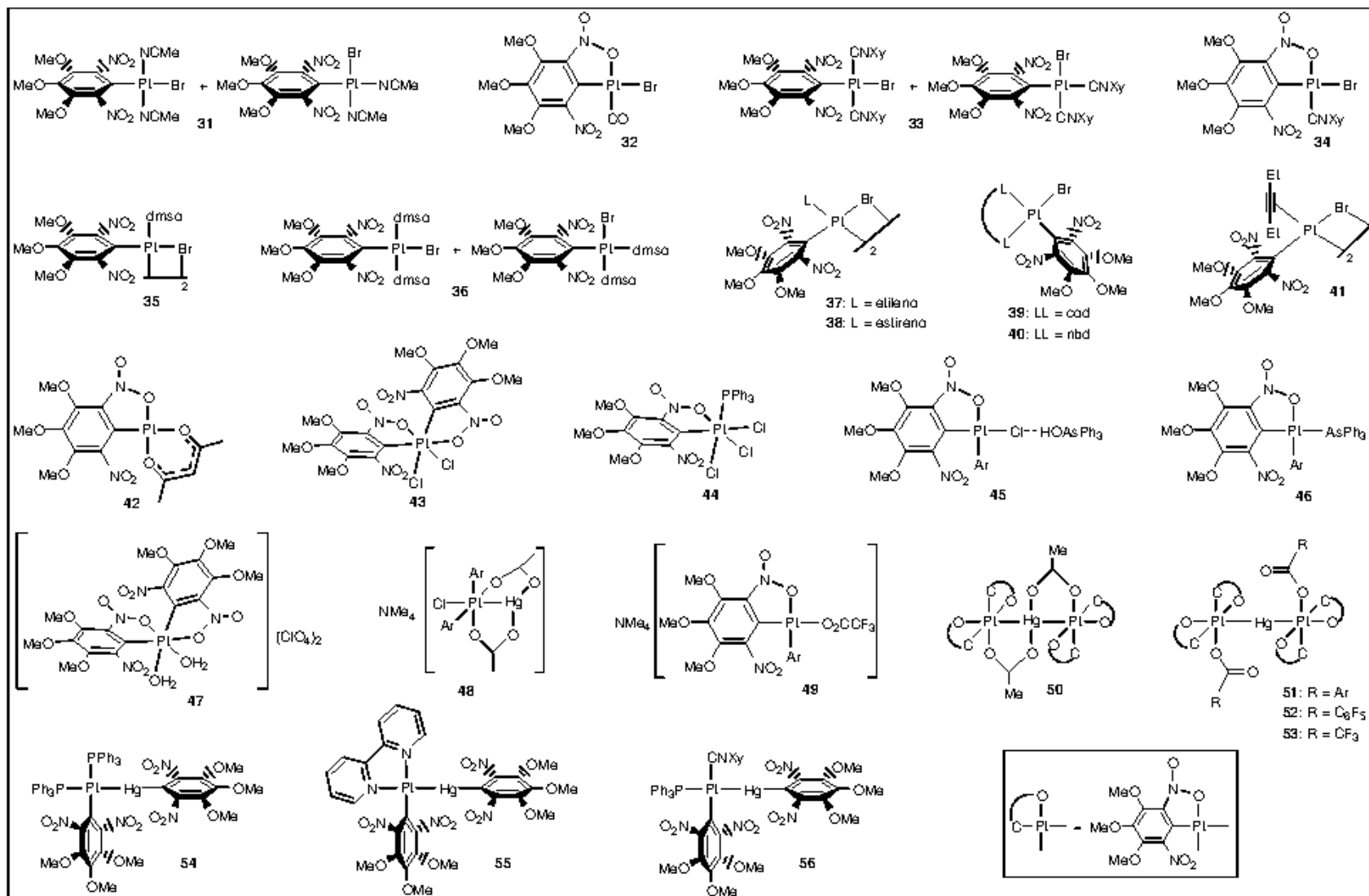
acac	acetilacetato
AcO	acetato
APT	“Attached Proton Test”
Ar	arilo
κ^2 -Ar	$C_6(NO_2)_2-2,6-(OMe)_3-\kappa^2-C,O$
κ^1 -Ar	$C_6(NO_2)_2-2,6-(OMe)_3-\kappa^1-C$
BAr _F	$B[C_6H_3(CF_3)_2-3,5]_4$
BINAP	2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno
bpy	2,2'-bipiridilo
br	ancho
Bu	butilo
ⁿ Bu	<i>n</i> -butilo
^t Bu	<i>tert</i> -butilo
Bz	bencilo
cat.	catalizador
cod	1,5-ciclooctadieno
COSY	“COrrelation SpectroscopY”
Cp*	pentametilciclopentadienilo
dba	1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona
dd	doblete de dobletes
dec.	se descompone
DEPT	“Distortionless Enhancement by Polarization Transfer”
DFT	“Density Functional Theory”
DIOP	2,3-isopropilideno-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano
DMAD	dimetil-acetilen-dicarboxilato
DMF	dimetilformamida
dmpe	etilenobis(dimetilfosfina)
dmso	dimetilsulfoxido
dppf	1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno
DTA	Análisis térmico diferencial
dtbpm	bis(di- <i>tert</i> -butilfosfino)metano
dtBubpy	4,4'-di- <i>tert</i> -butil-2,2'-bipiridilo
Et	etilo
exc.	exceso

Abreviaturas

EXSY	“EXchange SpectroscopY”
hd	1,2,5,6-hexadieno
HMBC	“Heteronuclear Multiple Bond Correlation”
HMQC	“Heteronuclear Multiple Quantum Correlation”
INEPT	“Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer”
IR	Infrarrojo
m	multiplete
Me	metilo
MS	tamiz molecular
mult	multiplicidad
nbd	2,5-norbornadieno
OTf	triflato (trifluorometanosulfonato)
Ph	fenilo
phen	fenantrolina
ppm	partes por millón
PPN	bis(trifenil fosforanodiil)amonio
ⁿ Pr	<i>n</i> -propilo
ⁱ Pr	isopropilo
py	piridina
pz	pirazolilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	singlete
t	triplete
t ^a	temperatura
TGA	análisis termogravimétrico
THF	tetrahidrofurano
tht	tetrahidrotiofeno
tmeda	N,N-N',N'-tetrametiletlenodiamina
Tol	tolilo
UV-Vis	Ultravioleta-visible
Xy	Xililo (2,6-dimetil fenilo)

Tabla de compuestos





Sumario

En esta memoria se describe la síntesis, reactividad y estudio estructural de complejos de platino con el ligando $C_6(NO_2)_2-2,6-(OMe)_3$. Está estructurada en ocho capítulos como se describe a continuación, y dos apéndices en los que se recoge el trabajo realizado en las estancias en la universidad de York, bajo la supervisión del Prof. Dr. Robin N. Perutz y del Dr. Simon B. Duckett. Al final de la memoria se incluye un resumen en inglés, de acuerdo con los requisitos establecidos para solicitar la mención de Doctorado Europeo.

El *Capítulo I* es una introducción de los métodos empleados en la preparación de *orto*-nitroaril complejos metálicos en la que se exponen los antecedentes conocidos.

El *Capítulo II* consta de dos partes diferenciadas. En la primera se describe la síntesis de los diaril complejos de platino(II) *cis*- $Q[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)Cl]$ [$Q = Ph_3PCH_2Ph$ (**1**), NMe_4 (**2**); $Ar = C_6(NO_2)_2-2,6-(OMe)_3$] por transmetalación con $[HgAr_2]$ a $Q_2[Pt_2Cl_6]$ o $(NMe_4)_2[PtCl_4]$. Las reacciones de **2** con diversos reactivos llevan a la síntesis de *cis*-diaril complejos. También se han estudiado los procesos de isomerización de dichos complejos, obteniendo, en algunos casos, los correspondientes *trans*-diaril derivados. La segunda parte trata de la síntesis y reactividad de monoaril complejos de platino(II). La preparación de los monoaril derivados de partida se llevó a cabo por dos procedimientos: transmetalación desde un diaril complejo de platino(II) a una sal de mercurio y protonólisis.

En el *Capítulo III* se describe la síntesis de complejos de platino(IV) por oxidación de complejos de platino(II) con $PhICl_2$, y su reactividad frente a diversos reactivos.

En el *Capítulo IV* se estudia la reactividad de algunos los complejos de platino(II) descritos frente a sales de mercurio(II), así como la adición oxidante de $[HgAr_2]$ a complejos de platino(0). En estas reacciones se obtienen complejos con enlaces Pt-Hg.

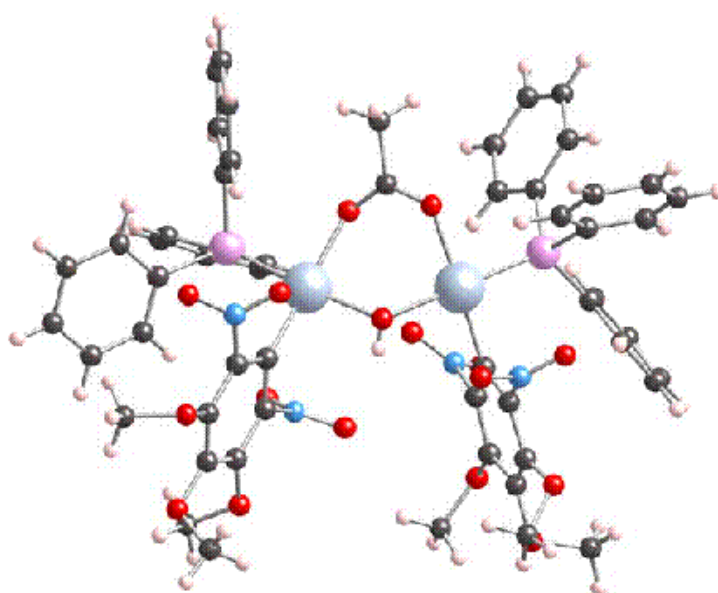
En el *Capítulo V* se discute la caracterización de los compuestos sintetizados, principalmente mediante estudios de difracción de rayos X y métodos espectroscópicos (RMN, IR). También se incluyen dos apartados que hacen referencia al análisis elemental, la conductividad molar y el color de los complejos.

En el *Capítulo VI* se recogen las condiciones experimentales para la síntesis de los nuevos complejos y sus datos analíticos y espectroscópicos.

En los *Capítulos VII* y *VIII* se encuentran las conclusiones y la bibliografía, respectivamente.

CAPÍTULO I

Introducción general *orto*-dinitroaril complejos



I. INTRODUCCIÓN GENERAL.

En la década de los cincuenta del siglo pasado se produjeron los primeros avances importantes en la química organometálica y desde entonces, esta rama de la química ha despertado un gran interés no sólo desde el punto de vista teórico, por el estudio de la reactividad, formas de enlace y estructuras que presentan los compuestos organometálicos, sino también debido a la importancia actual y potencial de las aplicaciones de estos materiales como catalizadores, en síntesis orgánica, sensores químicos, etc.^[1-6]

Desde la síntesis del primer complejo organometálico por Zeise en 1827, $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$, el platino ha sido un elemento destacado en la química organometálica, ya que forma una gran variedad de compuestos estables e inertes. Aunque algunos complejos de platino han encontrado aplicación en catálisis, como por ejemplo el ácido hexacloroplatínico, que cataliza la hidrosililación de olefinas, y los compuestos Pt(II)-Sn(II), que catalizan la hidrogenación selectiva de poliolefinas a monoolefinas, la inercia de los complejos de platino les ha permitido jugar un papel importante en estudios de isomería geométrica y mecanismos de reacción.

El objetivo del trabajo que se presenta en esta memoria se centra en la preparación y estudio de 2,6-dinitroaril complejos de platino. Los anillos aromáticos con sustituyentes nitro están presentes en muchos compuestos orgánicos importantes^[7] y además, son útiles precursores para la preparación de aminoarilos.^[8] Por otra parte, los aril complejos de metales de transición con sustituyentes en *orto* son de gran interés ya que la cercanía entre el sustituyente y el metal posibilita la interacción entre ellos, así como la modificación de la reactividad de uno u otro. Es ampliamente sabido que los ligandos arilo con sustituyentes en *orto* dan lugar a complejos muy estables.^[9] Esta estabilidad extra, con respecto a los arilos sin sustituyentes o con sustituyentes en posiciones *meta* o *para*, es en gran parte de origen cinético. Los sustituyentes voluminosos en posición *orto* impiden o dificultan la rotación del anillo alrededor del enlace σ metal-carbono y esto asegura que el grupo en *orto* permanezca en una posición donde puede impedir con mayor efectividad el ataque de reactivos al átomo metálico.

En nuestro grupo de investigación, se desarrolla una línea basada en el empleo de mercuriales como intermedios en la síntesis de aril complejos de metales de transición. El uso de organomercuriales como agentes de transmetalación presenta ventajas con respecto al uso de los clásicos reactivos organolitados o de Grignard.^[10] Una de ellas es la posibilidad de preparar derivados funcionalizados, por lo que su utilización nos ha permitido la síntesis de complejos difícilmente accesibles por otras vías. De modo que, utilizando los correspondientes diaril mercuriales, ha sido posible

sintetizar complejos que contienen sustituyentes en *orto* tales como $-\text{NO}_2$,^[11-34] $-\text{NH}_2$,^[35] $-\text{CHO}$,^[36] $-\text{C}(\text{O})\text{Me}$,^[37] $-\text{CONHR}$,^[38] $-\text{N}=\text{NR}$ ^[21, 39, 40] y $\text{ArN}=\text{PR}_3$.^[41] La menor reactividad de los organomercuriales, con respecto a los reactivos de Grignard y los organolitados, se compensa, cuando es necesario, aumentando la temperatura de reacción, ya que tienen una alta estabilidad térmica. Por otra parte, presentan una mayor selectividad, pudiendo obtenerse los complejos mono y diarílicos, mientras que los compuestos litiados y los magnesianos conducen normalmente a la perarilación, cuando se utilizan en exceso, o a mezclas en otras condiciones.

La mayoría de los *orto*-nitroaril complejos de metales de transición descritos se ha preparado en nuestro grupo de investigación, utilizando organomercuriales como agentes de transmetalación. Nuestro interés en la síntesis de *orto*-nitroaril complejos está basado en su gran estabilidad, permitiendo, por ejemplo, la síntesis de uno de los pocos carbonil complejos arílicos de paladio(II) descritos,^[16] y en la capacidad de coordinación del grupo nitro en *orto*. El estudio de las propiedades estructurales de una serie de *orto*-nitroaril complejos ha permitido observar que en la mayoría de ellos el efecto -I es más importante que el -M.^[12-19, 21, 27, 28, 32-34]

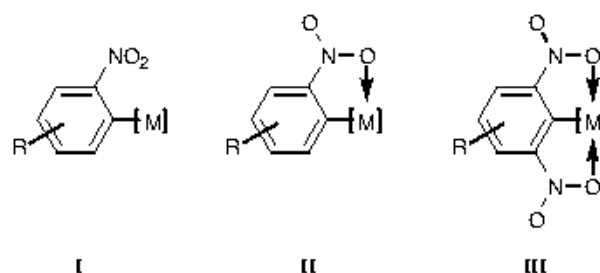
A continuación se ofrecerá una panorámica previa del conocimiento existente sobre *orto*-nitroaril complejos metálicos.

I.1. *Orto*-nitroaril complejos.

Se conocen *orto*-nitroaril derivados de litio, magnesio, rutenio, osmio, rodio, paladio, platino, oro, zinc, cadmio, mercurio, boro, silicio, estaño y telurio, aunque su número es reducido. En los siguientes apartados se expondrán los distintos modos de enlace del radical orgánico y los métodos de preparación mediante una breve revisión bibliográfica.

I.1.1. Modos de enlace.

Además del enlace σ que forma el carbono arílico con el metal (I, Esquema I. 1), los ligandos *orto*-nitroarilo también pueden actuar como quelato, coordinándose al metal a través del carbono arílico y de uno de los oxígenos del ligando nitro, dando lugar a metalacilos estables de cinco miembros (II). Cuando se trata de grupos arílicos con dos sustituyentes nitro en *orto*, como es el caso del ligando 3,4,5-trimetoxidinitrofenilo, es posible su coordinación como ligando pincer (III).

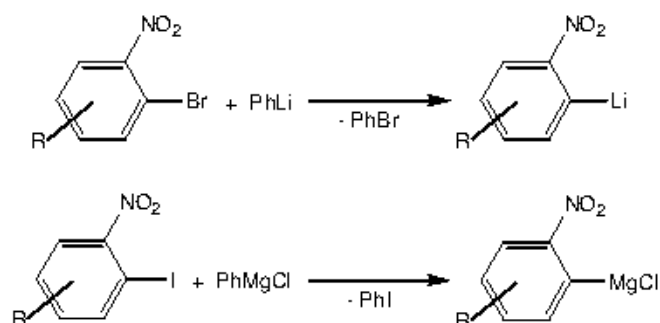
Esquema I. 1. Modos de enlace del ligando *orto*-nitroarilo.

I.1.2. Métodos de preparación.

Se han obtenido *orto*-nitroaril complejos metálicos mediante reacciones de intercambio metal-halógeno, adición oxidante, metalación o ciclometalación de nitroarenos, nitración directa de aril complejos, oxidación electroquímica, reacciones de eliminación y reacciones de transmetalación. A pesar de la gran variedad de métodos empleados, el número de *orto*-nitroaril complejos metálicos que se conoce es reducido.

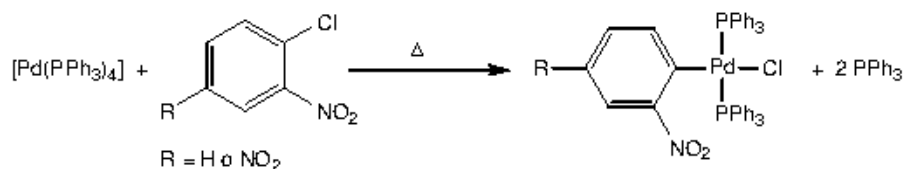
Intercambio metal-halógeno

Cuando la reacción de *orto*-bromonitroarenos con $\text{PhLi}^{[42, 43]}$ u *orto*-yodonitroarenos con $\text{PhMgCl}^{[44]}$ se lleva a cabo a bajas temperaturas (-100 ó -40 °C, respectivamente), se obtienen los correspondientes *orto*-nitroaril derivados de litio y magnesio (Esquema I. 2), respectivamente, en lugar de producirse la reducción del grupo nitro. Por encima de esas temperaturas, los derivados litiados y los magnesianos no son estables.

Esquema I. 2. Preparación de *orto*-nitroaril derivados de litio y magnesio.

Adición oxidante

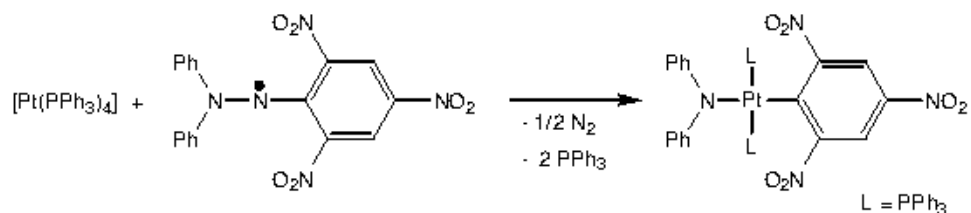
Una vía para la obtención de *orto*-nitroaril complejos es la clásica reacción de adición oxidante, en la que un haluro de arilo se adiciona a un complejo de un metal de transición en estado de oxidación bajo. Así, partiendo de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, se han preparado los complejos que se indican en el Esquema I. 3.^[45]



Esquema I. 3. Síntesis de *orto*-nitroaril derivados de paladio.

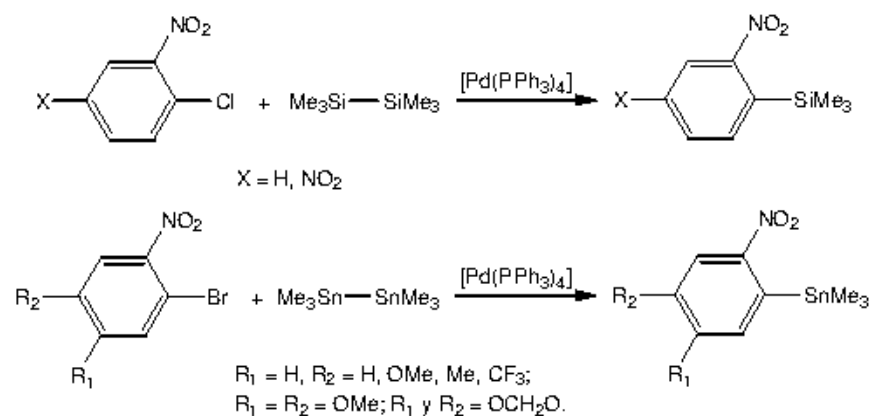
Este método, aunque es bastante general, queda limitado a la utilización de complejos de metales de transición en estado de oxidación bajo y a la obtención exclusiva de monoaril derivados.

La adición oxidante del radical N-difenil-N³-2,4,6-trinitrofenilhidrazilo a $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ también lleva a la obtención de un *orto*-dinitroaril derivado de platino(II).^[46] (Esquema I. 4)

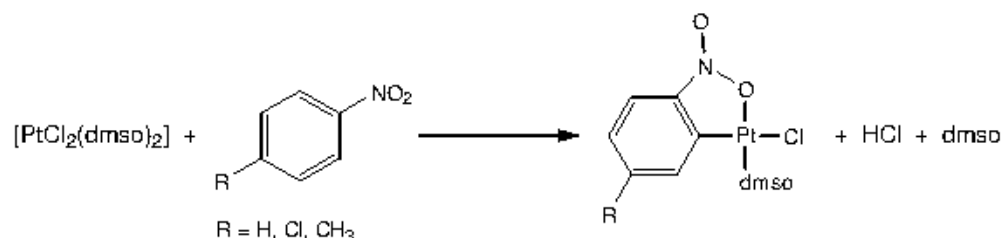


Esquema I. 4. Preparación de un *orto*-dinitroaril complejo de platino(II).

También se han sintetizado *orto*-nitroaril derivados de estaño y silicio por reacción de varios *orto*-halonitroarenos con Sn_2Me_6 o Si_2Me_6 , utilizando $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ como catalizador.^[47-50] (Esquema I. 5)

Esquema I. 5. Síntesis de *orto*-nitroaril derivados de silicio y estaño.Metalación y ciclometalación de nitroarenos

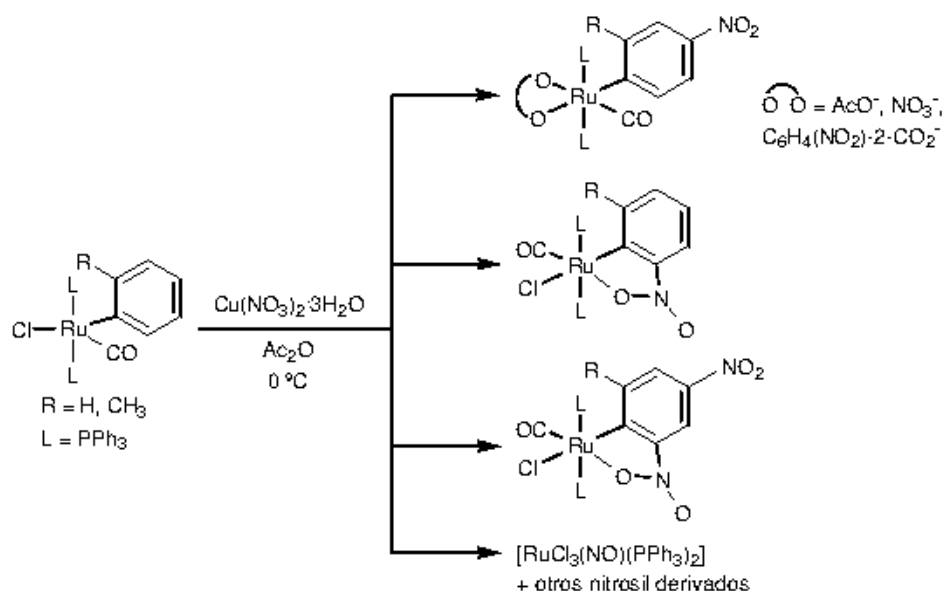
Sólo se han descrito unas pocas reacciones de metalación directa de nitroarenos a partir de complejos de platino(II), que dan lugar a productos ciclometalados, pero con rendimientos muy bajos (4-8 %) (Esquema I. 6).^[51]

Esquema I. 6. Obtención de *orto*-nitroaril complejos de platino(II).

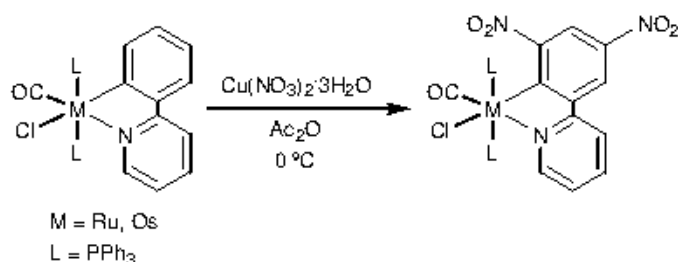
También se conocen algunas reacciones de mercuriación de nitroarenos, aunque son muy poco selectivas. Así pues, la reacción de nitrobeneno con Hg(OAc)₂ se lleva a cabo a 150 °C, para dar una mezcla de los isómeros *orto*, *meta* y *para* de Hg(C₆H₄NO₂)Cl, donde el *orto* es el mayoritario.^[52] Si se utiliza Hg(ClO₄)₂ como producto de partida, la reacción transcurre a temperatura ambiente, pero el producto mayoritario es el isómero *meta*, obteniéndose los isómeros *para* y *orto* con un 11% de rendimiento.^[53]

Nitración directa de aril complejos

Algunos *orto*-nitroaril complejos de rutenio y osmio^[54, 55] se han preparado mediante nitración de los correspondientes aril complejos (Esquemas I. 7 y I. 8).



Esquema I. 7. Síntesis de nitroaril complejos de rutenio(II).



Esquema I. 8. Preparación de nitroaril derivados de rutenio(II) y osmio(II).

Este método presenta como inconvenientes que los rendimientos son bajos (< 41%) y que se obtienen mezclas de productos que, en algunos casos, resultan muy difícil de separar. La nitración ocurre en *orto* o *para* al metal.

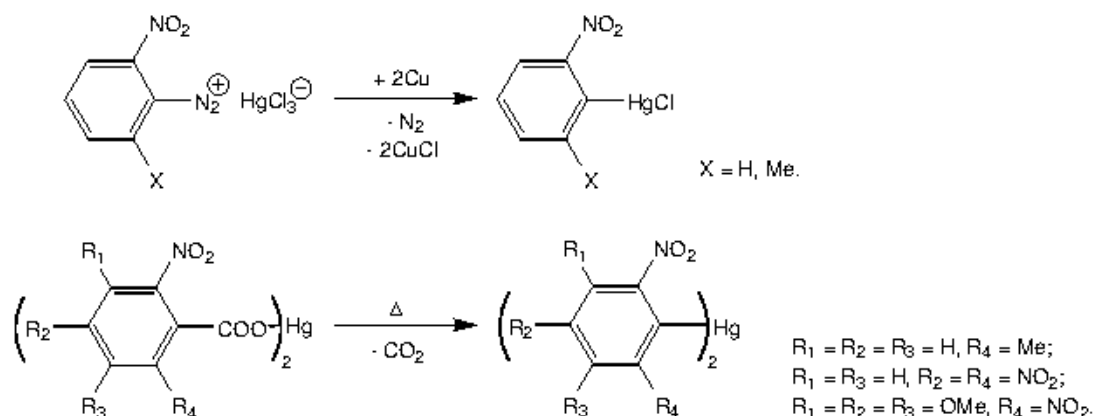
También se ha obtenido trimetil-*o*-nitrofenilsilano por nitración del trimetilfenilsilano con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aunque la reacción es muy poco selectiva, ya que el isómero *orto* se aísla, de una mezcla con sus isómeros *meta* y *para*, con un rendimiento inferior al 20%.^[56, 57]

Oxidación electroquímica

La oxidación electroquímica de cinc o cadmio en disoluciones de *orto*-halonitrobenzenos en acetonitrilo da lugar a los correspondientes complejos "M(2-C₆H₄NO₂)X" (M = Zn, Cd; X = Cl, Br, I), que se aíslan en forma de sus derivados estables [M(2-C₆H₄NO₂)X(bpy)], formados por reacción con 2,2'-bipiridina.^[58] Las reacciones tienen unos rendimientos que oscilan entre el 60 y 70%.

Eliminación

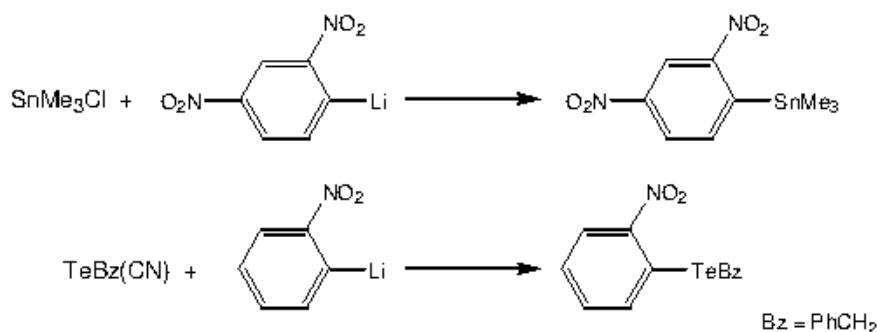
Se han preparado *orto*-nitroaril derivados de mercurio bien por reacción de haluros de arildiazonio y haluros de mercurio en presencia de cobre en polvo^[30] o por descomposición térmica de carboxilatos de mercurio.^[11, 59] (Esquema I. 9)



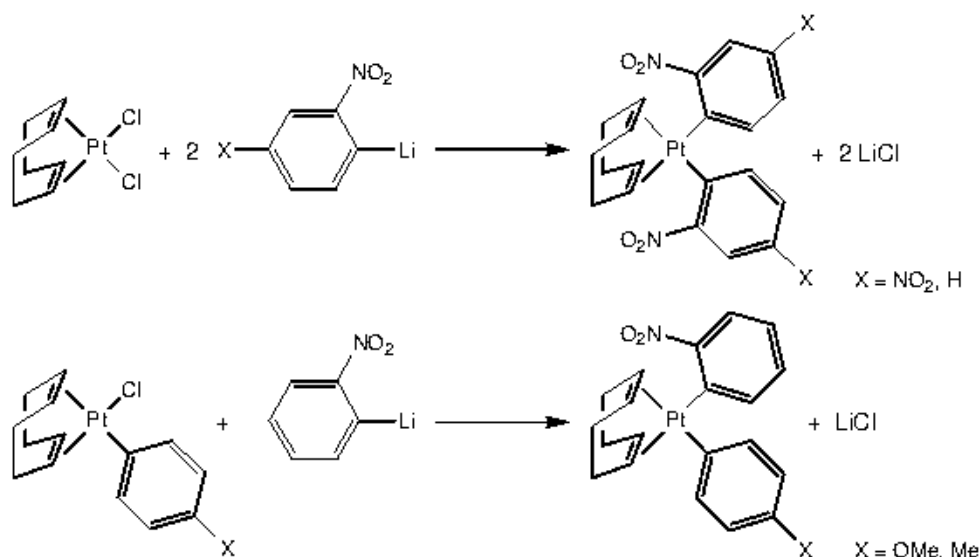
Esquema I. 9. Síntesis de *orto*-nitroaril mercuriales.

Transmetalación

Entre los agentes más importantes de transmetalación se encuentran los derivados litiados y los magnesianos, pero debido a su alta reactividad, presentan el inconveniente de que no son compatibles, salvo a muy bajas temperaturas, con grupos funcionales tales como $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOR}$, $-\text{CHO}$, $>\text{CO}$ etc., lo cual supone una seria limitación para su aplicación en la síntesis de nitroaril derivados. De todos modos, se han obtenido algunos nitroaril complejos de platino^[60-62], de estaño^[62] y telurio^[63], a partir de organolitiados, aunque cabe destacar que las reacciones se llevaron a cabo a -100°C , ya que éstos litiados no son estables por encima de esa temperatura.^[42] (Esquemas I. 10 y I. 11)

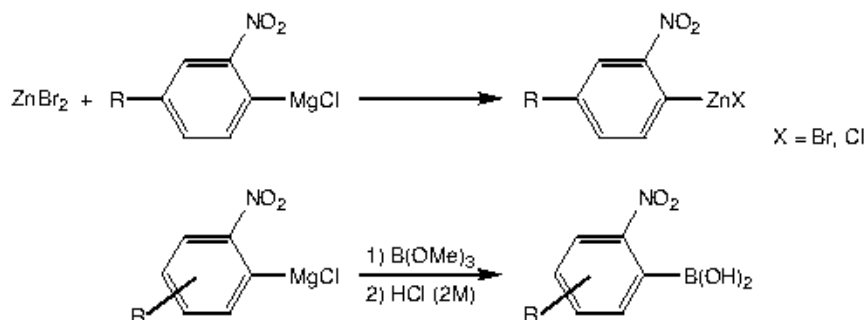


Esquema I. 10. Síntesis de nitroaril derivados de estaño(IV) y telurio(II).



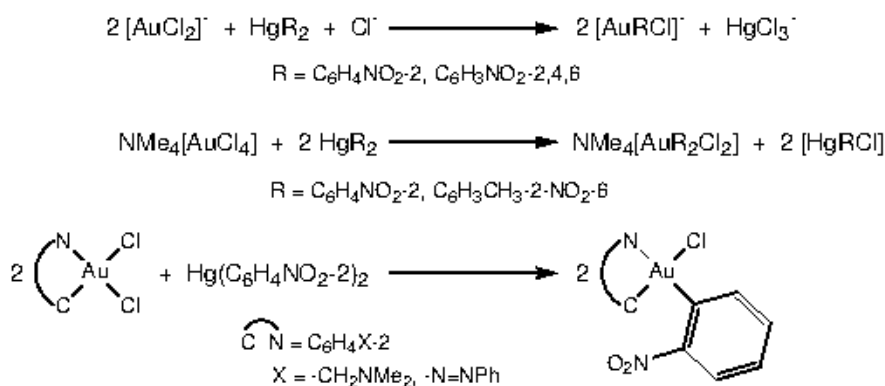
Esquema I. 11. Síntesis de nitroaril derivados de platino(II).

A partir de organomagnesianos también se han preparado *orto*-nitroaril derivados de zinc^[64] y de boro,^[65] siendo necesarias temperaturas de -40 °C (Esquema I. 12).

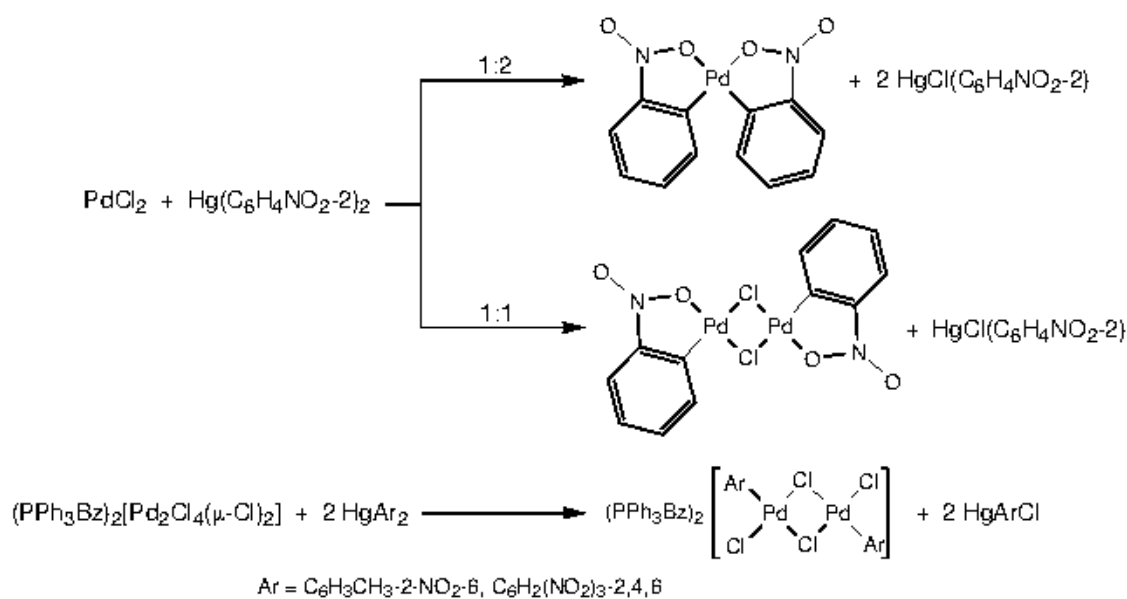
Esquema I. 12. Síntesis de *orto*-nitroaril derivados de zinc y boro.

Otro agente capaz de transferir grupos nitroarilo son los organoderivados de estaño, que dan lugar a monoaril complejos. De este modo, se ha descrito la preparación de los 2,4-dinitrofenil derivados de platino(II), [Pt(cod){C₆H₃(NO₂)₂-2,4}Cl] y [Pt(cod){C₆H₃(NO₂)₂-2,4}(C₆H₄X-4)] (X = NMe₂, MeO, Me, CF₃, NO₂),^[62] partiendo de [SnMe₃{C₆H₃(NO₂)₂-2,4}], por reacción con [PtCl₂(cod)] y [Pt(C₆H₄X-4)(cod)Cl], respectivamente.

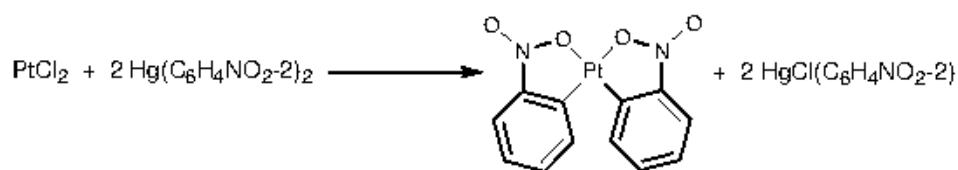
Utilizando organomercuriales se han sintetizado una gran variedad de *orto*-nitroaril complejos metálicos. Miembros de nuestro grupo de investigación han obtenido por este método nitroaril complejos de oro(I) y (III), tal y como se ilustra en el Esquema I. 13.^[20, 22-31]

Esquema I. 13. Síntesis de *orto*-nitroaril complejos de oro(I) y (III).

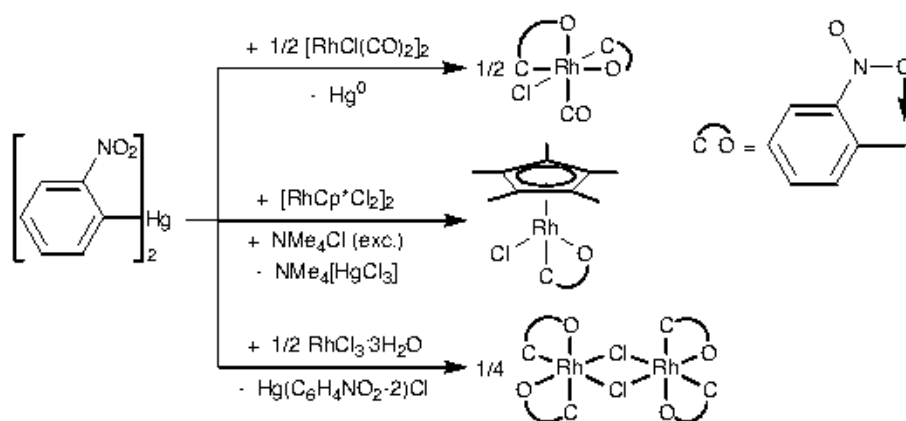
De la misma forma, se han preparado diversos *orto*-nitroaril derivados de paladio.^[12-17] (Esquema I. 14)

Esquema I. 14. Síntesis de *orto*-nitroaril derivados de paladio.

Igualmente se ha obtenido un derivado de platino(II)^[18, 19] (Esquema I. 15) con dos ligandos 2-nitrofenilo actuando como quelato.

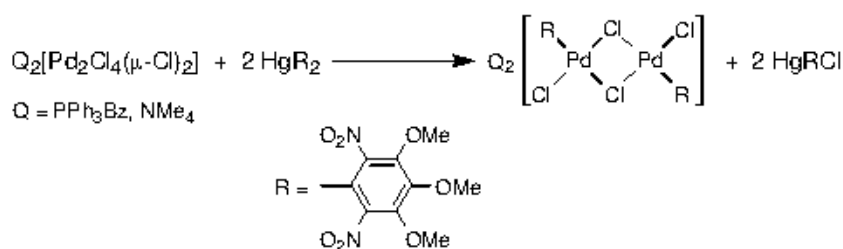
Esquema I. 15. Preparación de bis-*orto*-dinitrofenil platino(II).

También se ha descrito la transmetalación de bis(*orto*-nitrofenil)mercurio a distintos complejos de rodio(I) y (III),^[32-34] dando lugar en todos los casos a nitroaril complejos de Rh(III), lo que, en el primer caso, implica una transmetalación redox (Esquema I. 16).

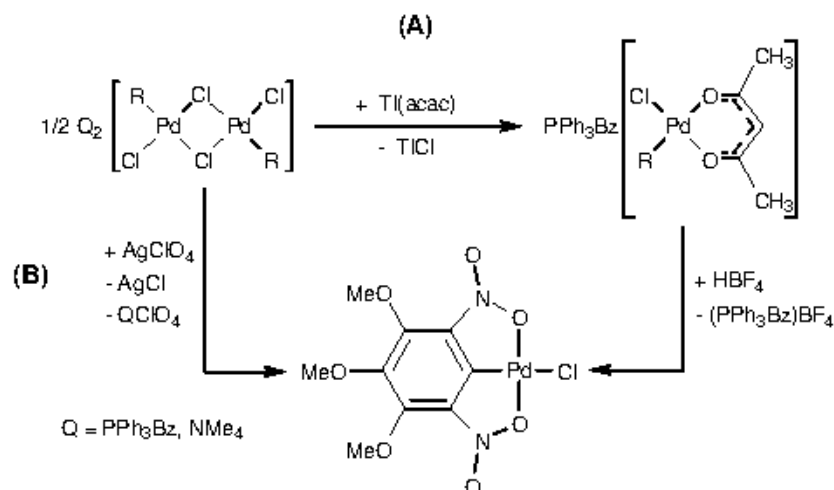


Esquema I. 16. Síntesis de *orto*-nitrofenil complejos de rodio(III).

Puesto que utilizando bis(2-nitroaril)mercurio como agente de transmetalación se obtuvieron varios complejos con el grupo nitro coordinado al metal,^[17-19, 32-34] como se ha puesto de manifiesto en los Esquemas I. 14-I. 16, se diseñó el ligando 2,4,6-trinitrofenilo con el fin de que se coordinasen simultáneamente los dos grupos nitro, pues esta era una situación de enlace desconocida. Sin embargo, los resultados no fueron los esperados, ya que en todos los compuestos aislados, el ligando actuaba como monocoordinado.^[14, 16, 17, 20, 27] La razón de este comportamiento se podría atribuir al sustituyente nitro situado en *para*, que al actuar como retirador de densidad electrónica, crea una deficiencia electrónica en el anillo que impide la coordinación de los grupos nitro situados en *orto*. Para salvar este inconveniente, se diseñó el ligando 3,4,5-trimetoxidinitrofenilo, ya que la capacidad para ceder densidad electrónica de los grupos metoxilo, podría facilitar la coordinación de los grupos nitro. Estas expectativas si se cumplieron pues se preparó un complejo de paladio en estado de oxidación (II) donde dicho ligando presenta los dos grupos nitro coordinados.^[11] El procedimiento seguido se indica en los Esquemas I. 17 y I. 18.



Esquema I. 17. Transmetalación del ligando *orto*-dinitroarilo a paladio.



Esquema I. 18. Tratamiento de $Q_2[Pd_2R_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$ con: a) Tl(acac) y HBF₄, b) AgClO₄.

El interés de este complejo se centra en que presenta una forma de enlace no conocida previamente, donde ambos sustituyentes nitro se encuentran coordinados a paladio y además, es el primer complejo de paladio con un ligando pincer O, C, O.^[11] Los complejos con ligandos pincer despiertan interés debido a sus aplicaciones conocidas y potenciales, en síntesis orgánica, catálisis, como sensores químicos o en ciencia de materiales.^[2, 3]

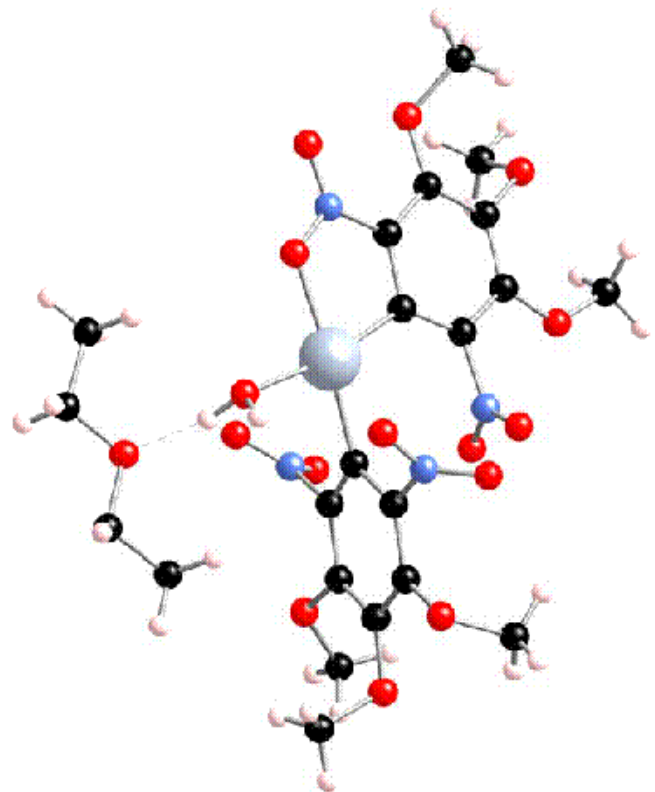
En vista de los resultados obtenidos con paladio, nos propusimos ampliar el estudio a platino con los siguientes objetivos concretos:

- 1) Explorar las posibilidades de utilización de bis(3,4,5-trimetoxidinitrofenil)mercurio como agente de transmetalación en la síntesis de los correspondientes complejos de platino(II) y (IV).
- 2) Intentar preparar derivados ciclometalados y pincer.
- 3) Estudio de la estabilidad, reactividad y propiedades espectroscópicas y estructurales de los aril complejos preparados.

En la presente memoria se describe una reacción de doble transmetalación entre $[Hg\{C_6(NO_2)_2-2,6-(OMe)_3\}_2]$ y $[PtCl_4]^{2-}$ para dar lugar a un bis(2,6-dinitroaril) complejo de platino(II), que ha sido el punto de partida para la preparación de una variedad de derivados di- y mono-arilados donde los ligandos arilo actúan como mono- o dicoordinados. A partir de ellos también se han sintetizado aril complejos de platino(IV) y complejos con enlace Pt-Hg. Además, el diarilmercurial ha resultado útil en reacciones de adición oxidante que nos han permitido obtener interesantes complejos con enlaces Pt-Hg.

CAPÍTULO II

orto-dinitroaril complejos de platino(II)



II. ORTO-DINITROARIL COMPLEJOS DE PLATINO(II).

II.1. Introducción.

Los complejos de platino(II) con ligandos arilo se han estudiado extensamente. Recientemente se viene observando un creciente interés por los complejos de platino con ligandos arilo que actúan como quelato debido, en parte, a las interesantes propiedades que presentan como catalizadores, sensores químicos, materiales para aparatos ópticos-electrónicos y luminiscentes o como unidades de construcción para la ciencia de materiales.^[2, 3, 66]

Una búsqueda en la base de datos cristalográfica de Cambridge revela que existen 595 estructuras de aril complejos de platino(II), de las cuales el 63% corresponden a monoaril derivados, el 33% a diaril, y el 4% restante a tri y tetraaril derivados.^[67] Sólo se han descrito tri y tetraaril complejos de platino(II) derivados de perhalofenilos. Sin embargo, los mono y diaril complejos conocidos son muy variados tanto por la naturaleza de ligandos arilos que se enlazan al centro metálico como por los distintos ligandos auxiliares que presentan.

El enlace platino-arilo es un enlace σ , que se forman por solapamiento de un orbital híbrido sp^2 lleno del átomo de carbono con un orbital híbrido $sp_xp_yd_{x^2-y^2}$ vacío del platino. Además existe la posibilidad de formación de enlaces π por solapamiento de los orbitales π llenos del ligando arilo con orbitales vacíos del platino, así como enlaces por retrodonación π desde orbitales llenos del platino a los orbitales vacíos π^* del ligando arilo.

A continuación se tratarán los distintos métodos de preparación de aril complejos de platino(II) mediante una revisión, que no pretende ser exhaustiva, del conocimiento existente sobre aril complejos de platino.

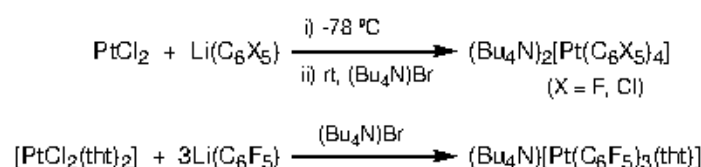
II.1.1. Métodos de síntesis.

En este apartado se expondrán los métodos de preparación de derivados arílicos de platino(II) que implican la formación de un nuevo enlace Pt-Ar. Por lo tanto, reacciones como las de sustitución de ligandos en complejos arílicos de platino(II), se considerarán parte de la reactividad de dichos complejos.

Se han sintetizado aril complejos de platino(II) principalmente mediante reacciones de transmetalación, adición oxidante y metalación directa o ciclometalación.

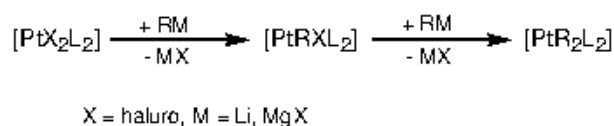
Reacciones de transmetalación

Se ha utilizado una gran variedad de agentes transmetalantes en la síntesis de aril derivados de platino(II), pero la ruta clásica para su preparación es a través de arilos de litio y reactivos de Grignard.^[9, 60, 68-83] De esta forma, Forniés y colaboradores han descrito la síntesis de tetraerhalofenil y trierhalofenil complejos de platino(II). La reacción de PtCl_2 con un exceso de $\text{Li}(\text{C}_6\text{X}_5)$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) lleva a la obtención del complejo $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{X}_5)_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) que, por adición de $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$, se aísla como la correspondiente sal amónica^[68, 69] (Esquema II. 1). Por reacción de $[\text{PtCl}_2(\text{tht})_2]$ con $\text{Li}(\text{C}_6\text{F}_5)$ en proporción molar 1:3, y en presencia de $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$, se genera $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]$.^[68]



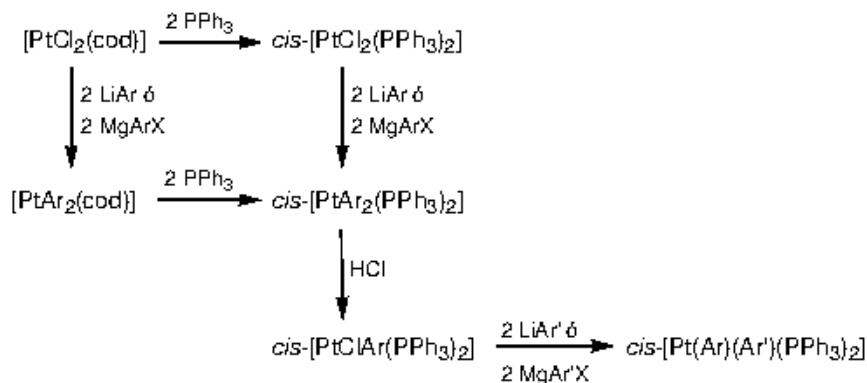
Esquema II. 1. Síntesis de tri y tetraerhalofenil complejos de platino(II).

La mayor parte de los diaril complejos de platino se han preparado por reacción directa de complejos del tipo $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{AsR}_3, \text{SR}_2$; $\text{L}_2 = \text{dienos}$) con LiAr o MgArX .



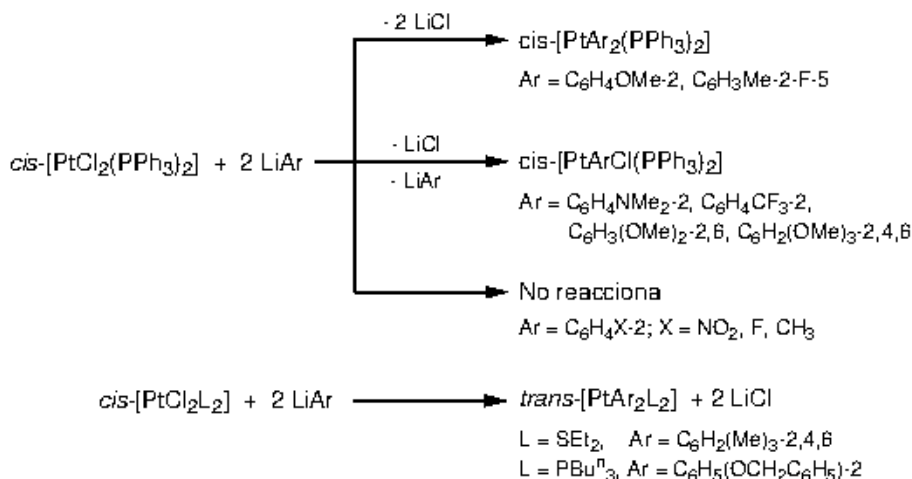
Esquema II. 2. Síntesis de diaril complejos de platino(II).

Así por ejemplo, Brune y colaboradores sintetizaron una gran variedad de *cis*-diaril complejos, con el mismo o diferente grupo arilo, por reacción de dicloroplatino complejos con ArLi o ArMgX en proporción molar 1:2, mediante la secuencia general de reacción que se muestra en el Esquema II. 3. Sin embargo, la reacción de PhMgBr con *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ lleva a una mezcla de los isómeros, *cis*- y *trans*- $[\text{PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$.^[84] Este método se ha utilizado con éxito en la preparación de complejos con arilos que tienen sustituyentes en posiciones 3 y 4, tanto electrodadores^[85-87] como electroaceptores.^[88-90] De esta forma se han preparado complejos con distintas fosfinas,^[91-93] con cod y con ligandos quelato dadores de nitrógeno.^[94]



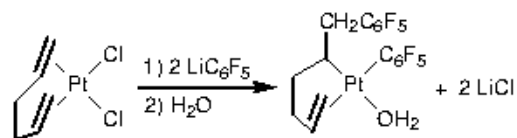
Esquema II. 3. Secuencia general de reacción en la síntesis de diaril complejos de platino(II) con el mismo o distinto ligando arilo.

Cuando se trata de arilos mono o disustituidos en posición *orto*, la situación es más compleja. Así por ejemplo, por reacción de arilos de litio o magnesio, mono- o disustituidos en *orto*, con dicloroplatino complejos, en proporción molar 2:1, se llega en muchos casos, a los *cis*-diaril derivados,^[60-62, 74-76, 95-97] aunque en ocasiones se obtienen los *trans*-diaril derivados,^[75, 77, 98, 99] los monoaril derivados,^[60, 73-78] o incluso, no se produce ninguna reacción.^[60] Parece ser que la naturaleza del producto obtenido depende de los efectos electrónicos de los ligandos y de su requerimiento estérico. En el Esquema II. 4 se pueden observar algunos ejemplos.



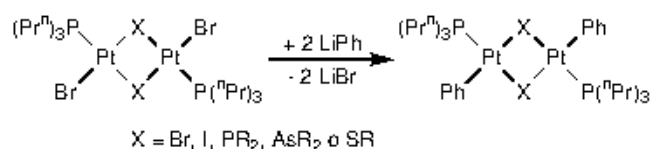
Esquema II. 4. Transmetalación de arilos mono o disustituidos en posición *orto*.

Por otra parte, el producto de la reacción de $[\text{PtCl}_2(1,5\text{-hexadieno})]$ con LiC_6F_5 , en relación molar 1:2, no es el diaril complejo que cabría esperar, sino que se obtiene el monoaril derivado resultado del ataque nucleófilo de C_6F_5^- a platino y al carbono de uno de los dobles enlaces del ligando 1,5-hexadieno^[71] (Esquema II. 5). Este tipo de reactividad es más común en paladio.^[100]



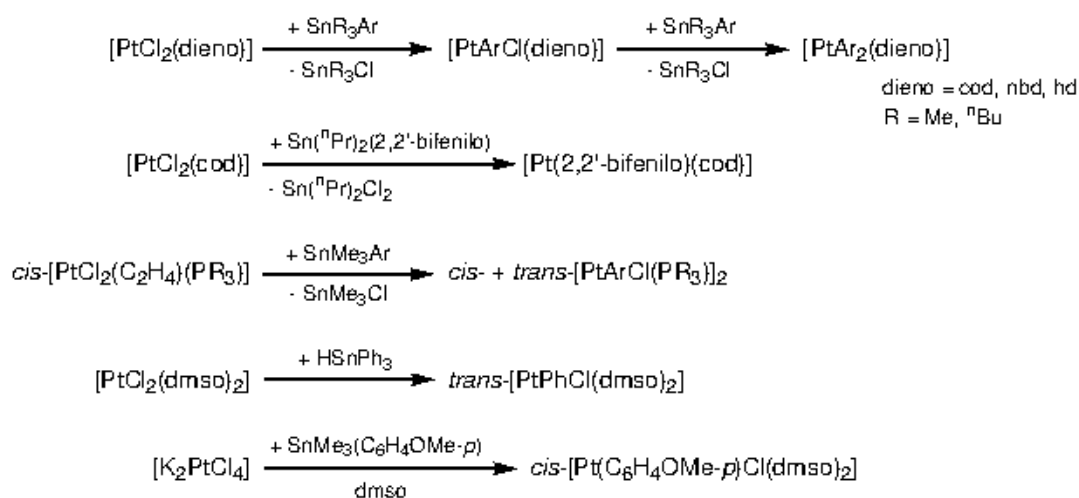
Esquema II. 5. Preparación de monoaril complejos de platino(II).

También se han obtenido monofenil derivados de platino(II) por reacción de LiPh con el complejo $[\text{PtBrX}\{\text{P}(\text{Pr}^n)_3\}]_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{PR}_2, \text{AsR}_2$ o SR) en proporción molar 2:1.^[9]



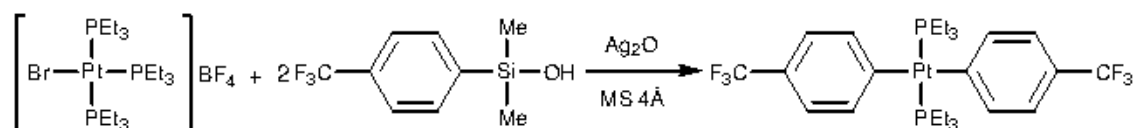
Esquema II. 6. Síntesis de monofenil derivados de platino(II).

Mientras que los reactivos de Grignard y organolitados son agentes alquilantes y arilantes muy poderosos, el uso de compuestos organometálicos de estaño, tales como SnR_3Ar ($\text{R} = \text{Me}, \text{}^n\text{Bu}, \text{}^n\text{Pr}$) o HSnPh_3 , proporcionan un camino más suave y selectivo para la síntesis de complejos organometálicos de platino.^[9, 70, 98, 101-106] Los compuestos alquilarílicos de estaño actúan generalmente como agentes arilantes, pudiéndose controlar la transferencia de grupos arilo según la estequiometría del reactivo; es decir, un equivalente del compuesto transfiere un grupo arilo, necesitando dos equivalentes para obtener los diaril complejos, aunque el reactivo $[\text{Sn}^n\text{Pr}_2(2,2'\text{-bifenilo})]$ transfiere el grupo bifenilo dando lugar directamente al bifenilcomplejo de platino(II)^[102] (Esquema II. 7). Sin embargo, el método presenta el inconveniente de que al cambiar el ligando auxiliar dieno por fosfina terciaria en el complejo de platino de partida, la reactividad disminuye dando lugar sólo a la monoarilación o incluso, no se produce la reacción^[101] (Esquema II. 7).



Esquema II. 7. Uso de organoestannanos en la síntesis de aril complejos de platino(II).

También se han utilizado como agentes de transmetalación otros aril derivados del grupo 14. Así por ejemplo, la reacción de dimetil{4-(trifluorometil)fenil}silanol con $[\text{PtBr}(\text{PEt}_3)_3][\text{BF}_4]$ en presencia de Ag_2O y tamiz molecular, lleva a la obtención de $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}4)_2(\text{PEt}_3)_2]$ ^[107] (Esquema II. 8).

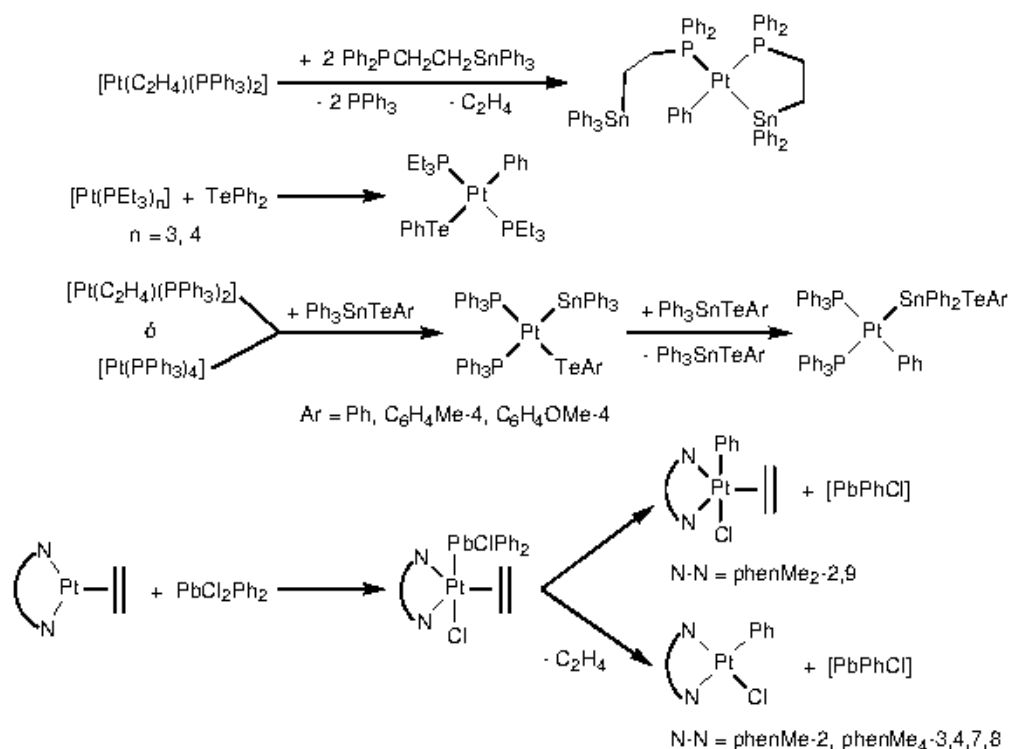


Esquema II. 8. Utilización de un derivado arílico del silanol como agente transmetalante.

Mediante el estudio de la reacción de $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ con $[\text{MMe}_3(\text{Ar})]$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn y Pb}$) en proporción molar 1:4, Eaborn y colaboradores han observado que el orden de la reactividad de los aril derivados del grupo 14 sigue el siguiente orden: $\text{Pb} > \text{Sn} \gg \text{Ge} > \text{Si}$.^[101]

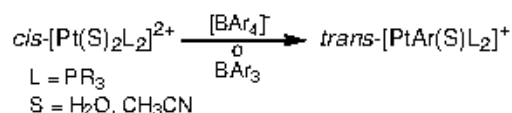
La transmetalación redox de compuestos alquilarílicos de estaño^[70, 108], arílicos de plomo^[109, 110] o de telurio^[111] e, incluso, de compuestos con enlace Sn-Te, Ph_3SnTeAr ,^[70] conduce también a la formación de monoaril complejos de platino (Esquema II. 9).

II. Orto-dinitroaril complejos de platino(II)



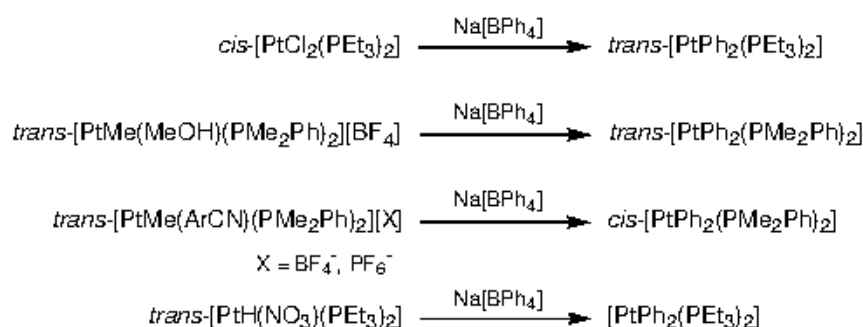
Esquema II. 9. Obtención de fenil complejos de platino(II) por transmetalación redox de derivados arílicos de estaño, plomo o telurio.

Por otra parte, se han utilizado como agentes arilantes especies de boro tales como $[\text{BPh}_4]^-$, $[\text{B}(p\text{-Tol})_4]^-$, $[\text{B}(m\text{-Tol})_4]^-$, $[\text{BMePh}_3]^-$, BPh_3 , B(OMe)Ph_2 , $\text{B(OMe)}_2\text{Ph}$, $\text{B(OH)}_2\text{Ph}$, que reaccionan con solvato complejos de platino para dar los correspondientes derivados monoarílicos (Esquema II. 10). Venanzi y colaboradores concluyeron, mediante estudios mecanísticos realizados en disolventes próticos, que en la reacción de $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{MeCN})_2(\text{PET}_3)_2]^{2+}$ con $[\text{BPh}_4]^-$ para dar $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{Ph})(\text{MeCN})(\text{PET}_3)_2]^+$, BPh_3 era el agente fenilante ya que $[\text{BPh}_4]^-$ se descomponía antes de que la reacción de transmetalación tuviera lugar.^[112]



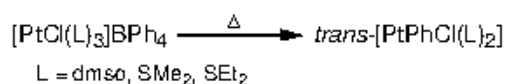
Esquema II. 10. Ecuación general de síntesis de monoaril complejos de platino(II) a partir de aril derivados de boro.

NaBPh_4 reacciona con complejos del tipo $[\text{PtXY}(\text{PR}_2\text{R}')_2]$ dando lugar a los difenilderivados,^[113-116] como se muestra a continuación (Esquema II. 11).



Esquema II. 11. Síntesis de difenil derivados de platino(II) utilizando el anión tetrafenilborato como agente transmetalante.

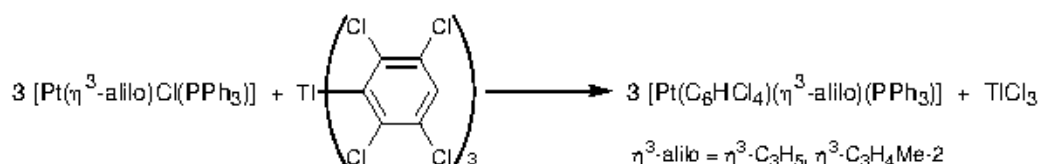
Por calentamiento de complejos catiónicos de platino con el anión tetrafenilborato también se llega a la obtención de los monofenilderivados.^[98, 106]



Esquema II. 12. Síntesis de fenil derivados de platino(II) por calentamiento de complejos catiónicos de platino con el anión tetrafenilborato.

Además, cuando el complejo $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{Me})(\text{OEt}_2)(\text{PPh}_3)_2][\text{BAR}_F]$ [$\text{BAR}_F = \text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5}\}_4$] se calienta a reflujo en benceno, se produce la transferencia de dos ligandos arilo para dar $\text{trans-}[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5}\}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Para que se lleve a cabo la transferencia de arilo desde el anión BAR_F , el platino debe estar enlazado a un ligando lábil (OEt_2 , MeOH), el disolvente empleado en la reacción tiene que ser de naturaleza no coordinante y los ligandos fosfina no deben poseer demasiado requerimiento estérico.^[117]

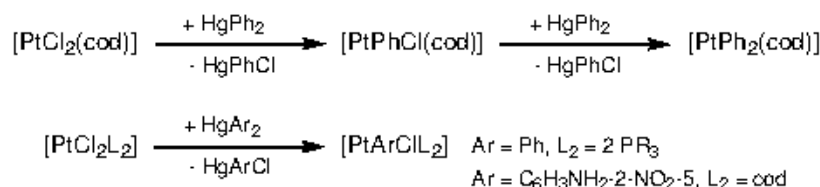
Aunque su utilización no ha sido muy extensa, los complejos organometálicos de talio también transmetalán grupos arílicos a platino (Esquema II. 13).^[118, 119]



Esquema II. 13. Síntesis de aril complejos de platino(II) por transmetalación con derivados arílicos de talio(III).

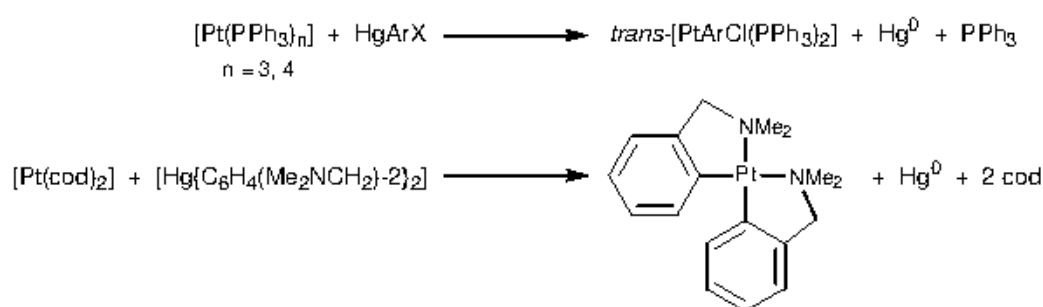
Los organomercuriales se pueden utilizar también para la obtención de derivados arílicos de platino^[9, 35, 100] (Esquema II. 14). Así, por ejemplo, se ha sintetizado $[\text{PtPh}_2(\text{cod})]$ por reacción de $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ con HgPh_2 en proporción 1:2. Si la reacción se realiza en proporción 1:1 se obtiene el monoaril derivado.^[100]

II. Orto-dinitroaril complejos de platino(II)



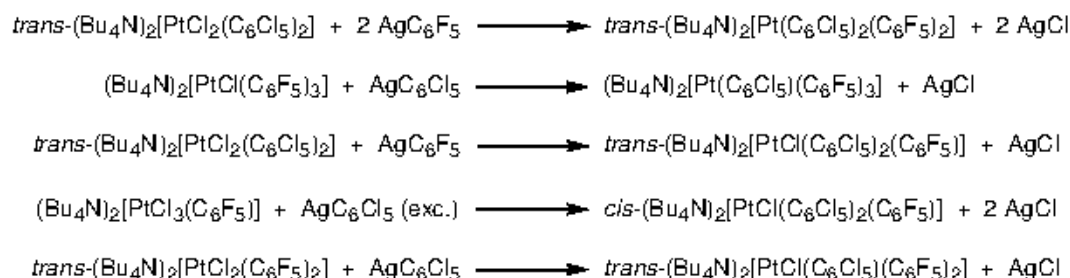
Esquema II. 14. Preparación de mono y diaril derivados de platino(II) por transmetalación de organomercuriales.

Frente a complejos de platino(0), los mercuriales del tipo HgAr_2 y HgArX reaccionan mediante una transmetalación redox para dar di- y monoaril complejos de platino(II), respectivamente.^[9, 70, 120, 121]



Esquema II. 15. Transmetalación redox de organomercuriales a complejos de platino(0).

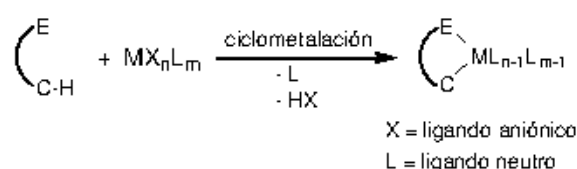
Los aril complejos de plata(I) también actúan como agentes de transmetalación frente a cloro complejos de platino(II). De esta forma, Forniés y sus colaboradores han preparado tri y tetraaril complejos mixtos de platino(II) del tipo $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_{3-n}(\text{C}_6\text{F}_5)_n]$ ($n = 1, 2$) y $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_{4-n}(\text{C}_6\text{F}_5)_n]$ ($n = 2, 3$)^[122] (Esquema II. 16).



Esquema II. 16. Preparación de tri y tetraaril complejos de platino(II) por transmetalación con aril derivados de plata.

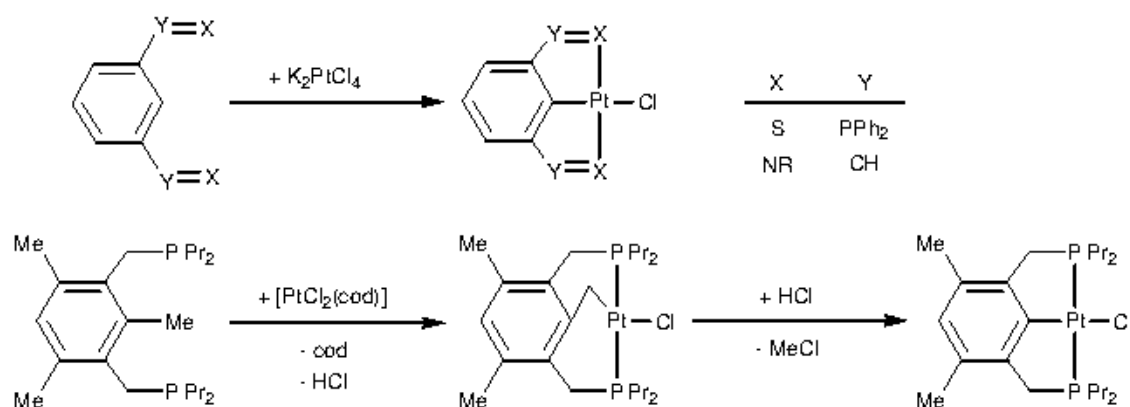
Metalación directa y ciclometalación: activación del enlace C-H y C-C de arenos

Esta reacción suele ser característica de arilos funcionalizados en *orto*, capaces de coordinarse al metal actuando como quelato. La fuerza impulsora de la reacción suele ser el “efecto quelato”, ya que la coordinación del átomo dador (E), aproxima el arilo al metal ayudando a la activación del enlace arilo-X (X = H o CH₃) para dar lugar a la formación del enlace metal-arilo (Esquema II. 17).



Esquema II. 17

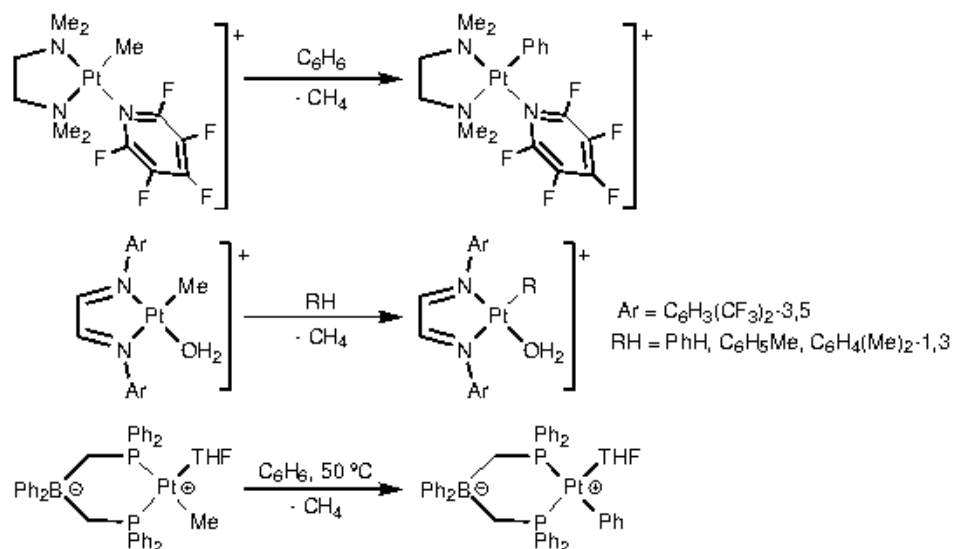
Es el método más atractivo para la obtención de complejos tipo quelato y pincer, ya que no requiere la funcionalización previa del ligando para alcanzar una metalación regioselectiva y, por ello, se ha utilizado extensamente,^[2, 80, 123-140] aunque normalmente se necesitan temperaturas altas y tiempos de reacción largos. En el Esquema II. 18 se muestran algunos ejemplos.



Esquema II. 18. Ejemplos de ciclometalación: activación del enlace C-X del arilo que se encuentra entre dos grupos capaces de coordinarse al metal.

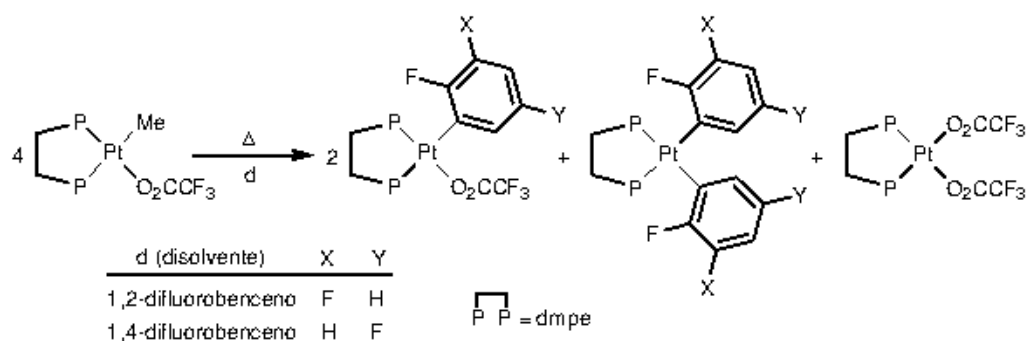
También se conocen ejemplos de activación del enlace C-H del benceno o de arenos que lleva a la síntesis de monoaril derivados del platino(II)^[141-146] (Esquema II. 19). Goldberg y colaboradores concluyeron que la activación del enlace C-H del areno se facilita cuando el complejo de Pt(II) posee, por lo menos, un ligando lábil en su esfera de coordinación.^[147]

II. Orto-dinitroaril complejos de platino(II)



Esquema II. 19. Activación del enlace C-H del benceno o de arenos.

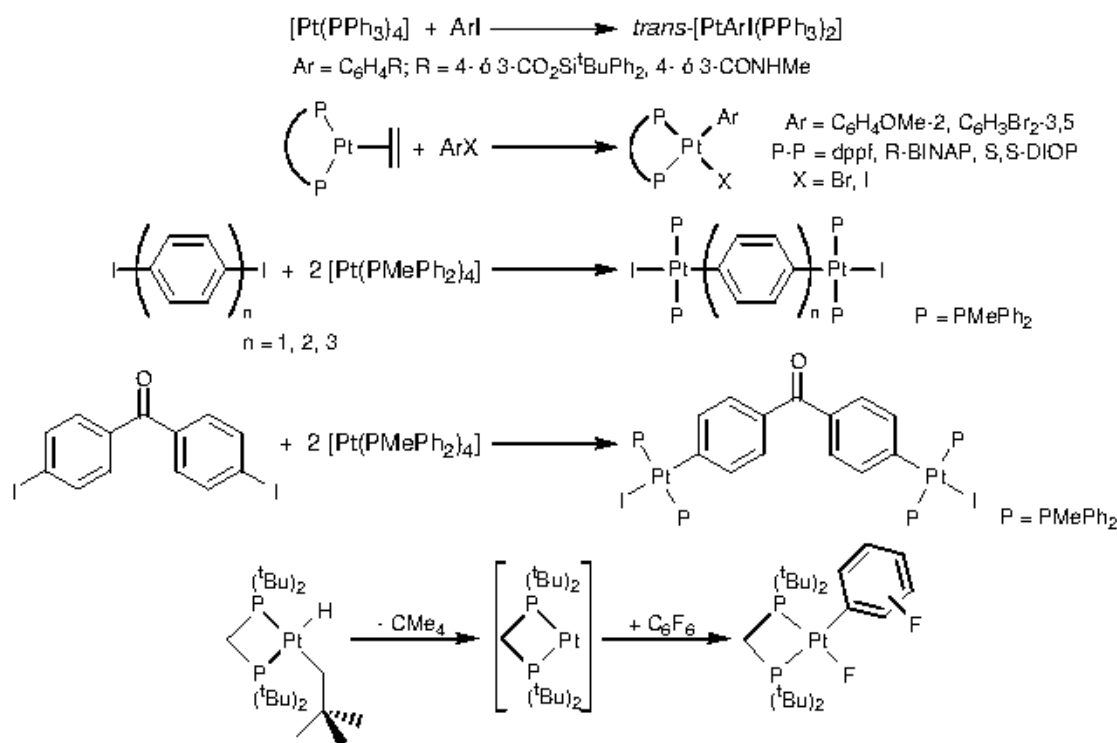
Por calentamiento del complejo $[PtMe(OCOCF_3)(dmpe)]$ en 1,2-difluorobenceno o 1,4-difluorobenceno, se obtiene una mezcla del monoaril derivado y sus productos de desproporción en una relación molar de 2:1:1^[145] (Esquema II. 20).



Esquema II. 20. Activación del enlace C-H en arenos por calentamiento en presencia de un complejo de platino(II).

Reacciones de adición oxidante a complejos de platino(0)

Los monoaril complejos de platino se pueden preparar por adición oxidante de haluros de arilo a compuestos de platino(0). Se han descrito muchos ejemplos de este tipo de reacciones,^[9, 70, 148-157] algunos de los cuales se indican en el Esquema II. 21.



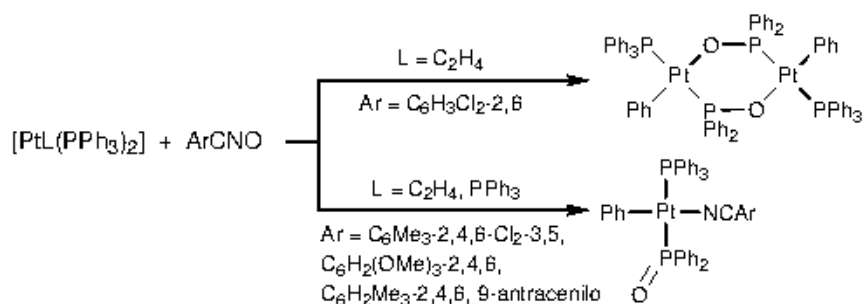
Esquema II. 21. Adición oxidante de haluros de arilo a complejos de platino(0).

Se ha descrito la reacción de adición oxidante de benzonitrilo a $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ para dar lugar al monofenilderivado correspondiente mientras que no se adiciona a $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$, que es menos nucleófilo.^[9]



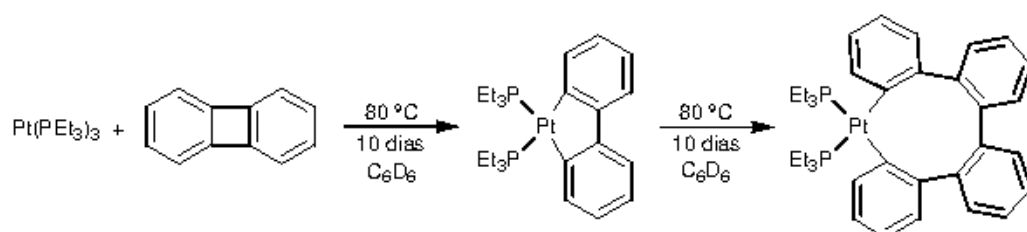
Esquema II. 22. Adición oxidante de benzonitrilo a platino(0).

Por reacción de $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ o $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ con una serie de óxidos de nitrilo se produce la activación del enlace C-P de la trifenilfosfina, que se adiciona al platino dando lugar a los monofenilderivados, algunos de ellos se muestran en el Esquema II. 23.^[70]



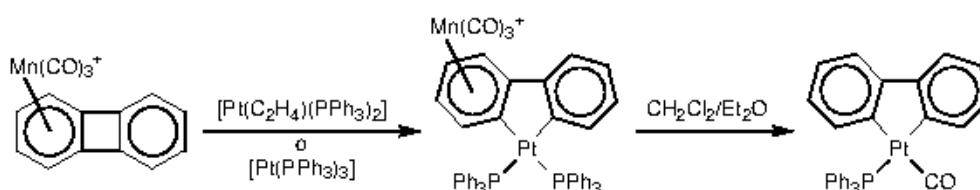
Esquema II. 23. Activación del enlace C-P del ligando PPh₃.

La adición oxidante a platino(0) de moléculas que contienen un enlace C-C tensionado, tales como bifenileno o bencino, lleva a la síntesis de diaril complejos de platino(II). Así, por calentamiento a 80 °C, el complejo $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, se inserta en el enlace C-C del bifenileno para dar, como especie mayoritaria y con buen rendimiento, $[\text{Pt}(2,2'\text{-bifenil})(\text{PEt}_3)_2]$. La presencia de bifenileno en exceso conduce a la formación de $[\text{Pt}(2,2'\text{-tetrafenil})(\text{PEt}_3)_2]$.^[158] Estos complejos se han identificado como intermedios en el ciclo catalítico de hidrogenolisis del bifenileno y en la formación catalítica de tetrafenileno.^[159, 160]



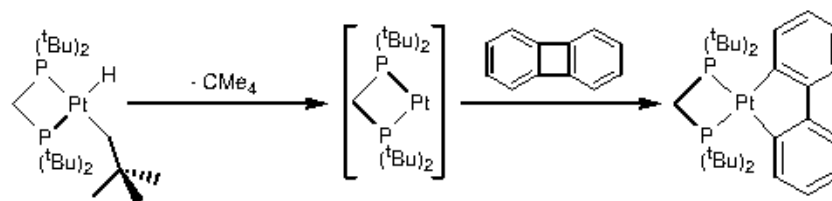
Esquema II. 24. Activación del enlace C-C del bifenileno.

La coordinación de un fragmento electrófilo $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ a uno de los anillos aromáticos del bifenileno facilita enormemente la ruptura del enlace C-C.^[161] Así pues, la inserción se produce rápidamente a temperatura ambiente en presencia de nucleófilos débiles tales como $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ y $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (Esquema II. 25), mientras que en el caso del bifenileno, como hemos visto anteriormente, se necesita calentar a 80 °C durante 10 días con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, que es un nucleófilo más fuerte.



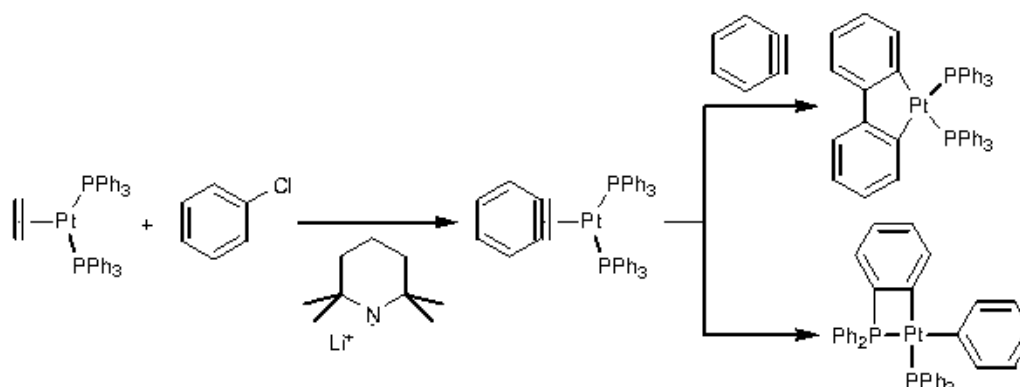
Esquema II. 25. Activación del enlace C-C tensionado del bifenileno facilitada por su coordinación a $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

La inserción en el enlace C-C del bifenileno también se da por reacción con el intermedio $[\text{Pt}(\text{dtbpm})]$, que es altamente reactivo y se obtiene a partir del complejo $[\text{Pt}(\text{dtbpm})(\text{neopentilo})\text{H}]$, por pérdida de neopentano.^[162]



Esquema II. 26

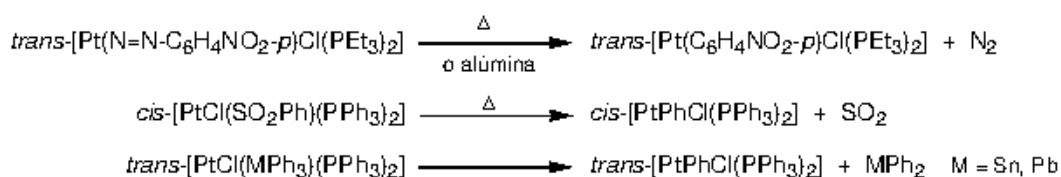
El bencino complejo de platino(0) $[Pt(\eta^2-C_6H_4)(PPh_3)_2]$ se genera por tratamiento de una mezcla de $[Pt(\eta^2-C_2H_4)(PPh_3)_2]$ y clorobenceno con 2,2,6,6-tetrametilpiperidillitio a 0 °C. De esta reacción se aíslan dos complejos, $[Pt(\eta^2-C_6H_4C_6H_4)(PPh_3)_2]$, formado por reacción del bencino complejo con bencino libre, y $[Pt(C_6H_4PPh_2-2-\kappa^2-C,P)Ph(PPh_3)]$, formado por migración interna de un átomo de hidrógeno^[163] (Esquema II. 27).



Esquema II. 27. Reactividad de complejos de platino(0) con bencino.

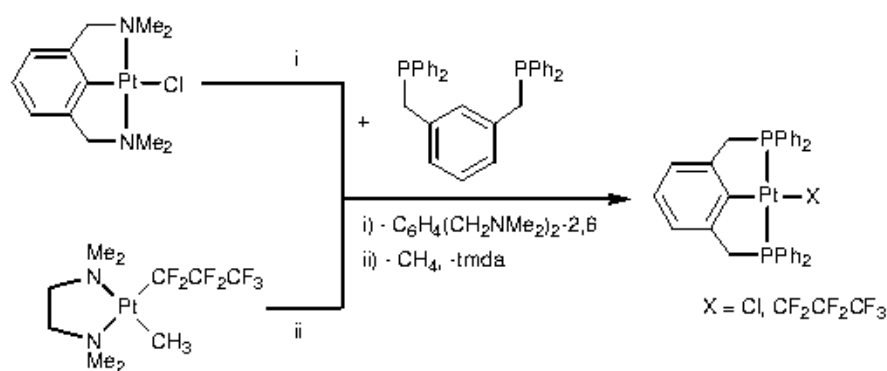
Otros métodos de síntesis

Un método específico de formación de monoaril complejos de platino implica la eliminación de un grupo que hace de puente entre el arilo y el metal. Normalmente estas reacciones requieren el calentamiento a altas temperaturas. Se conocen ejemplos de eliminación de N_2 , CO_2 , SO_2 , $SnPh_2$ y $PbPh_2$.^[9] En el Esquema II. 28 se presentan algunos ejemplos.



Esquema II. 28. Reacciones de eliminación que dan lugar a la formación de un enlace Pt-Ar.

Otro método específico para la preparación de compuestos ciclometalados es la transciclometalación, que es la sustitución de un ligando ciclometalado por otro, sin que se produzcan cantidades significativas o detectables de compuestos inorgánicos. Así, por ejemplo, se han utilizado los complejos $[\text{PtCl}(\text{NCN})]$ $[\text{NCN} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{-2,6}]$ ^[164] o $[\text{PtMe}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)(\text{tmda})]$ ^[165] como material de partida para la síntesis de los correspondientes complejos pincer del tipo PCP $[\text{PCP} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{-2,6}]$ (Esquema II. 29). La fuerza directora de la reacción probablemente está relacionada con la mayor fortaleza del enlace Pt-P que Pt-N.^[164]



Esquema II. 29. Reacciones de transciclometalación.

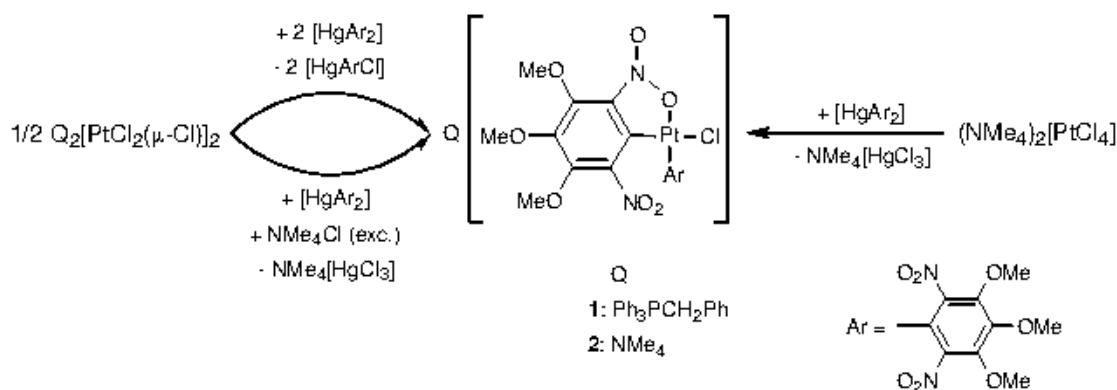
II.2. Resultados y discusión.

En este apartado se describe la síntesis de los nuevos *orto*-dinitroaril complejos de platino(II), objeto de la presente memoria. Se tratarán por separado los di- y monoaril derivados.

II.2.1. Diaril complejos.

Cuando una mezcla de $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ $[\kappa^1\text{-Ar} = \text{C}_6(\text{NO}_2)_2\text{-2,6-(OMe)}_3\text{-}\kappa^1\text{-C}]$ y $\text{Q}_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]$ en proporción molar 4:1 se calienta en acetona, en un tubo Carius, se forman los productos de transmetalación, *cis*- $\text{Q}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}]$ $[\kappa^2\text{-Ar} = \text{C}_6(\text{NO}_2)_2\text{-2,6-(OMe)}_3\text{-}\kappa^2\text{-C, O}, \text{Q} = \text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}$ (1), Me_4N (2)] (ver Esquema II. 30), que precipitan fácilmente en la mezcla de reacción, por adición de Et_2O . El subproducto, $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}]$, permanece en la disolución y se puede aislar por adición de *n*-hexano. Sin embargo, se puede obtener el complejo 2 mediante un método mejor, que consiste en realizar la reacción anterior en proporción molar 2:1 y en presencia de un exceso de

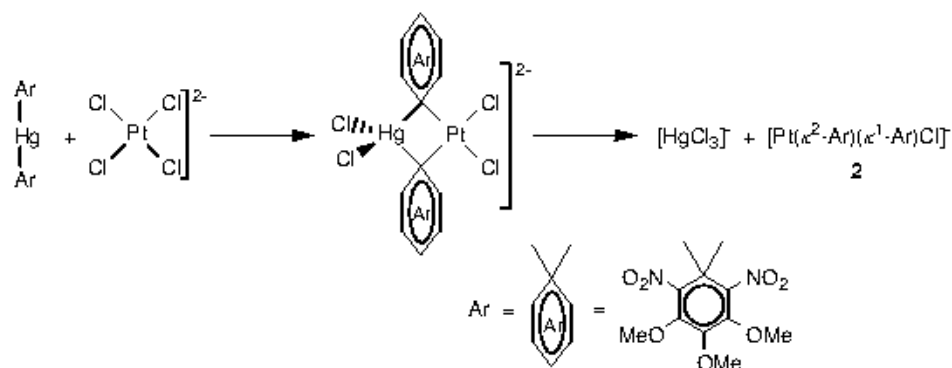
(Me₄N)Cl. De esta forma, solamente se necesita la mitad de [Hg(κ^1 -Ar)₂], ya que el anión cloruro simetriza el subproducto [Hg(κ^1 -Ar)Cl], regenerando [Hg(κ^1 -Ar)₂] y produciendo (Me₄N)[HgCl₃], que se separa fácilmente de la mezcla de reacción debido a su insolubilidad en CH₂Cl₂. Este método de transmetalación/simetrización ya había sido utilizado previamente por miembros de nuestro grupo de investigación.^[21, 27, 29, 36] Puesto que (Me₄N)Cl reacciona con (Me₄N)[Pt₂Cl₆] para dar (Me₄N)₂[PtCl₄], es razonable suponer que (Me₄N)₂[PtCl₄] es la especie de platino que reacciona con el mercurial. De hecho, partiendo de dicho complejo se prepara **2** por reacción con [Hg(κ^1 -Ar)₂] en proporción molar 1:1, sin necesidad de añadir (Me₄N)Cl.



Esquema II. 30. Síntesis de los complejos **1** y **2**.

Otros intentos de obtener productos de transmetalación resultaron infructuosos. Así, cuando una mezcla de PtCl₂ y [Hg(κ^1 -Ar)₂] (1:1) en acetona, se calienta a 150 °C en un tubo Carius, los reactivos se aíslan inalterados. También se ha intentado, sin éxito, preparar los monoaril derivados, por reacción de [Hg(κ^1 -Ar)₂] con (Ph₃PCH₂Ph)₂[Pt₂Cl₆] en relación molar 2:1, obteniéndose el complejo **1**, junto con el 50% de (Ph₃PCH₂Ph)₂[Pt₂Cl₆] sin reaccionar. Este resultado contrasta con el obtenido en la reacción entre [Hg(κ^1 -Ar)₂] y el complejo análogo de paladio Q₂[Pd₂Cl₆], que conduce al monoaril derivado Q₂[Pd₂(κ^1 -Ar)₂Cl₂(μ -Cl)₂] (Q = Ph₃PCH₂Ph, Me₄N), incluso cuando se emplea un exceso del mercurial.^[11] El comportamiento de [Hg(κ^1 -Ar)₂] es como el del mercurial [HgAr^o₂] (Ar^o = C₆H₄NO₂-2), que reacciona con K₂[PtCl₄] o PtCl₂ para dar *cis*-[Pt(κ^2 -Ar^o)₂], incluso si la relación molar entre los reactivos es 1:1.^[18] Probablemente, tal y como se propuso para las reacciones con [HgAr^o₂],^[15, 18] la reacción de transmetalación que conduce a la formación de los complejos **1** y **2** ocurre con transferencia simultánea de ambos grupos nitroarilo. En el Esquema II. 31 se ilustra este proceso para la reacción entre [Hg(κ^1 -Ar)₂] y [PtCl₄]²⁻. Aunque no se dispone de ningún dato que avale la formación del intermedio propuesto, se han descrito algunos complejos de platino con ligandos arilo actuando como

punte. ^[166-170] De todas formas, no se puede descartar que la transferencia de los grupos arilo se produzca por etapas, es decir, en una primera etapa se obtendría el monoaril derivado y, a partir de éste, el diaril complejo por reacción con el mercurial. Para ello, la segunda etapa tendría que ser mucho más rápida que la primera, ya que no se detecta el intermedio monoaril derivado.

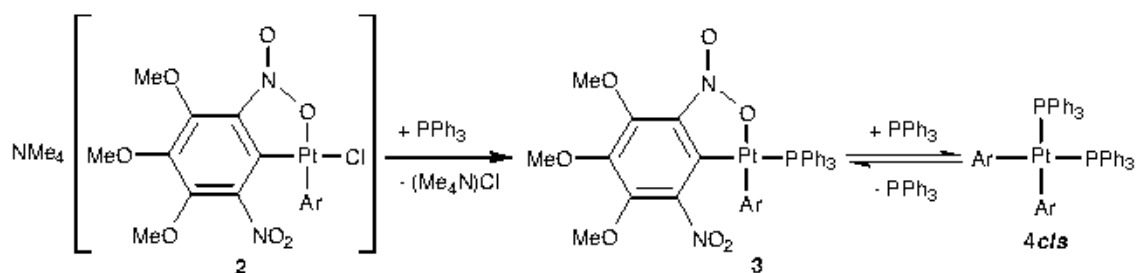


Esquema II. 31. Posible mecanismo de la reacción de $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ con $[\text{PtCl}_4]^{2-}$: transferencia simultánea de los dos ligandos arilo.

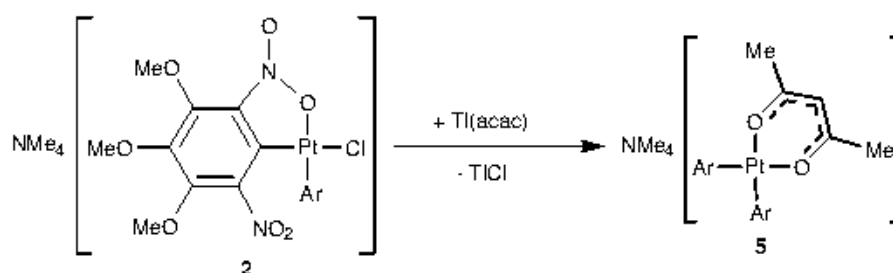
Reactividad de $\text{cis}-(\text{Me}_4\text{N})[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}]$ (2)

Se ha ensayado la reactividad de **2** frente a PPh_3 , $\text{Tl}(\text{acac})$ y AgClO_4 .

La reacción de **2** con PPh_3 da lugar a dos nuevos complejos, dependiendo de la proporción de los reactivos. Así, cuando la relación molar es 1:1, se obtiene el complejo $\text{cis}-[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{PPh}_3]$ (**3**) y si la reacción se efectúa con exceso de trifenilfosfina (ca. 1:4) se obtiene $\text{cis}-[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**4cis**) (Esquema II. 32). Las reacciones tienen lugar a temperatura ambiente y de forma casi instantánea, pudiéndose observar a simple vista debido a un cambio de color de la mezcla de reacción, desde rojo a naranja o amarillo, respectivamente. La separación del subproducto de reacción es sencilla, ya que el $(\text{Me}_4\text{N})\text{Cl}$ es insoluble en CH_2Cl_2 y se elimina por filtración. Los productos se aíslan de las aguas madres por precipitación con Et_2O con buenos rendimientos (96 y 87%, respectivamente). En disolución, el complejo **4cis** se encuentra en equilibrio con **3**, de ahí la necesidad de añadir exceso de fosfina en la síntesis de **4cis**. Su comportamiento en disolución podría estar relacionado tanto con el gran efecto *trans* del ligando arilo, que labiliza el enlace Pt-P, como con el requerimiento estérico de los ligandos y/o con la estabilización debido al "efecto quelato", que competiría con la coordinación de la PPh_3 .

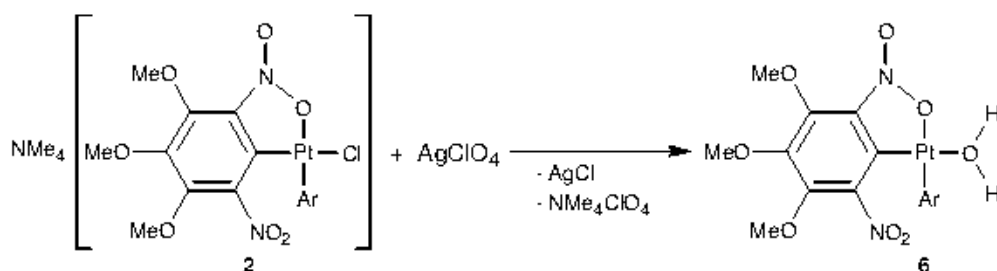
Esquema II. 32. Reactividad de 2 frente a PPh₃.

La reacción de cantidades equimolares de 2 y Tl(acac) da lugar a *cis*-[Pt(κ^1 -Ar)₂(acac- κ^2 -O,O)] (5) (Esquema II. 33). El cloruro de talio, insoluble en el medio de reacción, se separa por filtración y del filtrado se aísla 5, con buen rendimiento (73%).



Esquema II. 33. Reacción de 2 con Tl(acac).

Si una mezcla del complejo 2 y un exceso de AgClO₄ finamente molido, se agita en CH₂Cl₂ durante 5 horas a temperatura ambiente, se obtiene una suspensión. Una vez filtrada se obtiene un sólido que posiblemente contenga AgCl, (Me₄N)ClO₄ y AgClO₄, y una disolución de color rojo intenso que se puede utilizar como fuente de *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(H₂O)] (6) (Esquema II. 34). Cuando se utiliza como disolvente acetona, la reacción se produce casi inmediatamente, probablemente debido a la mayor solubilidad de AgClO₄ en acetona que en CH₂Cl₂. Aunque, en este caso, si se quiere eliminar los subproductos es necesario evaporar el disolvente y extraer el complejo con CH₂Cl₂. Las disoluciones de 6 en disolventes orgánicos (CH₂Cl₂, CHCl₃, acetona, Et₂O, tolueno) son indefinidamente estables a temperatura ambiente y se han utilizado como producto de partida en la preparación de otros diaril complejos de platino(II). Sin embargo, todos los intentos de aislar 6 condujeron a productos que cristalizan con alguno de los disolventes empleados. Así, la adición de *n*-pentano a una disolución de 6 en Et₂O o CH₂Cl₂, lleva a los aqua complejos *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(H₂O)]·Et₂O (6·Et₂O) o *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(H₂O)]·CH₂Cl₂ (6·CH₂Cl₂), respectivamente. Ambos complejos se han caracterizado mediante difracción de rayos X, pero 6·CH₂Cl₂ no se ha podido aislar analíticamente puro.



Esquema II. 34. Reacción de 2 con AgClO_4 .

El análisis termogravimétrico de $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ muestra que a 81°C el complejo pierde Et_2O y a 117°C , la molécula de agua (Figura II. 1). En el espectro de RMN de ^1H del producto resultante de calentar a 81°C $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ durante 15 h, se pueden observar las señales de 6 y, efectivamente, no se encuentran las señales debidas a Et_2O , aunque no es analíticamente puro. Cuando se calienta a 117°C una muestra de $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ durante 1 hora, se obtiene una mezcla compleja de productos según se observa en su espectro de RMN de ^1H .

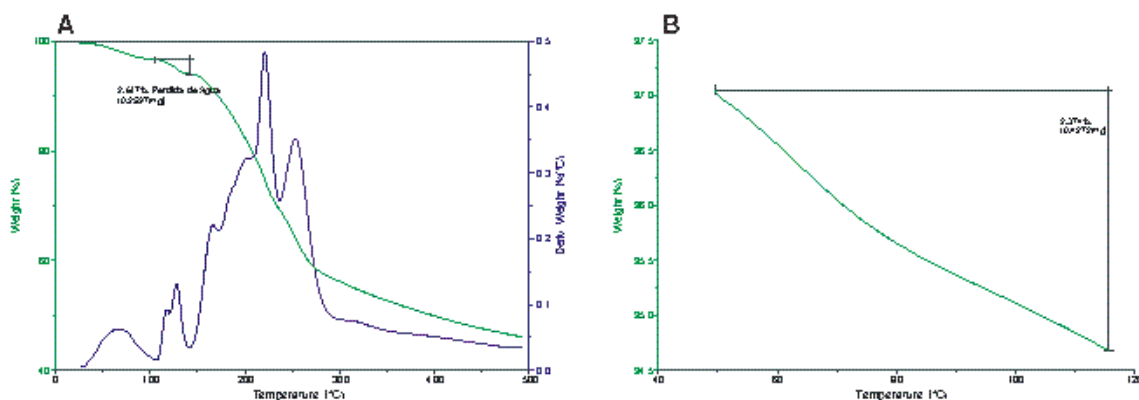


Figura II. 1. A) TGA-DTA de $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$. B) TGA de $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Si se asume una geometría *cis* para el complejo hipotético $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})_2]$, al igual que el agua complejo 6, de acuerdo con la estructura cristalina de *cis*- $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-Ar}^o)_2]$ ($\text{Ar}^o = o\text{-nitrofenilo}$),^[15] los intentos infructuosos de aislarlo podrían asociarse con el impedimento estérico mutuo entre los grupos nitro no coordinados, como se puede observar en la simulación de la Figura II. 2. Sin embargo, la coordinación κ^1 de uno o los dos ligandos Ar permite que el arilo se sitúe perpendicular al plano de coordinación, tal y como se puede observar en las estructuras cristalinas de $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ o $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Figuras V. 3 y V. 4), de modo que se evita la repulsión mutua de los grupos nitro no coordinados.

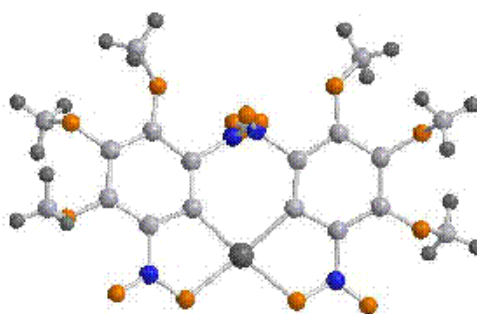


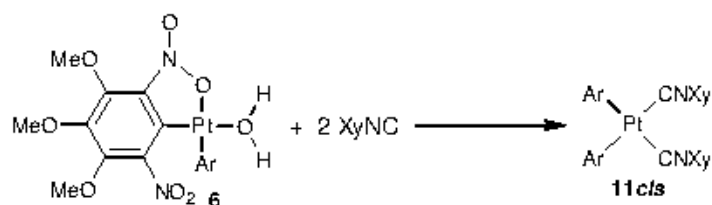
Figura II. 2. Simulación de la estructura del complejo hipotético $cis-[Pt(\kappa^2-Ar)_2]$. Distancias de enlace tomadas de la estructura cristalina de **6**·Et₂O.

Reactividad de $cis-[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)(H_2O)]$ (**6**)

La reacción de $cis-[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)(H_2O)]$ (**6**) en Et₂O o CH₂Cl₂, con benzonitrilo, dimetilsulfóxido (dmsó) o tetrahidrotiofeno (tht), en proporción molar 1:1, o con exceso de monóxido de carbono, conduce a la sustitución del ligando agua por el reactivo utilizado, dando lugar a la síntesis de $cis-[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)(L)]$ [L = PhCN (**7**), dmsó (**8**), tht (**9**) o CO (**10cis**)] (Esquema II. 35). Aunque los reactivos se utilicen en exceso, ninguno es capaz de desplazar al oxígeno del grupo nitro coordinado, aislándose los mismos productos. Por el contrario, la reacción de una disolución de **6** en CH₂Cl₂ con 2,6-dimetilfenilisocianuro (XyNC), a temperatura ambiente, lleva a la obtención de $cis-[Pt(\kappa^1-Ar)_2(CNXy)_2]$ (**11cis**), producto resultante de la sustitución del ligando agua por isocianuro y el desplazamiento del nitro coordinado por otra molécula de isocianuro (Esquema II. 36). Esta reacción ocurre de este modo tanto si la proporción molar [Pt]:XyNC es 1:1, 1:2 o mayor en isocianuro.

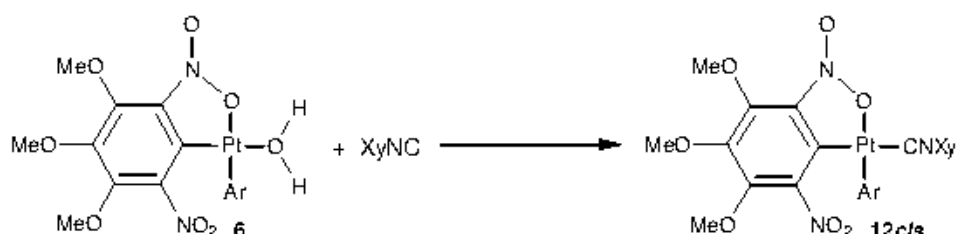


Esquema II. 35. Reactividad de **6** con algunos ligandos neutros.



Esquema II. 36. Reacción de **6** con XyNC.

Para obtener el complejo con un solo isocianuro coordinado (**12cis**), es necesario adicionar lentamente una disolución del isocianuro en CH_2Cl_2 sobre la disolución de **6** en el mismo disolvente, en proporción molar 1:1. De otro modo, se obtiene una mezcla de **6** y **11cis**. Por lo tanto, el complejo **12cis** es un intermedio en el proceso de formación de **11cis** a partir de **6**, siendo la coordinación de la segunda molécula de XyNC más rápida que la primera.



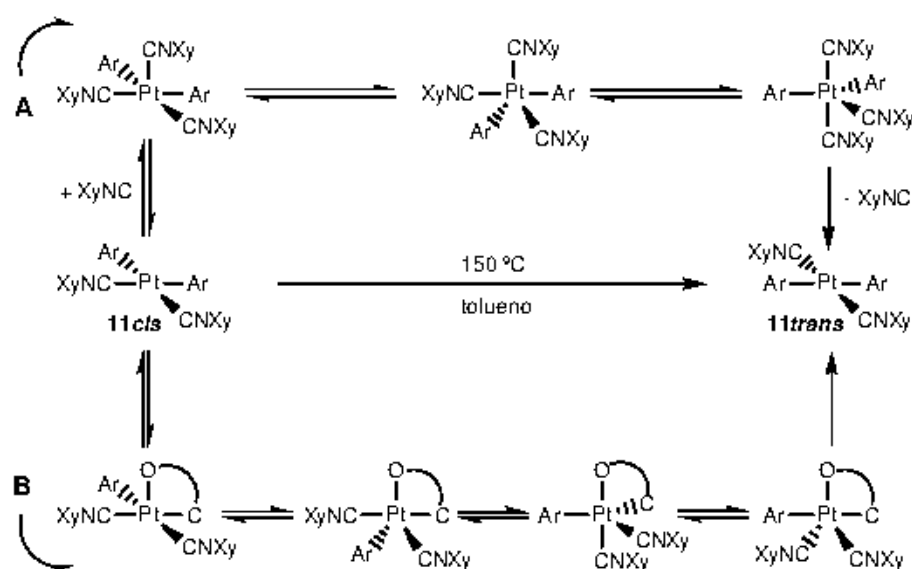
Esquema II. 37. Síntesis de **12cis**.

Todas estas reacciones transcurren a temperatura ambiente y se pueden observar a simple vista debido a un cambio de color de la mezcla de reacción, desde rojo a naranja o amarillo-anaranjado, en el caso de que uno de los ligandos arilo actúe como quelato, o a amarillo pálido, cuando los dos ligandos arilo se encuentran monocoordinados (complejo **11cis**). Los diaril complejos de platino(II) sintetizados son estables, a temperatura ambiente, tanto en estado sólido como en disolución de acetona, CH_2Cl_2 o CHCl_3 , excepto **4cis** que se descompone en disolventes clorados incluso en atmósfera de nitrógeno.

Reacciones de isomerización

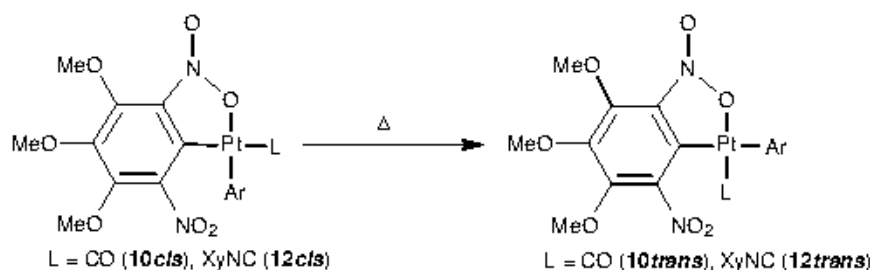
Cuando se calienta una disolución de **11cis** en tolueno a $150\text{ }^\circ\text{C}$, durante 75 minutos, en un tubo Carius, el complejo se transforma en su correspondiente isómero *trans* (Esquema II. 38). En las mismas condiciones, la isomerización también tiene lugar cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un exceso de isocianuro. Comparando los espectros de RMN de ^1H de muestras tomadas de estas disoluciones a distintos tiempos, se observa que la presencia de isocianuro en el medio lleva a una aceleración de la reacción de isomerización. La adición de isocianuro parece implicar un nuevo camino de reacción, con una energía de activación menor. Se han propuesto tanto mecanismos asociativos como disociativos para este tipo de procesos pero en complejos plano-cuadrados los asociativos son más aceptados comúnmente.^[171] El mecanismo de la reacción en presencia de isocianuro podría ser de tipo asociativo, de modo que el ligando isocianuro se coordinaría para dar lugar a un intermedio pirámide

de base cuadrada que, tras isomerizarse a otro bipirámide trigonal y a través de procesos de pseudo-rotación, seguido de la disociación de una molécula de isocianuro, conduciría al complejo *trans* (A, Esquema II. 38). La isomerización en ausencia de isocianuro podría estar auxiliada por uno de los grupos nitro (B) que mediante su coordinación daría lugar a la formación de un intermedio de geometría pirámide de base cuadrada; éste se isomerizaría a otro de geometría bipirámide trigonal que, a través de procesos de pseudo-rotación y tras la descoordinación del grupo nitro, daría el isómero *trans*. El mecanismo de pseudo-rotación que implica la reordenación de los ligandos a partir del intermedio pentacoordinado neutro ya se ha postulado para otras reacciones de isomerización que tienen lugar en disolventes no polares.^[171]



Esquema II. 38. Posibles mecanismos de isomerización en presencia (A) y en ausencia (B) de isocianuro libre.

Al calentar a temperatura de reflujo una disolución del complejo *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CO)] (10*cis*) en tolueno, durante 1 hora, también se produce su isomerización para dar *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CO)] (10*trans*). Aunque un método mejor de síntesis del isómero *trans* consiste en calentar a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, en estado sólido, el complejo *cis* hasta su fusión (Esquema II. 39). En el proceso se produce un cambio de color de amarillo a rojo. De la misma forma, el complejo 12*cis* se transforma en su isómero *trans* (12*trans*) por calentamiento en estado sólido hasta su fusión.



Esquema II. 39. Isomerización de 10*cis* y 12*cis* por calentamiento en estado sólido.

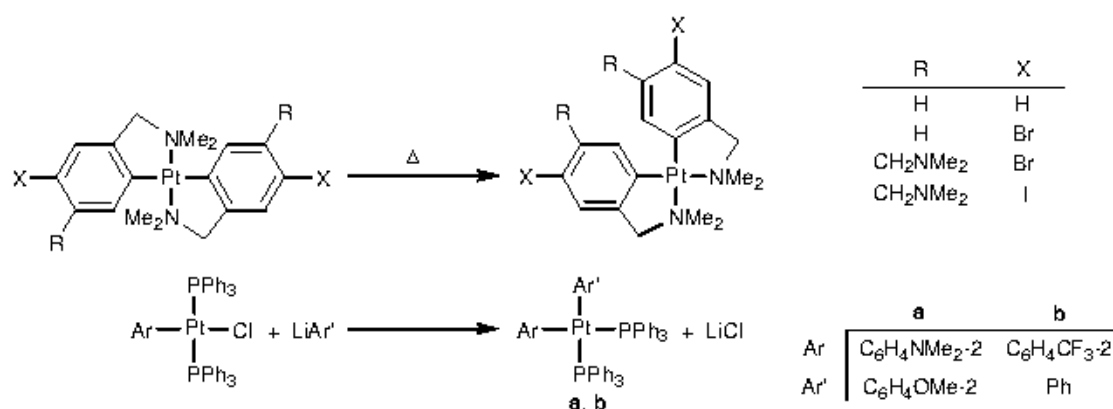
Sin embargo, tras calentar en un tubo Carius a 150 °C durante 1 hora, una disolución de *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(L)] [L = PPh₃ (3), PhCN (7), dmsó (8) o tht (9)] en tolueno se recupera el producto de partida inalterado. Si se somete a las mismas condiciones una disolución de *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(H₂O)] (6) o *cis*-[Pt(κ^1 -Ar)₂(PPh₃)₂] (4*cis*) en tolueno, se obtiene una mezcla compleja, resultado de la descomposición de dichos complejos. Además, los complejos 3, 7, 8 y 9 no sufren cambios al fundir y 4*cis* se descompone para dar una mezcla de 3 y OPPh₃.

De acuerdo con estos resultados, solamente se isomerizan los diaril complejos de platino(II) en los que, al menos, tres de los cuatro ligandos son dadores de carbono, mientras que el resto no sufre cambios o se descompone. Las isomerizaciones de los productos 10*cis*, 11*cis* y 12*cis* indican que los isómeros *cis* son los productos de control cinético y los *trans*, los más estables termodinámicamente. Aunque en el resto de complejos no se produzca isomerización, no se puede afirmar que los compuestos obtenidos sean los isómeros termodinámicamente más estables ya que, en el caso de los que no sufren cambios, la barrera de activación para la isomerización podría ser muy alta y no alcanzarse en las condiciones empleadas, o en el caso de los que se descomponen, puede que la barrera de activación fuera más alta que la de descomposición del complejo *cis*, o de alguno de sus intermedios.

La isomerización en complejos plano-cuadrados de platino(II) del tipo *cis*-[PtX(R)(PR₃)₂] (X = halógeno, R = fenilo o arilo) se ha estudiado ampliamente. En estos casos, el isómero más estable es el *trans*.^[9, 70, 171-185] El isómero *cis* de este tipo de complejos es generalmente inerte en disolventes apolares, donde la conversión a su correspondiente isómero *trans* se puede promover debido a la presencia de cantidades catalíticas de fosfina libre^[172, 173] o por activación fotoquímica,^[174] igual que ocurre con los complejos del tipo [PtX₂L₂] (X = ligando aniónico, L = ligando neutro).^[171] En disolventes próticos, la isomerización de *cis* a *trans* tiene lugar espontáneamente.^[175-185]

Sin embargo, para diaril complejos del tipo [PtR₂L₂] (R = arilo) se han descrito reacciones de isomerización tanto de *cis* a *trans* como de *trans* a *cis*. Así pues, van Koten y colaboradores han descrito la preparación de complejos del tipo *cis*-[Pt(C₂N-R)₂] (C₂N-R = C₆H₄CH₂NMe₂-2, C₆H₃CH₂NMe₂-2-Br-4,

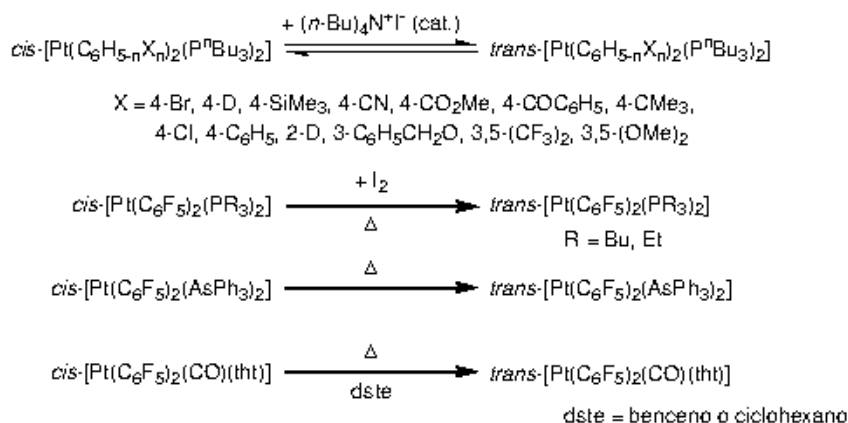
$C_6H_2(CH_2NMe_2)_2-2,5-Br-4$, $C_6H_2(CH_2NMe_2)_2-2,5-I-4$, $C_{10}H_6CH_2NMe_2-2$) por calentamiento de sus respectivos isómeros *trans*-[Pt(C,N-R)₂] (Esquema II. 40).^[120, 186] Además, la reacción de *trans*-[PtCl(C₆H₄NMe₂-2)(PPh₃)₂] con Li(C₆H₄OMe-2) o de *trans*-[PtCl(C₆H₄CF₃-2)(PPh₃)₂], con PhLi, lleva a la obtención del complejo *cis*-[Pt(R)(R')(PPh₃)₂] (R = C₆H₄NMe₂-2, R' = C₆H₄OMe-2 o R = C₆H₄CF₃-2, R' = Ph), de modo que, además de la transmetalación, se produce la isomerización del complejo *trans* a *cis*, hecho que los autores justifican basándose en la mayor estabilidad termodinámica que proporcionan los arilos al situarse en *cis*^[74] (Esquema II. 40).



Esquema II. 40

Aunque, como en nuestro caso, también se conoce la isomerización de diaril complejos de platino(II) con geometría *cis* a los respectivos *trans*. De este modo, Brune y colaboradores han preparado una amplia gama de complejos *trans*-[Pt(R)(R')(PR'₃)₂] (R y R' = arilo, R'' = arilo o alquilo) a partir de los isómeros *cis*, utilizando como catalizador (ⁿBu₄N)I, que provoca un equilibrio entre las formas *cis* y *trans*, de donde se puede aislar, con buen rendimiento, el complejo de geometría *trans* debido a su menor solubilidad (Esquema II. 41).^[92, 93, 99] También, se ha descrito la transformación de los complejos *cis*-[Pt(C₆F₅)₂(PR₃)₂] (R = Bu, Et) en su isómero *trans* por calentamiento en presencia de yodo,^[173, 187] la síntesis de *trans*-[Pt(C₆F₅)₂(AsPh₃)₂] por calentamiento en estado sólido del isómero *cis*,^[187] y la obtención de *trans*-[Pt(C₆F₅)₂(CO)(thf)] por calentamiento de disoluciones de su isómero *cis* en distintos disolventes^[188] (Esquema II. 41). En este último caso, se observa que el cambio de disolvente de benceno a ciclohexano provoca un aumento en el rendimiento y la ausencia de descomposición, por lo que los autores consideran que el disolvente podría jugar un papel en este tipo de reacciones.

II. Orto-dinitroaril complejos de platino(II)



Esquema II. 41. Isomerizaciones de *cis* a *trans* de diaril complejos de platino(II).

Por otra parte, también se ha observado en reacciones de preparación de complejos del tipo $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$ ($\text{R} = \text{arilo}$) que la geometría del producto resultante depende del requerimiento estérico de los ligandos.^[75, 77, 98, 99, 189] Así por ejemplo, recientemente Klein y sus colaboradores han observado que la transmetalación de dos grupos arilo a $\text{cis-[PtCl}_2(\text{dmsO})_2]$, utilizando como agente transmetalante $[(\text{arilo})\text{SnMe}_3]$, lleva a la síntesis de los diaril derivados de platino(II) *cis* o *trans* dependiendo del requerimiento estérico del ligando arilo que se transmetalada. Cuando el arilo es Ph, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-3}$ o $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$ se obtiene el isómero *cis* y si se trata de $\text{C}_6(\text{Me})_6\text{-2,3,4,5,6}$, mesitileno o $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Me})_2\text{-2,6}$, el *trans*.^[189] Además, estos complejos reaccionan con PEt_3 en tolueno a reflujo para dar $[\text{Pt}(\text{arilo})_2(\text{PEt}_3)_2]$, con la misma geometría que sus precursores con dmsO .^[190] Teniendo en cuenta que la isomerización de *cis* a *trans* tiene lugar al calentar, tanto en algunos de nuestros complejos como en algunos bispentafluorofenil derivados,^[173, 187, 188] no es aventurado postular que la presencia de los sustituyentes en *orto* influye significativamente en el proceso, debido a que en el isómero *trans* se reduce la congestión estérica provocada por dichos sustituyentes.

Un estudio reciente de cálculos DFT revela que la geometría de complejos del tipo $[\text{PtX}_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{halógeno, Me}$) depende de una combinación de efectos electrostáticos, de retrodonación π , antisimbóticos y de solvatación. Concluyen que para la mayoría de compuestos $[\text{PtX}_2(\text{PR}_3)_2]$, el isómero *trans* es más estable en fase gas, principalmente debido a que el balance de las interacciones electrostáticas entre los grupos X (con densidad de carga negativa) y L (con densidad de carga positiva) es más favorable. En disolución, se solvata mejor el isómero *cis* que tiene un gran momento dipolar, lo que explica porqué a menudo la proporción *cis-trans* depende en gran medida del disolvente. Por otra parte, la retrodonación π favorece la geometría *cis* y, en este caso, llegan a la conclusión de que los efectos estéricos no son importantes. Sin

embargo, según este estudio el factor determinante es el efecto antisimbiótico.* Este efecto hace a los complejos *cis*-[PtMe₂(PR₃)₂] más estables que los *trans*, incluso en fase gas, a pesar de que las interacciones electrostáticas favorecerían la geometría *trans*.^[192]

En nuestro caso, la isomerización de *cis* a *trans* tiene lugar en los complejos *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L] y *cis*-[Pt(κ^1 -Ar)₂L₂] en los que L es un ligando dador de carbono como CO o XyNC, mientras que no ocurre cuando L es un ligando dador de N, P, O u S. Esto podría indicar que en este tipo de complejos la estabilidad se debe también principalmente a factores electrónicos y solamente cuando las influencias *trans* de los ligandos son parecidas, es decir, al menos tres de los cuatro ligandos son dadores de carbono, los factores estéricos son decisivos en la geometría del complejo.

A la vista de nuestros resultados y de los encontrados en la bibliografía, creemos que los complejos *cis*-[Pt(arilo)₂L₂] son más estables que sus isómeros *trans* si L es un ligando dador de N, O o S, ya que la influencia *trans* de los ligandos arilo es mucho mayor que la de los ligandos dadores de N, O o S, a menos que los ligandos arilo o L sean muy voluminosos. Sin embargo, los complejos *trans*-[Pt(arilo)₂L₂] (L = dador de C o P) pueden ser más estables que sus isómeros *cis* si las repulsiones entre ligandos son importantes, ya que la diferencia entre las influencias *trans* de estos ligandos es menor. Por lo tanto, los complejos *cis*-[Pt(arilo)₂L₂] que poseen ligandos dadores de C (CO, isocianuros, etc.) o dadores de P se podrían isomerizar a sus isómeros *trans* por calentamiento si los ligandos L o arilo son suficientemente voluminosos y siempre que la temperatura necesaria para la isomerización se encontrara por debajo de la temperatura de descomposición del isómero *cis*.

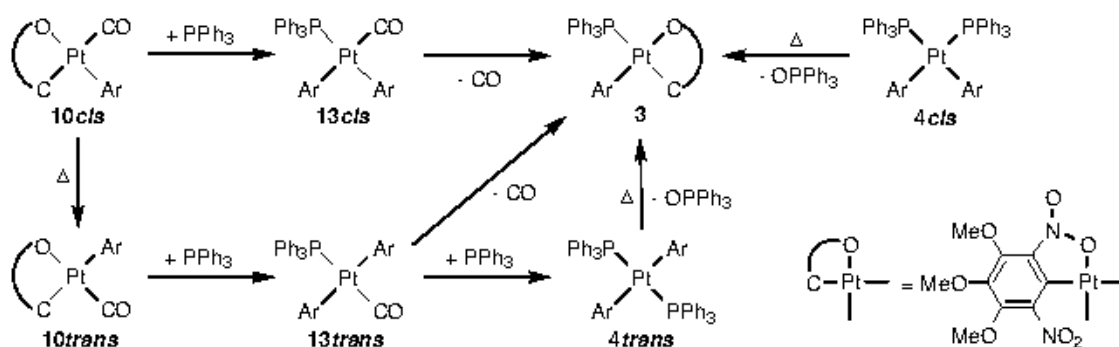
Reactividad de los complejos *cis* y *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CO)] (10*cis* y 10*trans*)

Hemos estudiado la reactividad de los complejos *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CO)] (10*cis*) y *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CO)] (10*trans*) frente a PPh₃ y XyNC.

Al adicionar PPh₃ a una disolución de 10*cis* o 10*trans* en CH₂Cl₂ se produce el desplazamiento del grupo nitro coordinado dando lugar a los complejos *cis* (13*cis*) o *trans*-[Pt(κ^1 -Ar)₂(CO)(PPh₃)] (13*trans*) respectivamente (Esquema II. 42). Los

* Los iones metálicos de clase b tienen un comportamiento antisimbiótico, es decir, las bases blandas enlazadas a un ácido Lewis blando pueden disminuir su afinidad por otras bases blandas. Las bases blandas suelen ser ligandos con una influencia *trans* elevada por lo que este efecto asume que dos ligandos blandos (bases blandas) mutuamente en *trans* tendrán un efecto desestabilizador mutuo cuando se encuentren enlazados a un metal de clase b.^[191] Esto se debe a que cuando dos ligandos distintos se sitúan en *trans*, existe una competencia por ceder densidad electrónica al orbital híbrido del metal que se enlazan. Los ligandos blandos ceden densidad electrónica con mayor eficacia, y esto lleva a un efecto antisimbiótico donde ligandos más fuertes prefieren enlazarse *trans* a los más débiles.

complejos **13** son estables a temperatura ambiente en estado sólido, pero en disolución a temperatura ambiente o calentando en estado sólido hasta su temperatura de fusión, sufren pérdida de CO evolucionando ambos a *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)PPh₃] (**3**). Cuando se sigue la pérdida de CO de disoluciones del complejo **13trans** en CDCl₃ mediante RMN de ¹H y ³¹P, no se observa la formación de *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)PPh₃], sino que evoluciona directamente al isómero *cis* (**3**), aunque lo hace más lentamente que **13cis**. Dicha isomerización podría estar relacionada con factores de tipo estérico ya que en *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)PPh₃] posiblemente existiría una repulsión por interacción de la fosfina con el grupo nitro no coordinado del ligando quelato (Figura II. 3).



Esquema II. 42. Reactividad de los complejos **10** frente a PPh₃.

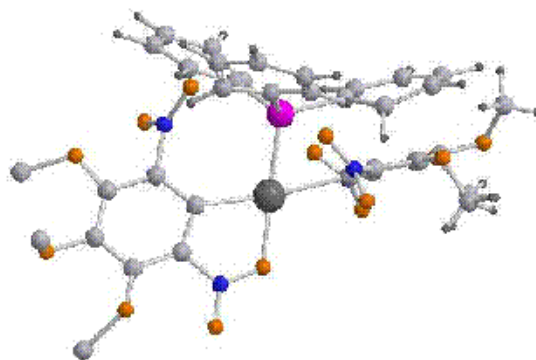
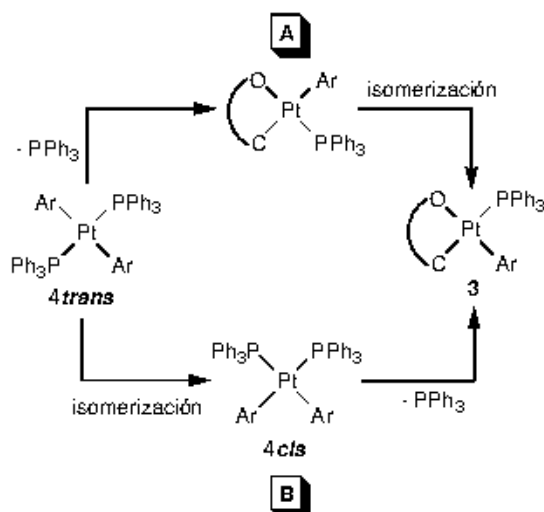


Figura II. 3. Simulación de la estructura del complejo hipotético *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(PPh₃)].

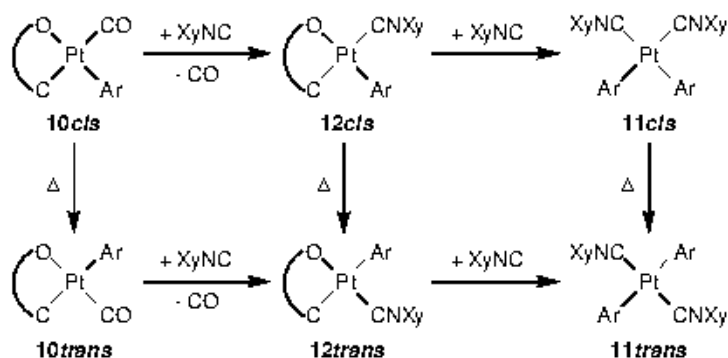
Cuando se adiciona PPh₃ a una disolución de **13trans** en CH₂Cl₂, en atmósfera de nitrógeno, se obtiene el complejo **4trans** (Esquema II. 42), que es estable a temperatura ambiente tanto en estado sólido como en disolución, a diferencia de su isómero *cis* (**4cis**), que en disolución sufre la disociación de una de las fosfinas (Esquema II. 32). Sin embargo, cuando se calienta **4trans** hasta su fusión, se obtiene una mezcla de **3** y OPPh₃, igual que ocurre con **4cis**. La reacción podría ocurrir bien por pérdida de PPh₃ y posterior isomerización de *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)PPh₃] (A), o bien por isomerización a **4cis**, seguida de la pérdida de fosfina (B) (Esquema II. 43). En ambos casos la fosfina liberada se oxidaría con el oxígeno del aire a OPPh₃. Parece más

probable que la reacción transcurre por la vía **A**, ya que los ejemplos conocidos de isomerización, tanto térmicas^[173, 187] como catalizadas,^[92, 93, 99] en complejos del tipo $[\text{Pt}(\text{arilo})_2(\text{PR}_3)_2]$ son del isómero *cis* al *trans*, lo que indicaría que en este tipo de complejos el isómero *trans* es el más estable termodinámicamente, a pesar de encontrarse desfavorecido electrónicamente.



Esquema II. 43. Posibles caminos de descomposición por calentamiento de **4trans**.

Por otra parte, si se adiciona lentamente una disolución de XyNC en CH_2Cl_2 a una disolución de **10cis** en CH_2Cl_2 en proporción molar 1:1, se forma una mezcla de **11cis** y **12cis**, más producto de partida que queda sin reaccionar (Esquema II. 44). El complejo **10trans** se comporta del mismo modo dando una mezcla de **11trans**, **12trans** y producto de partida sin reaccionar. De las mezclas se pueden separar **12cis** y **12trans**, respectivamente, con rendimientos moderados (50-52%, con respecto al producto de partida inicial) por precipitación, debido a la diferencia de solubilidad, aunque, como se describió anteriormente, **12cis** se obtiene con mejor rendimiento a partir de **6** (Esquema II. 37). Si la reacción de **10cis** o **10trans** con XyNC tiene lugar en proporción molar 1:2, se obtienen los complejos **11cis** y **11trans**, respectivamente (Esquema II. 44).



Esquema II. 44. Reactividad de **10cis** y **10trans** frente a XyNC .

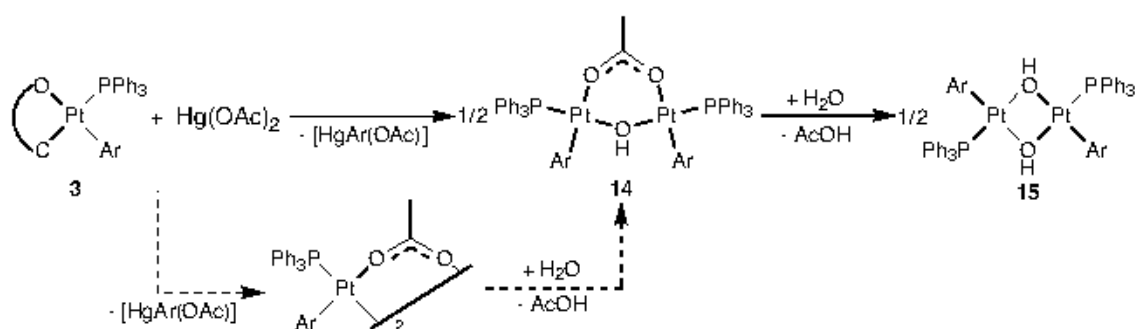
Como se puede observar, en las reacciones de los complejos **10** con $XyNC$, no se obtienen complejos mixtos isocianuro-CO, equivalentes a los sintetizados con PPh_3 (**13**) (Esquema II. 42). Además, la sustitución del ligando CO por $XyNC$, no lleva a un cambio en la geometría del producto resultante (**12trans**) (Esquema II. 44), a diferencia de lo que ocurre en la reacción de **10trans** con PPh_3 , que finalmente lleva a la formación de **3** (Esquema II. 42). Probablemente, el menor requerimiento estérico del ligando isocianuro con respecto a la fosfina permite obtener **12trans**, que además es el isómero más estable.

II.2.2. Monoaril complejos.

Como se comentó en el apartado anterior, no se pudieron obtener monoaril complejos mediante la transmetalación del mercurial a complejos de platino(II). Sin embargo, se han podido preparar a través de un proceso inverso de transmetalación, es decir, usando diaril complejos de platino como agentes de transmetalación frente a sales de mercurio. Como alternativa, también se han sintetizado monoaril complejos mediante protonólisis de los diaril derivados.

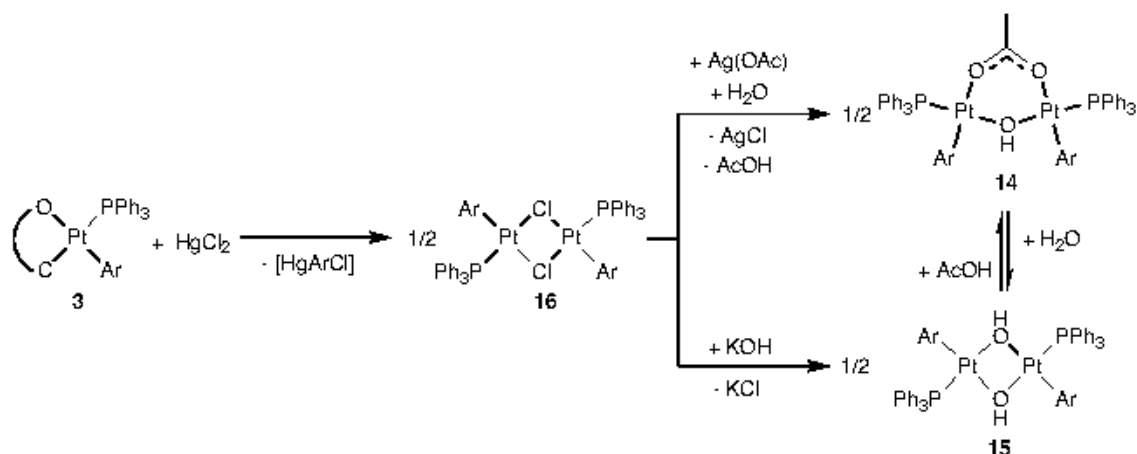
Transmetalación de los diaril complejos de platino(II) a sales de mercurio

La reacción de $cis-[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)PPh_3]$ (**3**) con $Hg(OAc)_2$ en CH_2Cl_2 conduce a la transmetalación de un grupo arilo a mercurio para dar una mezcla del correspondiente mercurial, $[HgAr(OAc)]$, y los complejos dinucleares de platino(II) $cis-[Pt(\kappa^1-Ar)(PPh_3)]_2(\mu-OH)(\mu-OAc)$ (**14**) y $trans-[Pt(\kappa^1-Ar)PPh_3(\mu-OH)]_2$ (**15**), debido a que las reacciones se llevaron a cabo sin precauciones frente a la humedad ambiental (Esquema II. 45). En la mezcla de reacción, **14** se hidroliza lentamente para dar **15**. Probablemente, **14** también proceda de la hidrólisis de $[Pt(\kappa^1-Ar)(PPh_3)(\mu-OAc)]_2$, pero éste no se ha detectado.



Esquema II. 45. Reactividad de **3** frente a $Hg(OAc)_2$; reacción de transmetalación inversa.

Esta reacción presenta el problema de que los productos resultantes, **14**, **15** y $[\text{HgAr}(\text{OAc})]$, no se pueden separar, ya que sus solubilidades son parecidas y tampoco se ha encontrado ningún eluyente capaz de separarlos por cromatografía. Sin embargo, cuando *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{PPh}_3]$ (**3**) reacciona con HgCl_2 se obtiene una mezcla de $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}]$ y *trans*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{PPh}_3(\mu\text{-Cl})]_2$ (**16**) (Esquema II. 46), de donde se separa fácilmente **16** por precipitación con Et_2O . A partir de **16** se puede sintetizar **14** ó **15** por tratamiento con $\text{Ag}(\text{OAc})$ o con KOH , respectivamente. Si en lugar de KOH se utiliza $(\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}$, no se obtiene **15**, sino que la reacción da lugar a una mezcla de productos no identificados. Probablemente la fuerza directora de la reacción que conduce a la formación de **15** sea la precipitación de KCl . La cristalización de **14** se hace en presencia de AcOH , ya que si no es así se hidroliza y se obtiene impurificado son **15**. Se ha seguido mediante RMN de ^1H y ^{31}P la reacción de una disolución de **15** en CDCl_3 con AcOH y se observa la formación de **14** y la desaparición de las señales correspondientes a **15**. Si el ácido acético se adiciona en gran exceso, se obtiene una mezcla compleja de productos. Por tanto, por este camino no se ha podido obtener $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-OAc})]_2$, aunque no se descarta que fuera posible aislar dicho complejo trabajando en ausencia de humedad. Puesto que se disponía del procedimiento alternativo de síntesis de monoaril derivados que se describe en el siguiente apartado, se consideró que no tenía interés tratar de sintetizar dicho complejo.

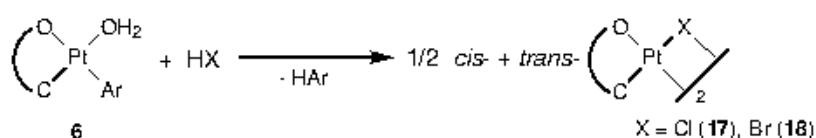


Esquema II. 46. Reacción de **3** con HgCl_2 y preparación de **14** y **15** a partir de **16**.

Protonolisis

Al adicionar ácido clorhídrico a una disolución de *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{H}_2\text{O})]$ (**6**) en CH_2Cl_2 , en proporción molar 1:1, se produce la formación del complejo $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**17**) (Esquema II. 47), que de acuerdo con su espectro de RMN de ^1H

en CDCl_3 a temperatura ambiente, se encuentra en disolución como una mezcla de sus isómeros geométricos *cis* y *trans* en proporción molar aproximada de 1:1. Si el espectro se mide en acetona- d_6 , se observa un equilibrio entre los dos isómeros (ver Capítulo V, Figura V. 52, Esquema V. 9). **17** precipita en el medio de reacción con un rendimiento bajo (23%), separándose así de HAr que queda disuelto. Si se emplea la cantidad estequiométrica de MeCOCl , sin tomar precauciones frente a la humedad atmosférica, actúa como generador de ácido clorhídrico y el rendimiento de la reacción mejora bastante (70%). De la misma forma, utilizando MeCOBr como agente generador de ácido bromhídrico, se ha sintetizado el complejo análogo $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-Br})_2]$ (**18**), que también se encuentra en disolución como una mezcla 1:1 de los isómeros *cis* y *trans*.



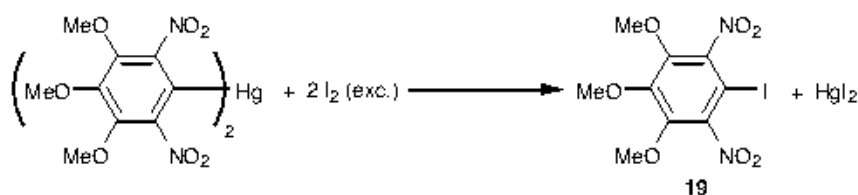
Esquema II. 47. Reactividad de **6** frente a ácidos: preparación de monoaril derivados.

Los complejos **17** y **18** son poco solubles en CH_2Cl_2 y medianamente solubles en acetona. Son estables a temperatura ambiente en estado sólido y en disoluciones de CHCl_3 y CH_2Cl_2 , pero en acetona se descomponen lentamente para dar una mezcla compleja de productos no identificados.

La adición de CH_3COCl a una disolución de **2** en CH_2Cl_2 , no produce ninguna reacción, aislándose el complejo de partida inalterado.

Otros intentos de preparación de monoaril derivados

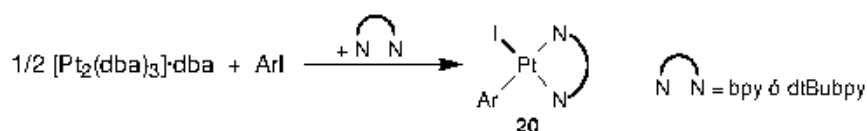
Antes de haber puesto a punto el procedimiento anteriormente descrito para la síntesis de monoaril derivados de Pt(II), nos propusimos su obtención a través de reacciones de adición oxidante a complejos de Pt(0). Con este fin, preparamos ArI mediante la reacción de $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ con I_2 en dimetilformamida a reflujo, con un rendimiento del 87% (Esquema II. 48).



Esquema II. 48. Síntesis del yodoaril derivado (**19**).

Sin embargo, la reacción de **19** con $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{dba}$ en tolueno y en atmósfera de nitrógeno, no tiene lugar a temperatura ambiente y si se lleva a cabo a temperatura de reflujo, se obtiene platino metálico junto con una mezcla de productos de descomposición no identificados.

Para evitar la descomposición, se realizó la reacción en presencia de bpy. A temperatura ambiente, da lugar al complejo $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{I}(\text{bpy})]$ (**20**), aunque se aísla con un rendimiento bajo ($\sim 10\%$) (Esquema II. 49). Dado que **20** es poco soluble en disolventes orgánicos como CHCl_3 , CH_2Cl_2 o acetona, se intentó preparar el derivado con dtBubpy, pero la reacción no tiene lugar a temperatura ambiente, siendo necesario calentar a temperatura de reflujo para obtener el complejo análogo, $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{I}(\text{dtBubpy})]$, cuyo rendimiento también es bajo ($\sim 15\%$). En vista de los resultados, se descartó el método, ya que, además de que los rendimientos son muy bajos, para la formación del monoaril derivado es necesario adicionar un ligando auxiliar, limitando la utilidad sintética del complejo resultante.



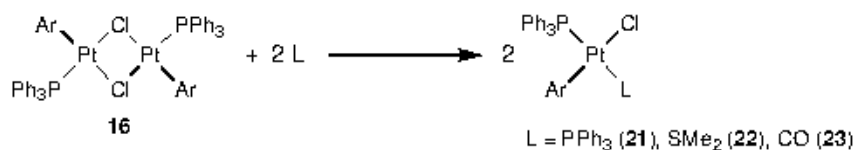
Esquema II. 49. Adición oxidante de **19** a $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{dba}$.

Reactividad de los monoaril derivados

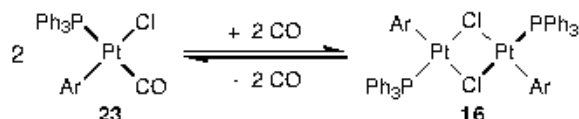
El complejo *trans*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{PPh}_3(\mu\text{-Cl})_2]$ (**16**) y las mezclas de *cis*- y *trans*- $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-X})_2]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**17**) y Br (**18**)] se han utilizado como material de partida en la síntesis de nuevos monoaril complejos.

Reactividad de 16. Por reacción de una disolución de **16** en CH_2Cl_2 con PPh_3 o SMe_2 en proporción molar 1:2, o con CO en exceso, se produce la ruptura de los puentes cloro dando lugar a los complejos $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{L}]$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**21**), SMe_2 (**22**) y CO (**23**)], en los que el ligando arilo se sitúa en posición *trans* a cloro (Esquema II. 50). Estos complejos son estables en estado sólido y en disolución de CDCl_3 , excepto **23** que, si no se mantiene en atmósfera de CO , pierde este ligando para dar el producto de partida (Esquema II. 51), probablemente como consecuencia del gran efecto *trans* del ligando fosfina y del debilitamiento que provoca dicho ligando en el enlace Pt-CO debido a su carácter aceptor π . La disposición *trans* de los ligandos PPh_3 en el complejo (**21**), de acuerdo con las conclusiones de varios estudios previos realizados en

complejos del tipo $[\text{PtXR}(\text{PR}'_3)_2]$ (R = arilo, X = halógeno, R' = arilo o alquilo), sería la más estable termodinámicamente.^[9, 70, 171-181, 183]

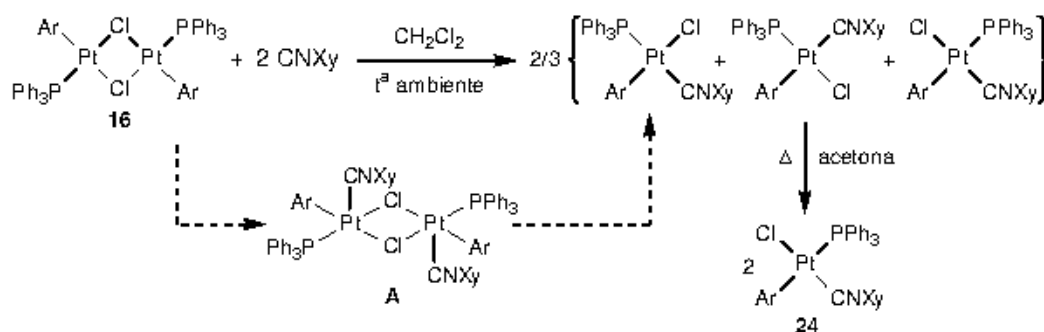


Esquema II. 50. Reactividad de **16** frente a ligandos neutros.



Esquema II. 51. Equilibrio de disociación que sufre **23** en disolución.

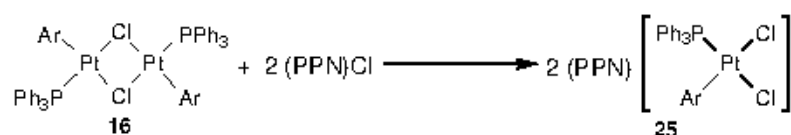
La reacción de **16** en CH_2Cl_2 con XyNC en proporción molar 1:2 o en exceso (1:8) conduce a una mezcla de los tres isómeros posibles del complejo $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{CNXy})(\text{PPh}_3)]$, cuyas proporciones relativas varían según el tiempo de reacción (Esquema II. 52). Si se sigue la reacción en proporción molar 1:2 mediante RMN de ^1H y ^{31}P se observa que **16** evoluciona primero a un complejo, que no es ninguno de los tres isómeros anteriores, y que en el espectro de RMN de ^1H presenta las señales correspondientes a un ligando arilo monocoordinado, y que integra para un ligando arilo por ligando XyNC . En el espectro de RMN de ^{31}P aparece una sola señal con sus correspondientes satélites de platino. Este complejo va desapareciendo para dar lugar a los tres isómeros indicados en el Esquema II. 52. Los espectros de RMN de ^1H y de ^{31}P permiten descartar que dicho complejo sea cualquiera de los isómeros de $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)][\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)]$ o $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$. Una posibilidad sería que dicho complejo fuese un aducto, resultado de la coordinación de un ligando isocianuro a cada uno de los átomos de platino del complejo de partida (**16**) (Estructura **A**, Esquema II. 52).



Esquema II. 52. Reactividad de **16** frente a XyNC .

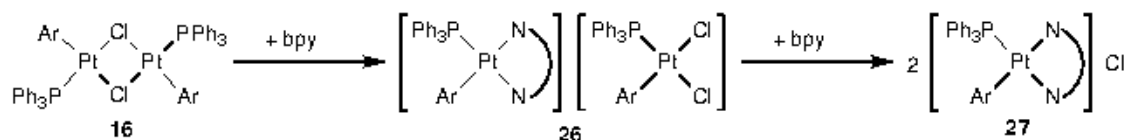
Sin embargo, si a la mezcla de reacción de **16** y $XyNC$ en CH_2Cl_2 , en proporción molar 1:2, se le cambia el disolvente por acetona y se calienta a reflujo, se obtiene $SP-4-3-[Pt(\kappa^1-Ar)Cl(CNXy)(PPh_3)]$ (**24**), como único isómero, por lo que éste sería el isómero termodinámicamente más estable.

Cuando se adiciona $(PPN)Cl$ a una disolución de **16** en CH_2Cl_2 , se obtiene el complejo *cis*- $(PPN)[Pt(\kappa^1-Ar)Cl_2(PPh_3)]$ (**25**) (Esquema II. 53).



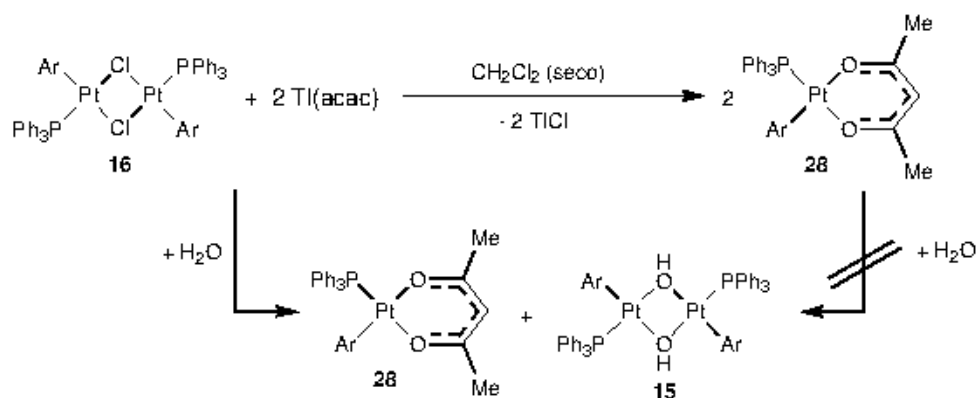
Esquema II. 53. Reacción de **16** con $(PPN)Cl$.

La reacción de **16** con *bpy* da lugar a la formación de dos complejos iónicos, dependiendo de la proporción molar de los reactivos (Esquema II. 54). Cuando la reacción se lleva a cabo en proporción molar 1:1 se produce la ruptura no simétrica de los puentes cloro del complejo de partida, obteniéndose $[Pt(\kappa^1-Ar)(bpy)(PPh_3)][Pt(\kappa^1-Ar)Cl_2(PPh_3)]$ (**26**) y, en proporción 1:2 o con exceso de *bpy*, se obtiene una mezcla de **26** y $[Pt(\kappa^1-Ar)(bpy)(PPh_3)]Cl$ (**27**), que evoluciona lentamente (~ 24 h) para dar únicamente **27**.



Esquema II. 54. Reactividad de **16** frente a *bpy*.

La reacción de **16** con $Tl(acac)$ conduce a la formación del complejo $[Pt(\kappa^1-Ar)(acac)(PPh_3)]$ (**28**) (Esquema II. 55). La reacción se efectúa en CH_2Cl_2 destilado y atmósfera de nitrógeno, ya que si existe humedad en el medio, **28** se obtiene impurificado con **15**. Sin embargo, las disoluciones de **28** en CH_2Cl_2 o acetona son perfectamente estables en presencia de agua, por lo que la formación de **15** debe ser a causa de la hidrólisis de alguno de los intermedios de la reacción.



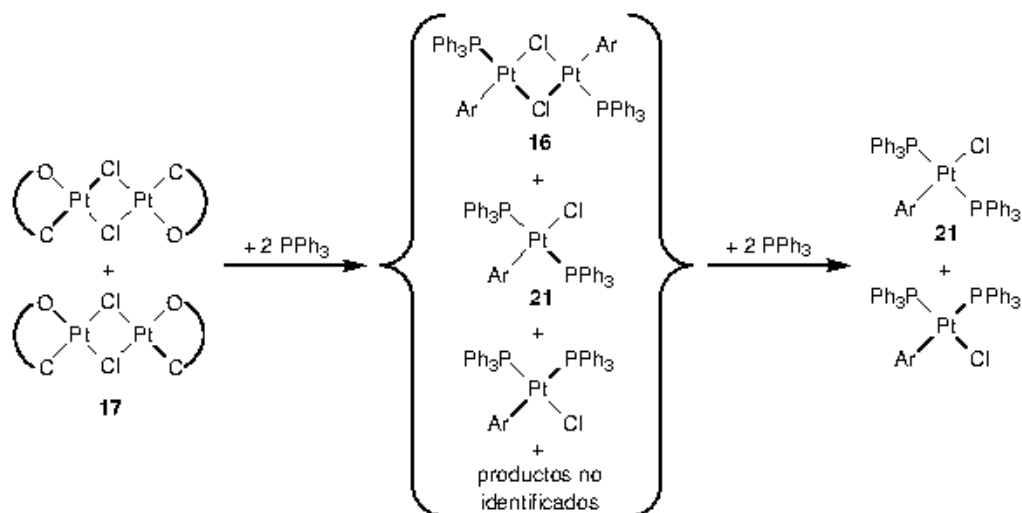
Esquema II. 55. Reactividad de **16** frente a Tl(acac).

También se ensayaron reacciones de **16** con alquenos (etileno, fumarato y maleato de metilo) y con dimetilacetilenedicarboxilato pero en todas ellas se aisló el complejo de partida inalterado.

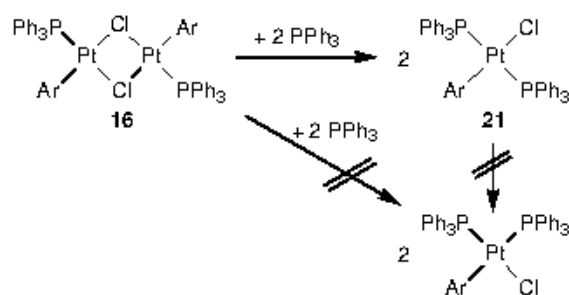
Por otra parte, se hizo reaccionar **16** con sales de plata (AgClO_4 y AgBF_4) en proporción molar 1:2, con el fin de dejar vacantes dos posiciones en la esfera de coordinación del platino para facilitar la coordinación de ambos grupos nitro y poder aislar el complejo con el ligando enlazado como pincer. Todas estas reacciones condujeron a complejos higroscópicos que presentaban un comportamiento fluxional en disolución, y que no pudimos caracterizarlos ya que se descomponían lentamente en disolución.

Reactividad de 17 y 18. La adición de PPh_3 a una suspensión de **17** en CDCl_3 , en proporción molar 2:1, da lugar a una mezcla donde se detectan los productos **16**, **21** y un complejo que de acuerdo con sus datos de RMN de ^{31}P y ^1H se identifica como *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ [ver Capítulo V, Figura V. 56] (Esquema II. 56). Además, cuando la fosfina se adiciona en proporción molar 4:1 los únicos complejos que se obtienen son **21** y *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ en proporción molar 5:1. Teniendo en cuenta que la reacción de **16** con trifenil fosfina en proporción molar 1:1 o exceso, conduce solo a **21** (Esquema II. 50), es evidente que *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ no se forma a partir de **16** ni de **21** (Esquema II. 57). Parece razonable suponer que la reacción transcurre del modo que se indica en el Esquema II. 58. En la primera etapa la fosfina se coordinaría en las posiciones ocupadas por los átomos de oxígeno del grupo nitro, para dar el complejo **16** y un posible intermedio A, aunque este último no se ha detectado. En la segunda, se produciría la ruptura de los enlaces $\text{Pt-Cl}_{\text{puente}}$, de la forma que se indica en el esquema, y el resultado sería una mezcla de **21** y su isómero *cis*, que se obtendrían en proporción molar 3:1, si las velocidades de reacción por ambos caminos fueran las mismas. Sin embargo, el espectro de RMN de ^1H de estas disoluciones indica que la

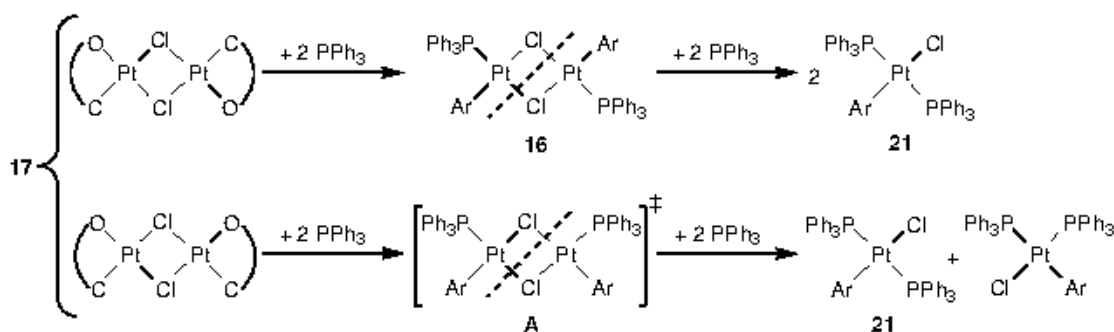
proporción en que se obtienen **21** y su isómero *cis* es 5:1, lo que podría implicar que o la velocidad del proceso que lleva sólo al producto **21** es mayor que el otro, o que se produce la isomerización del isómero *cis* o de alguno de los intermedios.



Esquema II. 56. Reacción de **17** con PPh_3 .

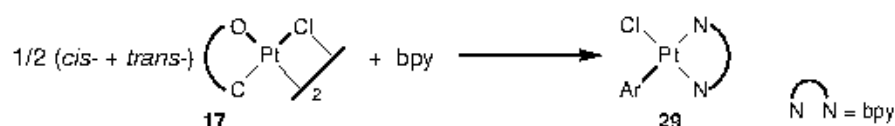


Esquema II. 57



Esquema II. 58. Posible camino de la reacción de **17** con PPh_3 .

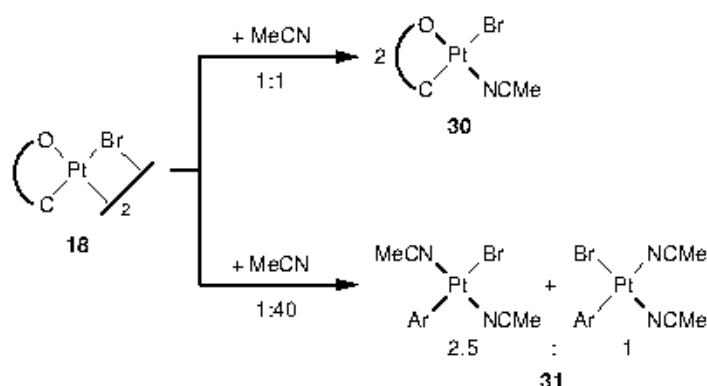
Cuando se adiciona el ligando bpy a **17** se obtiene, como cabría esperar, un único complejo $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{bpy})]$ (**29**) con buen rendimiento (93%) (Esquema II. 59). Como vimos anteriormente, por adición oxidante de ArI a $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]\text{-dba}$ en presencia de bpy se obtiene el derivado yodado análogo a **29** pero con un rendimiento muy bajo (10%) (ver Esquema II. 49). Teniendo en cuenta que el rendimiento global de **29** con respecto al producto de partida $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_4]$ (62%) es bastante mayor que el de la vía alternativa de la adición oxidante, éste es el mejor procedimiento para la obtención de este tipo de complejos a pesar del mayor número de pasos necesario.



Esquema II. 59. Reacción de **17** con bpy.

Se ha estudiado la reactividad de **18** frente a distintas moléculas tales como acetonitrilo, dmsó, CO, isocianuro, olefinas y alquinos, conduciendo, según el ligando utilizado, al producto resultado de la ruptura de los puentes bromo o al desplazamiento de los grupos nitro coordinados a platino.

Cuando se adiciona MeCN a una suspensión de **18** en CH_2Cl_2 en proporción molar 2:1, se obtiene el complejo $[\text{PtBr}(\kappa^2\text{-Ar})(\text{NCMe})]$ (**30**), con el ligando arilo en posición *trans* a bromo (Esquema II. 60). Si se adiciona MeCN en exceso (1:40) se produce la coordinación de dos moléculas de acetonitrilo para dar una mezcla de los isómeros *cis* y *trans*- $[\text{PtBr}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{NCMe})_2]$ en una proporción aproximada de 1:2.5 (**31**). Tanto **30** como **31** se aíslan fácilmente por precipitación con Et_2O .



Esquema II. 60. Reactividad de **18** frente a MeCN.

Mediante RMN de ^1H se ha seguido la reacción de un exceso de MeCN con una disolución de **18** en CDCl_3 y se ha podido observar que el primer producto que se obtiene es el isómero **31cis**, que va evolucionando con el tiempo hacia el *trans*, hasta

que se alcanza el equilibrio a 25 °C con una proporción aproximada de *trans:cis* 2.5:1 (Figura II. 4). La isomerización de *cis* a *trans* en exceso de MeCN podría transcurrir mediante el mecanismo que se indica en el Esquema II. 61.^[193] Si se disuelve 31 en CDCl₃ se produce un equilibrio de disociación que lleva a una mezcla de 30, 31 y MeCN en una proporción aproximada de 1.9:2.5:1 (30:31*trans*:31*cis*) (ver Capítulo V, Figura V. 51, Esquema V. 8), siendo necesario el exceso de ligando para la preparación de 31.

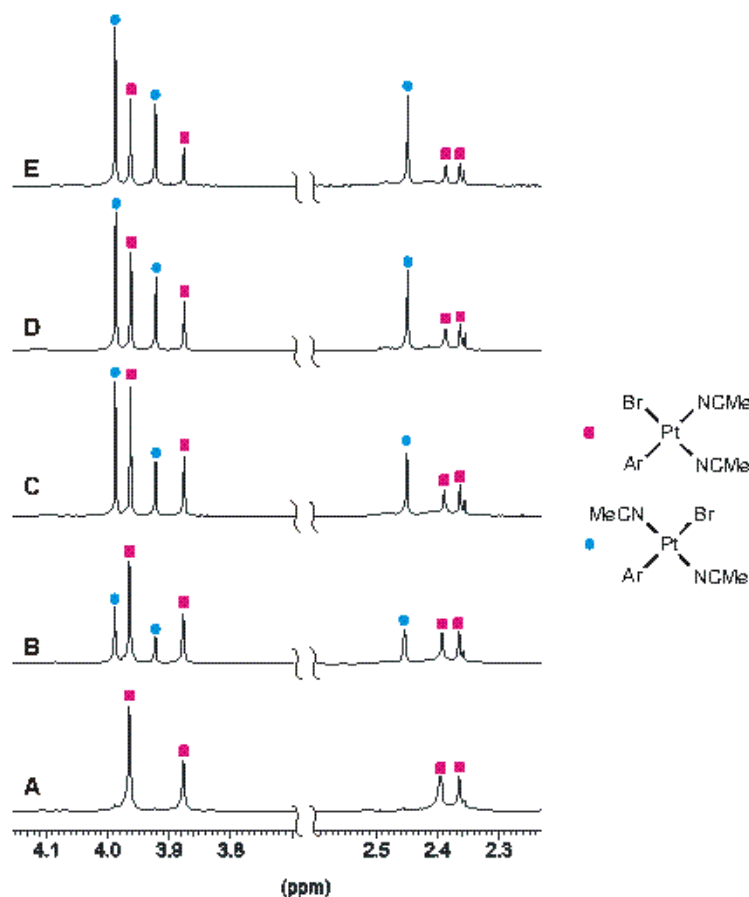
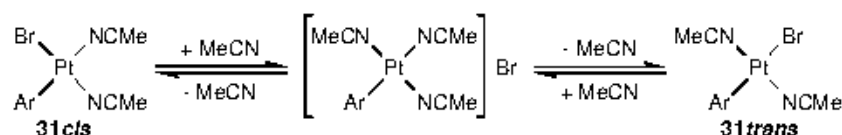


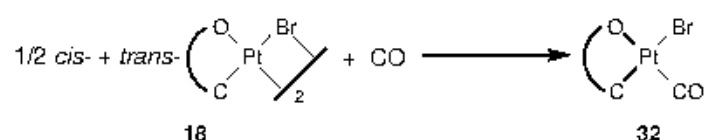
Figura II. 4. Espectros de RMN de ¹H (200 MHz) de la reacción de **18** con 40 MeCN en CDCl₃. A) t = 5 min. B) t = 2 h. C) t = 4 h. D) t = 6 h. E) t = 10 h.



Esquema II. 61. Posible mecanismo de isomerización *cis-trans* de **31** en presencia de MeCN.

La reacción de **18** con CO también lleva a la ruptura de los puentes de bromo para dar un solo isómero del complejo [PtBr(η^2 -Ar)(CO)] (**32**) (Esquema II. 62). No se ha podido determinar la geometría exacta del complejo pero parece probable que se

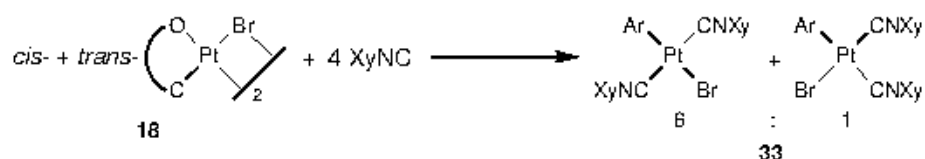
trate del isómero en el que grupo arilo se encuentra en *cis* al ligando carbonilo con el fin de evitar que se sitúen en *trans* estos ligandos, que, como es sabido, ejercen una influencia *trans* elevada. El complejo **32** es estable a temperatura ambiente, tanto en estado sólido como en disolución, a diferencia del complejo **23**, que pierde CO en disolución (Esquema II. 51). Esto se podría deber a que, en **23**, el elevado efecto *trans* del ligando PPh₃ provoca la labilidad del complejo en disolución, mientras que en **32**, el ligando CO tiene en *trans* al oxígeno, que tiene un efecto *trans* menor que la fosfina. Además, el enlace Pt-CO es más débil en **23** que en **32** como se puede deducir de la posición en la que aparecen las $\nu(\text{CO})$, probablemente como consecuencia del carácter aceptor π de la fosfina en **23** (ver Capítulo V, Tabla V. 38).



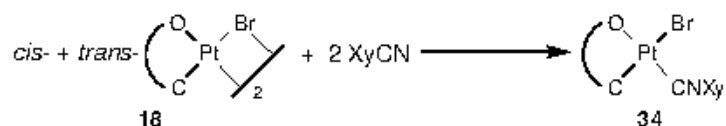
Esquema II. 62. Reacción de **18** con CO.

Tanto el complejo **30** como **32** se obtienen isoméricamente puros, por lo que además de la reacción de ruptura de los puentes bromo, se ha debido de producir una isomerización, puesto que el producto de partida (**18**) es una mezcla de los isómeros *cis* y *trans*, aunque también podría ser que las velocidades de reacción de ambos isómeros fueran distintas o que cada isómero del producto de partida siguiera caminos distintos de reacción, que los llevaran al mismo producto.

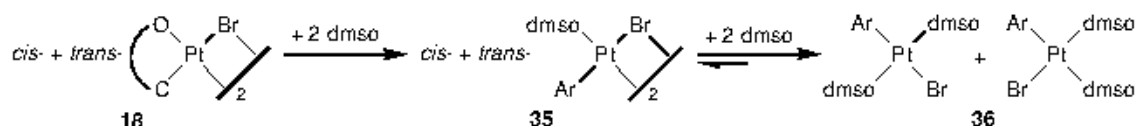
La reacción de **18** con XyNC a temperatura ambiente, ya sea en proporción molar 1:4 o 1:8, conduce a una mezcla de *cis* y *trans*-[PtBr(κ^1 -Ar)(CNXy)₂] (**33**) (Esquema II. 63), en proporción 1:6. Si la reacción se realiza en proporción molar 1:4, a reflujo en acetona o calentando a 100 °C en un tubo Carius en CH₂Cl₂, se obtiene el mismo resultado, manteniendo la misma proporción de los isómeros. En ninguna de las condiciones descritas, se ha observado interconversión de los isómeros a diferencia de lo que ocurre con **31**. La reacción de **18** con XyNC en proporción molar 1:2 conduce a una mezcla en la que se identifica **33** como producto mayoritario, y otros productos no identificados que tienen carácter fluxional. Esta mezcla evoluciona con el tiempo a un solo isómero del complejo [PtBr(κ^2 -Ar)(CNXy)] (**34**) (Esquema II. 64).



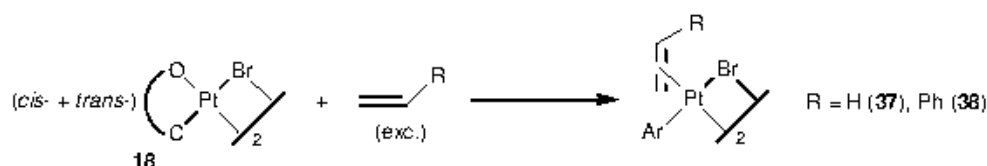
Esquema II. 63. Reacción de **18** con XyNC en proporción molar 1:4.

Esquema II. 64. Reacción de **18** con XyNC en proporción molar 1:2.

Cuando a una suspensión de **18** en CH_2Cl_2 se le adiciona dmsó en proporción molar 1:2, se obtiene el complejo dímero $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\mu\text{-Br})(\text{dmsó})]_2$ (**35**) (Esquema II. 65), que se encuentra en disolución como una mezcla de sus dos posibles isómeros geométricos en proporción molar 1:6. Si la misma reacción se lleva a cabo en proporción molar 1:4, se produce la coordinación de una segunda molécula de dmsó, provocando la ruptura de los puentes bromo, para dar el complejo $[\text{PtBr}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{dmsó})_2]$ (**36**), que se encuentra en disolución como una mezcla de sus isómeros *cis* y *trans* en proporción molar 1:6, una pequeña cantidad de **35** y dmsó libre. Si se aumenta la proporción del ligando dmsó (1:5), se obtiene únicamente **36**, que mantiene la misma proporción de isómeros.

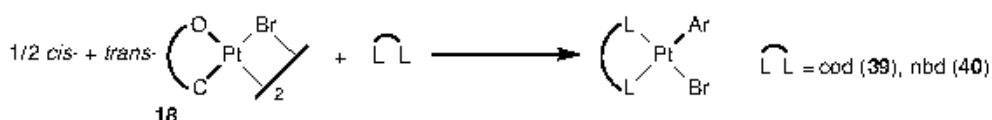
Esquema II. 65. Reactividad de **18** frente a dmsó.

Cuando se hace reaccionar **18** con olefinas en exceso (etileno y estireno), se obtienen complejos del tipo $[\text{Pt}(\mu\text{-Br})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{olefina})]_2$ [olefina = etileno (**37**), estireno (**38**)] (Esquema II. 66). En estas reacciones, igual que ocurre con el ligando dmsó, la olefina no rompe los puentes bromo sino que sustituye al grupo nitro coordinado. A diferencia del ligando dmsó, aunque la reacción se efectúa en exceso de olefina, no se produce la ruptura de los puentes de bromo. **37** se encuentra en disolución como una mezcla de sus dos posibles isómeros geométricos, en proporción molar 1:4. Las disoluciones de **38** en CDCl_3 contienen cuatro compuestos, de los que uno de ellos es claramente mayoritario. La mezcla analiza para la formulación propuesta, así que deben ser los posibles isómeros en que se puede encontrar dicho complejo [ver Capítulo V, apartado V.2, *Complejos de platino(II)*]. Los monocristales que se han seleccionado para el estudio de los complejos **37** y **38** mediante difracción de rayos X, han correspondido al isómero *trans*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{olefina})(\mu\text{-Br})]_2$, en ambos casos (ver Figuras V. 20 y V. 21, respectivamente).



Esquema II. 66. Reactividad de **18** frente a olefinas.

18 reacciona con dienos para dar complejos del tipo $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{dieno})]$ [dieno = cod (**39**), nbd (**40**)] (Esquema II. 67).



Esquema II. 67. Reactividad de **18** frente a dienos.

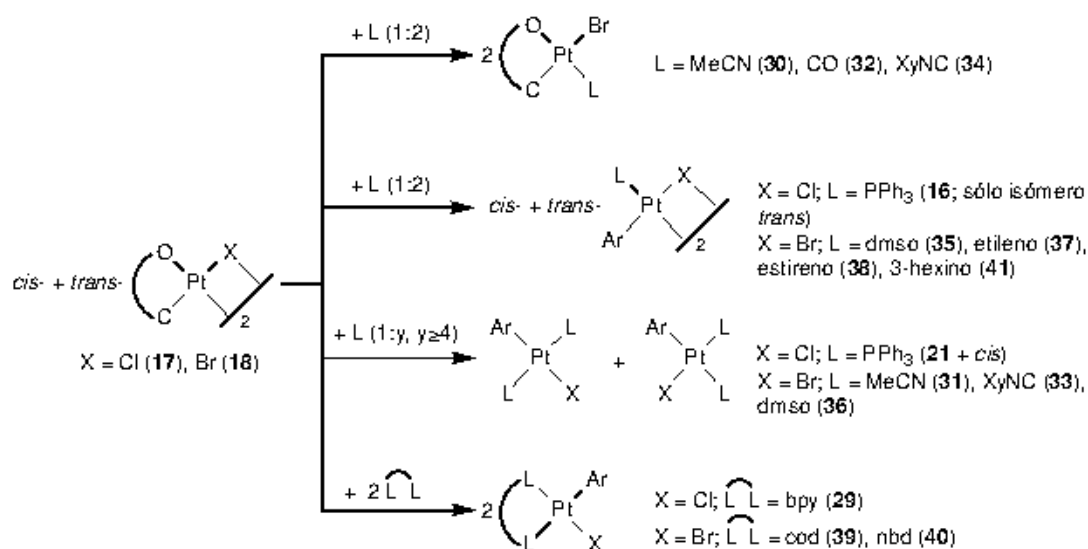
También se ha ensayado la reactividad de **18** frente a distintos alquinos. Con 3-hexino, reacciona de la misma forma que con los alquenos, para dar el complejo dímero $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(3\text{-hexino})(\mu\text{-Br})_2]$ (**41**), isoméricamente puro, (Esquema II. 68) y tampoco el exceso de alquino rompe los puentes bromo. Sin embargo, frente a fenilacetileno o DMAD se forman mezclas complejas que no hemos podido identificar. Se sabe que los haluros de platino(II) catalizan la reacción de polimerización lineal de acetilenos monosustituidos, tales como el fenilacetileno, mediante un mecanismo de radicales libres.^[9] Pero en nuestro caso dicha polimerización no es selectiva, obteniéndose una mezcla compleja de productos, por lo que el complejo **18** no se puede considerar como buen catalizador de dicha reacción.



Esquema II. 68. Reacción de **18** con 3-hexino.

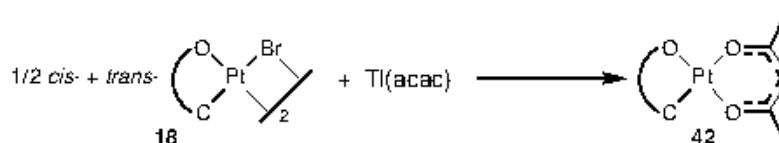
En resumen, la reacción de **18** con MeCN o XyNC en proporción molar 1:2 o con exceso de CO, conduce a un solo isómero del complejo $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\text{L})]$ [L = MeCN (**30**), CO (**32**), XyNC (**34**)] (Esquema II. 69). En presencia de dmso, etileno y estireno, sufre el desplazamiento de los grupos nitro coordinados para dar mezclas de los isómeros geométricos de $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\mu\text{-X})\text{L}]_2$ [X = Br, L = dmso (**35**), etileno (**37**) y estireno (**38**)], que se encuentran en las proporciones aproximadas de 1:6, 1:4 y 14:1:1:1, respectivamente. Sin embargo, la reacción de **18** en presencia de 3-hexino

lleva a un solo isómero de $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\mu\text{-Br})(3\text{-hexino})]_2$ (**41**), cuya geometría no hemos podido determinar. La reacción de PPh_3 con **17** (1:1) da una mezcla de *trans*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ (**16**), *cis* y *trans*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (**21**), entre otros productos no identificados. Si se adiciona un exceso de PPh_3 , MeCN, XyNC o dmsó a $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-X})]_2$, se obtiene una mezcla de los isómeros *cis* y *trans* de $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{X}(\text{L})_2]$ [$\text{X} = \text{Cl}$, PPh_3 (**21** + *cis*); $\text{X} = \text{Br}$, $\text{L} = \text{MeCN}$ (**31**), XyNC (**33**), dmsó (**36**)] en las relaciones molares *trans:cis* de 5:1, 2.5:1, 6:1 y 4:1, respectivamente. Aunque las reacciones con CO, alquenos o alquinos tengan lugar en exceso, se obtienen los productos de la monocoordinación de estos ligandos. Las reacciones de $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-X})]_2$ con ligandos quelato (LL) como bpy, cod y nbd, dan lugar a los complejos del tipo $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{X}(\text{LL})]$ [LL = bpy (**29**), cod (**39**) y nbd (**40**)].



Esquema II. 69. Resumen de la reactividad de **17** y **18** frente a distintos reactivos.

Por último, se ensayó la reactividad del complejo **18** frente a sales de talio y plata. Así, por reacción de $\text{Tl}(\text{acac})$ con una suspensión de **18** en CH_2Cl_2 se produce la sustitución del ligando bromo, que precipita como TlBr , y la formación del complejo $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\text{acac})]$ (**42**) (Esquema II. 70).



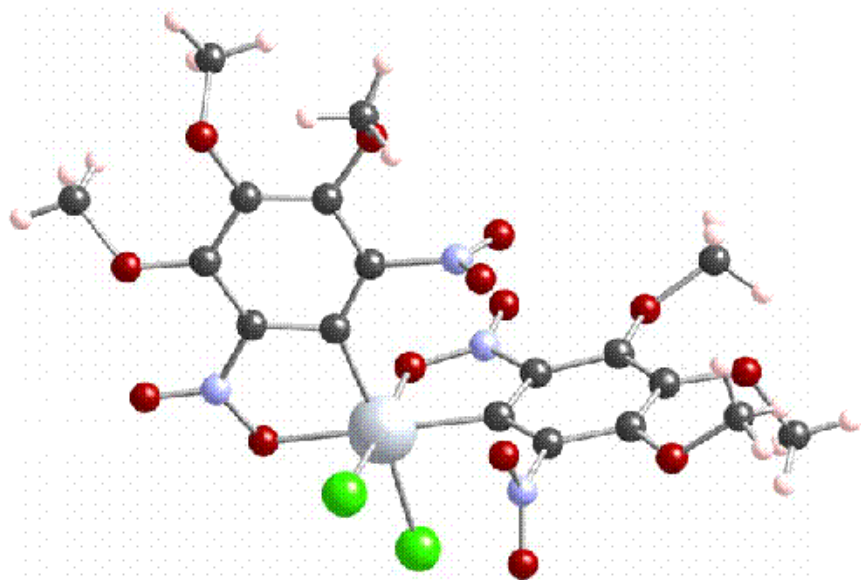
Esquema II. 70. Reacción de **18** con $\text{Tl}(\text{acac})$.

Se intentaron, sin éxito, algunas reacciones con el fin de forzar la formación de un complejo con el ligando arilo actuando como pincer. La adición de AgClO_4 a una

suspensión de **18** en CH_2Cl_2 produce, después de 2 horas, la precipitación de AgBr. En el filtrado se observa, mediante RMN de protón, una mezcla de productos, aunque debido al patrón de señales que presentan no parece probable que se encuentre el complejo buscado. Cuando se intentan separar estos productos por cristalización con Et_2O , se observan procesos de descomposición. Se realizó la misma reacción partiendo de los complejos **30**, **32** ó **35** pero en todos los casos se obtienen mezclas complejas cuyos productos presentan carácter fluxional en disolución y que no hemos podido separar ni identificar.

CAPÍTULO III

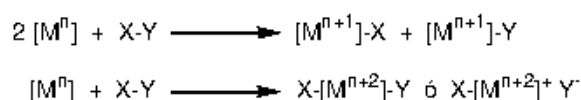
orto-dinitroaril complejos de platino(IV)



III. ORTO-DINITROARIL COMPLEJOS DE PLATINO(IV).

III.1. Introducción.

El principal método de síntesis de aril complejos de platino(IV) es la adición oxidante de distintos reactivos a precursores de platino(II). La adición oxidante de un sustrato X-Y a un complejo conduce a un aumento en el estado de oxidación formal del metal y en su número de coordinación, debido a la formación de dos nuevos enlaces, M-X y M-Y (Esquema III. 1). El proceso suele estar favorecido para complejos con ligandos fuertemente dadores, ya que éstos estabilizan los estados de oxidación superiores.^[194]



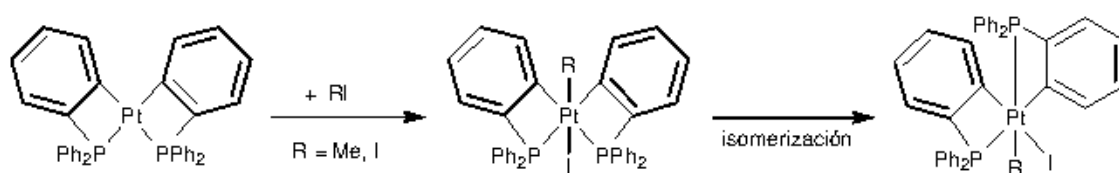
Esquema III. 1

Se conocen los procesos de adición oxidante tanto de uno como de dos electrones. Se han propuesto varios tipos de mecanismos para estas reacciones, como son: adición oxidante por generación de radicales libres (cuya propagación no es en cadena), generación de radicales libres (propagación en cadena), por adición concertada *cis* (tres centros) y adición oxidante bimolecular (tipo S_N2). Pequeños cambios en la naturaleza del metal, del sustrato y de los ligandos pueden a menudo alterar el camino del proceso de adición.^[195]

Existe una gran variedad de reactivos que se pueden adicionar oxidativamente a complejos de platino(II) y todos ellos se pueden clasificar en tres categorías distintas: los sustratos no polares o de baja polaridad (clase A), como por ejemplo, H₂, R₃Si-H, y R-H, sustratos electrófilos (clase B), entre los que se encuentran moléculas del tipo H-X, X₂, y R-X, y sustratos que retienen el enlace entre los dos fragmentos que se adicionan (clase C), como por ejemplo epóxidos, ciclopropano y otros anillos tensionados.^[196] La forma más general de obtención de aril complejos de platino(IV) es mediante la adición oxidante de sustratos de la clase B a complejos de platino(II).

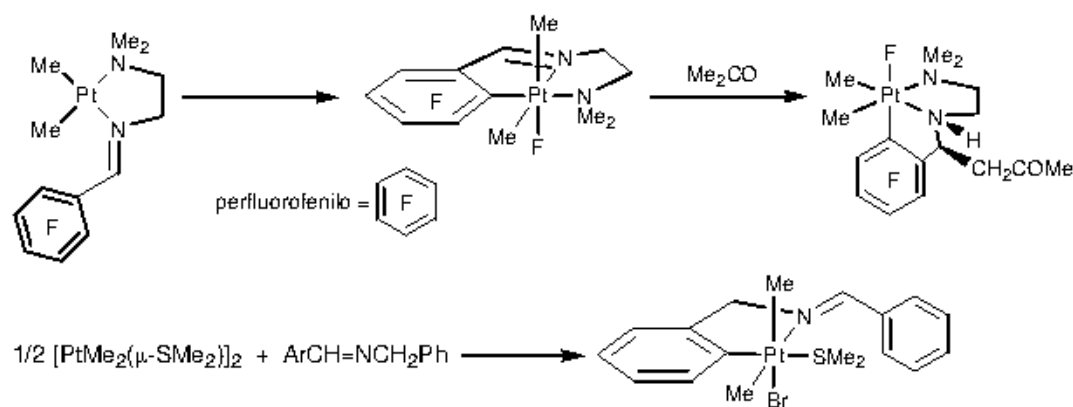
La gran mayoría de los aril complejos de platino(IV) se preparan por adición oxidante de halógenos o de haluros de alquilo, a aril complejos de platino(II).^[9, 70, 83, 130, 133, 195, 197-216] Normalmente las reacciones de halógenos con complejos organometálicos de platino, siguen un mecanismo del tipo S_N2, obteniéndose el producto de la adición oxidante en el que los halógenos se sitúan en *trans*.^[83, 133, 195, 200, 201, 205, 213, 214] En

algunos casos, la isomerización del complejo de platino(IV) para dar el isómero más estable, lleva a la obtención de los isómeros donde los halógenos se sitúan en *cis*.^[83, 195, 200, 201, 208, 209, 212, 213, 216] Los haluros de alquilo como MeI, también suelen reaccionar vía S_N2 , aunque los más voluminosos, como $tPrI$, siguen un mecanismo radicalario en cadena, o a veces, una mezcla de ambos. El isómero en el que el haluro de alquilo se dispone en *cis* se obtiene bien por un camino de reacción competitivo de adición oxidante en *cis*, o bien por isomerización del complejo de platino(IV).^[195] Así por ejemplo, la adición oxidante de MeI o I_2 a $[Pt\{C_6H_4(PPh_2)-2\}_2]$ lleva inicialmente a los complejos de platino(IV) en los que los fragmentos adicionados se sitúan mutuamente en *trans*, aunque finalmente se isomerizan para dar los productos termodinámicamente más estables, en los que los fragmentos adicionados se encuentran en *cis*.^[83] (Esquema III. 2).



Esquema III. 2. Adición oxidante de MeI y I_2 a un diaril complejo de platino(II) y posterior isomerización.

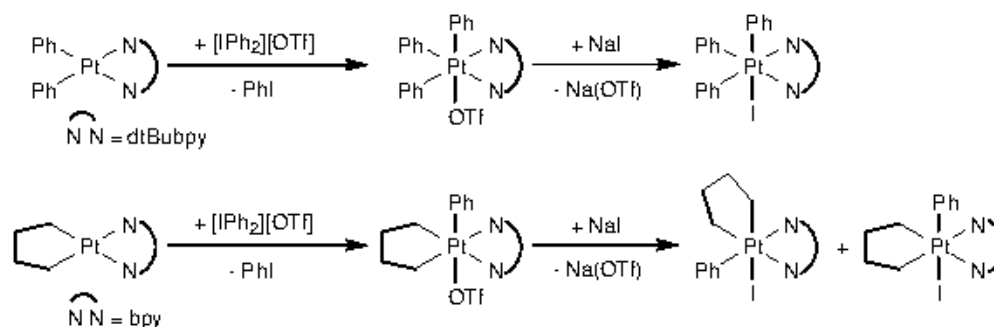
Se han descrito pocos ejemplos de síntesis de aril complejos de platino(IV) por adición oxidante de haluros de arilo a complejos de platino(II).^[125, 128, 130, 217-223] En todos ellos intervienen haluros de arilo con sustituyentes en *orto* capaces de coordinarse al metal para posteriormente dar una adición oxidante intramolecular (Esquema III. 3).



Esquema III. 3. Ejemplos de adición oxidante de haluros de arilo a complejos de platino(II).

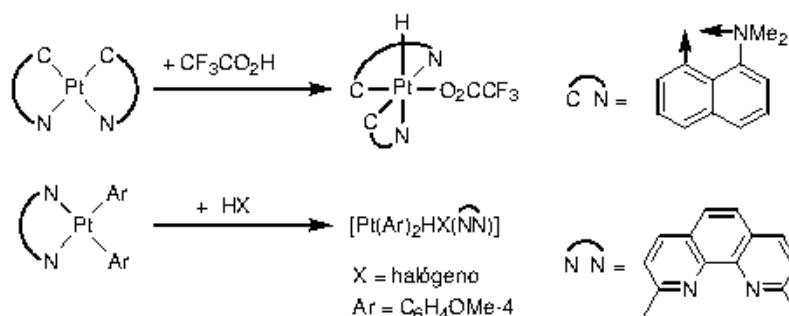
También se utilizan en la oxidación de complejos de platino(II) los compuestos de yodo(III) del tipo $[IAr_2]^+[X]^-$.^[224, 225] Estos reactivos oxidan al complejo de Pt(II), por

transferencia de los grupos Ar^+ y X^- , dando lugar a aril complejos de Pt(IV) (Esquema III. 4).



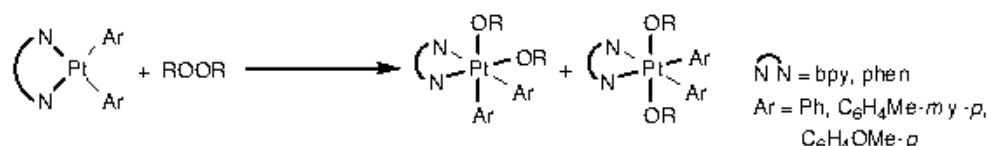
Esquema III. 4. Adición oxidante de Ar^+ y X^- a complejos de platino(II) utilizando $[\text{Ph}_2][\text{OTf}]$ como reactivo.

Aunque, normalmente, el tratamiento de complejos organometálicos de platino(II) con ácidos da lugar a la ruptura del enlace Pt-C, también se conocen ejemplos donde el ácido se adiciona oxidativamente para dar el complejo de platino(IV) (Esquema III. 5).^[146, 195] Estos complejos se consideran intermedios de la reacción de protonólisis, ya que normalmente son poco estables y se descomponen para dar los productos de dicha reacción.



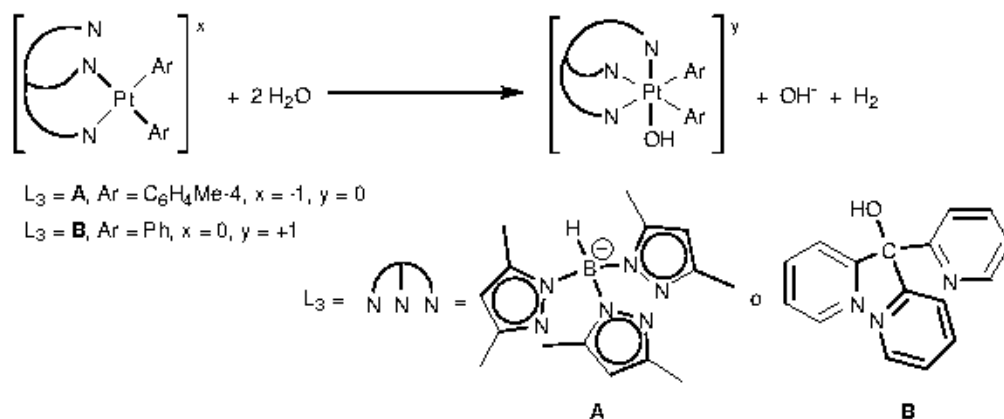
Esquema III. 5. Adición oxidante de ácidos a aril complejos de platino(II).

Los peróxidos también se adicionan oxidativamente a aril complejos de platino(II) (Esquema III. 6).^[226, 227] Se ha estudiado la cinética de la reacción llegando a la conclusión de que se trata de un mecanismo de adición concertado que lleva a la obtención del isómero de adición en *cis* como producto de control cinético, obteniéndose el producto de control termodinámico, con los fragmentos adicionados dispuestos en *trans*, por isomerización.



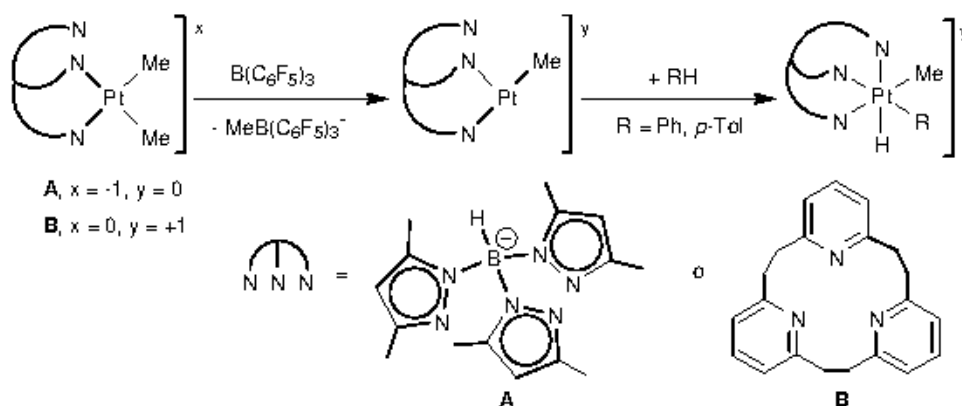
Esquema III. 6. Adición oxidante de peróxidos a complejos de platino(II).

Canty y sus colaboradores han descrito la oxidación de diaril complejos de platino(II) con ligandos tridentados del tipo $(\text{py})_3\text{COH}$ y $(\text{pz})_3\text{BH}$ por reacción con agua, para dar los correspondientes hidroxocomplejos de platino(IV)^[198, 228, 229] (Esquema III. 7).



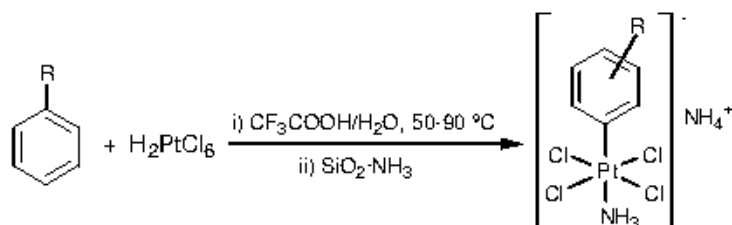
Esquema III. 7. Adición oxidante de agua a aril complejos de platino(II) auxiliada por ligandos tridentados dadores de nitrógeno.

La adición oxidante de enlaces C-H a complejos de platino(II) para dar los correspondientes aril hidruro complejos de platino(IV) se ha observado en el caso en el que el complejo tiene un ligando tridentado capaz de actuar como *fac* y se puede formar un sustrato muy reactivo de platino(II) tricoordinado, mediante la abstracción del anión metiluro, usando $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[146, 230] como se muestra en el Esquema III. 8.



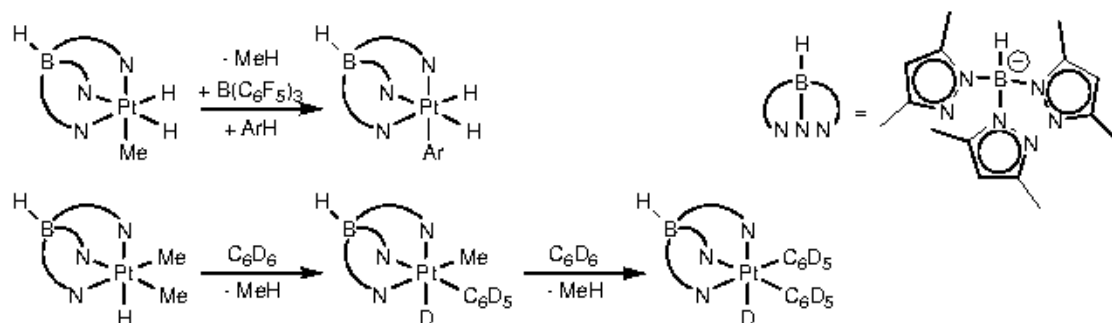
Esquema III. 8. Adición oxidante de benceno o tolueno a complejos de platino(II) auxiliada por ligandos tridentados dadores de nitrógeno.

Aparte de la adición oxidante a complejos de platino(II), otro método conocido de síntesis de aril complejos de platino(IV) es la metalación de arenos utilizando complejos de platino(IV) como precursores. Así, las reacciones térmicas o fotoquímicas de arenos con H_2PtCl_6 conduce a la formación de aril complejos estables de Pt(IV)^[231] (Esquema III. 9).



Esquema III. 9. Activación del enlace C-H de arenos utilizando como precursores complejos de platino(IV).

Algunos complejos de platino(IV) con ligandos tridentados enlazados en disposición *fac* como hidrurotris(3,5-metilpirazolil)borato, también reaccionan con arenos, para dar mono y diaril derivados de platino(IV)^[232, 233] (Esquema III. 10).



Esquema III. 10. Activación del enlace C-H de arenos en presencia de complejos de platino(IV).

Una búsqueda realizada en la base de datos cristalográfica de Cambridge revela que se conocen las estructuras cristalinas de 70 aril complejos de platino(IV), de las cuales, 46 corresponden a monoaril complejos, 24 a diaril, 1 a triaril y 3 a tetraaril complejos.^[234] En 56 de ellas existe más de un ligando dador de carbono y se ha observado que en todos los casos estos ligandos se sitúan en *cis*, excepto en 4 de los complejos. De esas cuatro estructuras cristalinas, tres corresponden a tetraaril complejos por lo que al menos dos de los arilos están forzados a situarse en *trans*. La cuarta estructura corresponde al complejo $[\text{Pt}(\text{Bz})(\text{Ph})(\text{dtBubpy})(\text{tBuNC})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]$, con los ligandos bencilo e isocianuro mutuamente en *trans*. En este complejo hay tres ligandos dadores de carbono y un ligando dador de estaño, todos ellos ligandos que ejercen una gran influencia *trans*. Por lo tanto, a la vista de la revisión estructural se podría concluir

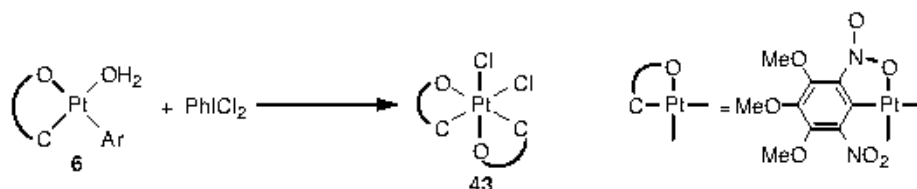
que, siempre que sea posible, los ligandos dadores de carbono evitarán situarse en *trans* en complejos de platino(IV).

A continuación se describe la preparación de aril complejos de platino(IV) a partir de nuestros aril complejos de platino(II) y su reactividad frente a diversos reactivos.

III.2. Resultados y discusión.

Reacciones de adición oxidante: preparación de los complejos de Pt(IV)

La reacción de una disolución de **6** en CHCl_3 con PhICl_2 , en proporción molar 1:1, conduce a la síntesis del complejo $[\text{Pt}(\chi^2\text{-Ar})_2\text{Cl}_2]$ (**43**) (Esquema III. 11). Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ indican que la reacción es regioselectiva, obteniéndose un solo isómero, y su estructura cristalina resuelta mediante difracción de rayos X revela que se trata de los dos enantiómeros del estereoisómero en el que los ligandos cloro, así como los grupos arilo se sitúan mutuamente en *cis* y, estos últimos, actúan como quelato (Figura V. 40). No se observan los productos de la adición oxidante de los cloros en *trans*, resultado de un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ postulado normalmente para este tipo de reacciones. Esto se podría deber a que la disposición de los cloros en *trans* (Figura III. 1) obligaría a situar ambos ligandos arilo quelato en un mismo plano, lo que, en el caso de situarse en *cis*, llevaría a una gran congestión estérica provocada por los dos grupos nitro no coordinados (Figura II. 2), y, si se disponen en *trans*, sería una situación poco favorecida debido a la gran influencia *trans* que ejercen los ligandos arilo.



Esquema III. 11. Síntesis de **43**.

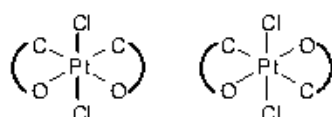
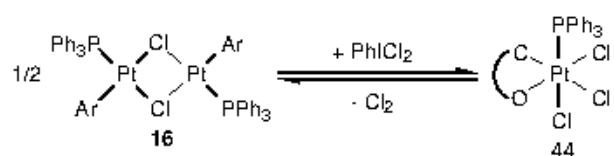


Figura III. 1. Posibles estructuras de los productos de la adición oxidante en *trans*.

Se realizaron varios intentos de adición oxidante de MeI a **6**, cambiando las condiciones de reacción,^{*} pero en todos los casos se obtuvieron mezclas de productos de adición que presentaban un comportamiento fluxional en disolución, que no se pudieron separar, ni identificar inequívocamente.[†]

También se ensayaron reacciones de adición oxidante con los monoarilderivados *trans*-[Pt(κ^1 -Ar)PPh₃(μ -Cl)]₂ (**16**) y [Pt(κ^2 -Ar)(μ -X)]₂ [X = Cl (**17**) y Br (**18**)]. Cuando a una suspensión de **16** en CH₂Cl₂ se le adiciona PhICl₂, se produce la adición oxidante regioselectiva de cloro para dar el complejo *fac*-[Pt(κ^2 -Ar)Cl₃(PPh₃)] (**44**) (Esquema III. 12). Este complejo es estable en estado sólido pero en disolución de CH₂Cl₂ se reduce lentamente por pérdida de cloro para dar el producto de partida.



Esquema III. 12. Preparación de **44**.

Los intentos de reacción de **16** con MeI, en diversas condiciones,[‡] fueron infructuosos, ya que se aisló el complejo de partida inalterado.

Se ensayaron reacciones de los complejos **17** y **18** con PhICl₂ y bromo, respectivamente, pero dieron lugar a mezclas de productos que no se pudieron separar ni caracterizar. Los espectros de RMN de ¹H de estas mezclas indican que el producto mayoritario, presenta tres señales en la zona de los metoxilos, patrón típico del arilo actuando como quelato, aunque no se dispone de suficientes datos como para asignar una estructura con seguridad.

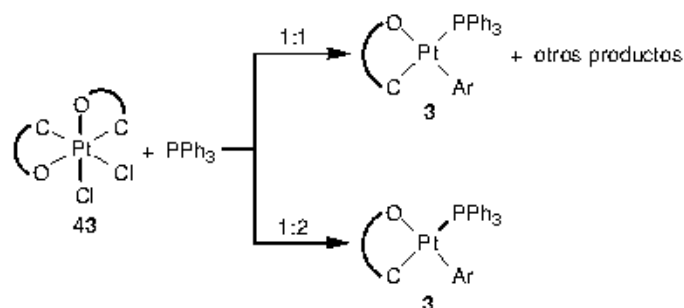
^{*} Condiciones de reacción: a) acetona, temperatura ambiente, tres días: se descompone obteniéndose ArH entre otros productos; b) CH₂Cl₂, temperatura ambiente, 1 día: prácticamente no tiene lugar reacción; c) CH₂Cl₂, 100 °C en tubo Carius, a distintos tiempos (1 h, 9 h, 20 h, 37 h, 72 h): mezclas de productos de adición cuya composición varía con el tiempo de reacción; d) tolueno, 100 °C en tubo Carius, 1 h y 8 h: mezclas de productos de adición con descomposición a platino metálico y ArH.

[†] Los análisis de estas mezclas se ajustan a la estequiometría [Pt(Ar)₂(Me)I] y sus espectros de RMN de ¹H muestran al menos dos señales asignables a los grupos metilo con satélites de platino, cuyo acoplamiento a dos enlaces Pt-CH₃ es del orden de 70 Hz, los valores publicados para ²J_{Pt(IV)-CH₃} *trans* a I.^[235] El número de señales asignables a los protones de los grupos OMe varía con la temperatura, aumentando considerablemente conforme baja. Se ha intentado medir el espectro de RMN de ¹³C (¹H) de algunas de las mezclas, pero después de más de 24 h de adquisición no es posible ver las ¹J_{Pt-Me}.

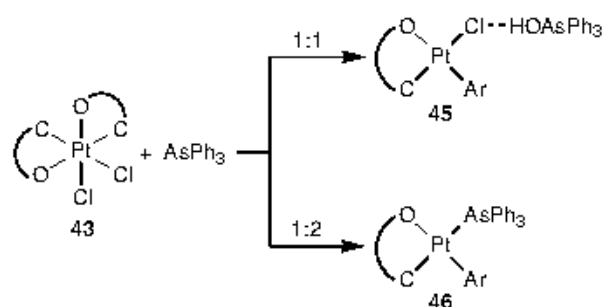
[‡] Condiciones de reacción: CH₂Cl₂, temperatura ambiente y 40 °C en tubo Carius, 2 días; CH₂Cl₂, 80 °C y 100 °C en tubo Carius, 8 h y 14 h, respectivamente.

Reactividad de los complejos de platino(IV)

Se estudió la reactividad de $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})_2\text{Cl}_2]$ (**43**) frente a PPh_3 , AsPh_3 y SbPh_3 . Por reacción con PPh_3 en proporción molar 1:1, se obtiene una mezcla de productos entre los que se identifica **3** (Esquema III. 13). Si la reacción se realiza en proporción molar 1:2, se aísla el complejo **3** analíticamente puro, con un rendimiento del 65% (Esquema III. 13), más bajo que si se sintetiza a partir de **2** (96%) (Esquema II. 32).

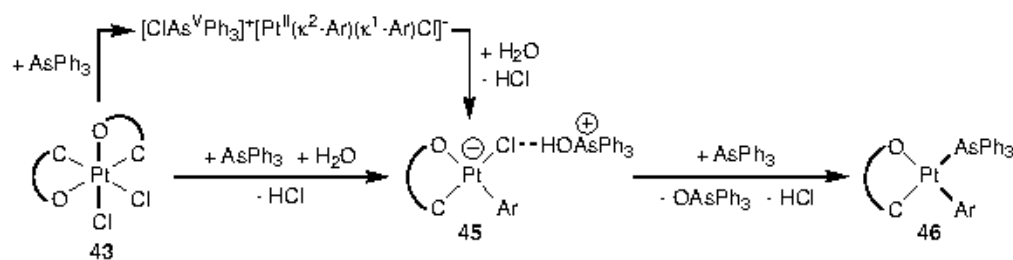
Esquema III. 13. Reactividad de **43** frente a PPh_3 .

La reacción de **43** con AsPh_3 en proporción molar 1:1, conduce al complejo de platino(II), $[\text{Ph}_3\text{AsOH}]_{\text{cis}}\text{-}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}]$ (**45**) (Esquema III. 14), y si se adiciona AsPh_3 en proporción molar 1:2, se forma el complejo $\text{cis-}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{AsPh}_3)]$ (**46**).

Esquema III. 14. Reactividad de **43** frente a AsPh_3 .

Posiblemente las reacciones con AsPh_3 transcurran de la forma que se ilustra en el Esquema III. 15. La adición de un mol de AsPh_3 provocaría la reducción del complejo de platino(IV) a platino(II) por abstracción del anión cloruro por parte de la trifenilarsina, con la consiguiente oxidación a catión arsonio, que a continuación se hidrolizaría, para dar el complejo **45**. La adición de otro mol de AsPh_3 produciría la sustitución del ligando cloro, para dar **46**. Por lo tanto, este no sería el mejor método de

obtención de **46**, ya que partiendo de **2** o de **6** se llegaría al producto en un solo paso y se evitaría la formación de OAsPh_3 , difícil de separar del producto final.

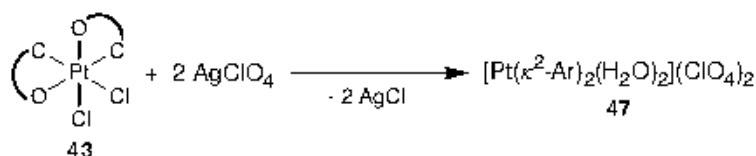


Esquema III. 15. Posibles etapas de la reacción de **43** con AsPh_3 .

Las reacciones con PPh_3 podrían seguir un camino similar y el complejo con el catión fosfonio, análogo a **45**, sería uno de los productos de la mezcla resultante de la reacción en proporción molar 1:1 (Esquema III. 13). En dicha reacción, el complejo **3** se podría formar, a pesar de estar en defecto la fosfina, debido a que la sustitución del cloruro por fosfina sería más rápida que la reacción de reducción.

Cuando se adiciona SbPh_3 a una disolución de **43** en CH_2Cl_2 , en proporción molar 1:1 se aísla el complejo de partida. Por lo tanto, SbPh_3 no es capaz de desplazar el oxígeno del ligando quelato, ni lo suficientemente reductora como para dar los complejos análogos a **3**, **45** ó **46**.

Con el fin de crear vacantes en la esfera de coordinación del platino, para facilitar la coordinación de los ligandos arilo como pincer, se llevó a cabo la reacción de **43** con AgClO_4 en proporción molar 1:2, pero el resultado fue la coordinación de dos moléculas de agua en las posiciones vacantes dejadas por los ligandos cloro para dar el complejo de platino(IV) $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**47**) como una mezcla de dos isómeros en proporción 1:4 (Esquema III. 16). De acuerdo con los espectros de RMN de ^1H realizados a distintas temperaturas y descartando los isómeros en que los arilos se sitúan en *trans*, se proponen para los isómeros las estructuras que se muestran en la Figura III. 2 [ver Capítulo V, apartado V.2, *Complejos de platino(IV)*]. Además, se observa que dichos isómeros se encuentran en equilibrio ya que, al bajar la temperatura, el espectro RMN de ^1H muestra que la mezcla de isómeros se transforma en uno sólo de ellos. Un posible mecanismo de interconversión entre los isómeros podría ser a través de la disociación del ligando agua, para dar un intermedio pirámide de base cuadrada que se isomerizaría a bpirámide trigonal y posterior coordinación del ligando agua (Figura III. 3).



Esquema III. 16. Síntesis de 47.

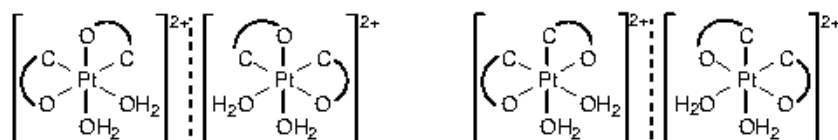


Figura III. 2. Posibles estereoisómeros del catión del complejo 47.

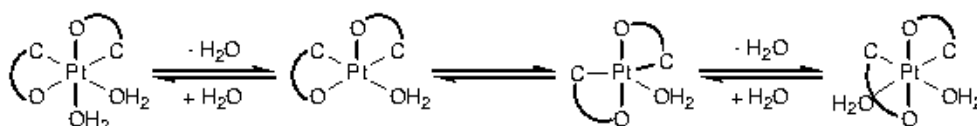


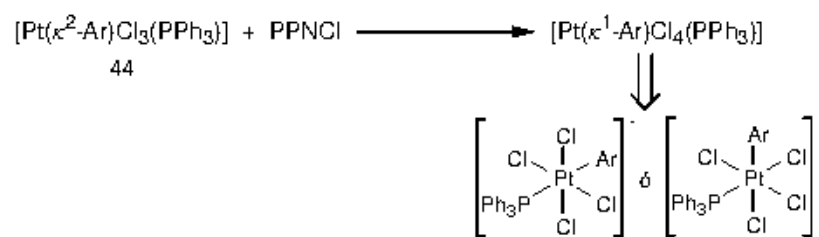
Figura III. 3. Posible mecanismo de isomerización.

También se intentó eliminar un cloro de la esfera de coordinación del platino en el complejo **44** mediante la adición de AgClO_4 , $\text{Tl}(\text{OTf})$ o $\text{Tl}(\text{acac})$, en proporción molar 1:1, pero cualquiera de estos reactivos acelera la descomposición de dicho complejo para dar **16**. La adición de *bpy* a suspensiones de **44** en CH_2Cl_2 , en proporciones molares 1:1, 2:1 o en gran exceso, no produce ninguna reacción, ni siquiera cuando se adiciona NaClO_4 , con el fin de facilitar la salida de los ligandos cloro.

Por adición de $(\text{PPN})\text{Cl}$ a una suspensión de **44** en CH_2Cl_2 se aísla un producto cuyo análisis está de acuerdo con la fórmula $\text{PPN}[\text{Pt}(\text{Ar})\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)]$ (Esquema III. 17). El espectro de RMN de ^1H [§] podría corresponder a una mezcla de los dos isómeros posibles de dicho complejo y su espectro IR también exhibe bandas asignables a las vibraciones de tensión Pt-Cl correspondientes a dichos isómeros. Sin embargo, en el espectro de RMN de fósforo^{**} se observan dos resonancias que tienen satélites de platino, con acoplamientos Pt-P prácticamente iguales y del orden de las $^1J_{\text{PtP}}$ *trans* a cloro,^[236-239] lo que no es consistente con la distinta naturaleza del ligando *trans* a PPh_3 de uno de los isómeros. Así, con los datos disponibles no se ha podido elucidar las estructuras de los componentes de dicha mezcla y tampoco ha sido posible su separación.

[§] RMN de ^1H (400.91 MHz, CDCl_3 , δ): 7.88-7.33 (m, 45 H, Ph), 3.87 (s, 3 H, OMe), 3.77 (s, 3 H, OMe), 3.76 (s, 6 H, OMe), 3.54 (s, 6 H, OMe).

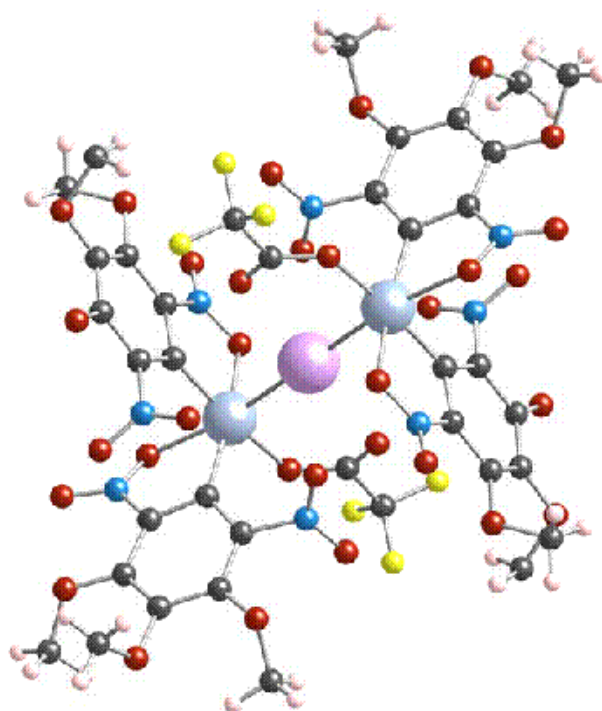
^{**} RMN de ^{31}P (162.29 MHz, CDCl_3 , δ): 21.26 (s, PPN), 2.52 (s, PPh_3 , $^1J_{\text{PtP}} = 2313$ Hz), 2.13 (s, PPh_3 , $^1J_{\text{PtP}} = 2310$ Hz).



Esquema III. 17

CAPÍTULO IV

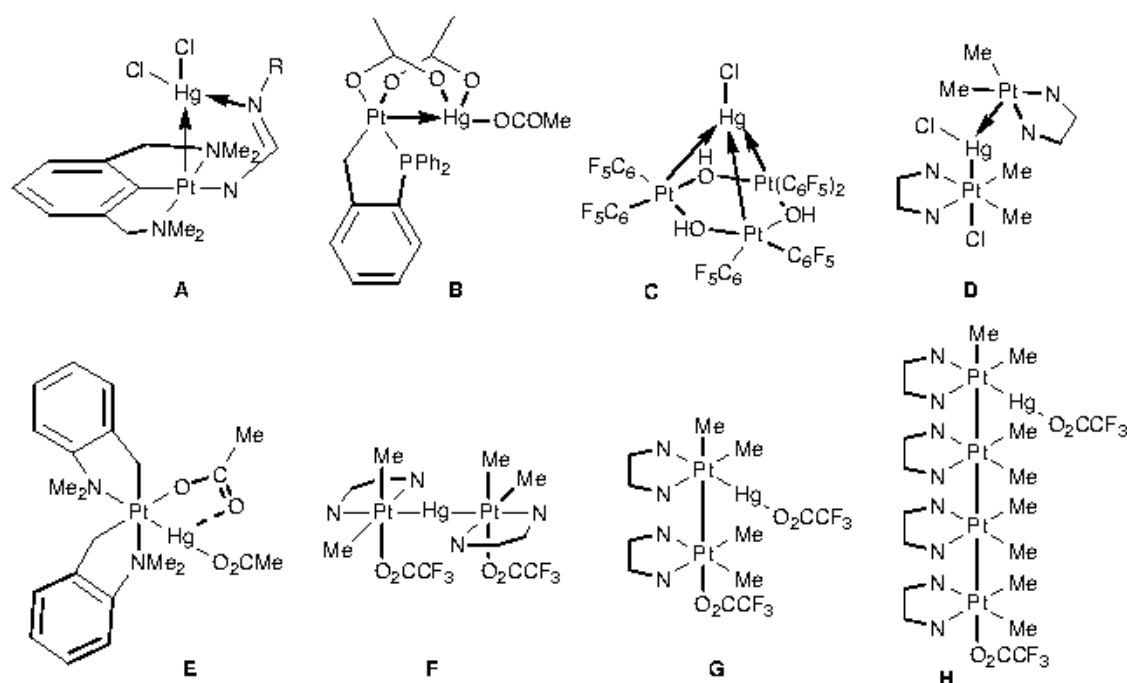
Reactividad frente a compuestos de mercurio: complejos con enlace Pt-Hg



IV. REACTIVIDAD FRENTE A COMPUESTOS DE MERCURIO: COMPLEJOS CON ENLACE PLATINO-MERCURIO.

IV.1. Introducción.

Existe un gran interés en el estudio de la química y propiedades de los complejos con enlace Pt-Metal.^[120, 240-254] Los complejos organometálicos de platino(II) ricos electrónicamente, reaccionan con sales de mercurio(II), HgX_2 (X = halogenuro, carboxilato o NO_3), para dar complejos que son el resultado de la interacción ácido-base de Lewis entre el platino y el mercurio $\text{Pt} \rightarrow \text{Hg}$ ^[241-245, 247, 249, 254-259] (A, B, C, Esquema IV. 1), o de la adición oxidante del enlace Hg-X a un complejo de Pt(II), obteniéndose así complejos con enlaces covalentes Pt-Hg^[240, 247-251, 253-255, 260-268] (E, F, G, H). Puddephatt y colaboradores han sintetizado los complejos asimétricos del tipo $[\text{PtMe}_2\text{X}(\text{HgX})(\text{dtBubpy})\{\text{PtMe}_2(\text{dtBubpy})\}]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, CF}_3\text{CO}_2$), en los que existen dos situaciones de enlace distintas para cada uno de los enlaces Pt-Hg: un enlace covalente y una interacción ácido-base de Lewis (D).^[269]



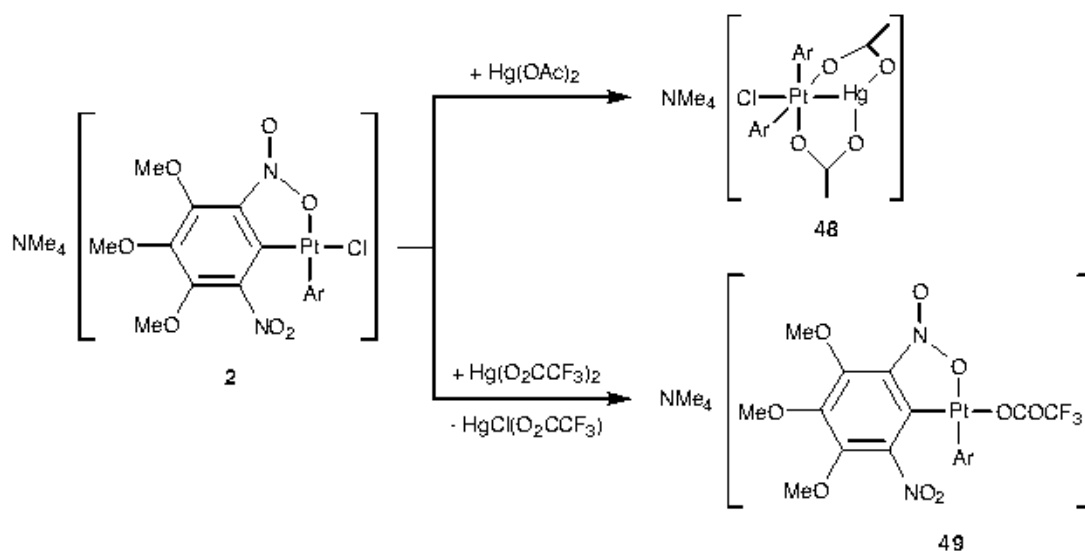
Esquema IV. 1. Ejemplos de complejos organometálicos de platino con enlace Pt-Hg.

Estos complejos son interesantes tanto por ser ejemplos de complejos heterometálicos con enlace metal-metal, como por ser considerados intermedios en

IV.2. Resultados y discusión.

Reacción de diaril complejos de platino(II) con carboxilatos de mercurio(II).

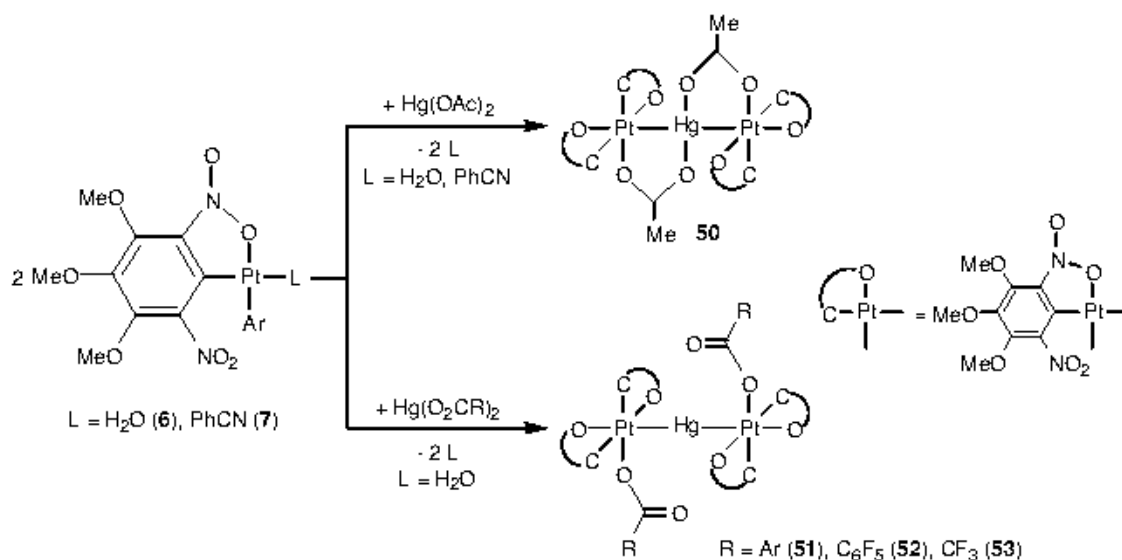
Para la síntesis de complejos con enlace Pt→Hg en los que el platino actúa como átomo dador, se pensó que los complejos aniónicos de platino serían los precursores más adecuados. Con este propósito se escogió el complejo **2**, y se le hizo reaccionar con $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CR})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3$), obteniéndose diferentes resultados. Así, mientras que la reacción con $[\text{Hg}(\text{OAc})_2]$, en proporción molar 1:1, conduce a la síntesis del complejo $\text{Me}_4\text{N}[\text{Hg}(\mu\text{-OAc})_2\{\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})_2\text{Cl}\}]$ (**48**) (Esquema IV. 4), con $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$ (1:1) se produce la sustitución del ligando cloro por carboxilato para dar $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$ (**49**) y $[\text{HgCl}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$. **2** también reacciona con $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CAr})_2]$ o $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_2]$ dando lugar, en el primer caso, al producto $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{O}_2\text{CAr})]$ que resulta de intercambiar Cl por ArCO_2 y que no se ha podido aislar analíticamente puro, y, en el segundo, a una mezcla compleja de productos que no se han podido identificar.

Esquema IV. 4. Reactividad de **2** frente a $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ y $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$.

Otra vía que se exploró fue la utilización de complejos de platino con ligandos lábiles. Cuando una mezcla de **6** y $[\text{Hg}(\text{OAc})_2]$, en proporción molar 2:1, se agita a temperatura ambiente en CH_2Cl_2 durante 1 hora, tiene lugar una reacción de adición oxidante para dar el complejo $[\text{Hg}(\mu\text{-OAc})_2\{\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})_2\}_2]$ (**50**), con buen rendimiento (88%) (Esquema IV. 5). **50** se puede obtener también por reacción de **7** y $[\text{Hg}(\text{OAc})_2]$ (2:1), pero se necesita recristalizar para obtener el complejo puro con un rendimiento

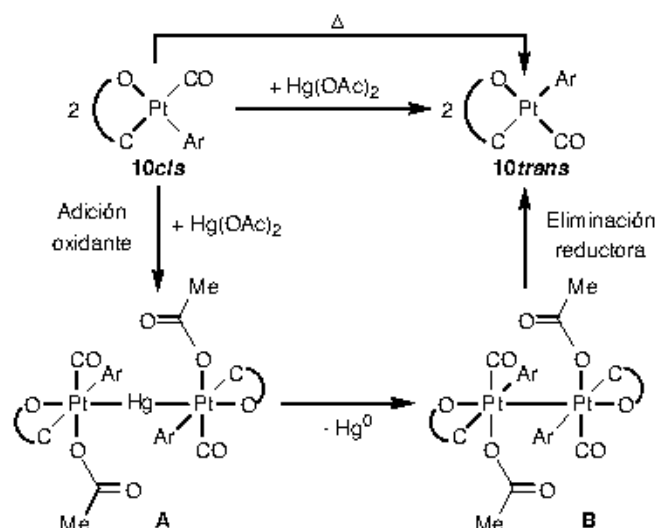
escaso (30%). Las reacciones de **6** con $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CR})_2]$ en proporción molar 2:1 ($\text{R} = \text{Ar}$, C_6F_5) o 1:1 ($\text{R} = \text{CF}_3$) llevan a la formación de complejos con enlace Pt-Hg del tipo $[\text{Hg}\{\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})_2(\text{O}_2\text{CR})\}_2]$ [$\text{R} = \text{Ar}$ (**51**), C_6F_5 (**52**), CF_3 (**53**)] (Esquema IV. 5). Si la reacción de **6** con $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$ se realiza en proporción molar 2:1 conduce a la formación de una mezcla compleja de productos que no pudimos identificar.

A temperatura ambiente, los complejos **50-53** son estables en estado sólido pero sus disoluciones en CH_2Cl_2 son sólo moderadamente estables, descomponiéndose lentamente. En acetona, se descomponen rápidamente para dar una mezcla compleja de productos.



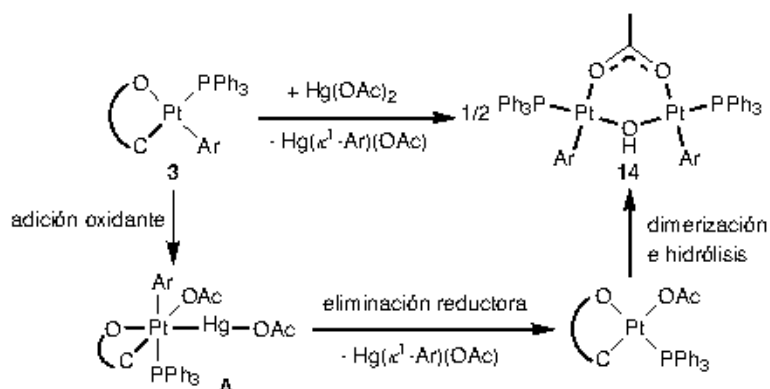
Esquema IV. 5. Síntesis de complejos que contienen el fragmento Pt-Hg-Pt.

La reacción de $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ con $\text{cis-}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{CO})]$ (**10cis**) en CH_2Cl_2 , en proporción molar 1:2, conduce a la isomerización del complejo de platino(II) obteniéndose **10trans**, y mercurio metálico (Esquema IV. 6). Como ya vimos en el Capítulo II, **10cis** también se isomeriza por calentamiento. La isomerización provocada por $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ podría transcurrir mediante un proceso de adición oxidante del compuesto de mercurio al complejo de platino(II) que conduciría a un intermedio del tipo A (Esquema IV. 6), seguido de la eliminación de mercurio metálico, que podría dar un intermedio tipo B, que sería inestable y evolucionaría con la formación de los productos resultado de la eliminación reductora de los ligandos acetato, obteniéndose **10trans**, que es el isómero termodinámicamente más estable. Aunque no se dispone de evidencias que respalden el mecanismo propuesto, se han descrito reacciones de oxidación de complejos de platino(II) por reacción con compuestos de mercurio(II), en las que se aíslan complejos de platino(III) o (IV).^[253, 271, 272]



Esquema IV. 6. Posible mecanismo de isomerización de **10cis** por tratamiento con $\text{Hg}(\text{OAc})_2$.

Por otra parte, cuando se hace reaccionar $\text{cis-}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{PPh}_3)]$ (**3**) con $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, se obtiene la mezcla de los productos $\text{cis-}\{[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{PPh}_3)]_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})\}$ (**14**) y $[\text{HgAr}(\text{OAc})]$, como se describió en el Capítulo II, apartado II.2.2, Esquema II. 45. La transmetalación es el camino que suelen seguir los complejos de platino con ligandos blandos tales como las fosfinas, cuando reaccionan con sales de mercurio como agente electrófilo.^[249, 251, 252, 270] La reacción podría transcurrir a través de un complejo intermedio con enlace Pt-Hg, aunque dicho intermedio no se ha podido aislar. Con menores tiempos de reacción, los únicos productos que se detectan por RMN de ^1H y ^{31}P son **3**, **14** y $[\text{HgAr}(\text{OAc})]$. Se podría tratar de un mecanismo de adición oxidante-eliminación reductora, donde la etapa determinante de la velocidad fuera la adición oxidante (Esquema IV. 7). De esta forma, el intermedio (A) no sería aislable ya que evolucionaría rápidamente para dar los productos resultantes de la reacción de transmetalación de un ligando arilo a mercurio.

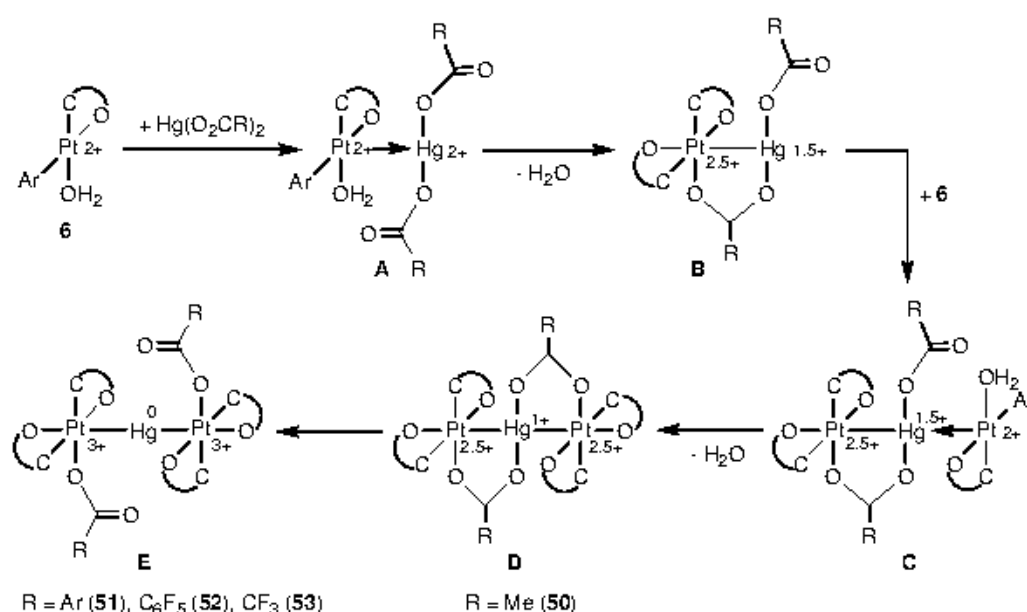


Esquema IV. 7. Posible mecanismo de transmetalación de un ligando arilo desde el complejo de platino a la sal de mercurio.

Por tanto, dependiendo de la naturaleza de los reactivos utilizados, las reacciones de los carboxilatos de mercurio(II) con diaril complejos de platino(II) pueden llevar a la formación de enlaces Pt-Hg, el intercambio de ligandos entre los centros metálicos, la transmetalación del grupo arilo desde platino a mercurio y la isomerización del complejo de platino.

Mecanismo propuesto para la reacción de adición oxidante de carboxilatos de mercurio a diaril complejos de platino(II).

El mecanismo de adición concertada se ha propuesto con anterioridad para la adición oxidante *cis* de sales de mercurio(II) a complejos de platino(II).^[247, 249, 250, 253] Partiendo del complejo **6**, sugerimos el camino de reacción que se muestra en el Esquema IV. 8.



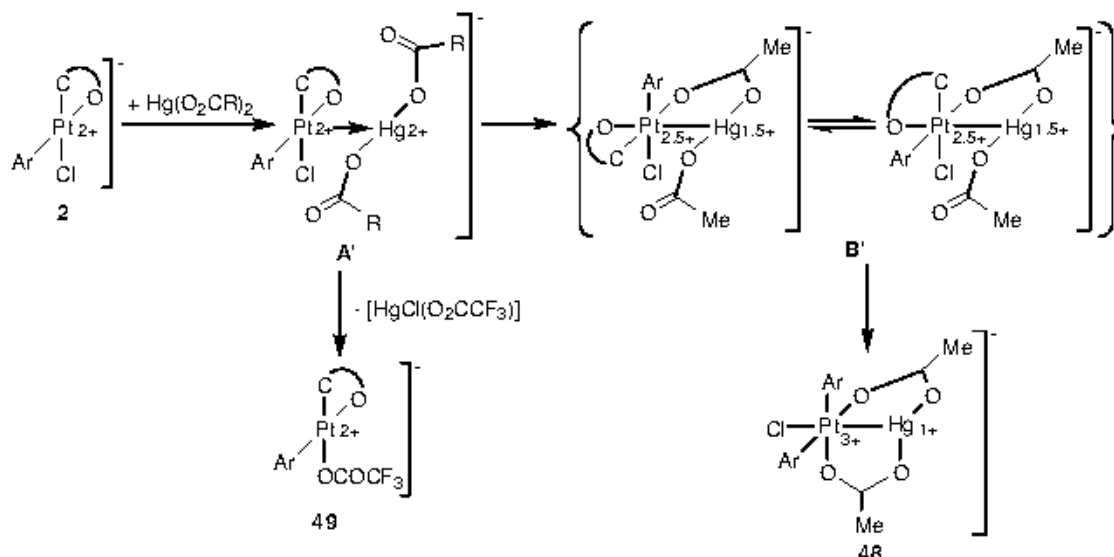
Esquema IV. 8. Mecanismo propuesto para la reacción de **6** con Hg(O₂CR)₂.

El primer paso implica la formación de un enlace Pt→Hg entre el orbital lleno d_{z²} del átomo de platino y un orbital vacío del átomo de mercurio (A), con lo que el platino se encontraría en un entorno de pirámide de base cuadrada y ambos metales tendrían un estado de oxidación formal de 2. Complejos de este tipo con enlace dador-aceptor Pt→Hg se han aislado o postulado como intermedios en la formación de compuestos con enlace Pt-Hg.^[242-245, 249, 254-257] El desplazamiento del ligando agua por el ligando carboxilato establece un puente entre platino y mercurio conduciendo al intermedio B, que tiene un enlace covalente Pt-Hg. Al tener el platino un estado de

oxidación formal de 2.5,^{*} cambia su geometría de pirámide de base cuadrada a octaédrica, con el consiguiente cambio de la coordinación del ligando κ^1 -Ar a κ^2 -Ar. En este intermedio, el átomo de mercurio es todavía suficientemente electrófilo como para formar un nuevo enlace dador-aceptor Pt→Hg con un segundo equivalente de **6** para formar **C**. Se han aislado recientemente algunos complejos del tipo **C**, que se describen como ejemplos de adiciones oxidantes “detenidas”.^[254, 269] El intermedio **D** resulta después de una nueva secuencia de sustitución del ligando aqua por el ligando carboxilato puente, y cambio de la coordinación de los ligandos κ^1 -Ar a κ^2 -Ar. El complejo **50** es un ejemplo de este intermedio. El último paso es la transferencia de los ligandos carboxilato al platino para dar **E**. Los complejos **51-53** son ejemplos del intermedio **E**. Esta transferencia se debe a la baja carga del átomo de mercurio en el intermedio **D** y al escaso carácter nucleófilo de los ligandos carboxilato cuando R = Ar, C₆F₅, CF₃. La obtención del intermedio **D** (**50**) se podría explicar como resultado del mayor carácter nucleófilo del ligando acetato. Los contactos intramoleculares débiles Hg---OC(O)R en **51** y **53** (Ver Capítulo V, apartado V.1, Figuras V. 44 y V. 45, respectivamente) sugieren una situación intermedia entre **D** y **E** para estos complejos en estado sólido.

Un mecanismo similar se podría proponer para la reacción entre el complejo aniónico **2** con [Hg(OAc)₂] (Esquema IV. 9). Cabría esperar también en este caso, la formación de un enlace dador-aceptor Pt→Hg que daría lugar al intermedio **A'**. El segundo paso sería la formación de un puente acetato entre los átomos de platino y mercurio con el consiguiente cambio de geometría del átomo de platino para dar **B'**. Cuando se emplea trifluoroacetato de mercurio, el puente no está favorecido debido a la menor nucleofilia del carboxilato y ocurre la sustitución del ligando cloro por trifluoroacetato para dar **49**. Por último, el intermedio **B'** puede evolucionar al complejo **48**, tras la formación de un segundo puente de carboxilato, por sustitución del ligando cloro, que se reordenaría *trans* a Hg.

* El estado de oxidación formal de Pt y Hg en los complejos heteronucleares se calcula con la ecuación: $EOF_M = -[\sum q_i + (1/2)\sum q_b] - |n|$, donde q_i son las cargas de los ligandos enlazados sólo a M, q_b , las cargas de los ligandos que hacen de puente entre M y otro centro metálico, y n la carga del complejo.



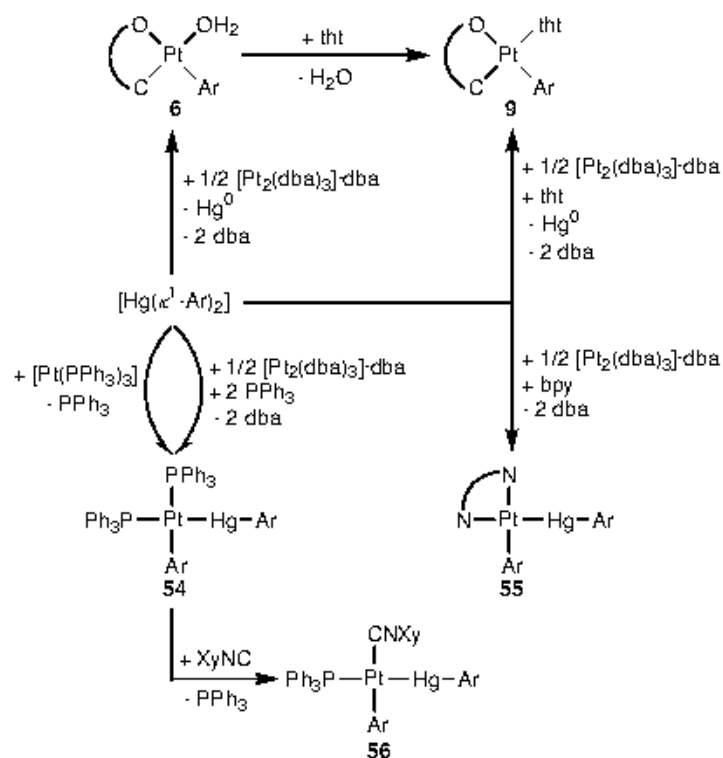
Esquema IV. 9. Mecanismo propuesto para la reacción de **2** con $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CR})_2$.

Reacciones de $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ con complejos de platino(0).

También se ha llevado a cabo la síntesis de complejos con enlace Pt-Hg por adición oxidante de organomercuriales a complejos de platino(0).^[10, 265, 266, 274-276] En algunos casos, los complejos con enlace Pt-Hg resultantes se descomponen para dar los correspondientes complejos organometálicos de platino.^[10, 273] Dependiendo de las condiciones de reacción, hemos encontrado ambos comportamientos en las reacciones de $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ con complejos de platino(0). Así, cuando una mezcla de $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$, $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{dba}$ y tht en proporción molar 1:1:8 se agita a temperatura ambiente en tolueno durante 20 horas, tiene lugar una reacción de transmetalación redox para dar $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{tht})]$ (**9**), es decir, el mismo complejo que se obtiene por reacción de **6** con tht (Esquema IV. 10). De la misma forma, cuando se refluxe durante 1 hora una disolución de $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ y $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{dba}$ en tolueno, se obtiene **6**. Sin embargo, la misma reacción a temperatura ambiente y en presencia de PPh_3 , en proporción molar 1:1:2, tiene lugar para dar el derivado con enlace Pt-Hg, *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\{\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**54**), como un sólido estable a temperatura ambiente, con un rendimiento moderado (61%). **54** también se obtiene con buen rendimiento (90%) por reacción de $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ con $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$, que es el método general de preparación de los complejos análogos, del tipo $[\text{Pt}(\text{R})(\text{HgR})(\text{PPh}_3)_2]$.^[274-276] Por reacción de $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ con $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{dba}$ en presencia de bpy, en proporción molar 1:1.3:1.6 se obtiene el complejo $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\{\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})\}(\text{bpy})]$ (**55**) y por reacción de **54** con XyNC (1:1) se obtiene *SP-4-2*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\{\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})\}(\text{XyNC})(\text{PPh}_3)]$ (**56**). De esta forma, se consigue sintetizar complejos con enlace Pt-Hg y con otros ligandos neutros diferentes de PPh_3 , a

los que estaban limitados este tipo de complejos. Si se adiciona un exceso de $XyNC$, se forma una mezcla de productos que no se ha podido identificar.

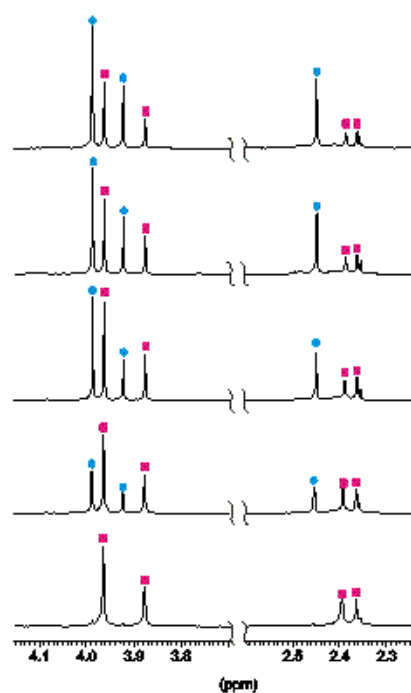
54-56 son estables en estado sólido a temperatura ambiente, pero en disolución de $CDCl_3$ se descomponen lentamente con pérdida de mercurio metálico.



Esquema IV. 10. Síntesis de complejos con enlace Pt-Hg: adición oxidante del mercurial a complejos de platino(0).

CAPÍTULO V

Caracterización de los *orto*-dinitroaril complejos de platino



V. CARACTERIZACIÓN DE LOS ORTO-DINITROARIL COMPLEJOS DE PLATINO.

Los complejos preparados se han caracterizado mediante análisis elemental, espectroscopia infrarroja (IR) y de resonancia magnética nuclear (RMN) y, en algunos casos, por estudios de difracción de rayos X sobre monocristal. A los complejos iónicos también se les ha medido la conductividad molar.

A continuación se pasará a comentar lo más destacado de la determinación estructural de los complejos preparados. Los datos de cada complejo se encuentran recogidos en la parte experimental (Capítulo VI).

V.1. Cristalografía de rayos X sobre monocristal.

Todas las estructuras cristalinas que se describen a continuación se han determinado mediante difracción de rayos X sobre monocristal, por el Prof. Dr. Peter G. Jones (*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Alemania*). Para su discusión se clasifican en tres apartados según se trate de complejos de platino(II), (IV) o contengan enlaces Pt-Hg. En un último apartado se discuten los datos estructurales de los grupos nitroarilo de todas las estructuras cristalinas.

Complejos de platino(II)

La mayor parte de los complejos cuyas estructuras se han determinado por difracción de rayos X (26) corresponde a orto-dinitroaril complejos de platino(II). Todas estas estructuras se puede agrupar dentro de ocho tipos distintos: *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L], *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)X], *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L], *cis*-[Pt(κ^1 -Ar)₂LL³], *trans*-[Pt(κ^1 -Ar)₂LL³], [Pt₂(κ^1 -Ar)₂(μ -X)(μ -Y)L₂], [Pt(κ^2 -Ar)XY] y [Pt(κ^1 -Ar)XYZ]. A continuación se discutirá cada uno de ellos por separado, aunque la comparación de distancias de enlace que lleve a conclusiones sobre la influencias *trans* de los ligandos se llevará a cabo en conjunto, en el último apartado.

Complejos del tipo cis-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L] y *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)X]. Se han determinado las estructuras cristalinas de los complejos 1 (Figura V. 1), 3 (Figura V. 2),

6·Et₂O (Figura V. 3), 6·CH₂Cl₂ (Figura V. 4), 8 (Figura V. 5), 10*cis* (a y b) (Figura V. 6), 45 (Figura V. 7), 46 (Figura V. 8) y 49 (Figura V. 9).

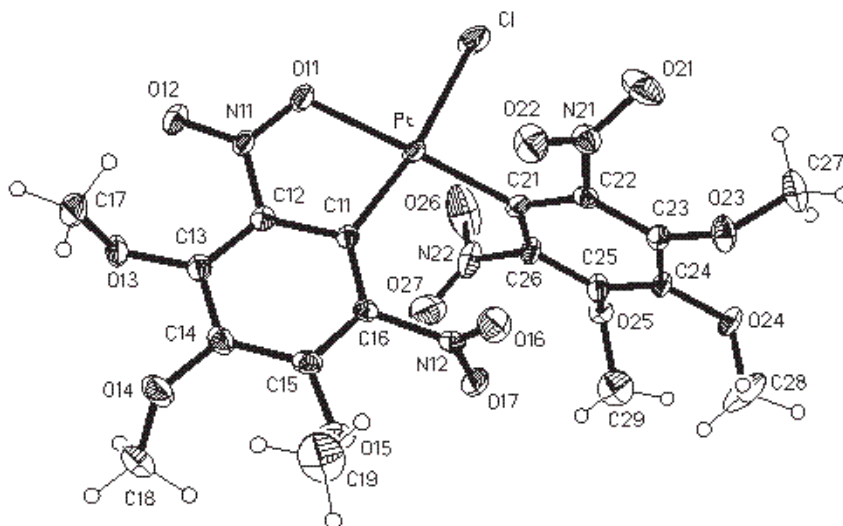


Figura V. 1. Representación de la estructura cristalina del anión de 1 (elipsoides del 30% de probabilidad).

Tabla V. 1. Selección de datos cristalográficos de 1.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	1.978(5)	C(11)-Pt-C(21)	99.92(19)
Pt-C(21)	1.985(4)	C(11)-Pt-O(11)	80.10(17)
Pt-O(11)	2.088(3)	C(21)-Pt-Cl	89.16(14)
Pt-Cl	2.3367(16)	O(11)-Pt-Cl	91.20(11)
		C(21)-Pt-O(11)	175.13(17)
		C(11)-Pt-Cl	170.06(14)

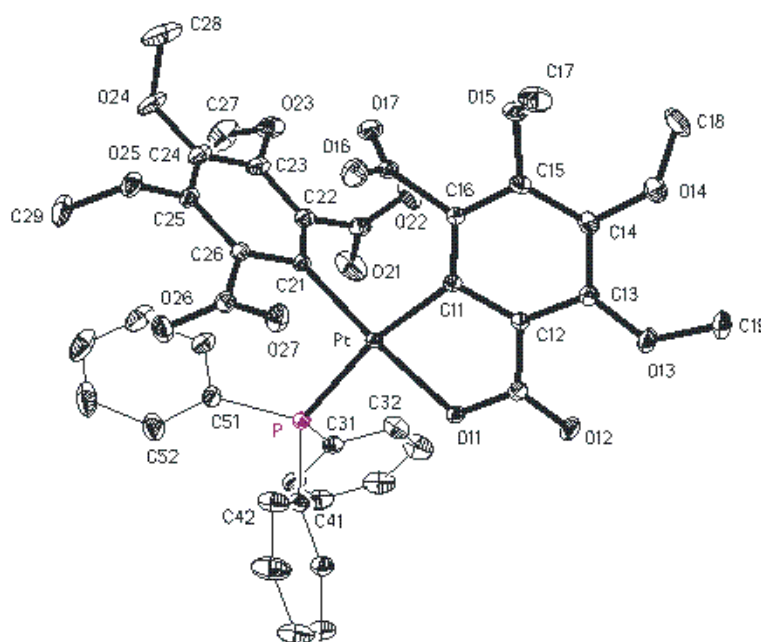
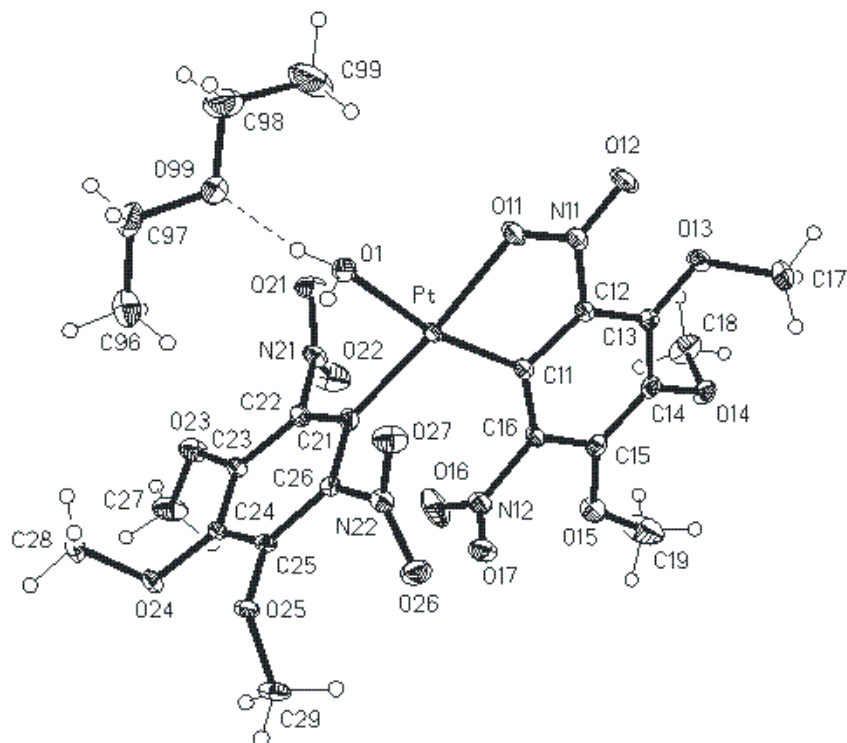


Figura V. 2. Representación de la estructura cristalina del complejo 3 (elipsoides del 30% de probabilidad).

Tabla V. 2. Selección de datos cristalográficos de **3**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	2.045(2)	C(11)-Pt-C(21)	98.83(8)
Pt-C(21)	1.997(2)	C(11)-Pt-O(11)	79.18(7)
Pt-O(11)	2.0789(14)	C(21)-Pt-P	92.20(6)
Pt-P	2.3074(6)	O(11)-Pt-P	90.12(4)
		C(21)-Pt-O(11)	174.02(7)
		C(11)-Pt-P	168.61(6)

**Figura V. 3.** Representación de la estructura cristalina del complejo **6·Et₂O** (elipsoides del 30% de probabilidad).**Tabla V. 3.** Selección de datos cristalográficos de **6·Et₂O**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	1.966(4)	C(11)-Pt-C(21)	102.94(17)
Pt-C(21)	1.988(4)	C(11)-Pt-O(11)	80.43(15)
Pt-O(11)	2.067(3)	C(21)-Pt-O(1)	88.15(15)
Pt-O(1)	2.112(3)	O(11)-Pt-O(1)	88.44(13)
		C(21)-Pt-O(11)	175.25(14)
		C(11)-Pt-O(1)	168.86(15)

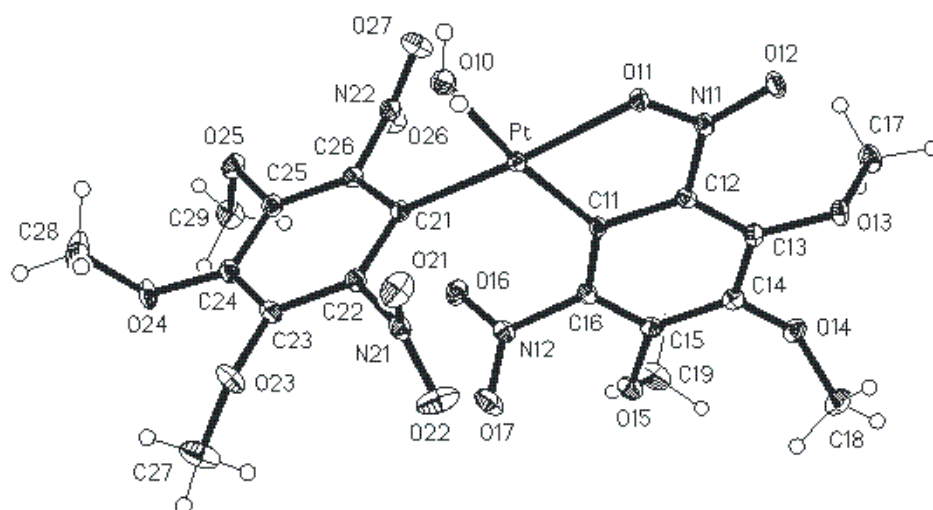


Figura V. 4. Representación de la estructura cristalina del complejo **6**·CH₂Cl₂ (elipsoides del 30% de probabilidad). La molécula de CH₂Cl₂ del disolvente se ha omitido para mayor claridad.

Tabla V. 4. Selección de datos cristalográficos de **6**·CH₂Cl₂.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	1.969(3)	C(11)-Pt-C(21)	102.30(11)
Pt-C(21)	1.986(3)	C(11)-Pt-O(11)	80.89(9)
Pt-O(11)	2.0737(19)	C(21)-Pt-O(10)	87.18(10)
Pt-O(10)	2.147(2)	O(11)-Pt-O(10)	89.84(8)
		C(21)-Pt-O(11)	175.89(9)
		C(11)-Pt-O(10)	169.64(10)

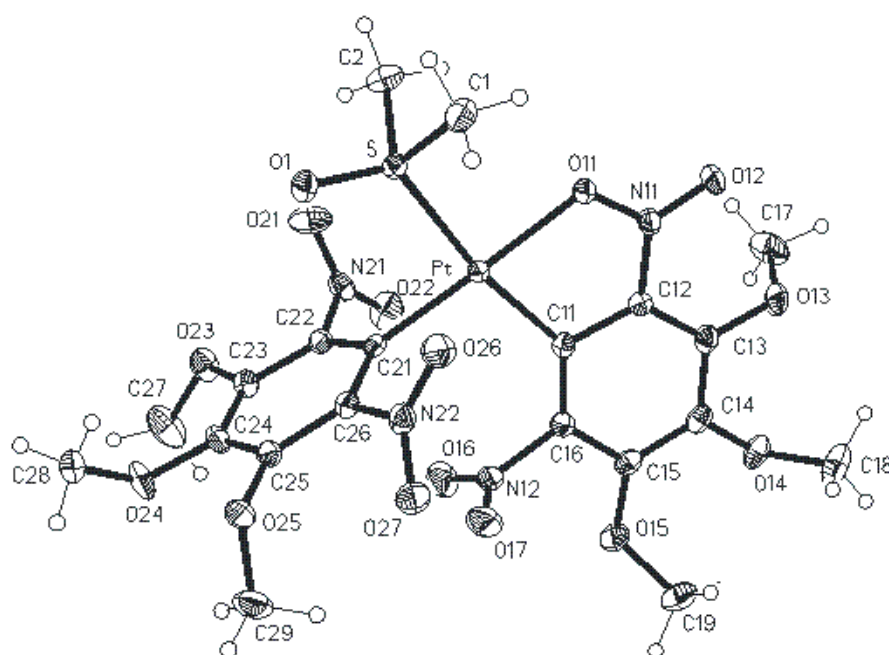
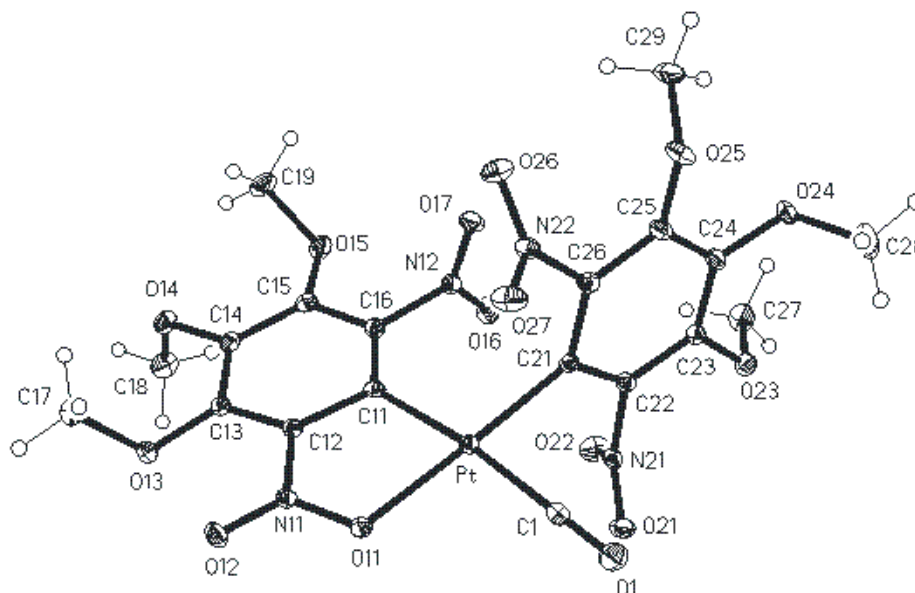


Figura V. 5. Representación de la estructura cristalina del complejo **8** (elipsoides del 50% de probabilidad).

Tabla V. 5. Selección de datos cristalográficos de **8**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	2.032(3)	C(11)-Pt-C(21)	101.61(10)
Pt-C(21)	1.999(2)	C(11)-Pt-O(11)	79.74(9)
Pt-O(11)	2.0770(18)	C(21)-Pt-S	87.96(7)
Pt-S	2.2930(6)	O(11)-Pt-S	90.70(5)
		C(21)-Pt-O(11)	178.57(8)
		C(11)-Pt-S	170.44(7)

**Figura V. 6.** Representación de la estructura cristalina del complejo **10cis** (elipsoides del 30% de probabilidad).**Tabla V. 6.** Selección de datos cristalográficos de: a) **10cis**·CH₂Cl₂, b) **10cis**·1/2 *n*-hexano.

	Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)		
	a	b	a	b	
Pt-C(11)	2.033(3)	2.0397(18)	C(11)-Pt-C(21)	100.32(12)	99.52(7)
Pt-C(21)	2.009(3)	2.0069(18)	C(11)-Pt-O(11)	79.74(10)	79.68(6)
Pt-O(11)	2.079(2)	2.0747(13)	C(21)-Pt-C(1)	85.66(13)	85.42(8)
Pt-C(1)	1.937(3)	1.939(2)	O(11)-Pt-C(1)	94.43(11)	95.47(7)
			C(21)-Pt-O(11)	177.35(10)	176.36(6)
			C(11)-Pt-C(1)	173.33(12)	174.82(7)
			O(1)-C(1)-Pt	178.0(3)	175.95(19)

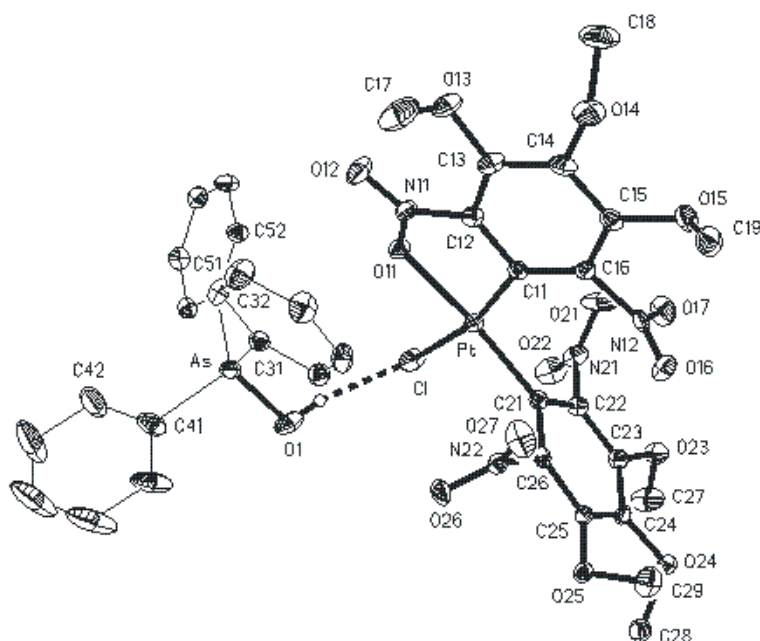


Figura V. 7. Representación de la estructura cristalina del complejo **45** (elipsoides del 30% de probabilidad).

Tabla V. 7. Selección de datos cristalográficos de **45**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	1.994(4)	C(11)-Pt-C(21)	101.53(17)
Pt-C(21)	1.991(3)	C(11)-Pt-O(11)	80.56(13)
Pt-O(11)	2.080(3)	C(21)-Pt-Cl	90.63(13)
Pt-Cl	2.3513(10)	O(11)-Pt-Cl	87.52(8)
		C(21)-Pt-O(11)	174.62(13)
		C(11)-Pt-Cl	167.65(11)

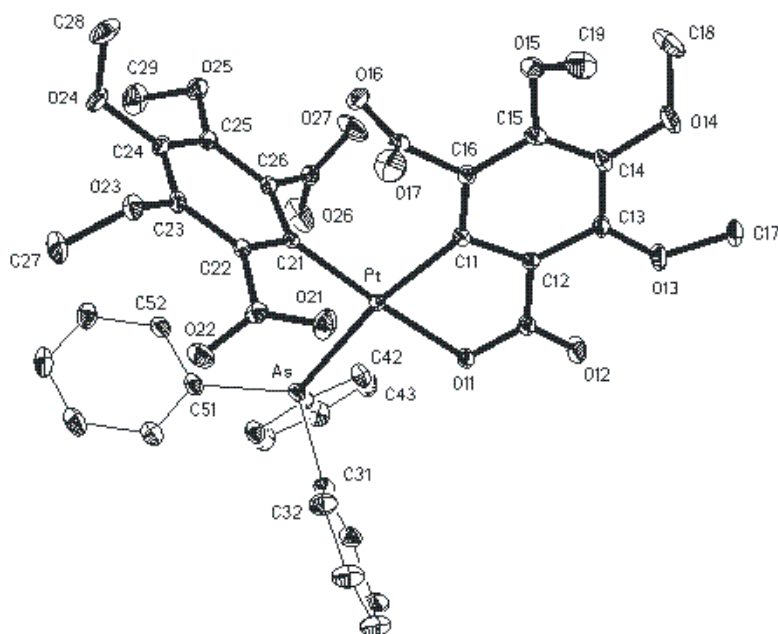
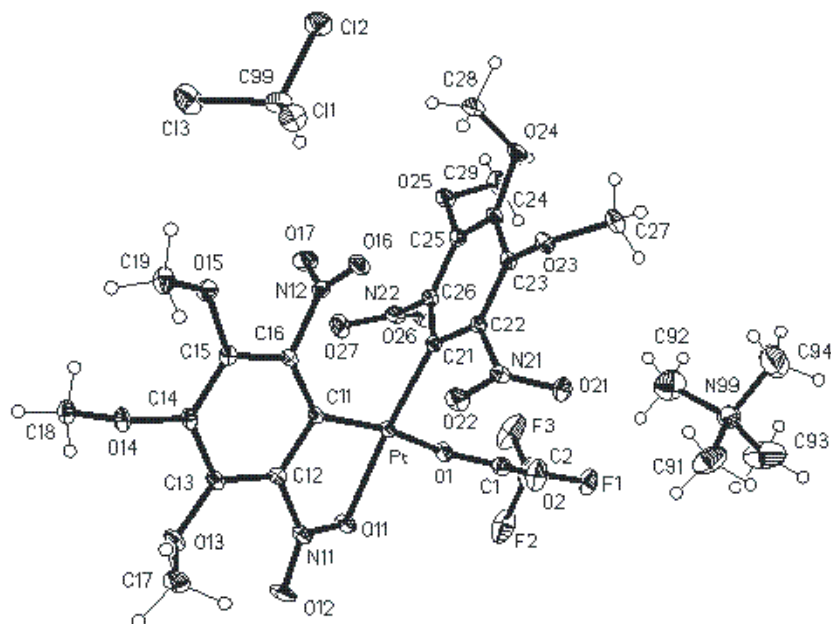


Figura V. 8. Representación de la estructura cristalina del complejo **46** (elipsoides del 30% de probabilidad).

Tabla V. 8. Selección de datos cristalográficos de **46**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	2.029(2)	C(11)-Pt-C(21)	99.58(8)
Pt-C(21)	1.990(2)	C(11)-Pt-O(11)	79.31(7)
Pt-O(11)	2.0780(15)	C(21)-Pt-As	90.00(6)
Pt-As	2.4154(3)	O(11)-Pt-As	91.36(4)
		C(21)-Pt-O(11)	174.31(7)
		C(11)-Pt-As	170.18(6)

**Figura V. 9.** Representación de la estructura cristalina del complejo **49-CHCl₃** (elipsoides del 30% de probabilidad).**Tabla V. 9.** Selección de datos cristalográficos de **49-CHCl₃**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	1.973(2)	C(11)-Pt-C(21)	100.02(8)
Pt-C(21)	1.983(2)	C(11)-Pt-O(11)	80.52(7)
Pt-O(11)	2.0843(15)	C(21)-Pt-O(1)	88.82(7)
Pt-O(1)	2.0774(16)	O(11)-Pt-O(1)	91.37(6)
		C(21)-Pt-O(11)	174.15(7)
		C(11)-Pt-O(1)	168.91(7)

En todas las estructuras, el átomo de platino se encuentra en un entorno plano-cuadrado ligeramente distorsionado, donde el ligando κ^2 -Ar se sitúa en el plano de coordinación y κ^1 -Ar, en un plano aproximadamente perpendicular al de coordinación. Los ángulos C(κ^2 -Ar)-Pt-C(κ^1 -Ar) son significativamente mayores de 90° [98.83(8)-102.94(17)°, ver tablas V. 1-V. 9], probablemente debido a la repulsión entre el grupo nitro no coordinado del ligando κ^2 -Ar y el anillo κ^1 -Ar. Asociado a esto también se encuentra el estrecho bocado del ligando quelato; los ángulos C(κ^2 -Ar)-Pt-O son significativamente menores de 90° [79.18(7)°-80.89(9)°].

Las distancias de enlace Pt-C(κ^1 -Ar), así como las Pt-O(NO), son muy parecidas, [1.983(2)-2.009(3) y 2.088(3)-2.067(3) Å, respectivamente] como cabía esperar dado que, en todos los complejos, el grupo nitro coordinado y el arilo monocoordinado se disponen siempre en *trans*. Sin embargo, las distancias Pt-C(κ^2 -Ar) tienen una mayor variación [2.045(2)-1.966(4) Å], sin duda como consecuencia de los distintos ligandos que se sitúan en *trans* a dicho enlace (ver apartado de influencia *trans*).

A pesar de que los compuestos iónicos **1** y **45**, (Figuras V. 1 y V. 7, respectivamente), solamente se diferencian en el catión, la distancia Pt-Cl en el complejo **45** es significativamente mayor que en el complejo **1**. Sin duda, esto se debe a la interacción por puente de hidrógeno existente entre el catión HOAsPh₃ y el ligando cloro del complejo **45**, que debilita su enlace con el platino.

En los complejos **6**·Et₂O y **6**·CH₂Cl₂, el ligando agua se encuentra enlazado *trans* al átomo de carbono del ligando κ^2 -Ar [C(11)]. Una búsqueda en la base de datos cristalográfica de Cambridge revela que existen 23 estructuras cristalinas de agua complejos organometálicos de platino. Todos ellos son monoaqua complejos, y en la mayoría, la molécula de agua se dispone *trans* a un átomo de carbono. Recientemente se ha publicado una revisión sobre aqua complejos de paladio en la que se pone de manifiesto esta misma tendencia.^[278] Las distancias de enlace y ángulos para los complejos **6**·Et₂O y **6**·CH₂Cl₂ son similares, excepto la distancia Pt-OH₂, que es significativamente más larga en **6**·CH₂Cl₂ [2.147(2) Å] que en **6**·Et₂O [2.112(3) Å], posiblemente como consecuencia de los diferentes enlaces por puente de hidrógeno que establece el agua en cada complejo. En **6**·Et₂O, la molécula de agua forma un enlace corto por puente de hidrógeno^[279] con el oxígeno de la molécula de éter dietílico [H(02)···O(99) 1.79(4) Å, O(1)···O(99) 2.663(5) Å, O(1)-H(02)···O(99) 168(5)°] y un enlace más largo por puente de hidrógeno^[279] con *m*-O(25)-Me del ligando κ^1 -Ar de una molécula diferente [H(01)···O(25) 2.06(4) Å, O(1)···O(25) 2.830(4) Å, O(1)-H(01)···O(25) 146(5)°; operador de simetría aceptor (-x+2, -y+2, -z+2)], formando así parejas relacionadas mediante un centro de inversión (Figura V. 10).

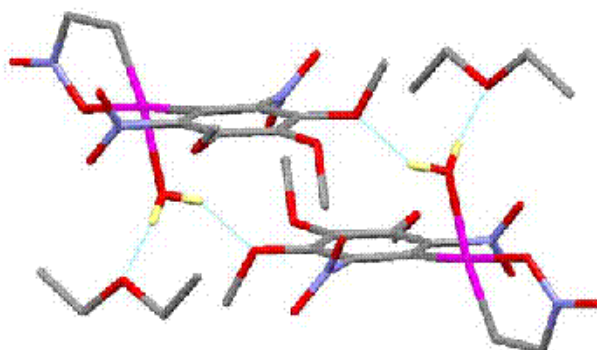


Figura V. 10. Representación del empaquetamiento del complejo **6**·Et₂O. Se ha omitido parte del ligando arilo quelato y los hidrógenos, excepto los del agua.

En $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, cada molécula de agua establece puentes de hidrógeno con otras dos moléculas, a través de los átomos de oxígeno de los grupos *m*-OMe del ligando κ^2 -Ar (Figura V. 11). Los parámetros de los enlaces por puente de hidrógeno para O(1)-H(01)···O(13) (-x, -y+1, -z+1) son H(01)···O(13) 2.13(3) Å, O(1)···O(13) 2.838(3) Å, O(1)-H(01)···O(13) 168(6)°; y para O(1)-H(02)···O(15) (x, y+1, z) son H(02)···O(15) 2.24(3) Å, O(1)···O(15) 2.933(3) Å, O(1)-H(02)···O(15) 164(4)°. Estos enlaces por puente de hidrógeno dan lugar a cadenas que se empaquetan en la red paralelamente a otras, entre las que se sitúan las moléculas de CH_2Cl_2 de cristalización (Figura V. 12).

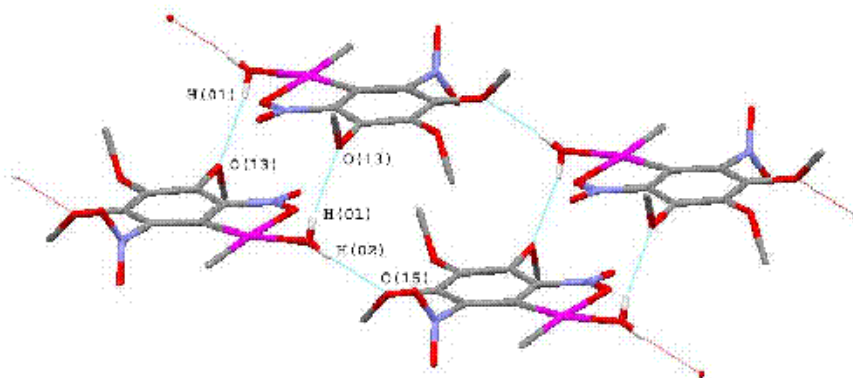


Figura V. 11. Representación simplificada del empaquetamiento de $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Se ha omitido el ligando arilo monocoordinado y los hidrógenos, excepto los del agua.

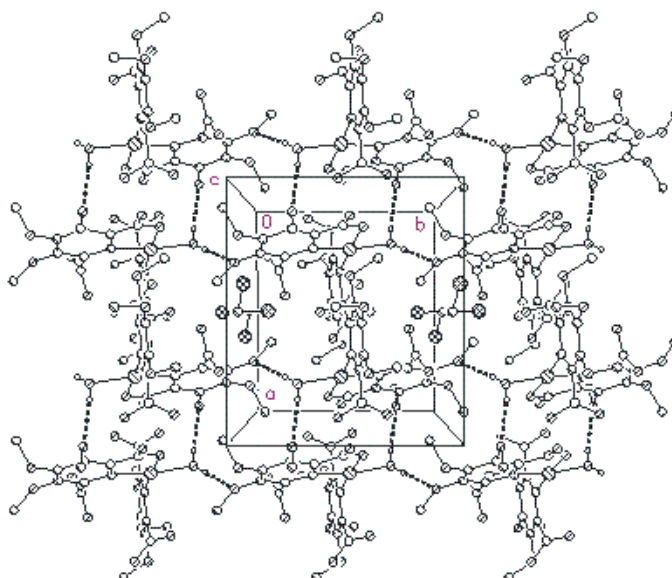


Figura V. 12. Vista del empaquetamiento de $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ donde se muestran los contactos por puente de hidrógeno O-H···OMe (línea discontinua).

El resto de estructuras cristalinas que se describen en este apartado también tienen un número considerable de enlaces por puente de hidrógeno “débiles” del tipo C-H···O.

Complejos del tipo *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L]. Aunque se obtuvieron cristales del complejo **12trans** aparentemente válidos para un estudio por difracción de rayos X, éstos se encontraban maclados y no se pudo realizar un análisis cristalográfico completo. Sin embargo, se pudo establecer con certeza la composición y la posición de los ligandos en el complejo, siendo posible asignarle una geometría *trans*.

Complejos del tipo *cis*-[Pt(κ^1 -Ar)₂LL']. Se han resuelto las estructuras cristalinas de los complejos **11cis** (Figura V. 13) y **13cis** (Figura V. 14). El entorno del átomo de platino en ambas estructuras es plano-cuadrado ligeramente distorsionado, con los anillos situados en *cis* y aproximadamente en planos perpendiculares al de coordinación (el ángulo formado por el plano de coordinación del platino y el plano del anillo aromático siempre es mayor de 60°). De este modo se minimiza la repulsión mutua y con el resto de ligandos. Los ángulos C(κ^1 -Ar)-Pt-C(κ^1 -Ar) se aproximan más a 90° (ver tablas V. 10 y V. 11) que en el caso de los complejos del tipo *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L] y *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)X], probablemente debido a que no se produce la repulsión que comentábamos anteriormente, entre el grupo nitro no coordinado del ligando κ^2 -Ar y el anillo κ^1 -Ar.

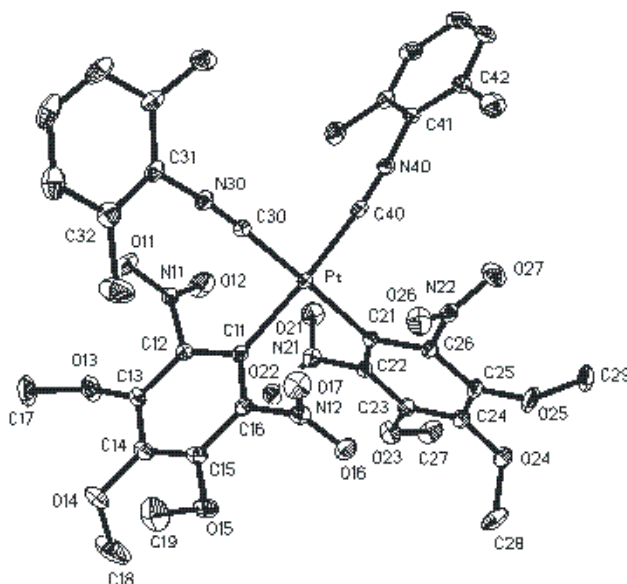


Figura V. 13. Representación de la estructura cristalina del complejo **11cis** (elipsoides del 30% de probabilidad).

Tabla V. 10. Selección de datos cristalográficos de **11cis**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	2.071(2)	C(11)-Pt-C(21)	91.82(8)
Pt-C(21)	2.062(2)	C(11)-Pt-C(30)	86.01(8)
Pt-C(30)	1.961(2)	C(21)-Pt-C(40)	89.76(8)
Pt-C(40)	1.969(2)	C(30)-Pt-C(40)	93.27(9)
		C(21)-Pt-C(30)	172.35(8)
		C(11)-Pt-C(40)	173.04(9)

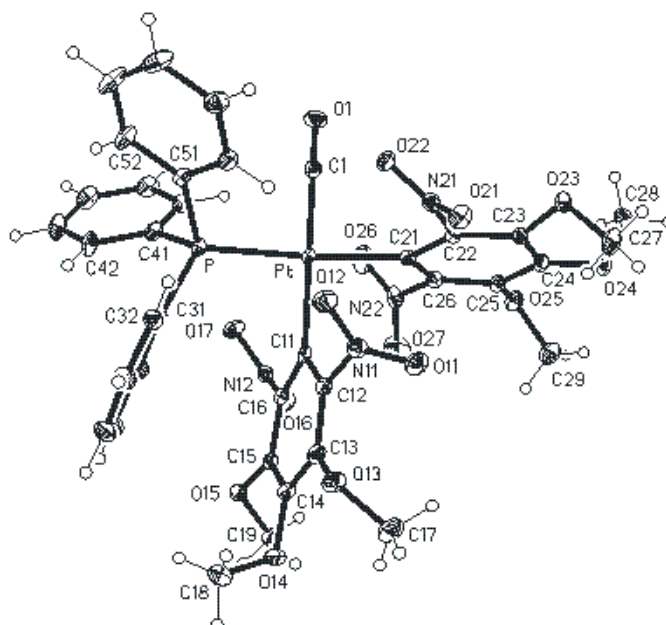


Figura V. 14. Representación de la estructura cristalina del complejo **13cis** (elipsoides del 30% de probabilidad).

Tabla V. 11. Selección de datos cristalográficos de **13cis**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	2.0867(19)	C(11)-Pt-C(21)	92.47(7)
Pt-C(21)	2.0964(17)	C(11)-Pt-P	90.47(5)
Pt-C(1)	1.909(2)	C(21)-Pt-C(1)	86.90(7)
Pt-P	2.3303(4)	C(1)-Pt-P	90.58(6)
		C(21)-Pt-P	172.70(5)
		C(11)-Pt-C(1)	176.36(7)

Complejos del tipo $trans-[Pt(\kappa^1-Ar)_2LL']$. Se han determinado las estructuras cristalinas de los complejos **4trans** (Figura V. 15), **11trans** (Figura V. 16) y **13trans** (Figura V. 17) mediante difracción de rayos X.

En las tres estructuras cristalinas, el platino se encuentra en un entorno plano-cuadrado ligeramente distorsionado, con los ligandos arilo dispuestos en *trans* y aproximadamente perpendiculares al plano de coordinación del platino (ángulos entre el plano de coordinación del platino y los anillos aromáticos siempre mayores de 75°).

Las distancias Pt-C(κ^1 -Ar) en todos estos complejos son similares y oscilan en el intervalo 2.079(2)-2.094(2) Å. Como cabría esperar, la diferencia entre las dos distancias Pt-C(κ^1 -Ar) de cada complejo no es significativa, al igual que ocurre con la diferencia entre las dos distancias Pt-CN_X del complejo **11trans**. Sin embargo, la diferencia entre las dos distancias Pt-P en el complejo **4trans** es significativa [2.3397(7), 2.3267(7) Å], a pesar de que ambas fosfinas se disponen en *trans* y tienen los mismos ligandos en *cis*. Esto podría estar relacionado con el empaquetamiento cristalino y las interacciones intermoleculares.

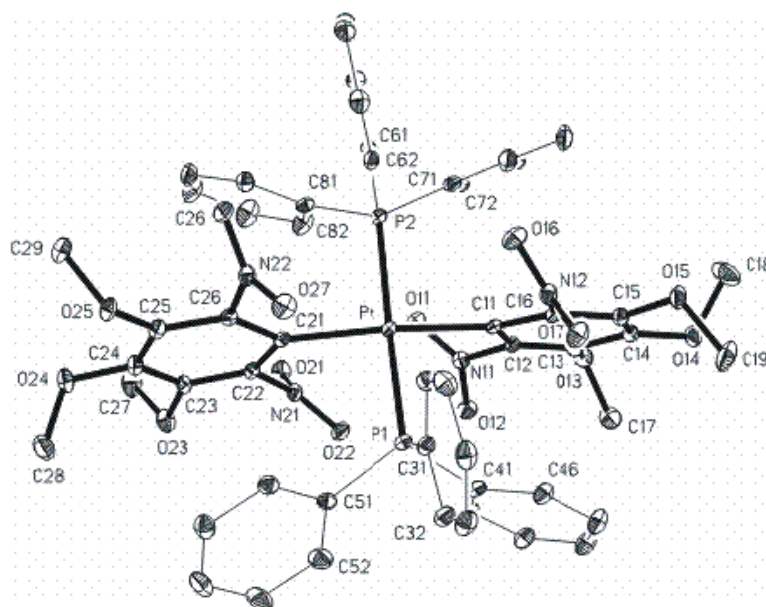


Figura V. 15. Representación de la estructura cristalina del complejo **4trans** (elipsoides del 30% de probabilidad).

Tabla V. 12. Selección de datos cristalográficos de **4trans**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	2.089(2)	C(11)-Pt-P(1)	89.42(7)
Pt-C(21)	2.094(2)	C(21)-Pt-P(1)	90.83(7)
Pt-P(1)	2.3397(7)	C(11)-Pt-P(2)	89.92(7)
Pt-P(2)	2.3267(7)	C(21)-Pt-P(2)	90.81(7)
		C(11)-Pt-C(21)	167.96(9)
		P(1)-Pt-P(2)	175.19(2)

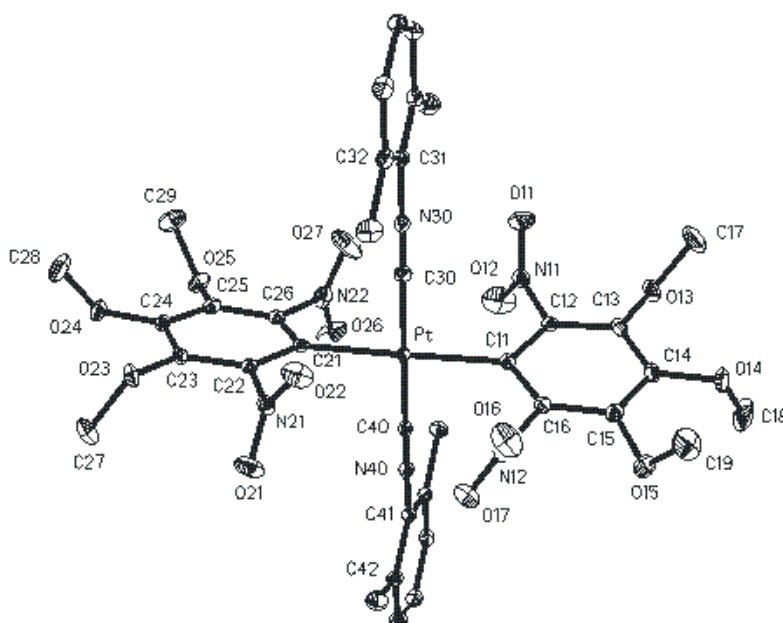
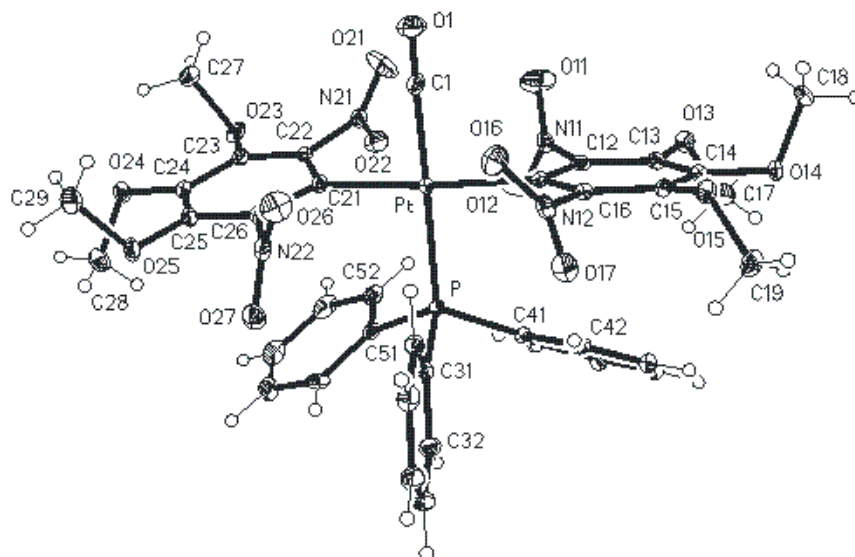


Figura V. 16. Representación de la estructura cristalina del complejo **11trans** (elipsoides del 30% de probabilidad).

Tabla V. 13. Selección de datos cristalográficos de **11trans**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	2.079(2)	C(11)-Pt-C(30)	90.27(9)
Pt-C(21)	2.081(2)	C(21)-Pt-C(30)	89.29(9)
Pt-C(30)	1.954(3)	C(11)-Pt-C(40)	89.38(9)
Pt-C(40)	1.951(2)	C(21)-Pt-C(40)	91.02(9)
		C(11)-Pt-C(21)	178.45(8)
		C(30)-Pt-C(40)	177.97(9)

**Figura V. 17.** Representación de la estructura cristalina del complejo **13trans** (elipsoides del 30% de probabilidad).**Tabla V. 14.** Selección de datos cristalográficos de **13trans**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	2.088(4)	C(11)-Pt-C(1)	89.55(19)
Pt-C(21)	2.087(4)	C(21)-Pt-C(1)	89.40(19)
Pt-C(1)	1.935(5)	C(11)-Pt-P	90.55(12)
Pt-P	2.3312(12)	C(21)-Pt-P	91.39(13)
		C(11)-Pt-C(21)	170.79(18)
		C(1)-Pt-P	174.32(18)

Complejos del tipo $[Pt_2(\kappa^1-Ar)_2(\mu-X)(\mu-Y)L_2]$. Se han determinado las estructuras cristalinas de los complejos **14** (Figura V. 18), **15** (Figura V. 19), **37** (Figura V. 20) y **38** (Figura V. 21). También se obtuvieron cristales de **16** y, aunque no fue posible un análisis cristalográfico completo, se pudo establecer con certeza la composición y la posición relativa de los ligandos en la molécula, siendo posible asignar al complejo una geometría *trans*.

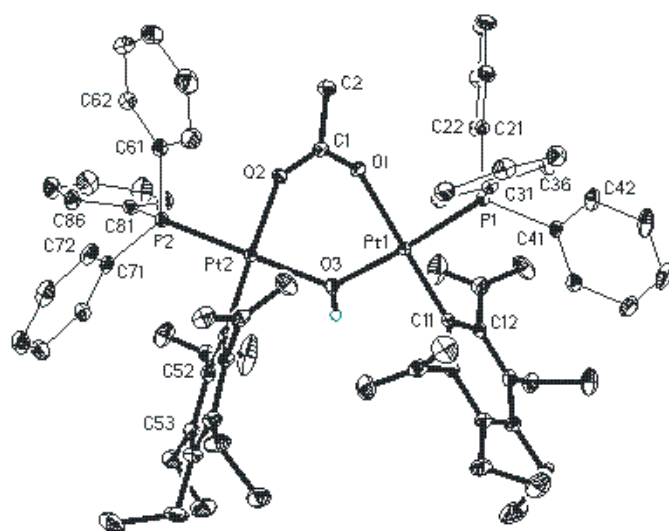


Figura V. 18. Representación de la estructura cristalina del complejo **14** (elipsoides del 50% de probabilidad).

Tabla V. 15. Selección de datos cristalográficos de **14**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt(1)-C(11)	1.984(3)	C(11)-Pt(1)-O(3)	89.84(10)
Pt(1)-O(3)	2.063(2)	C(11)-Pt(1)-P(1)	94.06(8)
Pt(1)-O(1)	2.1162(19)	O(1)-Pt(1)-P(1)	85.84(6)
Pt(1)-P(1)	2.2192(7)	O(1)-Pt(1)-O(3)	90.20(8)
Pt(2)-C(51)	1.985(3)	C(11)-Pt(1)-O(1)	178.20(10)
Pt(2)-O(3)	2.069(2)	O(3)-Pt(1)-P(1)	175.58(7)
Pt(2)-O(2)	2.0890(19)	C(51)-Pt(2)-O(3)	89.35(10)
Pt(2)-P(2)	2.2069(7)	C(51)-Pt(2)-P(2)	92.47(8)
O(1)-C(1)	1.271(3)	O(2)-Pt(2)-P(2)	90.09(6)
O(2)-C(1)	1.254(3)	O(2)-Pt(2)-O(3)	87.98(9)
		C(51)-Pt(2)-O(2)	176.83(10)
		O(3)-Pt(2)-P(2)	175.97(7)
		Pt(1)-O(3)-Pt(2)	120.04(11)

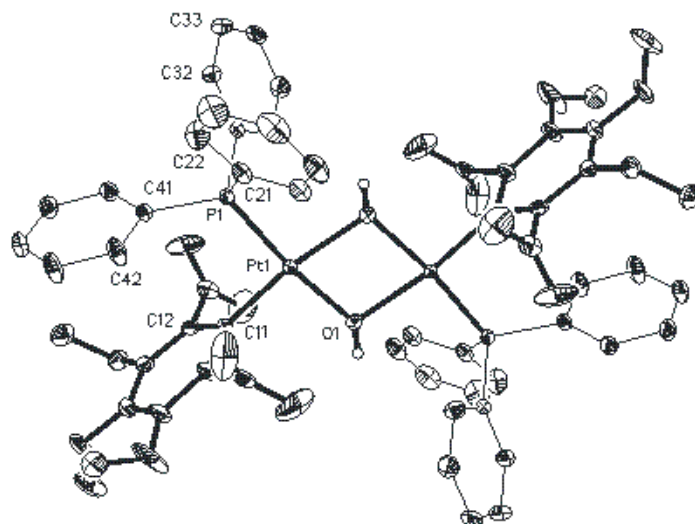


Figura V. 19. Representación de la estructura cristalina del complejo **15** (elipsoides del 50% de probabilidad).

Tabla V. 16. Selección de datos cristalográficos de 15.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt(1)-C(11)	1.983(3)	C(11)-Pt(1)-O(1)	94.07(12)
Pt(1)-O(1)	2.067(3)	C(11)-Pt(1)-P(1)	92.69(10)
Pt(1)-O(1)#1†	2.087(3)	O(1)-Pt(1)-O(1)#1†	78.24(11)
Pt(1)-P(1)	2.2085(9)	O(1)#1†-Pt(1)-P(1)	95.07(8)
Pt(1)-Pt(1)#1†	3.2228(4)	C(11)-Pt(1)-O(1)#1†	171.93(12)
O(1)-Pt(1)#1†	2.087(3)	O(1)-Pt(1)-P(1)	173.04(8)
Pt(2)-C(11')	1.994(3)	C(11)-Pt(1)-Pt(1)#1†	133.37(10)
Pt(2)-O(2)#2†	2.081(3)	O(1)-Pt(1)-Pt(1)#1†	39.35(8)
Pt(2)-O(2)	2.095(3)	O(1)#1†-Pt(1)-Pt(1)#1†	38.90(7)
Pt(2)-P(2)	2.2137(9)	P(1)-Pt(1)-Pt(1)#1†	133.94(2)
Pt(2)-Pt(2)#2†	3.2161(3)	C(11')-Pt(2)-O(2)#2†	92.43(11)
O(2)-Pt(2)#2†	2.081(3)	C(11')-Pt(2)-P(2)	93.42(9)
		O(2)#2†-Pt(2)-O(2)	79.27(11)
		O(2)-Pt(2)-P(2)	94.89(7)
		C(11')-Pt(2)-O(2)	171.70(11)
		O(2)#2†-Pt(2)-P(2)	173.94(7)
		C(11')-Pt(2)-Pt(2)#2†	132.23(9)
		O(2)#2†-Pt(2)-Pt(2)#2†	39.80(7)
		O(2)-Pt(2)-Pt(2)#2†	39.47(7)
		P(2)-Pt(2)-Pt(2)#2†	134.34(2)

† #1 -x+1, -y+1, -z+1 y #2 -x, -y+1, -z (transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes)

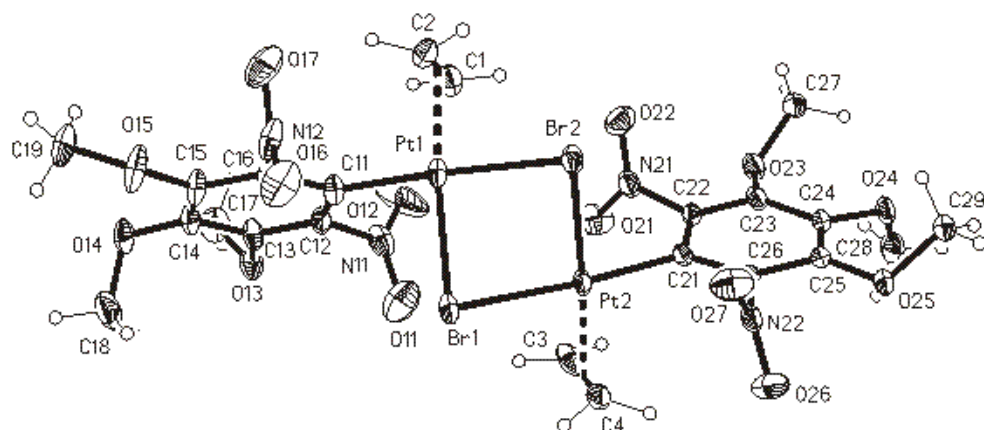


Figura V. 20. Representación de la estructura cristalina del complejo 37 (elipsoides del 30% de probabilidad).

Tabla V. 17. Selección de datos cristalográficos de **37**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt(1)-C(11)	2.010(5)	C(11)-Pt(1)-C(2)	92.5(2)
Pt(1)-C(2)	2.147(6)	C(11)-Pt(1)-C(1)	90.7(2)
Pt(1)-C(1)	2.154(6)	C(1)-Pt(1)-C(2)	37.1(2)
Pt(1)-Br(1)	2.4740(6)	C(11)-Pt(1)-Br(1)	90.88(17)
Pt(1)-Br(2)	2.5387(6)	C(2)-Pt(1)-Br(2)	90.73(17)
Pt(2)-C(21)	2.008(5)	C(1)-Pt(1)-Br(2)	92.97(18)
Pt(2)-C(4)	2.147(6)	Br(1)-Pt(1)-Br(2)	85.57(2)
Pt(2)-C(3)	2.150(6)	C(11)-Pt(1)-Br(2)	176.28(16)
Pt(2)-Br(2)	2.4457(6)	C(2)-Pt(1)-Br(1)	167.31(18)
Pt(2)-Br(1)	2.5446(6)	C(1)-Pt(1)-Br(1)	155.12(19)
C(1)-C(2)	1.368(9)	C(21)-Pt(2)-C(4)	92.2(2)
C(3)-C(4)	1.356(10)	C(21)-Pt(2)-C(3)	90.8(2)
		C(4)-Pt(2)-C(3)	36.8(3)
		C(21)-Pt(2)-Br(2)	90.11(15)
		C(4)-Pt(2)-Br(1)	91.79(18)
		C(3)-Pt(2)-Br(1)	92.33(17)
		Br(2)-Pt(2)-Br(1)	86.03(2)
		C(21)-Pt(2)-Br(1)	175.97(15)
		C(4)-Pt(2)-Br(2)	165.0(2)
		C(3)-Pt(2)-Br(2)	158.0(2)
		Pt(1)-Br(1)-Pt(2)	80.786(18)
		Pt(2)-Br(2)-Pt(1)	81.447(17)

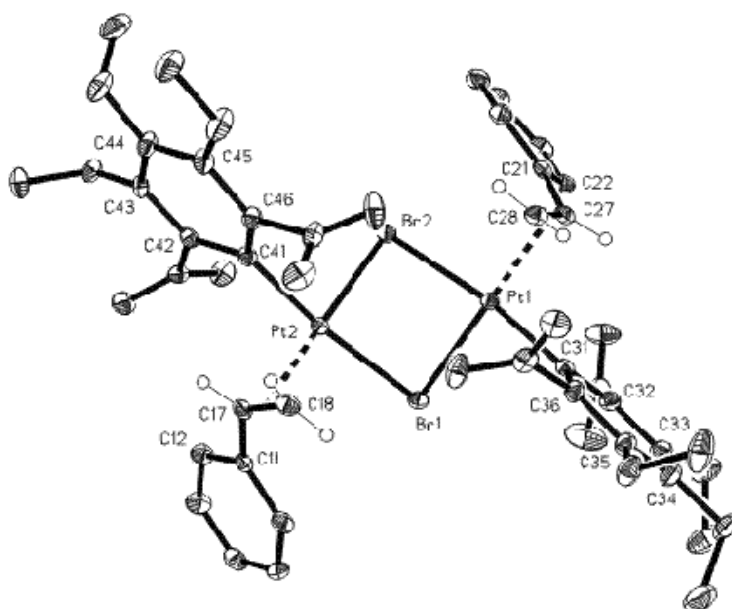


Figura V. 21. Representación de la estructura cristalina del complejo **38** (elipsoides del 30% de probabilidad).

Tabla V. 18. Selección de datos cristalográficos de 38.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt(1)-C(31)	2.007(5)	C(31)-Pt(1)-C(28)	91.52(19)
Pt(1)-C(28)	2.138(5)	C(31)-Pt(1)-C(27)	92.37(19)
Pt(1)-C(27)	2.213(5)	C(28)-Pt(1)-C(27)	37.27(18)
Pt(1)-Br(1)	2.4659(6)	C(31)-Pt(1)-Br(1)	88.71(13)
Pt(1)-Br(2)	2.5486(6)	C(28)-Pt(1)-Br(2)	94.67(15)
Pt(2)-C(41)	2.005(5)	C(27)-Pt(1)-Br(2)	95.52(14)
Pt(2)-C(18)	2.128(5)	Br(1)-Pt(1)-Br(2)	83.85(2)
Pt(2)-C(17)	2.189(5)	C(31)-Pt(1)-Br(2)	172.10(13)
Pt(2)-Br(2)	2.4695(6)	C(28)-Pt(1)-Br(1)	161.20(14)
Pt(2)-Br(1)	2.5401(6)	C(27)-Pt(1)-Br(1)	161.50(13)
C(17)-C(18)	1.386(7)	C(41)-Pt(2)-C(18)	92.6(2)
C(27)-C(28)	1.392(7)	C(41)-Pt(2)-C(17)	88.34(19)
		C(18)-Pt(2)-C(17)	37.42(19)
		C(41)-Pt(2)-Br(2)	90.12(13)
		C(18)-Pt(2)-Br(1)	91.81(16)
		C(17)-Pt(2)-Br(1)	98.24(14)
		Br(2)-Pt(2)-Br(1)	83.96(2)
		C(41)-Pt(2)-Br(1)	173.25(13)
		C(18)-Pt(2)-Br(2)	158.58(14)
		C(17)-Pt(2)-Br(2)	164.00(14)
		Pt(1)-Br(1)-Pt(2)	82.34(2)
		Pt(2)-Br(2)-Pt(1)	82.09(2)

En todos estos dímeros cada uno de los átomos de platino presenta un entorno plano-cuadrado ligeramente distorsionado y la disposición mutua de los planos de coordinación de cada platino depende del complejo. Así, en 14, donde los ligandos que actúan como puente son OH y AcO, los planos de coordinación forman un ángulo de aproximadamente 133° (Figura V. 22), en 15, en el que ambos ligandos puente son OH, los átomos de platino comparten plano de coordinación, y en 37 y 38, donde los ligandos bromo actúan de puente, los planos de coordinación forman un ángulo de aproximadamente 125° y 129°, respectivamente.

Una búsqueda en la base de datos cristalográfica de Cambridge revela que existen otras dos estructuras cristalinas de dímeros de platino unidos por puentes no simétricos carboxilato e hidroxilo, $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-carboxilato})(\mu\text{-OH})]$ (carboxilato = acetato, glicolato), donde los planos de coordinación de los átomos de platino forman un ángulo de 104.5° y 107.0° respectivamente.^[280] En el caso de 14 el ángulo formado es mayor, posiblemente como consecuencia del mayor requerimiento estérico de los ligandos terminales.

Los complejos bimetalícos del tipo $[\text{L}_2\text{M}(\mu\text{-XR}_n)_2\text{ML}_2]$ ($n = 0-2$, M = metal d^8) adoptan una gran variedad de ángulos entre planos de coordinación. Un análisis cualitativo de las estructuras conocidas revela que la mayoría de los compuestos con ligandos puente monoatómicos (X) presenta una estructura plana, mientras que las angulares son más comunes en los complejos que tienen ligandos puente con

sustituyentes (XR y XR₂). En general, la mayoría de las estructuras o son prácticamente planas (ángulos mayores de 160°) o con ángulos menores de 150°, pero los ángulos intermedios son casi inexistentes.^[281] Lledós, Álvarez y colaboradores realizaron estudios teóricos *ab initio* sobre las preferencias geométricas de este tipo de complejos, basándose en que los enlaces o interacciones débiles metal...metal serían la fuerza impulsora que conduciría al complejo a adoptar estructuras angulares. Dicha fuerza se encontraría modulada por la naturaleza del átomo metálico, de los ligandos terminales y de los átomos puente. Estos estudios les permitieron establecer algunas reglas sobre el ángulo entre planos de coordinación.^[281-283] La tendencia a dar estructuras angulares aumenta conforme aumenta el tamaño del metal y, según los ligandos (X) que hacen de puente en la serie: F < Cl < Br < I o O < S > Se > Te.^[281] En el caso de los complejos 37 y 38 la estructura angular se podría ver favorecida gracias al átomo puente, ya que el bromo tiene tendencia a dar este tipo de estructuras. En complejos con ligandos puente monosustituídos (XR), además de los factores indicados, se encontró que la estructura adoptada también dependía de otros factores, como la preferencia conformacional del átomo puente y las diferentes interacciones estéricas o por puente de hidrógeno que pueden existir entre los ligandos terminales y los sustituyentes de los ligandos puente.^[282] La estructura plana de 15 es la que cabía esperar para los puentes hidroxilo, que es la que comúnmente adoptan los átomos puente pequeños como el oxígeno, aunque también se conocen algunas estructuras angulares con hidroxilos puente.

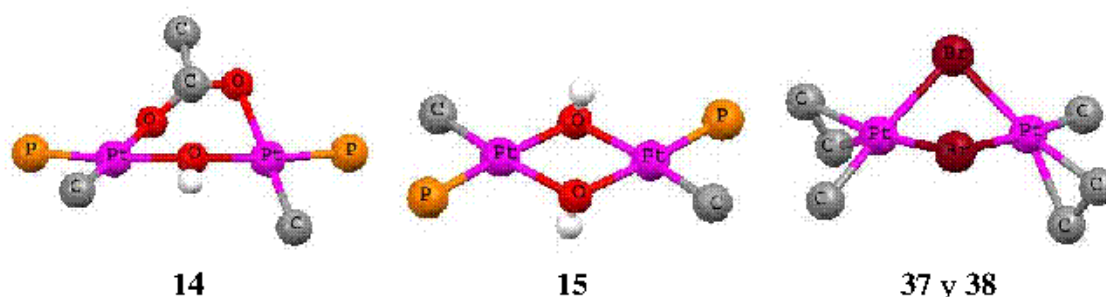


Figura V. 22. Representación de la disposición relativa de los planos de coordinación de platino en cada dímero.

Los arilos adoptan una disposición *cis* en el caso de 14, donde los dos ligandos puente son diferentes, y *trans*, en los otros complejos, en los que los ligandos que actúan como puente son iguales.

En 14, los entornos de coordinación de ambos platinos no son equivalentes. La diferencia entre las dos distancias Pt-C o las dos Pt-OH no son significativas, sin embargo, las distancias Pt(1)-O(1) [2.1162(19) Å] y Pt(1)-P(1) [2.2192(7) Å] son significativamente más largas que las Pt(2)-O(2) [2.0890(19) Å] y Pt(2)-P(2) [2.2069(7) Å] respectivamente (Figura V. 18, Tabla V. 15). Dado que los ligandos situados en

trans a dichos enlaces son los mismos, y que no existe una diferencia significativa entre las distancias C-O del ligando acetato que actúa como puente, esta diferencia podría estar relacionada con el empaquetamiento cristalino de dichas moléculas.

Por el contrario, en **15**, que cristaliza con 1.28 moléculas de CDCl_3 y 0.72, de CH_2Cl_2 , cada molécula es centro-simétrica. Su celdilla unidad consta de dos moléculas del complejo que sólo se diferencia en las distancias Pt-Pt (Tabla V. 16).

Al igual que ocurre con **14**, los entornos de cada platino en las estructuras de los dímeros **37** y **38** tampoco son simétricos. Como cabría esperar en complejos de platino(II), las olefinas se sitúan prácticamente perpendiculares al plano de coordinación del platino y en **38**, el sustituyente de la olefina se encuentra en el lado opuesto al grupo arilo que está enlazado al mismo centro metálico, probablemente debido a que de este modo se minimizan las repulsiones entre los dos grupos. No hay una diferencia significativa entre la distancia C=C del ligando etileno en **37** [1.368(9) y 1.356(10) Å] y la del etileno libre [1.337(2) Å].^[284] Esta característica estructural denota la existencia de escasa retrodonación π a los orbitales π^* de la olefina. En **38**, la distancia C=C del estireno [1.386(7) y 1.392(7) Å] es más larga que las del estireno [1.317 Å] libre,^[285] de acuerdo con lo observado en la coordinación de olefinas a platino(II).^[9] Además, las dos distancias de los enlaces Pt-C del estireno son significativamente distintas, al igual que ocurre en otros complejos de platino con olefinas donde los sustituyentes de cada extremo del doble enlace poseen distintos efectos electrónicos.^[9]

Complejos del tipo $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})\text{XY}]$. Se han determinado las estructuras cristalinas de los complejos **30** (Figura V. 23) y **42** (Figura V. 24). En éstas el átomo de platino se encuentra en un entorno de coordinación plano-cuadrado ligeramente distorsionado. Al igual que ocurre con los complejos del tipo *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{L}]$ y *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{X}]$, los ángulos C($\kappa^2\text{-Ar}$)-Pt-L*cis* (L*cis* = ligando en *cis*) son significativamente mayores de 90° [100.1(3)° y 95.78(13)°], probablemente también como consecuencia del mayor requerimiento estérico del grupo nitro no coordinado, y del estrecho bocado del ligando quelato [80.7(2)° y 81.42(13)°].

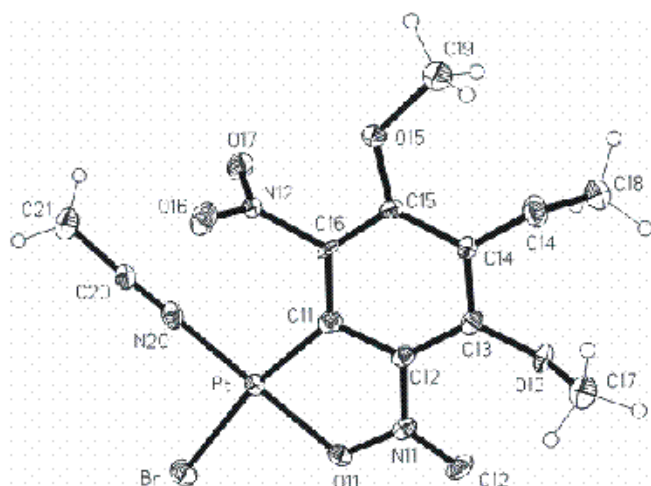


Figura V. 23. Representación de la estructura cristalina del complejo **30** (elipsoides del 50% de probabilidad).

Tabla V. 19. Selección de datos cristalográficos de **30**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	1.983(7)	C(11)-Pt-O(11)	80.7(2)
Pt-O(11)	1.990(4)	N(20)-Pt-C(11)	100.1(3)
Pt-N(20)	1.950(5)	N(20)-Pt-Br	89.69(19)
Pt-Br	2.4629(8)	O(11)-Pt-Br	89.49(15)
		C(11)-Pt-Br	170.19(17)
		N(20)-Pt-O(11)	177.5(2)

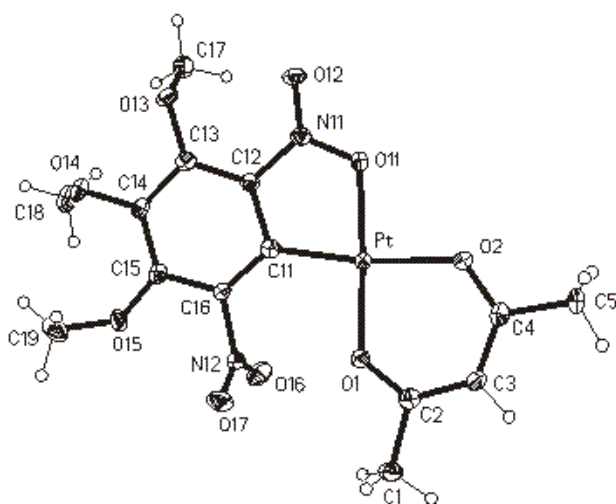


Figura V. 24. Representación de la estructura cristalina del complejo **42** (elipsoides del 50% de probabilidad).

Tabla V. 20. Selección de datos cristalográficos de **42**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	1.957(4)	C(11)-Pt-O(11)	81.42(13)
Pt-O(11)	1.999(3)	C(11)-Pt-O(1)	95.78(13)
Pt-O(1)	1.964(3)	O(1)-Pt-O(2)	92.10(11)
Pt-O(2)	2.041(3)	O(11)-Pt-O(2)	90.63(11)
		C(11)-Pt-O(2)	171.96(13)
		O(1)-Pt-O(11)	176.19(12)

Complejos del tipo $[Pt(\kappa^1-Ar)XYZ]$. Se han determinado las estructuras cristalinas de los complejos **21** (Figura V. 25), **22** (Figura V. 26), **26** (Figura V. 27), **28** (Figura V. 28), **29** (Figura V. 29) y **40** (Figura V. 30) mediante difracción de rayos X. También se ha determinado la geometría de **24** (Figura V. 31), aunque no se ha conseguido refinar la estructura.

En todos estos complejos el platino se encuentra en un entorno plano-cuadrado ligeramente distorsionado donde el ligando arilo se coloca aproximadamente perpendicular al plano de coordinación del metal. La mayor distorsión la presenta el complejo **40** (Figura V. 30, Tabla V. 26), debido probablemente al estrecho bocado del ligando norbornadieno $[65.63(8)^\circ]$.

Lo mismo que ocurre con el complejo *4trans*, en **21** los enlaces Pt-P $[2.3127(10), 2.3294(11) \text{ \AA}]$ son ligera pero significativamente distintos a pesar de que se encuentran mutuamente en *trans*. Este hecho se podría atribuir también a efectos del empaquetamiento.

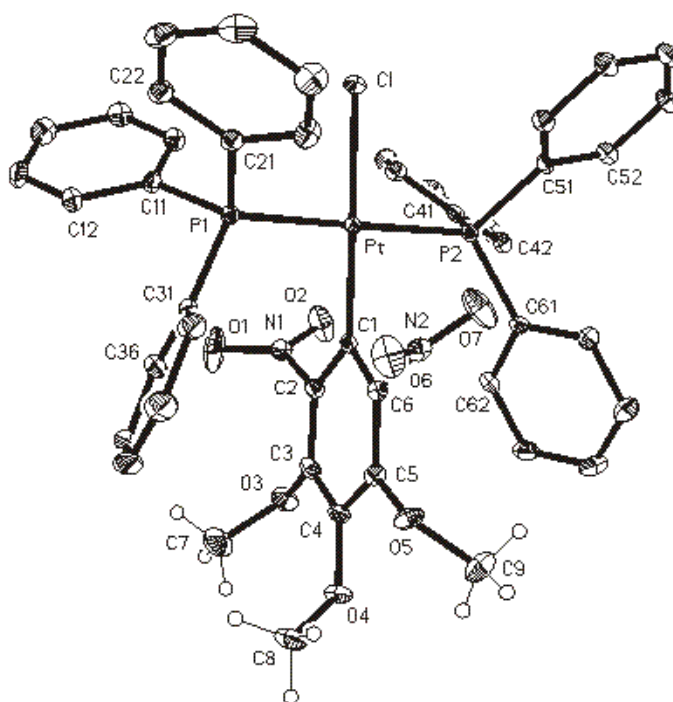


Figura V. 25. Representación de la estructura cristalina del complejo **21** (elipsoides del 30% de probabilidad).

Tabla V. 21. Selección de datos cristalográficos de **21**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(1)	2.005(4)	C(1)-Pt-P(1)	91.07(11)
Pt-P(1)	2.3127(10)	C(1)-Pt-P(2)	89.91(11)
Pt-P(2)	2.3294(11)	P(1)-Pt-Cl	88.10(4)
Pt-Cl	2.3781(10)	P(2)-Pt-Cl	90.92(4)
		C(1)-Pt-Cl	179.17(11)
		P(1)-Pt-P(2)	178.87(3)

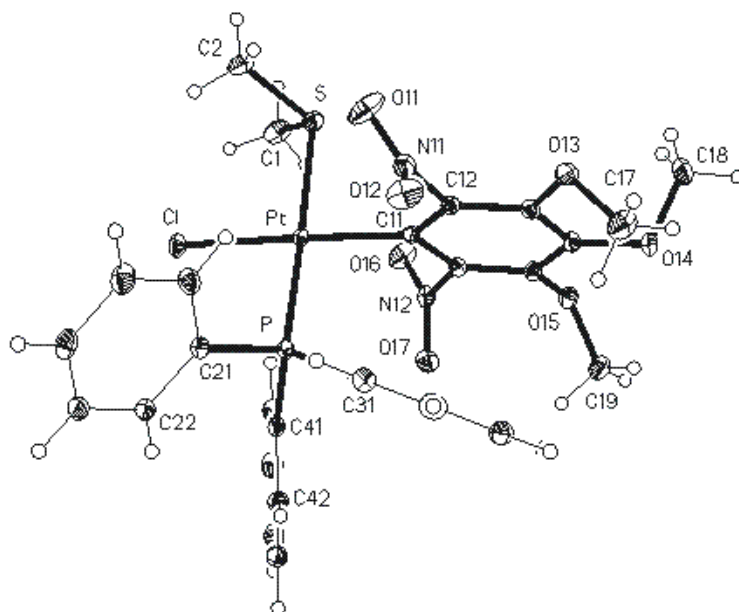


Figura V. 26. Representación de la estructura cristalina del complejo **22** (elipsoides del 50% de probabilidad).

Tabla V. 22. Selección de datos cristalográficos de **22**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	2.0131(16)	C(11)-Pt-P	93.12(4)
Pt-P	2.2591(4)	C(11)-Pt-S	87.39(4)
Pt-S	2.3571(4)	P-Pt-Cl	88.102(16)
Pt-Cl	2.3584(4)	S-Pt-Cl	91.980(17)
		C(11)-Pt-Cl	173.80(5)
		P-Pt-S	174.437(15)

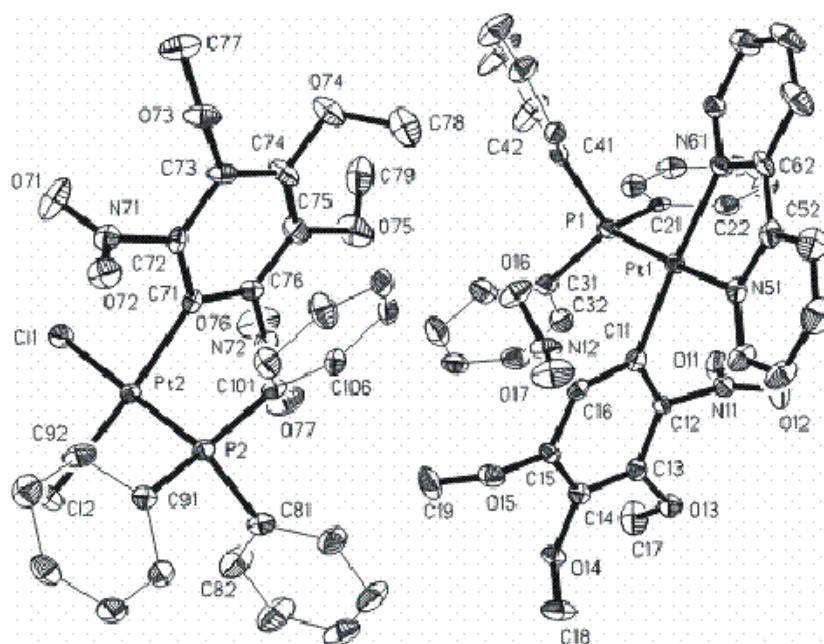


Figura V. 27. Representación de la estructura cristalina del complejo **26** (elipsoides del 50% de probabilidad).

Tabla V. 23. Selección de datos cristalográficos de **26**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt(1)-C(11)	2.003(7)	C(11)-Pt(1)-N(51)	93.9(2)
Pt(1)-N(51)	2.061(5)	C(11)-Pt(1)-N(61)	172.9(2)
Pt(1)-N(61)	2.093(5)	N(51)-Pt(1)-N(61)	79.0(2)
Pt(1)-P(1)	2.2589(18)	C(11)-Pt(1)-P(1)	89.41(18)
Pt(2)-C(71)	2.000(7)	N(51)-Pt(1)-P(1)	174.88(15)
Pt(2)-P(2)	2.2246(18)	N(61)-Pt(1)-P(1)	97.61(17)
Pt(2)-Cl(1)	2.3449(17)	C(71)-Pt(2)-P(2)	92.32(18)
Pt(2)-Cl(2)	2.3858(16)	C(71)-Pt(2)-Cl(1)	87.31(18)
		P(2)-Pt(2)-Cl(1)	179.62(7)
		C(71)-Pt(2)-Cl(2)	176.16(18)
		P(2)-Pt(2)-Cl(2)	90.97(6)
		Cl(1)-Pt(2)-Cl(2)	89.39(6)

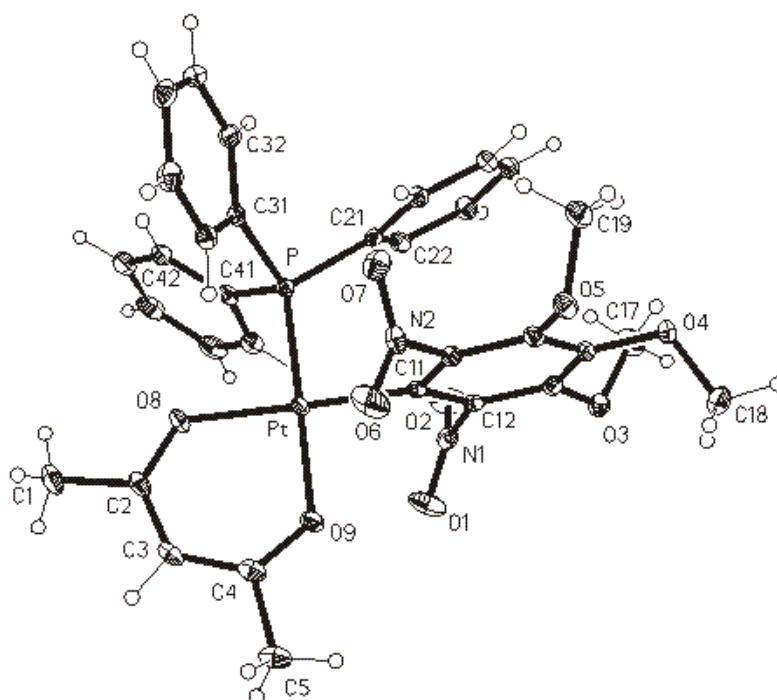


Figura V. 28. Representación de la estructura cristalina del complejo **28** (elipsoides del 50% de probabilidad).

Tabla V. 24. Selección de datos cristalográficos de **28**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	1.996(2)	C(11)-Pt-O(9)	88.53(8)
Pt-O(8)	2.0533(17)	O(8)-Pt-O(9)	91.90(7)
Pt-O(9)	2.0549(16)	C(11)-Pt-P	92.46(6)
Pt-P	2.2232(6)	O(8)-Pt-P	87.14(5)
		C(11)-Pt-O(8)	177.14(8)
		O(9)-Pt-P	178.94(6)

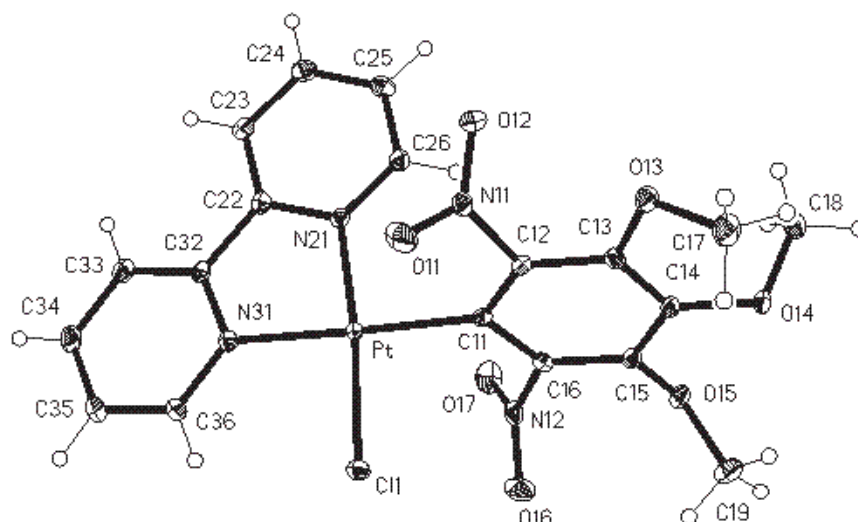


Figura V. 29. Representación de la estructura cristalina del complejo **29** (elipsoides del 30% de probabilidad).

Tabla V. 25. Selección de datos cristalográficos de **29**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	2.013(3)	N(21)-Pt-C(11)	96.72(10)
Pt-N(21)	2.009(2)	N(21)-Pt-N(31)	80.33(10)
Pt-N(31)	2.069(2)	C(11)-Pt-N(31)	176.34(10)
Pt-Cl(1)	2.2929(8)	N(21)-Pt-Cl(1)	174.45(7)
		C(11)-Pt-Cl(1)	88.83(8)
		N(31)-Pt-Cl(1)	94.14(7)

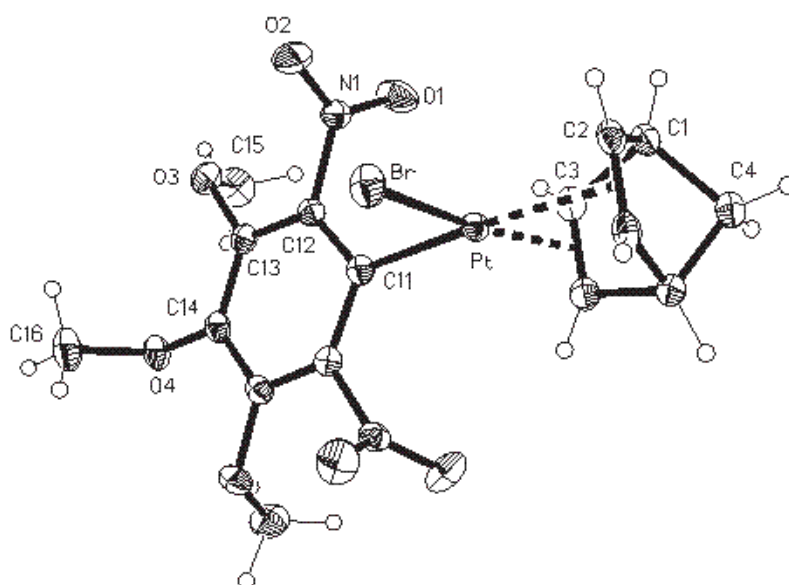


Figura V. 30. Representación de la estructura cristalina del complejo **40** (elipsoides del 50% de probabilidad).

Tabla V. 26. Selección de datos cristalográficos de 40.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	2.034(3)	C(11)-Pt-C(3)#1	100.23(9)
Pt-C(3)#1	2.165(2)	C(11)-Pt-C(3)	100.23(9)
Pt-C(3)	2.165(2)	C(3)#1-Pt-C(3)	37.56(11)
Pt-C(2)#1	2.252(2)	C(11)-Pt-C(2)#1	159.96(7)
Pt-C(2)	2.252(2)	C(3)#1-Pt-C(2)#1	65.63(8)
Pt-Br	2.4138(3)	C(3)-Pt-C(2)#1	77.45(8)
		C(11)-Pt-C(2)	159.96(7)
		C(3)#1-Pt-C(2)	77.45(8)
		C(3)-Pt-C(2)	65.63(8)
		C(2)#1-Pt-C(2)	35.32(11)
		C(11)-Pt-Br	90.66(8)
		C(3)#1-Pt-Br	158.10(6)
		C(3)-Pt-Br	158.10(5)
		C(2)#1-Pt-Br	98.54(6)
		C(2)-Pt-Br	98.54(6)

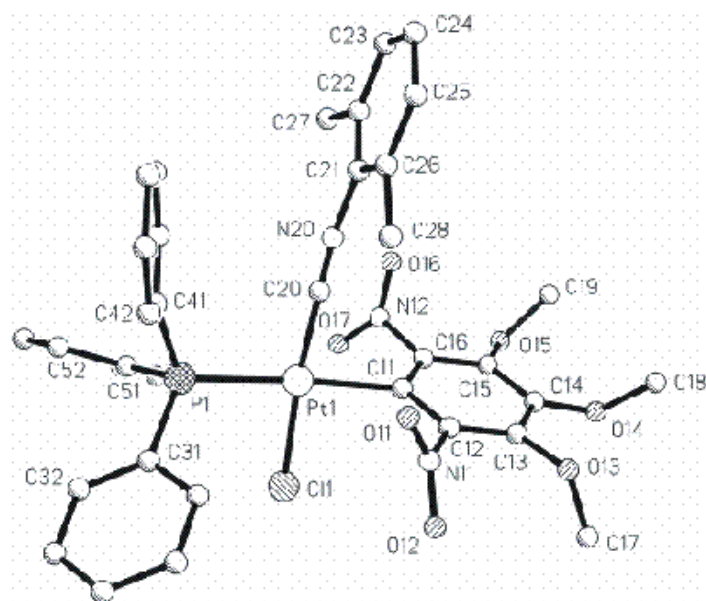


Figura V. 31. Representación de la estructura cristalina del complejo 24.

Influencia trans. En los complejos del tipo cis -[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L], las distancias Pt-C(κ^2 -Ar) tienen un amplio margen de variación [2.045(2)-1.966(4) Å] debido a los distintos ligandos que se sitúan en posición *trans* al ligando κ^2 -Ar (Figura V. 32). Como cabría esperar, dicha distancia es mayor en los complejos 3, 8, 10*cis* (a y b) y 46 [intervalo 2.045(2)-2.029(2) Å], ya que el arilo se sitúa en *trans* a ligandos con una mayor influencia *trans* (PPh₃, CO, S(O)Me₂ y AsPh₃) que en los complejos 6·Et₂O y 6·CH₂Cl₂ [1.969(3) y 1.966(4) Å], donde el ligando en *trans* es H₂O. Los valores de dichas distancias nos permite establecer la siguiente escala de influencia *trans*: PPh₃ ~ CO ~ S(O)Me₂ > AsPh₃ > H₂O (Tabla V. 27).

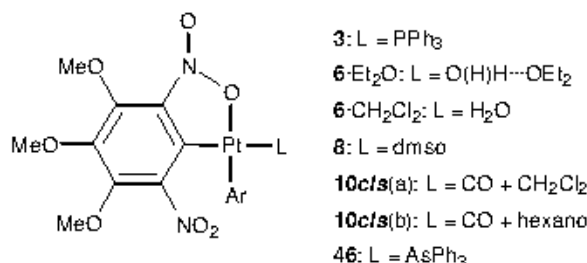


Figura V. 32. Complejos del tipo *cis*-[Pt(κ²-Ar)(κ¹-Ar)L].

Tabla V. 27. Distancias de enlace Pt-C(κ²-Ar) (Å) de los complejos *cis*-[Pt(κ²-Ar)(κ¹-Ar)L].

Complejo	3	6·Et₂O	6·CH₂Cl₂	8	10cis(a)	10cis(b)	46
Pt-C(κ ² -Ar)	2.045(2)	1.966(4)	1.969(3)	2.032(3)	2.033(3)	2.0397(18)	2.029(2)

También se observa que la influencia *trans* de los ligandos PPh₃ y CO es del mismo orden y a su vez mayor que la del ligando XYNC en los complejos **11cis** y **13cis** (Figura V. 33), donde las distancias Pt-C(κ¹-Ar) son similares en cada uno de ellos [2.071(2) y 2.062(2) Å en **11cis**, y 2.0867(19) y 2.0964(17) en **13cis**], pero las de **13cis** son significativamente mayores que las de **11cis**.

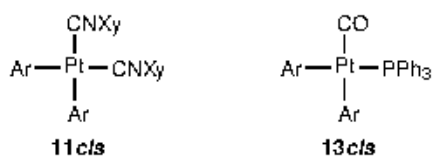


Figura V. 33. Complejos **11cis** y **13cis**.

La mayor influencia *trans* del ligando arilo con respecto al ligando isocianuro se pone de manifiesto en los isómeros *cis* y *trans*-[Pt(κ¹-Ar)₂(CNXy)₂] (**11cis** y **11trans**), ya que en **11trans** las distancias Pt-C(κ¹-Ar) *trans* al grupo arilo [2.079(2), 2.081(2) Å] son ligeramente más largas que las *trans* al ligando isocianuro en el complejo **11cis** [2.071(2)-2.062(2) Å].

La mayor influencia *trans* del ligando olefina que de un ligando dador de N se puede observar por comparación de los complejos **29** y **40** (Figura V. 34), pues la distancia Pt-C(κ¹-Ar) en el complejo **40** [2.034(3) Å] es significativamente más larga que en **29** [2.013(3) Å].

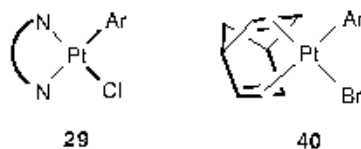


Figura V. 34. Complejos **29** y **40**.

La mayor influencia *trans* del ligando PPh_3 que SMe_2 se refleja en las longitudes de los enlaces Pt-P de **21** y **22** (Figura V. 35), que son significativamente más largos en **21** [2.3127(10), 2.3294(11) Å] que en **22** [2.2591(4) Å].

También se observa una mayor influencia *trans* del ligando Cl con respecto los dadores de oxígeno. Así, las distancias Pt-C(κ^1 -Ar) en los complejos **21** y **22** son ligeramente más largas [2.005(4), 2.0131(16) Å] que en el complejo **28** [1.996(2) Å], aunque la diferencia sólo es significativa entre los complejos **22** y **28**.

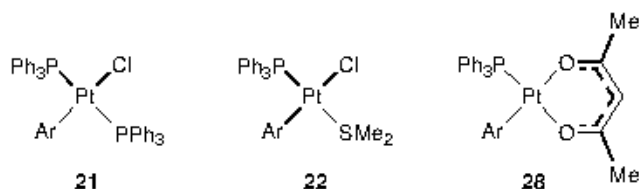


Figura V. 35. Complejos **21**, **22** y **28**.

El ligando arilo ejerce una mayor influencia *trans* que el ligando fosfina, de acuerdo con las distancias de enlace del complejo iónico **26** (Figura V. 36). Así, en el anión, la distancia Pt-Cl *trans* a arilo [2.3858(16) Å] es significativamente más larga que la Pt-Cl *trans* a PPh_3 [2.3449(17) Å], y en el catión, la distancia Pt-N *trans* a arilo [2.093(5) Å] es significativamente más larga que la *trans* a PPh_3 [2.061(5) Å]. Esto también se puede observar en el complejo **15** (Figura V. 36), donde las distancias Pt-OH *trans* a fosfina [2.067(3), 2.081(3) Å] son menores que la distancia Pt-OH *trans* a arilo [2.087(3), 2.095(3) Å], aunque estas diferencias solo son significativas en uno de los dos tipos de moléculas de distinta simetría de las que se compone la celdilla unidad. Sin embargo, en el complejo **28** (Figura V. 34) las distancias Pt-O [2.0533(17), 2.0549(16) Å] no son significativamente diferentes a pesar de encontrarse una de ellas *trans* a arilo y la otra *trans* a PPh_3 .

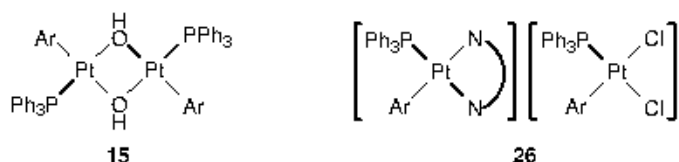


Figura V. 36. Complejo **15** y **26**.

Las distancias metal-ligando son iguales en los complejos **13cis** y **13trans** (Figura V. 37) excepto la Pt-CO, que es más larga en el isómero *trans* [1.935(5) Å] que en el *cis* [1.909(2) Å]. Puesto que los grupos arilo tienen mayor influencia *trans* que las fosfinas, esta diferencia podría estar relacionada con la mayor retrodonación π cuando el CO se sitúa *trans* a arilo que a fosfina, ya que al situarse el arilo aproximadamente

perpendicular al plano de coordinación su capacidad π aceptora debe ser prácticamente nula. La distancia de enlace Pt-CO en el complejo **10cis** [1.937(3), 1.939(2) Å] es significativamente más larga que en **13cis** [1.909(2) Å]. Esta diferencia se podría deber a una mayor influencia *trans* de κ^2 -Ar que de κ^1 -Ar o/y a un mayor carácter aceptor π del ligando κ^2 -Ar, ya que, a diferencia de κ^1 -Ar, se encuentra en el plano de coordinación del metal.

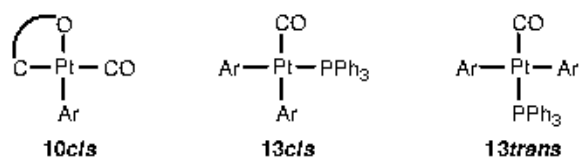


Figura V. 37. Complejos **10cis**, **13cis** y **13trans**.

La mayor influencia *trans* del ligando arilo con respecto a las olefinas se refleja al comparar las distancias Pt-Br en los complejos **37** y **38** (Figura V. 38), ya que son más largas cuando se encuentran *trans* a arilo [2.5387(6), 2.5446(6) Å en **37**; 2.5486(6), 2.5401(6) Å en **38**] que *trans* a olefina [2.4740(6), 2.4457(6) Å en **37**; 2.4659(6), 2.4695(6) Å en **38**].

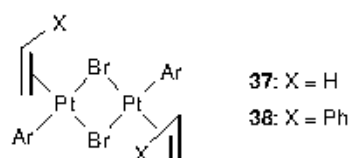


Figura V. 38. Complejos **37** y **38**.

Como cabría esperar, la influencia *trans* del ligando arilo es mayor que la de ligandos Cl, Br o N u O-dadores. Así, en **29** (Figura V. 34) la distancia Pt-N *trans* a arilo [2.069(2) Å] es significativamente más larga que la *trans* a Cl [2.009(2) Å] y en **40** (Figura V. 34), la distancia Pt-olefina *trans* a arilo [2.252(2) Å] es más larga que la *trans* a bromo [2.165(2) Å], lo que pone de manifiesto la mayor influencia *trans* del arilo con respecto a los halógenos Cl o Br. Si se comparan las distancias Pt-O(NO) de los complejos del tipo [Pt(κ^2 -Ar)XY] [1.990(4) Å, **30**; 1.999(3) Å, **42**; Figura V. 39] con las de los complejos del tipo *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L] [**3**, **6**-Et₂O, **6**-CH₂Cl₂, **8**, **10cis** (a y b) y **46**; Figura V. 32] [intervalo 2.088(3)-2.067(3) Å], se observa que estas últimas son significativamente más largas, debido a la mayor influencia *trans* del ligando arilo con respecto a ligandos dadores de nitrógeno u oxígeno. También se observa este hecho en las distancias de enlace del ligando acac en **42**, donde la distancia Pt-O *trans* a carbono [2.041(3) Å] es significativamente más larga que la *trans* a oxígeno [1.964(3) Å], y en las distancias Pt-Cl *trans* a arilo de los complejos **21** y **22** [2.3781(10), 2.3584(4) Å,

respectivamente; Figura V. 35], que son significativamente más largas que la Pt-Cl *trans* a nitrógeno en el complejo 29 [2.2929(8) Å; Figura V. 34].



Figura V. 39. Complejos 30 y 42.

Complejos de platino(IV)

OC-6-32-[Pt(κ^2 -Ar)₂Cl₂]. La estructura cristalina del complejo 43 (Figura V. 40) muestra la presencia de los dos enantiómeros del estereoisómero *OC-6-32-[Pt(κ^2 -Ar)₂Cl₂]*. El platino se encuentra en un entorno octaédrico ligeramente distorsionado, con los ligandos arilo mutuamente en *cis* y actuando como quelato. Los ángulos C(κ^2 -Ar)-Pt-O de los quelatos son significativamente menores de 90° [81.18(16)° y 79.37(16)°], y los ángulos C(κ^2 -Ar)-Pt-C(κ^2 -Ar) y C(11)-Pt-Cl(1) son mayores de 90° [103.41(19)° y 101.52(14)°, respectivamente], probablemente debido al gran requerimiento estérico que tienen los grupos nitro no coordinados. La distancia Pt-C(κ^2 -Ar) *trans* a cloro [2.039(5) Å] es más larga que la Pt-C(κ^2 -Ar) *trans* a oxígeno [1.994(5) Å] y la distancia Pt-O *trans* a arilo [2.099(3) Å] es más larga que la Pt-O *trans* a cloro [2.035(3) Å]. Además, la longitud de enlace Pt-Cl *trans* a arilo [2.3599(12) Å] es mayor que la *trans* a oxígeno [2.2842(13) Å]. Estas observaciones están de acuerdo con la escala de influencias *trans*: Ar > Cl > O.

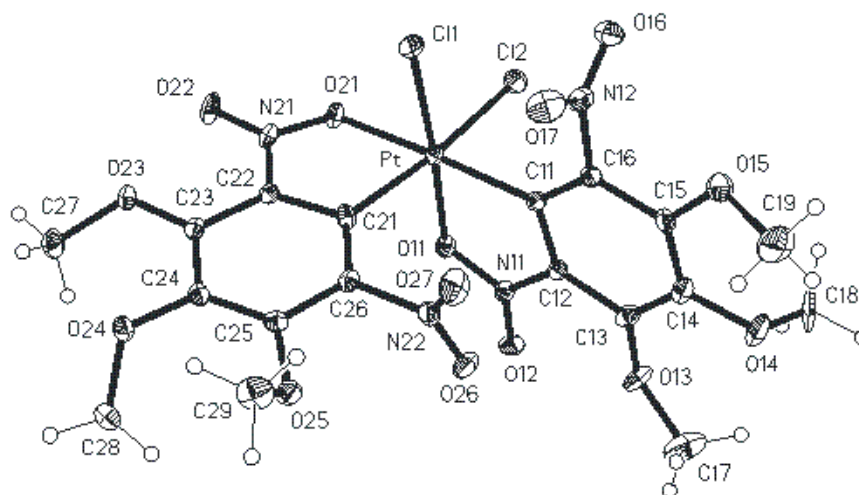


Figura V. 40. Representación de la estructura cristalina del complejo 43 (elipsoides del 30% de probabilidad).

Tabla V. 28. Selección de datos cristalográficos de **43**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	1.994(5)	C(11)-Pt-O(11)	81.18(16)
Pt-O(11)	2.035(3)	C(11)-Pt-C(21)	103.41(19)
Pt-C(21)	2.039(5)	O(11)-Pt-C(21)	89.66(17)
Pt-O(21)	2.099(3)	C(11)-Pt-O(21)	172.85(17)
Pt-Cl(1)	2.2842(13)	O(11)-Pt-O(21)	92.31(13)
Pt-Cl(2)	2.3599(12)	C(21)-Pt-O(21)	79.37(16)
		C(11)-Pt-Cl(1)	101.52(14)
		O(11)-Pt-Cl(1)	176.31(10)
		C(21)-Pt-Cl(1)	87.27(15)
		O(21)-Pt-Cl(1)	85.12(10)
		C(11)-Pt-Cl(2)	84.74(13)
		O(11)-Pt-Cl(2)	90.01(10)
		C(21)-Pt-Cl(2)	171.69(14)
		O(21)-Pt-Cl(2)	92.35(9)
		Cl(1)-Pt-Cl(2)	92.74(5)

Complejos con enlace Pt-Hg

Complejos trinucleares [Pt-Hg-Pt]. Aunque se obtuvieron cristales del complejo **50** aparentemente válidos para un estudio por difracción de rayos X, no se pudo realizar un análisis cristalográfico completo. A pesar de los reiterados intentos y recopilación de datos a baja temperatura, el desorden en los ligandos orgánicos era tan severo que no se pudo alcanzar un refinamiento satisfactorio. Sin embargo, se pudo establecer con certeza la composición y la posición de los ligandos acetato enlazados como puentes (Figura V. 41). El entorno de ambos platinos es hexacoordinado y los grupos arilo actúan como ligandos quelato, con los enlaces Pt-C(κ^2 -Ar) mutuamente en *cis*.

Para los complejos **51** y **53**, sí fue posible un análisis cristalográfico completo (Figuras V. 42 y V. 43, respectivamente). Se puede considerar que ambos complejos se componen de dos octaedros formados por dos fragmentos "Pt(κ^2 -Ar)₂(κ^1 -O₂CR)", con un átomo de Hg situado en un vértice común. A simple vista, ambas muestras parecían estar compuestas por un solo tipo de cristal, y no se llevó a cabo una búsqueda específica de otros tipos de cristales. El cristal seleccionado para el estudio del complejo **53** resultó ser el estereoisómero centrosimétrico (*AC*), con un centro de inversión cristalográfico situado en el átomo de mercurio, mientras que en el complejo **51** las dos mitades tienen la misma quiralidad debido al deslizamiento de los planos cristalográficos, ambos enantiómeros están presentes, y el compuesto es un racemato.

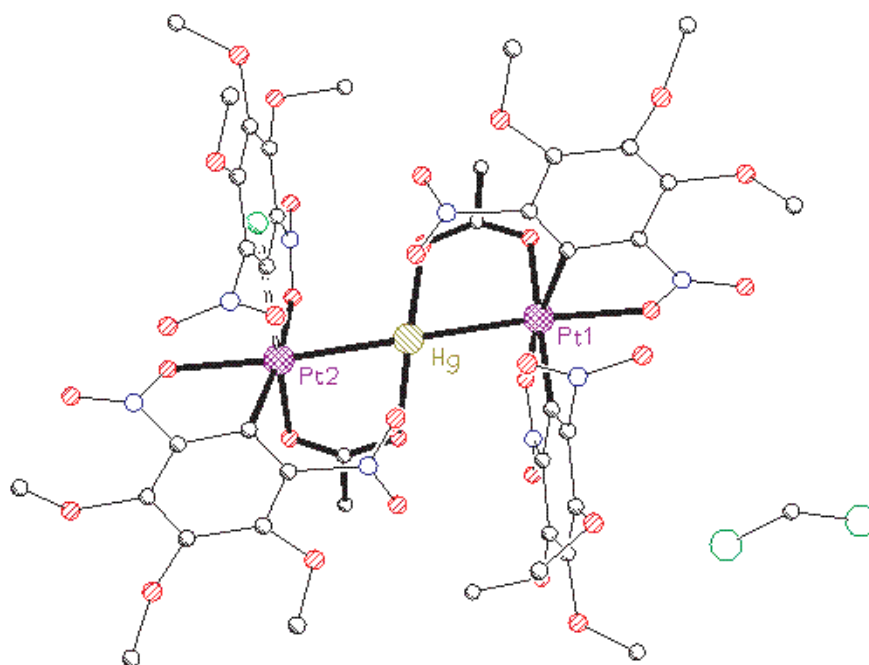


Figura V. 41. Representación de la estructura cristalina del complejo 50

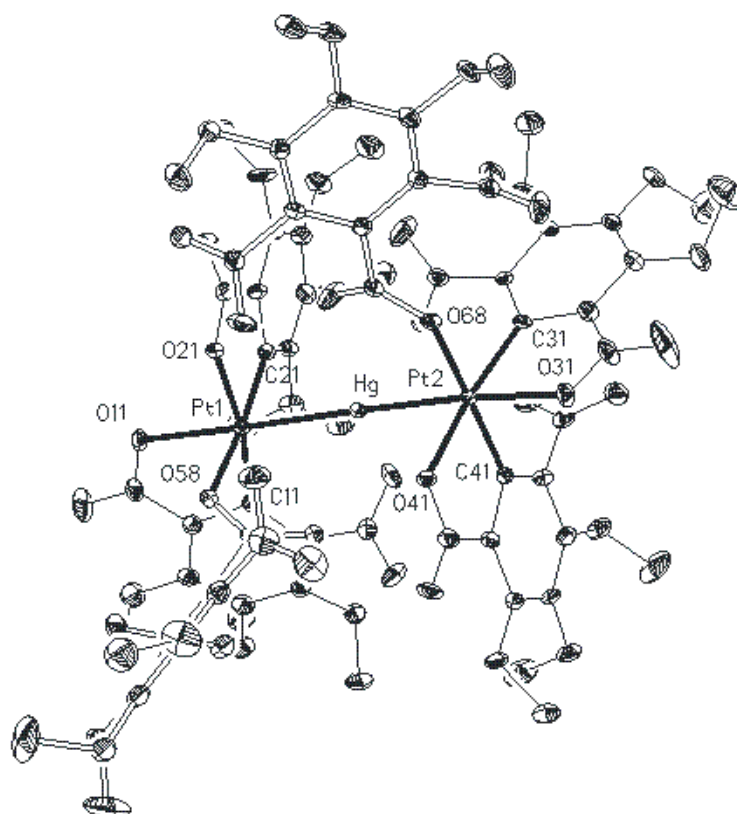
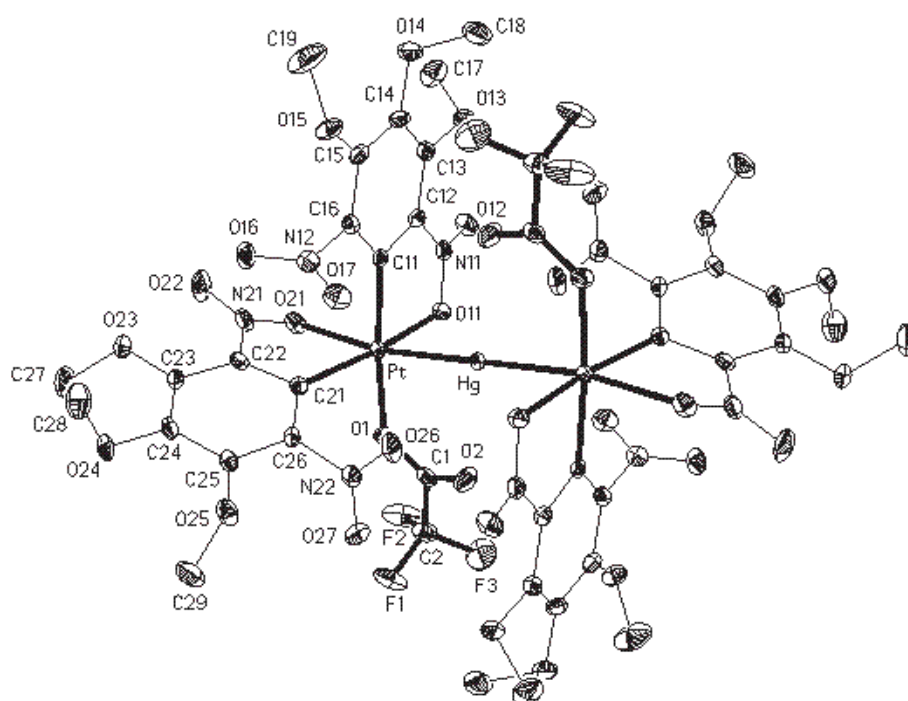


Figura V. 42. Representación de la estructura cristalina del complejo 51 (elipsoides del 50% de probabilidad; se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla V. 29. Selección de datos cristalográficos de **51**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)			
Hg-Pt(2)	2.5914(3)	Pt(2)-Hg-Pt(1)	170.471(11)	C(41)-Pt(2)-C(31)	100.0(2)
Hg-Pt(1)	2.6093(3)	C(21)-Pt(1)-C(11)	103.5(2)	C(41)-Pt(2)-O(41)	80.54(19)
Pt(1)-C(21)	2.013(5)	C(21)-Pt(1)-O(21)	80.24(19)	C(31)-Pt(2)-O(41)	169.86(19)
Pt(1)-C(11)	2.024(5)	C(11)-Pt(1)-O(21)	170.49(18)	C(41)-Pt(2)-O(68)	172.18(18)
Pt(1)-O(21)	2.068(4)	C(21)-Pt(1)-O(58)	171.08(19)	C(31)-Pt(2)-O(68)	85.69(17)
Pt(1)-O(58)	2.076(4)	C(11)-Pt(1)-O(58)	85.22(18)	O(41)-Pt(2)-O(68)	92.93(13)
Pt(1)-O(11)	2.253(4)	O(21)-Pt(1)-O(58)	90.87(15)	C(41)-Pt(2)-O(31)	91.80(19)
Pt(2)-C(41)	2.008(5)	C(21)-Pt(1)-O(11)	97.7(2)	C(31)-Pt(2)-O(31)	78.64(19)
Pt(2)-C(31)	2.011(5)	C(11)-Pt(1)-O(11)	77.57(18)	O(41)-Pt(2)-O(31)	91.23(15)
Pt(2)-O(41)	2.070(4)	O(21)-Pt(1)-O(11)	93.32(15)	O(68)-Pt(2)-O(31)	84.00(15)
Pt(2)-O(68)	2.078(3)	O(58)-Pt(1)-O(11)	81.99(15)	C(41)-Pt(2)-Hg	87.56(15)
Pt(2)-O(31)	2.255(4)	C(21)-Pt(1)-Hg	85.35(16)	C(31)-Pt(2)-Hg	107.98(16)
		C(11)-Pt(1)-Hg	107.18(15)	O(41)-Pt(2)-Hg	82.15(11)
		O(21)-Pt(1)-Hg	81.72(11)	O(68)-Pt(2)-Hg	95.84(10)
		O(58)-Pt(1)-Hg	94.13(11)	O(31)-Pt(2)-Hg	173.36(10)
		O(11)-Pt(1)-Hg	173.68(11)		

Figura V. 43. Representación de la estructura cristalina del complejo **53** (elipsoides del 30% de probabilidad; se omiten los átomos de hidrógeno).

En ambos complejos el átomo de mercurio tiene un entorno de coordinación lineal o casi lineal [Pt-Hg-Pt = 170.471(11)° (**51**), 180° (**53**)] y cada átomo de platino se encuentra ligeramente desplazado del centro de su octaedro hacia el átomo de mercurio. Las desviaciones del átomo de platino del plano medio ecuatorial son 0.090 y 0.133 Å para **51** y 0.124 Å para **53**.

Tabla V. 30. Selección de datos cristalográficos de **53**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Hg-Pt	2.5898(2)	Pt-Hg-Pt#1	180.000(4)
Pt-C(11)	1.989(4)	Pt#1-Hg-O(26)	94.62(6)
Pt-C(21)	2.018(4)	Pt-Hg-O(26)	85.38(6)
Pt-O(11)	2.070(3)	Pt#1-Hg-O(2)	106.66(7)
Pt-O(1)	2.078(3)	Pt-Hg-O(2)	73.34(6)
Pt-O(21)	2.283(3)	O(26)-Hg-O(2)	74.10(11)
Hg-O(26)	2.830(3)	C(11)-Pt-C(21)	100.79(16)
Hg-O(2)	2.835(3)	C(11)-Pt-O(11)	80.53(14)
		C(21)-Pt-O(11)	168.53(13)
		C(11)-Pt-O(1)	169.84(13)
		C(21)-Pt-O(1)	88.74(14)
		O(11)-Pt-O(1)	89.43(11)
		C(11)-Pt-O(21)	89.64(13)
		C(21)-Pt-O(21)	77.03(13)
		O(11)-Pt-O(21)	91.62(10)
		O(1)-Pt-O(21)	89.07(11)
		C(11)-Pt-Hg	80.87(11)
		C(21)-Pt-Hg	105.31(11)
		O(11)-Pt-Hg	86.15(7)
		O(1)-Pt-Hg	100.15(8)
		O(21)-Pt-Hg	170.48(7)

Aunque los ligandos en *trans* son los mismos, las dos distancias de enlace Pt-Hg son algo distintas en el complejo **51** [2.6093(3), 2.5914(3) Å] y ligeramente más largas que en **53** [2.5898(2) Å]. Estas distancias Pt-Hg se encuentran dentro del intervalo publicado para otros complejos que tienen enlaces covalentes Pt-Hg (2.666-2.513 Å),^[240, 247, 249, 250, 254, 260-268] pero son más cortas que las de los complejos en los que el enlace metal-metal se ha descrito como una interacción ácido-base Lewis Pt→Hg o pueden ser formulados de esta forma (2.835-2.650 Å),^[242-245, 254-257] o que las de clusters de nuclearidad más alta (3.159-2.671 Å).^[286-296]

Los grupos arilo se enlazan a platino como quelato y se encuentran mutuamente en *cis*. En **51** no existe diferencia significativa entre las cuatro distancias Pt-C [intervalo 2.024(5)-2.008(5) Å], pero en **53**, son ligeramente distintas [1.989(4), 2.018(4) Å]. Los enlaces Pt-O *trans* al átomo de mercurio son más cortos en **51** [2.253(4), 2.255(4) Å] que en **53** [2.283(3) Å] y ambos son más largos que los enlaces Pt-O *trans* al grupo arilo [2.068(4), 2.070(4) Å (**51**), 2.070(3) Å (**53**)], poniendo de manifiesto que la influencia *trans* del átomo de mercurio es incluso mayor que la del ligando arilo. Esta gran influencia *trans* del mercurio ya ha sido descrita previamente.^[249, 268] En ambos complejos existen cuatro contactos intramoleculares Hg...O [**51**: con O16, 2.714(4); O59, 2.755(4); O69, 2.800(4); O37, 2.897(5) Å; **53**: con O26, 2.830(3); O2, 2.835(3) Å], entre el átomo de mercurio y los átomos de oxígeno no coordinados de los grupos nitro y los ligandos carboxilato (Figuras V. 44 y V. 45). Estos contactos (*cis* para **51** y *trans* para **53**) y los enlaces Hg-Pt determinan un entorno octaédrico distorsionado

alrededor del átomo de mercurio. En el complejo **50** los ligandos carboxilato forman enlaces covalentes Hg-O.

No existe precedente en la bibliografía de estructuras cristalinas como las de **51** y **53**. Se estudió un complejo de composición $[\{PtMe_2(O_2CCF_3)(tmeda)\}_2Hg]$ mediante RMN de 1H , aunque no se publicaron otros datos para su caracterización.^[253] Más recientemente, se ha publicado la síntesis de tres complejos del tipo Pt→Hg-Pt, donde uno de los enlaces Pt-Hg es covalente y el otro es coordinado.^[254, 269]

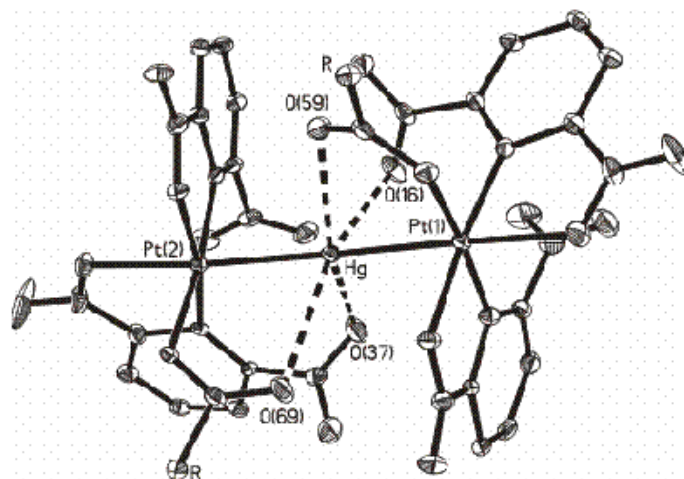


Figura V. 44. Contactos Hg...O en el complejo **51**. Se han omitido los grupos metoxilo del arilo y el sustituyente Ar del carboxilato.

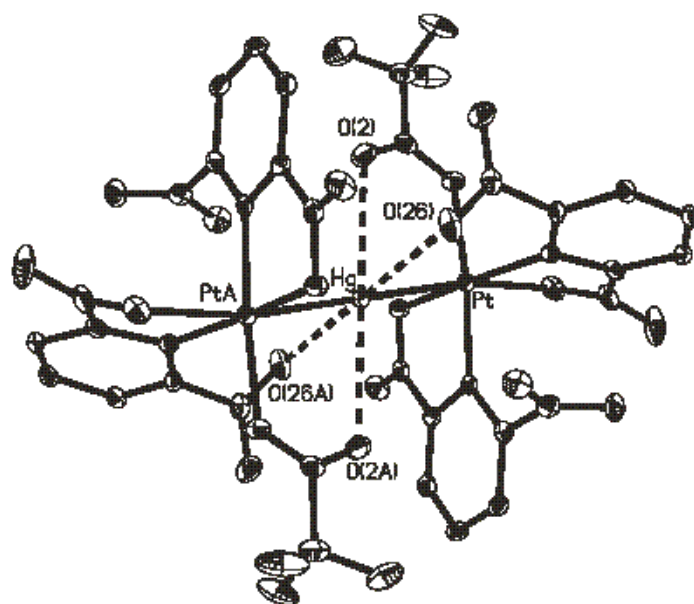
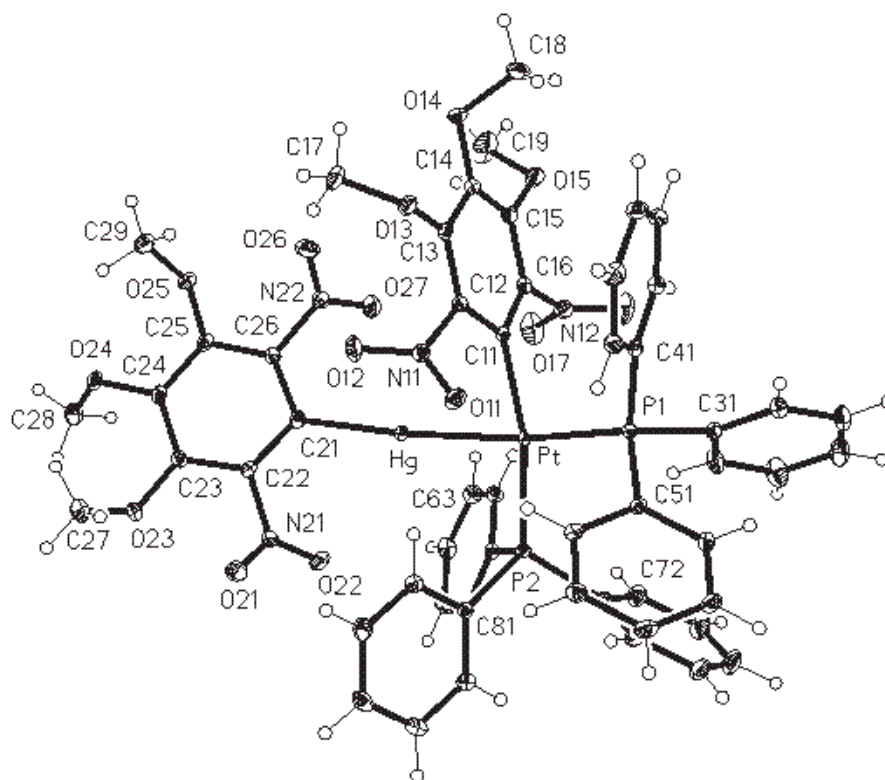


Figura V. 45. Contactos Hg...O en el complejo **53**. Se han omitido los grupos metoxilo del ligando arilo.

Complejo dinuclear *cis*-[Pt(κ^1 -Ar){Hg(κ^1 -Ar)}(PPh₃)₂] (**54**). (Figura V. 46).Figura V. 46. Representación de la estructura cristalina del complejo **54** (elipsoides del 50% de probabilidad).Tabla V. 31. Selección de datos cristalográficos de **54**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pt-C(11)	2.062(2)	C(11)-Pt-P(2)	164.43(6)
Pt-P(2)	2.2923(6)	C(11)-Pt-P(1)	91.72(6)
Pt-P(1)	2.3248(6)	P(2)-Pt-P(1)	103.70(2)
Pt-Hg	2.57586(19)	C(11)-Pt-Hg	79.91(6)
Hg-C(21)	2.152(2)	P(2)-Pt-Hg	85.220(16)
		P(1)-Pt-Hg	167.392(15)
		C(21)-Hg-Pt	170.25(6)

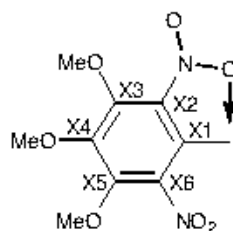
La molécula tiene una disposición lineal distorsionada de los átomos P(1)-Pt-Hg-C(21). Los ángulos P(2)-Pt-P(1) y C(11)-Pt-Hg se desvían significativamente de 90°, posiblemente como resultado de la repulsión entre los ligandos PPh₃ en *cis*. La distancia del enlace Pt-P(1) es más larga que la distancia Pt-P(2) debido a la mayor influencia *trans* del átomo de mercurio que del ligando arilo. La distancia de enlace Pt-C(11) es más larga que las observadas en los complejos **51** [2.008(5)-2.024 (5) Å] y **53** [1.989(4) y 2.018(4) Å], en parte debido a la mayor influencia *trans* de PPh₃ que los ligandos dadores de oxígeno, y en parte como consecuencia del menor estado de oxidación formal del átomo de platino en **54** (+1) que

en **51** ó **53** (+3). La distancia de enlace Pt-Hg en **54** es más corta que las observadas en **51** y **53**, encontrándose todas ellas en el intervalo de las distancias de los enlaces covalentes Pt-Hg (2.666-2.513 Å).^[240, 247, 249, 250, 254, 260-268]

Datos estructurales de los grupos nitroarilo

En este apartado realizaremos un estudio de los parámetros estructurales de los grupos nitroarilo. Se considerarán sólo las distancias C-C con desviaciones estándar bajas ($\sigma \leq 0.006$ Å). De los complejos descritos en esta memoria, los únicos que no tienen ninguna distancia C-C que cumpla el requisito son **26**, **30**, **37** y **51**.

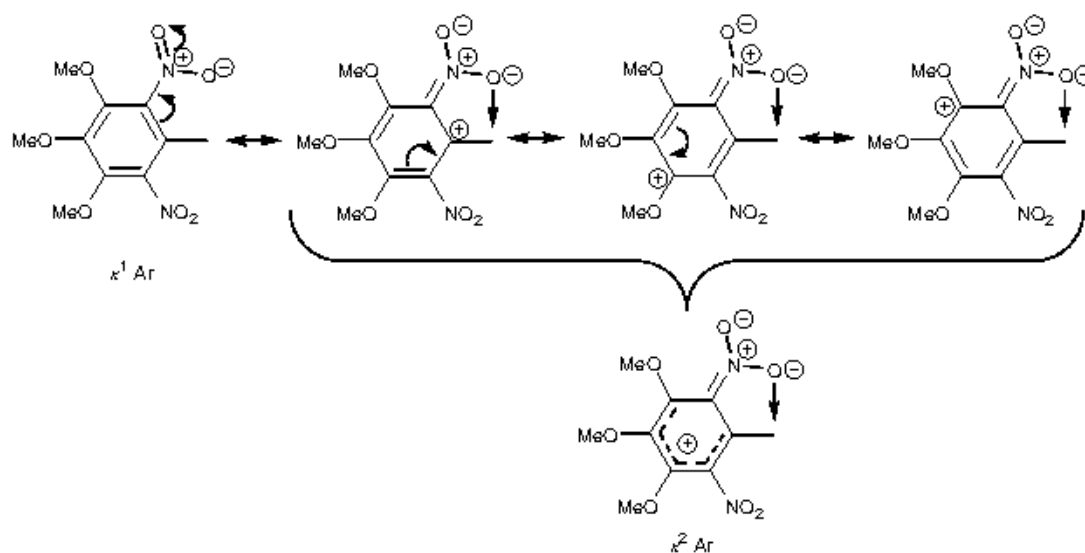
A pesar del efecto mesómero del grupo nitro y los grupos metoxilo, en **26** de los **33** ligandos κ^1 -Ar estudiados, no existe diferencia significativa entre las distancias C-C de los anillos aromáticos. Los **7** restantes en los que existe diferencia significativa entre alguna de sus distancias, pertenecen a los complejos **3**, **4trans**, **13cis**, **28**, **45** y **54**, y aunque podría indicar una cierta contribución del efecto mesómero de dichos grupos, la diferencia en algunos casos es pequeña (ver Tabla V. 32). Sin embargo, cuando el grupo nitroarilo actúa como quelato (κ^2 -Ar) se produce un aumento en las distancias C(X1)-C(X2) y C(X2)-C(X3) (ver Esquema V. 1) que oscilan en los intervalos 1.421(4)-1.400(5) y 1.431(3)-1.404(4) Å respectivamente (ver Tabla V. 33), con respecto al resto de distancias C(X3)-C(X4), C(X4)-C(X5), C(X5)-C(X6) y C(X1)-C(X6), que se encuentran en los intervalos 1.404(3)-1.373(6), 1.407(5)-1.389(3), 1.414(6)-1.392(4) y 1.391(4)-1.356(6) Å, respectivamente. Esta disminución de la fortaleza de los enlaces C(X1)-C(X2) y C(X2)-C(X3) en los ligandos κ^2 -Ar es la esperada para un efecto -M del grupo N(O)O(Pt) (Esquema V. 2), que no se observa en el caso de los ligandos κ^1 -Ar.



Esquema V. 1.

De acuerdo con las formas resonantes del grupo nitroarilo (Esquema V. 2), también se observa que en todos los grupos κ^2 -Ar la distancia C-N(O)OPt [1.442(5)-1.402(8) Å] es significativamente más corta que la C-NO₂ [1.492(7)-1.460(7) Å] y estas últimas son del orden de las C-NO₂ [1.488(5)-1.458(7) Å] en los ligandos κ^1 -Ar (ver

tablas V. 34 y V. 35). Por otra parte, la coordinación del grupo nitro a platino conlleva un aumento de la distancia N-O(Pt) [1.307(7)-1.245(6) Å] con respecto a la distancia del otro enlace N-O [1.220(2)-1.199(7) Å] del mismo grupo nitro, que son del orden de las distancias de los enlaces N-O [1.231(2)-1.153(7) Å] de los grupos nitros no coordinados.



Esquema V. 2. Posibles formas resonantes del grupo nitroarilo.

Tabla V. 32. Selección de las distancias de enlace C-C (Å) en los grupos κ^1 -Ar.

κ^1 -Ar	C(X1)- C(X2)	C(X2)- C(X3)	C(X3)- C(X4)	C(X4)- C(X5)	C(X5)- C(X6)	C(X6)- C(X1)
1	1.387(6)	1.402(6)	1.379(7)	1.381(7)	1.382(6)	1.381(6)
3	1.385(3)	1.388(3)	1.395(3)	1.384(3)	1.404(3)	1.405(3)
4trans	1.416(3)	1.394(3)	1.394(4)	1.388(4)	1.392(4)	1.394(3)
	1.411(3)	1.393(3)	1.395(4)	1.388(4)	1.396(3)	1.396(3)
6-Et₂O	1.388(6)	1.403(6)	1.400(6)	1.389(6)	1.394(6)	1.389(6)
6-CH₂Cl₂	1.392(4)	1.390(4)	1.400(4)	1.401(4)	1.403(4)	1.405(4)
8	1.391(3)	1.395(3)	1.398(4)	1.396(4)	1.399(3)	1.406(3)
10cis(a)	1.392(4)	1.395(4)	1.394(4)	1.397(5)	1.398(4)	1.405(4)
10cis(b)	1.399(3)	1.392(3)	1.396(3)	1.393(3)	1.393(2)	1.396(3)
11cis	1.393(3)	1.403(3)	1.387(3)	1.396(3)	1.395(3)	1.392(3)
	1.396(3)	1.404(3)	1.407(4)	1.392(4)	1.393(3)	1.401(3)
11trans	1.388(3)	1.394(3)	1.384(3)	1.392(3)	1.389(3)	1.393(3)
	1.387(3)	1.396(3)	1.399(3)	1.393(3)	1.391(3)	1.392(3)
13cis	1.398(2)	1.394(3)	1.394(3)	1.398(3)	1.406(3)	1.402(3)
	1.402(2)	1.404(2)	1.398(3)	1.394(3)	1.402(3)	1.386(2)
13trans	1.393(7)	1.401(7)	1.393(7)	1.395(7)	1.393(6)	1.389(6)
	1.396(6)	1.402(6)	1.397(7)	1.381(7)	1.398(6)	1.397(6)
14	1.407(4)	1.392(4)	1.399(4)	1.388(4)	1.391(4)	1.404(4)
	1.387(4)	1.392(4)	1.394(4)	1.395(4)	1.393(4)	1.401(4)
15	1.395(5)	1.383(5)	1.398(5)	1.398(5)	1.395(5)	1.390(5)
	1.394(5)	1.394(4)	1.394(5)	1.400(5)	1.388(4)	1.393(4)
21	1.406(5)	1.386(5)	1.385(6)	1.404(6)	1.384(5)	1.393(5)
22	1.396(2)	1.400(2)	1.399(2)	1.395(2)	1.388(2)	1.399(2)
26	1.420(9)	1.413(9)	1.393(9)	1.395(9)	1.383(8)	1.392(8)
	1.380(9)	1.441(9)	1.363(9)	1.410(9)	1.388(9)	1.391(8)
28	1.404(3)	1.394(3)	1.401(3)	1.397(3)	1.379(3)	1.397(3)
29	1.398(4)	1.397(4)	1.395(4)	1.399(4)	1.386(4)	1.392(4)
37	1.398(8)	1.399(7)	1.399(8)	1.383(8)	1.393(8)	1.393(7)
	1.380(7)	1.395(7)	1.401(7)	1.388(8)	1.413(7)	1.402(7)
38	1.392(6)	1.386(7)	1.397(7)	1.398(7)	1.377(6)	1.396(6)
	1.400(6)	1.374(6)	1.396(6)	1.401(6)	1.403(6)	1.383(6)
40	1.391(2)	1.387(3)	1.394(2)	1.394(2)	1.387(3)	1.391(2)
45	1.416(5)	1.385(6)	1.398(5)	1.387(5)	1.390(5)	1.373(5)
46	1.401(3)	1.394(3)	1.400(3)	1.394(3)	1.385(3)	1.392(3)
49	1.396(3)	1.396(3)	1.385(3)	1.396(3)	1.390(3)	1.402(3)
54	1.396(3)	1.394(3)	1.385(4)	1.397(4)	1.393(3)	1.397(3)
	1.382(3)	1.401(3)	1.400(3)	1.395(3)	1.398(3)	1.393(3)

Tabla V. 33. Selección de las distancias de enlace C-C (Å) en los grupos κ^2 -Ar.

κ^2 -Ar	C(X1)- C(X2)	C(X2)- C(X3)	C(X3)- C(X4)	C(X4)- C(X5)	C(X5)- C(X6)	C(X6)- C(X1)
1	1.420(6)	1.401(7)	1.389(7)	1.408(7)	1.402(7)	1.385(6)
3	1.420(3)	1.431(3)	1.404(3)	1.390(3)	1.400(3)	1.378(3)
6-Et₂O	1.411(6)	1.417(6)	1.401(6)	1.389(6)	1.414(6)	1.382(6)
6-CH₂Cl₂	1.421(4)	1.404(4)	1.396(4)	1.390(4)	1.392(4)	1.391(4)
8	1.420(3)	1.411(4)	1.396(4)	1.403(4)	1.405(4)	1.373(3)
10cis(a)	1.416(4)	1.410(4)	1.395(5)	1.403(4)	1.405(5)	1.381(4)
10cis(b)	1.410(2)	1.409(3)	1.397(3)	1.395(3)	1.408(3)	1.384(3)
30	1.410(8)	1.418(9)	1.396(9)	1.414(8)	1.368(9)	1.406(8)
42	1.416(5)	1.414(5)	1.390(5)	1.407(5)	1.392(5)	1.386(5)
43	1.420(6)	1.427(7)	1.383(7)	1.395(7)	1.408(7)	1.365(6)
	1.404(6)	1.419(6)	1.409(7)	1.369(7)	1.409(6)	1.356(6)
45	1.415(5)	1.414(5)	1.387(6)	1.397(6)	1.395(5)	1.384(5)
46	1.418(3)	1.426(3)	1.399(3)	1.389(3)	1.401(3)	1.377(3)
49	1.419(3)	1.408(3)	1.380(3)	1.406(3)	1.397(3)	1.389(3)
51	1.405(7)	1.412(7)	1.385(9)	1.392(8)	1.404(7)	1.378(8)
	1.410(7)	1.432(8)	1.386(9)	1.410(8)	1.391(7)	1.381(7)
	1.416(8)	1.420(7)	1.373(8)	1.373(8)	1.434(7)	1.355(7)
	1.414(7)	1.408(8)	1.400(8)	1.380(8)	1.413(7)	1.357(7)
53	1.418(5)	1.410(6)	1.374(6)	1.405(6)	1.411(6)	1.376(5)
	1.400(5)	1.407(5)	1.373(6)	1.399(6)	1.406(5)	1.367(5)

Tabla V. 34. Selección de las distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de los grupos NO₂ en los ligandos κ^2 -Ar.

κ^2 -Ar	(O)N-OPt	PtON-O	N-O	N-O	PtO(O)N-C	O ₂ N-C
1	1.274(5)	1.213(5)	1.210(5)	1.222(5)	1.430(6)	1.484(6)
3	1.300(2)	1.219(2)	1.213(3)	1.225(3)	1.424(3)	1.482(3)
6-Et₂O	1.291(5)	1.219(5)	1.215(5)	1.221(5)	1.412(6)	1.470(5)
6-CH₂Cl₂	1.288(3)	1.206(3)	1.220(3)	1.224(3)	1.435(4)	1.475(4)
8	1.291(3)	1.209(3)	1.220(3)	1.224(3)	1.433(3)	1.478(3)
10cis(a)	1.295(3)	1.206(3)	1.220(4)	1.225(3)	1.431(4)	1.476(4)
10cis(b)	1.294(2)	1.209(2)	1.220(2)	1.224(2)	1.428(2)	1.473(2)
30	1.307(7)	1.210(7)	1.213(7)	1.218(7)	1.402(8)	1.491(7)
42	1.303(4)	1.208(4)	1.218(5)	1.224(4)	1.425(5)	1.480(5)
43	1.306(5)	1.216(5)	1.217(6)	1.226(5)	1.407(6)	1.474(6)
	1.305(5)	1.202(5)	1.219(5)	1.222(5)	1.429(6)	1.488(6)
45	1.284(4)	1.201(4)	1.215(5)	1.224(5)	1.438(5)	1.476(5)
46	1.293(2)	1.214(2)	1.213(3)	1.225(3)	1.432(3)	1.477(3)
49	1.284(2)	1.220(2)	1.218(2)	1.221(2)	1.426(3)	1.486(3)
51	1.268(6)	1.203(6)	1.228(6)	1.230(7)	1.435(7)	1.469(7)
	1.301(6)	1.207(6)	1.203(7)	1.218(6)	1.426(7)	1.478(7)
	1.245(6)	1.199(7)	1.200(7)	1.209(6)	1.434(8)	1.460(7)
	1.290(6)	1.218(6)	1.208(6)	1.227(6)	1.427(7)	1.492(7)
53	1.295(4)	1.211(4)	1.220(4)	1.225(4)	1.421(5)	1.479(5)
	1.273(4)	1.209(4)	1.220(4)	1.222(5)	1.442(5)	1.481(5)

Tabla V. 35. Selección de las distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de los grupos NO₂ en los ligandos κ^1 -Ar.

κ^1 -Ar	N(1)-O	N(1)-O	N(2)-O	N(2)-O	O ₂ N(1)-C	O ₂ N(2)-C
1	1.215(5)	1.216(5)	1.185(7)	1.214(7)	1.468(6)	1.478(7)
3	1.209(3)	1.206(3)	1.226(2)	1.223(2)	1.482(3)	1.463(3)
4trans	1.228(3)	1.228(3)	1.225(3)	1.227(3)	1.475(3)	1.475(3)
	1.221(3)	1.230(3)	1.230(3)	1.224(3)	1.474(3)	1.481(3)
6-Et₂O	1.208(5)	1.201(5)	1.217(5)	1.229(5)	1.463(5)	1.468(5)
6-CH₂Cl₂	1.210(4)	1.220(3)	1.223(3)	1.227(3)	1.480(3)	1.468(4)
8	1.216(3)	1.224(3)	1.229(3)	1.233(3)	1.474(3)	1.465(3)
10cis(a)	1.221(4)	1.218(4)	1.225(4)	1.228(4)	1.481(4)	1.469(4)
10cis(b)	1.221(2)	1.227(2)	1.223(2)	1.224(2)	1.475(2)	1.479(2)
11cis	1.209(3)	1.228(3)	1.217(3)	1.230(3)	1.478(3)	1.477(3)
	1.225(3)	1.226(3)	1.213(3)	1.234(3)	1.477(3)	1.473(3)
11trans	1.200(3)	1.218(3)	1.206(3)	1.221(3)	1.475(3)	1.480(3)
	1.210(3)	1.218(3)	1.208(3)	1.222(3)	1.473(3)	1.479(3)
13cis	1.231(2)	1.226(2)	1.225(2)	1.2227(19)	1.472(2)	1.477(2)
	1.222(2)	1.2304(19)	1.219(3)	1.214(3)	1.470(2)	1.470(2)
13trans	1.199(6)	1.185(6)	1.223(6)	1.224(6)	1.478(6)	1.467(6)
	1.214(6)	1.203(6)	1.213(6)	1.216(6)	1.482(6)	1.472(6)
14	1.211(3)	1.212(3)	1.215(3)	1.225(3)	1.468(4)	1.467(4)
	1.193(4)	1.205(3)	1.226(3)	1.231(3)	1.478(4)	1.472(4)
15	1.184(4)	1.199(5)	1.179(5)	1.232(5)	1.474(5)	1.482(5)
	1.213(4)	1.230(4)	1.194(4)	1.219(5)	1.476(4)	1.472(5)
21	1.198(5)	1.207(5)	1.204(5)	1.226(5)	1.488(5)	1.484(5)
22	1.215(2)	1.218(2)	1.224(2)	1.225(2)	1.474(2)	1.472(2)
26	1.198(7)	1.206(7)	1.190(7)	1.213(7)	1.484(8)	1.471(8)
	1.217(7)	1.222(7)	1.203(7)	1.213(7)	1.463(8)	1.487(8)
28	1.207(3)	1.212(3)	1.221(3)	1.225(3)	1.468(3)	1.470(3)
29	1.222(3)	1.227(3)	1.222(3)	1.223(3)	1.466(4)	1.475(4)
37	1.153(7)	1.214(7)	1.208(6)	1.238(7)	1.458(7)	1.473(7)
	1.180(6)	1.213(6)	1.210(6)	1.218(6)	1.468(7)	1.463(7)
38	1.209(6)	1.206(6)	1.217(5)	1.225(5)	1.469(6)	1.468(6)
	1.221(5)	1.234(5)	1.208(5)	1.227(6)	1.473(6)	1.474(6)
40	1.213(2)	1.229(2)	1.213(2)	1.229(2)	1.483(2)	1.483(2)
45	1.223(5)	1.239(5)	1.213(4)	1.221(4)	1.472(5)	1.481(4)
46	1.224(2)	1.224(2)	1.213(3)	1.207(3)	1.468(3)	1.480(3)
49	1.223(2)	1.232(2)	1.225(3)	1.228(3)	1.476(3)	1.475(3)
54	1.226(2)	1.230(2)	1.215(3)	1.220(3)	1.470(3)	1.484(3)
	1.224(3)	1.227(3)	1.225(3)	1.218(3)	1.477(3)	1.473(3)

V.2. Resonancia magnética nuclear.

Los complejos sintetizados se han caracterizado mediante resonancia magnética nuclear de ^1H , de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F , si estos núcleos se encuentran presentes, y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, excepto cuando los complejos no son estables o se encuentran en equilibrio dinámico con otras especies en disolución como **4cis**, **6**, **14**, **31** y **49** o cuando son demasiado insolubles y el tiempo del experimento supera las 24 horas, como es el caso de **17**, **18**, **30**, **44** y **47**. Los complejos con enlace Pt-Hg también se han estudiado mediante RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$, con el fin de poner de manifiesto la existencia de dicho enlace. Todos los datos espectroscópicos se recogen en la parte experimental (Capítulo VI). A continuación se comentarán las generalidades y se discutirán las excepciones encontradas en la caracterización de los complejos sintetizados. Si no se indica lo contrario, los espectros se han realizado a temperatura ambiente (21-25 °C).

Por lo general, los espectros de RMN se ajustan a la estructura propuesta, excepto en los casos en que el complejo presenta un comportamiento fluxional en disolución o se encuentra en equilibrio con otras especies. En los espectros de RMN de ^1H , las señales asignadas a los protones de los sustituyentes OMe del ligando arilo aparecen en el intervalo 4.35-3.52 ppm y suelen presentar patrones característicos dependiendo del modo de coordinación que adopta el ligando arilo. Así, cuando se encuentra mono-coordinado se observan dos señales correspondientes una de ellas a los protones del OMe en *para* y la otra a los *meta*, cuyas integrales guardan una relación 1:2. Cuando se coordina como quelato, los protones de los sustituyentes OMe en posición *meta* dejan de ser equivalentes por lo que aparecen tres singletes de la misma intensidad. Las señales de los sustituyentes OMe en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ siguen el mismo patrón que el de RMN de ^1H , con la peculiaridad de que los carbonos de los sustituyentes OMe en *meta* siempre aparecen a mayor desplazamiento químico que el *para*, igual que ocurre en el ligando libre (ArH). Algunas de las resonancias de los carbonos cuaternarios del ligando arilo en *meta* y *para* se han asignado mediante experimentos de RMN bidimensionales [^1H - ^{13}C HMQC, ^1H - ^{13}C HMBC] y otras, comparando los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de complejos del mismo tipo. El carbono enlazado a platino suele aparecer más apantallado que el resto de carbonos arílicos, igual que ocurre en el ligando protonado (ArH). Por otra parte, los valores de las constantes de acoplamiento Pt-C suelen seguir el siguiente orden: $^1J_{\text{Pt-C}_{\text{pro}}} \gg ^3J_{\text{Pt-C}_{\text{meta}}} > ^2J_{\text{Pt-C}_{\text{orto}}} \gg ^4J_{\text{Pt-C}_{\text{para}}}$, aunque no siempre ha sido posible observar todos los acoplamientos.

Complejos de platino(II)

Los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos del tipo $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{X}]$ (X = ligando aniónico) y $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{L}]$ (L = ligando neutro) muestran cinco señales asignables a los sustituyentes OMe de los ligandos arilo, una de las cuales integra doble que las demás, patrón esperado para complejos con un ligando arilo mono-coordinado y otro quelato. En el caso del complejo **45**, su espectro de RMN de ^1H muestra sólo cuatro señales asignables a los sustituyentes OMe y una de ellas integra triple que las demás, por lo que la señal de mayor intensidad debe ser el resultado de la coincidencia accidental de dos señales. Su espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ corrobora dicha hipótesis ya que muestra los cinco singletes esperados en un complejo de este tipo. También se puede encontrar el caso contrario, es decir, que en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dos de los grupos OMe no equivalentes coincidan accidentalmente, apareciendo solamente cuatro singletes, mientras que su espectro de RMN de ^1H muestre las cinco señales esperadas, como ocurre en los complejos **3**, **8** y **9**.

Sin embargo, para los protones de los sustituyentes OMe de los complejos **6**, **10trans** y **12trans** sólo se observan dos resonancias de intensidades relativas 2:1 y para los de **49**, tres (4:1:1). Esto se debe a que estos complejos presentan un comportamiento fluxional en disolución. Un estudio de RMN de ^1H del complejo **6**·Et₂O en CDCl₃, realizado a temperatura variable muestra que a -30 °C aparecen los cinco singletes esperados para los protones de los grupos OMe y dos señales anchas asignables a los protones del ligando aqua (Figura V. 47). Conforme aumenta la temperatura, los singletes asignados a OMe se van ensanchando, hasta convertirse en dos señales a temperatura ambiente, y las dos señales del ligando aqua también se ensanchan y se van moviendo a campo alto, hasta que desaparecen a temperatura ambiente.

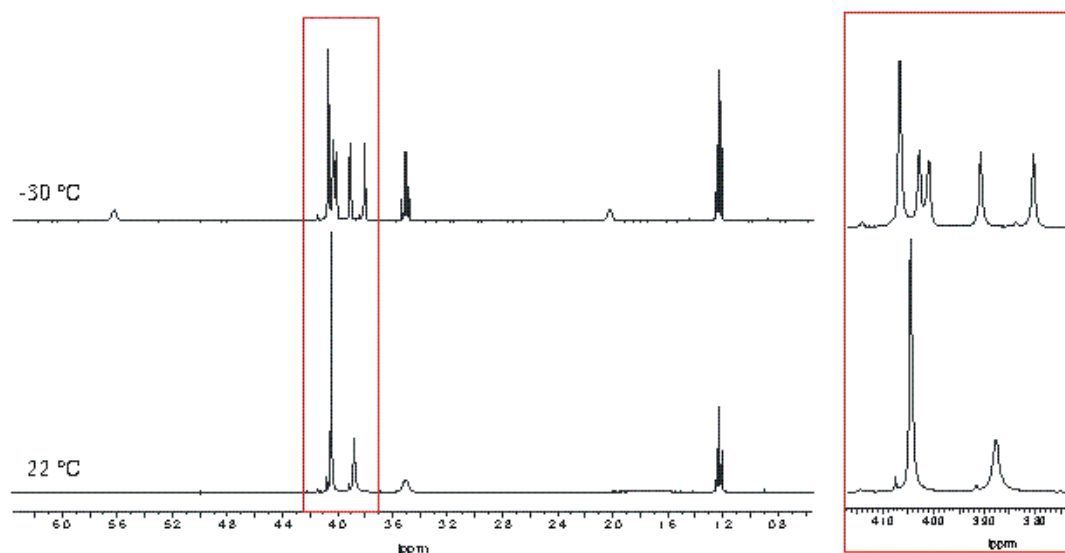
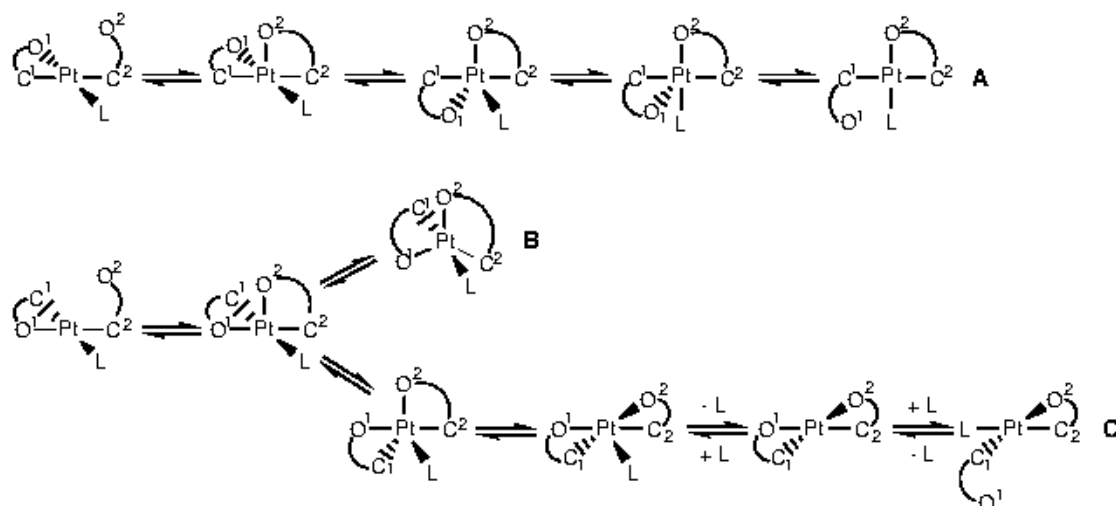


Figura V. 47. Estudio de RMN de ^1H (400.91 MHz) a temperatura variable de **6**·Et₂O en CDCl₃.

Los espectros de RMN de ^1H del complejo **12trans** en CD_2Cl_2 o de **49** en CDCl_3 a baja temperatura ($-60\text{ }^\circ\text{C}$ y $-30\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente) también muestran las cinco señales esperadas para los grupos OMe. En el caso del complejo **10trans**, su espectro de RMN de ^1H no se termina de resolver incluso a $-90\text{ }^\circ\text{C}$, aunque se observa cómo las señales empiezan a ensancharse, denotando el carácter fluxional del complejo. Probablemente, la fluxionalidad de dichos complejos se deba a un equilibrio dinámico en disolución donde cada arilo está cambiando rápidamente su modo de coordinación, $\kappa^2\text{-Ar} \leftrightarrow \kappa^1\text{-Ar}$, haciéndose equivalentes, mientras que a baja temperatura se ralentiza el proceso de intercambio, llevando a la diferenciación de ambos grupos arilo, excepto en el caso de **10trans**, donde la baja temperatura no logra hacer lo suficientemente lento el equilibrio en la escala de tiempos de RMN, como para diferenciarlos. En el caso de **6**, la no equivalencia entre los protones del agua al bajar la temperatura podría estar provocada por la formación de un puente de hidrógeno (probablemente intramolecular).

Para explicar el comportamiento fluxional que tiene lugar en los complejos *trans*- $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{L}]$ [$\text{L} = \text{CO}$ (**10trans**), XyNC (**12trans**)] y que no ocurre en sus isómeros *cis*, proponemos los procesos que se muestra en el Esquema V. 3. En el caso de los isómeros *trans* (ecuación A) se produciría el intercambio en los modos de coordinación de los arilos a través de una serie de intermedios de pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal con resultado de la coordinación y descoordinación de los grupos nitro. Sin embargo, para los isómeros *cis* un mecanismo similar (ecuación B) exigiría pasar a través de un intermedio en el que el ligando arilo se encontraría actuando como quelato en el plano ecuatorial de la bipirámide trigonal, con un ángulo teórico (120°) mucho mayor que el que suele presentar dicho ligando coordinado como quelato [$81.42(13)\text{-}79.18(7)^\circ$]. Por lo tanto, este camino no permitiría el intercambio $\kappa^2\text{-Ar} \leftrightarrow \kappa^1\text{-Ar}$ en los isómeros *cis*, ya que dicho intermedio sería inestable y evolucionaría al complejo de partida por ruptura del enlace Pt-O^2 . Sin embargo, para los isómeros *cis* existiría una ruta alternativa (ecuación C) que permitiría el intercambio de modos de coordinación de los ligandos arilo, con la única condición de que el ligando L se disociara fácilmente. Por ello, los complejos *cis* son fluxionales sólo cuando el ligando L se encuentra débilmente coordinado [$\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ (**6**), CF_3CO_2^- (**49**)].



Esquema V. 3. Posibles mecanismos de los equilibrios fluxionales que tienen lugar en los diaril complejos *trans* y *cis*.

En el espectro de RMN de ^1H de una disolución de **4cis** en CDCl_3 se observan siete señales cuyas intensidades relativas son 1:1:1:2:1:2:4 (Figura V. 48). Las cinco que aparecen a mayor desplazamiento químico coinciden exactamente con las del complejo **3**, por lo que las dos restantes que integran 2:4, deben ser las correspondientes al complejo **4cis**. Por tanto, al disolver **4cis** en CDCl_3 se produce un equilibrio de disociación para dar una mezcla de **3**, **4cis** y PPh_3 , en la que ambos complejos se encuentran en proporción molar aproximada 1:1 (Esquema V. 4). El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ confirma dicho equilibrio, ya que aparece un singlete con satélites de platino para cada uno de los complejos, **3** y **4cis**, más una señal ancha correspondiente a PPh_3 libre. Cuando se adiciona PPh_3 a dicha mezcla, como era de esperar, el equilibrio se desplaza hacia la formación de **4cis**.

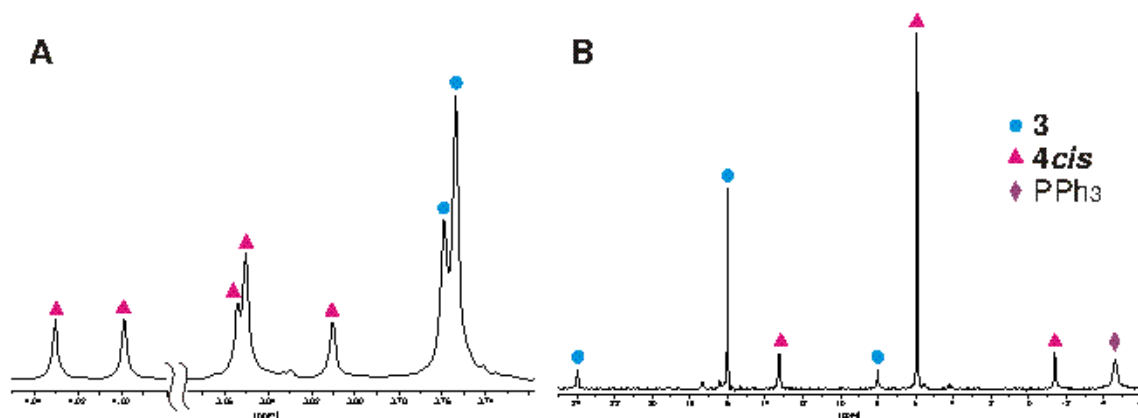
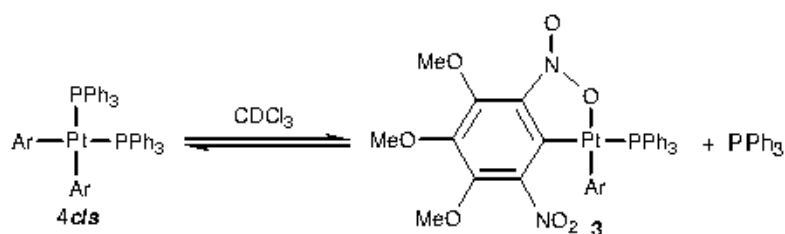


Figura V. 48. Espectro de RMN: A) ^1H (400.91 MHz) y B) ^{31}P (162.29 MHz) de **4cis** en CDCl_3 .

Esquema V. 4. Equilibrio de disociación de **4cis** en disolución.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\text{Pt}_2(\kappa^1\text{-Ar})_2\text{L}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})]$ (X , Y = ligandos aniónicos), $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{XLL}']$ (L , L' = ligandos neutros), $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{bpy})(\text{PPh}_3)]^+$ y $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)]$, muestran, como cabría esperar, dos señales asignables a los grupos OMe cuyas intensidades mantienen una relación 2:1. De la misma forma, en los espectros de las mezclas *cis-trans*, **33**, **35** y **36**, aparecen cuatro singletes, dos por cada isómero, y los de un mismo isómero mantienen la intensidad relativa 2:1. Sin embargo, los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **38** muestran, como señales mayoritarias, tres singletes de intensidades relativas 1:1:1 debidos a los sustituyentes OMe del ligando arilo. Este patrón se puede deber a que la rotación alrededor del enlace Pt-C del ligando arilo monocoordinado se encuentre impedida o sea muy lenta, y de este modo los grupos OMe en las posiciones *meta* del arilo no serían equivalentes puesto que no existe un plano de simetría (Figura V. 49). Alternativamente podría ser que el complejo en disolución pase a ser mononuclear con el ligando arilo actuando como quelato, en lugar de dinuclear como se encuentra en estado sólido (Esquema V. 5). El cambio de color que experimenta **38**, de rosa pálido en estado sólido a rojo intenso en disolución, estaría de acuerdo con esta última hipótesis (ver V.5. Color de los complejos). Sin embargo, los espectros de RMN de ^1H de **37** y **41** son diferentes ya que las resonancias asignables a los grupos OMe aparecen, en el primer caso, como dos grupos de dos señales que integran 2:1 debidas a los isómeros *cis* y *trans* $[\text{Pt}(\mu\text{-Br})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{etileno})]_2$ (**37**) y, en el segundo caso, como dos singletes (2:1), debidos a un solo isómero del dímero $[\text{Pt}(\mu\text{-Br})(\kappa^1\text{-Ar})(3\text{-hexino})]_2$ (**41**). Por tanto, dado que los complejos análogos **37** y **41** no pasan a ser monómeros en disolución, parece más razonable postular que el espectro que presenta **38** se deba a un impedimento en la rotación alrededor del enlace Pt-C posiblemente como consecuencia del gran requerimiento estérico del ligando arilo.

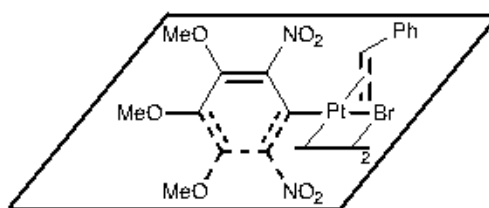
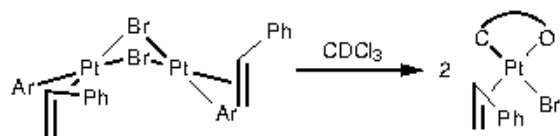


Figura V. 49.



Esquema V. 5. Posible comportamiento de **38** en disolución.

Los protones olefinicos del ligando estireno en **38** aparecen en la región de 6.30-2.21 ppm como dos dobletes, uno para cada protón del CH₂, y un doblete de dobletes, para el protón geminal al ligando Ph, con intensidades relativas 1:1:1 y flanqueados, todos ellos, por señales anchas correspondientes a los satélites de platino. En la misma zona se observan tres juegos más de señales como el descrito, de mucha menor intensidad (aproximadamente 10 veces menor), que podrían corresponder a isómeros de dicho producto mayoritario (Figura V. 50). Estos podrían ser los isómeros geométricos *cis* y *trans* (Esquema V. 6). Si asumimos que el sustituyente fenilo de la olefina tenderá a situarse en el lado contrario al grupo arilo por razones estéricas, los cuatro grupos de señales de los protones olefinicos que se observan en el RMN de ¹H de **38** podrían corresponder a las estructuras I, II, III y IV que se muestran en el Esquema V. 6. Los isómeros II y III son quirales, por lo que tienen un enantiómero, dependiendo de la cara por la que se coordine la olefina proquiral, aunque este hecho no se refleja en el espectro de RMN. Este razonamiento sería válido en el caso en que las moléculas dimeras fueran planas, ya que en el caso de estructuras angulares, el número de posibles isómeros aumentaría, debido a que las estructuras serían distintas dependiendo de que el fenilo se encontrara en posición endo o exo. La estructura cristalina resuelta mediante difracción de rayos X indica que los planos de coordinación de cada platino forma un ángulo de aproximadamente 129°, con la disposición de los ligandos en *trans* y las olefinas se colocan con el sustituyente fenilo en el lado opuesto al ligando arilo y orientado hacia el ángulo mayor entre los dos planos de coordinación (A, Esquema V. 7). Según unos estudios teóricos ab initio, la diferencia de energía entre las estructuras dimeras planas y angulares es muy pequeña (≤ 10 Kcal/mol)^[281] por lo que resulta razonable proponer que en disolución el complejo se pudiera encontrar en un equilibrio dinámico que hiciera equivalentes dichas estructuras a través de un intermedio plano (Esquema V. 7) y, como consecuencia, lo que se observaría en el espectro de RMN de ¹H sería una situación intermedia que concordaría con la descrita.

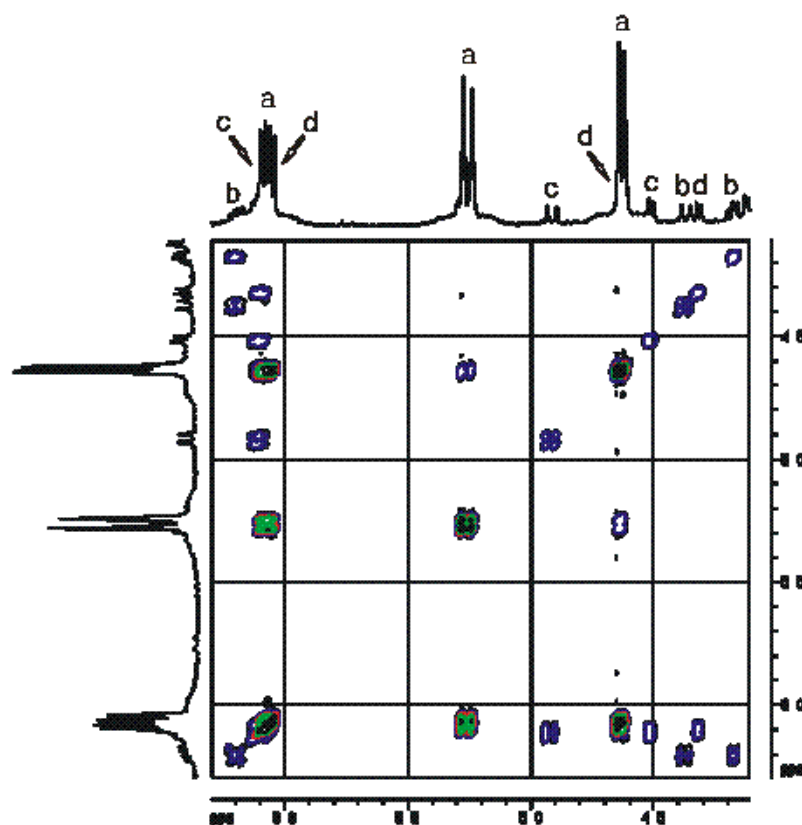
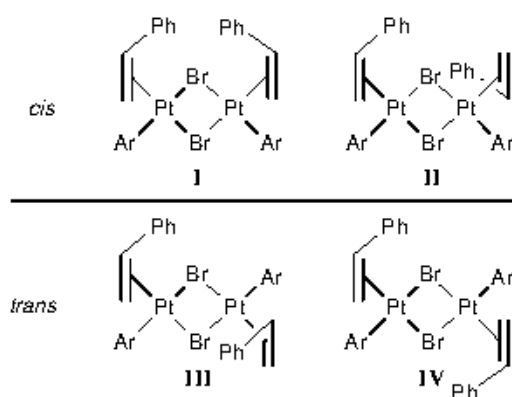
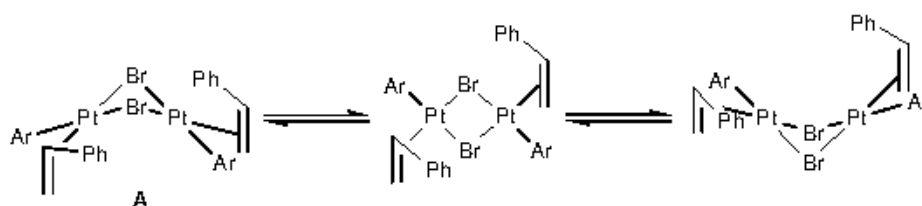


Figura V. 50. COSY de ^1H (400.91 MHz) de **38** en CDCl_3 . Las letras **a**, **b**, **c** y **d** indican los cuatro juegos de señales encontrados.



Esquema V. 6. Posibles estructuras de **38** donde el sustituyente fenilo de la olefina se encuentra en el lado opuesto al ligando arilo.



Esquema V. 7. Posible equilibrio dinámico de **38** en disolución.

Por otra parte, se observa que los protones olefinicos del etileno y estireno en los complejos **37** y **38**, respectivamente, aparecen desplazados a mayor campo que en las olefinas libres,^{*} y lo mismo ocurre con las resonancias de los carbonos olefinicos, a pesar de los cambios estructurales insignificantes observados en el caso del ligando etileno en el complejo **37** con respecto al ligando libre (ver apartado V.1). Esto es consistente con la retrodonación π del enlace metal-olefina. También, en **38**, las constantes de acoplamiento H-H *cis* y *trans* disminuyen con la coordinación, como ocurre normalmente en complejos con olefinas, indicando una alteración ligera de la hibridación de los átomos de carbono olefinicos sp^2 en la olefina libre hacia sp^3 en la coordinada.^[9]

El espectro de RMN de 1H de **31** muestra, además de las señales correspondientes a los isómeros *cis-trans*, tres señales de la misma intensidad en la zona de los grupos OMe y una señal con satélites de platino correspondiente al ligando MeCN que se asignan al complejo **30**, además de MeCN libre (Figura V. 51). Esto indica que al disolver **31** en $CDCl_3$ se produce un equilibrio de disociación para dar una mezcla de **31** y **30** en proporciones 1:2.5:1.9 (**31***cis* : **31***trans* : **30**) (Esquema V. 8). Si se añade MeCN el equilibrio se desplaza hacia la formación de **31**, como cabría esperar.

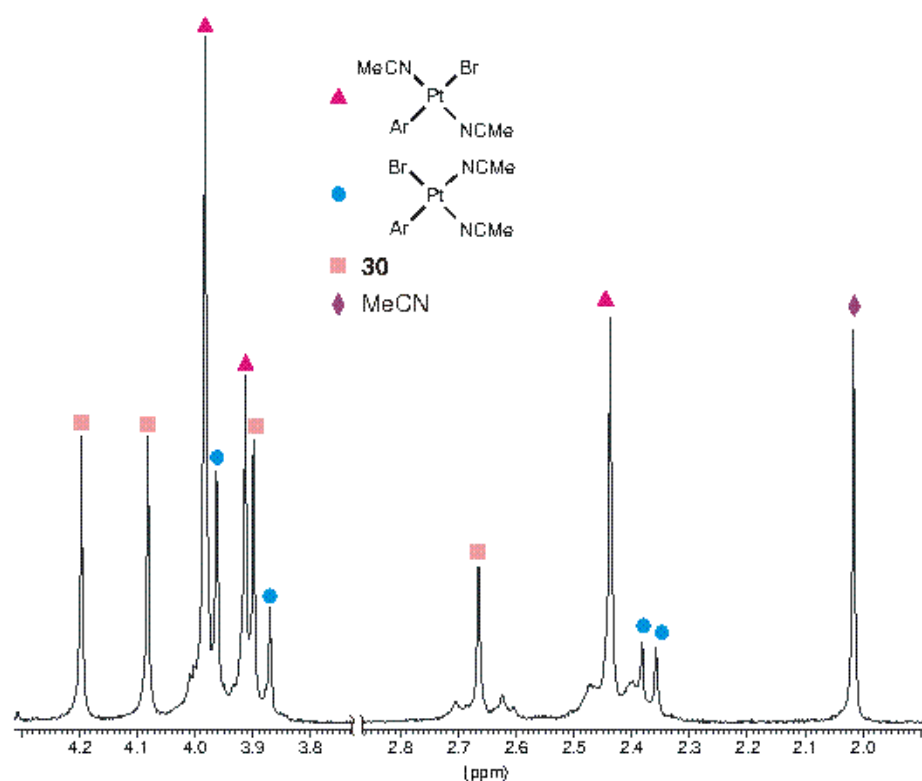
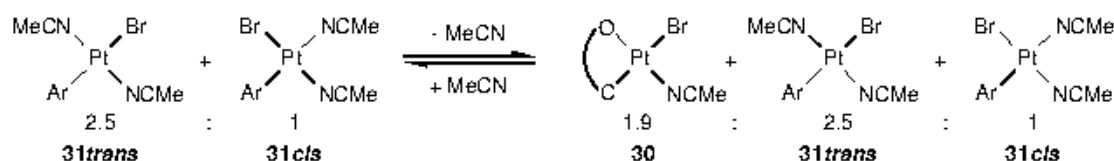
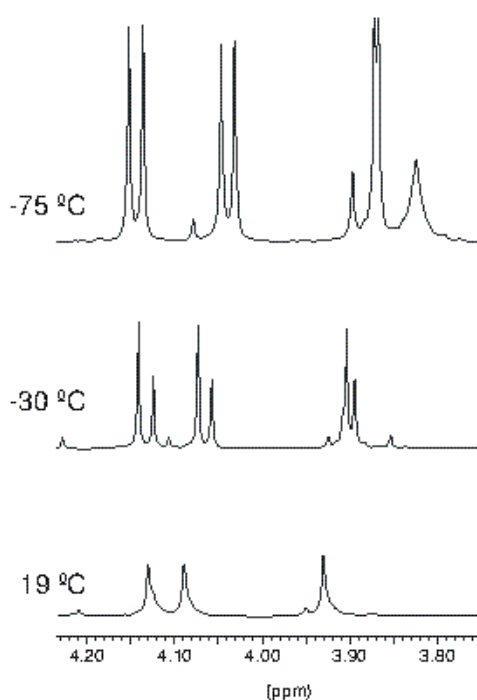


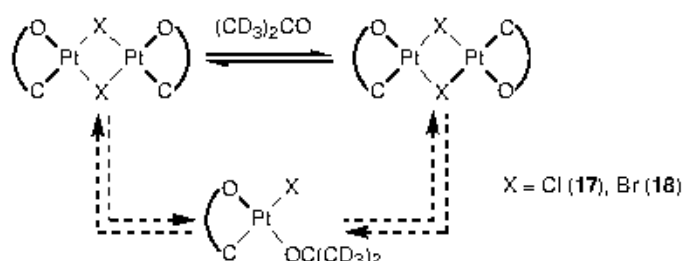
Figura V. 51. Espectro de RMN de 1H (200 MHz) de **31** en $CDCl_3$.

* Etileno: RMN de 1H ($CDCl_3$, δ): 5.41 (s, 4 H); RMN de $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, δ): 123 (s). Estireno: RMN de 1H ($CDCl_3$, δ): 7.50-7.10 (m, 5 H, Ph), 6.69 (dd, 1 H, H_{CPh} , $^3J_{HHcis} = 11$ Hz, $^3J_{HHtrans} = 18$ Hz), 5.74 (dd, 1 H, H CH_2 *trans*, $^2J_{HHgem} = 1$ Hz, $^3J_{HHtrans} = 18$ Hz), 5.23 (dd, 1 H, H CH_2 *cis*, $^2J_{HHgem} = 1$ Hz, $^3J_{HHcis} = 11$ Hz); RMN de $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, sólo carbonos olefinicos, δ): 126.24 (s, $CHPh$), 113.70 (s, CH_2).

Esquema V. 8. Equilibrio de disociación de **31** en CDCl_3 .

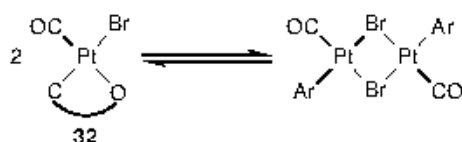
Los complejos del tipo $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-X})_2]$ (X = ligando aniónico), $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})\text{BrL}]$ (L = ligando neutro) o $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\text{acac})]$ presentan un patrón típico de tres singletes de la misma intensidad, que se asignan a los protones de los grupos OMe del ligando arilo. En el caso del espectro de RMN de ^1H de **17** ó **18** en CDCl_3 , se observan cinco singletes, uno de ellos con una intensidad doble que los demás. Si se emplea acetona deuterada como disolvente, en el RMN de ^1H aparecen sólo tres señales de la misma intensidad asignables a los grupos OMe. Cuando se baja la temperatura a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, las señales se desdoblan convirtiéndose en seis singletes, tres de los cuales tienen una intensidad doble que los otros tres, y evolucionan, cuando se enfría a $-75\text{ }^\circ\text{C}$, a seis singletes de la misma intensidad (Figura V. 52). De estos datos se deduce la existencia de dos grupos arilo no equivalentes que actúan como quelato y de un equilibrio entre ellos. Estas observaciones estarían de acuerdo con que **17** y **18** fueran, en disolución, una mezcla de los isómeros *cis* y *trans* del complejo $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-X})]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**17**), Br (**18**)]. Un posible camino de interconversión podría ser a través de un intermedio monómero que se formara por coordinación del disolvente, como se ilustra en el Esquema V. 9.

Figura V. 52. Estudio de RMN de ^1H (400 MHz) a temperatura variable de **17** en acetona- d_6 .



Esquema V. 9. Posible camino de interconversión entre los isómeros *cis-trans* 17 y 18 en acetona deuterada.

También 32 sufre un proceso fluxional en disolución. En el espectro de RMN de ^1H a temperatura ambiente se observan dos singletes de intensidades 2:1, asignables a los hidrógenos de los grupos OMe, mientras que a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, la señal de mayor intensidad se desdobla, apareciendo un total de tres singletes de la misma intensidad, que es el patrón típico del ligando arilo actuando como quelato (Figura V. 53). Probablemente el proceso fluxional que tiene lugar en disolución es un intercambio entre los modos de coordinación del ligando arilo, $\kappa^2\text{-Ar} \leftrightarrow \kappa^1\text{-Ar}$, donde ambos grupos nitro del ligando arilo intervienen, haciendo equivalentes las posiciones *meta* de dicho ligando. Este intercambio podría llevarse a cabo a través de un intermedio dímero (Esquema V. 10).



Esquema V. 10. Posible equilibrio dinámico de 32 en disolución.

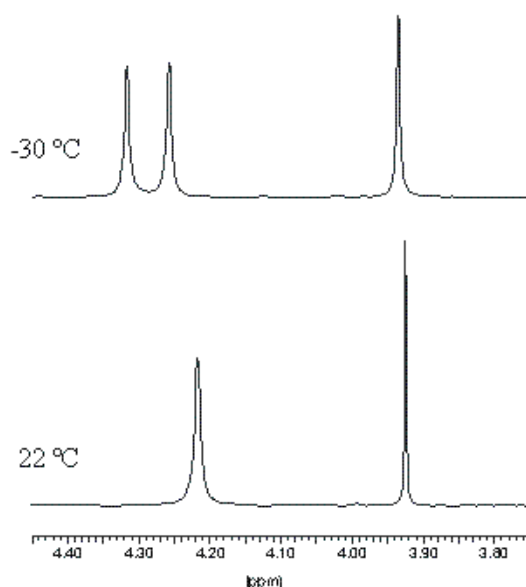


Figura V. 53. Estudio de RMN de ^1H (400 MHz) a temperatura variable de 32 en CDCl_3 .

El espectro de RMN de ^1H del complejo del mismo tipo **34** muestra tres señales en la zona de los OMe aunque dos de ellas son anchas, denotando un cierto carácter fluxional (Figura V. 54). Cuando se baja la temperatura, las señales anchas se definen y si se aumenta la temperatura el espectro evoluciona hacia dos señales de intensidad 2:1, igual que ocurre con **32** a temperatura ambiente. Esto podría indicar que ambos complejos se encuentran en equilibrio dinámico en disolución aunque con velocidades distintas, siendo la constante de velocidad de interconversión de **32** mayor que la de **34**.

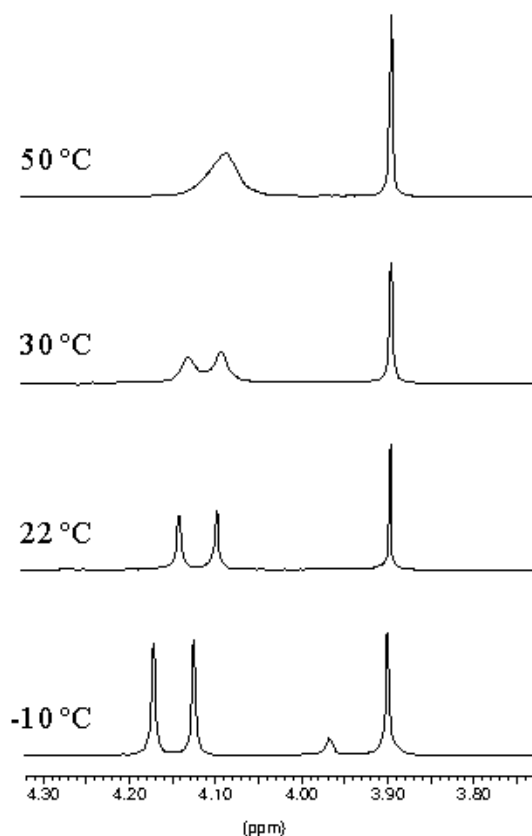
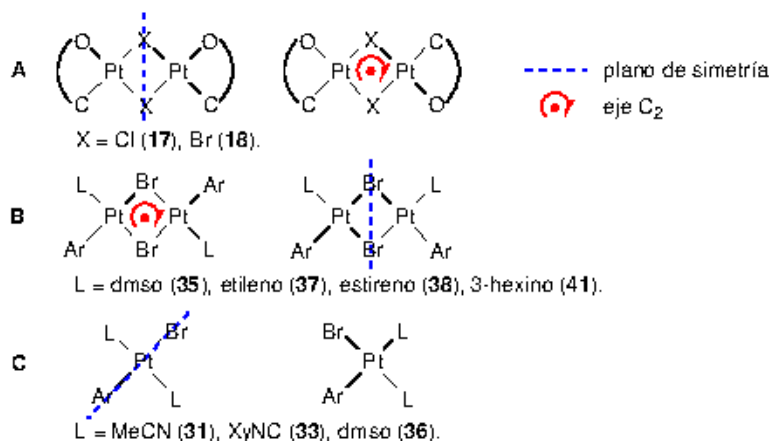


Figura V. 54. Estudio de RMN de ^1H (400 MHz) a temperatura variable de **34** en CDCl_3 .

En el caso de las mezclas de isómeros *cis-trans* **17**, **18**, **35**, **37** y **38**, no es posible asignar las resonancias a un determinado isómero, ya que ambos darían el mismo tipo de espectro (estructuras tipo A y B, Esquema V. 11), al igual que ocurre con el complejo **41** (estructura tipo B), al que no se le ha podido asignar una geometría específica. Sin embargo, en las mezclas de isómeros *cis-trans* **31**, **33** y **36** (estructuras tipo C) se pueden asignar fácilmente las señales a cada isómero ya que los ligandos auxiliares XyNC , MeCN o dmso , muestran una o dos señales correspondientes a sus grupos Me según se trate del isómero *trans* o *cis*, respectivamente, y debido a que ambos isómeros se encuentran en proporción distinta, la intensidad relativa permite asignar el resto de señales.



Esquema V. 11.

El valor de la constante de acoplamiento entre dos núcleos unidos mediante un enlace covalente depende del producto de la constante giromagnética de cada núcleo, del carácter s del orbital híbrido empleado en dicho enlace, de la densidad electrónica del orbital ns de valencia de los núcleos y de la inversa de la energía de excitación singlete-triplete. Aunque la mayor contribución a la variación del valor de la constante de acoplamiento a un enlace entre dos núcleos dados es el carácter s del orbital híbrido de enlace. Esto se encuentra relacionado con la influencia *trans*.^[235, 236] Así, atendiendo al valor de $^1J_{\text{PtP}}$ de los complejos sintetizados se puede establecer la siguiente escala de influencias *trans*: $\text{Ar} > \text{PPh}_3 > \text{CO} > \text{SMe}_2 > \text{O-dador} > \mu\text{-Cl}$ (Figura V. 55). Con la excepción del ligando cloro, la posición del resto de ligandos en la escala coincide con otras escalas establecidas previamente a partir de datos de RMN, en las que el ligando Cl se encuentra antes que los ligandos dadores de oxígeno.^[235] La posición del ligando cloro puente en nuestra escala lleva a la conclusión de que la influencia *trans* de $\mu\text{-Cl}$ es menor que la del ligando terminal.

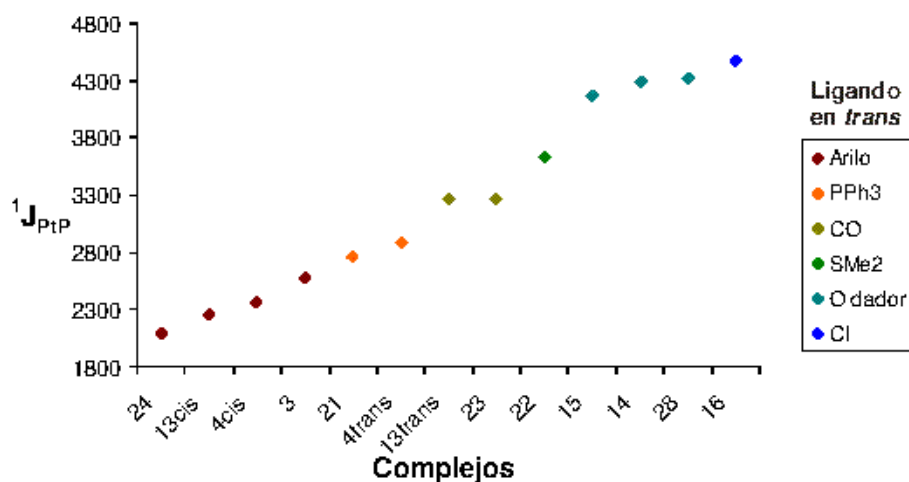


Figura V. 55. $^1J_{\text{PtP}}$ de los complejos de Pt(II) neutros. El color va asociado al ligando que se sitúa en *trans* al enlace Pt-P.

En los complejos **10cis**, **10trans**, **11cis**, **11trans** y **12cis** se observa también que los valores de la ${}^1J_{\text{Pt}(\text{Ar})}$ aumentan conforme la influencia *trans* de los ligandos situados en *trans* a dicho enlace disminuye: Ar (640-680 Hz) < XyNC (880 Hz) < CO (977 Hz) < ON(O) (1115-1145 Hz). Lo mismo se observa en los complejos **10**, en los que ${}^1J_{\text{PtCO}}$ es menor para el isómero *cis* (1251 Hz) que para el *trans* (2120 Hz).

Además, gracias al valor de ${}^1J_{\text{PtP}}$ se ha podido conocer la geometría de diversos complejos. Así, por ejemplo, la reacción de una disolución de **17** en CDCl_3 con PPh_3 en proporción molar 2:1 da lugar a una mezcla donde se identifican **16**, una pequeña cantidad de **21** y un complejo cuyo espectro de RMN de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta dos dobletes a δ 19.1 y δ 12.0 (${}^2J_{\text{PP}} = 19$ Hz), con satélites de platino (${}^1J_{\text{PtP}} = 2136$ Hz y ${}^1J_{\text{PtP}} = 3991$ Hz, respectivamente) (Figura V. 56). Este espectro indicaría que el complejo obtenido está formado por dos fosfinas inequivalentes situadas en *cis*. Adicionalmente, los acoplamientos Pt-P, son del orden de los correspondientes a las ${}^1J_{\text{PtP}}$ *trans* a Ar y *trans* a Cl^[235, 236, 297] respectivamente, por lo que dichas señales se podrían asignar al complejo *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$. El espectro de protón muestra dos singletes a δ 3.78 y δ 3.72 que integran 2:1, como cabía esperar para dicho complejo.

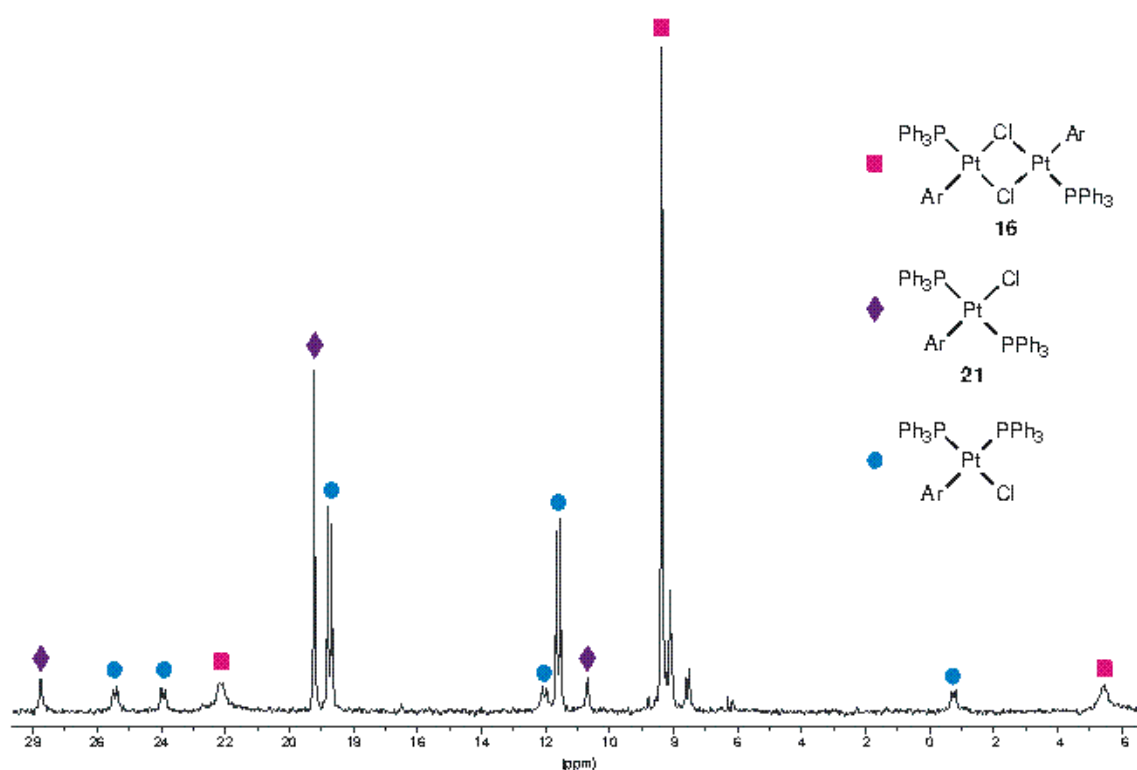


Figura V. 56. Espectro de RMN de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.29 MHz) de la reacción de **17** con PPh_3 en CDCl_3 .

Por otra parte, en la reacción de **16** con XyNC, en la que se obtiene una mezcla de los tres isómeros posibles del complejo $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{CNXy})(\text{PPh}_3)]$ (**24**, A y B; Figura V. 57), se pueden asignar las señales correspondientes a cada isómero atendiendo

a la diferencia entre los valores de $^1J_{Pt-P}$ (Tabla V. 36). Como se comentó en el Capítulo II, cuando se sigue dicha reacción por RMN de 1H y $^{31}P\{^1H\}$ se observa, además, la formación de un intermedio C (Tabla V. 36) como primer producto que evoluciona para dar los tres isómeros mencionados. En la estructura que se propuso (Figura V. 57), la fosfina estaría situada en *trans* al cloro puente, por lo que se podría pensar que la $^1J_{Pt-P}$ debería ser similar a la de **16**, aunque su menor valor se podría explicar atendiendo a la distinta geometría de ambos complejos, ya que los orbitales híbridos del Pt en el intermedio C tendrían un menor carácter s que los del producto de partida y por lo tanto, cabría esperar una constante de acoplamiento menor.

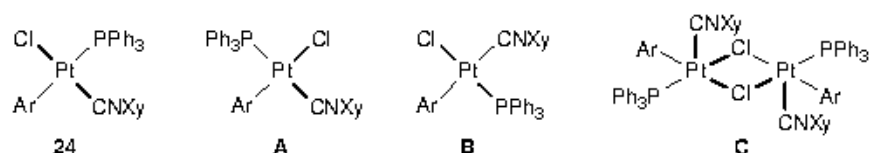


Figura V. 57. Estructuras propuestas para los productos detectados mediante RMN de la reacción de **16** con XyNC.

Tabla V. 36. Datos de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (162.29 MHz) de los productos posibles de la reacción de **16** con XyNC en $CDCl_3$.

Productos	δ (ppm)	$^1J_{Pt-P}$ (Hz)	Ligando situado en <i>trans</i>
24	16.01	2092	κ^1 -Ar
A	13.56	2466	XyNC
B	8.68	3791	Cl
C	14.6	3145	

Complejos de platino(IV)

El espectro de RMN de 1H del complejo **43** presenta seis señales de la misma intensidad, una por cada grupo OMe en la molécula, de acuerdo con la estructura cristalina resuelta mediante difracción de rayos X (Figura V. 58).

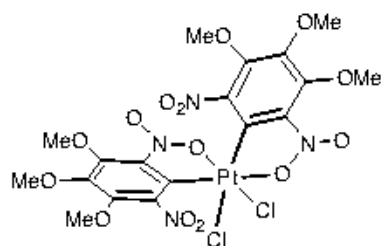


Figura V. 58. Estructura de **43**.

En el espectro de RMN de 1H de **47** a temperatura ambiente se observan once singletes asignables a los grupos OMe, que se pueden dividir según sus intensidades, en

dos grupos: uno de seis señales y otro de cinco, cuyas intensidades relativas son 4:1 aproximadamente (A, Figura V. 59). Sin embargo, de acuerdo con las integrales, parece más lógico suponer que en la señal a δ 4.16 coincidan accidentalmente dos singletes, uno de cada grupo, de modo que los dos grupos estarían formados por seis singletes cada uno. Al bajar la temperatura, el número de señales asignables a los grupos OMe se reduce a seis de la misma intensidad y además, aparece una señal ancha alrededor de δ 7.8, asignable a los protones de los ligandos aqua. Según el patrón de las señales de RMN de ^1H , de todos los estereoisómeros posibles de **47** se podrían descartar los que los ligandos aqua se sitúan en *trans* (D y E, Esquema V. 12). De los tres estereoisómeros restantes los enantiómeros C serían los más desfavorecidos energéticamente puesto que los arilos se situarían en *trans*. Según los datos de los que se disponen, dicha situación es prácticamente desconocida en complejos de platino(IV) y solamente se da cuando no existe otra posibilidad, como por ejemplo en tetraarilcomplejos (ver Capítulo III, apartado III.1). Por tanto, parece razonable proponer que los dos grupos de seis señales que aparecen en el RMN de ^1H de **47** correspondan a los estereoisómeros A y B. Además, ambos isómeros se deben encontrar en un equilibrio que, a baja temperatura, se desplaza hacia la formación de uno de ellos (Esquema V. 13).

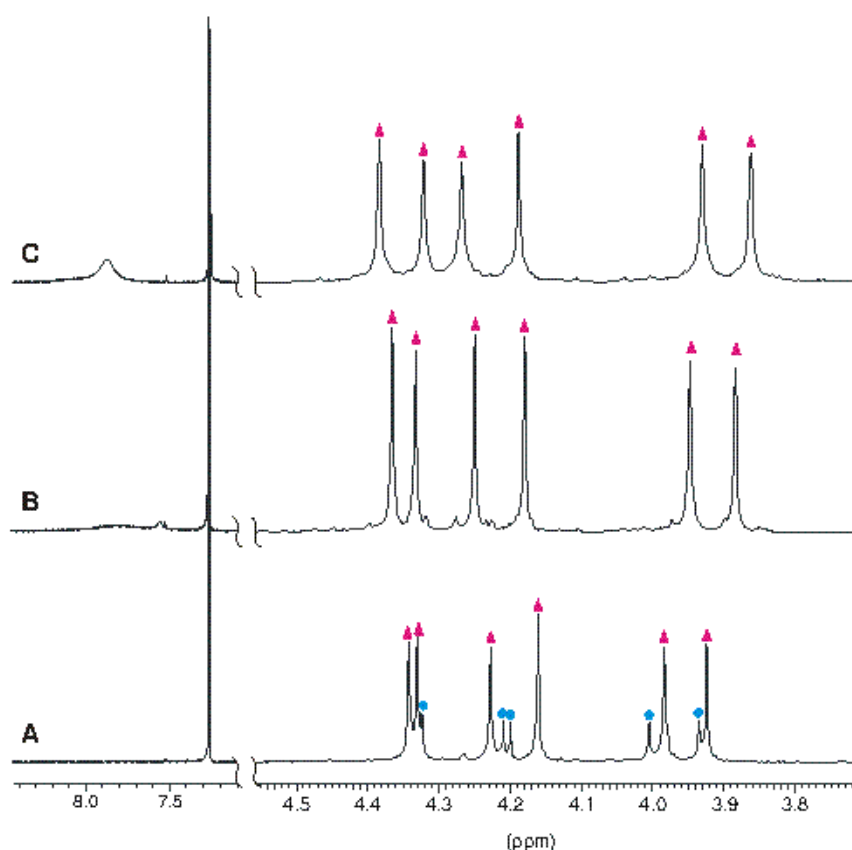
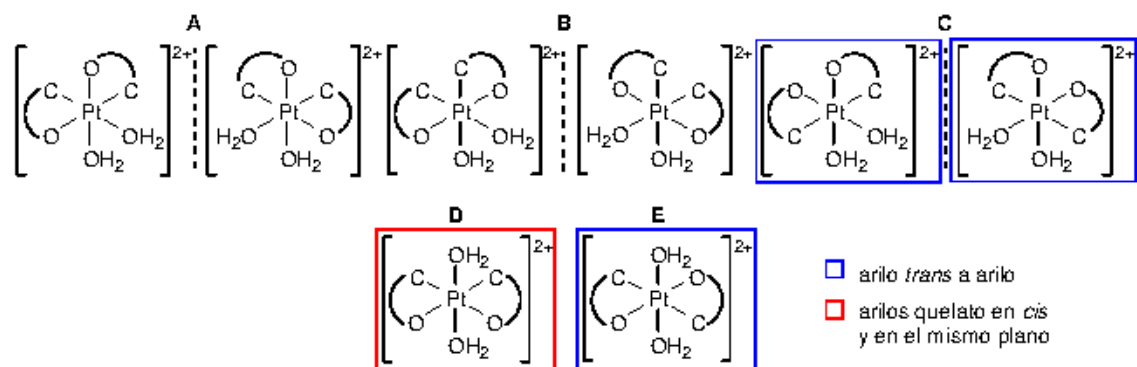


Figura V. 59. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) de **47** en CDCl_3 a temperatura variable: A) $t^a = 22$ °C, B) $t^a = -30$ °C, C) $t^a = -50$ °C.



Esquema V. 12. Posibles estereoisómeros del catión del complejo 47.



Esquema V. 13. Equilibrio entre los dos estereoisómeros 47.

En el espectro de RMN de ^1H de **44** aparecen tres singletes de la misma intensidad correspondientes a cada uno de los grupos OMe del ligando arilo enlazado como quelato. Su RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 5.95 ppm con satélites de platino, cuyo valor de $^1J_{\text{PtP}}$ (2122 Hz) se encuentra dentro del intervalo típico para una fosfina *trans* a cloro en compuestos de platino(IV).^[236-239] Con estos datos, de los tres estereoisómeros posibles para un complejo con la composición de **44** se proponen los enantiómeros *fac* como estructura más probable (A y A', Figura V. 60).

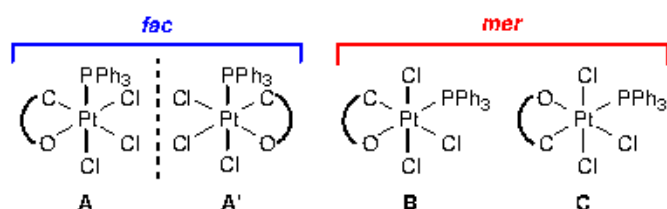


Figura V. 60. Estereoisómeros posibles de 44.

Sólo se ha podido medir el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **43**, que se ajusta a la estructura propuesta. A pesar de haber realizado experimentos con un elevado número de barridos y con un tiempo de relajación de 3 segundos, en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **47** y **44** no aparecen los carbonos cuaternarios del ligando arilo, tal vez debido a la escasa solubilidad de los complejos en CDCl_3 y acetona deuterada.

Complejos con enlace Pt-Hg

Se propone para **48** una estructura donde los ligandos arilo se sitúan en *cis* atendiendo a la geometría del resto de complejos de este tipo. En sus espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan tres singletes debidos a los grupos *m*-MeO, *p*-MeO y AcO, de acuerdo con la presencia de dos ligandos $\kappa^1\text{-Ar}$ y $\kappa^2\text{-AcO}$ equivalentes. Sin embargo, en la región de 145-150 ppm aparecen algunas resonancias debidas a los carbonos cuaternarios de los ligandos arilo como dos señales anchas, lo que sugiere algún tipo de comportamiento dinámico en disolución (Figura V. 61). Cuando se baja la temperatura a $-50\text{ }^\circ\text{C}$, las resonancias debidas a los protones OMe se transforman en una señal ancha, pero los núcleos de carbono dan lugar a tres señales, sugiriendo la conversión de los ligandos $\kappa^1\text{-Ar}$ en dos ligandos equivalentes $\kappa^2\text{-Ar}$. Además, en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a $-50\text{ }^\circ\text{C}$, las resonancias debidas a los carbonos Me y cuaternario del ligando AcO se encuentran duplicadas. Esto podría indicar que en disolución se produce un equilibrio entre las especies $\text{Me}_4\text{N}[\text{Hg}(\mu\text{-OAc})_2\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})_2\text{Cl}]$, $[\text{Hg}(\text{OAc})\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})_2\text{Cl}]$ y $[\text{Me}_4\text{N}](\text{OAc})$ (Esquema V. 14), que se desplaza hacia la izquierda cuando se adiciona el agente precipitante (Et_2O). El color rosa-salmón pálido de **48** en estado sólido cambia a rojo cuando se disuelve en CHCl_3 o CH_2Cl_2 , de acuerdo con la existencia de dicho equilibrio (ver apartado V.5. Color de los complejos). Sin embargo, la estructura propuesta para $[\text{Hg}(\text{OAc})\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})_2\text{Cl}]$, de acuerdo con los datos de RMN, tendría una gran congestión estérica resultado de la repulsión de los dos grupos nitro no coordinados situados en el mismo plano. Otra posible explicación del espectro podría ser que la bajada de la temperatura llevara a una ralentización en la rotación del ligando arilo alrededor del enlace Pt-C y de este modo, los grupos OMe en *meta* dejarían de ser equivalentes. Dichos arilos se colocarían perpendiculares entre sí, con el fin de minimizar las repulsiones, diferenciando de esta forma a los ligandos acetato.

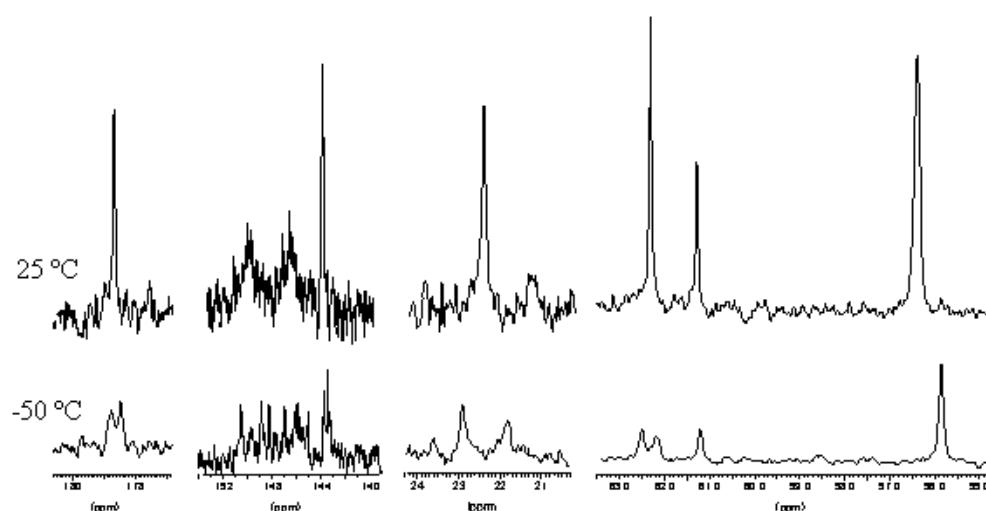
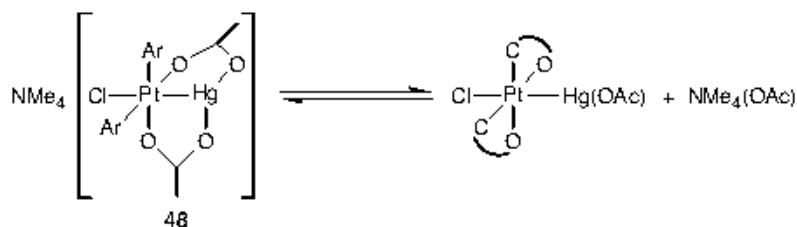


Figura V. 61. Estudio a temperatura variable de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.30 MHz) de **48**.



Esquema V. 14. Equilibrio que se produce al disolver **48** en CDCl_3 .

En el espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ aparece una señal ancha a -1917 ppm con satélites ($^1J_{\text{HgPt}} = 23600$ Hz). El desplazamiento químico es similar y la constante de acoplamiento menor que en otros complejos dinucleares relacionados $\{[\text{Pt}(\text{dtBubpy})\text{Me}_2\text{XHgX}]\}$ ($\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{Br}$); $\delta = -1981$ y -2250 ; $^1J_{\text{HgPt}} = 37610$ y 34520 Hz, respectivamente}.^[254]

Debido a que en los complejos **50-53** cada átomo de platino es un centro quiral (como se puede ver en las estructuras cristalinas de **51** y **53**, figuras V. 42 y V. 43, respectivamente), en el espectro de RMN de una mezcla de todos los estereoisómeros ($\text{CA} + \text{AA} + \text{CC}$) en disolución aparecerían 12 resonancias para los OMe tanto de ^1H como de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ debido a los ligandos $\kappa^2\text{-Ar}$. Además, en los espectros de los complejos **50** y **51** (RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$) deberían aparecer dos y cuatro resonancias, respectivamente, correspondientes a los grupos metilo de los ligandos AcO y ArCO_2 . En las disoluciones de los complejos **50-52**, se observa el número de resonancias asignables a los grupos OMe esperado para sólo un estereoisómero (RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$). Sin embargo, en los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ del complejo **53** se observan 12 señales asignables a los grupos OMe que revelan la presencia de una mezcla de diastereoisómeros (aproximadamente en proporción 2:1). Los dos singletes que aparecen en el espectro de RMN de ^{19}F corroboran dicha observación. Adicionalmente, mientras que el espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ de **50-52** (intervalo de -1497 a -1549 ppm) muestra un singlete, en el de **53** se observan dos singletes muy próximos alrededor de -1470 ppm, de acuerdo con la presencia de una mezcla de los dos diastereoisómeros en proporción molar 2:1. Las resonancias de $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ de los complejos **51-53** tienen satélites debido al acoplamiento Pt-Hg, mientras que en el espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ de **50** no se pueden detectar los satélites, posiblemente debido a su menor solubilidad. Los complejos **51-53** exhiben una gran $^1J_{\text{HgPt}}$ que se encuentra en el intervalo 28040-26750 Hz, lo cual sugiere un fuerte enlace Pt-Hg. Sólo tenemos conocimiento de dos constantes de acoplamiento Pt-Hg mayores (34520, 37610 Hz), que corresponden a complejos dinucleares con carga formal $\text{Pt}^{3+}\text{-Hg}^+$,^[254] mientras que la mayor parte de los datos publicados oscilan en el intervalo 11010-1602 Hz y no corresponden a complejos con carga formal $\text{Pt}^{3+}\text{-Hg}^+$.^[244, 264, 267, 295, 296, 298-302]

El espectro de RMN de ^1H de los complejos **54-56** muestra cuatro grupos OMe diferentes, de acuerdo con la presencia de dos ligandos κ^1 -Ar no equivalentes. En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **54** se observan dos dobletes, con satélites de ^{195}Pt y ^{199}Hg cada uno de ellos, que indican una disposición en *cis* de los ligandos PPh_3 . La evidencia para la disposición lineal $\text{Ph}_3\text{P-Pt-Hg}$ en **56** viene dada por el valor de la $^2J_{\text{HgP}}$ (3195 Hz), parecido al de la $^2J_{\text{HgP}}$ (3325 Hz) para el núcleo de P *trans* a Hg en **54** y muy diferente al de $^2J_{\text{HgP}}$ (291 Hz) correspondiente al núcleo de P *cis* a Hg. El espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ de **54** muestra un doblete de dobletes, debido al acoplamiento con los dos núcleos de P distintos ($^1J_{\text{PtP}} = 2530$ Hz, $^1J_{\text{PtP}} = 2647$ Hz), el de **55**, un singlete y el de **56**, un doblete ($^1J_{\text{PtP}} = 2373$ Hz), todos ellos con los correspondientes satélites por el acoplamiento Pt-Hg.

Los valores de $\delta(^{195}\text{Pt})$ siguen el siguiente orden: **53** (δ -1470) > **52** (δ -1497) > **51** (δ -1529) > **50** (δ -1549) > **48** (δ -1917) >> **55** (δ -3333) >> **56** (δ -4432) > **54** (δ -4636), que está relacionado con el estado de oxidación formal de platino, +3 (**51-53**) > +2.5 (**50**) >> +1 (**54-56**), con la excepción del complejo **48** (Pt^{+3}), cuya naturaleza aniónica podría ser la razón para su posición detrás de **50**, ($\text{Pt}^{+2.5}$), a pesar de su mayor estado de oxidación formal. Puesto que los desplazamientos químicos se encuentran relacionados con las cargas efectivas sobre los metales, parece que los estados de oxidación formales de platino, tal como se han calculado, están relacionados con sus cargas efectivas. La secuencia de los valores de $\delta(^{195}\text{Pt})$ **55** >> **56** > **54** refleja la diferente naturaleza de los ligandos alrededor del núcleo. El orden $\delta(^{195}\text{Pt-PR}_3) < \delta(^{195}\text{Pt-ligando dador de N})$ ya se estableció empíricamente en una serie de cloro complejos relacionados.^[303]

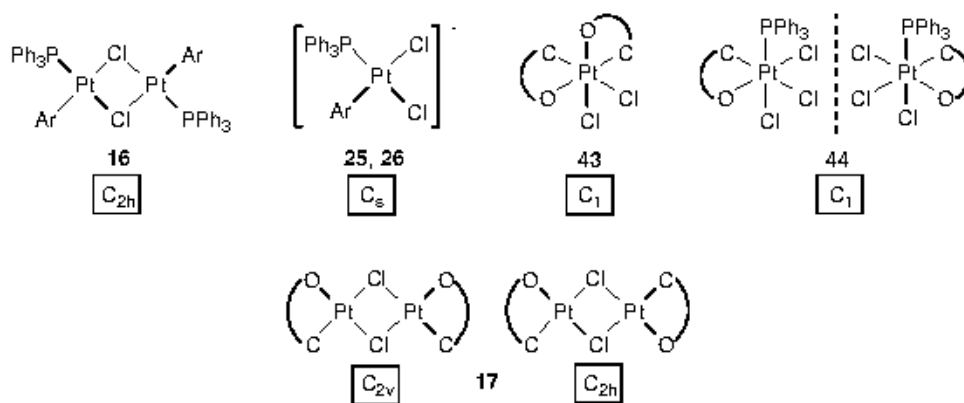
La mayoría de los valores de las $^1J_{\text{HgPt}}$ conocidos se encuentran en el intervalo 1600-11000 Hz, y corresponden a complejos con enlaces Pt-Hg débiles, con un número de coordinación del Pt ≤ 5 o con un estado de oxidación formal del Pt $\leq +2$.^[244, 267, 295, 296, 299-302] También se han publicado valores altos de $^1J_{\text{HgPt}}$ (334520 y 37610 Hz) para complejos donde el platino se sitúa en un entorno octaédrico y el mercurio, lineal, con enlaces $\text{Pt}^{+3}\text{-Hg}^+$ fuertes.^[254] Los valores de la $^1J_{\text{HgPt}}$ (en Hz) en nuestros complejos sigue el orden **53** (28040) > **52** (28026) > **51** (26750) > **55** (25828) > **48** (23600) >> **56** (15004) > **54** (14945), que es similar al que siguen los valores de los desplazamientos químicos $\delta(^{195}\text{Pt})$. Las $^1J_{\text{HgPt}}$ que se han encontrado en la bibliografía de complejos Pt(I)-Hg(I) son sólo de complejos catiónicos, y los valores son menores (11010-4322 Hz)^[264, 267, 302] que los de los complejos **54-56**. La razón de la gran diferencia de valores para la $^1J_{\text{HgPt}}$ en los complejos **54** y **55** podría estar relacionada con la menor influencia *trans* del ligando bpy que PPh_3 .

V.3. Espectroscopia infrarroja.

Todos los complejos muestran bandas muy intensas en la región de 1586-1500 cm^{-1} correspondientes a $\nu_{\text{asimétrica}}(\text{NO}_2)$. También aparece una banda muy intensa en la región de 1368-1346 cm^{-1} y otra, de mediana intensidad, en la región de 1310-1278 cm^{-1} que se pueden asignar a $\nu_{\text{simétrica}}(\text{NO}_2)$ de los grupos nitro no coordinados. Sin embargo, la banda de absorción observada alrededor de 1250 cm^{-1} que se asigna a los grupos nitro coordinados en nitroarilos ciclometalados,^[11, 15, 17-21, 32, 33] no se puede asignar con seguridad para nuestros complejos, puesto que presentan bandas en dicha zona con independencia de la coordinación del grupo nitro.

Adicionalmente, los espectros de IR de los nitroaril complejos sintetizados exhiben las absorciones características de otros grupos funcionales presentes. **25** muestra las absorciones típicas del catión PPN a 1581, 1320-1220, 544 y 527 cm^{-1} . En los espectros infrarrojos de **6**, **14**, **15** y **47** se observan absorciones en la región de 3640-3450 cm^{-1} , características de la $\nu(\text{OH})$ simétrica y antisimétrica del ligando H_2O o de la $\nu(\text{OH})$ del ligando OH. Los complejos con los ligandos PPh_3 o AsPh_3 muestran las absorciones típicas de los grupos fenilo a 1100, 700, y, las deformaciones de los anillos fenólicos, $\nu(\text{M}^{\text{P}}-\text{Ph})$ y $\delta(\text{Ph}-\text{M}^{\text{P}}-\text{Ph})$ ($\text{M}^{\text{P}} = \text{P}, \text{As}$), alrededor de 500 cm^{-1} .

1, **2**, **21-24**, **29**, **45** y **48** presentan una banda de absorción en la región de 346-293 cm^{-1} asignable a la $\nu(\text{PtCl})$. De acuerdo con su simetría (Esquema V. 15), **16**, **25**, **26** y **43** exhiben dos absorciones y **44**, tres, en el intervalo de 374-272 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces Pt-Cl. En el espectro infrarrojo de la mezcla de isómeros *cis-trans* **17** sólo se observan tres bandas a 338, 308 y 277 cm^{-1} , asignables a las $\nu(\text{PtCl})$, en lugar de las seis que deberían de aparecer, correspondientes dos de ellas al isómero *trans* ($\text{C}_{2\text{h}}$) y las cuatro restantes al *cis* ($\text{C}_{2\text{v}}$). Esto se podría deber a que algunas de las absorciones sean muy cercanas o coincidentes, de poca intensidad o se encuentren desplazadas a más bajas frecuencias. Dichas absorciones no se observan en la mezcla de isómeros análoga con puentes bromo (**18**).

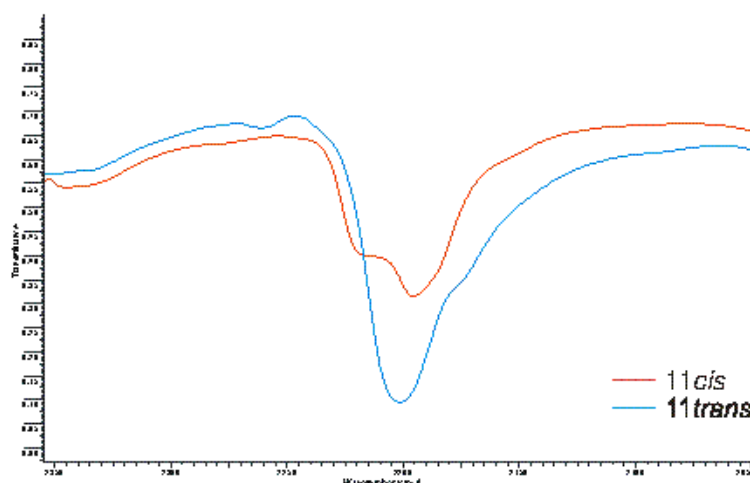


Esquema V. 15. Simetría de los complejos **16**, **25**, **26**, **43**, **44** y **17**.

Las bandas de absorción debidas a los modos de tensión $\nu(\text{CN})$ de los ligandos XyNC en los complejos **11cis**, **11trans**, **12cis**, **12trans**, **24**, **33**, **34** y **56** aparecen en la región de $2200\text{-}2144\text{ cm}^{-1}$ (Tabla V. 37), a mayores frecuencias que el isocianuro libre, hecho consistente con la mayor capacidad dadora σ que la aceptora π de los ligandos isonitrilo. Además, debido a la diferencia de simetría, es posible distinguir los isómeros **11cis** y **11trans** (C_{2v} y D_{2h} , respectivamente) mediante su espectro IR. El grupo C_{2v} tiene dos modos normales de vibración activos en el IR (A_1 y B_1), mientras que el D_{2h} , aunque también tiene dos modos normales de vibración (A_g y B_{2u}), sólo uno de ellos es activo en el IR (B_{2u}). La presencia de dos bandas intensas a 2199 y 2179 cm^{-1} en el espectro IR del complejo **11cis** permite asignarle una geometría *cis*, mientras que la presencia de una sola banda intensa a 2196 cm^{-1} en el IR del complejo **11trans** indica que se trata del *trans* (Figura V. 62).

Tabla V. 37. $\nu(\text{CN})$ (cm^{-1}).

Complejo	11cis	11trans	12cis	12trans	24	33	34	56
$\nu(\text{CN})$	2199, 2179	2196	2188	2194	2188	2197	2200	2144

Figura V. 62. Espectros de IR de **11cis** y **11trans** (región de $2350\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$).

Los complejos **10**, **13**, **23** y **32** presentan absorciones en la zona $2134\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$, que se asignan a la $\nu(\text{CO})$ del ligando carbonilo (Tabla V. 38). En los complejos **13trans** y **32**, la presencia de dos bandas de absorción debidas a $\nu(\text{CO})$, en vez de una, como cabría esperar, se podría atribuir a efectos del estado sólido. La banda debida a $\nu(\text{CO})$ aparece a mayor frecuencia en el complejo **10cis** que en **10trans**, indicando una mayor fuerza del enlace Pt-CO *trans* a oxígeno que *trans* a arilo, como cabría esperar de acuerdo con la escala de influencias *trans*. También se observa, cuando se compara la $\nu(\text{CO})$ de los isómeros **13cis** y **13trans**, que el enlace Pt-CO es más fuerte cuando el

ligando CO se encuentra *trans* a arilo que a fosfina. Esto podría ser a causa de la competencia que existe por la retrodonación π entre el ligando fosfina y CO cuando se sitúan en *trans*. De hecho, en **23** donde también los ligandos CO y PPh₃ se sitúan en *trans*, la $\nu(\text{CO})$ aparece muy cercana (2134 cm⁻¹) a la del CO libre (2143 cm⁻¹), indicando una contribución muy pequeña de la retrodonación π y como consecuencia, un enlace Pt-CO débil, hecho que se refleja en la tendencia que tiene dicho complejo a disociar CO en disolución.

Tabla V. 38. $\nu(\text{CO})$ (cm⁻¹).

Complejo	10 <i>cis</i>	10 <i>trans</i>	13 <i>cis</i>	13 <i>trans</i>	23	32
$\nu(\text{CO})$	2128	2106	2100	2122, 2114	2134	2124, 2116(hombro)

Por último, el espectro IR de algunos complejos permite conocer el modo de coordinación de sus ligandos. Así, **5** y **28** presentan una banda de mediana intensidad a 452 cm⁻¹, y **42**, a 476 cm⁻¹, asignables a la $\nu(\text{PtO})$,^[304] de acuerdo con la naturaleza quelato del ligando acac. En el espectro IR de **49**, **51-53** se observan absorciones en la región 1647-1612 cm⁻¹ correspondientes a la $\nu_{\text{asimétrica}}(\text{CO}_2)$ de los ligandos RCO₂⁻ monocoordinados. Sin embargo, otros complejos que contienen el ligando acetato como **14**, **48** y **50**, no exhiben ninguna banda de absorción en la región de 1600-1700 cm⁻¹, lo que indica que dicho ligando no se encuentra como terminal.

Los complejos con el ligando dmso **8**, **35** y **36** presentan una banda en la zona 1138-1156 cm⁻¹ asignable a la $\nu(\text{SO})$. La posición de esta banda indica que la coordinación del dmso se produce a través del azufre, como cabría esperar en platino, ya que la frecuencia de vibración del enlace SO del dmso coordinado aumenta con respecto a la del ligando libre (1100-1055 cm⁻¹).^[304]

La espectroscopia infrarroja también permite conocer el carácter iónico o covalente del anión perclorato. Mientras que el primero presenta sólo una banda ancha alrededor de 1100 cm⁻¹, la coordinación del anión se vería reflejada en un desdoblamiento de dicha banda como consecuencia de la disminución de la simetría. En el espectro IR de **47** aparecen varias bandas de absorción en la región de 1178-1094 cm⁻¹ asignables al anión ClO₄⁻, lo que indicaría un cierto carácter covalente del anión. Dado que **47** es un aquo complejo, no sería extraño que el carácter covalente del anión se debiera a que, en estado sólido, existieran enlaces por puente de hidrógeno entre el ligando agua y el anión.^[278]

V.4. Análisis elemental y conductividad molar.

El análisis elemental de C, H, N y S de los complejos preparados se ajusta a la formulación propuesta. Los complejos **14** y **29** cristalizan con dos y una molécula de CH_2Cl_2 por molécula de complejo, respectivamente, como se puede observar en sus estructuras cristalinas resueltas mediante difracción de rayos X, hecho que también se refleja en sus análisis elementales. El análisis elemental de **47** se ajusta para una molécula de éter por molécula de complejo, que concuerda con el espectro de RMN de ^1H de la muestra analizada.

La conductividad molar de los complejos iónicos **2**, **5**, **27**, **48**, **49** y **47** es consistente con su naturaleza de electrolito 1:1, y 1:2, en el último caso, de acuerdo con los intervalos establecidos por Geary.^[305] (Tabla V. 39) Sin embargo, los complejos **1**, **25**, **26** y **45** se encuentran ligeramente por debajo del intervalo de valores dado para electrolitos 1:1. La menor conductividad molar de **45** podría proceder de que se mantuviera, en parte, la interacción por puente de hidrógeno catión-anión que se observa en estado sólido (Figura V. 7). De todas formas, estas desviaciones se suelen observar con frecuencia en complejos formados por iones de mayor volumen que los de las sales utilizadas en el estudio de Geary.

Tabla V. 39. Conductividad molar ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) de las disoluciones de los complejos iónicos preparadas en acetona (concentración $\sim 5\cdot 10^{-4}$ M).

Complejo	1	2	5	25	26	27	45	47	48	49
Λ_M	97	118	109	85	79	115	79	164	152	152

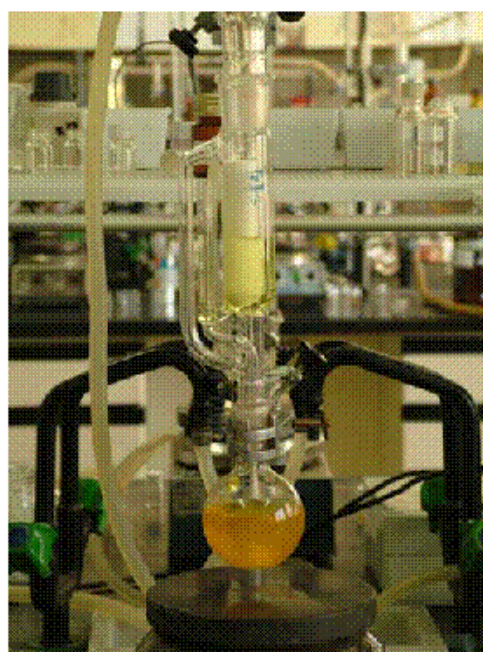
V.5. Color de los complejos.

Los grupos nitroarilo se utilizan como cromóforos en el diseño de sensores químicos colorimétricos para aniones.^[306-308]

De acuerdo con lo observado anteriormente por miembros de nuestro grupo de investigación,^[11] los complejos **1-3**, **6-10**, **12**, **17**, **18**, **30**, **32**, **34**, **42-47** y **49-53** que contienen grupos nitro coordinados ($\kappa^2\text{-Ar}$), son de colores intensos (violeta, granate, naranja, rojo, amarillo intenso o rosa oscuro), mientras que **4**, **5**, **11**, **13-16**, **20-29**, **31**, **33**, **35-41**, **48** y **54-56**, donde los ligandos arilo actúan como monodentados ($\kappa^1\text{-Ar}$) son de colores pálidos (amarillo o rosa pálido). Esta característica sirve como indicador visual de la coordinación o no del grupo nitro.

CAPÍTULO VI

Parte experimental



VI. PARTE EXPERIMENTAL.

VI.1. Técnicas de caracterización.

VI.1.1. Análisis elemental.

Los análisis elementales de C, H, N y S se realizaron en un microanalizador Carlo Erba modelo 1108.

VI.1.2. Determinación de puntos de fusión.

Los puntos de fusión se midieron en un aparato Reichter, consistente en un microscopio con una placa calefactora de temperatura regulable acoplada al portamuestras. Un termómetro conectado a la placa calefactora permite conocer la temperatura de la muestra en cada instante.

VI.1.3. Medidas de conductividad.

La determinación de las conductividades de los compuestos iónicos se llevó a cabo con un conductímetro CRISON micro CM 2200 sobre disoluciones en acetona, de concentraciones en torno a 5×10^{-4} M. En estas condiciones se pueden tomar los siguientes valores de referencia.^[305]

Electrolito	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
1:1	100-140
2:1	160-200
3:1	270

VI.1.4. Espectroscopia infrarroja.

Los espectros infrarrojos se midieron en estado sólido, sobre emulsiones de los compuestos en nujol (el nujol presenta absorciones intensas a 2960-2840, 1455 y 1370 cm^{-1}), colocadas entre dos láminas de polietileno (aparte de las mismas badas que el

nujol, el polietileno absorbe a 728 y 718 cm^{-1}). Todos los espectros fueron registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 16F PC, FT-IR.

VI.1.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Excepto cuando se especifiquen otras condiciones, los espectros de RMN se midieron a temperatura ambiente, sobre disoluciones de los compuestos en disolventes deuterados. En los espectros de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F y $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ se utilizaron como referencias SiMe_4 , las resonancias del disolvente prótico residual que se encuentra en los disolventes deuterados utilizados, H_3PO_4 , CFCl_3 y Na_2PtCl_6 , respectivamente. Para estas medidas se emplearon los espectrómetros Varia Unity-300, Bruker AC 200, Bruker Avance-300, Bruker Avance-400 o Bruker 600. Los espectros de unidimensionales de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ generalmente se han medido con un tiempo de relajación de 3 s. Los experimentos de RMN bidimensionales se llevaron a cabo empleando secuencias de pulsos estándar.

VI.1.6. Difracción de rayos X.

Todas las estructura cristalinas de esta memoria han sido resueltas por el Prof. Dr. Peter G. Jones (*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technische Universität, Braunschweig, Alemania*), utilizando los difractómetros Siemens P4, Stoe STADI-4 o Bruker SMART 1000 CCD, con radiación $\text{Mo K}\alpha$ monocromada.

VI.2. Productos de partida, disolventes y técnicas de purificación.

Los productos de partida comerciales fueron empleados sin purificación previa.

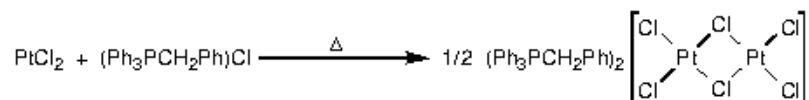
La síntesis de $\text{HgAr}_2^{[11]}$, $\text{Hg}(\text{OCOAr})_2^{[11]}$, $[\text{Pt}(\text{dba})_2]^{[309]}$ y $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]^{[310]}$ se realizó mediante los procedimientos descritos en la bibliografía. El ligando arilo $\text{C}_6(\text{NO}_2)_2\text{-2,6-(OMe)}_3$ se representa mediante las abreviaturas Ar o $\kappa^1\text{-Ar}$ y $\kappa^2\text{-Ar}$, que indican su modo de coordinación por el átomo de carbono [$\text{C}_6(\text{NO}_2)_2\text{-2,6-(OMe)}_3\text{-}\kappa^1\text{-C}$] y como ligando quelato [$\text{C}_6(\text{NO}_2)_2\text{-2,6-(OMe)}_3\text{-}\kappa^2\text{-C,O}$], respectivamente.

Cuando no se especifique lo contrario, las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y sin tomar precauciones para evitar la luz, el oxígeno atmosférico o la humedad.

Los disolventes empleados se adquirieron en fuentes comerciales, con calidad de síntesis. Su destilación se llevó a cabo sobre los soportes: diclorometano, i) P_2O_5 ,

ii) CaCO_3 ; THF, Na/benzofenona; éter dietílico, Na/benzofenona; tolueno, Na/benzofenona.

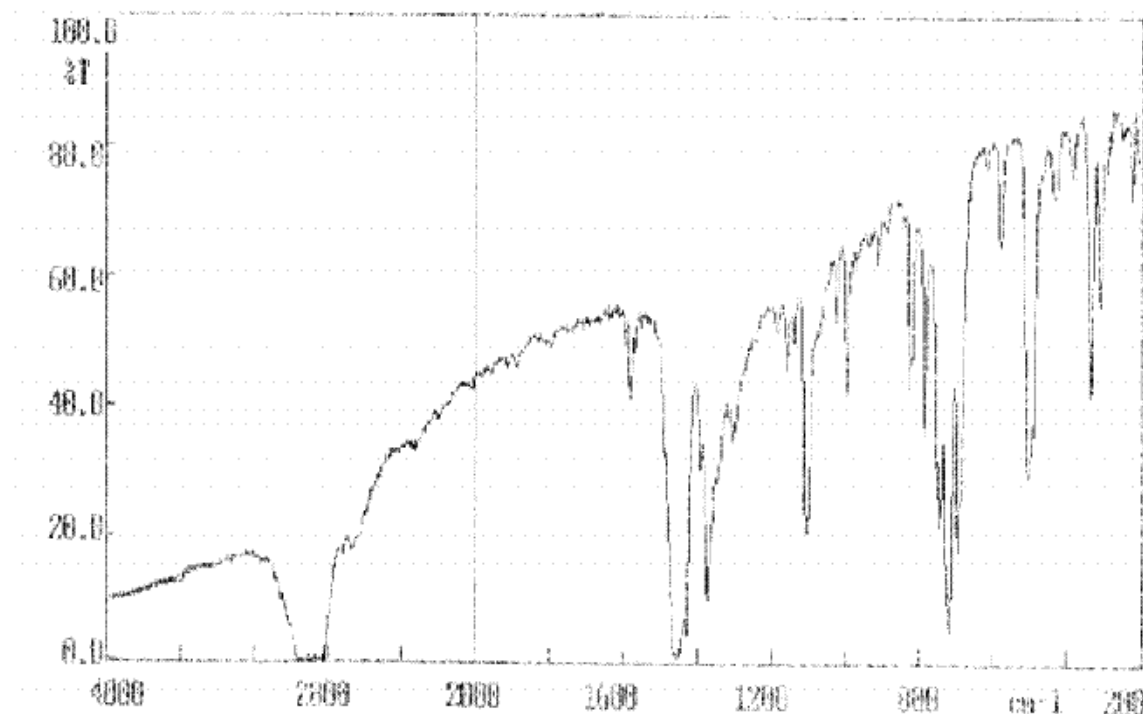
Preparación de $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]$



Se calienta a reflujo durante 5 horas una suspensión de PtCl_2 (388 mg, 1.46 mmol) y $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ (567 mg, 1.46 mmol) en acetona (25 ml). La suspensión resultante se filtra, y el sólido se lava primero con acetona y después con Et_2O y se seca al aire, identificándose como $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]$, de color rosa.

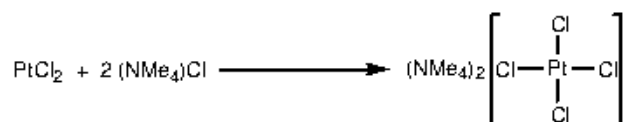
Rendimiento: 885 mg, 93%.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{PtCl})$, 336, 311.



Espectro IR de $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]$.

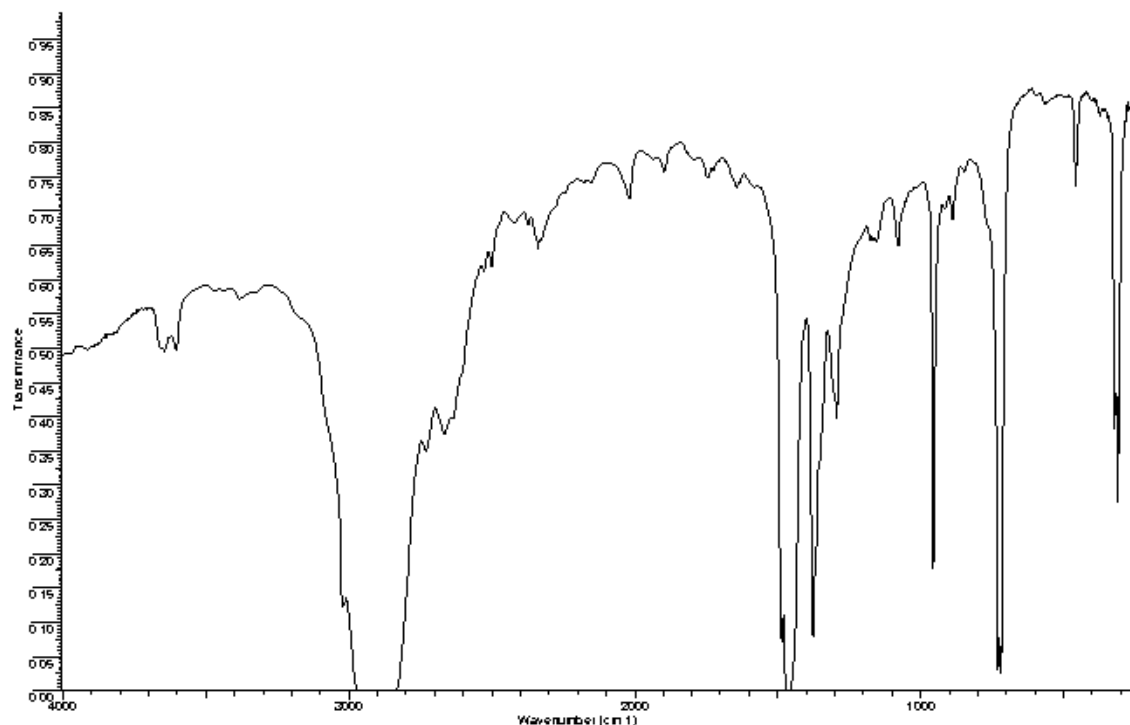
Preparación de $(\text{NMe}_4)_2[\text{PtCl}_4]$



Se agita durante 18 horas una suspensión de PtCl_2 (2500 mg, 9.40 mmol) y $(\text{NMe}_4)\text{Cl}$ (3380 mg, 30.84 mmol) en acetona (70 ml). Se decanta la disolución sobrenadante, se adiciona MeOH (70 ml) y se agita durante 7 horas. Se repite la operación y, después de agitar durante 12 horas, la suspensión resultante se filtra y el sólido se recristaliza en $\text{H}_2\text{O}/\text{acetona}$, obteniéndose $(\text{NMe}_4)_2[\text{PtCl}_4]$, de color rosa pálido.

Rendimiento: 4000 mg, 88%.

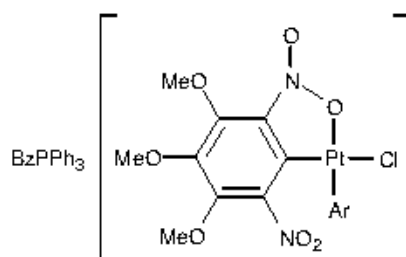
IR (cm^{-1}): $\nu(\text{PtCl})$, 322, 310.



Espectro IR de $(\text{NMe}_4)_2[\text{PtCl}_4]$.

VI.3. Preparación y caracterización de los complejos.

cis-[Ph₃PCH₂Ph][Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)Cl] (1)



Síntesis:

Se adiciona HgAr₂ (335.4 mg, 0.47 mmol) a una suspensión de (Ph₃PCH₂Ph)₂[Pt₂Cl₆] (153.6 mg, 0.12 mmol) en acetona (10 ml) y se agita a 100 °C en un tubo Carius durante 2 horas. Una vez que se ha enfriado la suspensión, se filtra a través de Celita y el filtrado se concentra (3 ml) y se le adiciona Et₂O (2 ml). La suspensión resultante se filtra, y el sólido se lava con Et₂O y se seca al aire, dando lugar a **1**, como un sólido cristalino violeta.

Rendimiento: 236 mg, 92%.

Punto de fusión: 213-215 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	46.97	3.39	5.06
Calculado para C ₄₃ H ₄₀ ClN ₄ O ₁₄ PPt	47.02	3.67	5.10

Λ_M (acetona, 5×10^{-4} M): $97 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

IR (cm⁻¹): $\nu(\text{PtCl})$, 310.

RMN (δ):

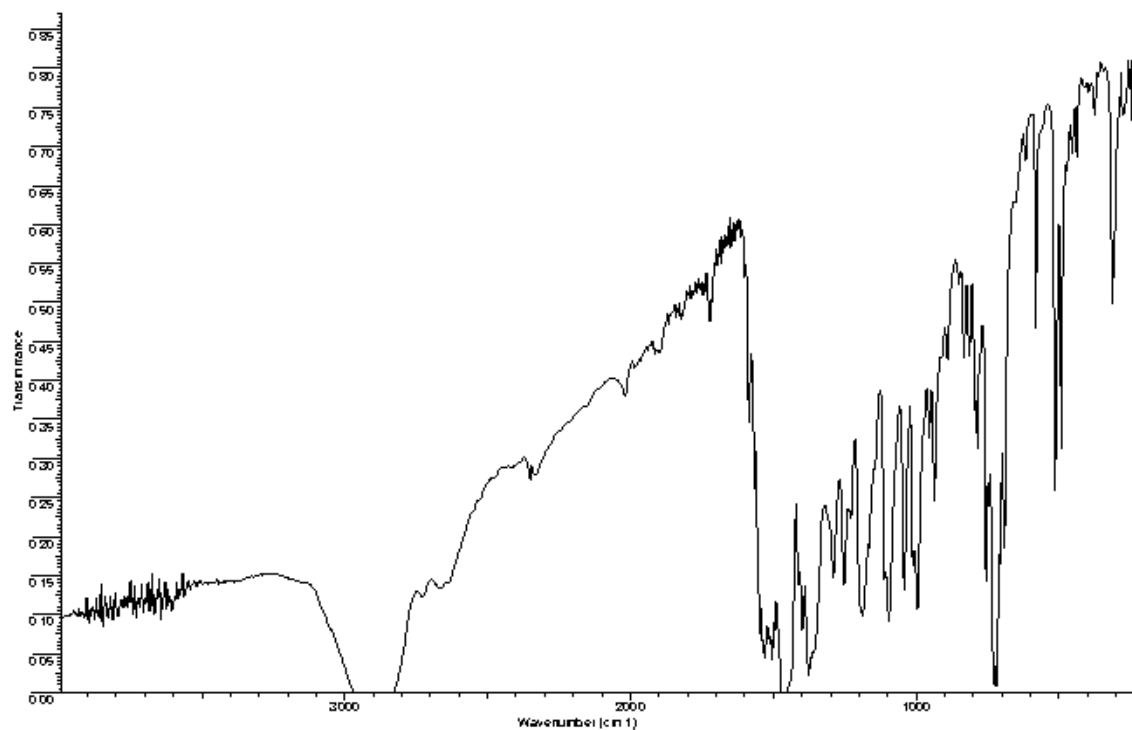
¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.77-7.54 (m, 15 H, PhCH₂PPh₃), 7.20-6.91 (m, 5 H, PhCH₂PPh₃), 4.91 (d, 2 H, CH₂, ²J_{PH} = 14.1 Hz), 3.96 (s, 3 H, OMe), 3.95 (s, 6 H, OMe), 3.87 (s, 3 H, OMe), 3.85 (s, 3 H, OMe), 3.80 (s, 3 H, OMe).

³¹P{¹H} (121.50 MHz, CDCl₃): 23.20 (s).

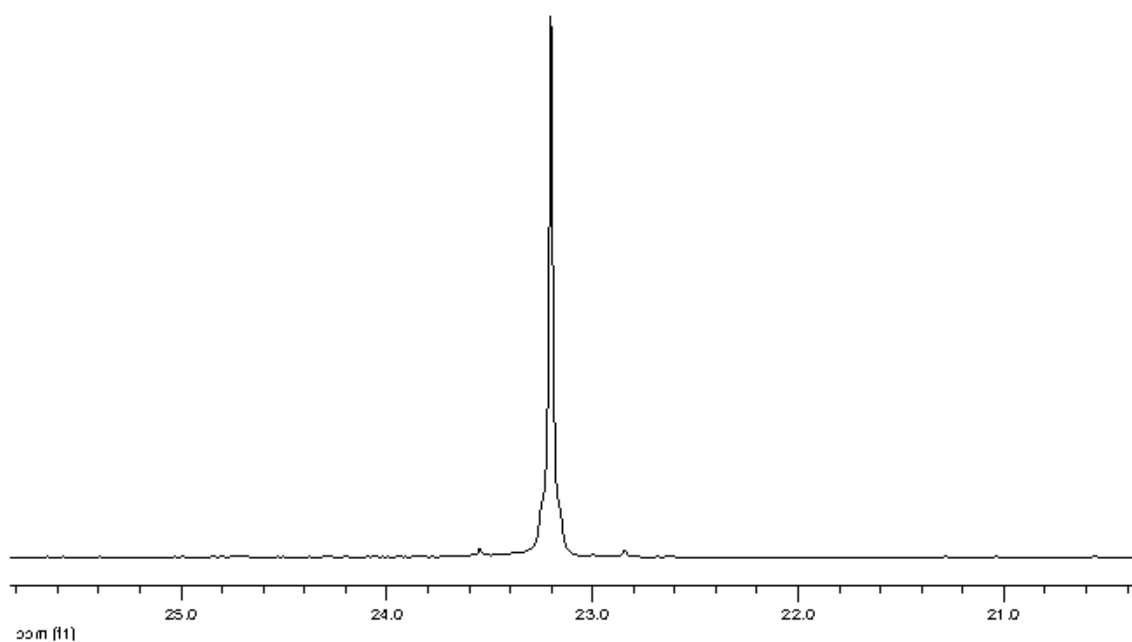
¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 154.13 (*m*-C κ^2 -Ar), 153.25 (*m*-C κ^2 -Ar), 148.91 (*o*-C κ^1 -Ar), 148.06 (*o*-C κ^2 -Ar), 146.49 (*m*-C κ^1 -Ar, ³J_{PC} = 72 Hz), 142.46 (*p*-C Ar), 141.57 (*p*-C Ar), 138.27 (*o*-C κ^2 -Ar), 134.98 (d, *p*-C PhCH₂PPh₃, ⁴J_{PC} = 3 Hz), 134.15 (d, *o*-C PhCH₂PPh₃, ²J_{PC} = 10 Hz), 131.30 (d, *o*-C PhCH₂PPh₃, ³J_{PC} = 6 Hz), 130.15 (d, *m*-C PhCH₂PPh₃, ³J_{PC} = 13 Hz), 128.75 (d, *m*-C PhCH₂PPh₃, ⁴J_{PC} = 3 Hz), 128.34 (d, *p*-C PhCH₂PPh₃, ⁵J_{PC} = 4 Hz), 127.09 (*i*-C Ar), 126.68 (d, *i*-C PhCH₂PPh₃, ²J_{PC} = 8 Hz),

117.43 (d, *i*-C PhCH₂PPh₃, ¹J_{PC} = 86 Hz), 112.41 (*i*-C Ar), 62.13 (*m*-OMe κ²-Ar), 61.93 (*m*-OMe κ¹-Ar), 61.84 (*m*-OMe κ²-Ar), 61.15 (*p*-OMe), 61.01 (*p*-OMe), 30.59 (d, CH₂, ¹J_{PC} = 48 Hz).

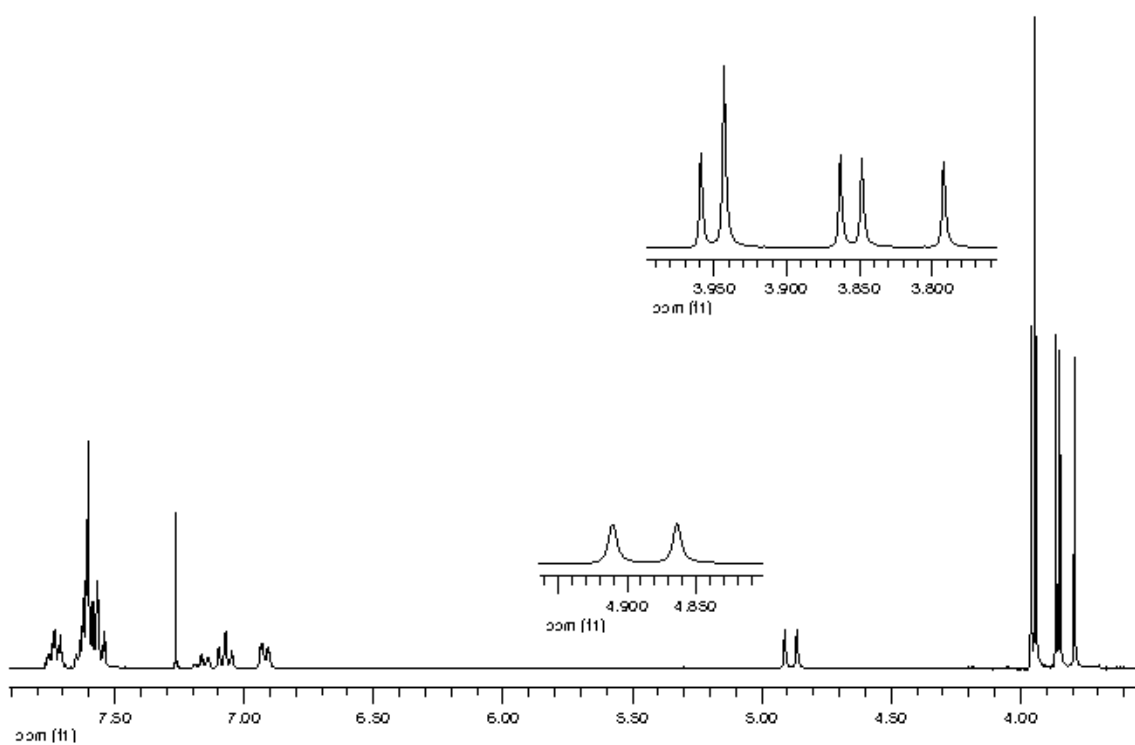
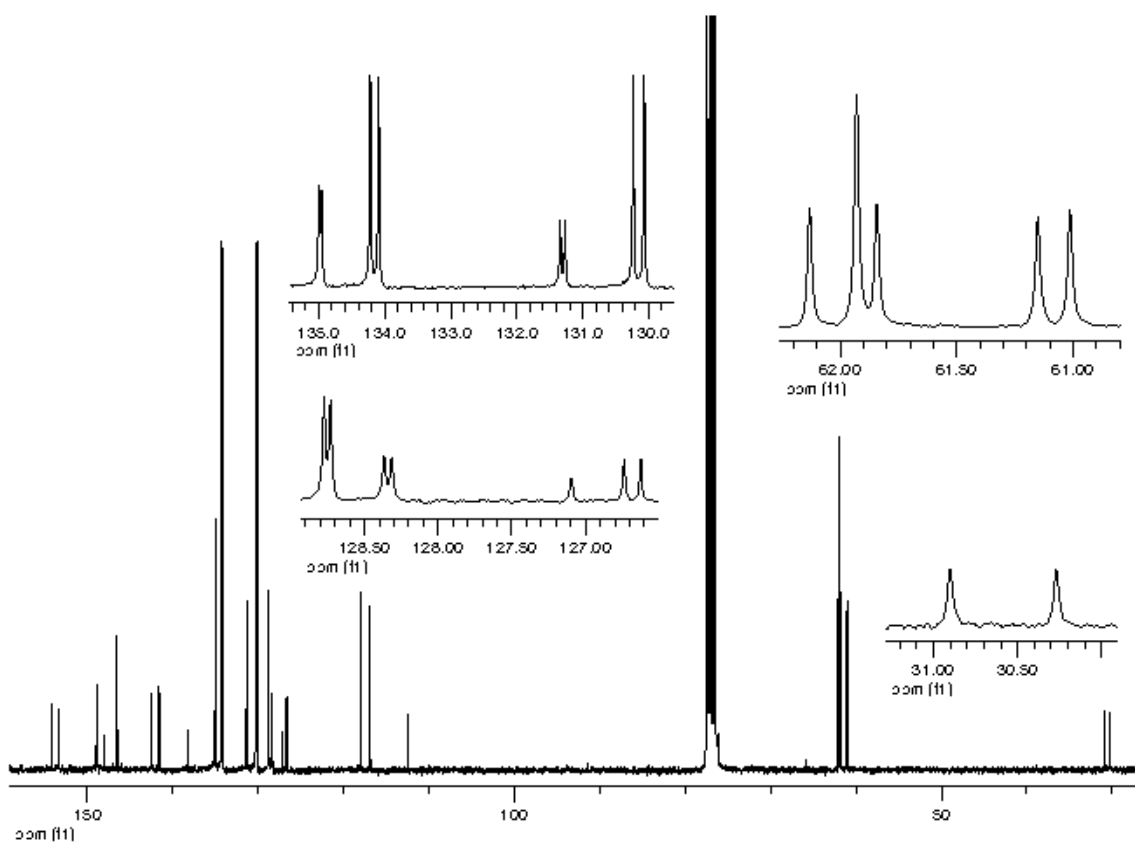
Rayos X: Por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **1** en acetona, se obtuvieron cristales adecuados de **1** para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X.

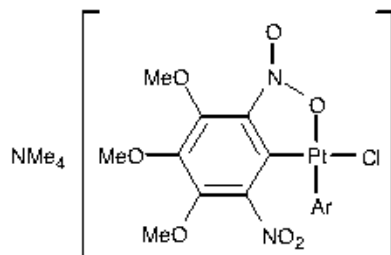


Espectro IR de **1**.



Espectro de RMN de ³¹P({¹H}) de **1**.

Espectro de RMN de ^1H de 1.Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 1.

cis-NMe₄[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)Cl] (2)**Síntesis:**

Se adiciona HgAr₂ (655 mg, 0.92 mmol) a una suspensión de (NMe₄)₂[PtCl₄] (445 mg, 0.92 mmol) en acetona (10 ml) y se agita a 150 °C en un tubo Carius durante 1 hora. Una vez que se ha enfriado la suspensión, se evapora el disolvente hasta sequedad, se le adiciona diclorometano (20 ml) y se filtra. El filtrado se concentra (3 ml) y al adicionar Et₂O se obtiene una suspensión que se filtra. El sólido se lava con Et₂O y se seca al aire obteniendo 2 como un sólido cristalino de color granate.

Rendimiento: 720 mg, 96%.

Punto de fusión: 185-188 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	32.57	3.74	8.56
Calculado para C ₂₂ H ₃₀ ClN ₅ O ₁₄ Pt	32.26	3.69	8.55

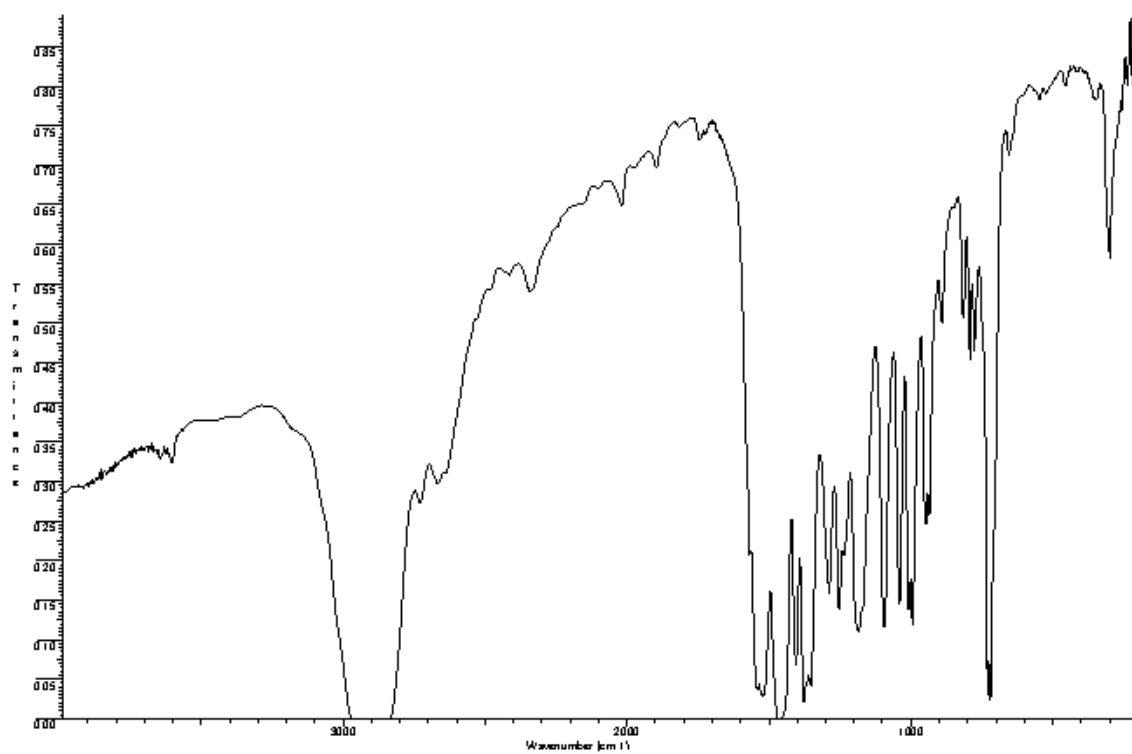
Λ_M (acetona, 5.2 × 10⁻⁴ M): 118 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

IR (cm⁻¹): ν(PtCl), 298.

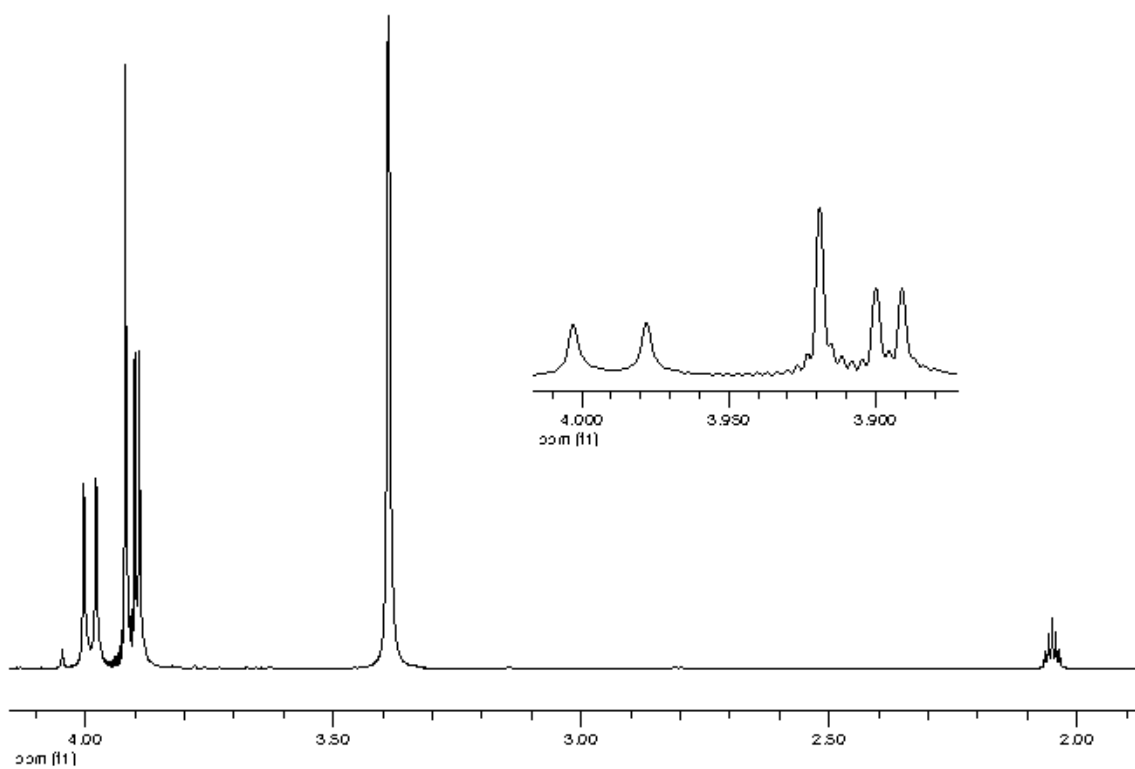
RMN (δ):

¹H (300 MHz, acetona-d₆): 3.99 (s, 3 H, OMe), 3.97 (s, 3 H, OMe), 3.91 (s, 6 H, OMe), 3.89 (s, 3 H, OMe), 3.88 (s, 3 H, OMe), 3.40 (s, 12 H, NMe₄).

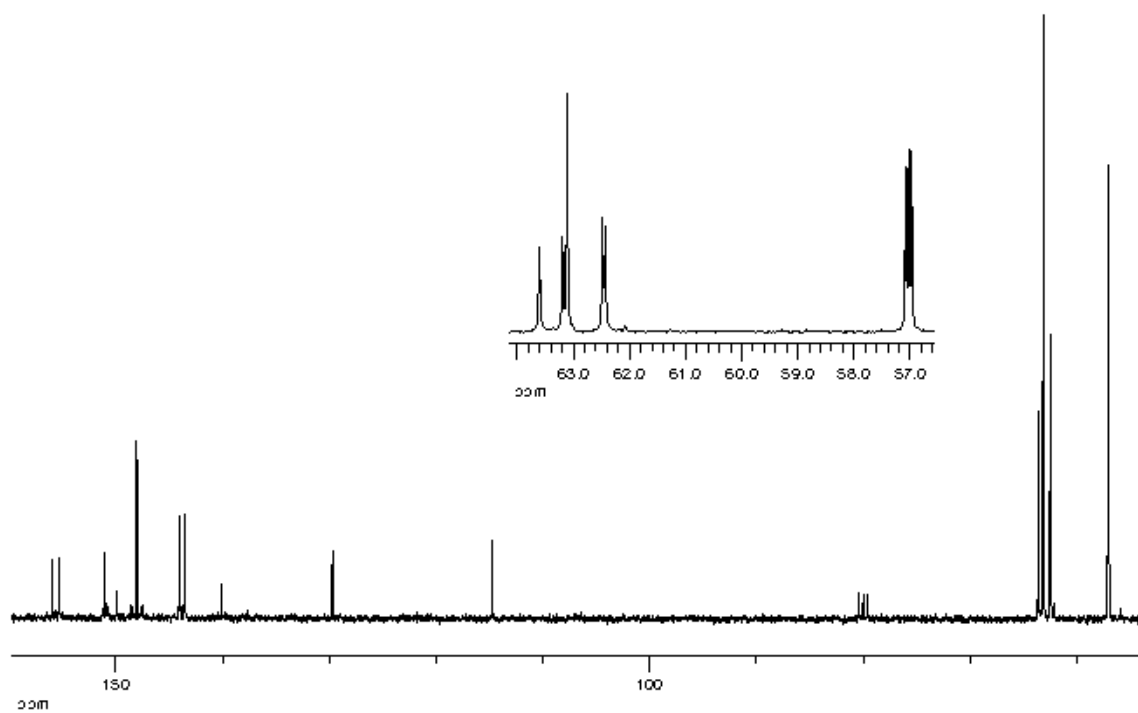
¹³C{¹H} (75.45 MHz, acetona-d₆): 154.92 (*m*-C κ^2 -Ar), 154.25 (*m*-C κ^2 -Ar), 149.97 (*o*-C κ^1 -Ar, ²J_{PtC} = 34 Hz), 148.91 (*o*-C κ^2 -Ar), 147.00 (*m*-C κ^1 -Ar, ³J_{PtC} = 77 Hz), 143.00 (*p*-C Ar, ⁴J_{PtC} = 15 Hz), 142.53 (*p*-C Ar, ⁴J_{PtC} = 9 Hz), 139.06 (*o*-C κ^2 -Ar, ²J_{PtC} = 55 Hz), 128.68 (*i*-C Ar, ¹J_{PtC} = 1202 Hz), 113.75 (*i*-C Ar, ¹J_{PtC} = 1264 Hz), 62.58 (*m*-OMe), 62.17 (*m*-OMe), 62.08 (*m*-OMe κ^1 -Ar), 61.46 (*p*-OMe), 61.41 (*p*-OMe), 56.00 (t {1:1:1}, NMe₄, ¹J_{NC} = 4 Hz).



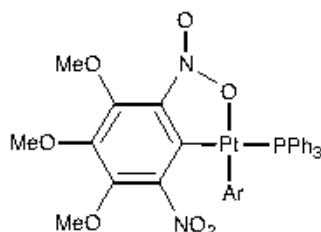
Espectro IR de 2.



Espectro de RMN de ¹H de 2.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 2.

cis-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(PPh₃)] (3)**Síntesis:**

Método A: Cuando a una disolución de **2** (220 mg, 0.27 mmol) en CH₂Cl₂ (4 ml) se le adiciona PPh₃ (70 mg, 0.27 mmol), el color rojo inicial cambia a naranja. La suspensión resultante se filtra. El filtrado se concentra (1 ml) y al adicionar Et₂O (15 ml), se obtiene una suspensión que se filtra y el sólido se lava con Et₂O y se seca al aire, obteniendo **3**, como un sólido naranja.

Método B: Al adicionar PPh₃ (49 mg, 0.19 mmol) a una suspensión de **43** (73 mg, 0.09 mmol) en acetona (3 ml) se observa un cambio del color de amarillo-anaranjado inicial a marrón oscuro-rojizo y a los pocos segundos cambia a rojo-anaranjado. Se agita durante cinco minutos, se concentra (1 ml) y al añadir Et₂O (15 ml) se forma un precipitado que se separa por filtración, se lava con Et₂O y se seca al aire, dando lugar a **3** como un sólido naranja.

Rendimiento: *método A*, 250 mg, 96%;

método B, 59 mg, 65%.

Punto de fusión: 305-309 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	44.44	3.35	5.68
Calculado para C ₃₆ H ₃₃ N ₄ O ₁₄ PPt	44.50	3.42	5.77

RMN (δ):

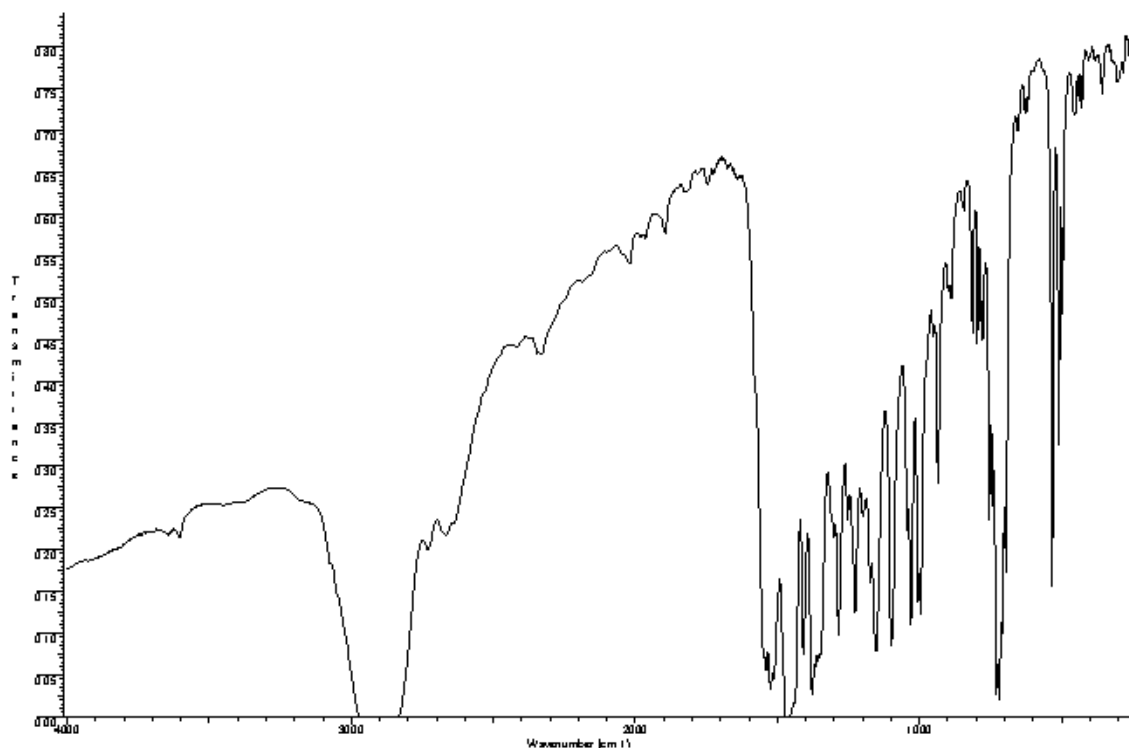
¹H (300.10 MHz, CDCl₃): 7.43-7.32 (m, 15 H, PPh₃), 4.03 (s, 3 H, OMe), 4.00 (s, 3 H, OMe), 3.852 (s, 3 H, OMe), 3.848 (s, 6 H, OMe), 3.81 (s, 3 H, OMe).

³¹P{¹H} (121.50 MHz, CDCl₃): 16.53 (s, ¹J_{PP} = 2579 Hz).

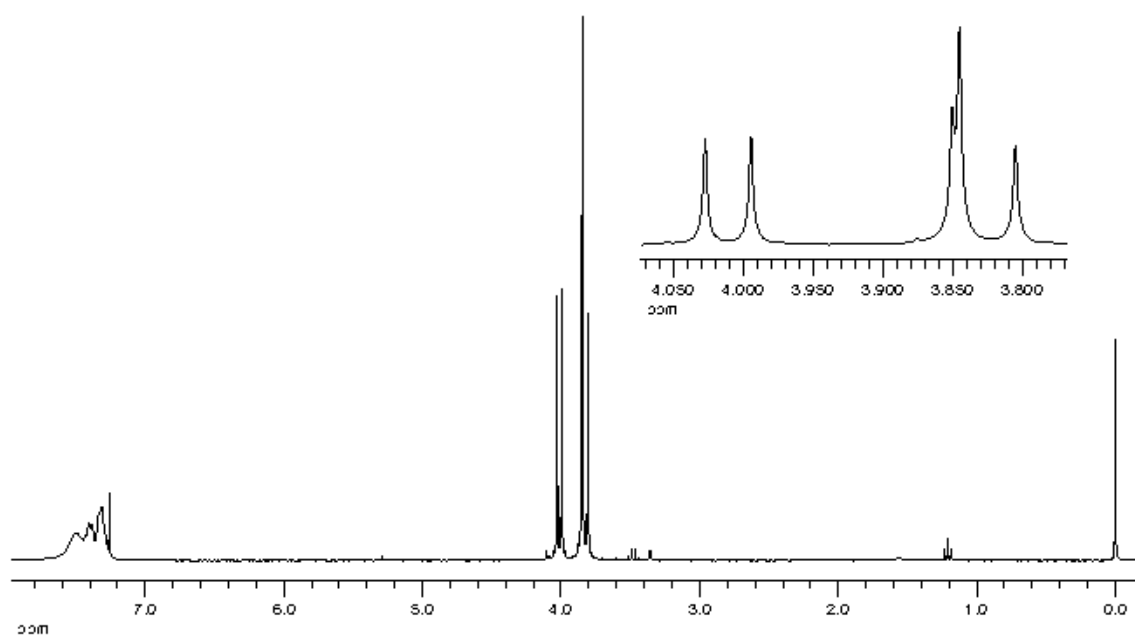
¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 154.25 (d, *m*-C κ^2 -Ar, ⁴J_{PC} = 8 Hz), 154.17 (d, *m*-C κ^2 -Ar, ⁴J_{PC} = 12 Hz), 148.36 (d, *m*-C κ^1 -Ar, ⁴J_{PC} = 2 Hz, ³J_{PC} = 76 Hz), 146.98 (*o*-C Ar), 146.29 (d, *o*-C Ar, ³J_{PC} = 2.6 Hz), 143.84 (*p*-C κ^1 -Ar), 143.32 (d, *p*-C κ^2 -Ar, ⁵J_{PC} = 2 Hz), 141.30 (d, *i*-C κ^2 -Ar, ¹J_{PC} = 109 Hz), 137.31 (d, *o*-C κ^2 -Ar, ¹J_{PC} = 5 Hz), 134.25 (d, *o*-C PPh₃, ²J_{PC} = 10 Hz), 130.80 (*p*-C PPh₃), 129.00 (d, *i*-C PPh₃, ¹J_{PC} = 52 Hz), 128.26 (d, *m*-C PPh₃, ³J_{PC} = 11 Hz), 114.68 (d, *i*-C κ^1 -Ar, ²J_{PC} = 12 Hz), 62.25 (OMe),

62.01 (OMe), 61.95 (OMe), 61.38 (OMe).

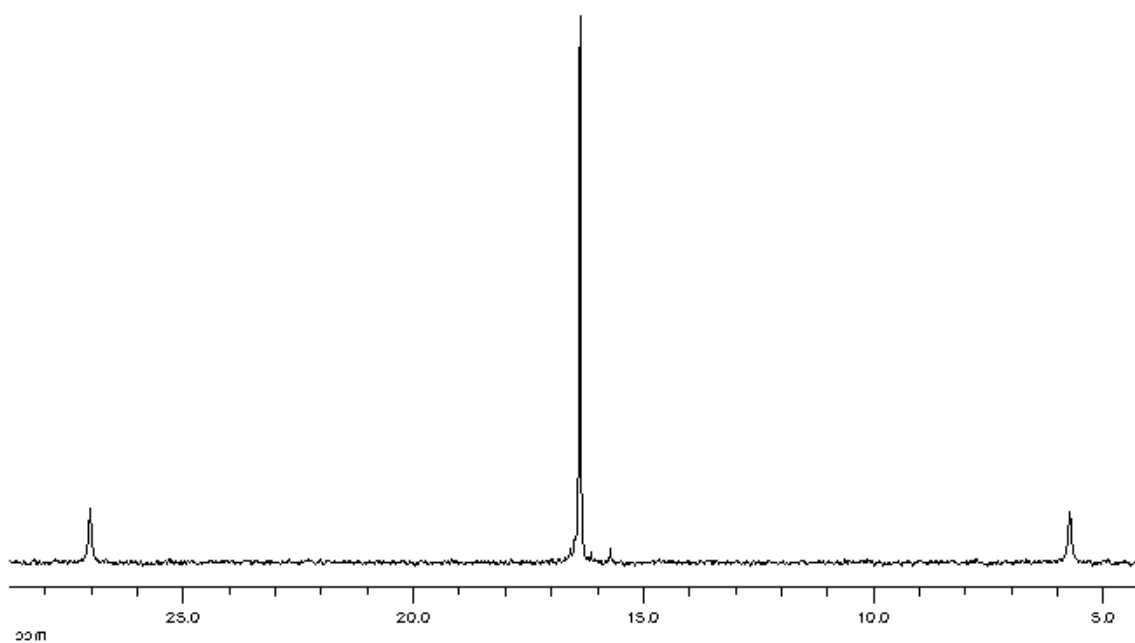
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **3**-acetona adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de Et₂O o hexano a través de una disolución de **3** en acetona.



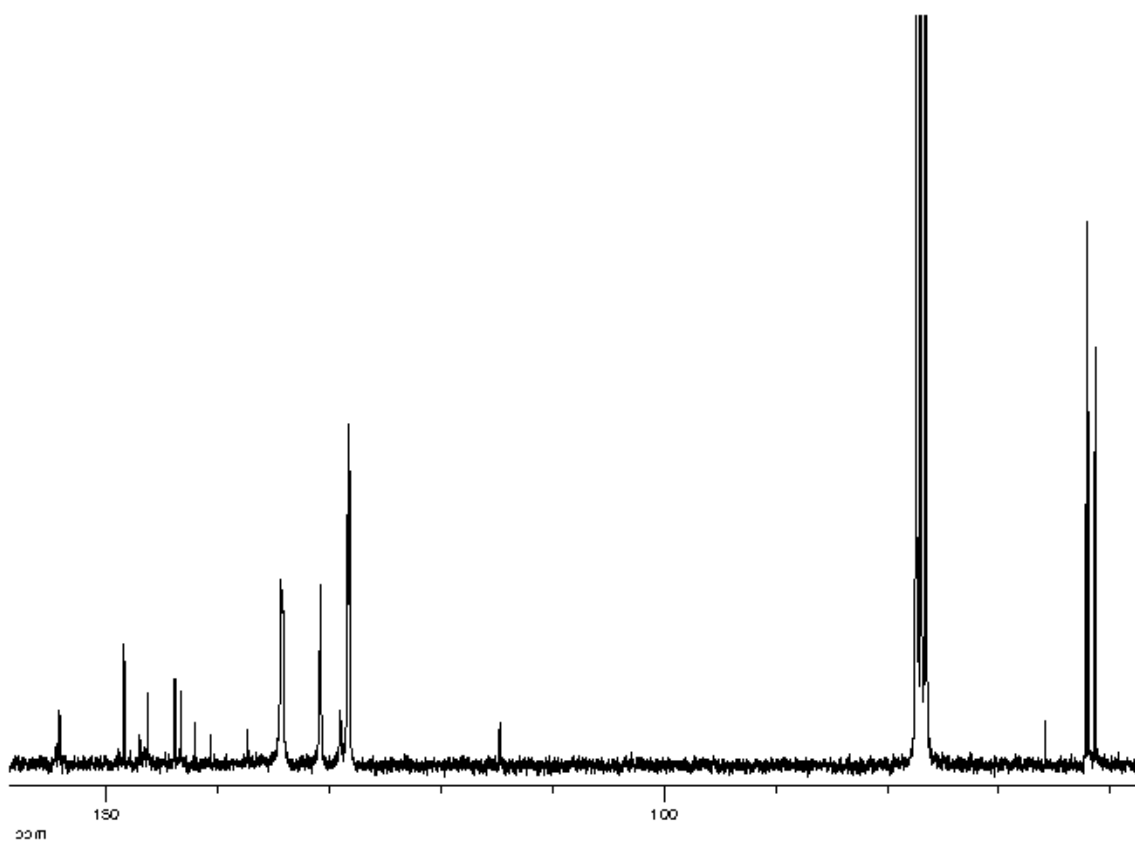
Espectro IR de **3**.



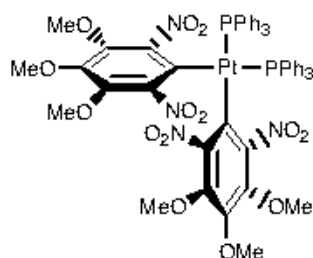
Espectro de RMN de ¹H de **3**.



Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) de 3.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 3.

cis-[Pt(η^1 -Ar)₂(PPh₃)₂] (4cis**)****Síntesis:**

Cuando a una disolución de **2** (116 mg, 0.14 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) se le añade PPh₃ (149 mg, 0.57 mmol), se observa un cambio de color de rojo oscuro a naranja oscuro y la aparición de un precipitado, que se filtra. El filtrado se concentra (1 ml) y se le adiciona Et₂O (15 ml), dando lugar a una suspensión que se filtra. El sólido amarillo pálido, se lava con Et₂O y se seca al aire, para dar el complejo **4cis**.

Rendimiento: 152 mg, 87%.

Punto de fusión: 130-132 °C

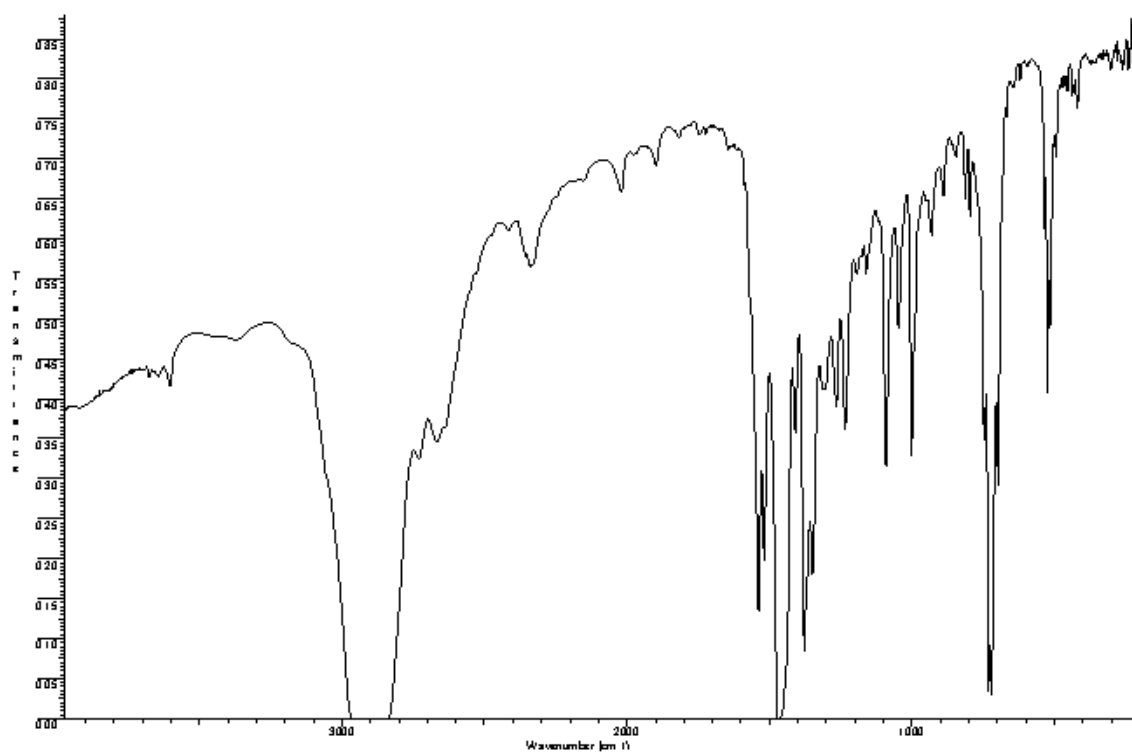
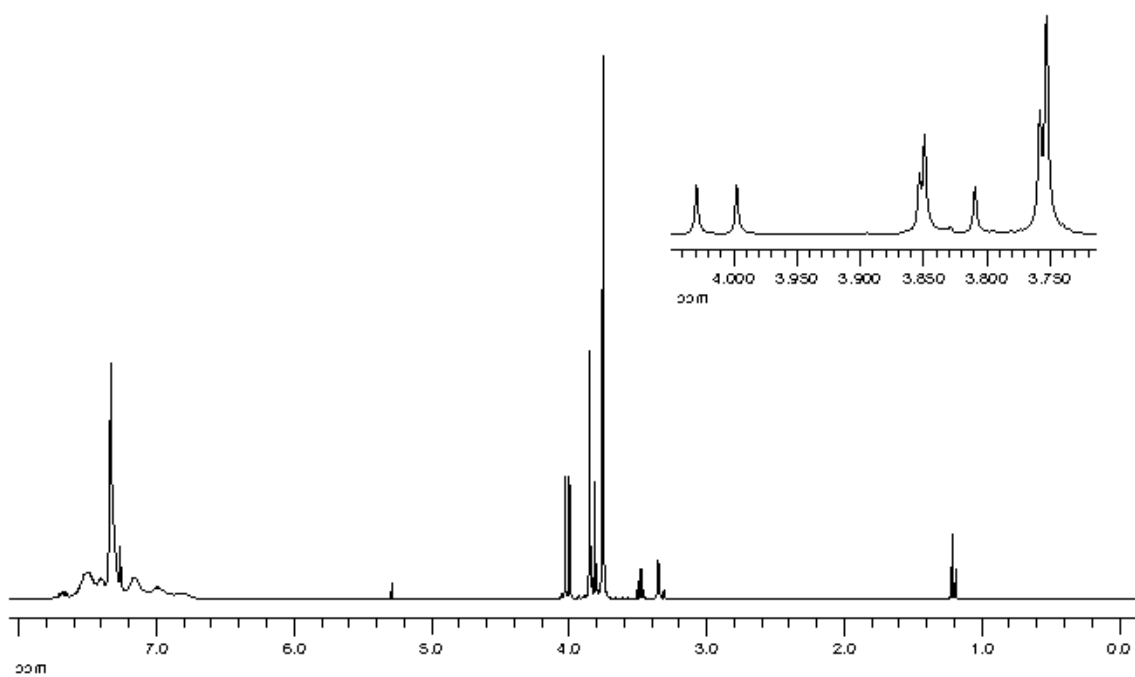
Análisis elemental (%):

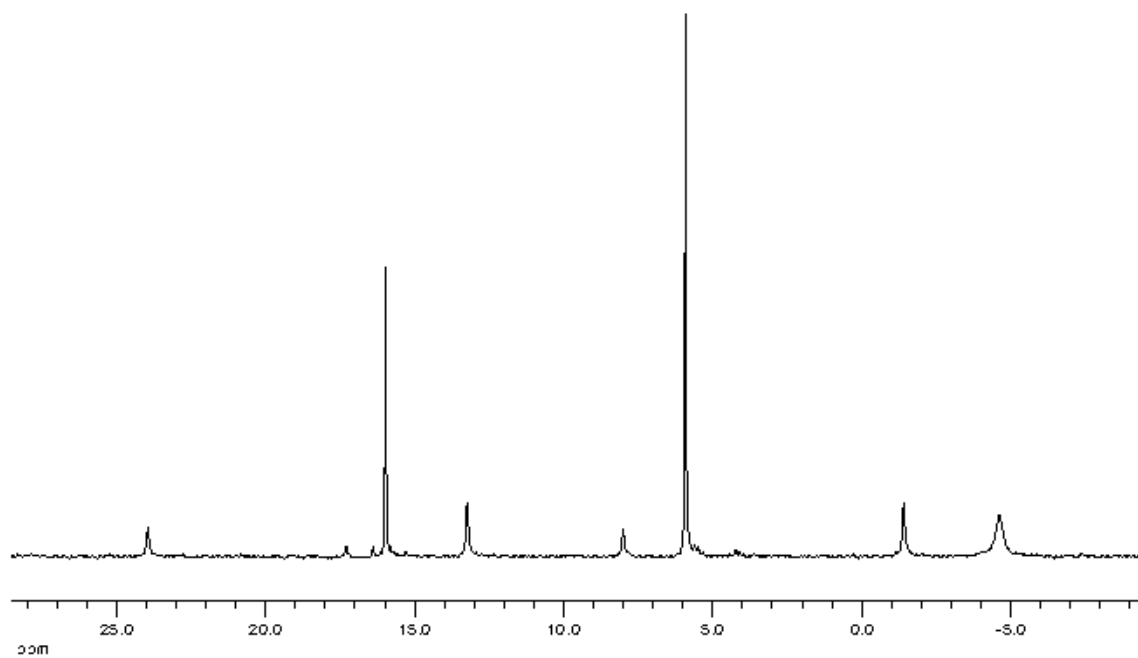
	C	H	N
Encontrado	52.34	4.19	4.46
Calculado para C ₅₄ H ₄₈ N ₄ O ₁₄ P ₂ Pt	52.56	3.92	4.54

RMN (δ):

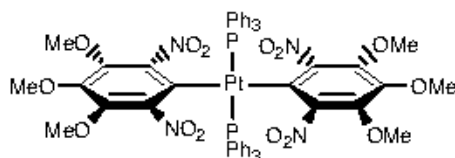
¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.71-6.96 (m, 30 H, PPh₃), 4.028 (s, 3 H, OMe), 3.996 (s, 3 H, OMe), 3.849 (s, 3 H, OMe), 3.846 (s, 6 H, OMe), 3.805 (s, 3 H, OMe), 3.754 (s, 6 H, OMe), 3.750 (s, 12 H, OMe).

³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃): 16.53 (s, ¹J_{PtP} = 25 79 Hz), 6.50 (s, ¹J_{PtP} = 2369 Hz), -4.61 (s, PPh₃).

Espectro IR de **4cis**.Espectro de RMN de ¹H de **4cis**.



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ de **4cis**.

trans-[Pt(η^1 -Ar)₂(PPh₃)₂] (***4trans***)**Síntesis:**

Se adiciona PPh₃ (47 mg, 0.18 mmol) a una disolución de **10trans** (65 mg, 0.09 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) y se agita en atmósfera de nitrógeno durante 7 horas. La disolución resultante se filtra a través de Celita y el filtrado se concentra (2 ml). Al adicionar Et₂O (15 ml) se forma un precipitado que se filtra y lava con Et₂O obteniendo **4trans** como un sólido amarillo pálido. El filtrado se concentra hasta sequedad, el residuo se agita con Et₂O (15 ml) y se filtra, para obtener una segunda fracción de **4trans**.

Rendimiento: 90 mg, 83%.

Punto de fusión: 163-164 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	52.62	3.93	4.52
Calculado para C ₅₄ H ₄₈ N ₄ O ₁₄ P ₂ Pt	52.56	3.92	4.54

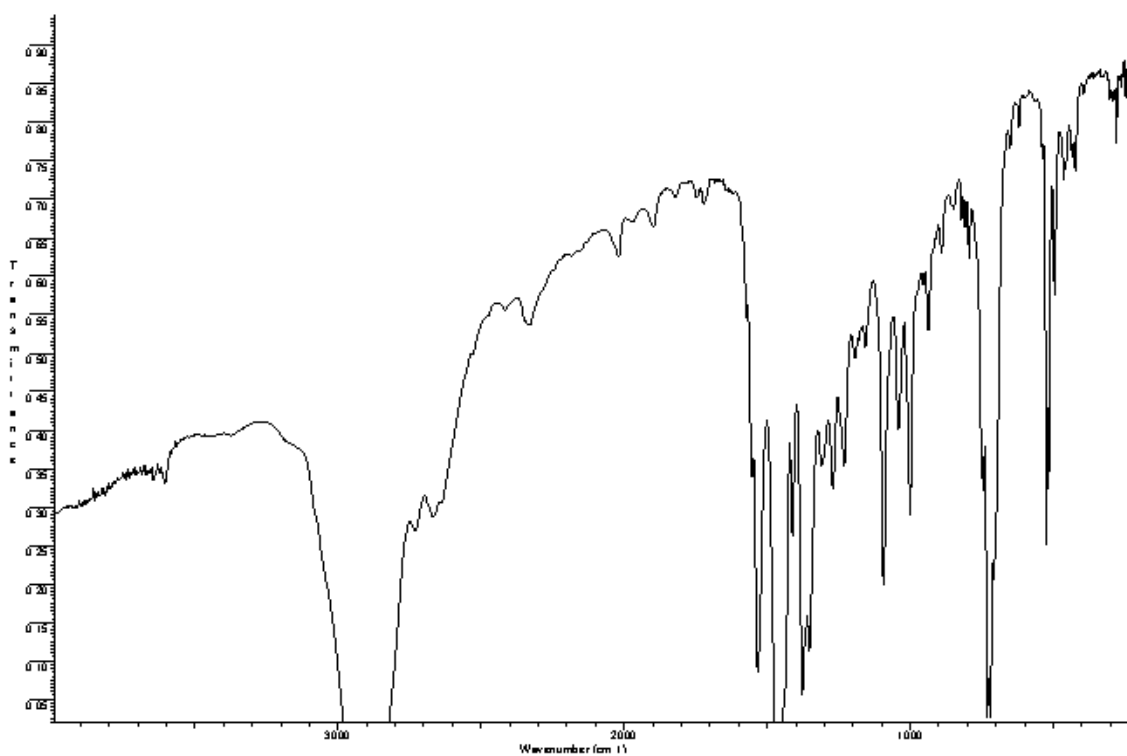
RMN (δ):

¹H (300.10 MHz, CDCl₃): 7.57-7.51 (m, 12 H, PPh₃), 7.25-7.17 (m, 18 H, PPh₃), 3.61 (s, 6 H, OMe), 3.52 (s, 12 H, OMe).

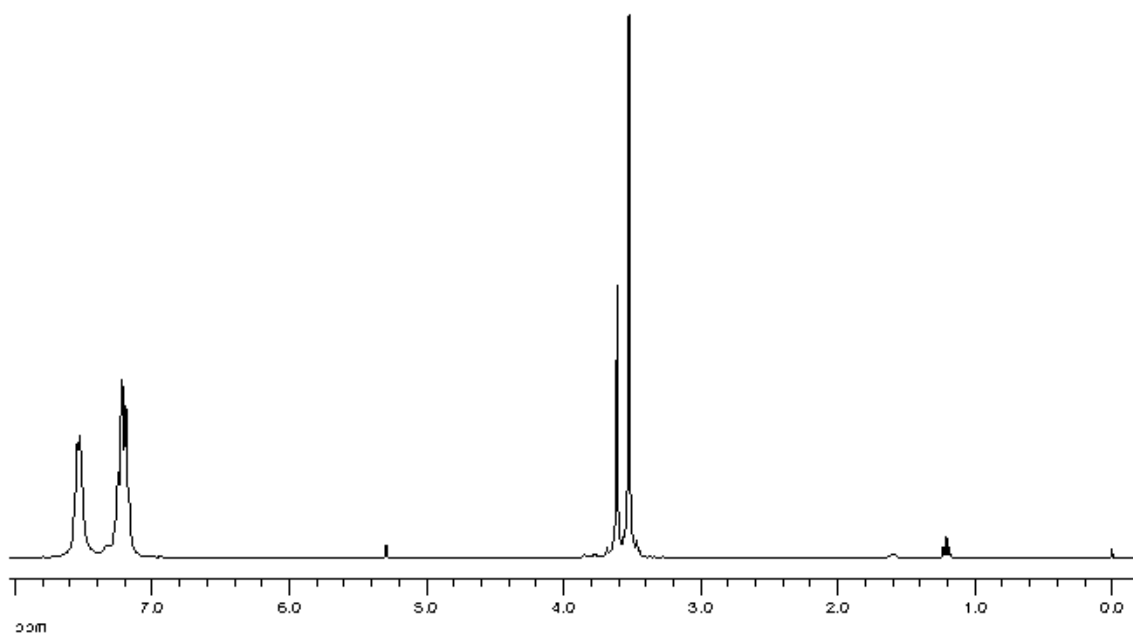
³¹P{¹H} (121.50 MHz, CDCl₃): 8.33 (s, ¹J_{PtP} = 2890 Hz).

¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 148.15 (t, *m*-C Ar, ⁴J_{PC} = 1 Hz, ³J_{PtC} = 41 Hz), 146.68 (t, *o*-C Ar, ³J_{PC} = 2 Hz, ²J_{PtC} = 19 Hz), 142.73 (*p*-C Ar, ⁵J_{PC} = 1 Hz), 137.36 (t, *i*-C Ar, ²J_{PC} = 11 Hz), 134.70 (vt, *o*-C PPh₃, |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 6 Hz), 131.07 (vt, *i*-C PPh₃, |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 28 Hz), 129.64 (*p*-C PPh₃), 127.05 (vt, *m*-C PPh₃, |³J_{PC} + ⁵J_{PC}| = 5 Hz), 61.65 (*m*-OMe), 60.94 (*p*-OMe).

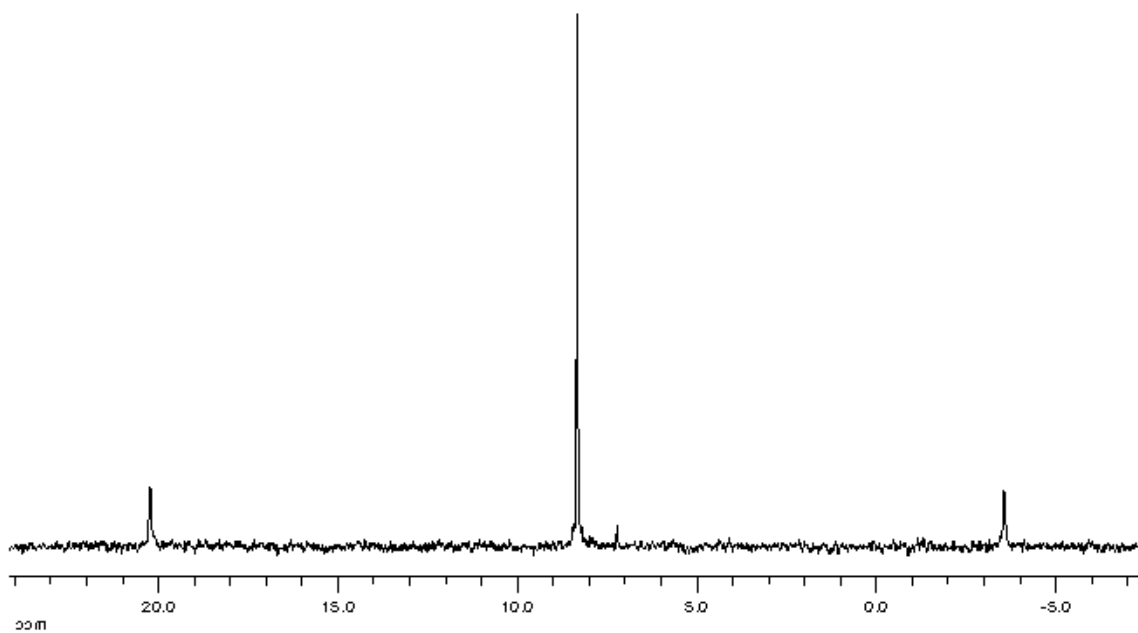
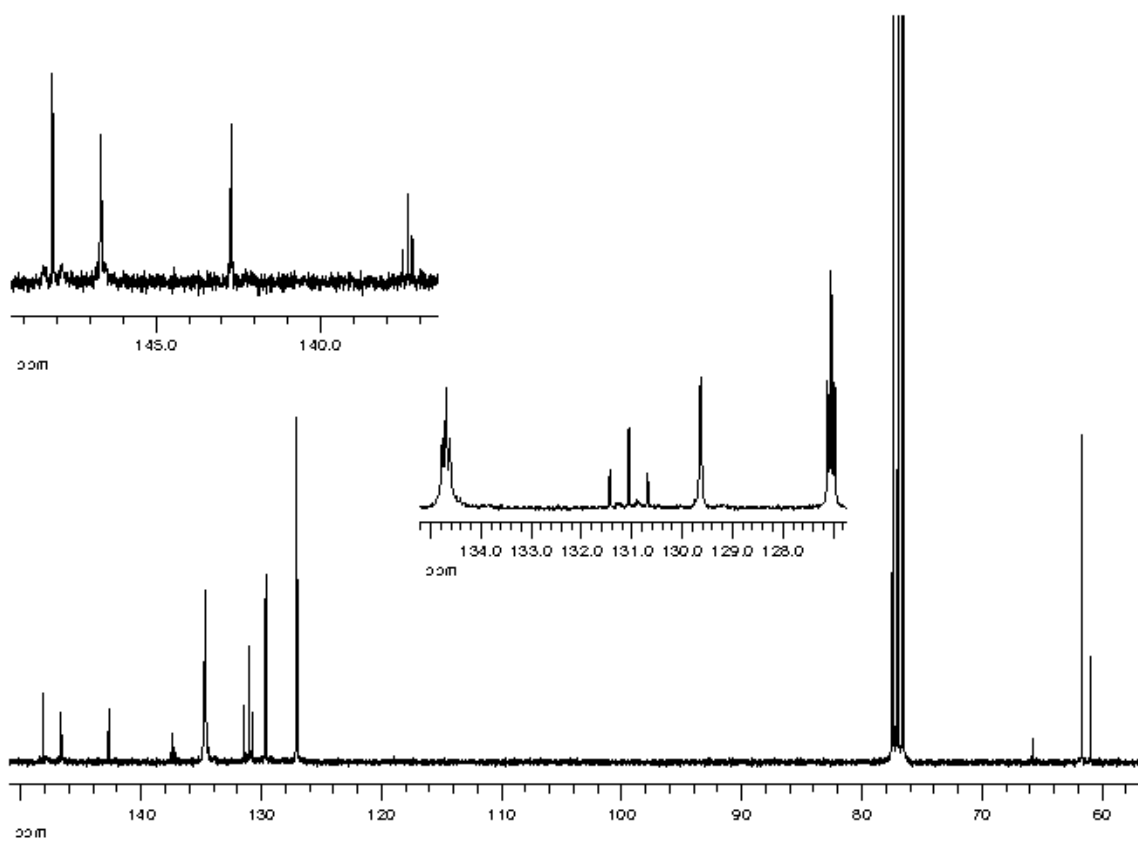
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **4trans**·1/2 CDCl₃ adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **4trans** en CDCl₃.

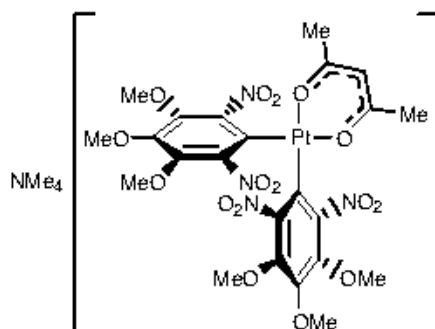


Espectro IR de *4trans*.



Espectro de RMN de ¹H de *4trans*.

Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) de *4trans*.Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de *4trans*.

cis-NMe₄[Pt(κ^1 -Ar)₂(acac)] (5)**Síntesis:**

Al adicionar $\text{Ti}(\text{acac})$ (37 mg, 0.12 mmol) a una disolución de **2** (101 mg, 0.12 mmol) en acetona (4 ml), se observa un ligero cambio en el color rojo de la suspensión y al cabo de media hora, el color es amarillo. Después de dos horas de agitación, se filtra a través de Celita, el filtrado se concentra hasta sequedad y el residuo se agita con CH_2Cl_2 (1ml) y Et_2O (4 ml). La suspensión resultante se filtra y el sólido amarillo pálido resultante se lava con Et_2O y se seca al aire, obteniéndose el complejo **5**.

Rendimiento: 73 mg, 73%.

Punto de fusión: 252 °C (d)

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	36.41	4.07	7.82
Calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_{16}\text{Pt}$	36.74	4.23	7.93

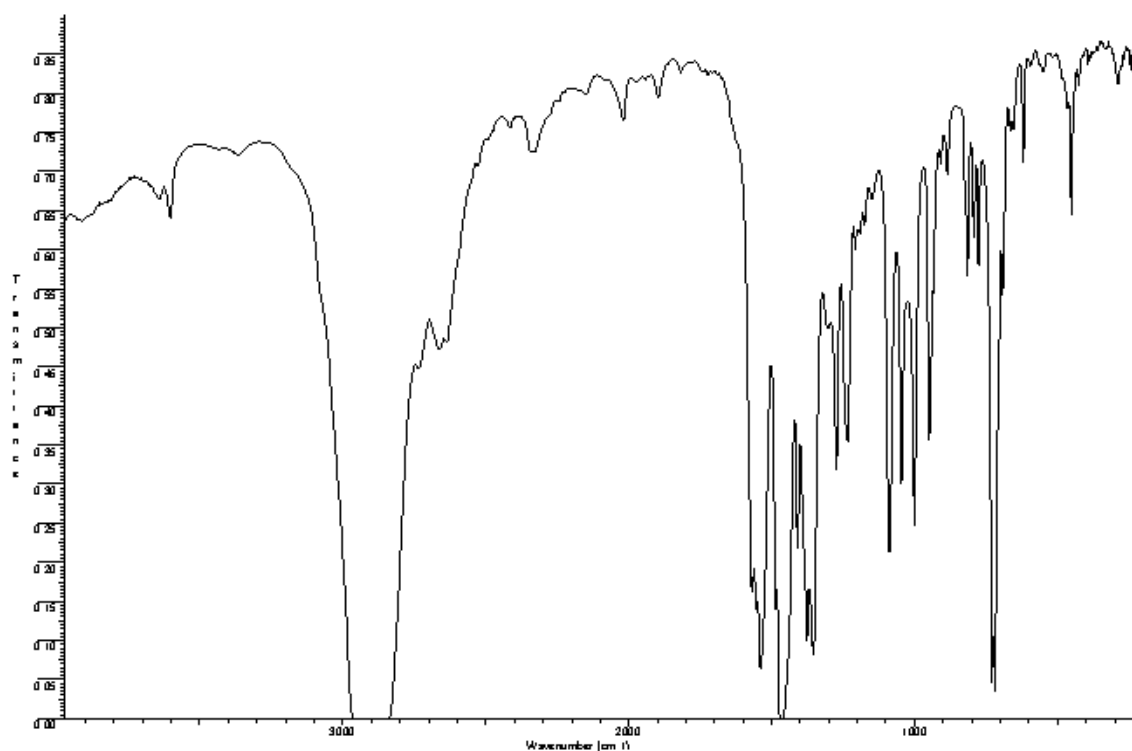
Λ_M (acetona, 5.05×10^{-4} M): $109 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Pt-O})$, 452.

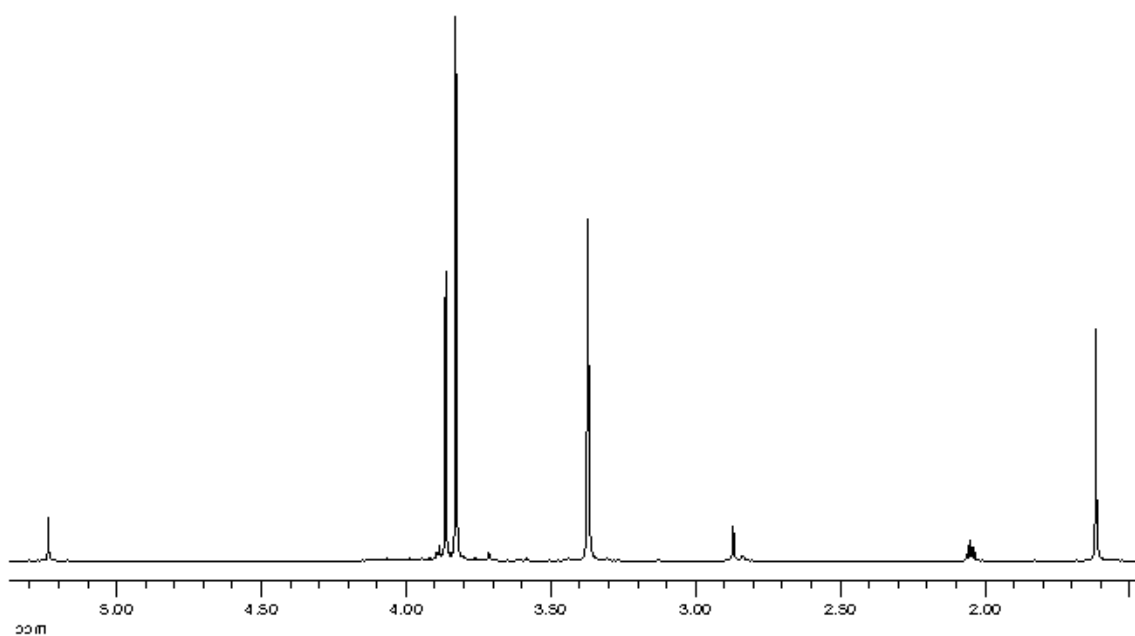
RMN (δ):

^1H (300 MHz, acetona- d_6): 5.20 (s, 1 H, CH), 3.85 (s, 6 H, OMe), 3.82 (s, 12 H, OMe), 3.40 (t {1:1:1}, 12 H, NMe_4 , $^2J_{\text{NH}} = 0.6$ Hz), 1.60 (s, 6 H, Me acac).

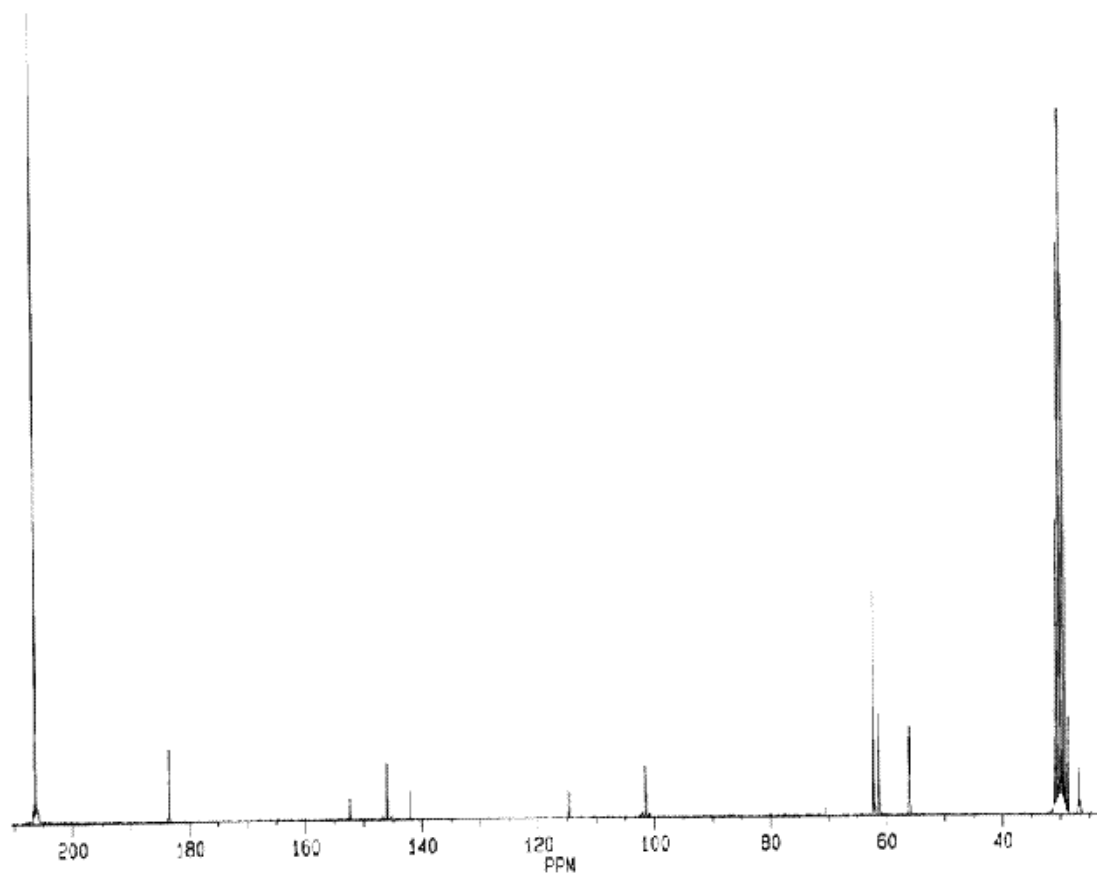
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, acetona- d_6): 183.41 (CO), 152.28 (C_q Ar), 145.92 (C_q Ar, $^2J_{\text{PtC}} = 73$ Hz), 142.07 (C_q Ar), 114.61 (C_q Ar), 101.41 (CH, $^1J_{\text{PtC}} = 62$ Hz), 62.09 (*m*-OMe), 61.22 (*p*-OMe), 55.97 (t {1:1:1}, NMe_4 , $^1J_{\text{NC}} = 4$ Hz), 26.71 (Me acac).



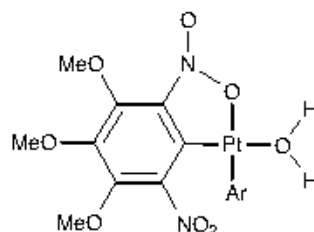
Espectro IR de 5.



Espectro de RMN de ¹H de 5.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **5**.

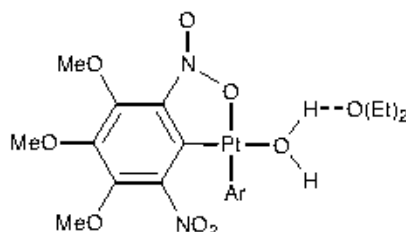
Disoluciones de *cis*-[Pt(μ^2 -Ar)(μ^1 -Ar)(H₂O)] (6)**Síntesis:**

Método A: Se agita en CH₂Cl₂ (3 ml) una mezcla de **2** (96 mg, 0.12 mmol) y AgClO₄ finamente molido (44 mg, 0.21 mmol), protegida de la luz. Al cabo de 5 horas la suspensión resultante se filtra para dar una disolución roja.

Método B: Se adiciona AgClO₄ (39 mg, 0.12 mmol) a una disolución de **2** (57 mg, 0.07 mmol) en acetona (3 ml). Al cabo de unos minutos de agitación, se evapora el disolvente a sequedad y se adiciona CH₂Cl₂ (3 ml). La suspensión resultante se filtra para dar una disolución roja.

Las disoluciones de **6** en otros disolventes se obtienen por evaporación del CH₂Cl₂ y adición del disolvente deseado (por ejemplo, acetona o Et₂O).

Rayos X: Se obtuvieron cristales de **6**·CH₂Cl₂ adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X por difusión lenta de *n*-hexano en una disolución de **6** en diclorometano.

cis-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(H₂O)] · Et₂O (6·Et₂O)**Síntesis:**

Al adicionar *n*-pentano a una disolución de **6** (0.125 mmol) en Et₂O (5 ml) se forma un precipitado que se separa por filtración, se lava con *n*-pentano y se seca al aire, para dar **6**·Et₂O como un sólido rojo.

Rendimiento: 75 mg, 75%.

Punto de fusión: 153-166 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	33.09	3.59	7.36
Calculado para C ₂₂ H ₃₀ N ₄ O ₁₆ Pt	32.97	3.77	6.99

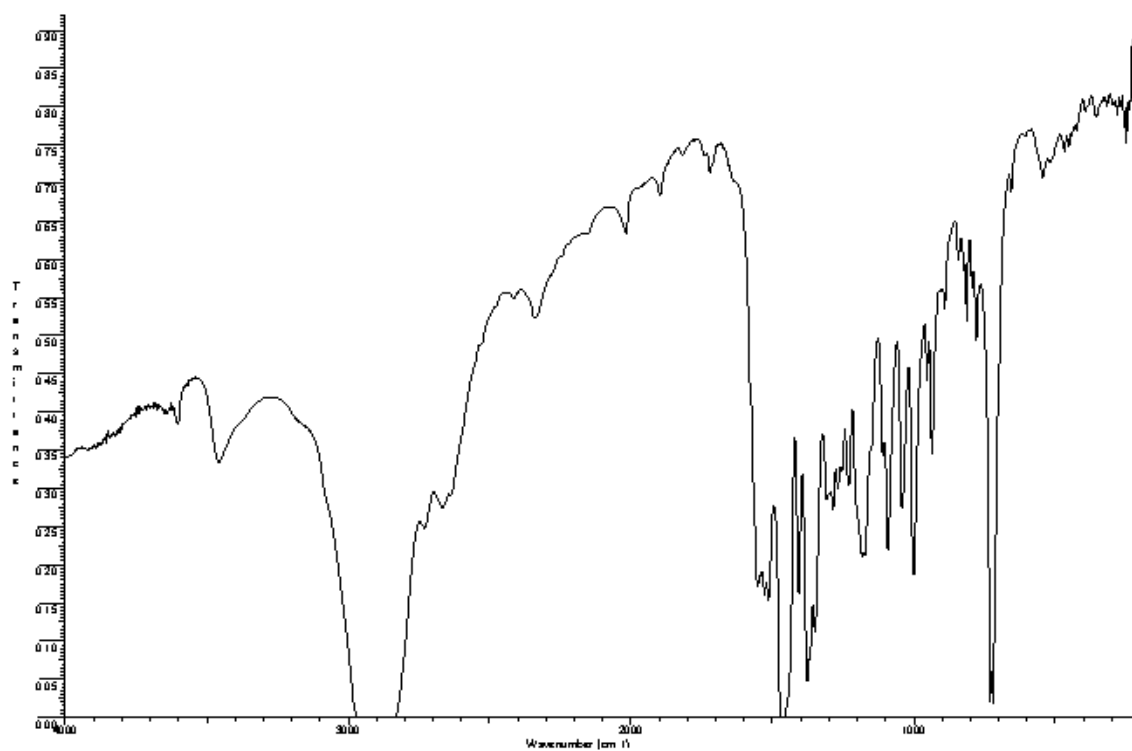
IR (cm⁻¹): ν(OH), 3458.

RMN (δ):

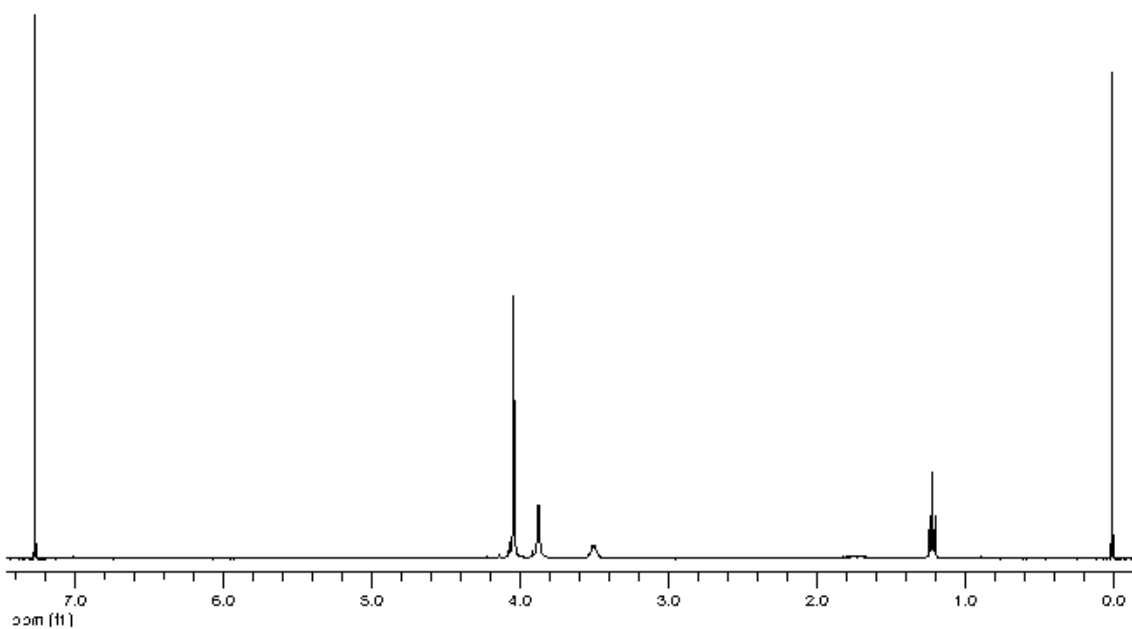
¹H (300 MHz, CDCl₃, 30 °C): 4.03 (s, 12 H, OMe), 3.87 (s, 6 H, OMe), 3.51 (q, 4 H, CH₂, ³J_{HH} = 7 Hz), 1.21 (t, 6 H, Me, ³J_{HH} = 7 Hz).

¹H (300 MHz, CDCl₃, -30 °C): 6.03 (s, 1 H, H₂O), 4.06 (s, 6 H, OMe), 4.04 (s, 3 H, OMe), 4.02 (s, 3 H, OMe), 3.91 (s, 3 H, OMe), 3.82 (s, 3 H, OMe), 3.54 (q, 4 H, CH₂, ³J_{HH} = 7 Hz), 2.38 (s, 1 H, H₂O), 1.22 (t, 6 H, Me, ³J_{HH} = 7 Hz).

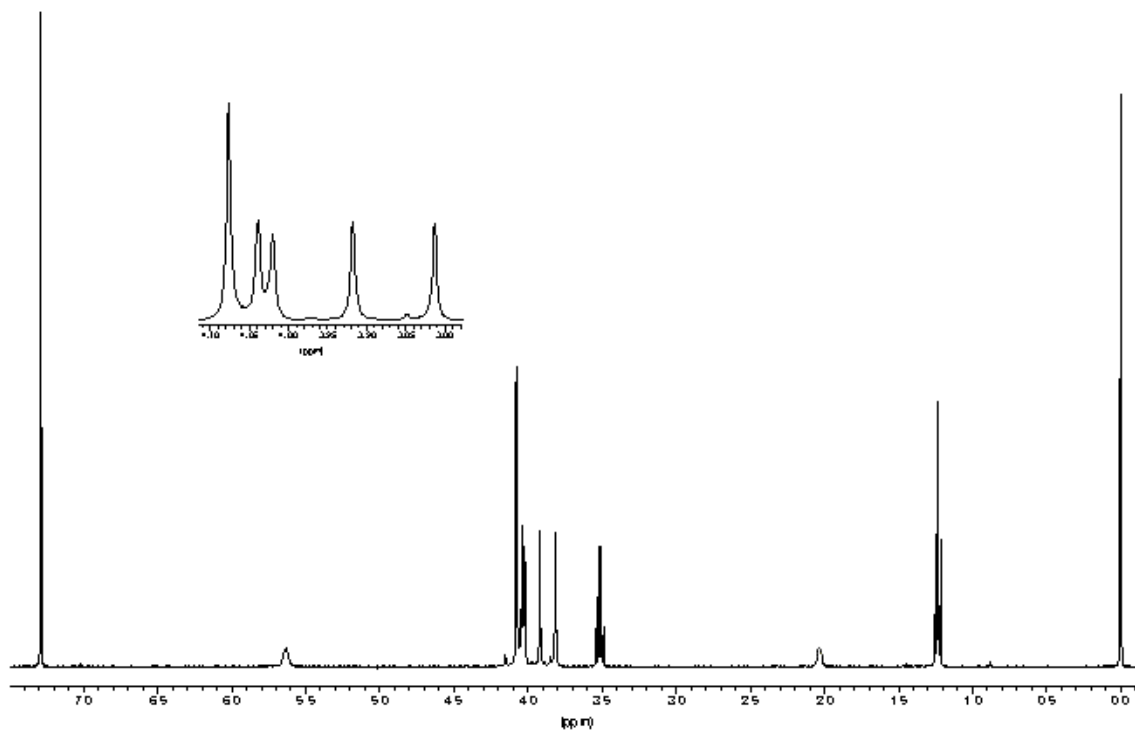
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **6**·Et₂O adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-pentano a través de una disolución de **6** en Et₂O.



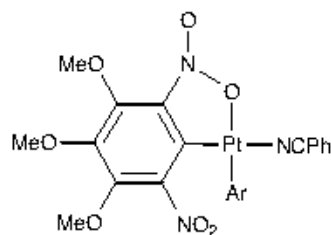
Espectro IR de **6**-Et₂O.



Espectro de RMN de ¹H de **6**-Et₂O.



Espectro de RMN de ^1H de $6\cdot\text{Et}_2\text{O}$, $t^a = -30\text{ }^\circ\text{C}$.

cis-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(NCPh)] (7)**Síntesis:**

Al adicionar benzonitrilo (9.7 ml, 0.09 mmol) a una disolución de **6** (0.09 mmol) en Et₂O (15 ml) el color de la disolución cambia de rojo a naranja. Se concentra (3 ml) y al adicionar *n*-hexano (15 ml) precipita un sólido que se separa por filtración, se lava con hexano y se seca al aire, obteniéndose **7** como un sólido naranja.

Rendimiento: 73 mg, 96%.

Punto de fusión: 183-185 °C

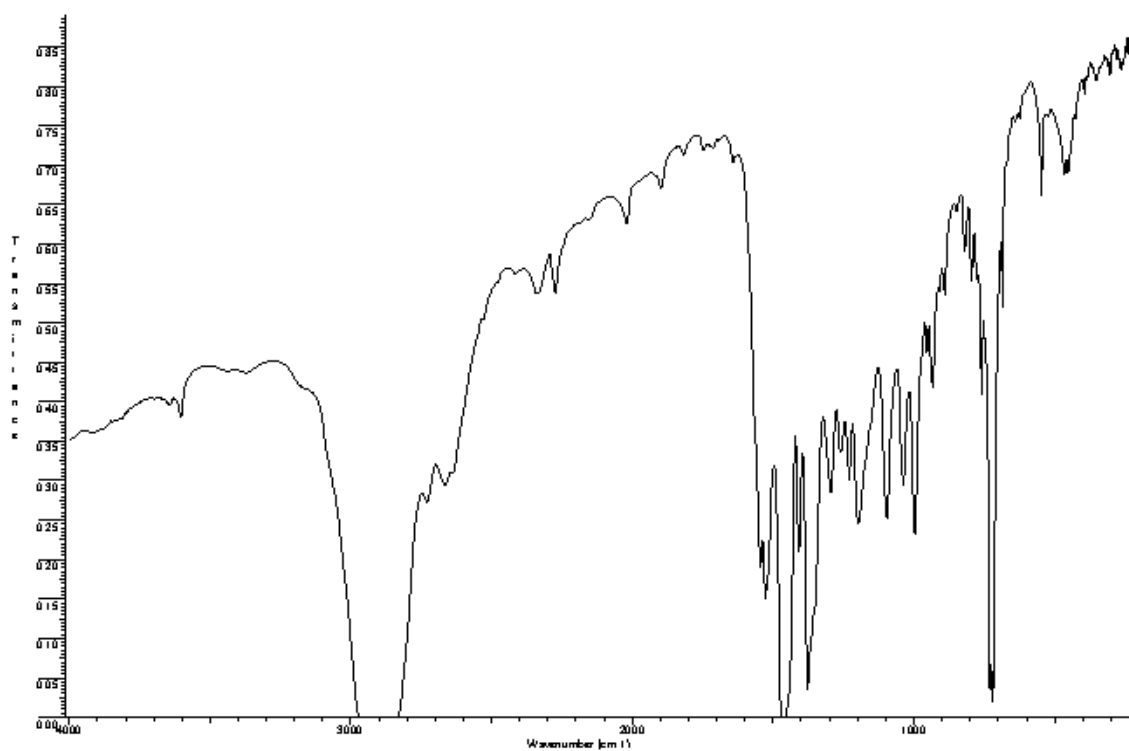
Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	36.70	2.81	8.58
Calculado para C ₂₅ H ₂₃ N ₅ O ₁₄ Pt	36.95	2.85	8.62

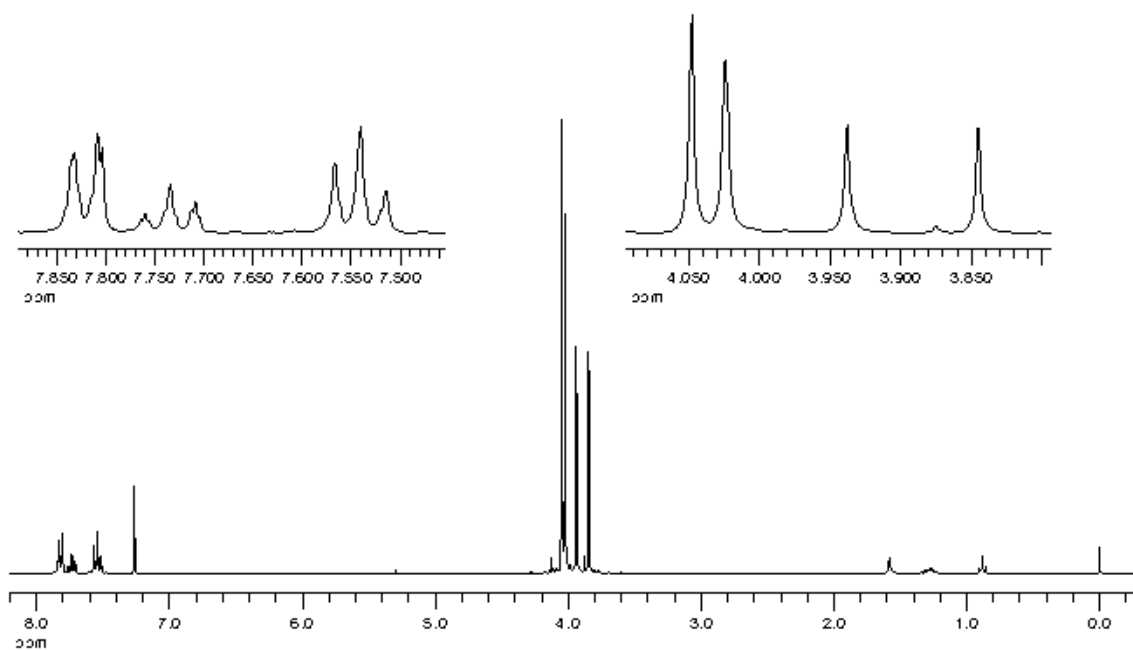
IR (cm⁻¹): ν(C≡N), 2272.

RMN (δ):

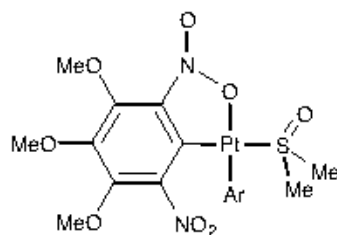
¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.80 (dd, 2 H, *o*-H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz), 7.73 (tt, 1 H, *p*-H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz), 7.54 (t, 2 H, *m*-H, ³J_{HH} = 8.1 Hz), 4.05 (s, 6 H, OMe), 4.022 (s, 3 H, OMe), 4.017 (s, 3 H, OMe), 3.94 (s, 3 H, OMe), 3.84 (s, 3 H, OMe).



Espectro IR de 7.



Espectro de RMN de ¹H de 7.

cis-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(dmsO)] (8)**Síntesis:**

A un disolución de **6** (0.12 mmol) en CH_2Cl_2 (5 ml) se le adiciona dimetilsulfóxido (9.2 mg, 0.12 mmol) y el color cambia de rojo a naranja. Se evapora el disolvente hasta sequedad y el residuo se agita con Et_2O (20 ml). La suspensión resultante se filtra y el sólido naranja se lava con Et_2O y se seca a vacío para dar **8**. Las aguas madres se concentran (2 ml) y al adicionar hexano, precipita una segunda fracción del complejo, que se aísla siguiendo el procedimiento anterior.

Rendimiento: 89 mg, 96%.

Punto de fusión: 188-192 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N	S
Encontrado	30.18	3.06	7.16	3.67
Calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{15}\text{PtS}$	30.50	3.07	7.11	4.07

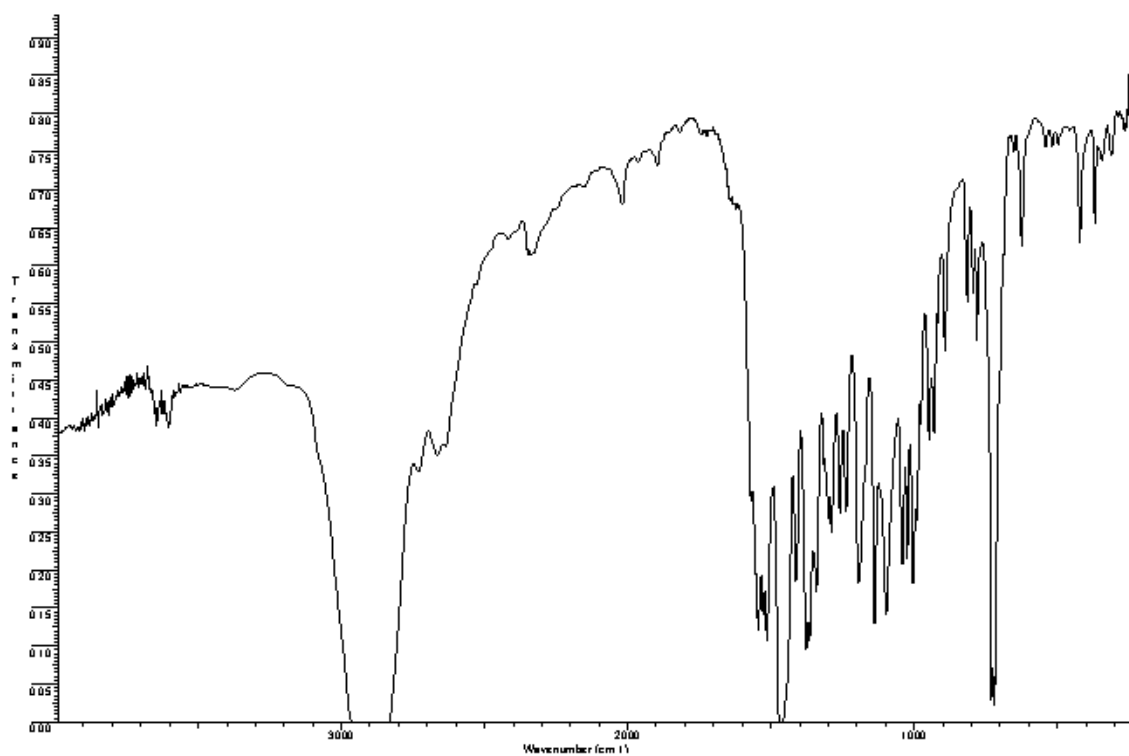
IR (cm^{-1}): $\nu(\text{SO})$, 1138.

RMN (δ):

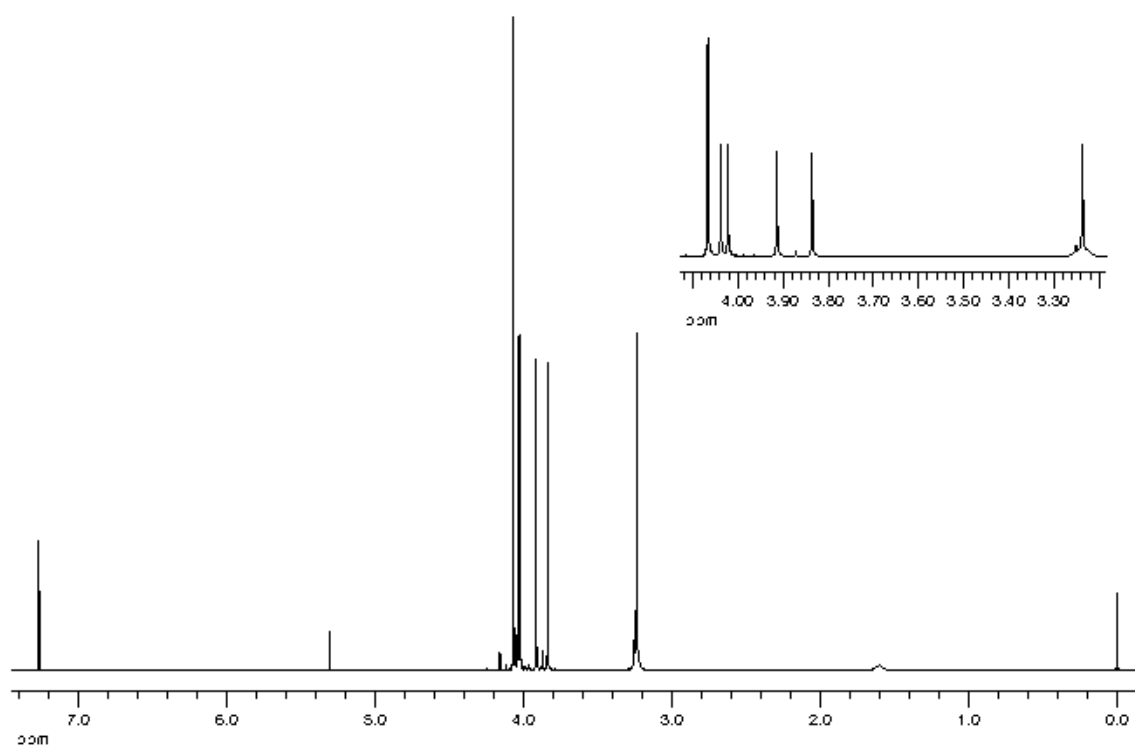
^1H (400 MHz, CDCl_3): 4.07 (s, 6 H, OMe), 4.04 (s, 3 H, OMe), 4.02 (s, 3 H, OMe), 3.91 (s, 3 H, OMe), 3.84 (s, 3 H, OMe), 3.24 (s, 6 H, Me, $^3J_{\text{PtH}} = 13,5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.81 MHz, CDCl_3): 154.83 (*m*-C κ^2 -Ar), 154.00 (*m*-C κ^2 -Ar), 148.33 (*m*-C κ^1 -Ar, $^3J_{\text{PtC}} = 68$ Hz), 147.32 (*o*-C κ^1 -Ar), 147.02 (*o*-C κ^2 -Ar), 144.84 (*p*-C Ar), 143.84 (*p*-C Ar), 136.82 (*o*-C κ^2 -Ar), 128.40 (*i*-C Ar), 110.86 (*i*-C Ar), 62.35 (*m*-OMe), 62.19 (*m*-OMe), 61.64 (*p*-OMe), 61.29 (*p*-OMe), 42.92 (Me, $^2J_{\text{PtC}} = 32$ Hz).

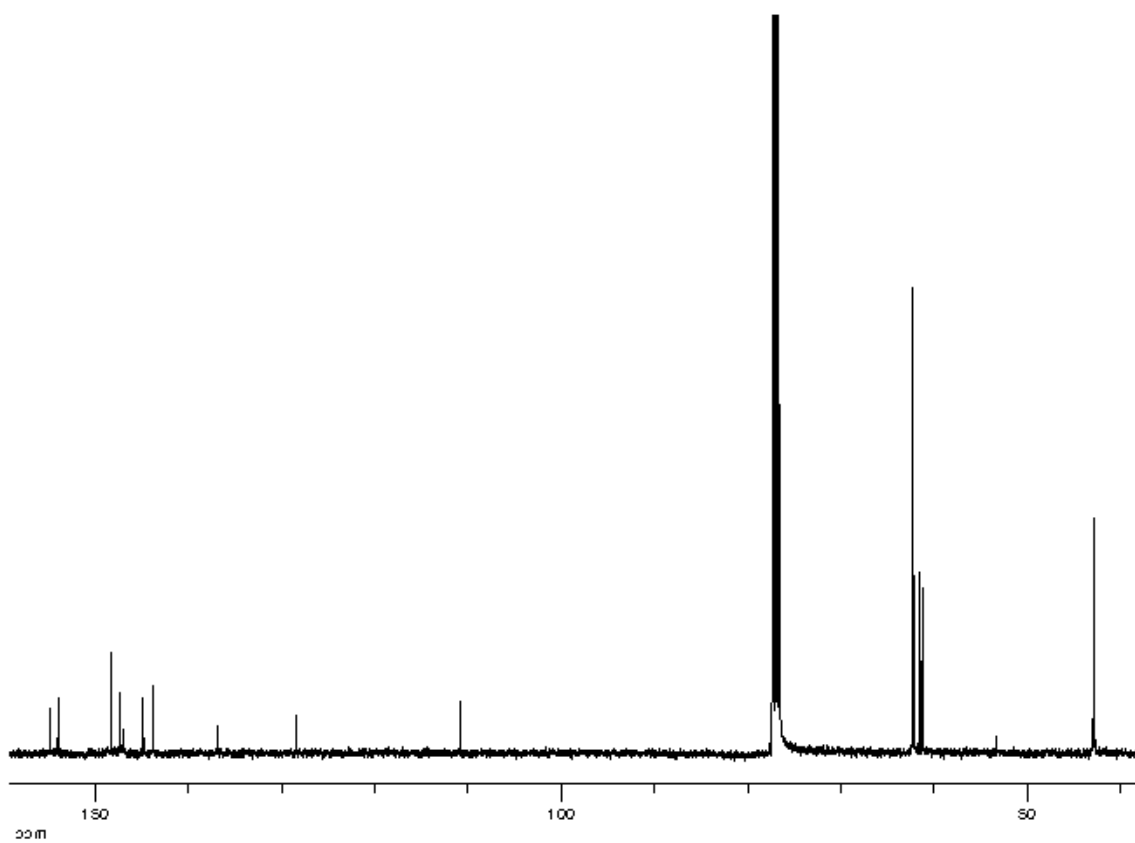
Rayos X: Se obtuvieron cristales del complejo **8**, adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-pentano a través de una disolución de **8** en acetona.



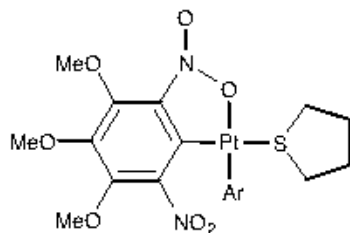
Espectro IR de **8**.



Espectro de RMN de ¹H de **8**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **8**.

cis-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(tht)] (9)**Síntesis:**

Se adiciona tht (0.09 mmol) a una disolución de **6** (0.09 mmol) en CH₂Cl₂ (3 ml) y el color cambia de rojo a naranja. Se concentra (1 ml), y al adicionar Et₂O (15 ml), aparece un precipitado que se aísla por filtración, se lava con Et₂O y se seca al aire, para obtener **9** como un sólido naranja.

Rendimiento: 63 mg, 93%.

Punto de fusión: 207-209 °C

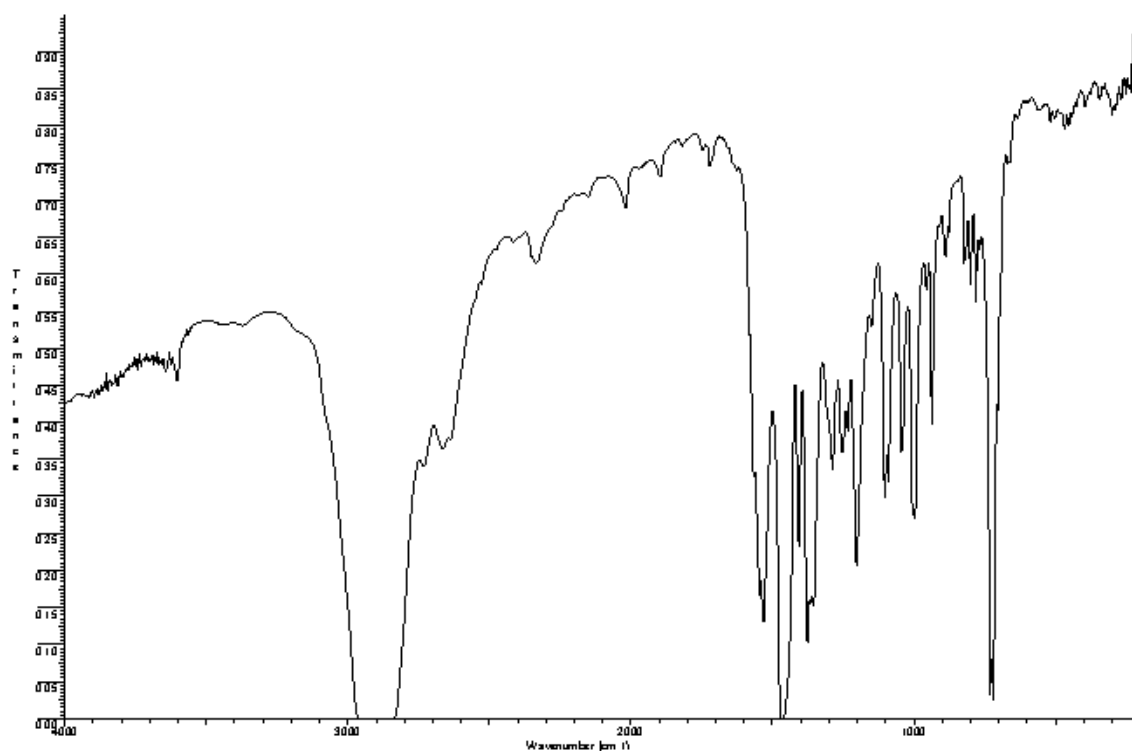
Análisis elemental (%):

	C	H	N	S
Encontrado	32.95	3.14	6.88	3.75
Calculado para C ₂₂ H ₂₆ N ₄ O ₁₄ PtS	33.13	3.29	7.02	4.02

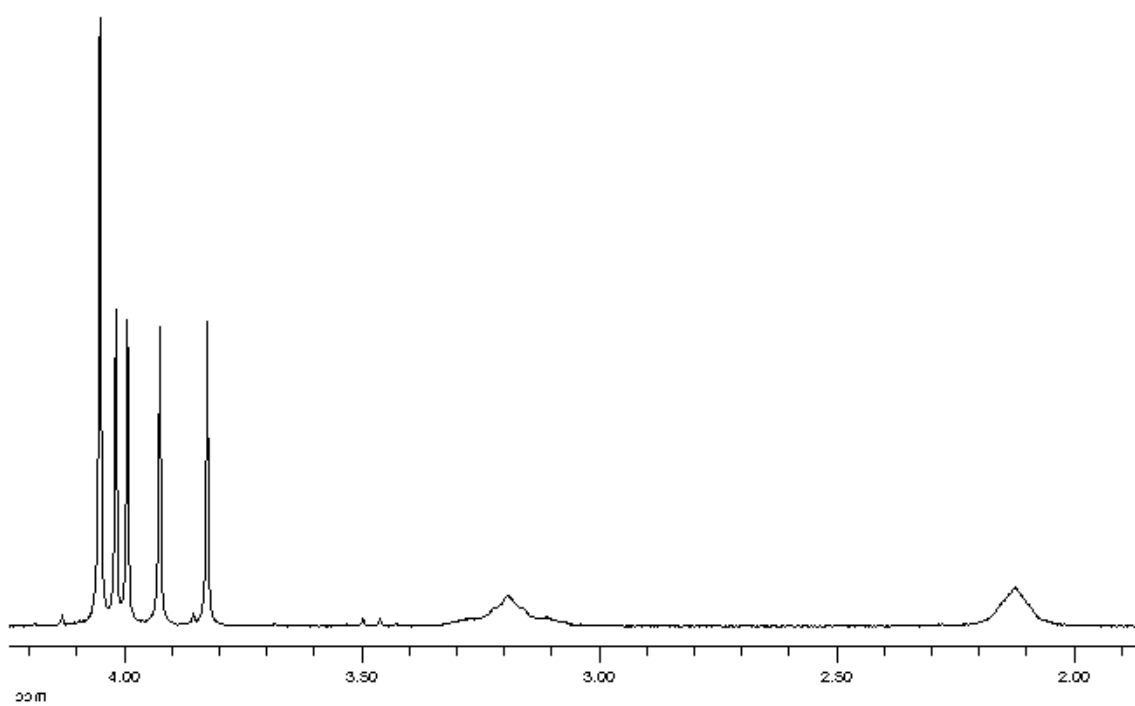
RMN (δ):

¹H (200 MHz, CDCl₃): 4.05 (s, 6 H, OMe), 4.02 (s, 3 H, OMe), 3.99 (s, 3 H, OMe), 3.93 (s, 3 H, OMe), 3.83 (s, 3 H, OMe), 3.19 (m, 4 H, tht), 2.12 (m, 4 H, tht).

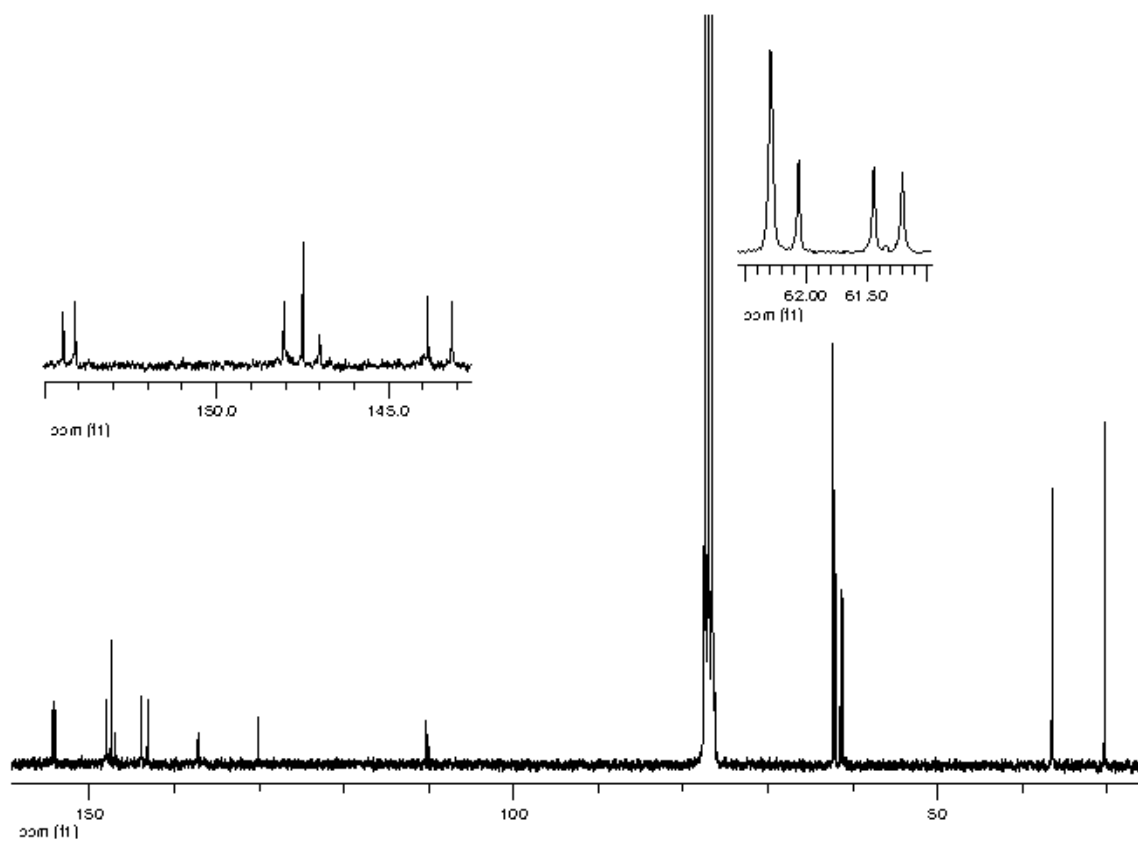
¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 154.47 (*m*-C κ^2 -Ar), 154.12 (*m*-C κ^2 -Ar), 148.05 (*o*-C κ^1 -Ar), 147.50 (*m*-C κ^1 -Ar), 147.01 (*o*-C κ^2 -Ar), 143.86 (*p*-C Ar), 143.16 (*p*-C Ar), 137.22 (*o*-C κ^2 -Ar), 130.08 (*i*-C Ar), 110.26 (*i*-C Ar), 62.30 (*m*-OMe), 62.06 (*m*-OMe), 61.44 (*p*-OMe), 61.21 (*p*-OMe), 36.48 (CH₂, J_{PtC} = 12 Hz), 30.30 (CH₂).



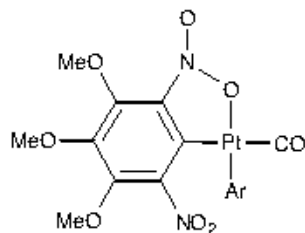
Espectro IR de **9**.



Espectro de RMN de ¹H de **9**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 9.

***cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CO)] (**10cis**)****Síntesis:**

Se burbujea CO a presión atmosférica a través de una disolución de **6** (0.32 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml), hasta que el color de la disolución cambia a amarillo. La mezcla de reacción se filtra a través de Celita y MgSO₄ y el filtrado se concentra (2 ml). Al adicionar *n*-hexano (10 ml), precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con *n*-hexano y se seca al aire, para dar **10cis** como un sólido de color amarillo intenso.

Rendimiento: 215 mg, 92%.

Punto de fusión: 160-162 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	30.71	2.36	7.50
Calculado para C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O ₁₅ Pt	30.95	2.46	7.60

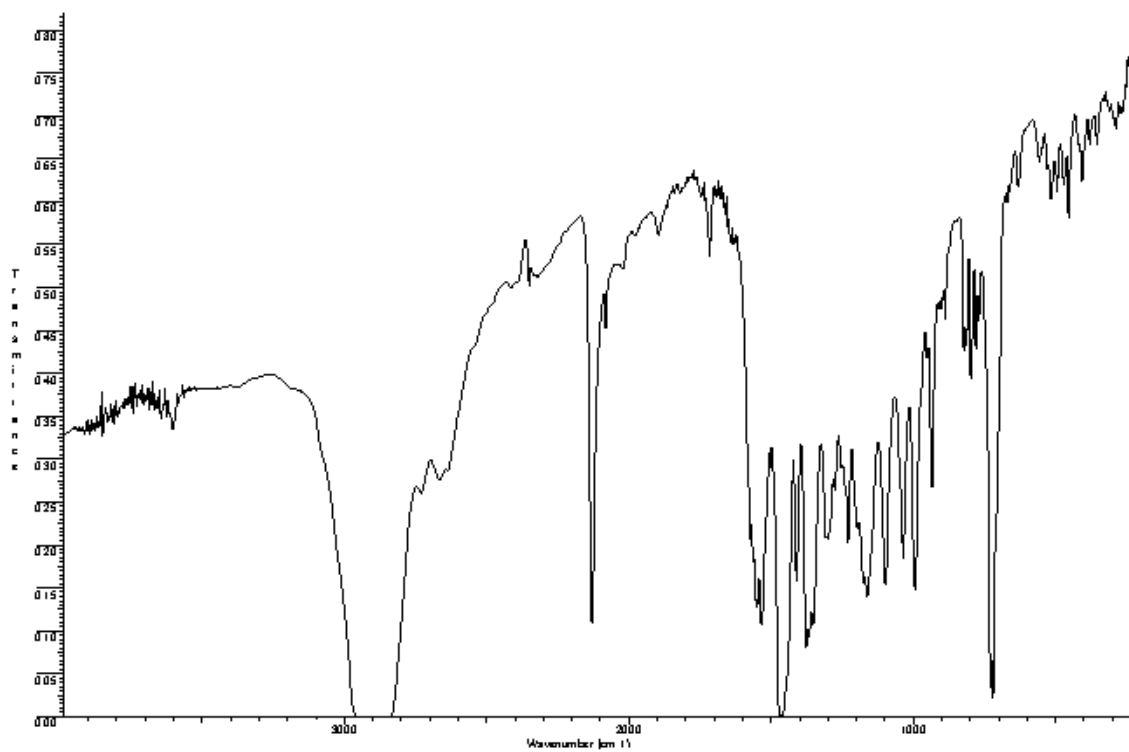
IR (cm⁻¹): ν(CO), 2128.

RMN (δ):

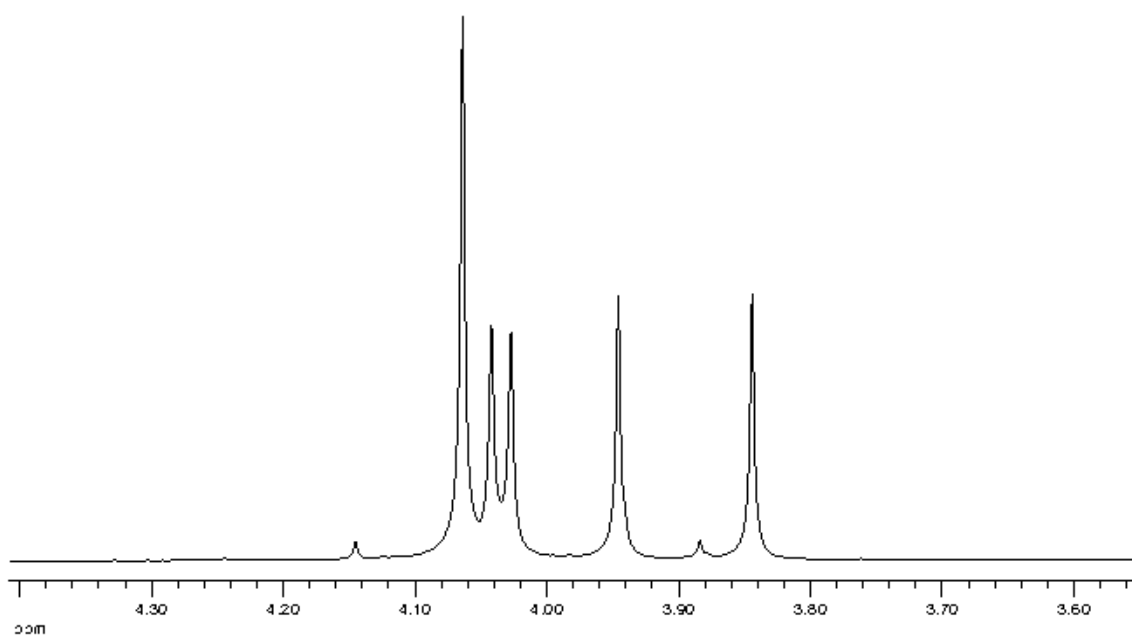
¹H (300 MHz, CDCl₃): 4.08 (s, 6 H, OMe), 4.05 (s, 3 H, OMe), 4.04 (s, 3 H, OMe), 3.96 (s, 3 H, OMe), 3.86 (s, 3 H, OMe).

¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃): 170.28 (CO, ¹J_{PtC} = 1251 Hz), 154.73 (*m*-C κ^2 -Ar, ³J_{PtC} = 44 Hz), 153.98 (*m*-C κ^2 -Ar, ³J_{PtC} = 70 Hz), 148.32 (*m*-C κ^1 -Ar, ³J_{PtC} = 71 Hz), 147.43 (*o*-C κ^1 -Ar, ²J_{PtC} = 23 Hz), 146.71 (*o*-C κ^2 -Ar, ²J_{PtC} = 47 Hz), 145.44 (*p*-C Ar), 144.95 (*p*-C Ar), 136.82 (*o*-C κ^2 -Ar, ²J_{PtC} = 51 Hz), 133.98 (*i*-C κ^2 -Ar, ¹J_{PtC} = 977 Hz), 101.02 (*i*-C κ^1 -Ar, ¹J_{PtC} = 1115 Hz), 62.40 (*m*-OMe κ^2 -Ar), 62.34 (*m*-OMe κ^1 -Ar), 62.25 (*m*-OMe κ^2 -Ar), 61.71 (*p*-OMe), 61.25 (*p*-OMe).

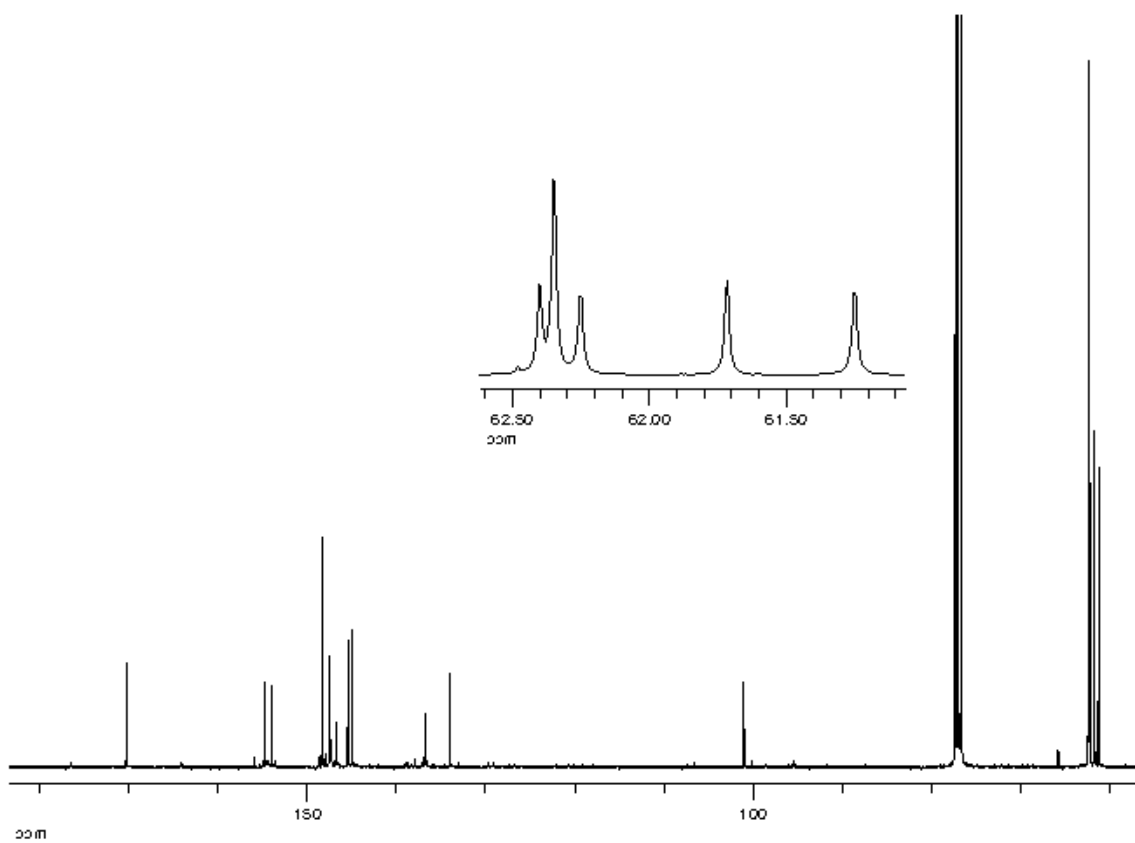
Rayos X: Se obtuvieron cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **10cis** en diclorometano. Cuando la relación *n*-hexano/CH₂Cl₂ es 5/1 se aíslan cristales de **10cis**·1/2 *n*-hexano, pero una relación menor conduce a la cristalización de **10cis**·CH₂Cl₂.



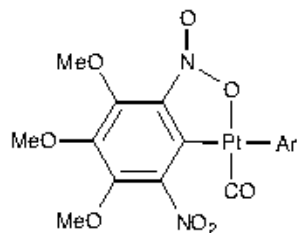
Espectro IR de **10cis**.



Espectro de RMN de ¹H de **10cis**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **10cis**.

trans-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CO)] (**10*trans***)**Síntesis:**

Método A: El sólido amarillo **10*cis*** (105 mg, 0.14 mmol) se calienta, con agitación, a 160°C. La temperatura se mantiene hasta que el fundido resultante da lugar a un sólido rojo. Después se disuelve en CH₂Cl₂ (4 ml), se filtra a través de Celita y el filtrado, se concentra (1 ml). Al adicionar *n*-pentano (15 ml) aparece un precipitado que se filtra, se lava con *n*-pentano y se seca al aire, obteniéndose **10*trans*** como un sólido rojo.

Método B: Se calienta a reflujo una disolución de **10*cis*** (76 mg, 0.103 mmol) en tolueno (15 ml) durante 1 hora. El color de la disolución cambia de amarillo a rojo. Después de 12 horas a temperatura ambiente, se evapora el disolvente hasta sequedad. El residuo resultante se disuelve en CH₂Cl₂ (2 ml) y se filtra a través de Celita y MgSO₄. Al filtrado se le adiciona *n*-hexano (8 ml) y se forma una suspensión que se filtra, el sólido se lava con *n*-hexano y se seca al aire, dando un sólido rojo que se identifica como **10*trans***.

Rendimiento: *método A*, 96 mg, 93%;

método B, 45 mg, 61%.

Punto de fusión: 172-174 °C

Análisis elemental (%):

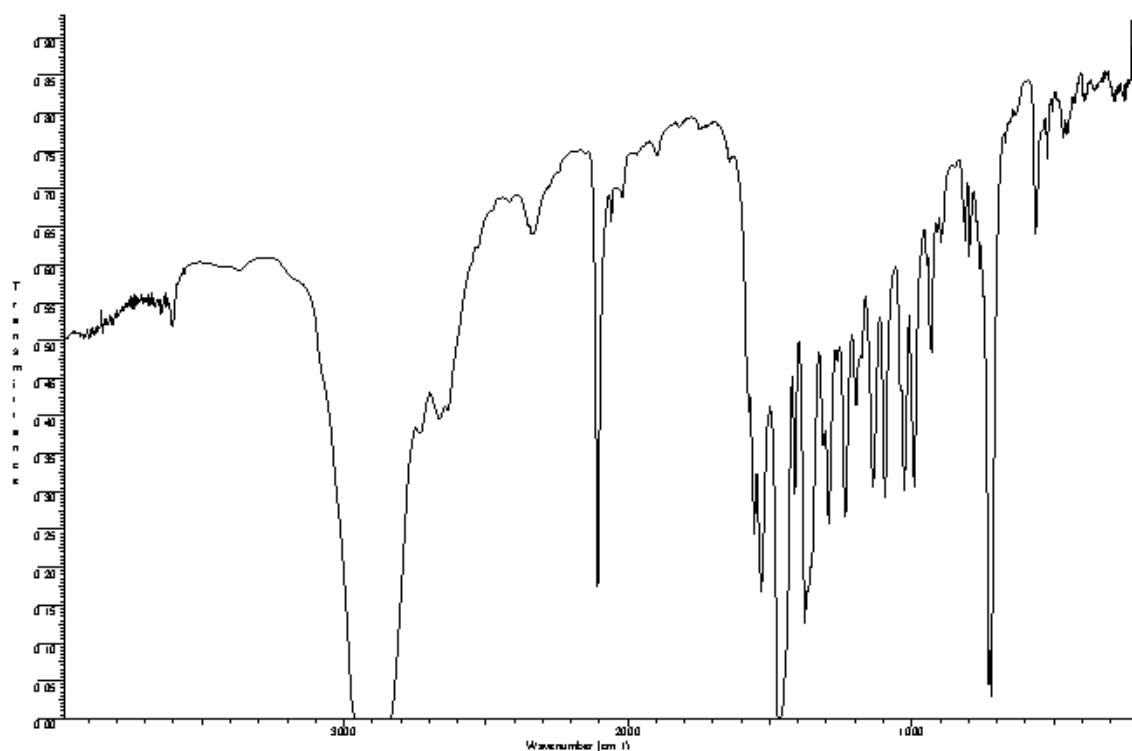
	C	H	N
Encontrado	30.75	2.16	7.64
Calculado para C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O ₁₅ Pt	30.95	2.46	7.60

IR (cm⁻¹): ν(CO), 2106.

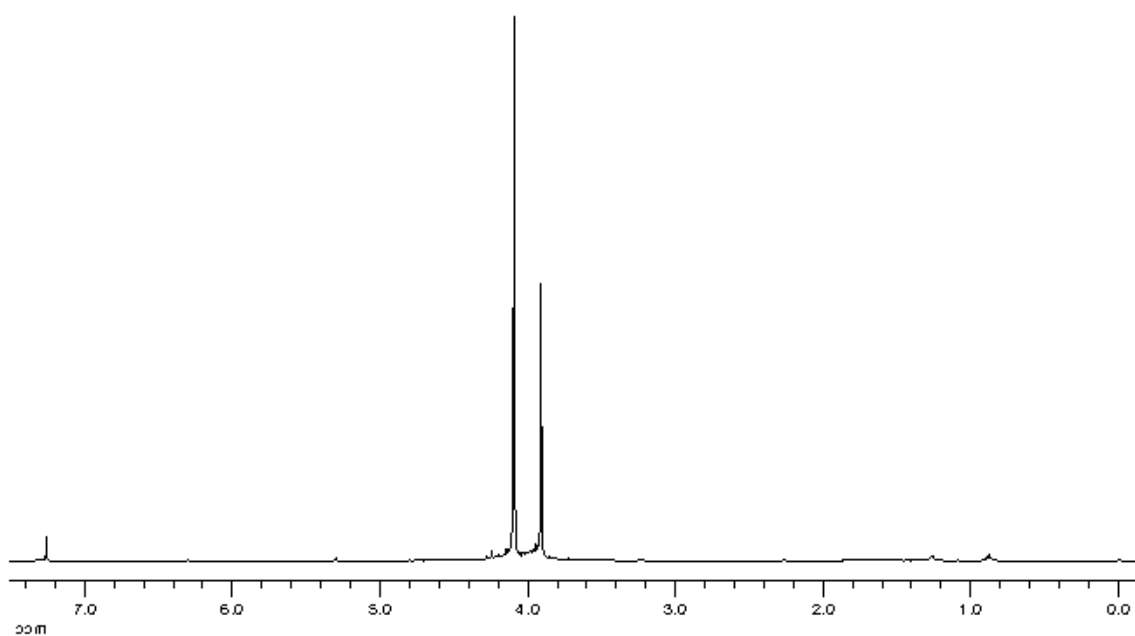
RMN (δ):

¹H (300 MHz, CDCl₃): 4.10 (s, 12 H, OMe), 3.91 (s, 6 H, OMe).

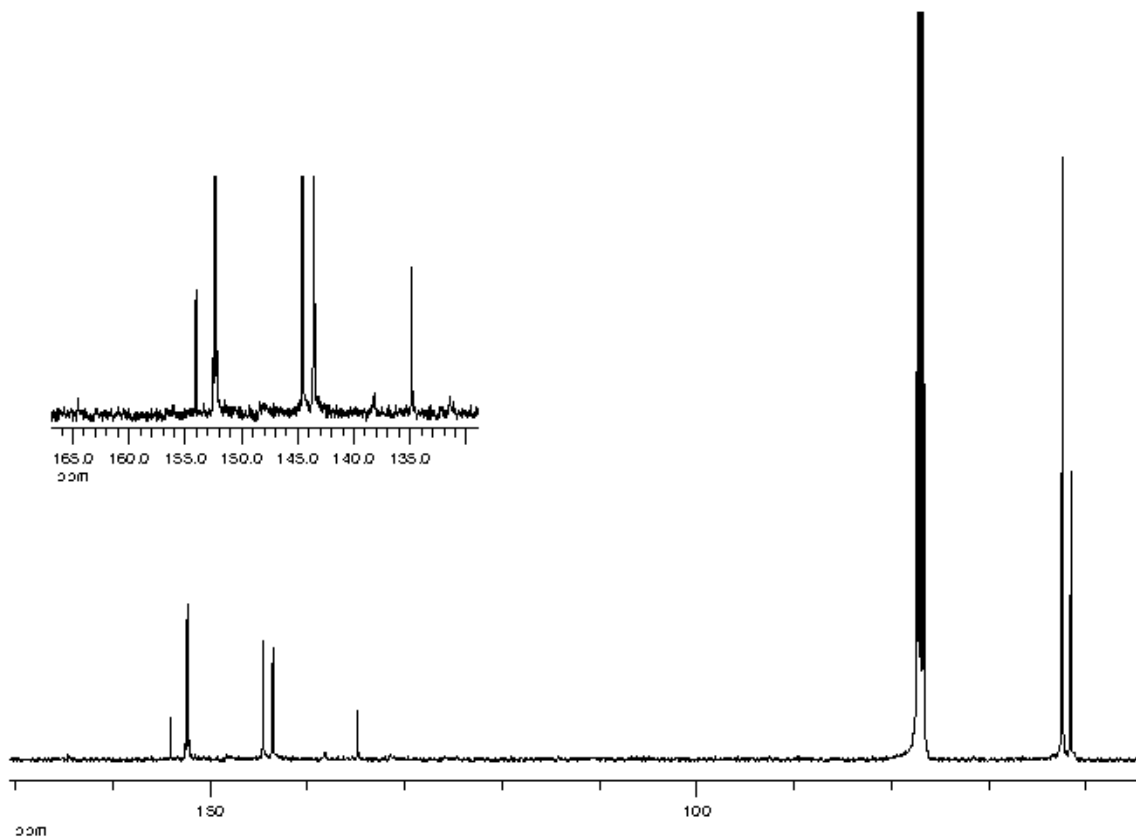
¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃): 154.06 (CO, ¹J_{PtC} = 2120 Hz), 152.53 (C_q Ar, J_{PtC} = 34 Hz), 144.58 (C_q Ar), 143.55 (C_q Ar), 134.85 (*i*-C Ar, ¹J_{PtC} = 680 Hz), 62.45 (*m*-OMe), 61.56 (*p*-OMe).



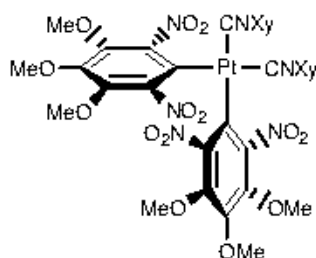
Espectro IR de **10trans**.



Espectro de RMN de ¹H de **10trans**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **10trans**.

***cis*-[Pt(κ^1 -Ar)₂(CNXy)₂] (**11cis**)****Síntesis:**

A una disolución de **6** (0.25 mmol) en CH₂Cl₂ (4 ml) se le adiciona XyNC (65 mg, 0.496 mmol) y el color de la disolución cambia a amarillo pálido. Se concentra (2 ml), y al adicionar Et₂O (10 ml), aparece un precipitado que se aísla por filtración, se lava con Et₂O y se seca al aire, para obtener **11cis** como un sólido amarillo pálido.

Rendimiento: 225 mg, 94%.

Punto de fusión: 240 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	44.38	3.70	8.74
Calculado para C ₃₆ H ₃₆ N ₆ O ₁₄ Pt	44.49	3.73	8.65

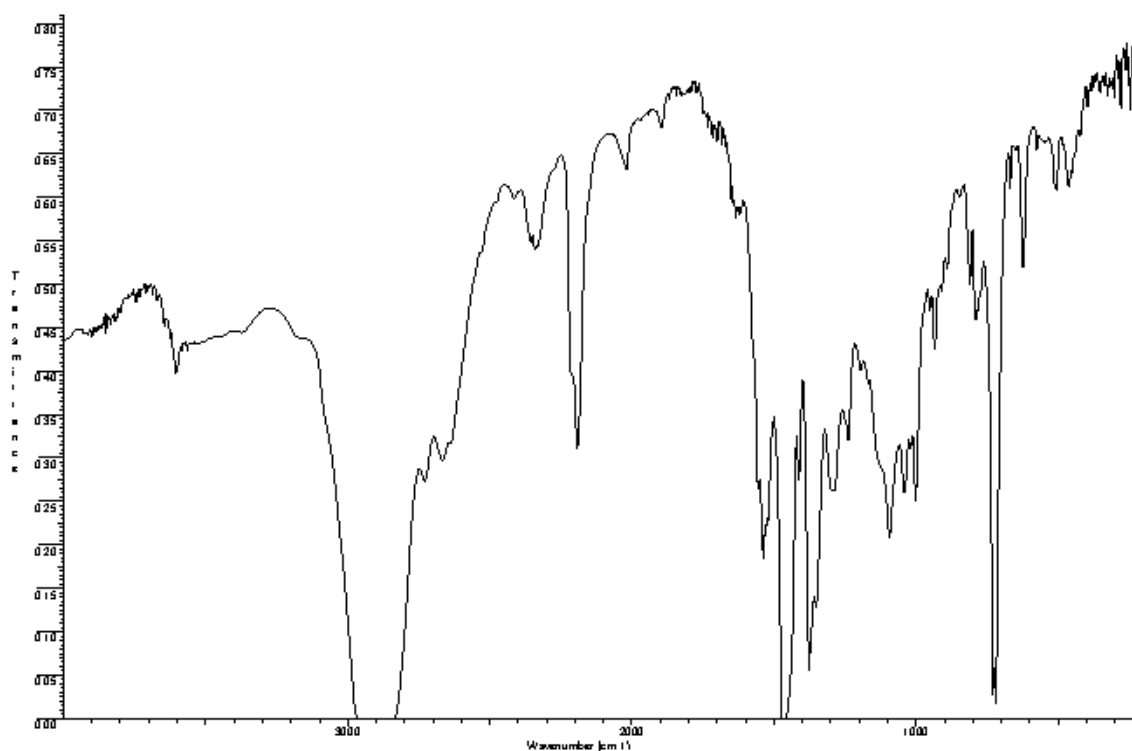
IR (cm⁻¹): ν(C≡N), 2199, 2179.

RMN (δ):

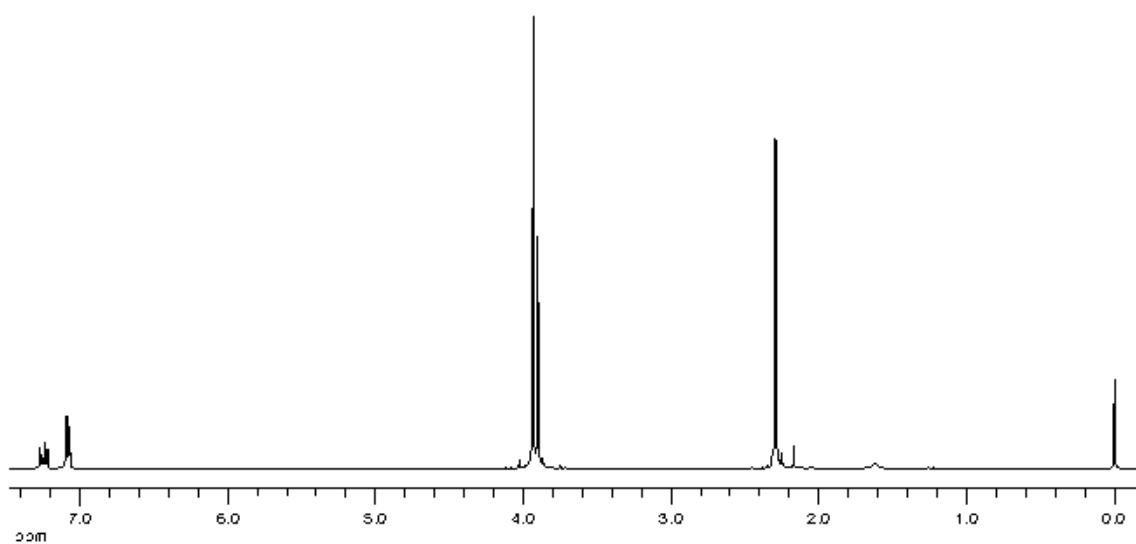
¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.27-7.22 (m, 2 H, *p*-H Xy), 7.09-7.07 (m, 4 H, *m*-H Xy), 3.94 (s, 12 H, OMe), 3.90 (s, 6 H, OMe), 2.29 (s, 12 H, Me).

¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃): 148.43 (*o*-C Ar, ²J_{PTC} = 15 Hz), 147.39 (*m*-C Ar, ³J_{PTC} = 53 Hz), 143.89 (*p*-C Ar), 135.86 (*o*-C Xy), 135.59 (br, C≡N), 130.08 (*p*-CH Xy), 128.12 (*m*-CH Xy), 125.74 (br, *i*-C Xy), 122.64 (*i*-C Ar, ¹J_{PTC} = 880 Hz), 62.27 (*m*-OMe), 61.13 (*p*-OMe), 18.29 (Me).

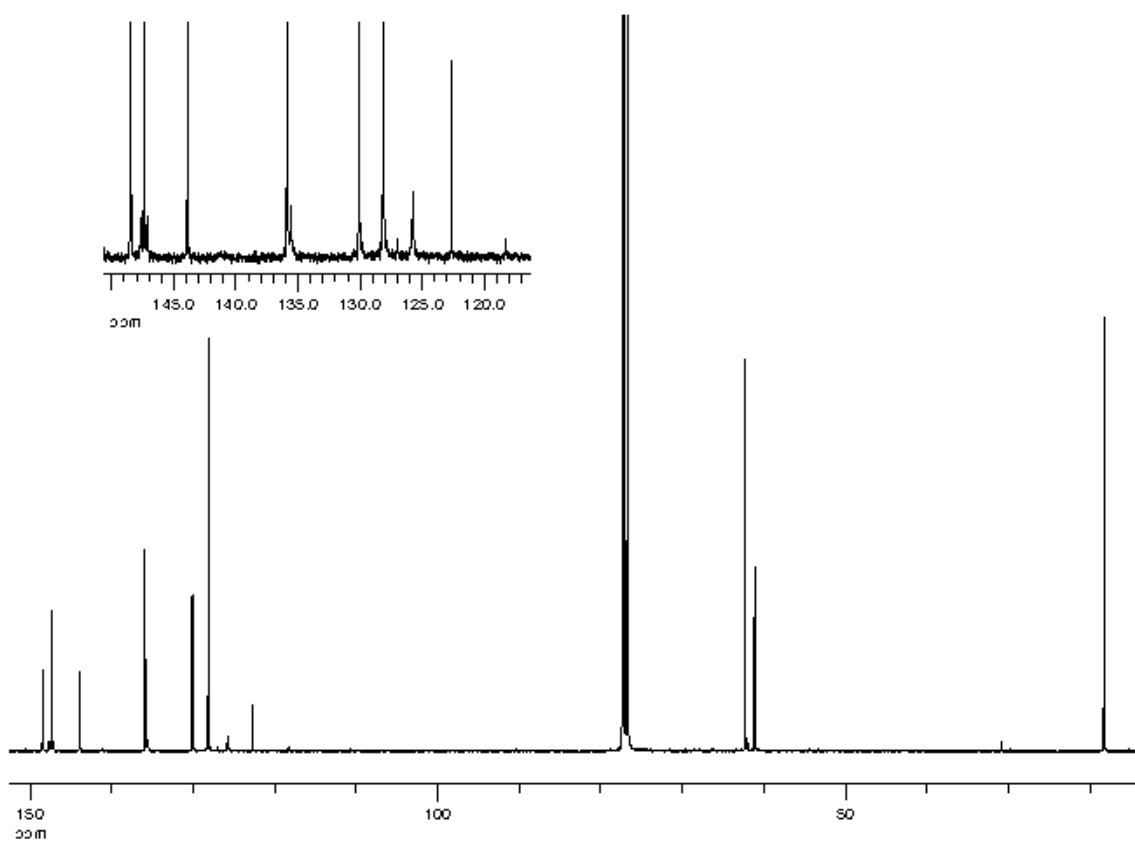
Rayos X: Mediante difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **11cis** en cloroformo deuterado se obtuvieron cristales de **11cis**·CDCl₃ adecuados para la resolución de su estructura por difracción de rayos X.



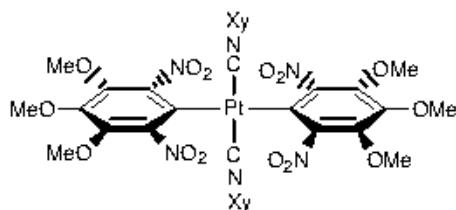
Espectro IR de **11cis**.



Espectro de RMN de ¹H de **11cis**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 11cis.

trans-[Pt(*rac*-Ar)₂(CNXy)₂] (**11*trans***)**Síntesis:**

Se concentra hasta sequedad una disolución de **6** (0.15 mmol) en CH₂Cl₂ (2 ml) y al residuo se le adiciona tolueno (5 ml) y XyNC (40 mg, 0.30 mmol). La suspensión amarilla resultante se agita a 150 °C en un tubo Carius. Al cabo de 75 minutos, se concentra hasta sequedad y el residuo se disuelve en CH₂Cl₂ (2 ml). Al adicionar Et₂O (10 ml) se forma una suspensión que se filtra, el sólido se lava con Et₂O y se seca al aire, obteniéndose **11*trans*** de color amarillo pálido.

Rendimiento: 83 mg, 56%.

Punto de fusión: 326 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	44.64	4.12	8.60
Calculado para C ₃₆ H ₃₆ N ₆ O ₁₄ Pt	44.49	3.73	8.65

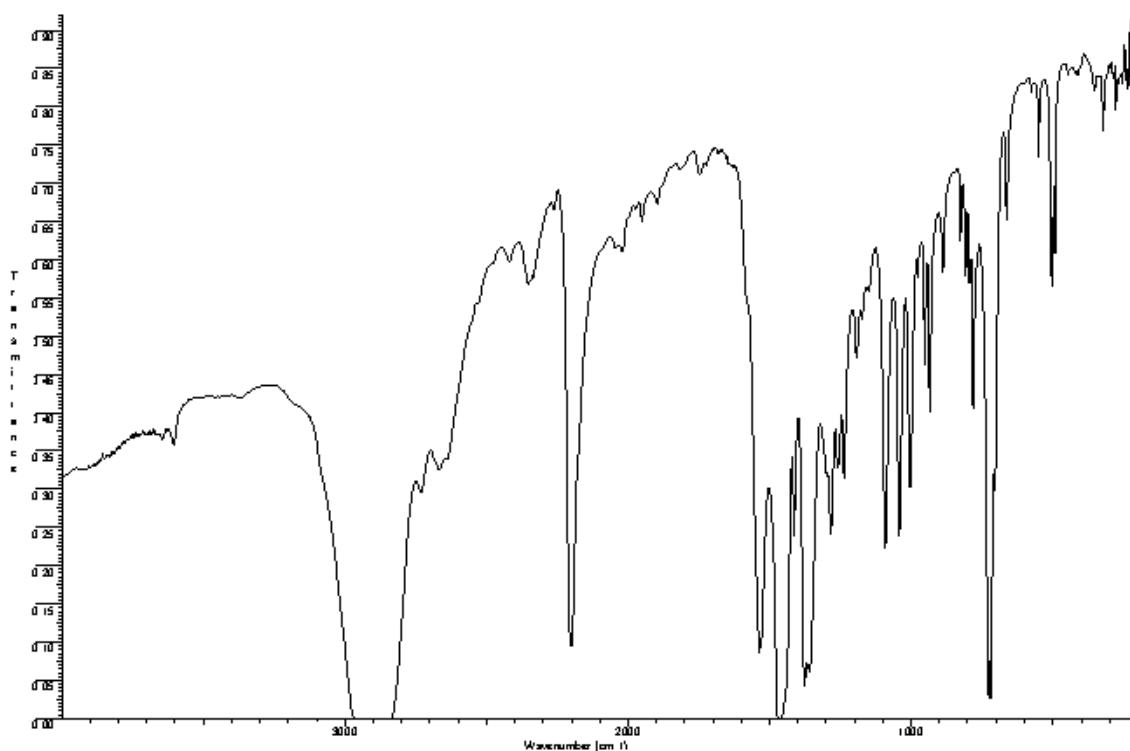
IR (cm⁻¹): ν(C≡N), 2196.

RMN (δ):

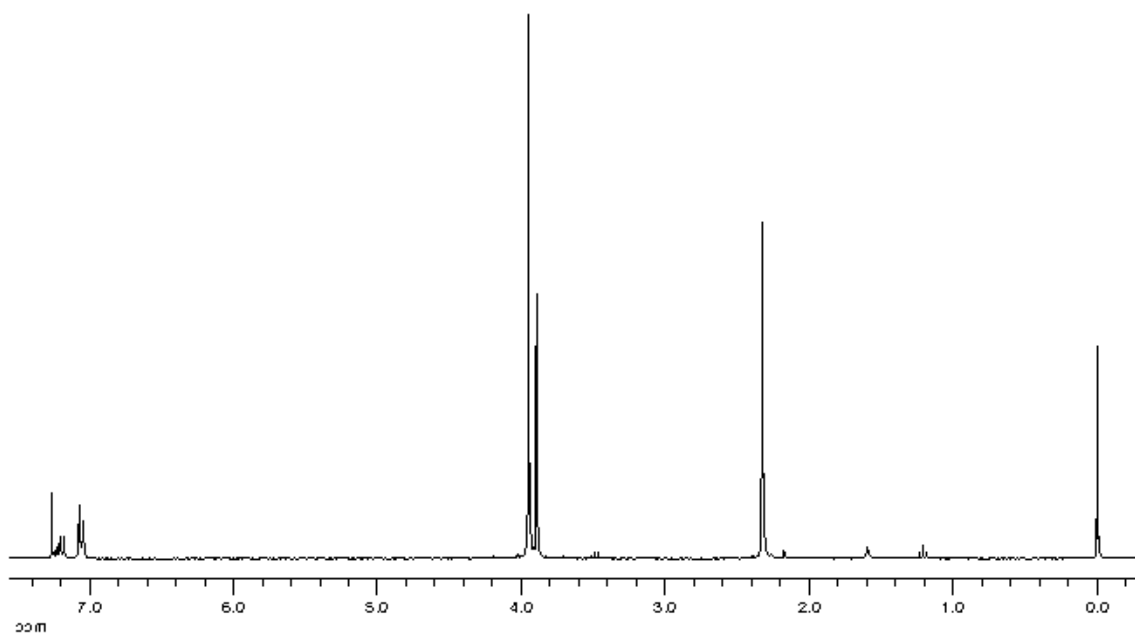
¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.23-7.18 (m, 2 H, *p*-H Xy), 7.07-7.04 (m, 4 H, *m*-H Xy), 3.95 (s, 12 H, OMe), 3.90 (s, 6 H, OMe), 2.33 (s, 12 H, Me).

¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 148.84 (*o*-C Ar), 146.83 (*m*-C Ar, ³J_{PtC} = 38 Hz), 143.34 (*p*-C Ar), 136.31 (*o*-C Xy), 134.70 (br, C≡N), 130.01 (*p*-C Xy), 127.92 (*m*-C Xy), 125.50 (*i*-C Xy), 124.50 (*i*-C Ar, ¹J_{PtC} = 640 Hz), 62.16 (*m*-OMe), 61.13 (*p*-OMe), 18.14 (Me).

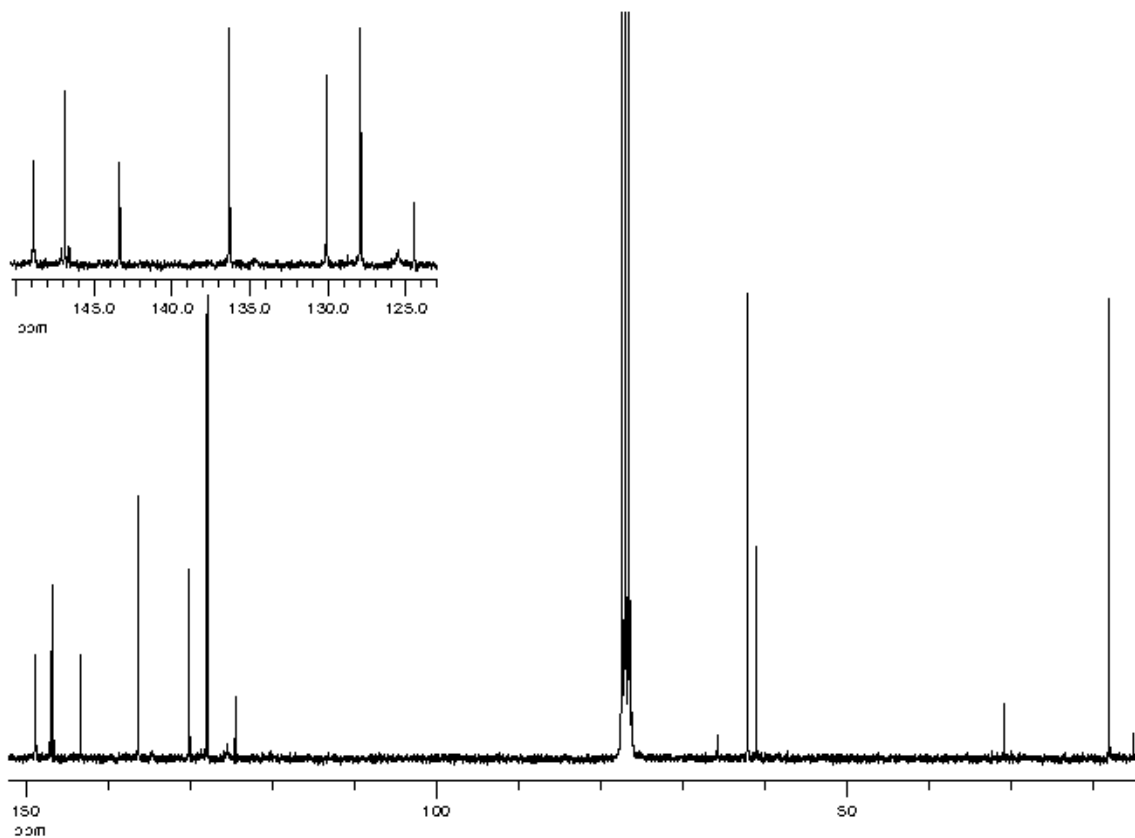
Rayos X: Mediante difusión lenta de Et₂O a través de una disolución de **11*trans*** en cloroformo se obtuvieron cristales de **11*trans*** adecuados para la resolución de su estructura por difracción de rayos X.



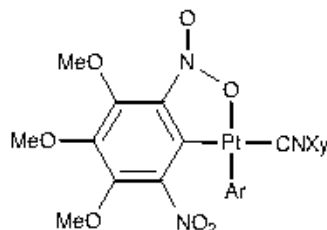
Espectro IR de **11trans**.



Espectro de RMN de ¹H de **11trans**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **11trans**.

cis-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CNXy)] (12cis)**Síntesis:**

Método A: A una disolución de **6** (0.09 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) se le adiciona lentamente (durante 1 hora) y con agitación una disolución de XyNC (11 mg, 0.08 mmol) en CH₂Cl₂ (15 ml). La disolución resultante se evapora hasta sequedad y el residuo se agita con Et₂O (5 ml) dando lugar a una suspensión que se filtra. El sólido resultante se lava con Et₂O, se seca al aire, identificándose como **12cis** de color naranja. Al concentrar el filtrado (2 ml) y adicionarle *n*-pentano (10 ml), precipita una segunda fracción de **12cis**, que se aísla por el mismo procedimiento que la primera.

Método B: Se adiciona lentamente (durante 1 hora) una disolución de XyNC (10 mg, 0.08 mmol) en CH₂Cl₂ (20 ml) a una disolución de **10cis** (50 mg, 0.07 mmol) en CH₂Cl₂ (2 ml), con agitación. La disolución resultante se concentra hasta sequedad y el residuo se agita con Et₂O (2 ml) dando lugar a una suspensión que se filtra. El filtrado se concentra (1 ml) y al adicionar *n*-pentano (3 ml) precipita un sólido que se filtra, se lava con *n*-pentano y se seca al aire, para dar **12cis**, de color naranja.

Rendimiento: *método A*, 54 mg, 76%;

método B, 26 mg, 52%.

Punto de fusión: 181-182 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	38.43	3.18	8.39
Calculado para C ₂₇ H ₂₇ N ₅ O ₁₄ Pt	38.58	3.24	8.33

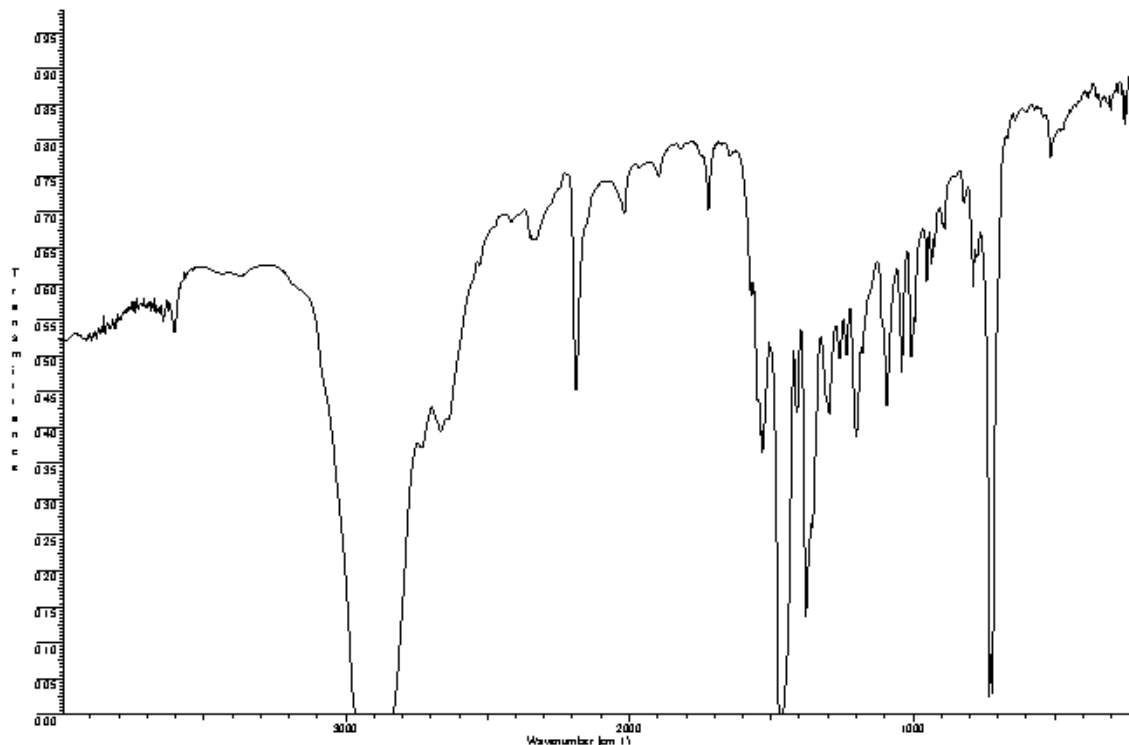
IR (cm⁻¹): ν(C≡N), 2188.

RMN (δ):

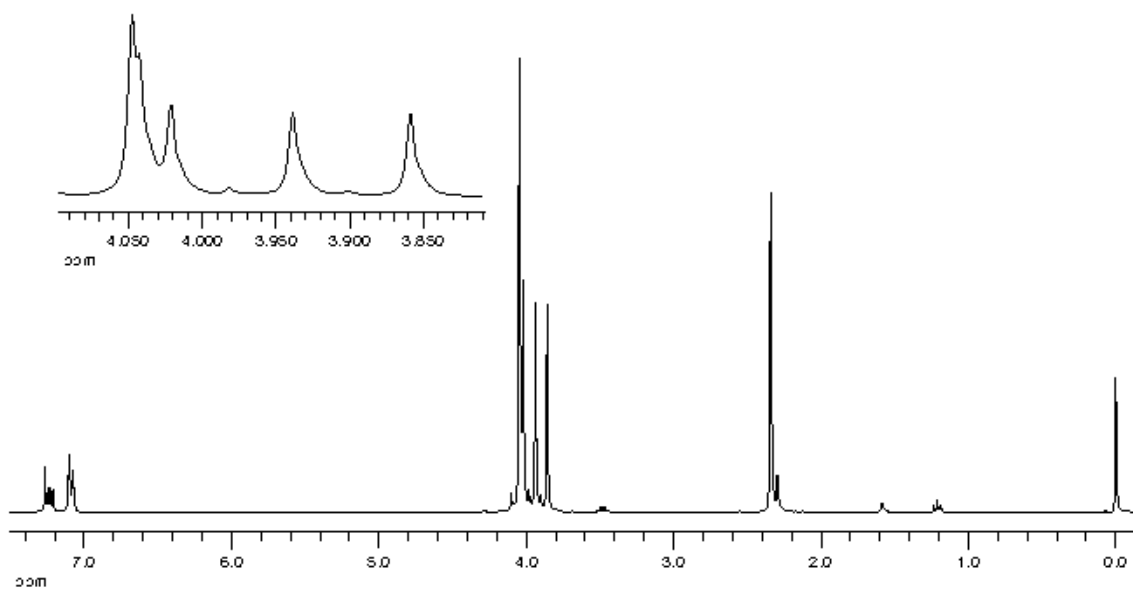
¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.27-7.21 (m, 1 H, *p*-H Xy), 7.10-7.08 (m, 2 H, *m*-H Xy), 4.05 (s, 6 H, OMe), 4.04 (s, 3 H, OMe), 4.02 (s, 3 H, OMe), 3.94 (s, 3 H, OMe), 3.86 (s, 3 H, OMe), 2.34 (s, 6 H, Me).

¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 154.35 (*m*-C κ^2 -Ar), 153.80 (*m*-C κ^2 -Ar), 148.01 (*o*-C Ar, ²J_{PtC} = 31 Hz), 147.29 (*m*-C κ^1 -Ar, ³J_{PtC} = 74 Hz), 144.07 (*p*-C Ar), 144.00 (*p*-C Ar), 137.32 (*o*-C Ar), 136.10 (*o*-C Xy), 135.84 (br, C≡N), 130.05 (*p*-C Xy), 128.11

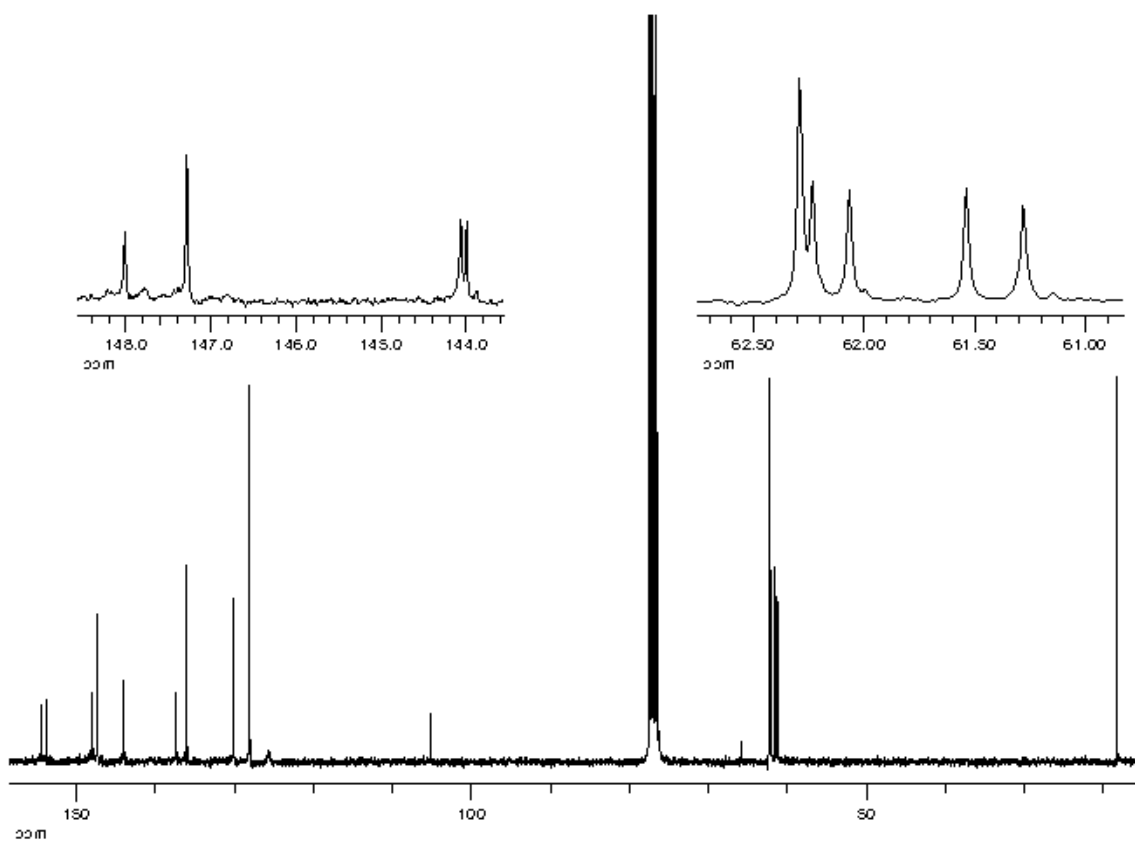
(*i*-C κ^2 -Ar), 128.05 (*m*-C Xy), 125.61 (br, *i*-C Xy), 105.13 (*i*-C κ^1 -Ar, $^1J_{\text{ptC}} = 1145$ Hz), 62.29 (*m*-OMe κ^1 -Ar), 62.23 (*m*-OMe), 62.07 (*m*-OMe), 61.54 (*p*-OMe), 61.28 (*p*-OMe), 18.33 (Me).



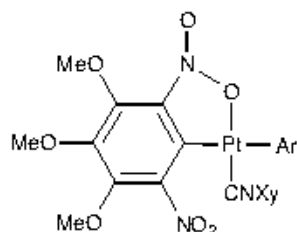
Espectro IR de **12cis**.



Espectro de RMN de ¹H de **12cis**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **12cis**.

trans-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CNXy)] (**12*trans***)**Síntesis:**

Se adiciona lentamente (durante 1 hora) y con agitación, una disolución de XyNC (17 mg, 0.13 mmol) en CH₂Cl₂ (20 ml) a una disolución de **10*trans*** (96 mg, 0.13 mmol) en CH₂Cl₂ (2 ml). Después, se evapora el disolvente hasta sequedad y el residuo se agita con Et₂O (10 ml) en un baño de agua/hielo. La suspensión resultante se filtra y el filtrado se evapora hasta sequedad. Al adicionar Et₂O (1 ml) y *n*-pentano (3 ml), se forma un precipitado que se separa por filtración, se lava con *n*-pentano y se seca al aire, para obtener **12*trans*** como un sólido naranja.

Rendimiento: 55 mg, 50%.

Punto de fusión: 214-216 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	38.22	3.11	8.39
Calculado para C ₂₇ H ₂₇ N ₅ O ₁₄ Pt	38.58	3.24	8.33

IR (cm⁻¹): ν (C≡N), 2194.

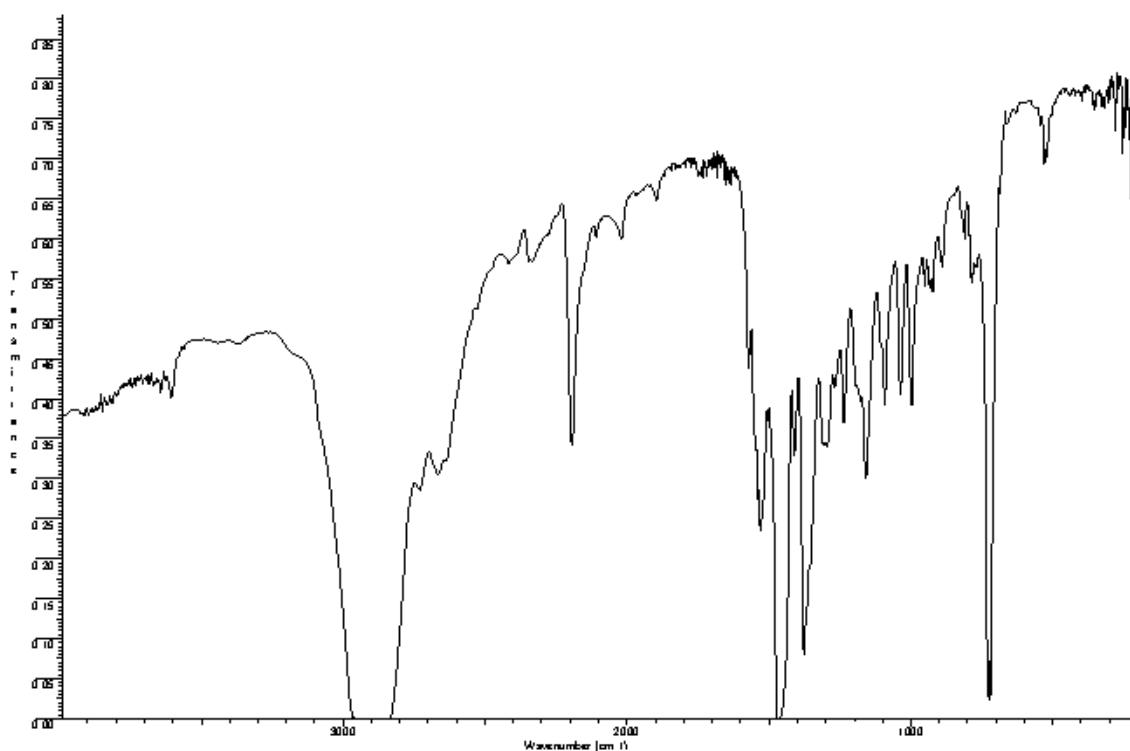
RMN (δ):

¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.22-7.17 (m, 1 H, *p*-H Xy), 7.12-7.09 (m, 2 H, *m*-H Xy), 4.03 (s, 12 H, OMe), 3.88 (s, 6 H, OMe), 2.46 (s, 6 H, Me).

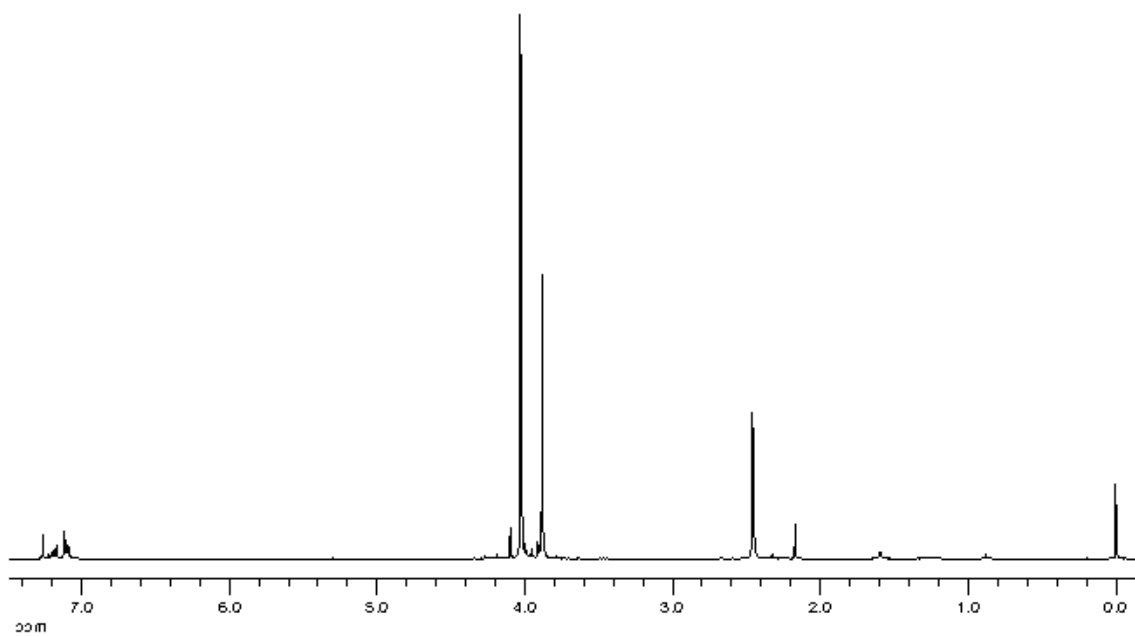
¹H (400.91 MHz, CD₂Cl₂, -60 °C): 7.23-7.19 (m, 1 H, *p*-H Xy), 7.13-7.11 (m, 2 H, *m*-H Xy), 4.12 (s, 3 H, OMe), 4.02 (s, 3 H, OMe), 3.90 (s, 6 H, OMe), 3.81 (s, 3 H, OMe), 3.77 (s, 3 H, OMe), 2.37 (s, 6 H, Me).

¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 151.11 (br, C_q Ar), 144.54 (br, C_q Ar), 143.72 (C_q Ar), 135.75 (*o*-C Xy), 129.42 (*p*-C Xy), 127.79 (*m*-C Xy), 126.90 (br, *i*-C Xy), 113.40 (br, *i*-C Ar), 62.22 (*m*-OMe), 61.37 (*p*-OMe), 18.25 (Me).

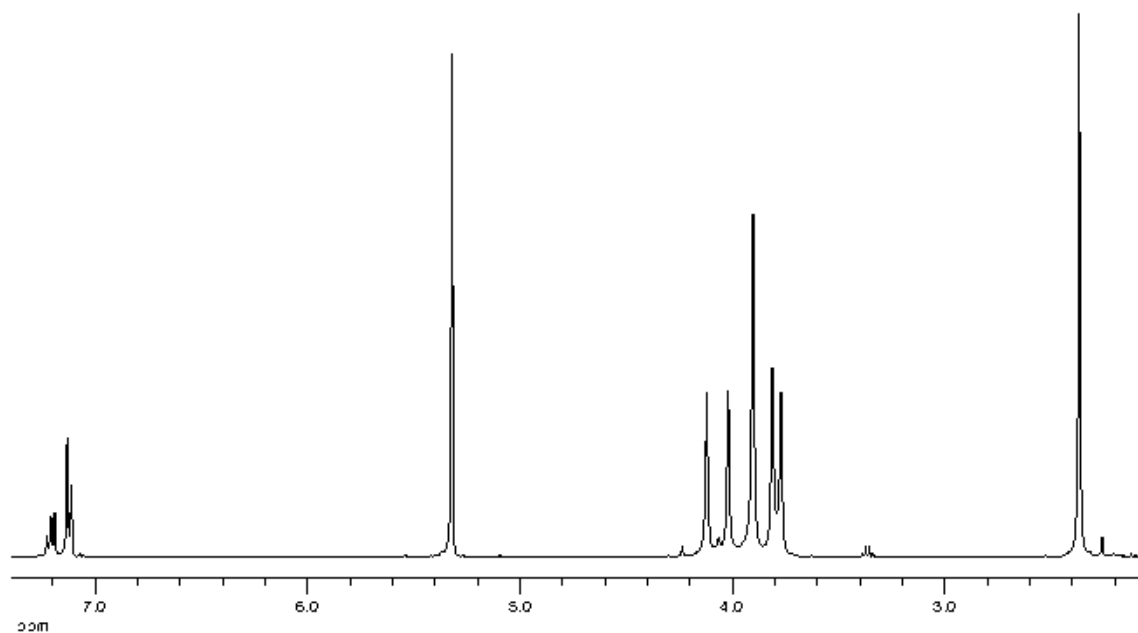
Rayos X: Se obtuvieron unos cristales de **12*trans*** por difusión lenta de *n*-pentano a través de una disolución de **12*trans*** en CDCl₃, que aparentemente adecuados para su estudio cristalográfico mediante difracción de rayos X.



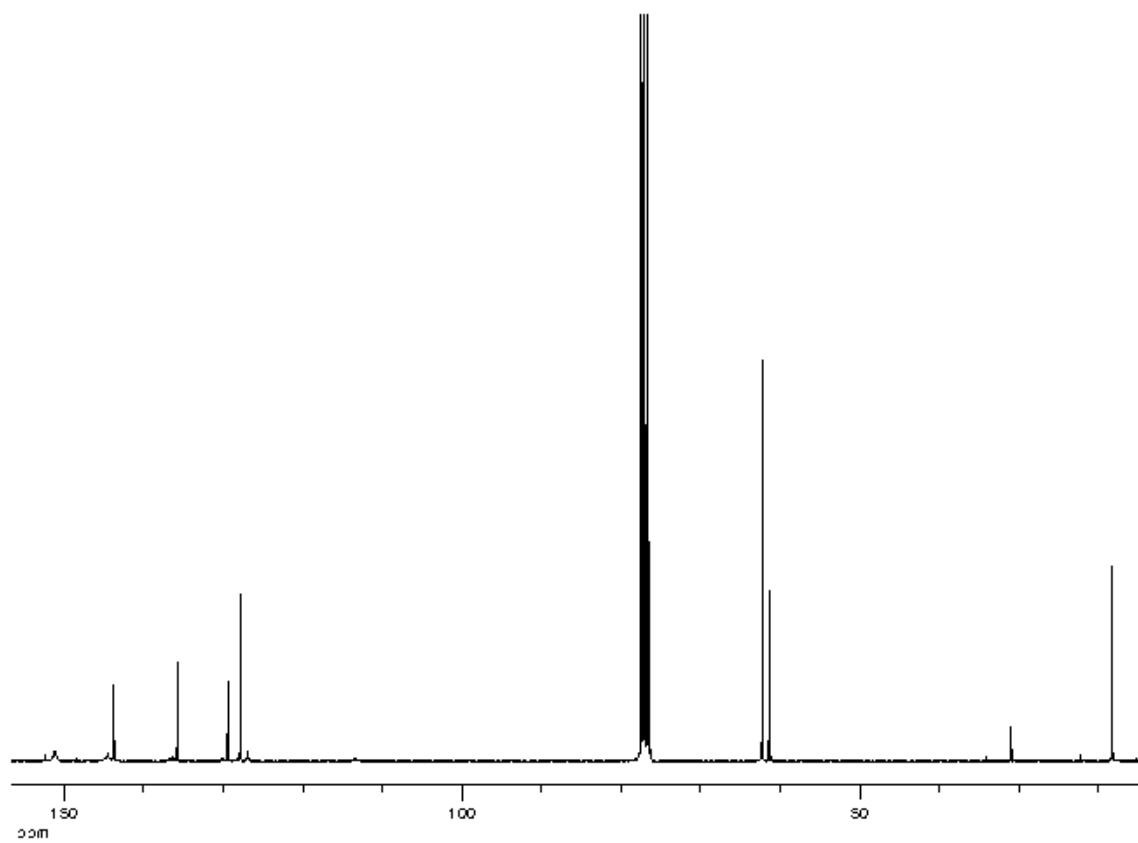
Espectro IR de **12trans**.



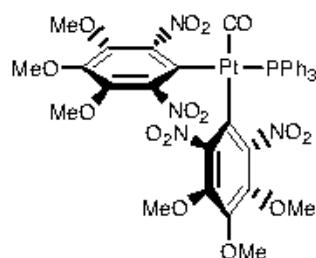
Espectro de RMN de ¹H de **12trans**.



Espectro de RMN de ^1H de **12trans**, $t^a = -60\text{ }^\circ\text{C}$.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **12trans**.

cis*-[Pt(κ^1 -Ar)₂(CO)(PPh₃)] (**13*cis)****Síntesis:**

Se adiciona PPh₃ (20 mg, 0.08 mmol) a una disolución de **10*cis*** (56 mg, 0.08 mmol) en CH₂Cl₂ (3 ml) y el color de la disolución cambia de naranja a amarillo pálido. El disolvente se evapora hasta sequedad y el residuo se agita con Et₂O (2 ml). La suspensión resultante se filtra y el sólido de color amarillo pálido se identifica como **13*cis*** después de lavarlo con Et₂O y secarlo al aire.

Rendimiento: 63 mg, 83%.

Punto de fusión: 262-264 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	44.40	3.42	5.53
Calculado para C ₃₇ H ₃₃ N ₄ O ₁₅ PPt	44.45	3.33	5.60

IR (cm⁻¹): ν(CO), 2100.

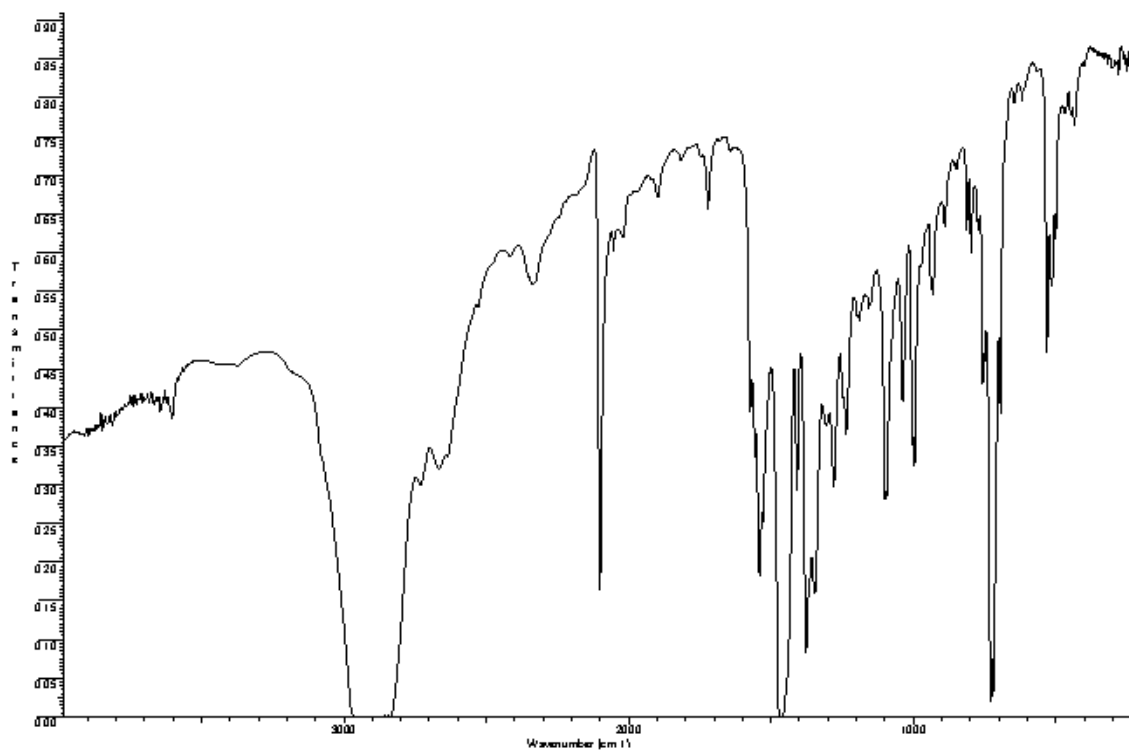
RMN (δ):

¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.60-7.27 (m, 15 H, PPh₃), 3.94 (s, 6 H, OMe), 3.90 (s, 3 H, OMe), 3.77 (s, 6 H, OMe), 3.74 (s, 3 H, OMe).

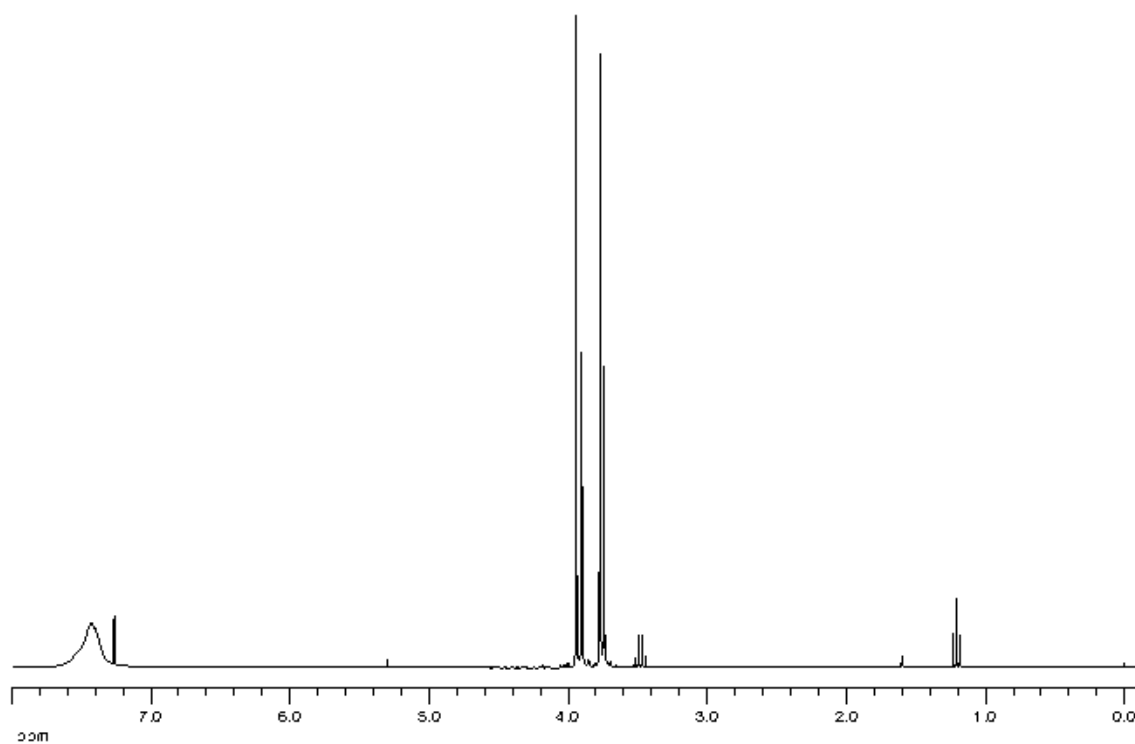
³¹P{¹H} (121.50 MHz, CDCl₃): 14.05 (s, PPh₃, ¹J_{PtP} = 2262 Hz).

¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 170.86 (d, CO, ²J_{PC} = 9 Hz, ¹J_{PtC} = 1192 Hz), 150.06 (d, *m*-C Ar *trans* CO, ⁴J_{PC} = 2 Hz, ³J_{PtC} = 56 Hz), 148.016 (d, *m*-C Ar *trans* PPh₃, ⁴J_{PC} = 6.6 Hz, ³J_{PtC} = 51 Hz), 148.023 (d, C_q Ar, J_{PC} = 2.2 Hz), 144.79 (d, C_q Ar, J_{PC} = 2.2 Hz), 144.61 (C_q Ar, J_{PtC} = 10 Hz), 144.39 (d, C_q Ar, J_{PC} = 1.7 Hz, J_{PtC} = 11 Hz), 134.43 (br, *o*-C PPh₃), 133.36 (d, *i*-C Ar *trans* CO, ²J_{PC} = 11 Hz), 131.41 (*p*-C PPh₃), 129.05 (C_q), 128.49 (d, *m*-C PPh₃, ³J_{PC} = 9.4 Hz), 121.86 (d, *i*-C Ar *trans* PPh₃, ²J_{PC} = 104 Hz), 62.34 (*m*-OMe), 62.05 (*m*-OMe), 61.11 (*p*-OMe), 61.03 (*p*-OMe).

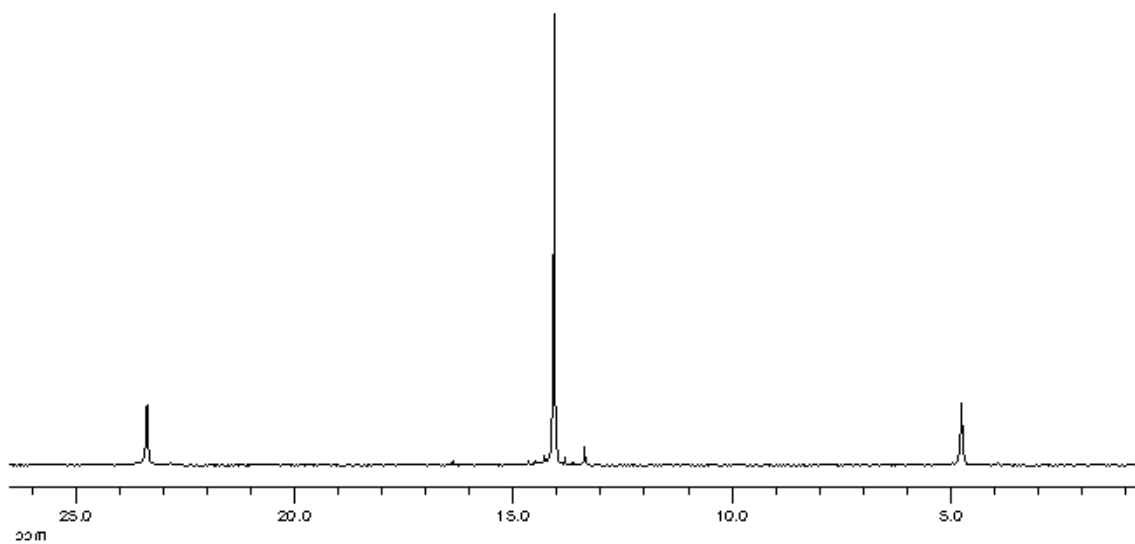
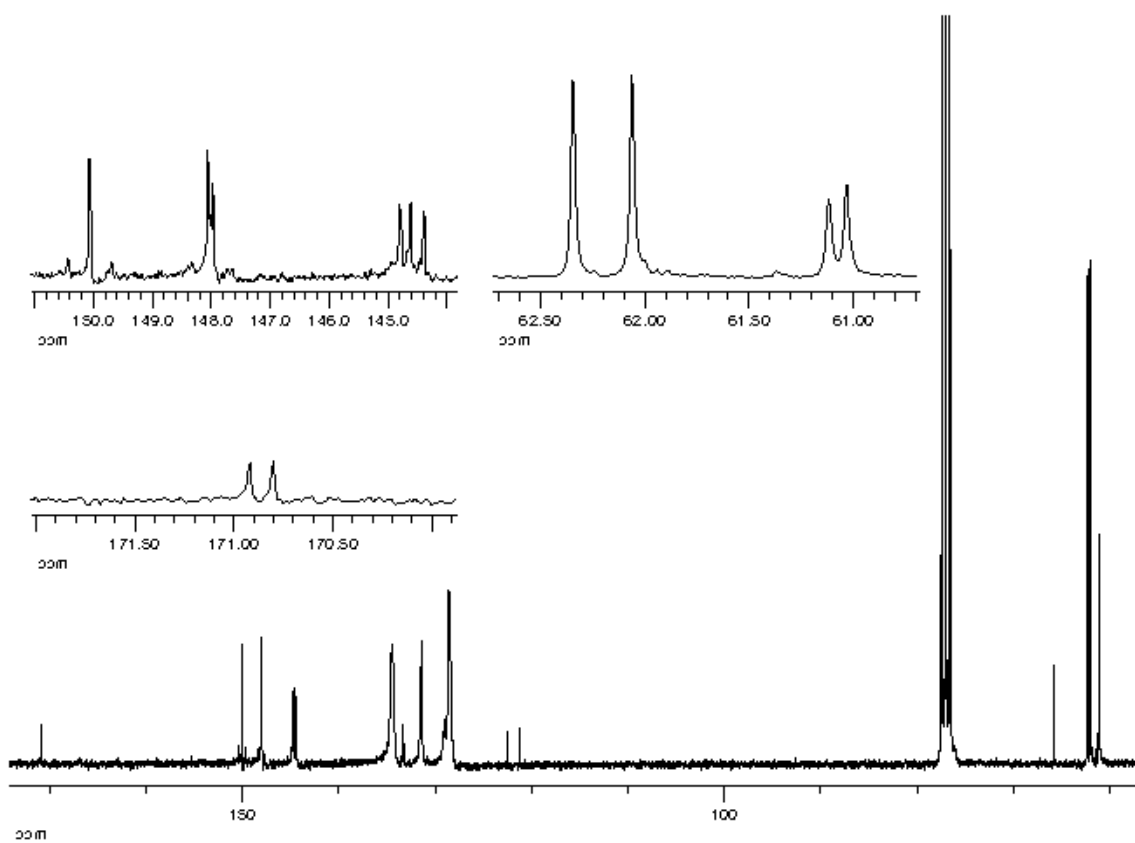
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **13*cis*** adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de Et₂O a través de una disolución de **13*cis*** en cloroformo deuterado.

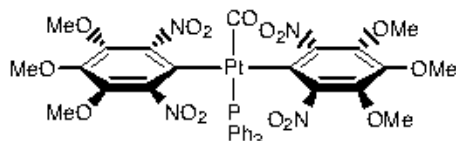


Espectro IR de **13cis**.



Espectro de RMN de ¹H de **13cis**.

Espectro de RMN de ^1H de **13cis**.Espectro de RMN de ^{13}C de **13cis**.

***trans*-[Pt(κ^1 -Ar)₂(CO)(PPh₃)] (13*trans*)****Síntesis:**

A una disolución de **10*trans*** (40 mg, 0.05 mmol) en CH₂Cl₂ (2 ml) se le adiciona PPh₃ (14 mg, 0.05 mmol) y el color cambia de rojo a amarillo. La disolución resultante se concentra (1 ml) y al adicionar Et₂O (15 ml) se forma una suspensión que se filtra, el sólido resultante se lava con Et₂O y se seca al aire, dando lugar a **13*trans***, de color amarillo pálido.

Rendimiento: 30 mg, 55%.

Punto de fusión: 248-250 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	44.18	3.55	5.46
Calculado para C ₃₇ H ₃₃ N ₄ O ₁₅ PPt	44.45	3.33	5.60

IR (cm⁻¹): ν(CO), 2122, 2114.

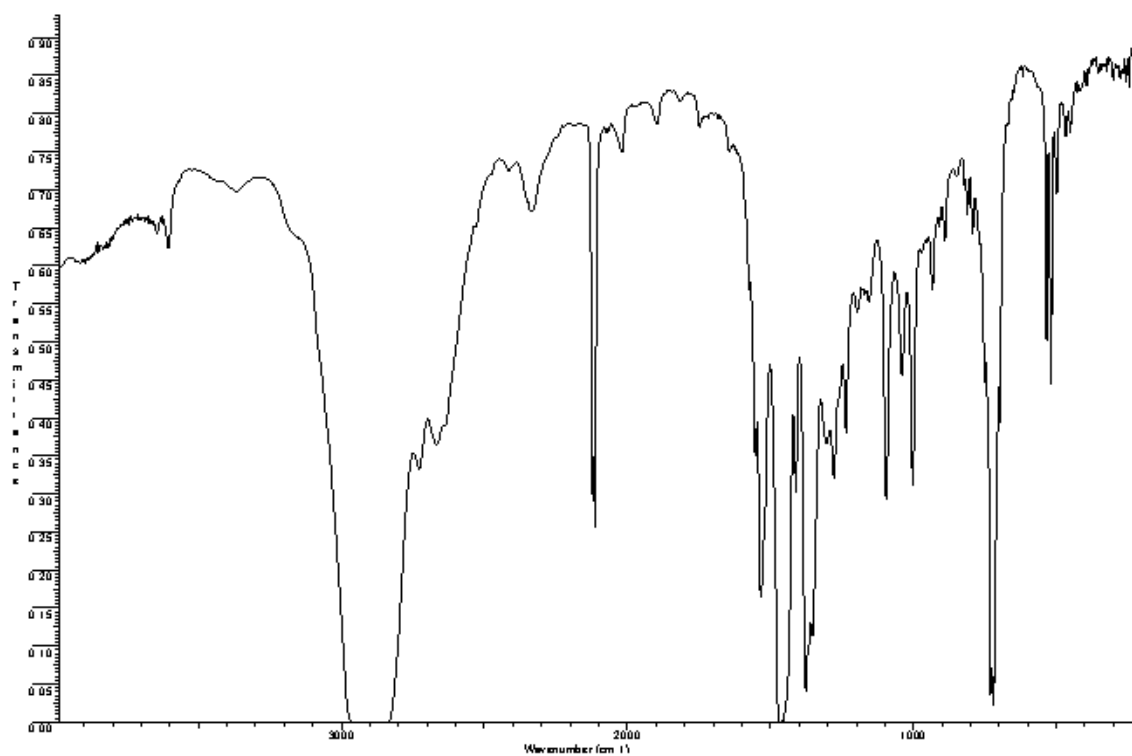
RMN (δ):

¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.40-7.25 (m, 15 H, PPh₃), 3.80 (s, 6 H, OMe), 3.78 (s, 12 H, OMe).

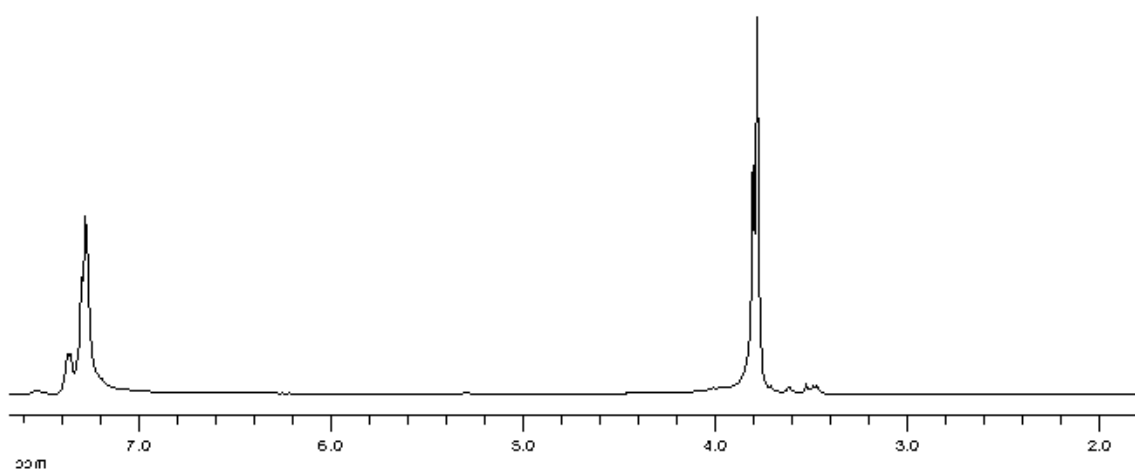
³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃): 5.75 (s, PPh₃, ¹J_{PtP} = 3263 Hz).

¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃): 168.29 (d, CO, ²J_{PtC} = 150 Hz), 148.62 (*m*-C Ar, ³J_{PtC} = 39 Hz), 147.53 (*o*-C Ar, ²J_{PtC} = 15 Hz), 144.19 (*p*-C Ar), 133.92 (d, *o*-C PPh₃, ²J_{PtC} = 10 Hz, ³J_{PtC} = 18 Hz), 130.89 (*p*-C PPh₃, ⁴J_{PtC} = 2.2 Hz), 128.16 (d, *m*-C PPh₃, ³J_{PtC} = 11 Hz), 127.55 (d, *i*-C Ar, ²J_{PtC} = 10 Hz), 127.16 (d, *i*-C PPh₃, ¹J_{PtC} = 61 Hz), 61.97 (*m*-OMe), 61.07 (*p*-OMe).

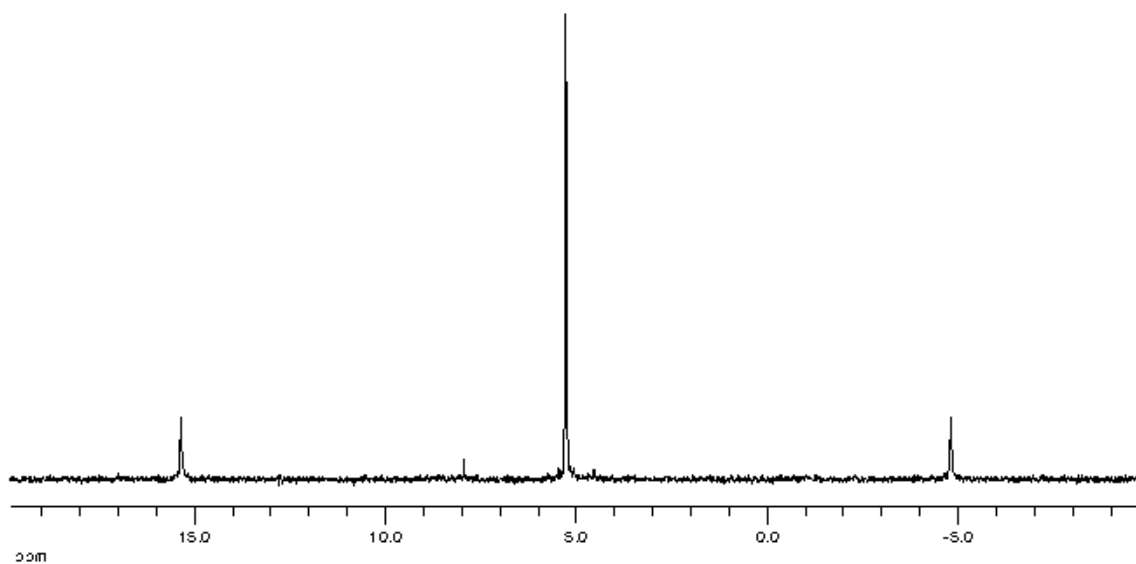
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **13*trans***-CDCl₃ adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **13*trans*** en cloroformo deuterado.



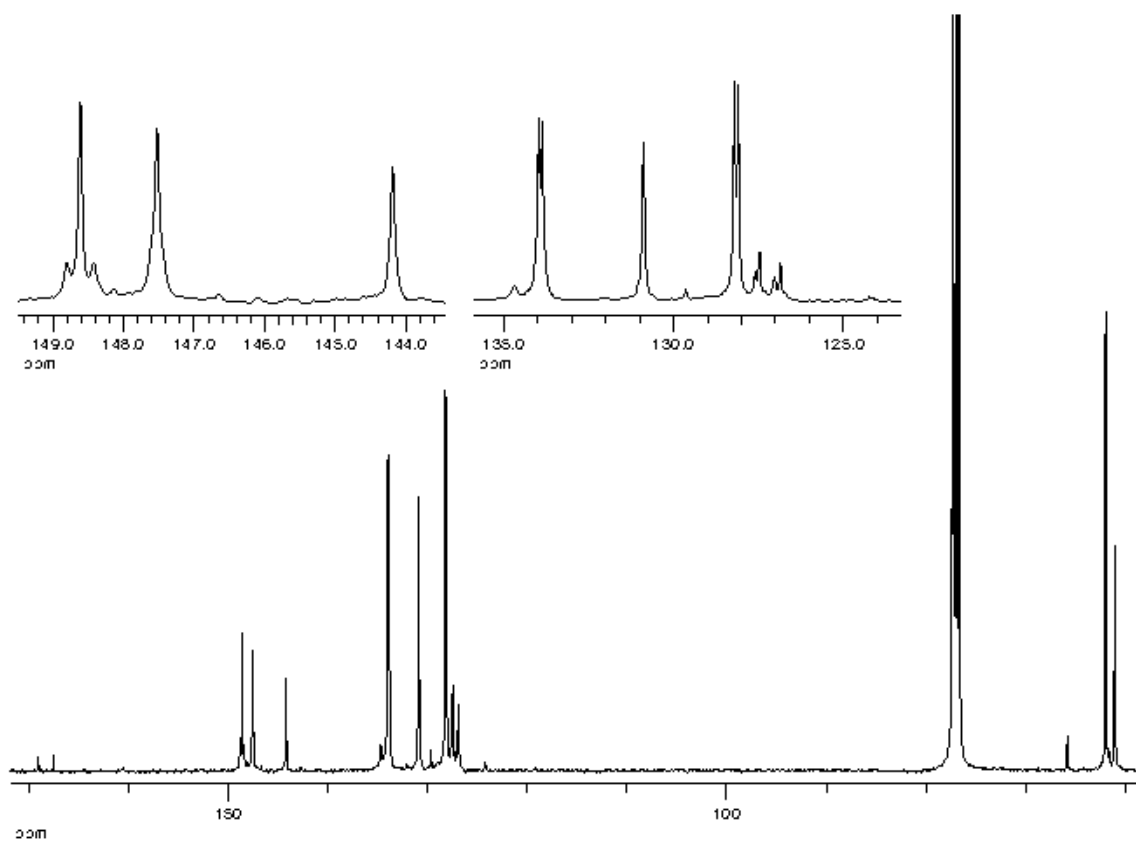
Espectro IR de **13trans**.



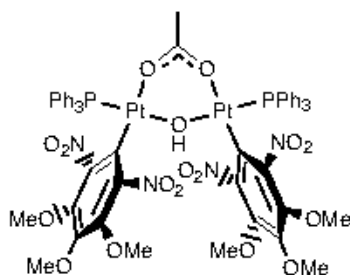
Espectro de RMN de ¹H de **13trans**.



Espectro de RMN de ^1H de **13trans**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **13trans**.

cis-[[Pt(κ^1 -Ar)(PPh₃)]₂(μ -OH)(μ -OAc)]·2 CH₂Cl₂ (14**)****Síntesis:**

Se adiciona Ag(OAc) (20 mg, 0.12 mmol) a una disolución de **16** (42 mg, 0.03 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml). Al cabo de 48 h de agitación, la suspensión se filtra y el filtrado se concentra (2 ml). Se le adiciona ácido acético (1 μ l) y por difusión lenta de *n*-hexano (20 ml) en la disolución de CH₂Cl₂, se obtiene un sólido cristalino de color amarillo, que se aísla por filtración, se lava con *n*-hexano y se seca al aire, identificándose como **14**·2 CH₂Cl₂.

Rendimiento: 28 mg, 61%.

Punto de fusión: 170-174 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	41.83	3.40	3.42
Calculado para C ₅₆ H ₅₂ N ₄ O ₁₇ P ₂ Pt ₂ + 2 CH ₂ Cl ₂	41.59	3.37	3.34

IR (cm⁻¹): ν (OH), 3605.

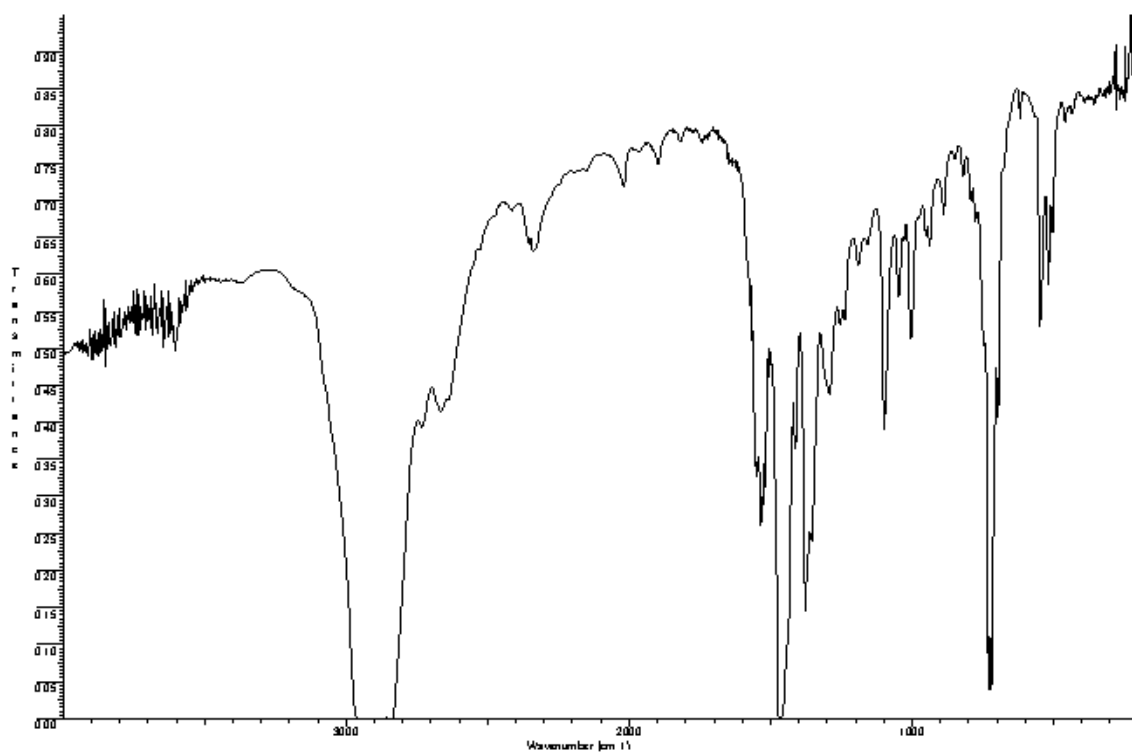
RMN (δ):

¹H (400.91 MHz, CDCl₃): 7.73-7.31 (m, 30 H, PPh₃), 3.74 (s, 6 H, OMe), 3.70 (s, 12 H, OMe), 1.78(br, 1 H, OH), 0.69 (s, 3 H, AcO).

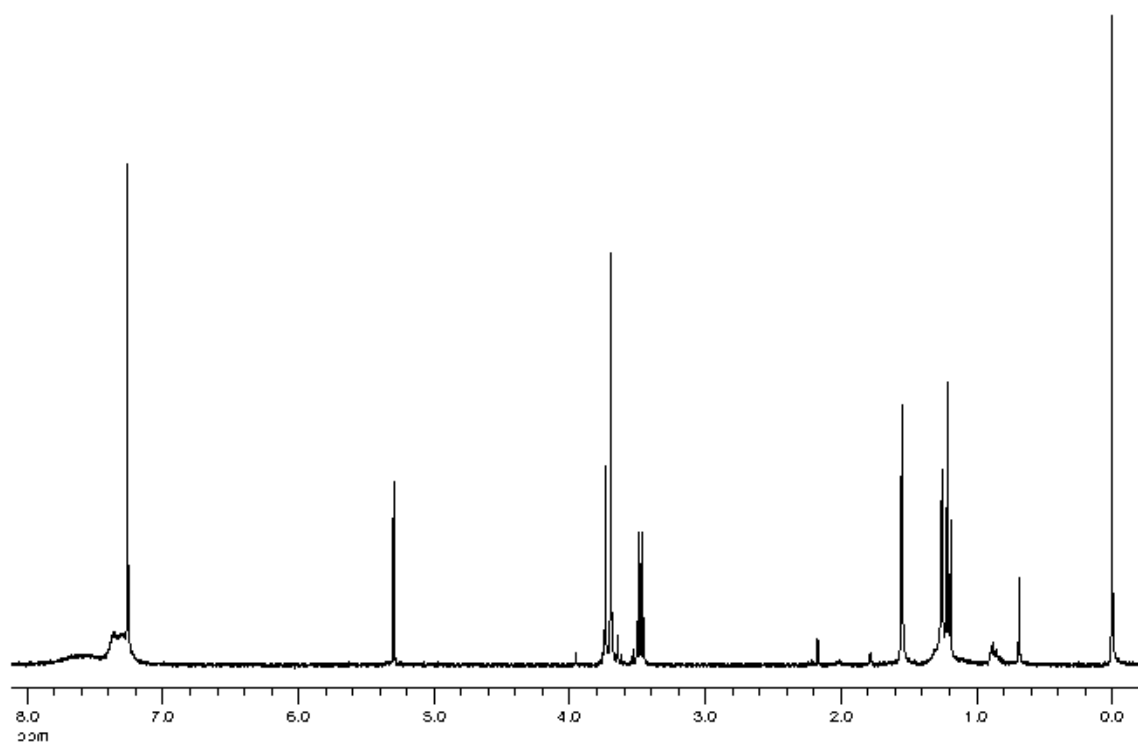
¹H (400.91 MHz, CDCl₃, -30 °C): 7.95-7.89 (m, 8 H, PPh₃), 7.51-7.47 (m, 14 H, PPh₃), 7.07-7.00 (m, 8 H, PPh₃), 3.75 (s, 6 H, OMe), 3.71 (s, 12 H, OMe), 1.93 (t, 1 H, OH, ³J_{PH} = 2.4 Hz), 0.68 (s, 3 H, AcO).

³¹P (81.01 MHz, CDCl₃): 4.6 (s, PPh₃, ¹J_{PtP} = 4292 Hz).

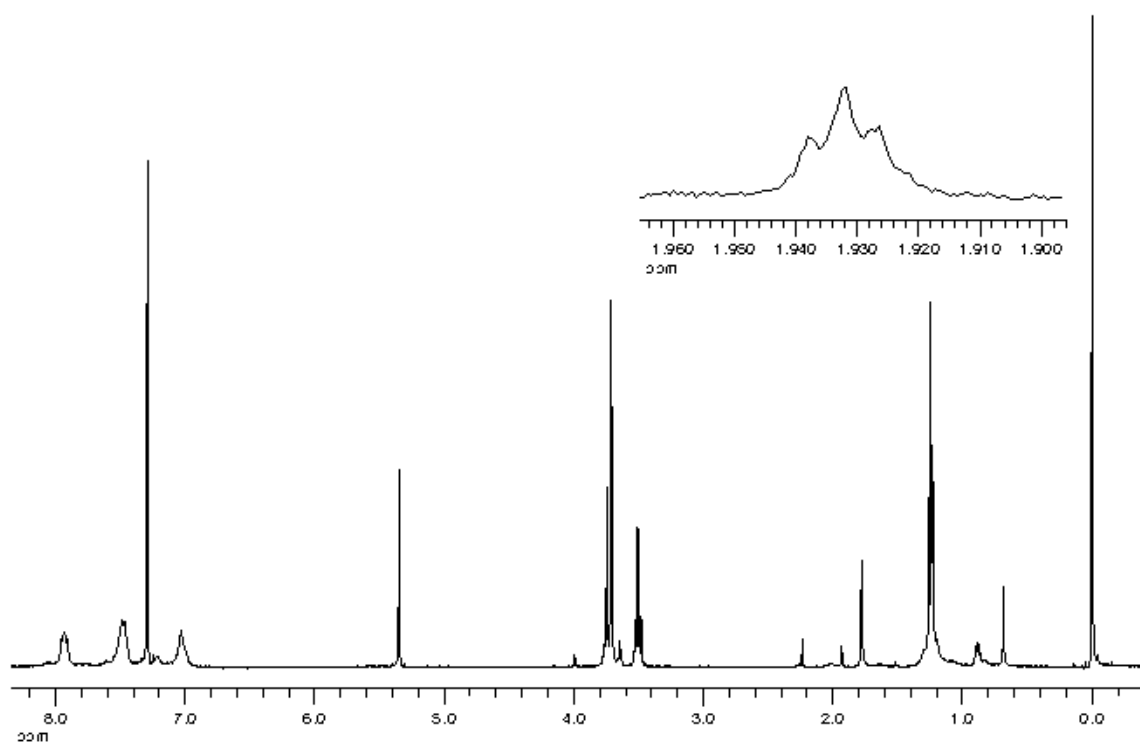
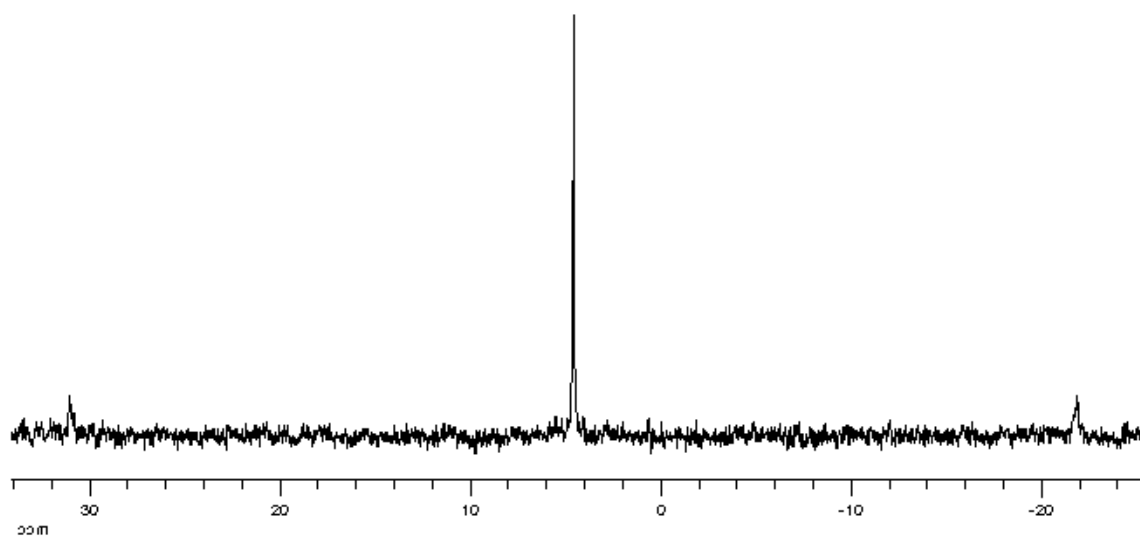
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **14**·2 CH₂Cl₂ adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **14** en CH₂Cl₂.

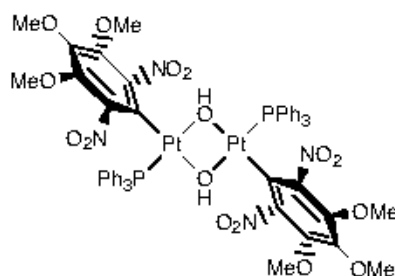


Espectro IR de 14.



Espectro de RMN de ¹H de 14.

Espectro de RMN de ^1H de **14**, $t^{\circ} = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$.Espectro de RMN de $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ de **14**.

trans-[Pt(η^1 -Ar)(PPh₃)(μ -OH)]₂ (**15**)**Síntesis:**

Método A: Se adiciona KOH 85% (15 mg, 0.03 mmol) a una suspensión de **16** (38 mg, 0.03 mmol) en thf (10 ml) con agitación. Al cabo de 24 horas, la disolución naranja resultante se evapora hasta sequedad y se le adiciona CH₂Cl₂ (5 ml). La suspensión resultante se filtra y el filtrado se concentra (1 ml). Cuando se adiciona Et₂O (15 ml), se forma un precipitado que se filtra, se lava con Et₂O y se seca al aire para dar el complejo **15** como un sólido amarillo pálido.

Método B: A una suspensión de **16** (50 mg, 0.03 mmol) en acetona/agua (3/0.5 ml) se le adiciona Tl(acac) (20 mg, 0.07 mmol). Después de 48 horas de agitación, la suspensión se concentra y el residuo acuoso se extrae con CH₂Cl₂ (5 ml + 5 ml). Se adiciona Celita a la disolución y se agita durante 12 horas. Se separa la Celita por filtración y el filtrado se concentra (1 ml). Al adicionar Et₂O (1 ml), precipita un sólido que se filtra, se lava con Et₂O y se seca al aire, obteniéndose **15** de color amarillo pálido.

Rendimiento: *método A*, 30 mg, 82%;

método B, 23 mg, 48%.

Punto de fusión: 284 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	44.06	3.24	3.83
Calculado para C ₅₄ H ₅₀ N ₄ O ₁₆ P ₂ Pt ₂	44.33	3.44	3.83

IR (cm⁻¹): ν(OH), 3602.

RMN (δ):

¹H (400.91 MHz, CD₂Cl₂): 7.80-7.29 (m, 30 H, PPh₃), 3.66 (s, 18 H, OMe), -0.71 (d, 2 H, OH, ³J_{PH} = 3 Hz).

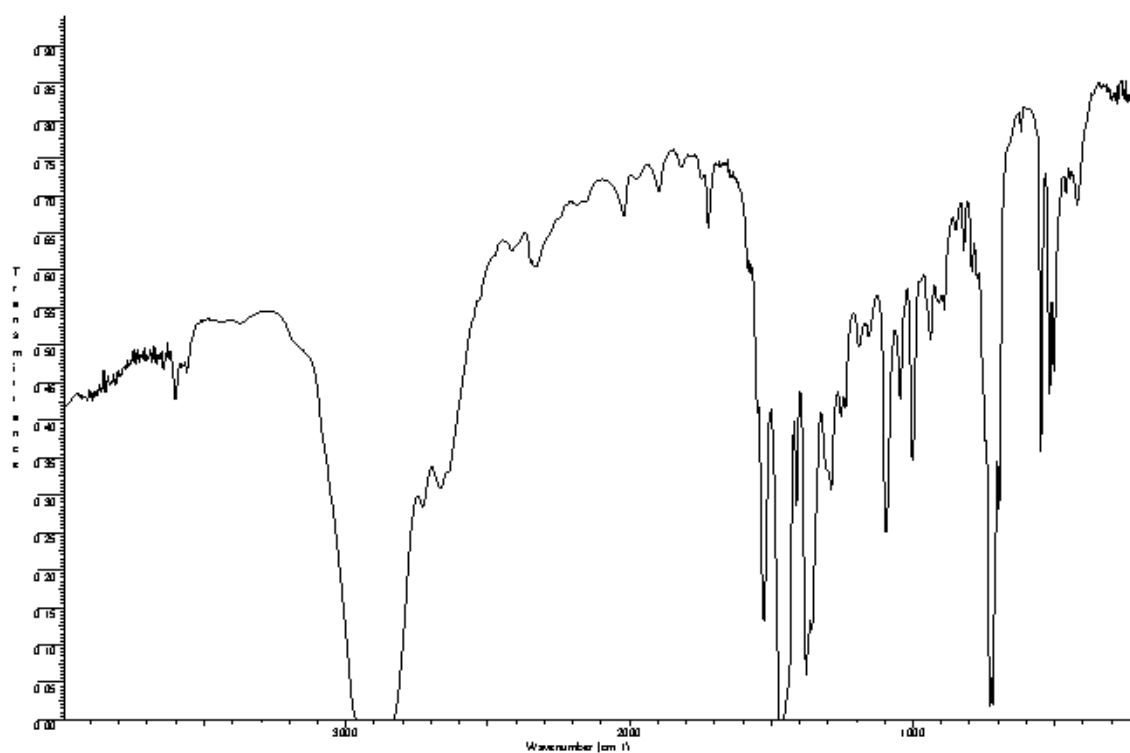
¹H (300.10 MHz, CDCl₃): 7.78-7.35 (m, 30 H, PPh₃), 3.651 (s, 6 H, OMe), 3.645 (s, 12 H, OMe), -0.75 (d, 2 H, OH, ³J_{PH} = 3 Hz).

³¹P{¹H} (162.29 MHz, CD₂Cl₂): 4.29 (s, PPh₃, ¹J_{PP} = 4168 Hz).

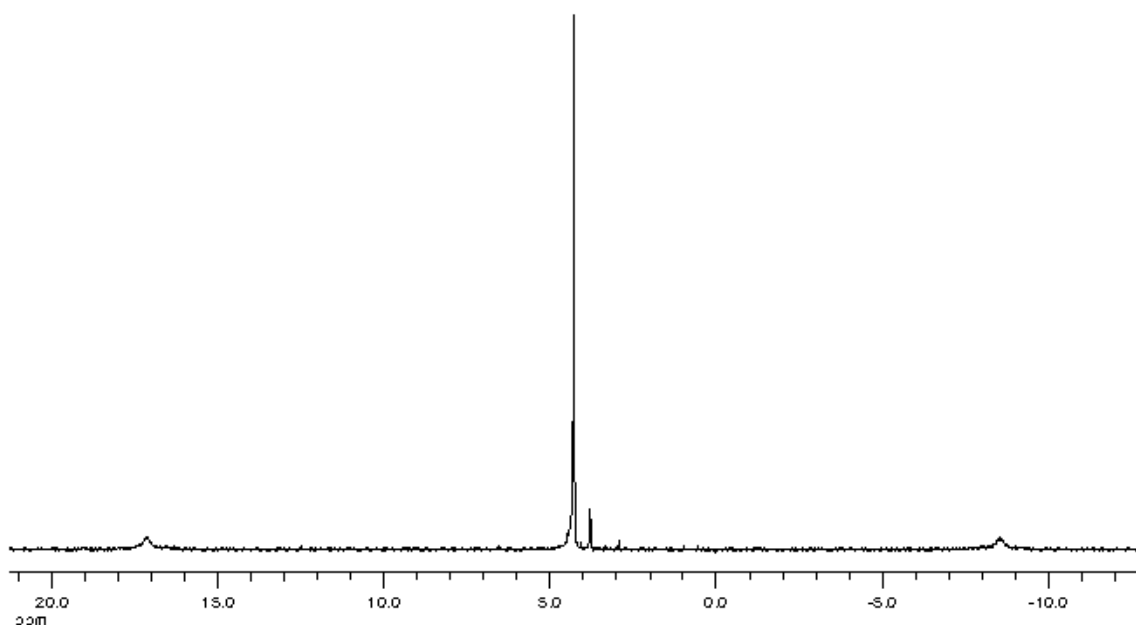
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3): 5.15 (s, PPh_3 , $^1J_{\text{P1P}} = 4152$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.81 MHz, CD_2Cl_2): 148.64 (C_q Ar), 146.82 (C_q Ar), 143.16 (C_q Ar), 134.70 (d, o -C PPh_3 , $^2J_{\text{PC}} = 11$ Hz), 131.56 (p -C PPh_3), 128.93 (d, m -C PPh_3 , $^3J_{\text{PC}} = 11$ Hz), 128.69 (d, i -C PPh_3 , $^1J_{\text{PC}} = 65$ Hz), 115.31 (d, i -C Ar, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz), 62.48 (m -OMe), 61.49 (p -OMe).

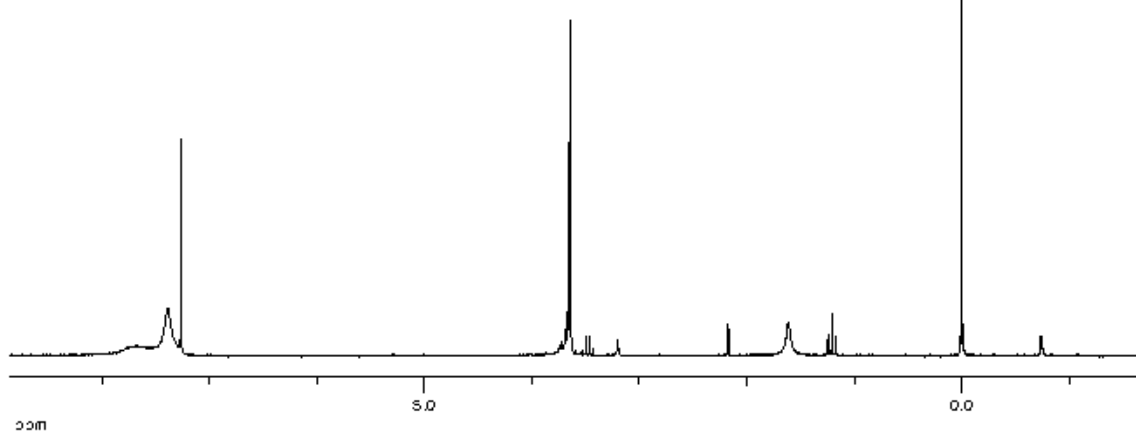
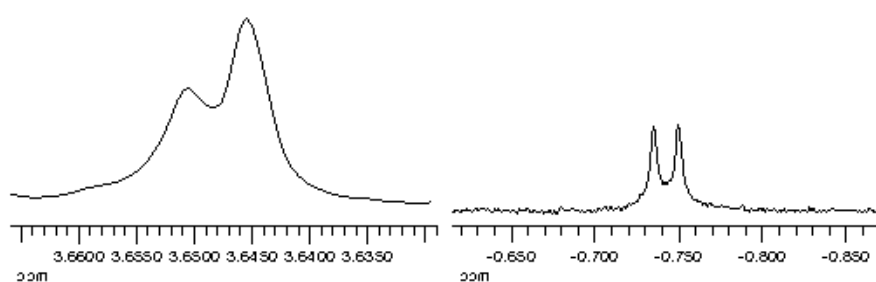
Rayos X: Se obtuvieron cristales de $15 \cdot 1.28 \text{ CDCl}_3 \cdot 0.72 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de n -hexano a través de una disolución de **15** en $\text{CDCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$.



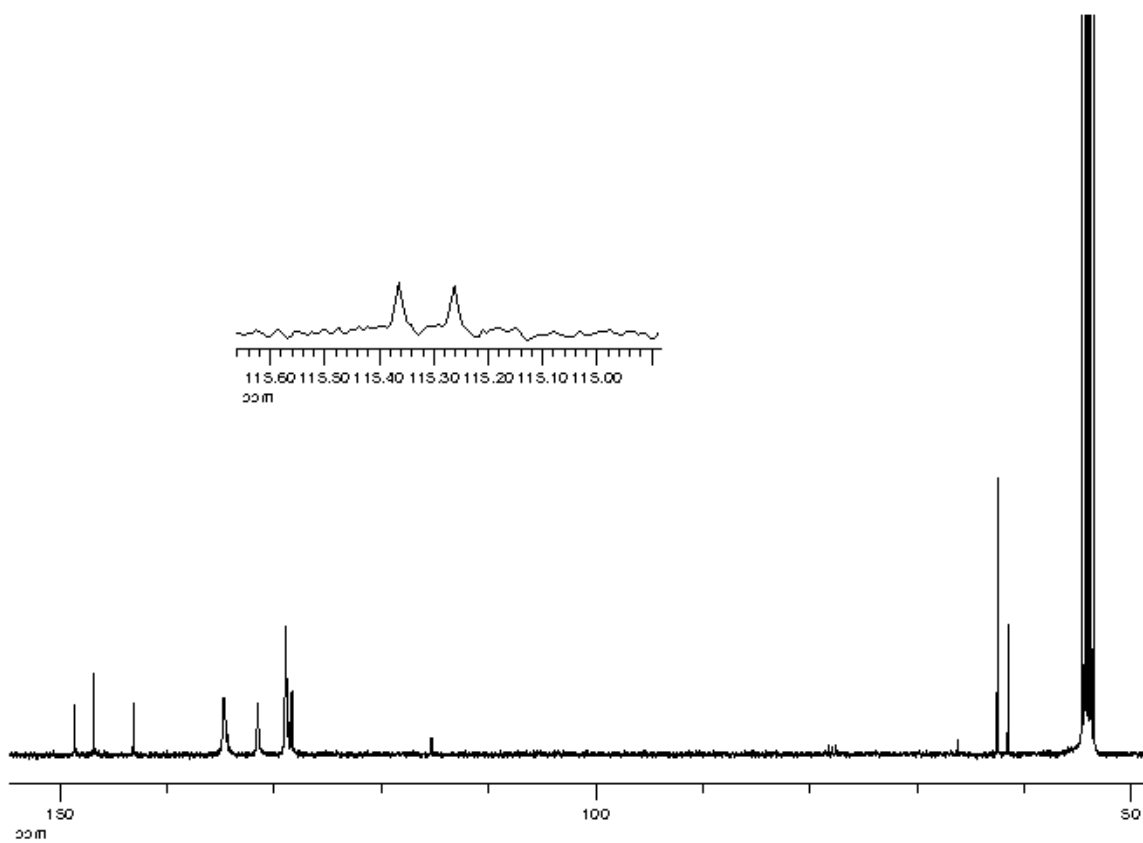
Espectro IR de **15**.



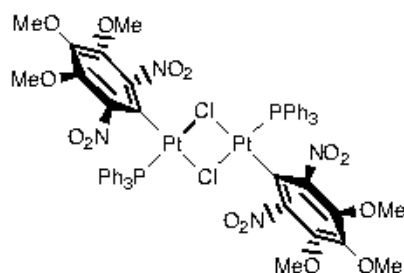
Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) de **15**.



Espectro de RMN de ^1H de **15**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 15.

***trans*-[Pt(η^1 -Ar)(PPh₃)(μ -Cl)]₂ (**16**)****Síntesis:**

A una disolución de **3** (357 mg, 0.37 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) se le adiciona HgCl₂ (110 mg, 0.41 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 24 horas, se filtra y el sólido se lava con CH₂Cl₂ (5ml). El filtrado se concentra (3 ml) y al adicionarle Et₂O (10 ml) se forma una suspensión que se filtra, el sólido se lava con Et₂O y se seca al aire para obtener el complejo **16** que es de color amarillo pálido.

Rendimiento: 262 mg, 95%.

Punto de fusión: 308 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	43.05	3.20	3.80
Calculado para C ₅₄ H ₄₈ Cl ₂ N ₄ O ₁₄ P ₂ Pt ₂	43.24	3.23	3.75

IR (cm⁻¹): ν (PtCl), 290, 272.

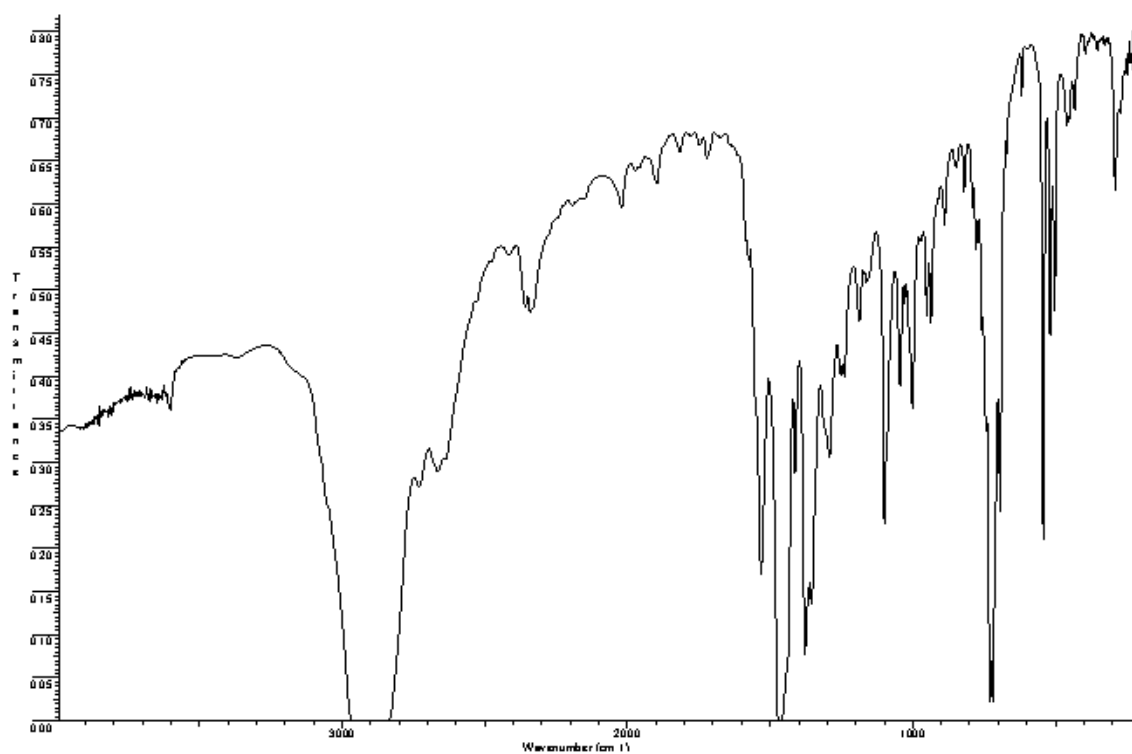
RMN (δ):

¹H (400 MHz, CDCl₃): 8.11-6.91 (m, 30 H, PPh₃), 3.68 (s, 18 H, OMe).

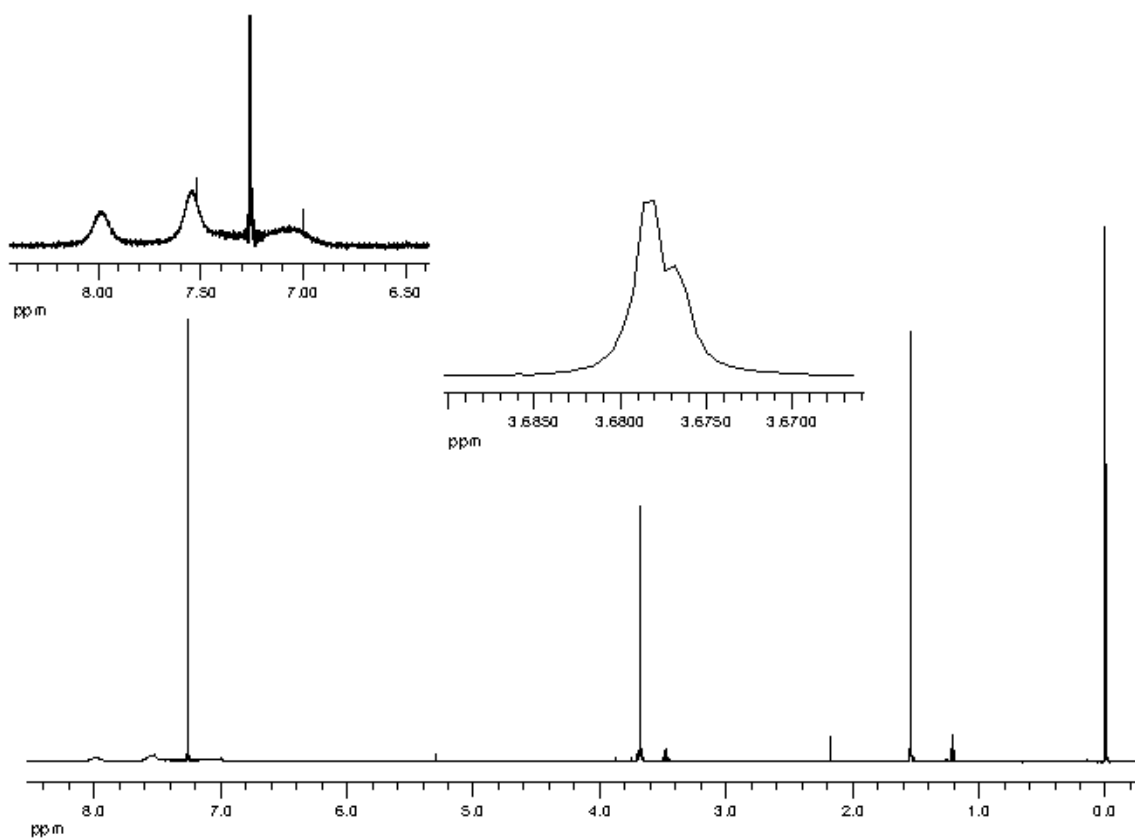
³¹P{¹H} (162.29 MHz, CDCl₃): 8.33 (s, PPh₃, ¹J_{PtP} = 4473 Hz).

¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 146.79 (C_q Ar), 146.30 (C_q Ar), 143.0 (C_q Ar), 135.56 (br, PPh₃), 134.09 (d, *o*-C PPh₃, ²J_{PC} = 13 Hz), 133.19 (br, PPh₃), 131.70 (br, PPh₃), 130.01 (d, *m*-C PPh₃, ³J_{PC} = 12 Hz), 128.64 (br, PPh₃), 115.80 (d, *i*-C Ar, ²J_{PC} = 9 Hz), 61.95 (*m*-OMe), 60.98 (*p*-OMe).

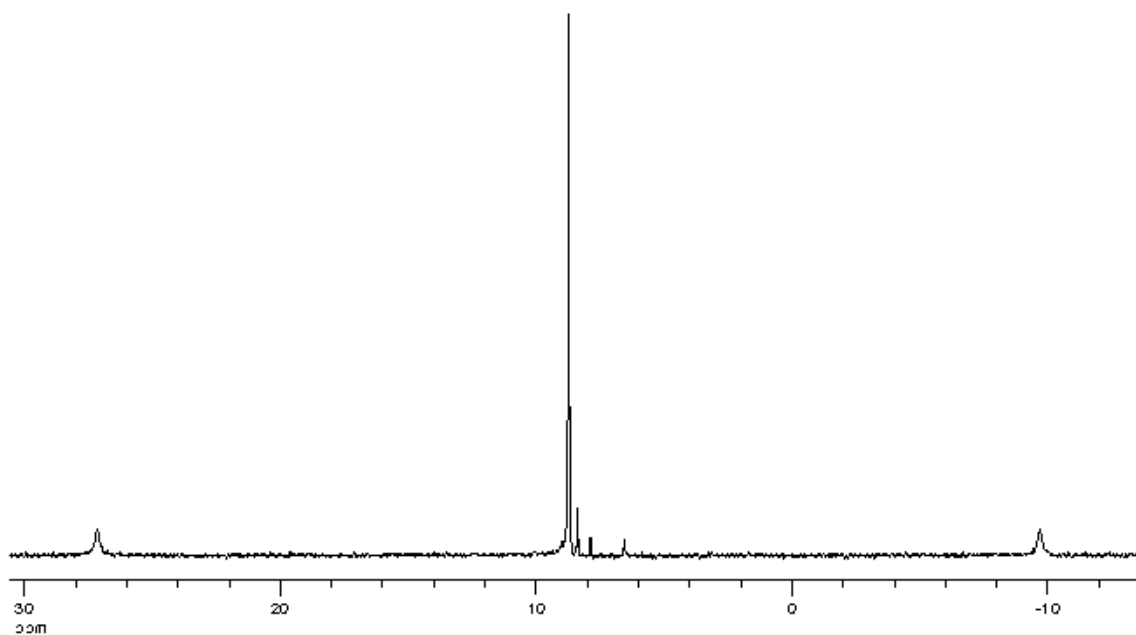
Rayos X: Se obtuvieron unos cristales de **16** por difusión lenta de *n*-hexano en una disolución de **16** en CDCl₃, que aparentemente eran adecuados para su estudio cristalográfico mediante difracción de rayos X.



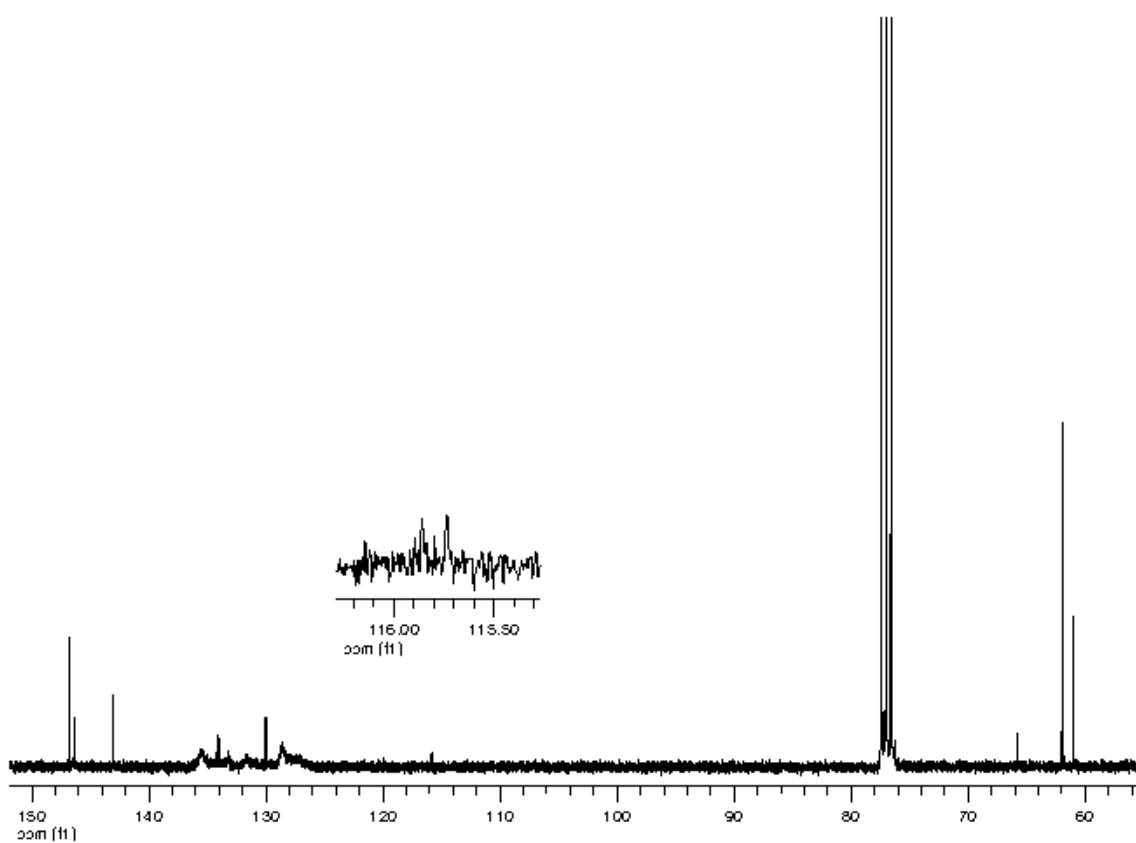
Espectro IR de **16**.



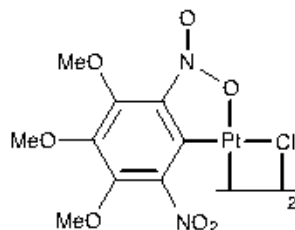
Espectro de RMN de ¹H de **16**.



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **16**.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **16**.

cis- y *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(μ -Cl)]₂ (17)**Síntesis:**

Método A: Se adiciona HCl del 36% (30 μ l, 0.35 mmol) a una disolución de **6** (0.35 mmol) en CH₂Cl₂ (15 ml) y se agita hasta que se observa la aparición de un precipitado. La suspensión resultante se concentra hasta sequedad, se le adiciona CHCl₃ (1 ml) y se filtra. El sólido se disuelve en la mínima cantidad de CHCl₃ y se centrifuga. La disolución sobrenadante se concentra (1 ml) y la suspensión resultante se filtra obteniéndose un sólido de color rojo que se identifica como **17**.

Método B: Se adiciona cloruro de acetilo (17 μ l, 0.24 mmol) a una disolución de **6** (0.23 mmol) en CH₂Cl₂ (15 ml) y se agita hasta que se observa la aparición de un precipitado. La suspensión resultante se concentra hasta sequedad, al residuo se le adiciona CHCl₃ (1 ml) y se filtra. El sólido obtenido se disuelve en la mínima cantidad de CHCl₃ y se centrifuga. La disolución sobrenadante se concentra (1 ml) y la suspensión resultante se filtra obteniéndose un sólido que se identifica como **17**, de color rojo.

Rendimiento: *método A*, 40 mg, 23%;

método B, 78 mg, 70%.

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	22.49	1.90	5.55
Calculado para C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O ₁₄ Pt ₂	22.58	1.86	5.74

IR (cm⁻¹): ν (PtCl), 338, 308, 277.

RMN (δ):

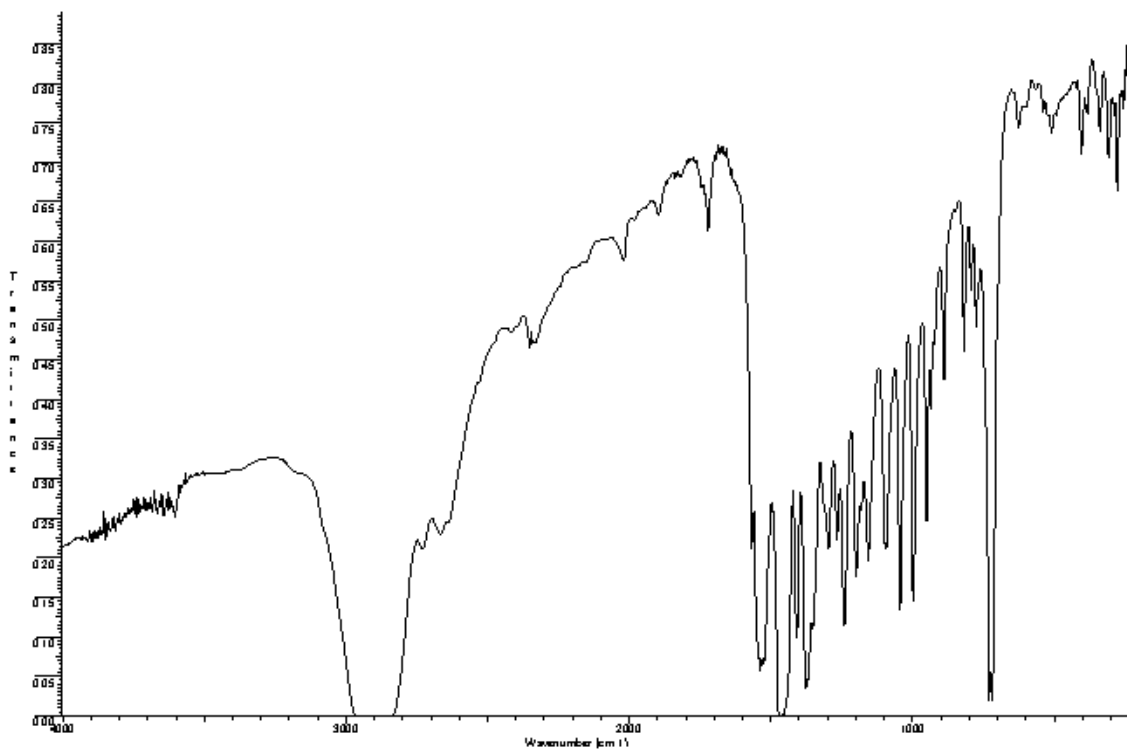
¹H (400 MHz, CDCl₃, isómero 1:isómero 2, 1:1): 4.16 (s, 3 H, OMe isómero 1), 4.14 (s, 3 H, OMe isómero 2), 4.07 (s, 3 H, OMe isómero 2), 4.06 (s, 3 H, OMe isómero 1), 3.87 (s, 6 H, OMe isómero 1 y 2).

¹H (400 MHz, acetona-d₆): 4.14 (s, 3 H, OMe), 4.10 (s, 3 H, OMe), 3.94 (s, 3 H, OMe).

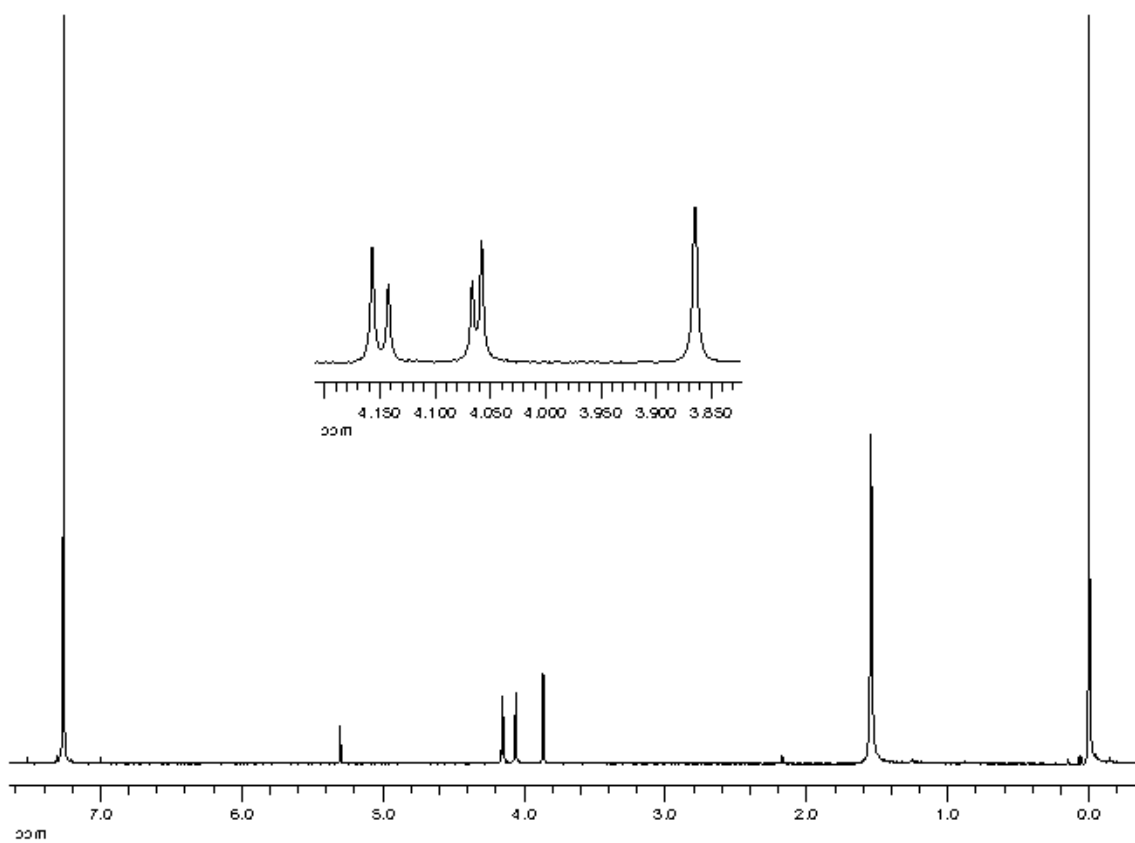
¹H (400 MHz, acetona-d₆, -30 °C, isómero 1:isómero 2, 1:0.5): 4.15 (s, 3 H, OMe isómero 1), 4.13 (s, 3 H, OMe isómero 2), 4.08 (s, 3 H, OMe isómero 1), 4.07 (s,

3 H, OMe isómero 2), 3.91 (s, 3 H, OMe isómero 1), 3.90 (s, 3 H, OMe isómero 2).

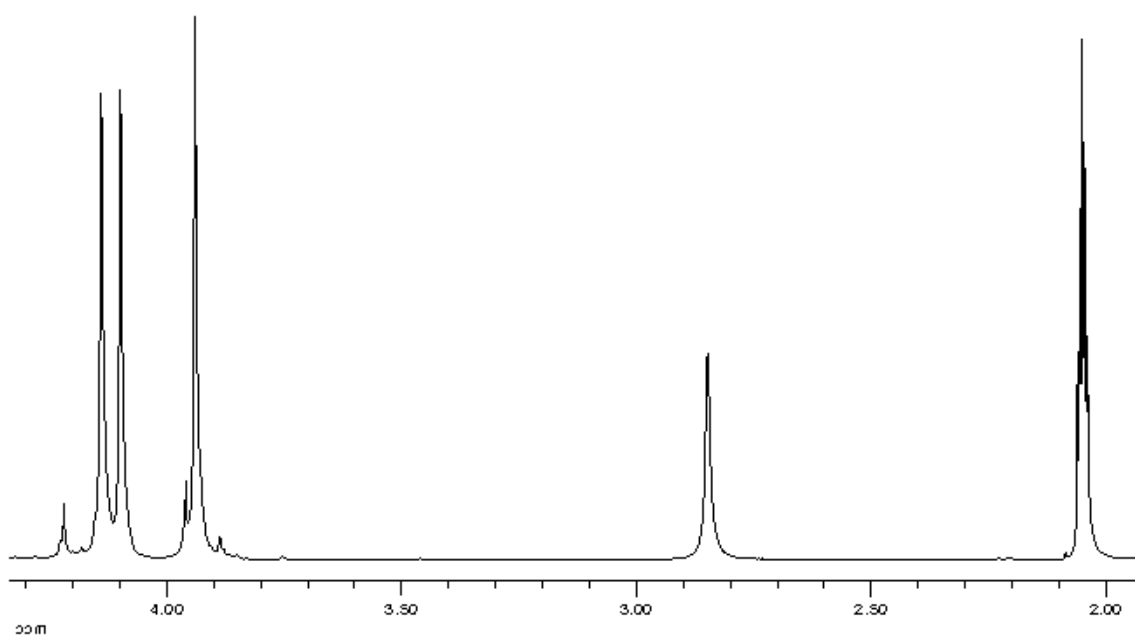
^1H (400 MHz, acetona- d_6 , $-75\text{ }^\circ\text{C}$, isómero 1:isómero 2, 1:1): 4.16 (s, 3 H, OMe isómero 1), 4.15 (s, 3 H, OMe isómero 2), 4.06 (s, 3 H, OMe isómero 1), 4.04 (s, 3 H, OMe isómero 2), 3.882 (s, 3 H, OMe isómero 1), 3.887 (s, 3 H, OMe isómero 2).



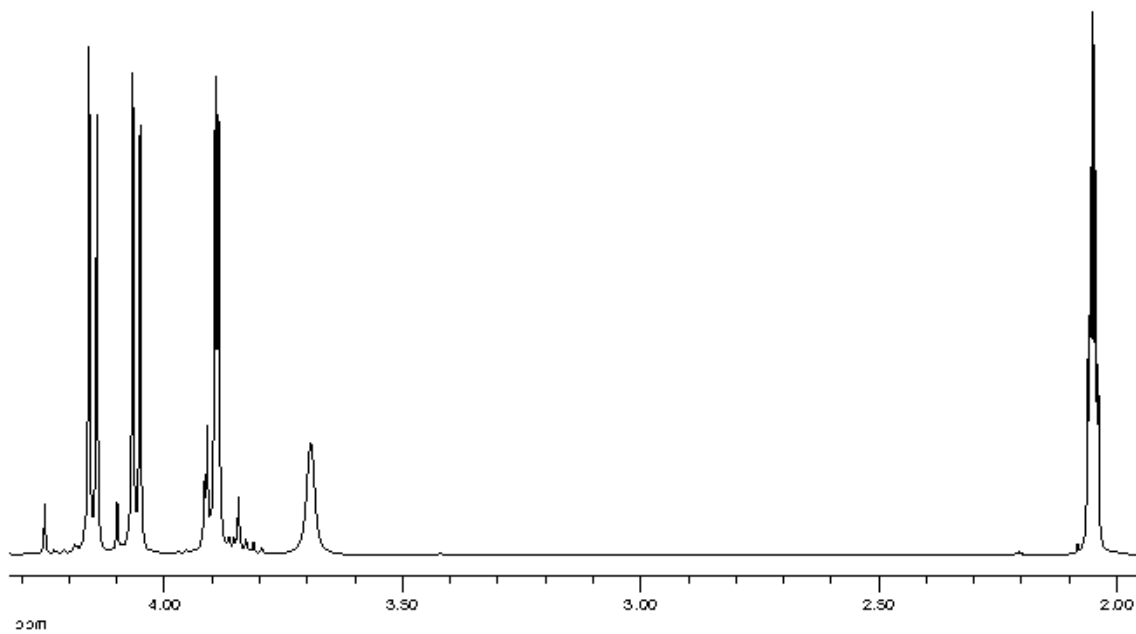
Espectro IR de 17.



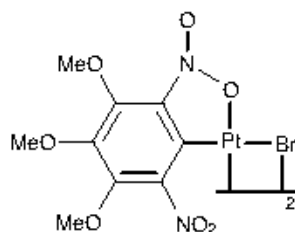
Espectro de RMN de ^1H de 17.



Espectro de RMN de ^1H de 17.



Espectro de RMN de ¹H de 17, *t*^s = -75 °C.

cis- y trans-[Pt(μ -Br)(κ^2 -Ar)]₂ (18)**Síntesis:**

Se adiciona bromuro de acetilo (27 μ l, 0.36 mmol) a una disolución de **6** (0.36 mmol) en CH₂Cl₂ (15 ml) y se agita hasta que se observa la aparición de un precipitado. La suspensión resultante se concentra hasta sequedad, se le adiciona CHCl₃ (1 ml) y se filtra. El sólido se disuelve en la mínima cantidad de CHCl₃ y se centrifuga. Se decanta la disolución sobrenadante, se concentra (1 ml) y la suspensión resultante se filtra. El sólido rojo obtenido se identifica como **18**.

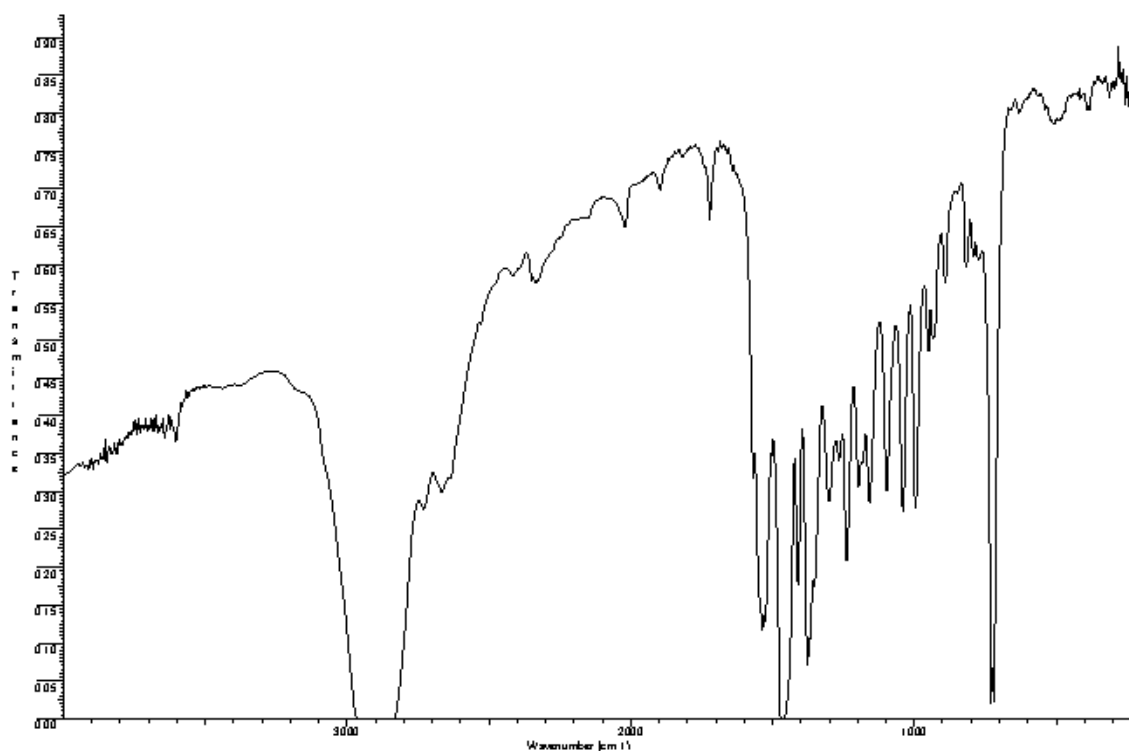
Rendimiento: 138 mg, 72%.

Análisis elemental (%):

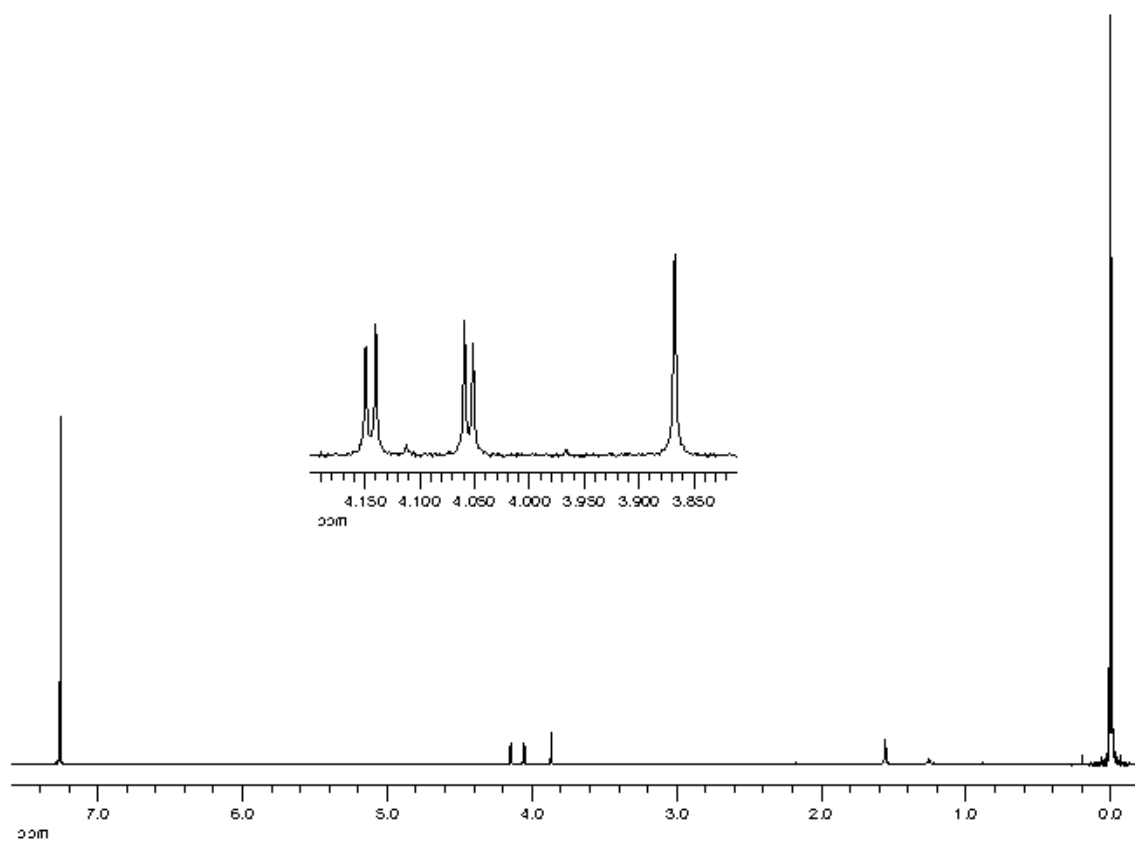
	C	H	N
Encontrado	20.06	1.69	5.08
Calculado para C ₁₈ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₁₄ Pt ₂	20.31	1.70	5.26

RMN (δ):

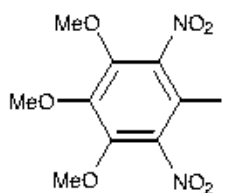
¹H (300 MHz, CDCl₃, isómero 1:isómero 2, 1:1): 4.15 (s, 3 H, OMe isómero 2), 4.14 (s, 3 H, OMe isómero 1), 4.06 (s, 3 H, OMe isómero 1), 4.05 (s, 3 H, OMe isómero 2), 3.87 (s, 6 H, OMe isómero 1 y 2).



Espectro IR de **18**.



Espectro de RMN de ¹H de **18**.

IC₆(NO₂)₂-2,6-(OMe)₃-3,4,5 (19)**Síntesis:**

Se prepara mediante una adaptación para este caso del procedimiento descrito por Deacon y colaboradores.^[311]

Se calienta a 100 °C una disolución de HgAr₂ (204 mg, 0.29 mmol) y I₂ (213 mg, 0.84 mmol) en dimetilformamida (10 ml) durante 1 hora. Cuando se enfría se le adiciona 50 ml de una disolución 1 M de NaBr en agua y se forma una suspensión que se filtra. El sólido resultante se lava con agua y se seca al aire durante una noche, identificándose como **19**, de color blanco.

Rendimiento: 191 mg, 87%.

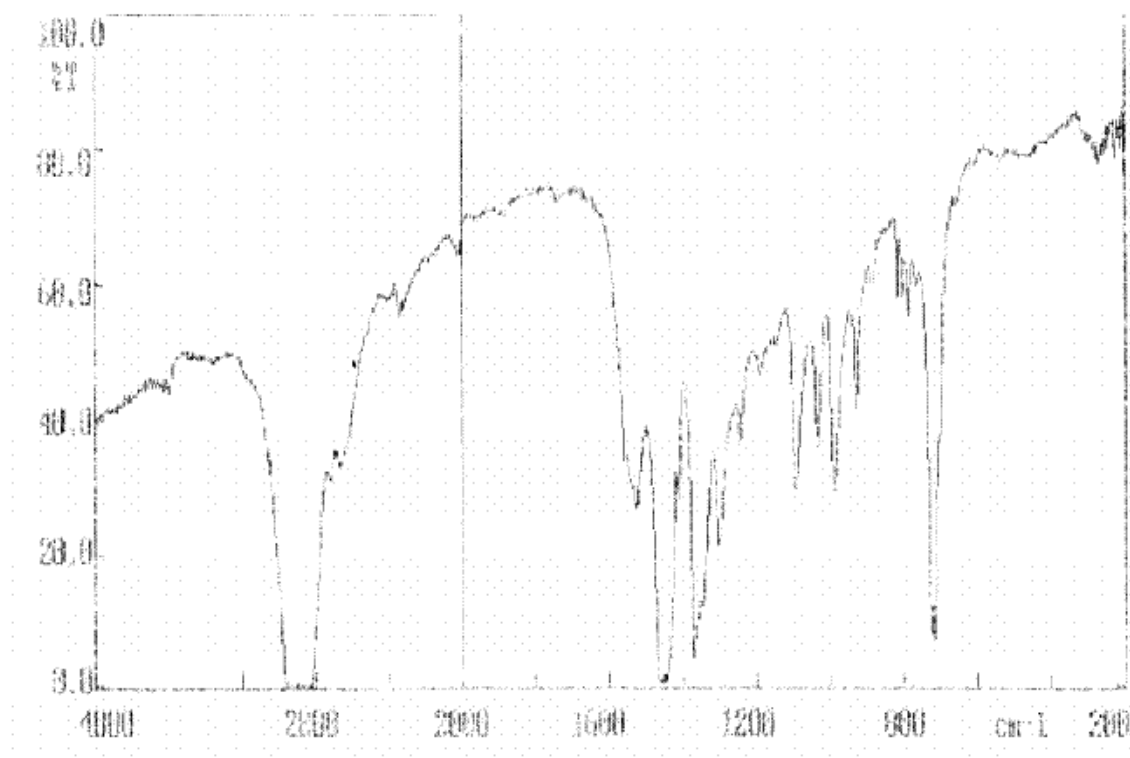
Punto de fusión: 175-177 °C

Análisis elemental (%):

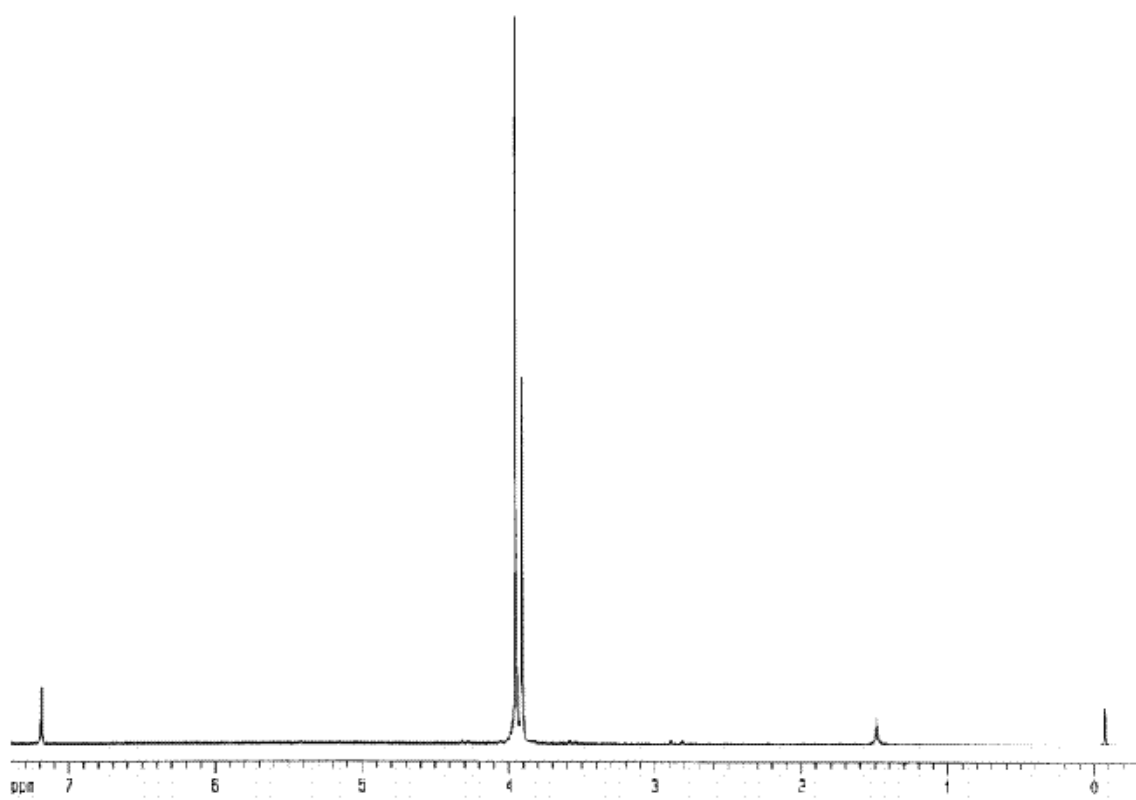
	C	H	N
Encontrado	28.54	2.28	7.31
Calculado para C ₉ H ₉ IN ₂ O ₇	28.14	2.36	7.29

RMN (δ):

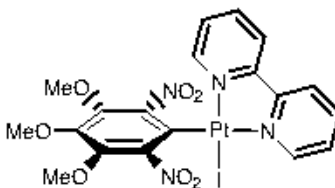
¹H (200 MHz, CDCl₃): 4.03 (s, 6 H, OMe), 3.99 (s, 3 H, OMe).



Espectro IR de **19**.



Espectro de RMN de ¹H de **19**.

[Pt(η^1 -Ar)I(bpy)] (20)**Síntesis:**

Se agita, en atmósfera de nitrógeno, una mezcla de [Pt(dba)₂] (99 mg, 0.15 mmol) y bpy (23 mg, 0.15 mmol) en tolueno seco y desoxigenado (10 ml). A los 10 min, se le adiciona **19** (57 mg, 0.15 mmol) y la mezcla se agita durante 4 h. Entonces, se evapora todo el disolvente y al residuo se le adiciona CH₂Cl₂ (10 ml), obteniéndose una suspensión que se filtra sobre Celita. El filtrado se concentra (1 ml), y al adicionarle Et₂O (15 ml) aparece un precipitado que se filtra, se lava con Et₂O y se seca al aire, dando lugar a **20** como un sólido amarillo.

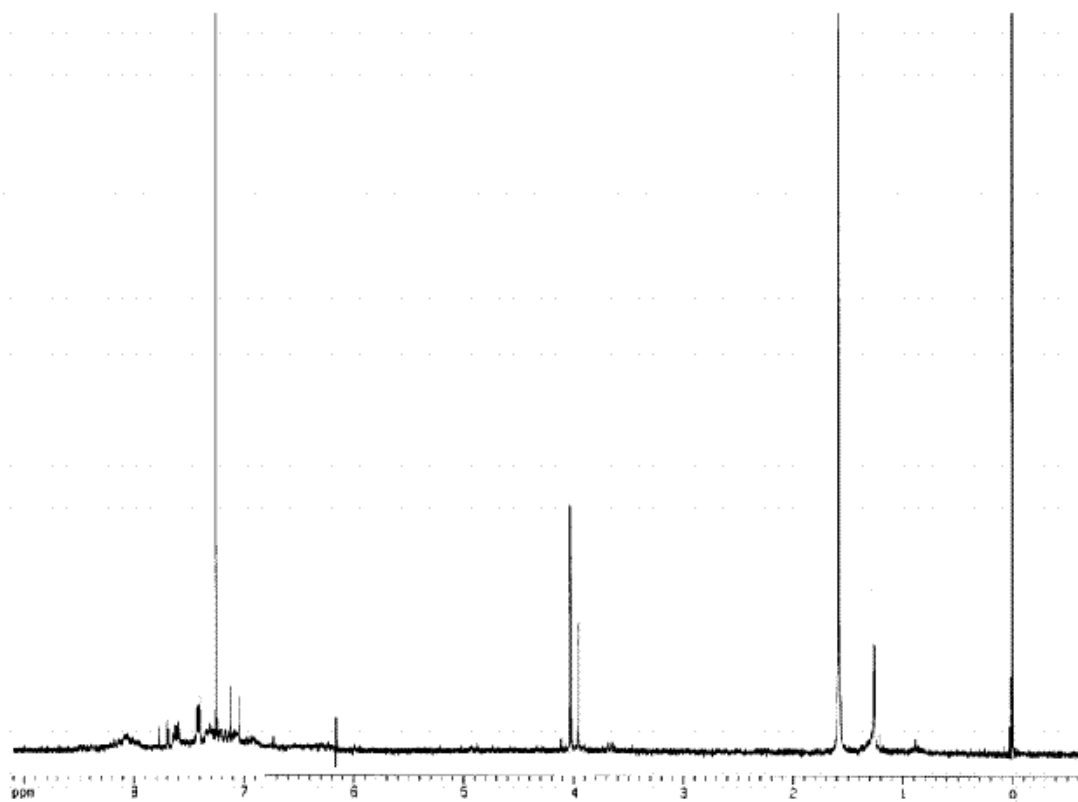
Rendimiento: 14 mg, 13%.

RMN (δ):

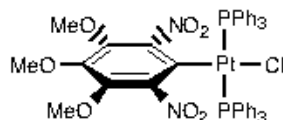
¹H (200 MHz, CDCl₃): 4.03 (s, 6 H, OMe), 3.96 (s, 3 H, OMe).

¹H (200 MHz, acetona-d₆): 3.99 (s, 6 H, OMe), 3.96 (s, 3 H, OMe).

Nota: Se asigna la estructura por la similitud con los espectros de RMN de ¹H de **29** en CDCl₃ y acetona-d₆.



Espectro de RMN de ^1H de 20.

***trans*-[Pt(*sc*-Ar)Cl(PPh₃)₂] (**21**)****Síntesis:**

Se adiciona PPh₃ (18 mg, 0.07 mmol) a una suspensión de **16** (50 mg, 0.03 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) obteniéndose una disolución amarilla que, al cabo de 19 horas, se concentra (1 ml) y se le adiciona Et₂O (10 ml). La suspensión resultante se filtra, y el sólido se lava con Et₂O y se seca a vacío, dando lugar a **21** de color amarillo pálido.

Rendimiento: 66 mg, 99%.

Punto de fusión: 284-286 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	53.01	4.24	2.63
Calculado para C ₄₅ H ₃₉ ClN ₂ O ₇ P ₂ Pt	53.39	3.88	2.77

IR (cm⁻¹): ν(PtCl), 302.

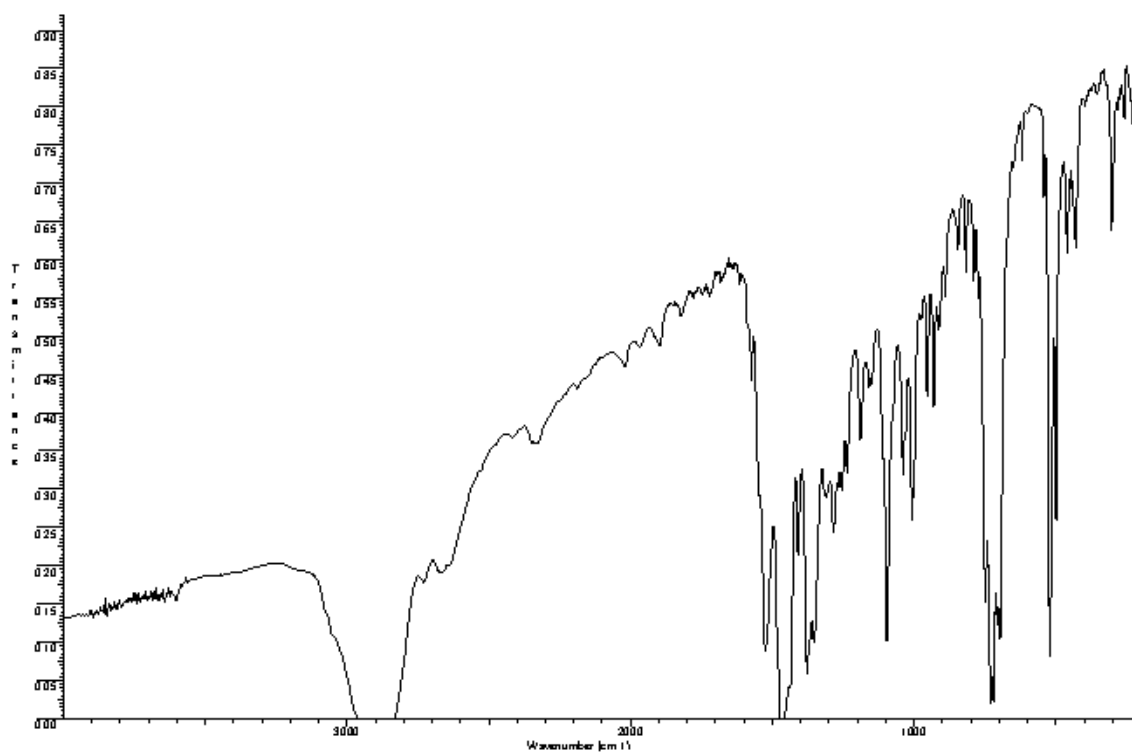
RMN (δ):

¹H (400 MHz, CDCl₃): 8.00-6.90 (m, 30 H, PPh₃), 3.64 (s, 3 H, OMe), 3.54 (s, 6 H, OMe).

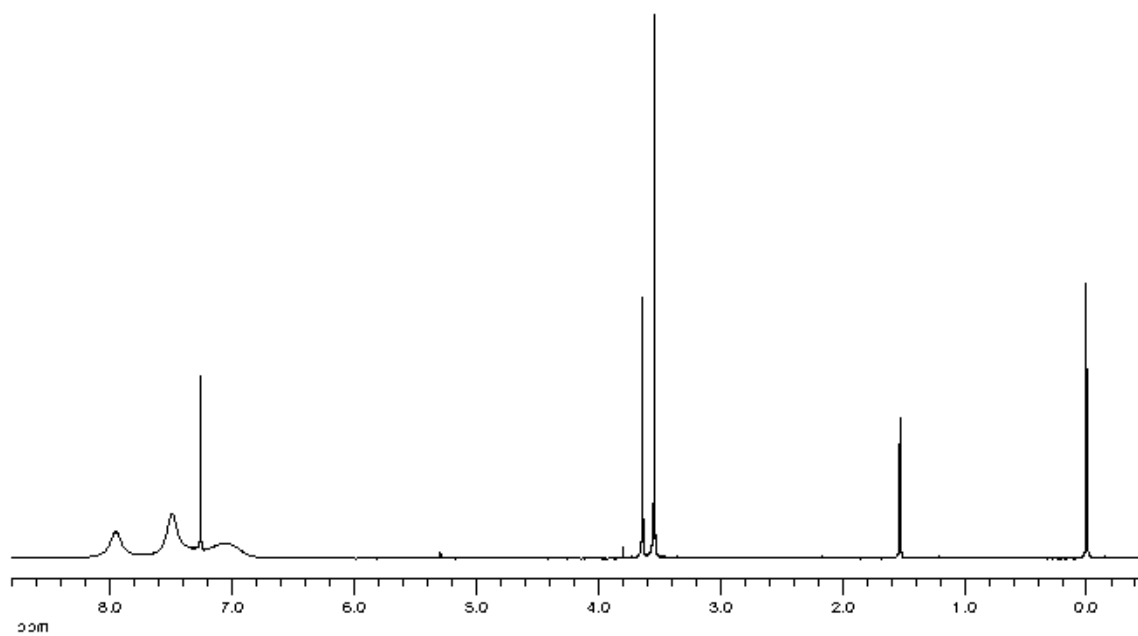
³¹P{¹H} (162.19 MHz, CDCl₃): 19.21 (s, PPh₃, ¹J_{PtP} = 2770 Hz).

¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃): 147.85 (C_q Ar, J_{PtC} = 63 Hz), 145.48 (C_q Ar), 142.20 (C_q Ar), 135.78 (br, *o*-C PPh₃), 133.22 (br, *i*-C PPh₃), 130.90 (br, *p*-C PPh₃), 128.18 (br, *m*-C PPh₃), 127.52 (t, *i*-C Ar, ²J_{PtP} = 9 Hz), 61.84 (*m*-OMe), 61.17 (*p*-OMe).

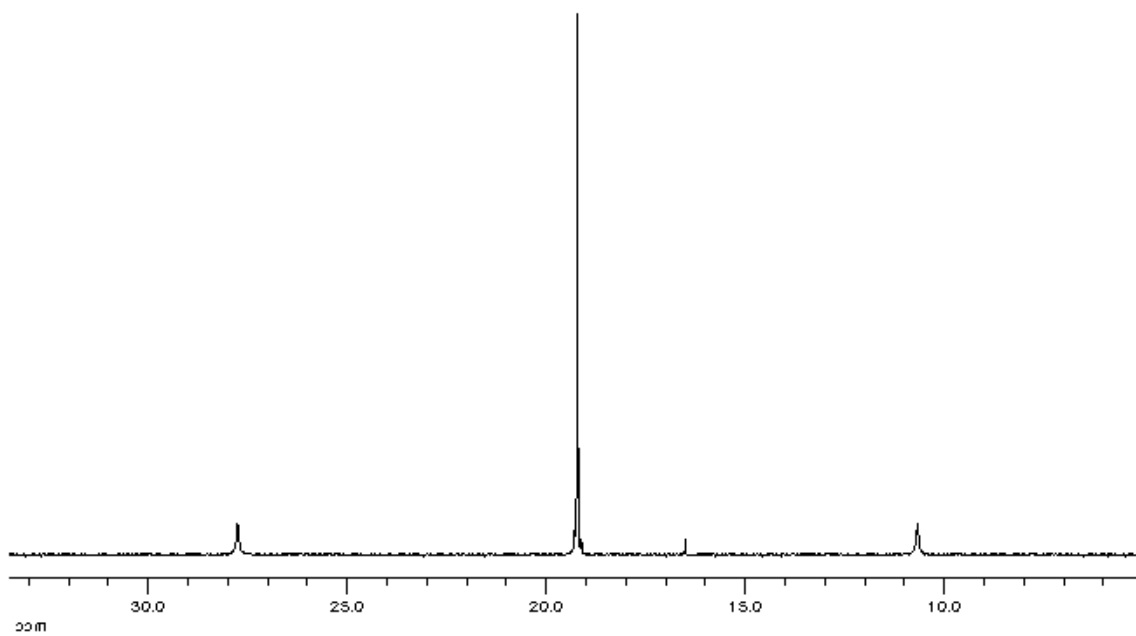
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **21**·Et₂O adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de Et₂O a través de una disolución de **21** en CDCl₃.



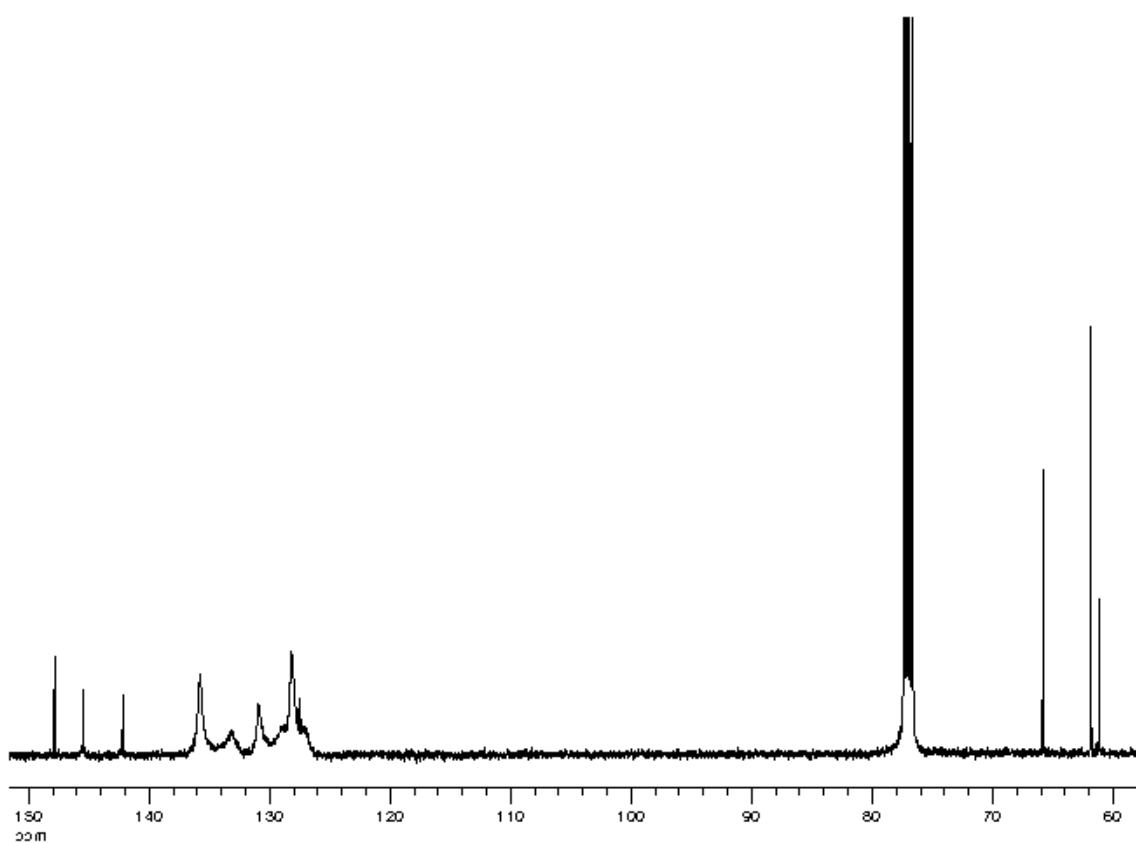
Espectro IR de **21**.



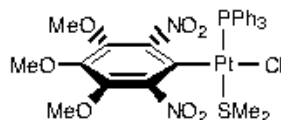
Espectro de RMN de ¹H de **21**.



Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) de 21.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 21.

SP-4-4-[Pt(κ^1 -Ar)Cl(PPh₃)(SMe₂)] (22)**Síntesis:**

Cuando a una suspensión de **16** (55 mg, 0.04 mmol) en CH₂Cl₂ (3 ml) se le adiciona SMe₂ (5.5 μ l, 0.08 mmol) se obtiene una disolución amarilla que se concentra (1 ml) y al adicionarle *n*-hexano (15 ml) precipita un sólido que se filtra, se lava con *n*-hexano y se seca al aire, dando lugar a **22** de color amarillo pálido.

Rendimiento: 53 mg, 89%.

Punto de fusión: 308 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

	C	H	N	S
Encontrado	42.82	3.55	3.43	3.76
Calculado para C ₂₉ H ₃₀ ClN ₂ O ₇ PPh ₃ S	42.89	3.72	3.45	3.95

IR (cm⁻¹): ν (PtCl), 310.

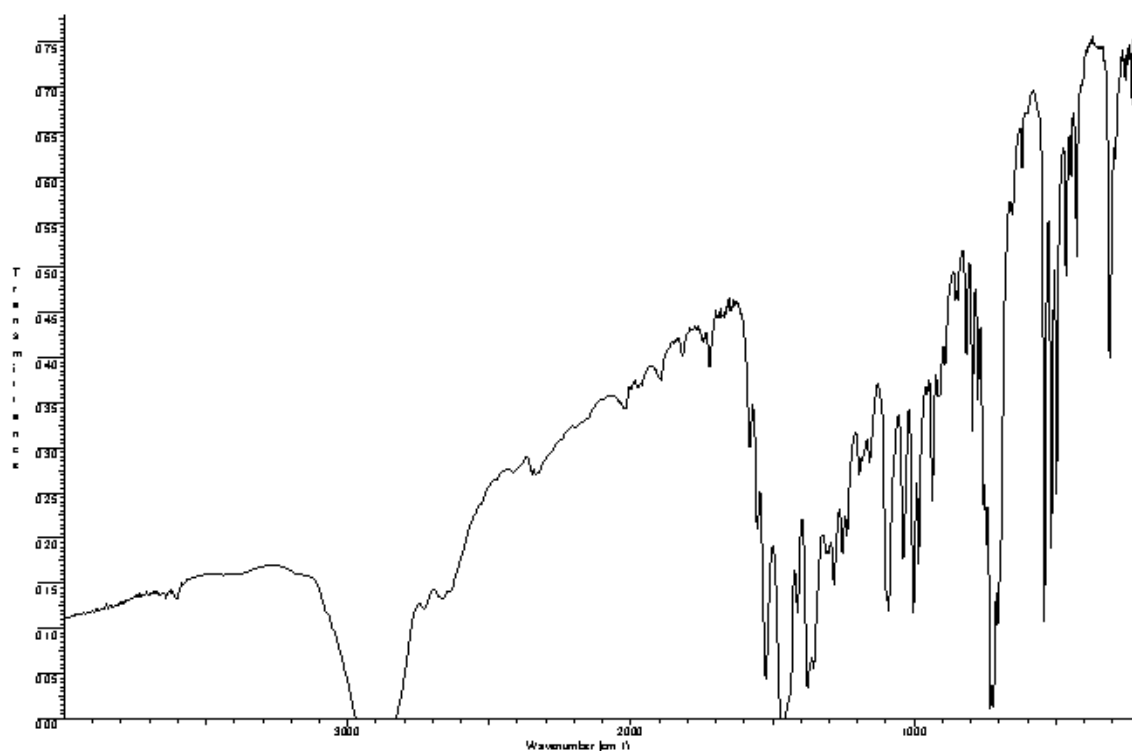
RMN (δ):

¹H (200 MHz, CDCl₃): 7.80-7.20 (m, 15 H, PPh₃), 3.76 (s, 3 H, OMe), 3.73 (s, 6 H, OMe), 2.50 (d, 6 H, Me, ⁴J_{PH} = 4 Hz, ³J_{PH} = 38 Hz).

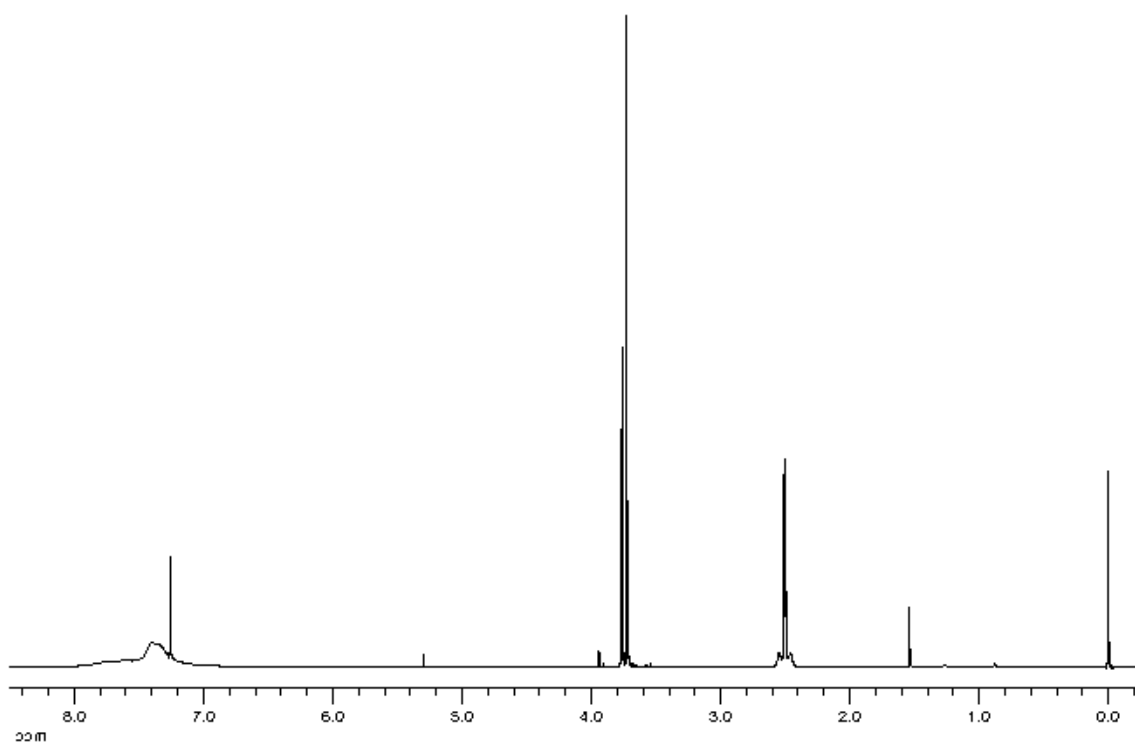
³¹P{¹H} (162.29 MHz, CDCl₃): 14.13 (s, PPh₃, ¹J_{PP} = 3634 Hz).

¹³C{¹H} (50.30 MHz, CDCl₃): 147.13 (C_q Ar), 146.43 (C_q Ar), 142.74 (C_q Ar), 135.33-134.15 (m, *o*-C PPh₃), 130.75 (d, *p*-C PPh₃, ⁴J_{PC} = 1.7 Hz), 128.72 (d, *i*-C PPh₃, ¹J_{PC} = 28 Hz), 127.93 (d, *m*-C PPh₃, ³J_{PH} = 11 Hz), 122.87 (d, *i*-C Ar, ²J_{PC} = 8 Hz), 62.02 (*m*-OMe), 61.10 (*p*-OMe), 21.25 (d, SMe, ³J_{PC} = 2 Hz).

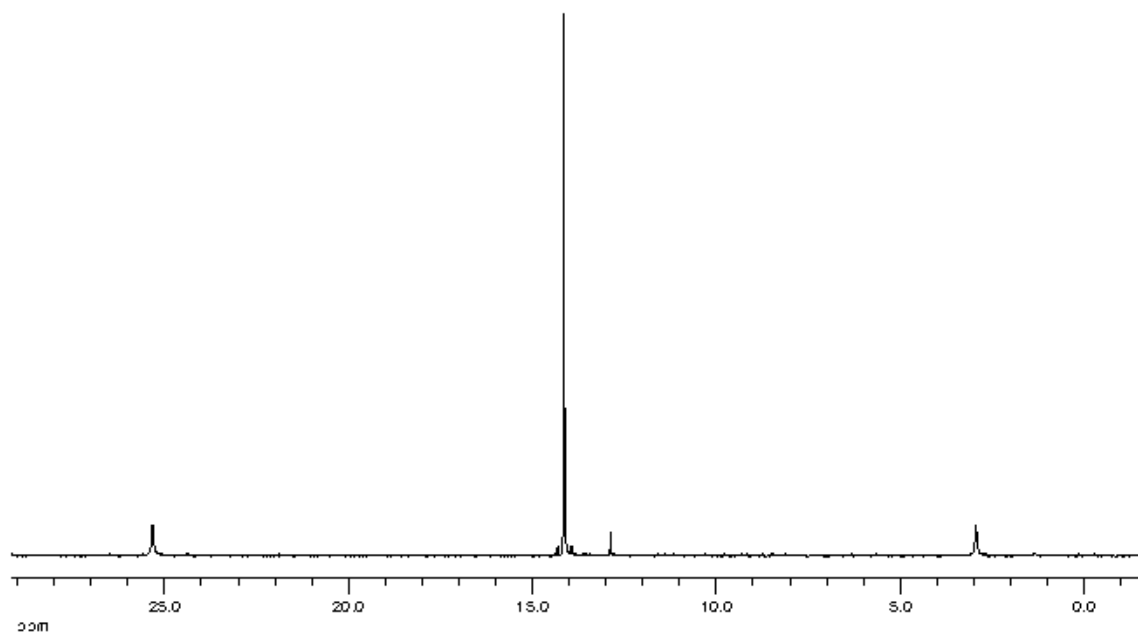
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **22** adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-pentano a través de una disolución de **22** en CDCl₃.



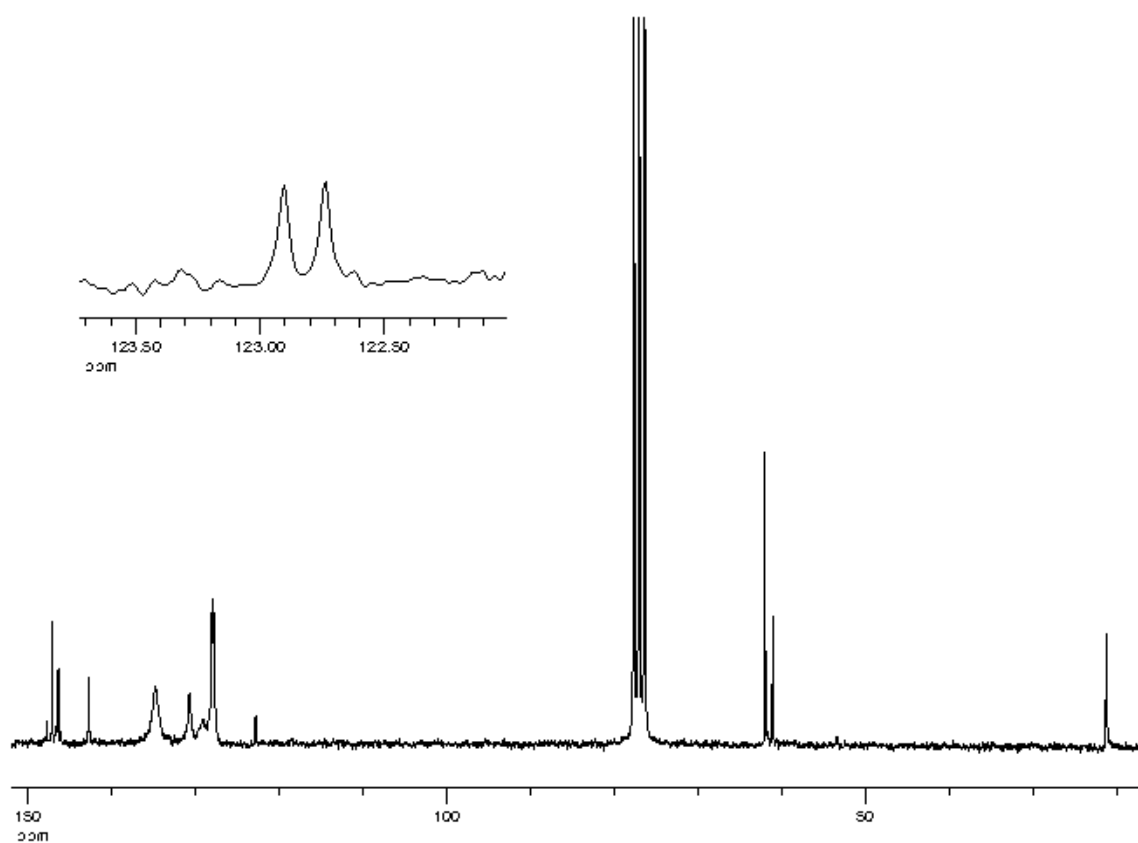
Espectro IR de **22**.



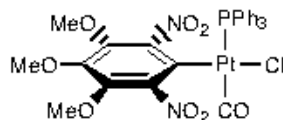
Espectro de RMN de ¹H de **22**.



Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) de **22**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **22**.

SP-4-4-[Pt(η^1 -Ar)Cl(CO)(PPh₃)] (23)**Síntesis:**

Se pasa una corriente de monóxido de carbono a través de una disolución de **16** (52 mg, 0.04 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) durante 7 min. Por adición de *n*-hexano (10 ml) se forma una suspensión que se filtra y el sólido, se lava con *n*-hexano y se seca al aire, obteniéndose el complejo **23**, de color amarillo pálido.

Rendimiento: 45 mg, 83%.

Punto de fusión: 315 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	42.93	3.10	3.77
Calculado para C ₂₈ H ₂₄ ClN ₂ O ₈ PPt	43.23	3.11	3.60

IR (cm⁻¹): ν(CO), 2134; ν(PtCl), 328.

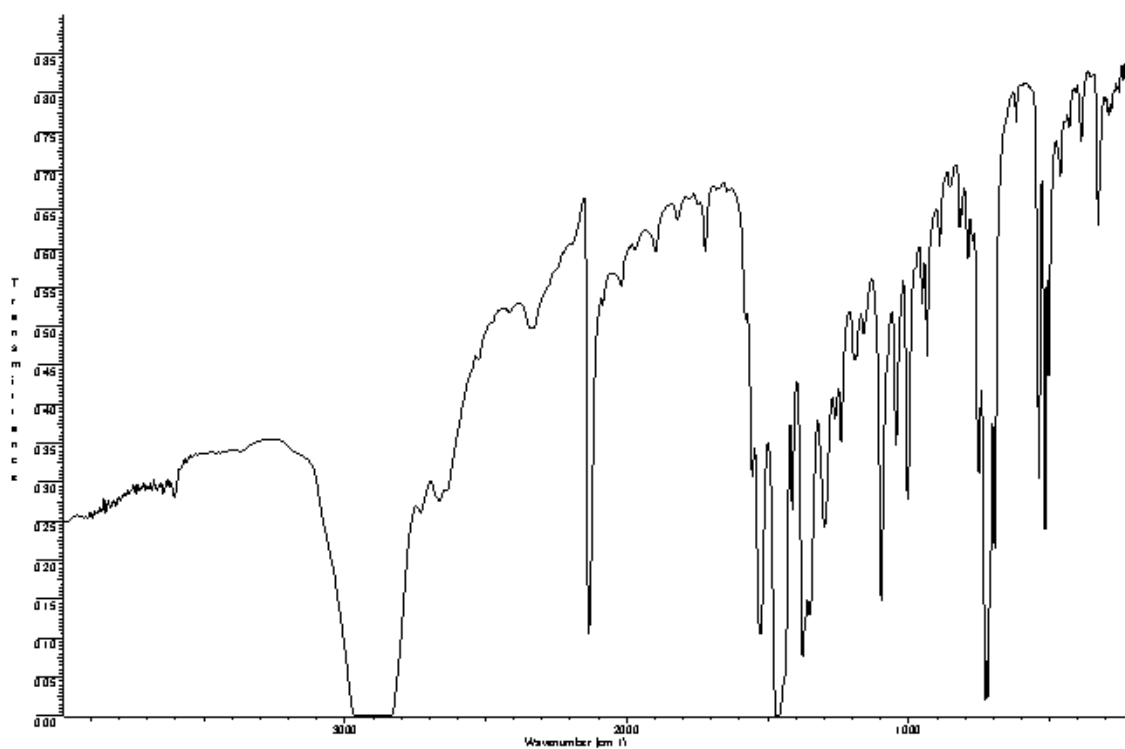
RMN (δ):

¹H (400 MHz, CDCl₃): 7.68-7.31 (m, 15 H, PPh₃), 3.80 (s, 3 H, OMe), 3.78 (s, 6 H, OMe).

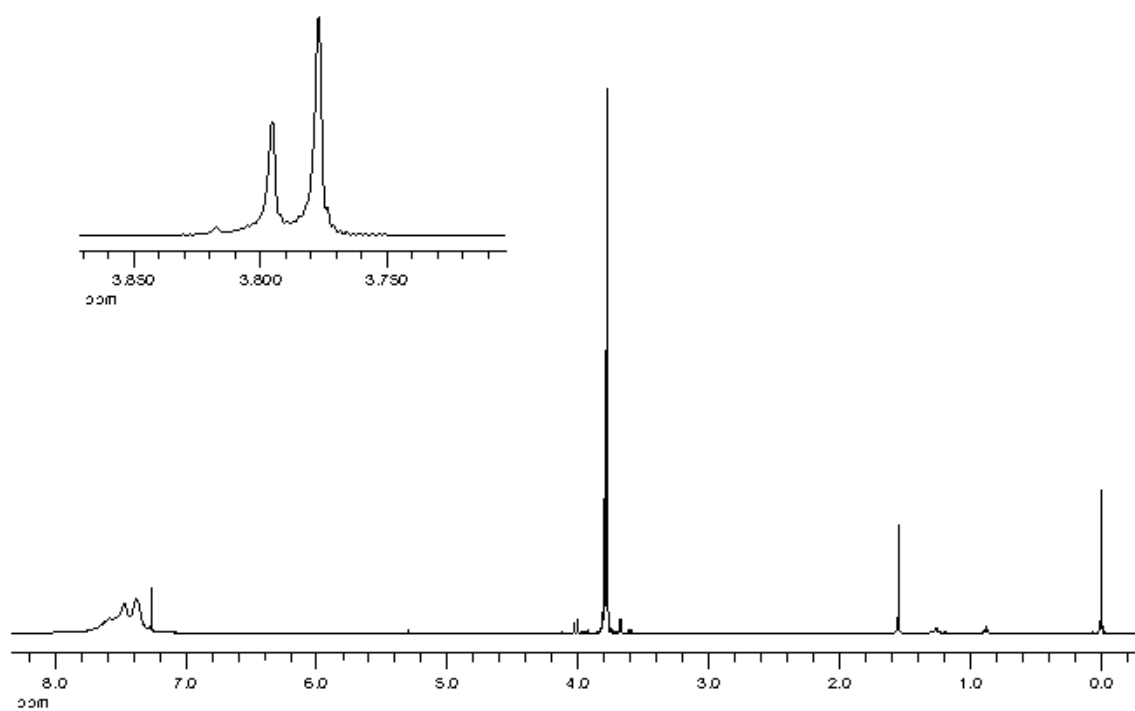
³¹P{¹H} (162.19 MHz, CDCl₃): 15.19 (s, PPh₃, ¹J_{PtP} = 3270 Hz).

¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃): 168.55 (d, CO, ²J_{PC} = 158 Hz), 148.10 (C_q Ar), 146.40 (C_q Ar), 144.04 (C_q Ar), 134.91 (m, *o*-C PPh₃), 131.49 (br, *p*-C PPh₃), 129.01 (d, J_{PC} = 11 Hz), 128.36 (d, *m*-C PPh₃, ³J_{PC} = 9 Hz), 126.22 (d, *i*-C PPh₃, ¹J_{PC} = 66 Hz), 114.50 (d, *i*-C Ar, ²J_{PC} = 9 Hz), 62.10 (*m*-OMe), 61.18 (*p*-OMe).

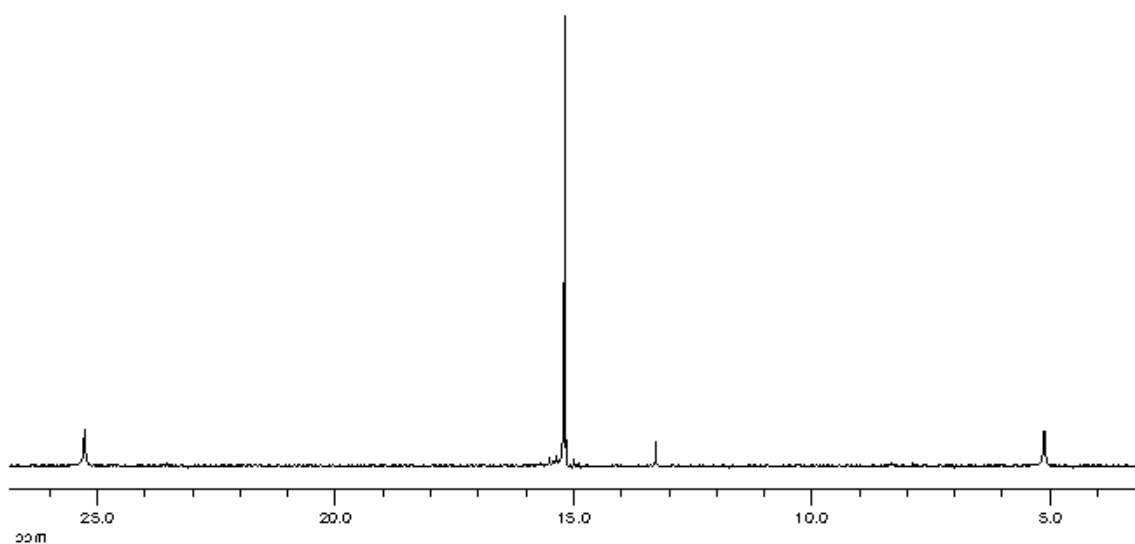
Nota: el espectro de RMN de ¹³C{¹H} se realizó en atmósfera de CO.



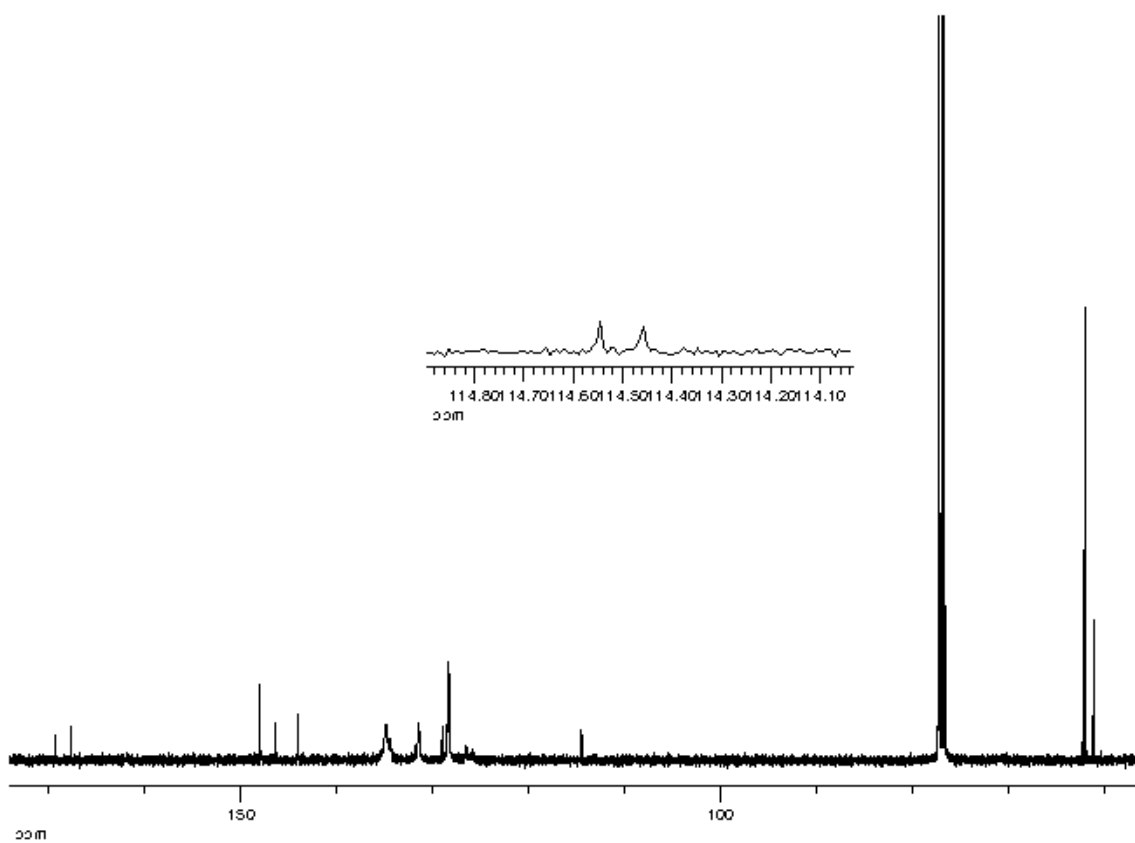
Espectro IR de **23**.



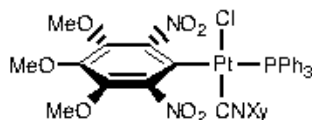
Espectro de RMN de ¹H de **23**.



Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) de **23**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **23**.

SP-4-3-[Pt(κ^1 -Ar)Cl(CNXy)(PPh₃)] (24)**Síntesis:**

A una suspensión de **16** (50 mg, 0.03 mmol) en CH₂Cl₂ (3 ml), se le adiciona XyNC (9 mg, 0.07 mmol) y la disolución resultante se concentra hasta sequedad. El residuo se disuelve en acetona (10 ml) y se calienta a reflujo durante 4 horas y media. Después, se concentra (1 ml) y al adicionar Et₂O (10 ml) precipita un sólido que se filtra, se lava con Et₂O y se seca al aire, dando lugar a **24**, de color amarillo pálido.

Rendimiento: 31 mg, 67%.

Punto de fusión: 227-230 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	48.67	3.67	4.79
Calculado para C ₃₆ H ₃₃ ClN ₃ O ₇ PPh ₃	49.07	3.77	4.77

IR (cm⁻¹): ν(C≡N), 2188; ν(PtCl), 334.

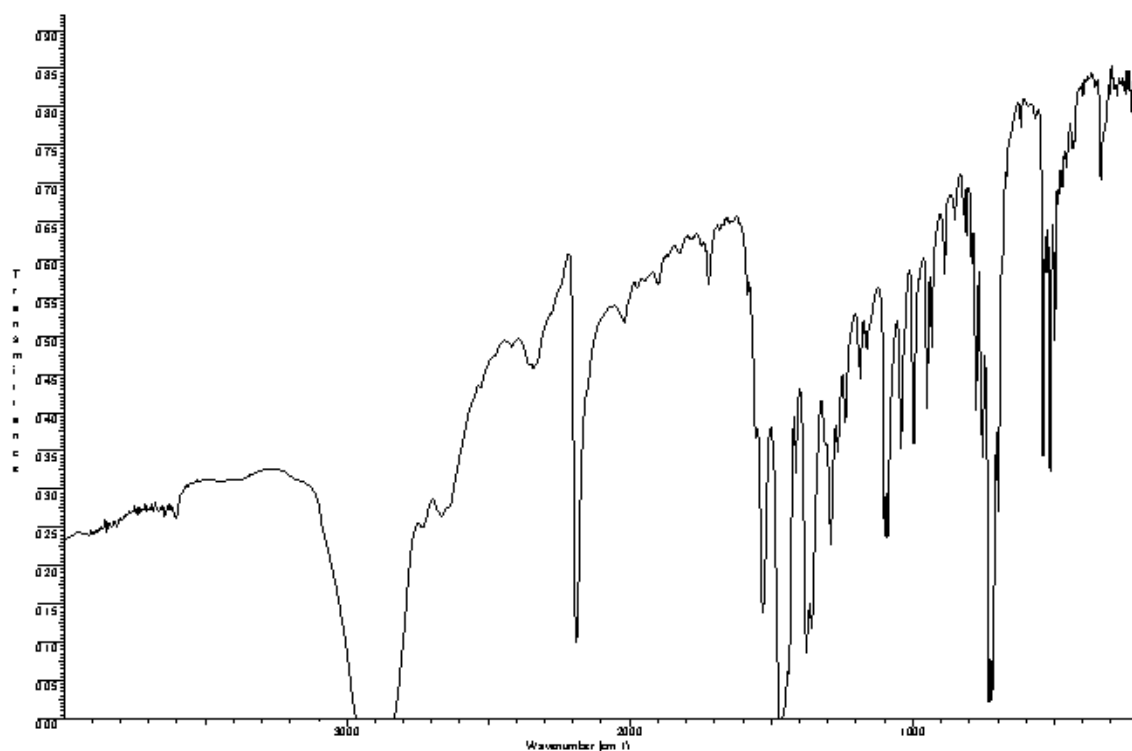
RMN (δ):

¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.69-7.62 (m, 6 H, PPh₃), 7.40-7.37 (s, 9 H, PPh₃), 7.12-7.06 (m, 1 H, *p*-H Xy), 6.93-6.90 (m, 2 H, *m*-H Xy), 4.00 (s, 6 H, OMe), 3.89 (s, 3 H, OMe), 1.95 (s, 6 H, Me).

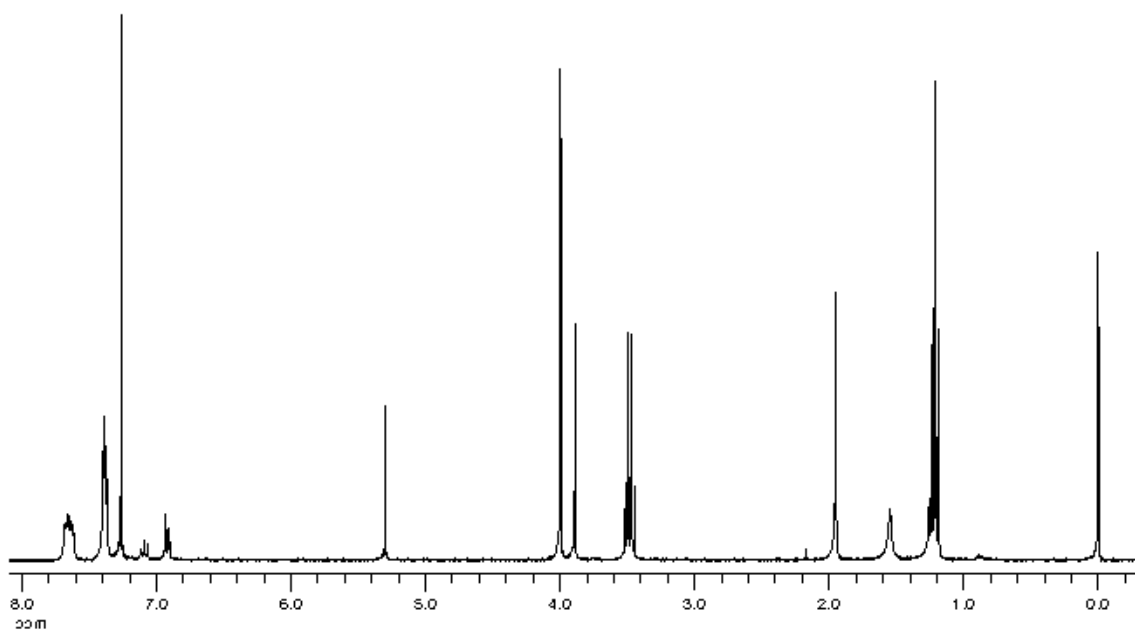
³¹P{¹H} (121.50 MHz, CDCl₃): 16.01 (s, PPh₃, ¹J_{PtP} = 2092 Hz).

¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 147.81 (d, *m*-C Ar, ⁴J_{PtC} = 7.2 Hz, ³J_{PtC} = 44 Hz), 146.83 (d, *o*-C Ar, ³J_{PtC} = 3.3 Hz, ²J_{PtC} = 18 Hz), 143.62 (d, *p*-C Ar, ⁵J_{PtC} = 1.1 Hz), 135.25 (*o*-C Xy), 134.59 (d, *o*-C PPh₃, ²J_{PtC} = 11 Hz, ³J_{PtC} = 13 Hz), 133.43 (d, *i*-C Ar, J_{PtC} = 122 Hz), 131.07 (*p*-C PPh₃, ⁴J_{PtC} = 2.2), 129.12 (*p*-C Xy), 129.15 (d, *i*-C PPh₃, J_{PtC} = 55 Hz, J_{PtC} = 20 Hz), 128.55 (d, *m*-C PPh₃, ³J_{PtC} = 11 Hz), 127.60 (*m*-C Xy), 126.46 (br, *i*-C Xy, ³J_{PtC} = 27 Hz), 62.27 (*m*-OMe), 61.03 (*p*-OMe), 17.90 (Me Xy).

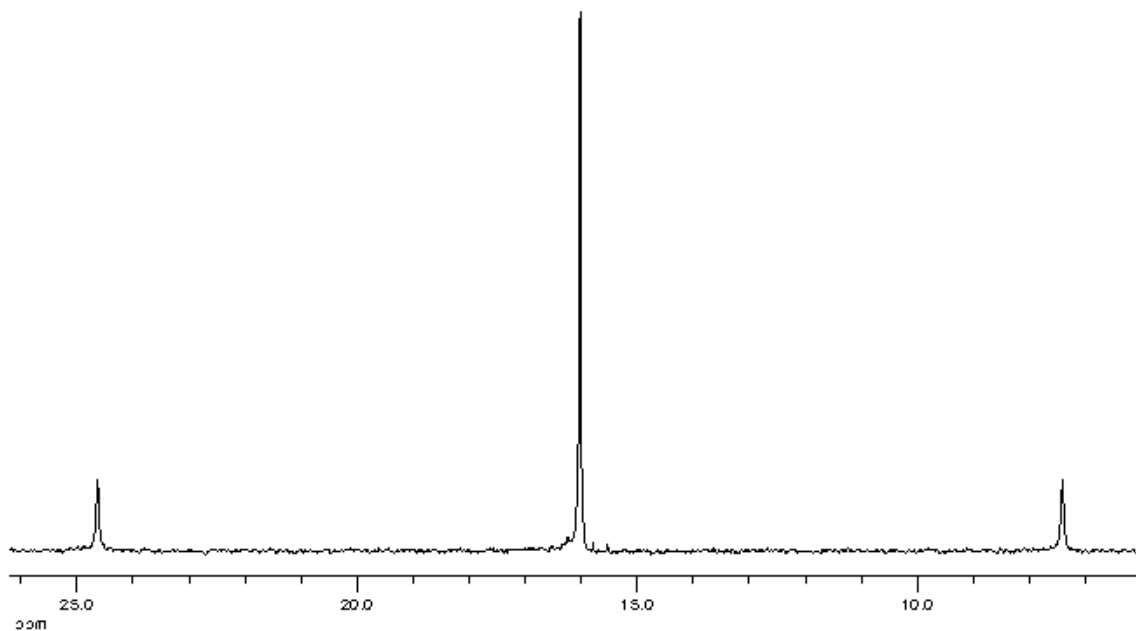
Rayos X: Se obtuvieron unos cristales de **24** por difusión lenta de Et₂O a través de una disolución de **24** en CDCl₃, que aparentemente adecuados para su estudio cristalográfico mediante difracción de rayos X.



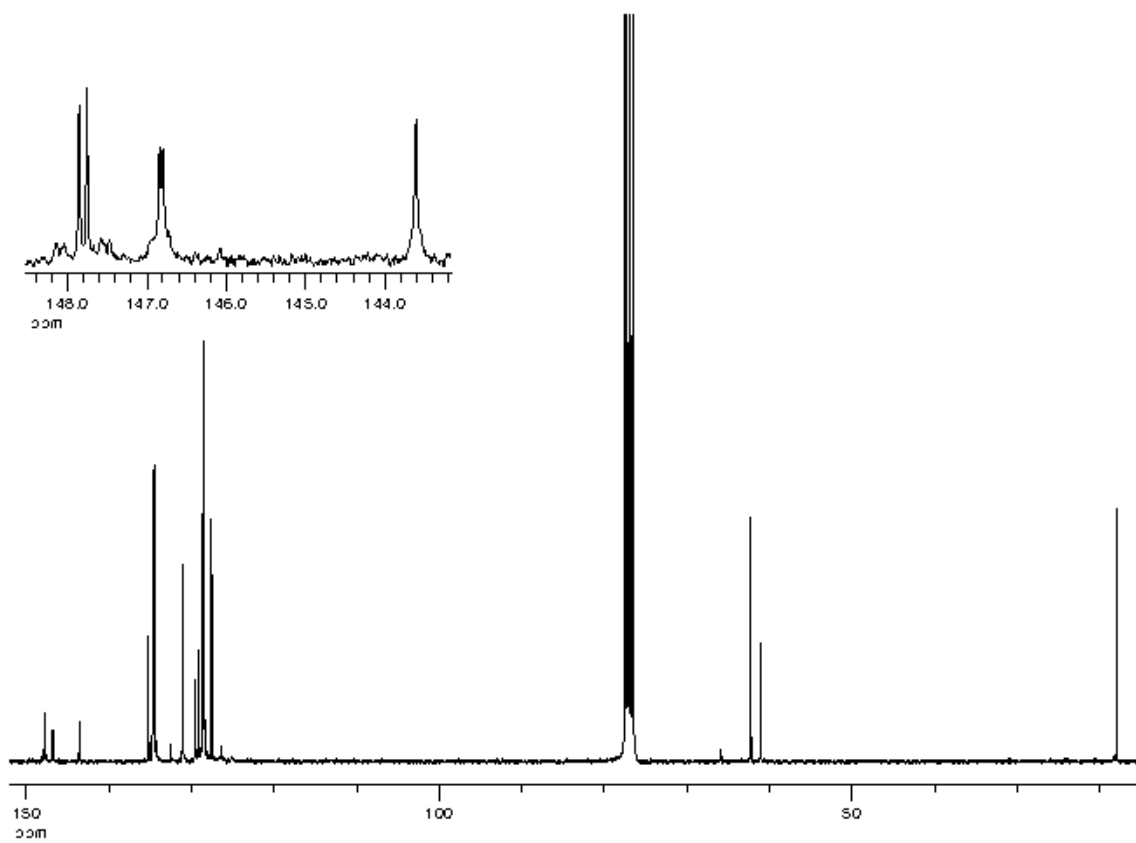
Espectro IR de **24**.



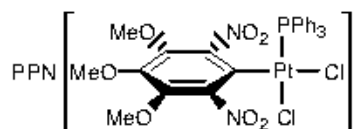
Espectro de RMN de ¹H de **24**.



Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) de **24**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **24**.

cis-PPN[Pt(κ^1 -Ar)Cl₂(PPh₃)] (25)**Síntesis:**

Se adiciona (PPN)Cl (41 mg, 0.07 mmol) a una suspensión de **16** (53 mg, 0.04 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) y se agita durante 24 horas. La disolución resultante se concentra (1 ml) y la adición de Et₂O (10 ml) da lugar a una suspensión que se filtra, el sólido se lava con Et₂O y se seca a vacío para obtener el producto **25**, de color amarillo pálido.

Rendimiento: 88 mg, 95%.

Punto de fusión: 247-249 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	57.04	4.08	3.10
Calculado para C ₆₃ H ₅₄ Cl ₂ N ₃ O ₇ P ₃ Pt	57.15	4.11	3.17

Λ_M (acetona, 5×10^{-4} M): $85 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

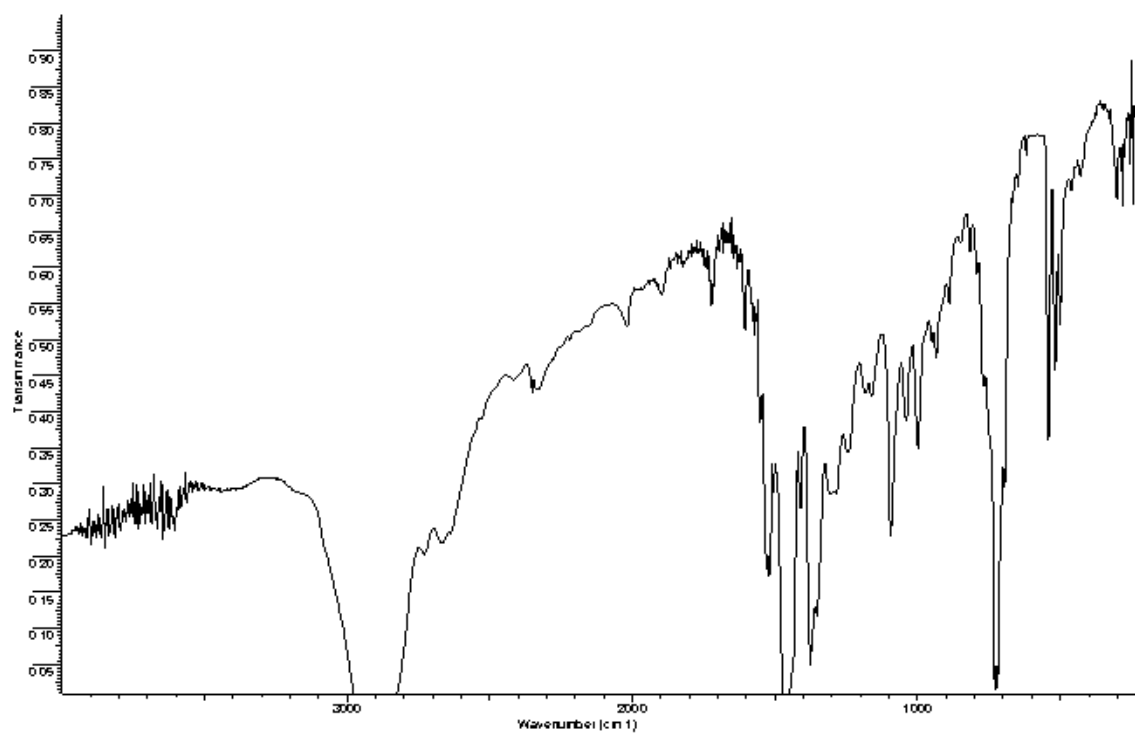
IR (cm⁻¹): $\nu(\text{PtCl})$, 305, 281.

RMN (δ):

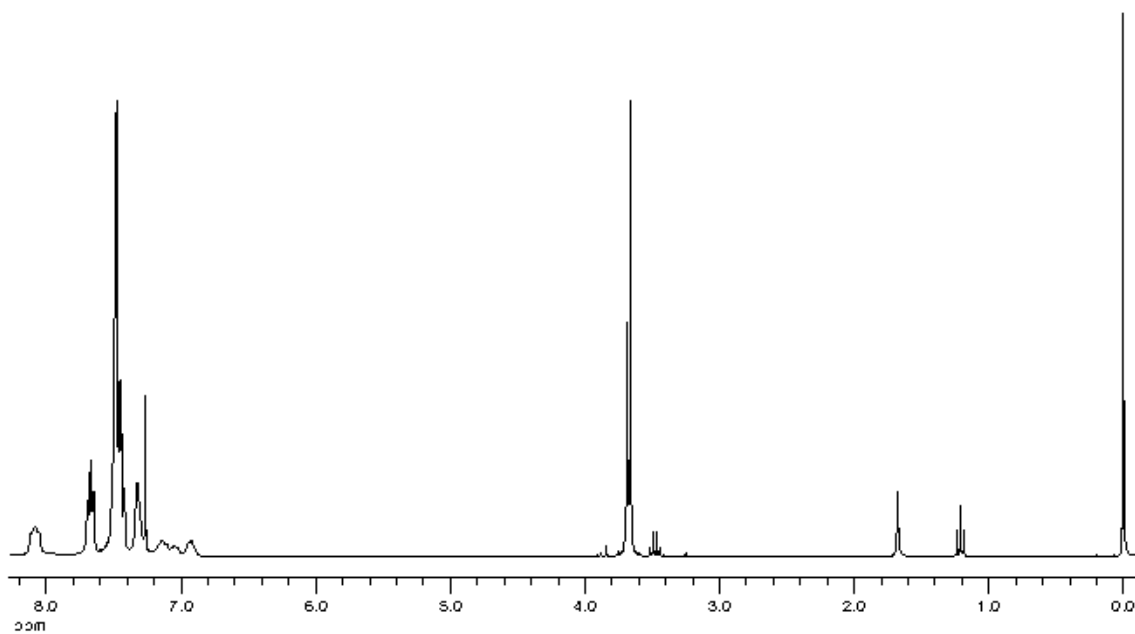
¹H (400.91 MHz, CDCl₃): 8.11-8.93 (m, 45 H, Ph), 3.69 (s, 3 H, OMe), 3.66 (s, 6 H, OMe).

³¹P{¹H} (162.29 MHz, CDCl₃): 21.25 (s, PPN), 9.15 (s, PPh₃, ¹J_{PtP} = 4283 Hz).

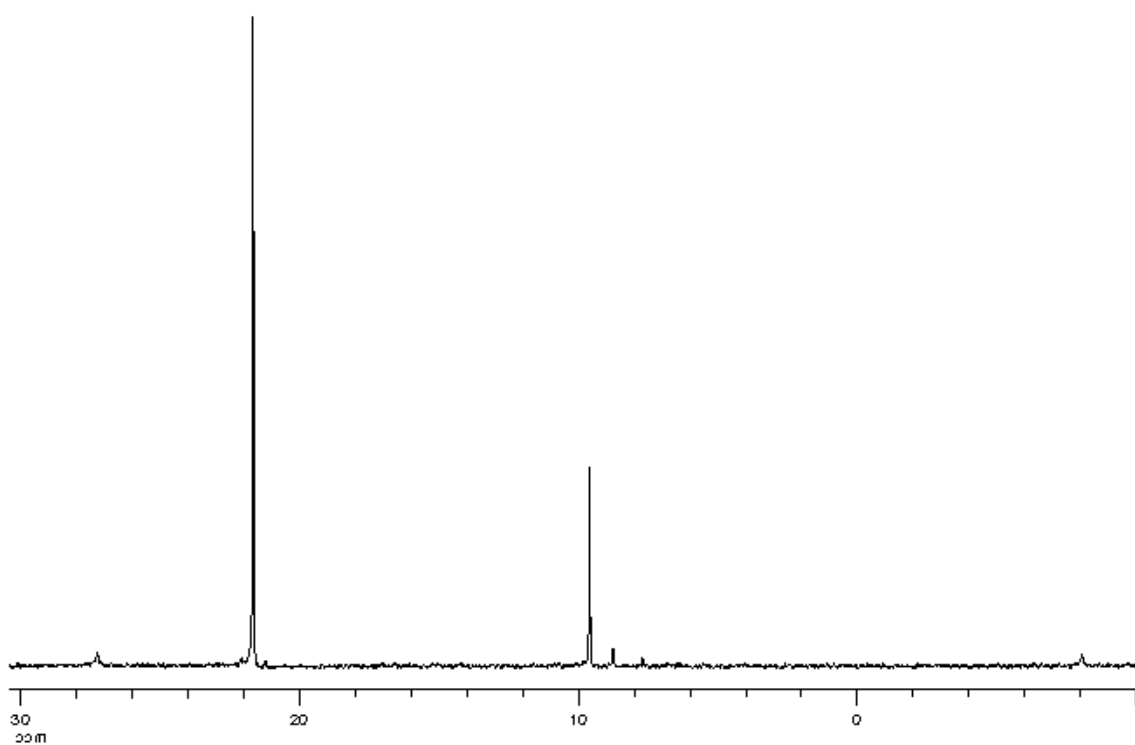
¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 147.07 (*o*-C Ar), 146.19 (*m*-C Ar), 141.17 (*p*-C Ar), 136.08 (d, *o*-C PPh₃, ²J_{PC} = 11 Hz), 133.96-133.92 (m, *p*-C PPN), 132.13-131.90 (m, *m*-C PPN), 129.90 (br, *p*-C PPh₃), 129.75-129.50 (m, *o*-C PPN), 127.36 (d, *m*-C PPh₃, ³J_{PC} = 11 Hz), 126.85 (dd, *i*-C PPN, ¹J_{PC} = 108 Hz, ³J_{PC} = 2 Hz), 125.17 (d, *i*-C Ar, ²J_{PC} = 7 Hz), 61.77 (*m*-OMe), 60.94 (*p*-OMe).



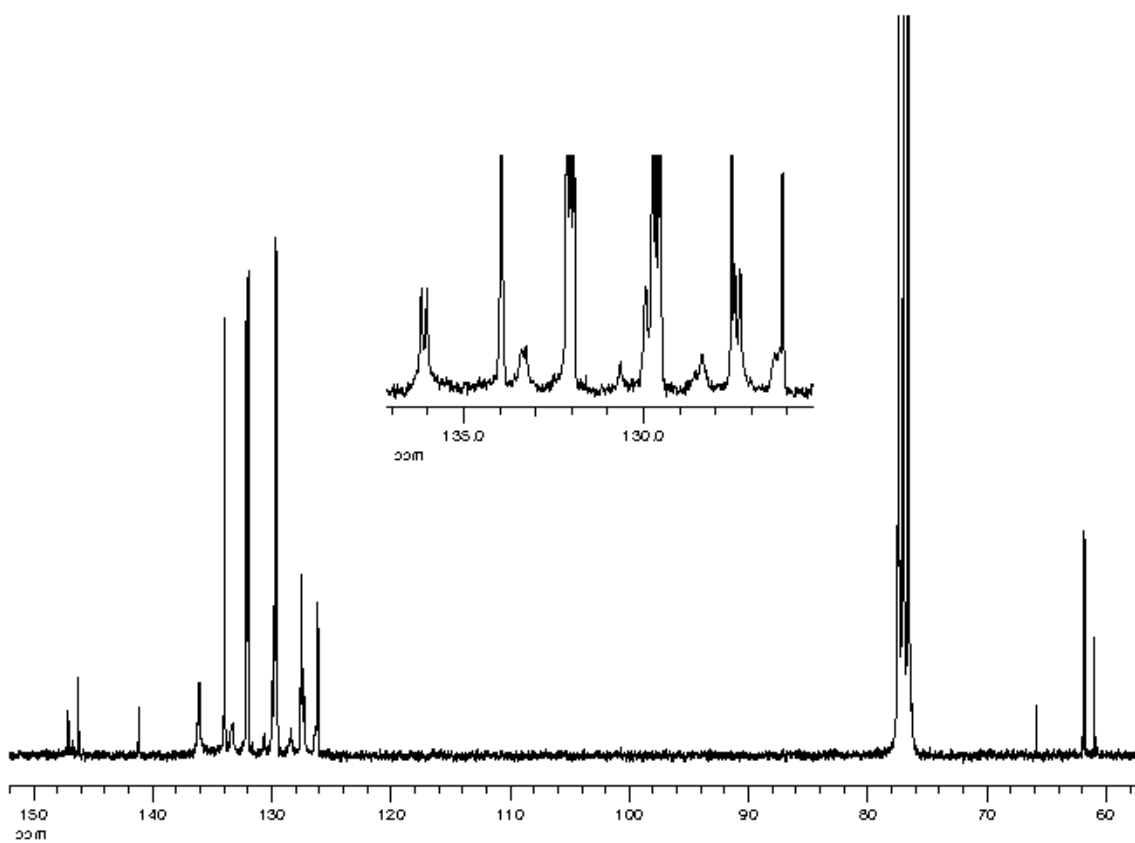
Espectro IR de 25.



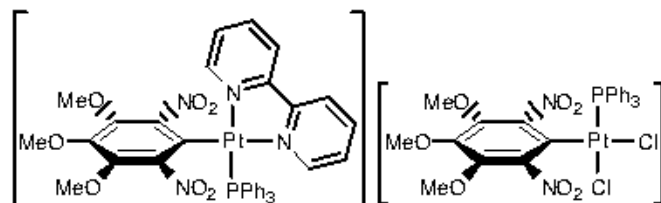
Espectro de RMN de ¹H de 25.



Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) de **25**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **25**.

[Pt(κ^1 -Ar)(bpy)(PPh₃)]*cis*-[Pt(κ^1 -Ar)Cl₂(PPh₃)] (26)**Síntesis:**

A una suspensión de **16** (61 mg, 0.04 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml), se le adiciona bpy (6 mg, 0.04 mmol) y se agita durante 24 horas. La disolución resultante se concentra (1 ml) y cuando se le adiciona Et₂O (10 ml) precipita un sólido que se filtra, se lava con Et₂O y se seca al aire, obteniéndose el complejo **26**, de color amarillo pálido.

Rendimiento: 59 mg, 89%.

Punto de fusión: 195-197 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	46.01	3.46	4.89
Calculado para C ₆₄ H ₅₆ Cl ₂ N ₆ O ₁₄ P ₂ Pt ₂	46.41	3.41	5.07

Λ_M (acetona, 4.9×10^{-4} M): $79 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

IR (cm⁻¹): $\nu(\text{PtCl})$, 303, 281.

RMN (δ):

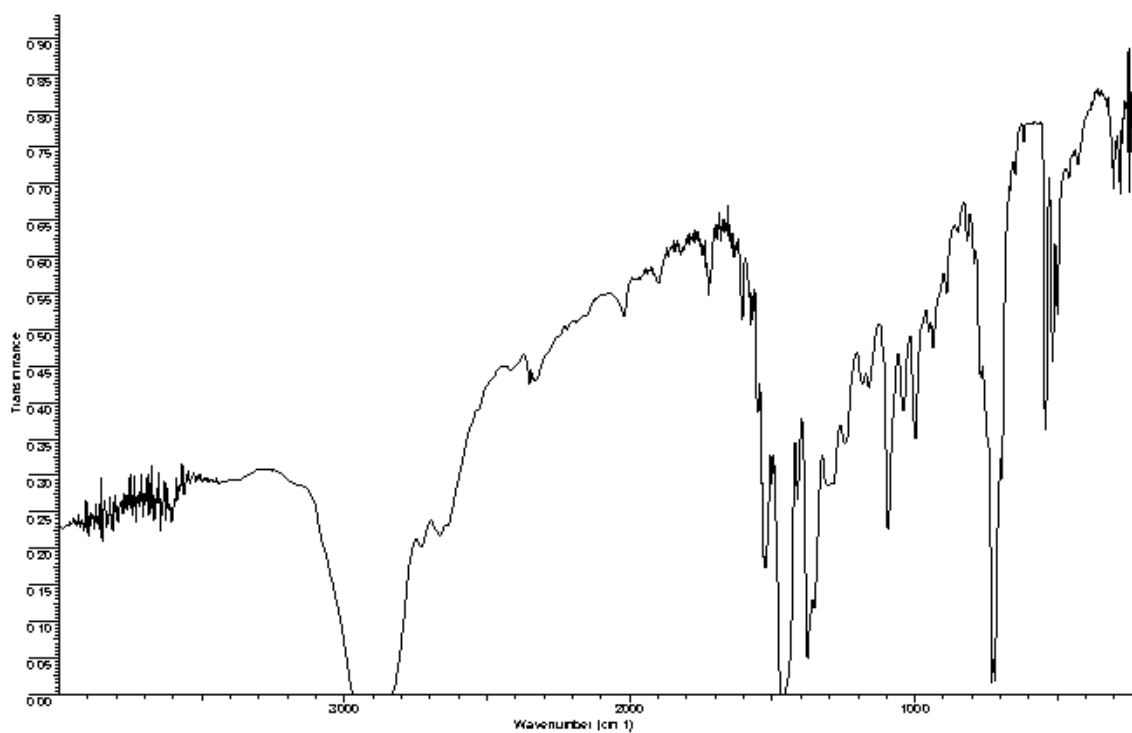
¹H (400 MHz, CDCl₃): 9.42 (d, 1 H, bpy, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz), 9.36 (d, 1 H, bpy, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz), 8.55-8.48 (m, 2 H, bpy), 8.03-7.92 (m, 9 H, PPh₃ + bpy), 7.66-7.54 (m, 9 H, PPh₃ + bpy), 7.38-7.28 (m, 7 H, PPh₃), 7.13-6.91 (m, 9 H, PPh₃ + bpy), 3.83 (s, 3 H, OMe), 3.79 (s, 6 H, OMe), 3.71 (s, 3 H, OMe), 3.69 (s, 6 H, OMe).

³¹P{¹H} (162.29 MHz, CDCl₃): 11.51 (s, PPh₃ catión, $^1J_{\text{PtP}} = 3750$ Hz), 8.64 (s, PPh₃ anión, $^1J_{\text{PtP}} = 4292$ Hz)

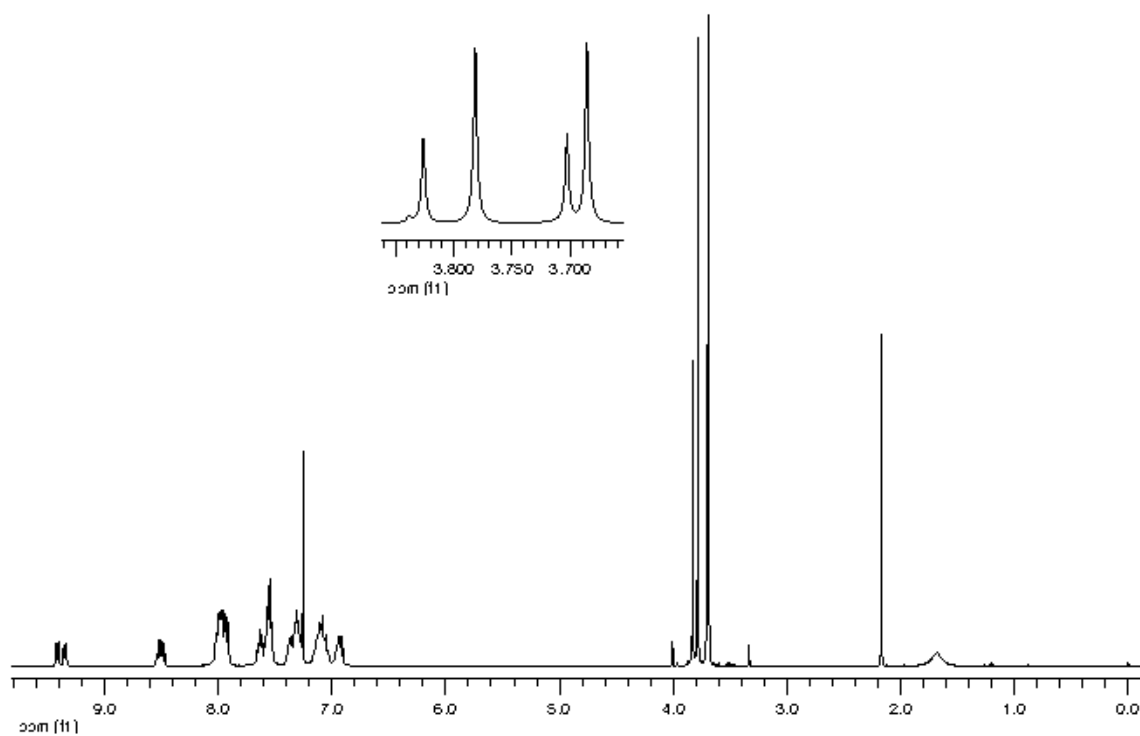
¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃): 156.85 (d, C_q bpy, $^3J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz), 156.10 (d, C_q bpy, $^3J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz), 150.32 (d, CH bpy, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz), 149.55 (CH bpy), 147.97 (*m*-C Ar catión), 146.92 (*o*-C Ar anión), 146.45 (*m*-C Ar anión), 146.14 (*o*-C Ar catión), 144.01 (*p*-C Ar catión), 143.35 (CH bpy), 143.24 (CH bpy), 141.47 (*p*-C Ar anión), 135.85-135.61 (m, *o*-C PPh₃ catión + anión), 133.10 (br, *p*-C PPh₃ catión), 130.31 (br, *p*-C PPh₃ anión), 129.57 (d, *m*-C PPh₃ catión, $^3J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz), 127.81 (CH bpy), 127.58 (d, *m*-C PPh₃ anión, $^3J_{\text{PC}} = 10$ Hz), 127.56 (CH bpy), 127.04 (CH bpy), 126.86 (CH bpy), 126.08 (d, *i*-C PPh₃ catión, $^1J_{\text{PC}} = 61$ Hz), 124.11 (d, *i*-C Ar anión, $^2J_{\text{PC}} = 6$ Hz),

121.22 (d, *i*-C Ar catión, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz), 62.12 (*m*-OMe catión), 61.89 (*m*-OMe anión), 61.18 (*p*-OMe catión), 61.00 (*p*-OMe anión).

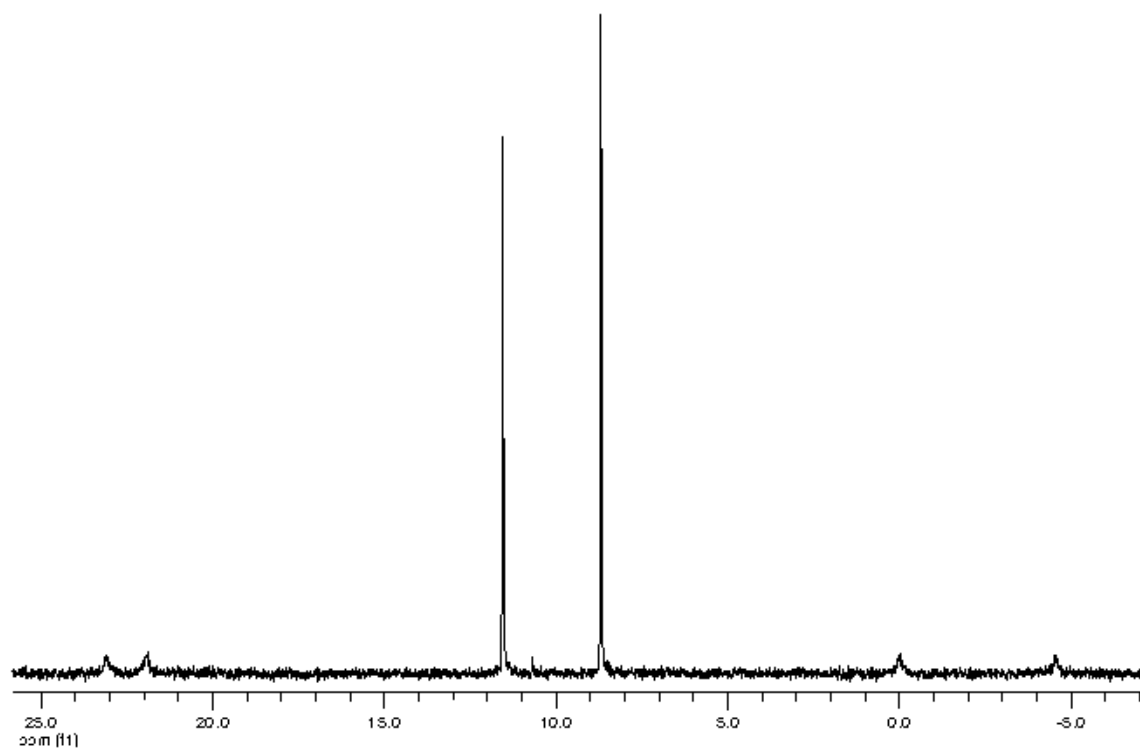
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **26**·2 CHCl₃ adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de Et₂O a través de una disolución de **26** en CDCl₃/CHCl₃.



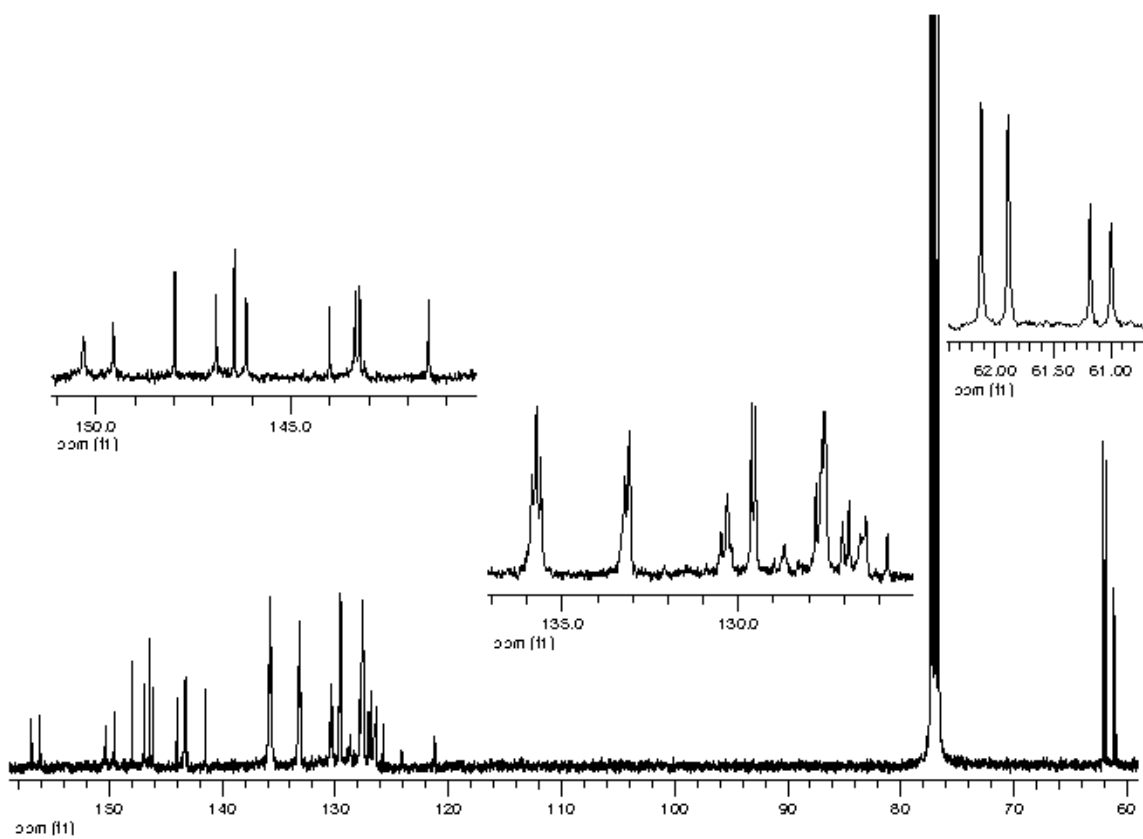
Espectro IR de **26**.



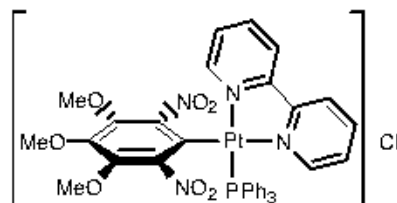
Espectro de RMN de ^1H de **26**.



Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) de **26**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **26**.

[Pt(κ^1 -Ar)(bpy)(PPh₃)]Cl (27)**Síntesis:**

A una suspensión de **16** (14 mg, 0.01 mmol) en CH₂Cl₂ (1 ml), se le adiciona bpy (6 mg, 0.04 mmol) y se agita durante 24 horas. Se evapora el disolvente hasta sequedad y al residuo se le adiciona Et₂O (10 ml), formándose una suspensión que se filtra, el sólido se lava con Et₂O y se seca al aire, para obtener el complejo **27** de color amarillo pálido.

Rendimiento: 15 mg, 92%.

Punto de fusión: 170 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	48.70	3.46	6.21
Calculado para C ₃₇ H ₃₂ ClN ₄ O ₇ PPh ₃	49.04	3.56	6.18

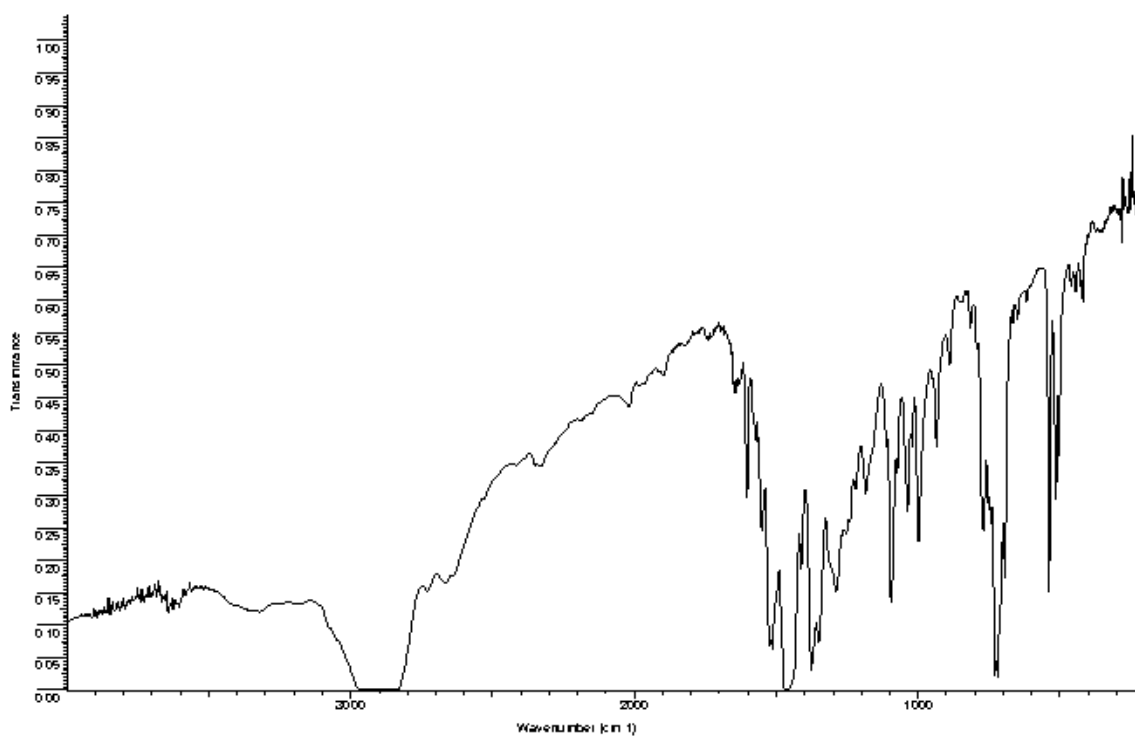
Λ_M (acetona, 4.9×10^{-4} M): $115 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

RMN (δ):

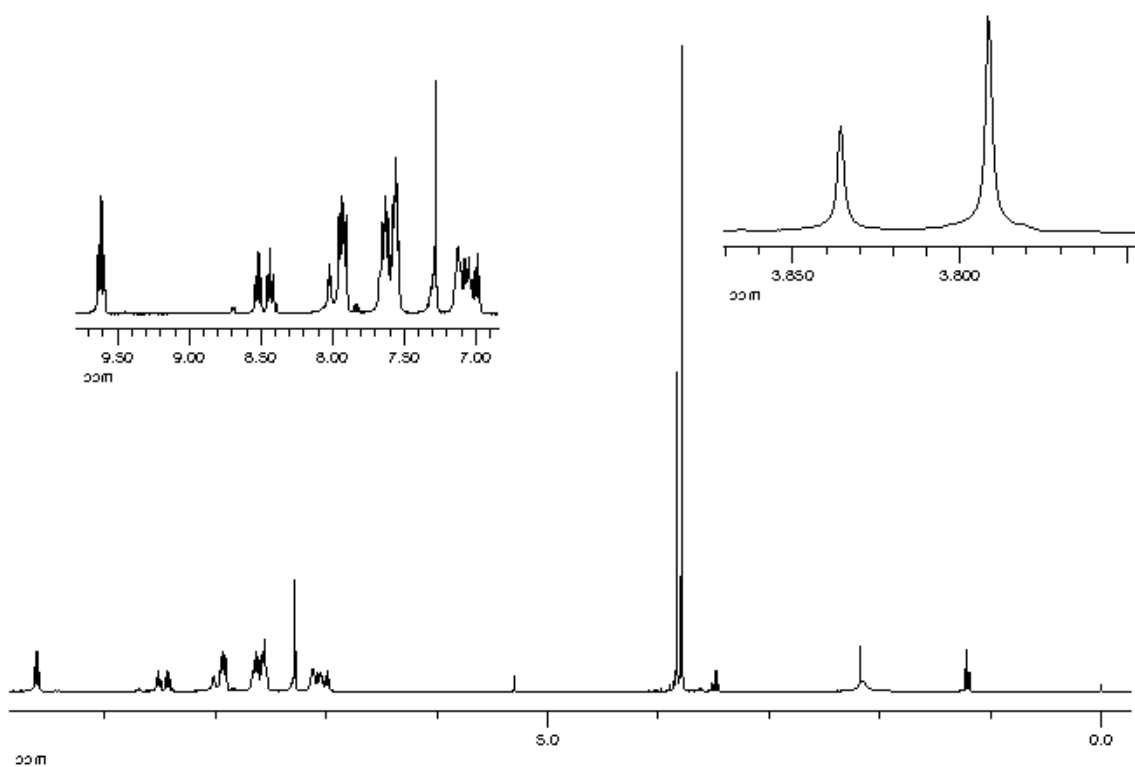
¹H (400.91 MHz, CDCl₃): 9.69-9.64 (m, 2 H, bpy), 8.53-8.48 (m, 1 H, bpy), 8.44-8.40 (m, 1 H, bpy), 8.03-8.00 (m, 1 H, bpy), 7.95-7.90 (m, 4 H, PPh₃), 7.67-7.54 (m, 9 H, PPh₃ + bpy), 7.12-7.03 (m, 4 H, PPh₃ + bpy), 7.00-6.96 (m, 1 H, bpy), 3.84 (s, 3 H, OMe), 3.79 (s, 6 H, OMe).

³¹P{¹H} (162.29 MHz, CDCl₃): 11.34 (s, PPh₃, ¹J_{PtP} = 3750 Hz).

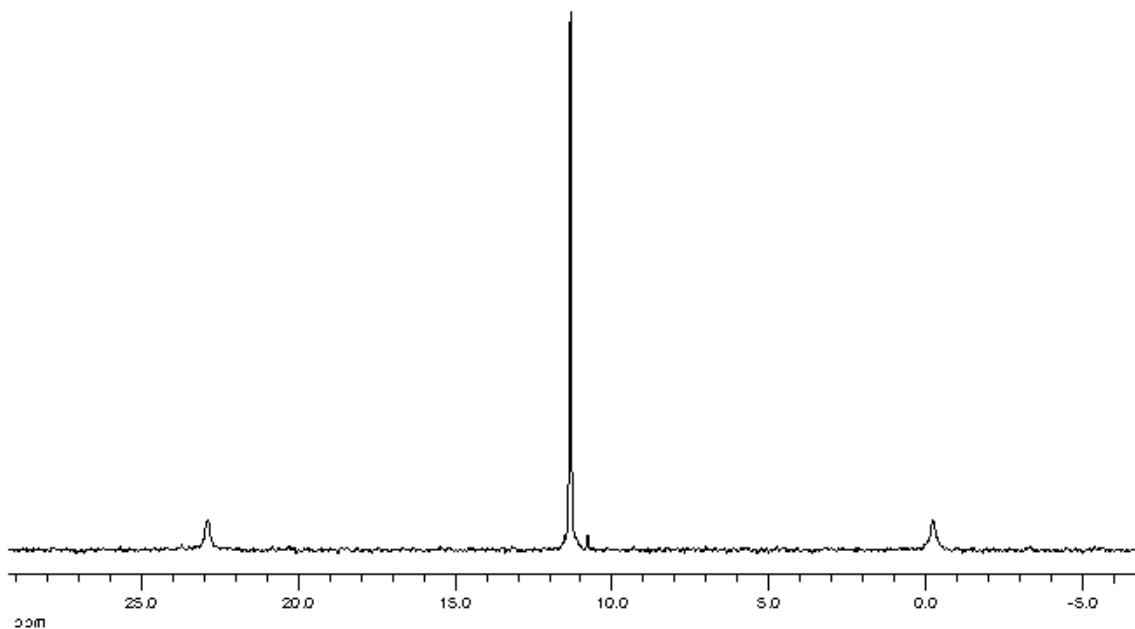
¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃): 157.00 (C_q bpy), 156.08 (d, C_q bpy, ³J_{PC} = 1.5 Hz), 150.53 (d, CH bpy, ³J_{PC} = 3 Hz), 149.79 (CH bpy), 148.00 (*m*-C Ar), 146.06 (*o*-C Ar), 144.03 (*p*-C Ar), 142.78 (CH bpy), 142.73 (CH bpy), 135.58 (d, *o*-C PPh₃, ²J_{PC} = 12 Hz), 133.14 (*p*-C PPh₃), 129.57 (d, *m*-C PPh₃, ³J_{PC} = 11.5 Hz), 127.71 (CH bpy), 127.30 (CH bpy), 126.96 (CH bpy), 126.79 (CH bpy), 125.85 (d, *i*-C PPh₃, ¹J_{PC} = 61 Hz), 120.94 (d, *i*-C Ar, ²J_{PC} = 12 Hz), 62.11 (*m*-OMe), 61.14 (*p*-OMe).



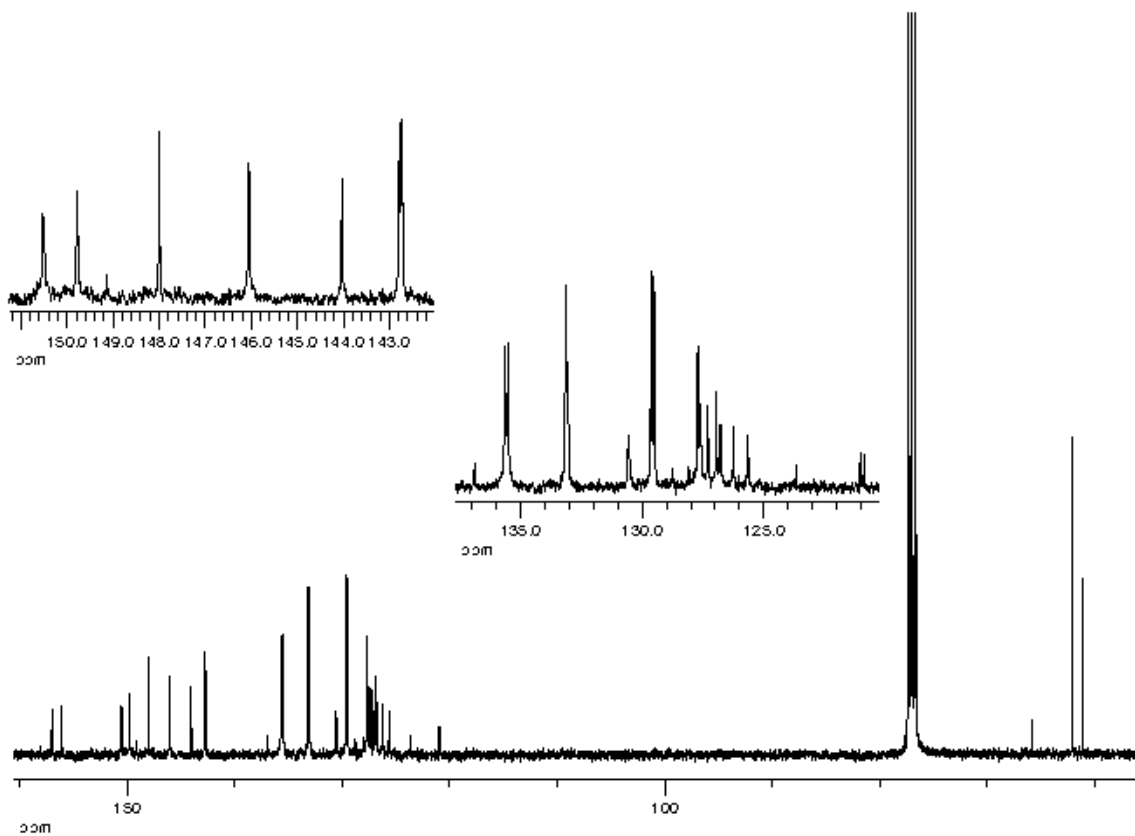
Espectro IR de 27.



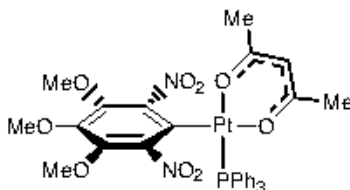
Espectro de RMN de ¹H de 27.



Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) de 27.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 27.

[Pt(η^1 -Ar)(acac)(PPh₃)] (28)**Síntesis:**

Se adiciona Tl(acac) (26 mg, 0.09 mmol) a una disolución de **16** (63 mg, 0.04 mmol) en CH₂Cl₂ destilado (10 ml), y se agita durante 19 horas en atmósfera de nitrógeno. La suspensión resultante se filtra a través de Celita y el filtrado se concentra (1 ml). Cuando se adiciona Et₂O (20 ml), aparece un precipitado que se aísla por filtración, se lava con Et₂O y se seca al aire, obteniéndose **28** como un sólido amarillo pálido.

Rendimiento: 50 mg, 73%.

Punto de fusión: 266-267 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	47.06	3.46	3.78
Calculado para C ₃₂ H ₃₁ N ₂ O ₉ PPt	47.24	3.84	3.44

IR (cm⁻¹): ν(Pt-O), 452.

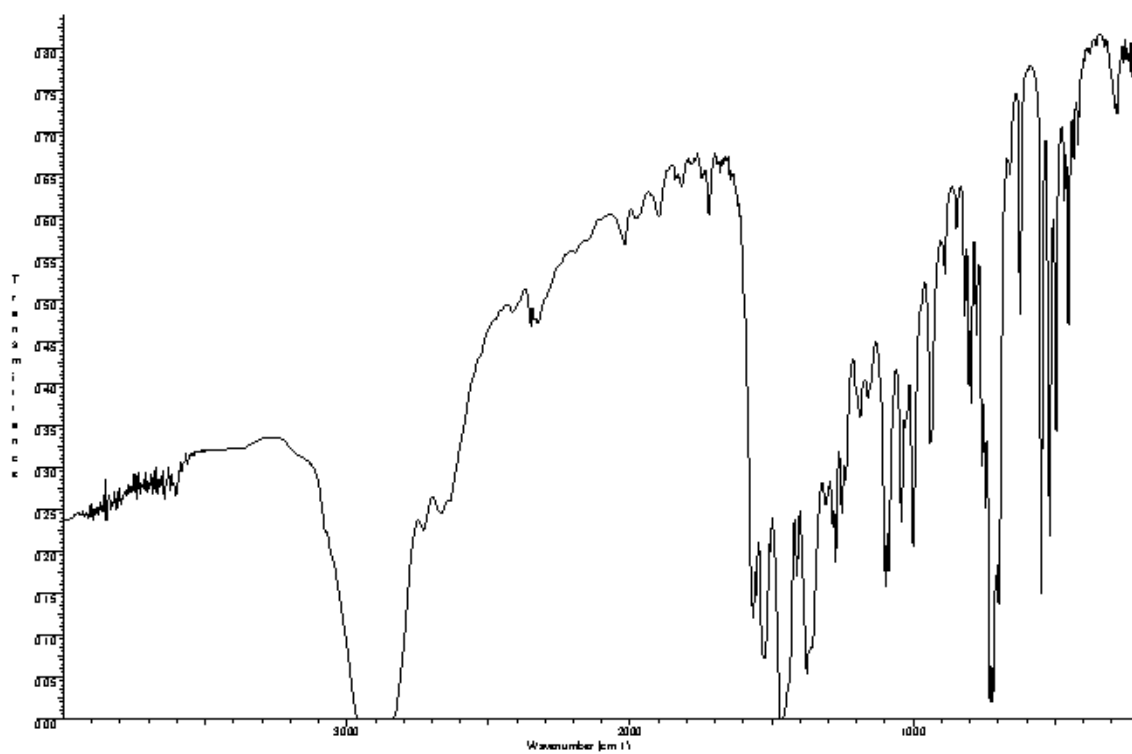
RMN (δ):

¹H (400.91 MHz, CDCl₃): 7.56-7.31 (m, 15 H, PPh₃), 5.40 (s, 1 H, CH acac), 3.77 (s, 3 H, OMe), 3.74 (s, 6 H, OMe), 1.95 (s, 3 H, Me acac), 1.55 (s, 3 H, Me acac).

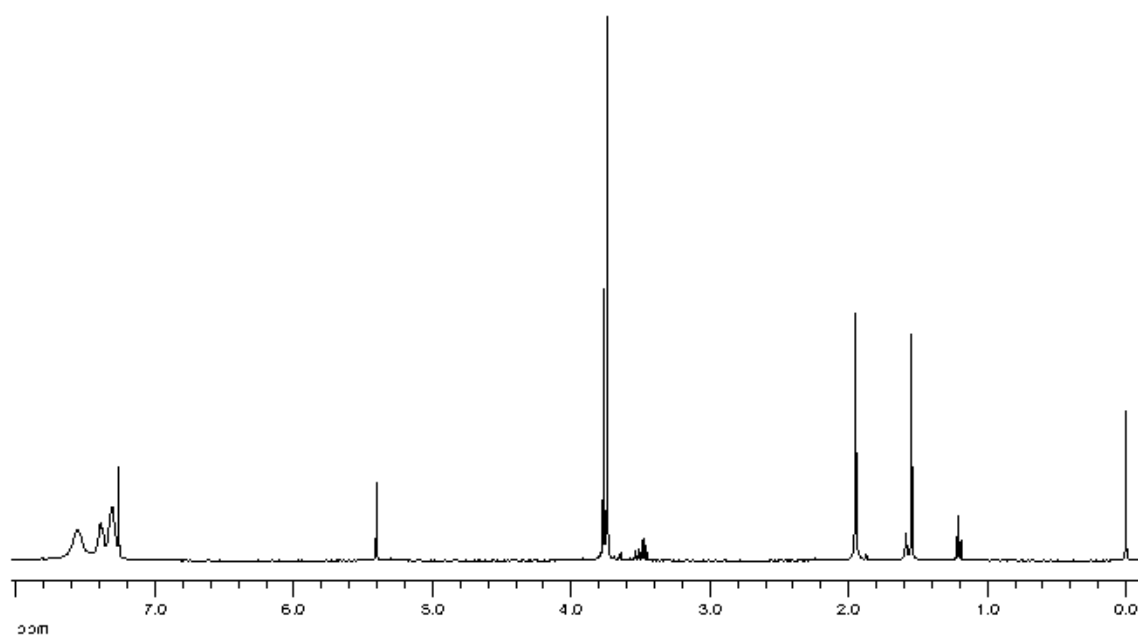
³¹P{¹H} (162.29 MHz, CDCl₃): 3.40 (s, PPh₃, ¹J_{PtP} = 4329 Hz).

¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃): 185.13 (d, CO, ³J_{PtC} = 2 Hz), 183.83 (CO), 148.14 (C_q Ar), 146.40 (C_q Ar), 142.58 (C_q Ar), 134.37 (br, *o*-C PPh₃), 130.58 (*p*-C PPh₃), 128.49 (d, *i*-C PPh₃, ¹J_{PtC} = 65 Hz), 127.79 (d, *m*-C PPh₃, ³J_{PtC} = 11 Hz), 116.42 (d, *i*-C Ar, ²J_{PtC} = 12 Hz), 101.59 (CH acac), 61.92 (*m*-OMe), 61.06 (*p*-OMe), 27.20 (d, Me acac, ⁴J_{PtC} = 7 Hz), 27.00 (Me acac).

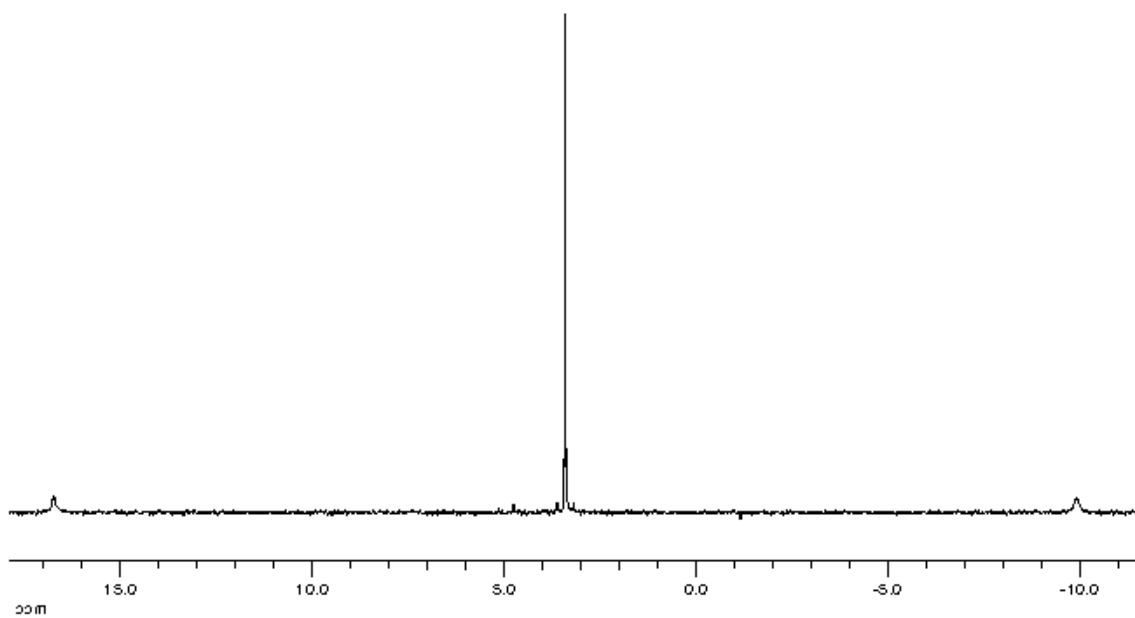
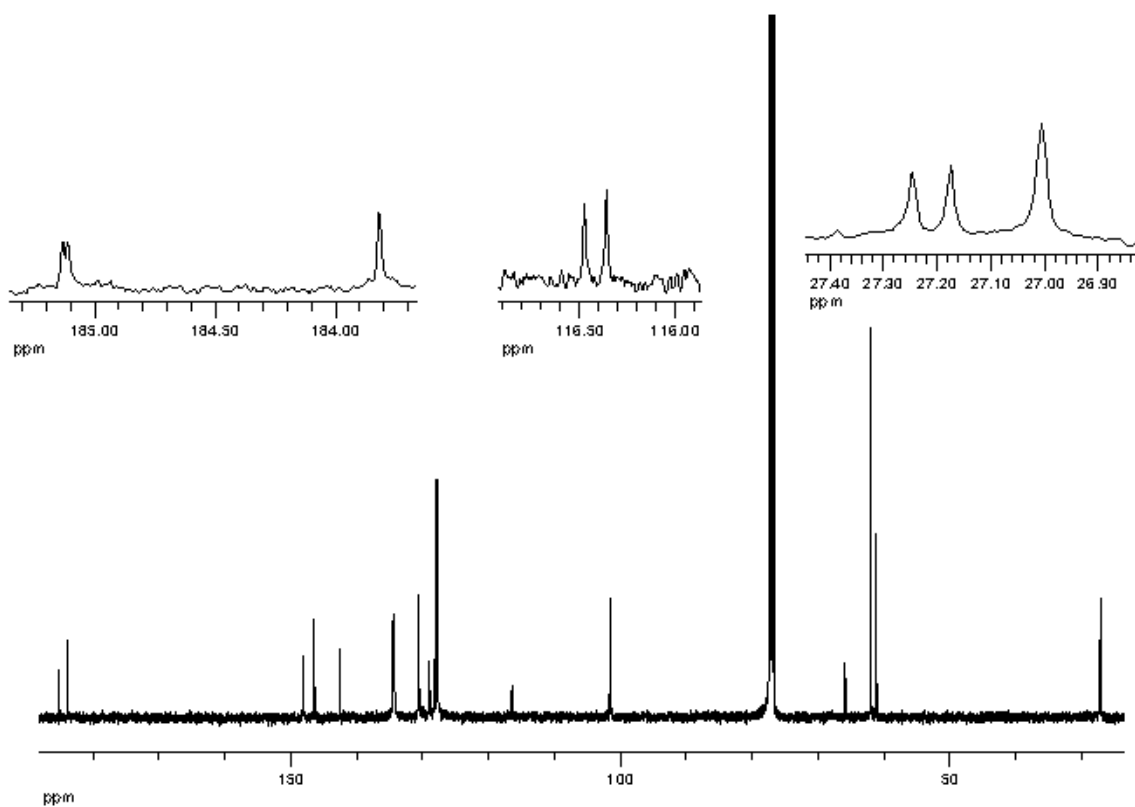
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **28** adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de Et₂O a través de una disolución de **28** en CDCl₃.

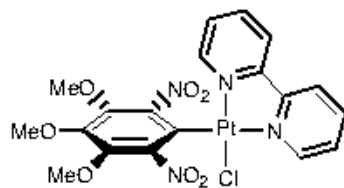


Espectro IR de **28**.



Espectro de RMN de ¹H de **28**.

Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) de **28**.Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **28**.

[Pt(κ^1 -Ar)Cl(bpy)]·CH₂Cl₂ (29)**Síntesis:**

Se adiciona bpy (15 mg, 0.1 mmol) a una suspensión de **17** (48 mg, 0.05 mmol) en CH₂Cl₂ (4 ml). La disolución amarilla resultante se concentra hasta sequedad y al adicionar Et₂O (2 ml) precipita un sólido que se filtra, se lava con Et₂O y se seca al aire, obteniendo **29**, de color amarillo.

Rendimiento: 59 mg, 93%.

Punto de fusión: 300 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	32.93	2.60	7.73
Calculado para C ₁₉ H ₁₇ ClN ₄ O ₇ Pt + CH ₂ Cl ₂	32.96	2.75	7.69

IR (cm⁻¹): ν(PtCl), 346.

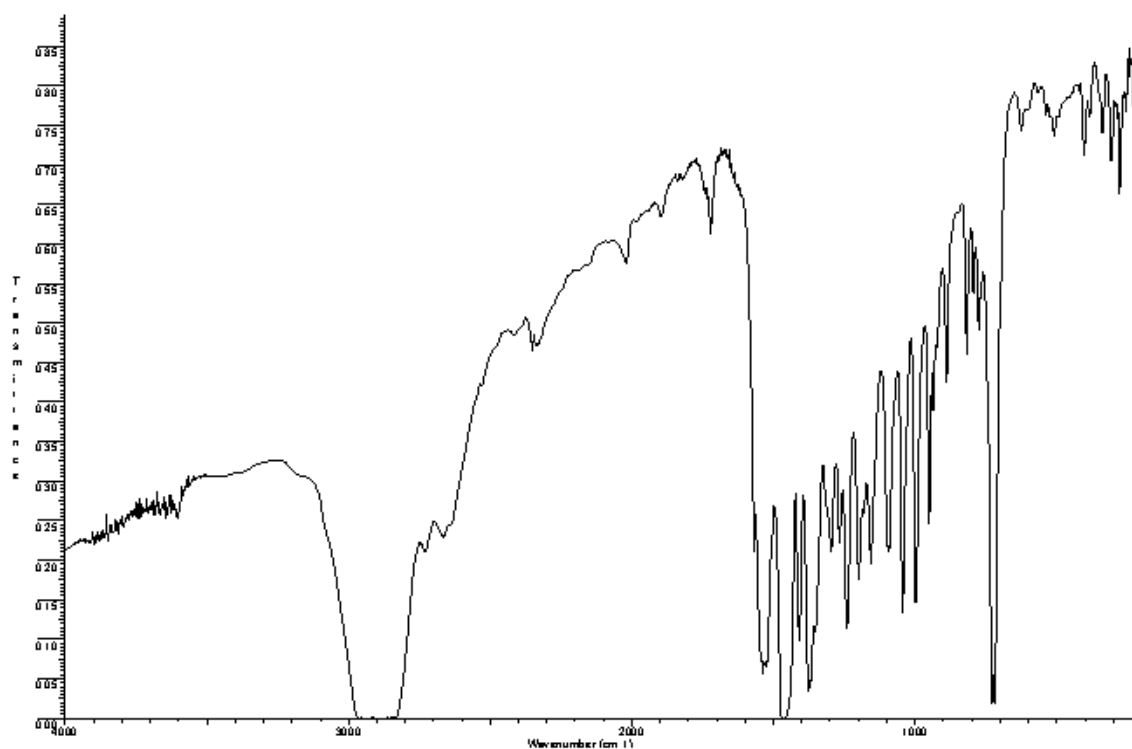
RMN (δ):

¹H (400 MHz, acetona-d₆): 9.37-9.34 (m, 1 H, bpy), 8.57-8.51 (m, 3 H, bpy), 8.44-8.38 (m, 2 H, bpy), 7.92-7.88 (m, 1 H, bpy), 7.63-7.59 (m, 1 H, bpy), 3.99 (s, 6 H, OMe), 3.96 (s, 3 H, OMe).

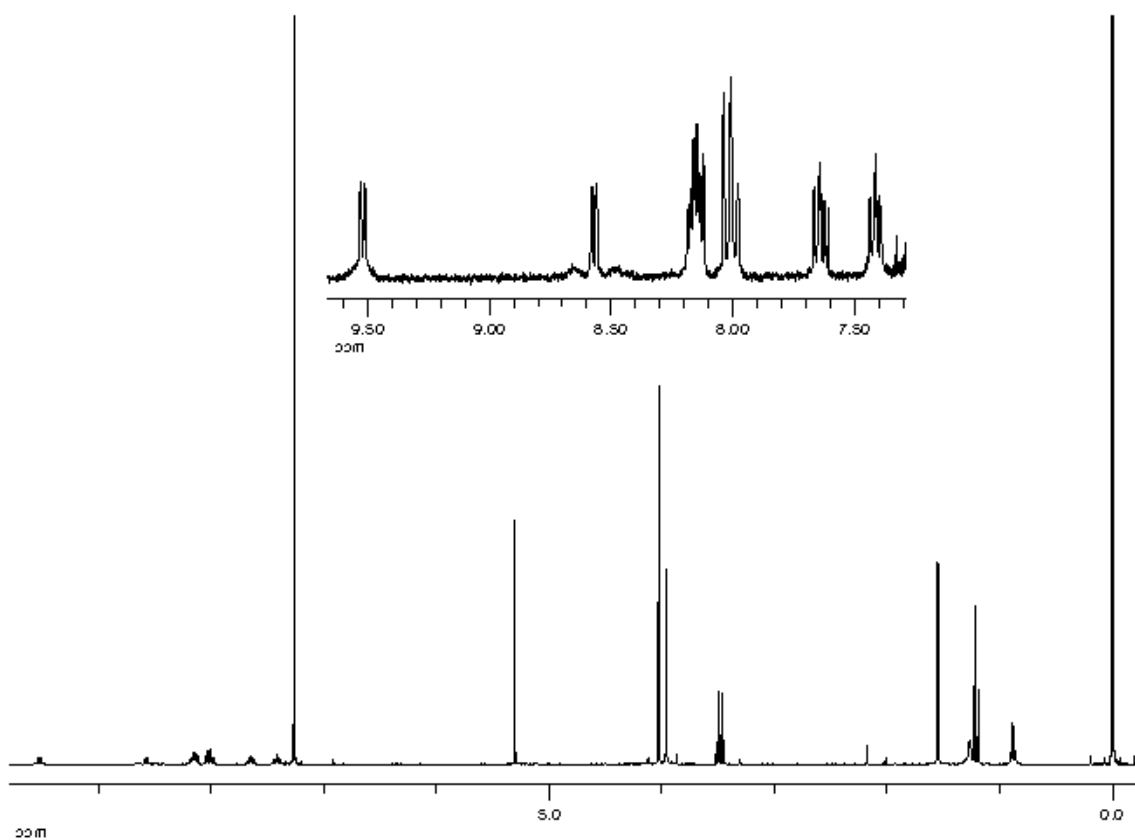
¹H (300 MHz, CDCl₃): 9.53-9.51 (m, 1 H, bpy), 8.58-8.56 (m, 1 H, bpy), 8.19-8.12 (m, 2 H, bpy), 8.04-7.97 (m, 2 H, bpy), 7.67-7.61 (m, 1 H, bpy), 7.44-7.39 (m, 1 H, bpy), 4.03 (s, 6 H, OMe), 3.96 (s, 3 H, OMe).

¹³C{¹H} (100.81 MHz, acetona-d₆): 157.40 (C_q bpy), 156.57 (C_q bpy), 153.36 (CH bpy), 149.61 (C_q), 148.44 (CH bpy), 147.19 (C_q), 143.72 (C_q), 141.30 (CH bpy), 140.26 (CH bpy), 128.92 (CH bpy), 128.20 (CH bpy), 124.60 (CH bpy), 124.17 (CH bpy), 121.40 (C_q), 62.52 (*m*-OMe), 61.45 (*p*-OMe).

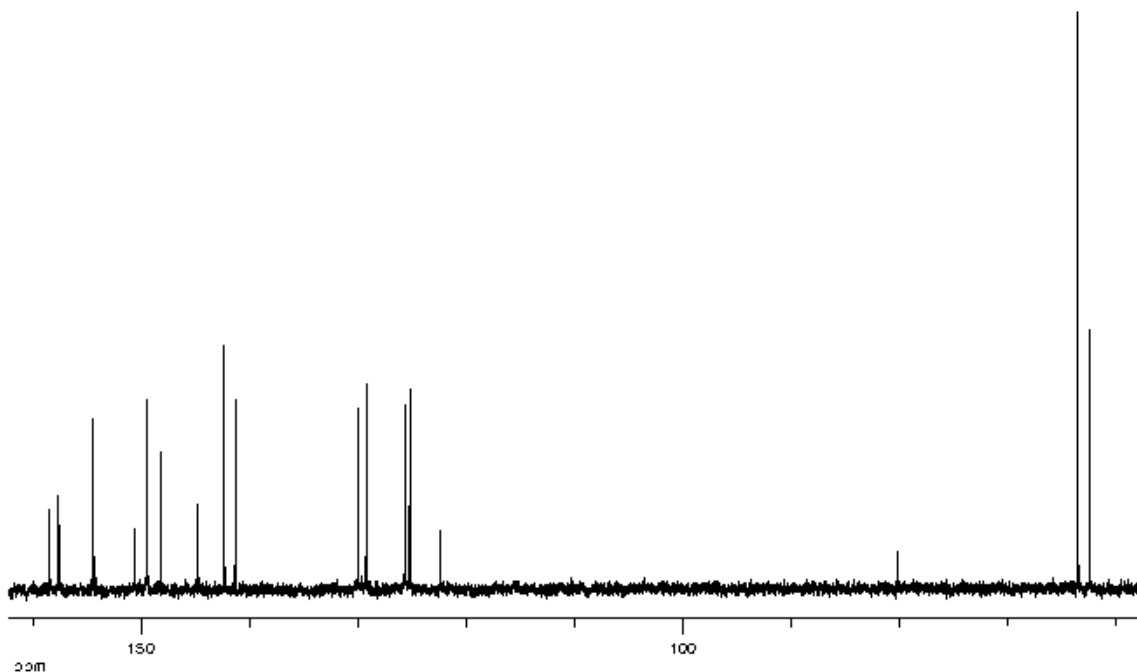
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **29**·CH₂Cl₂ adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de Et₂O a través de una disolución de **29** en CH₂Cl₂.



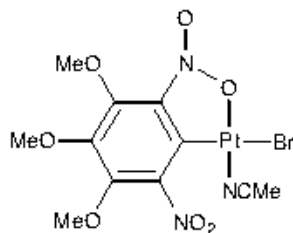
Espectro IR de **29**.



Espectro de RMN de ¹H de **29**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **29**.

SP-4-4-[PtBr(κ^2 -Ar)(NCMe)] (30)**Síntesis:**

Cuando se adiciona acetonitrilo (5.8 μ l, 0.11 mmol) a una suspensión de **18** (48 mg, 0.05 mmol) en CH_2Cl_2 (4 ml) se obtiene una disolución roja que se concentra (1 ml) y al adicionarle Et_2O (10 ml), aparece un precipitado que se filtra, se lava con Et_2O , se seca al aire y se identifica como **30**, de color rojo.

Rendimiento: 36 mg, 70%.

Punto de fusión: 174 °C (dec.)

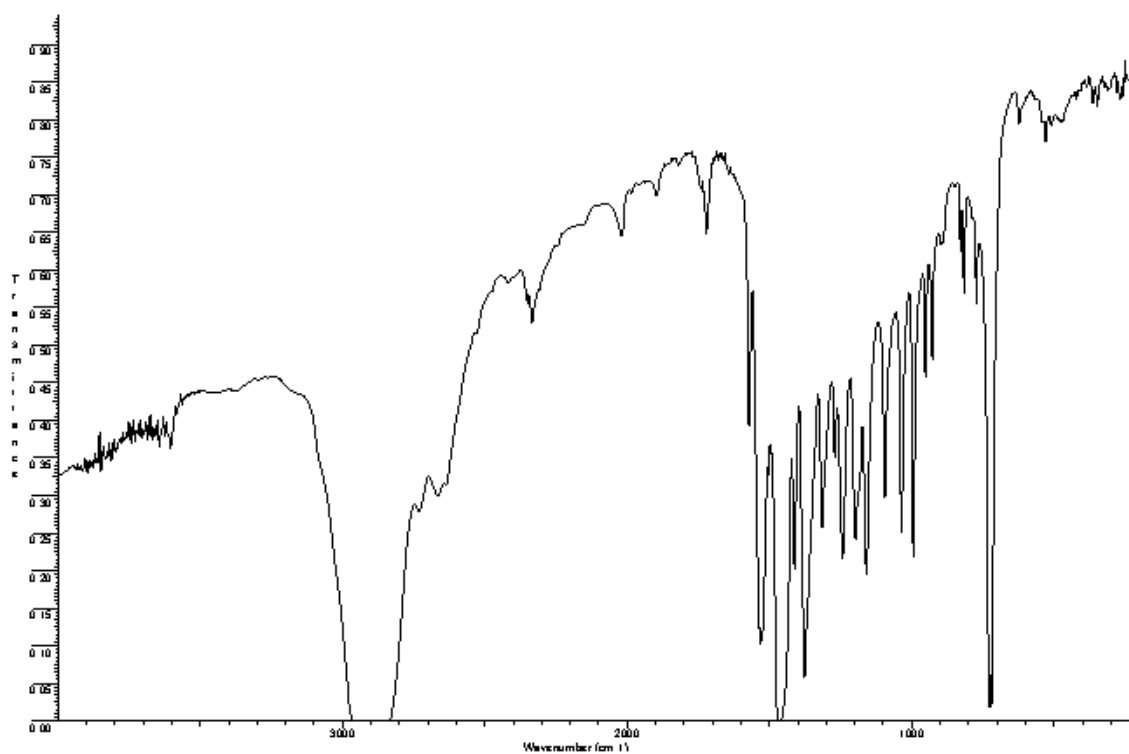
Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	23.12	2.08	7.13
Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{O}_7\text{Pt}$	23.05	2.11	7.33

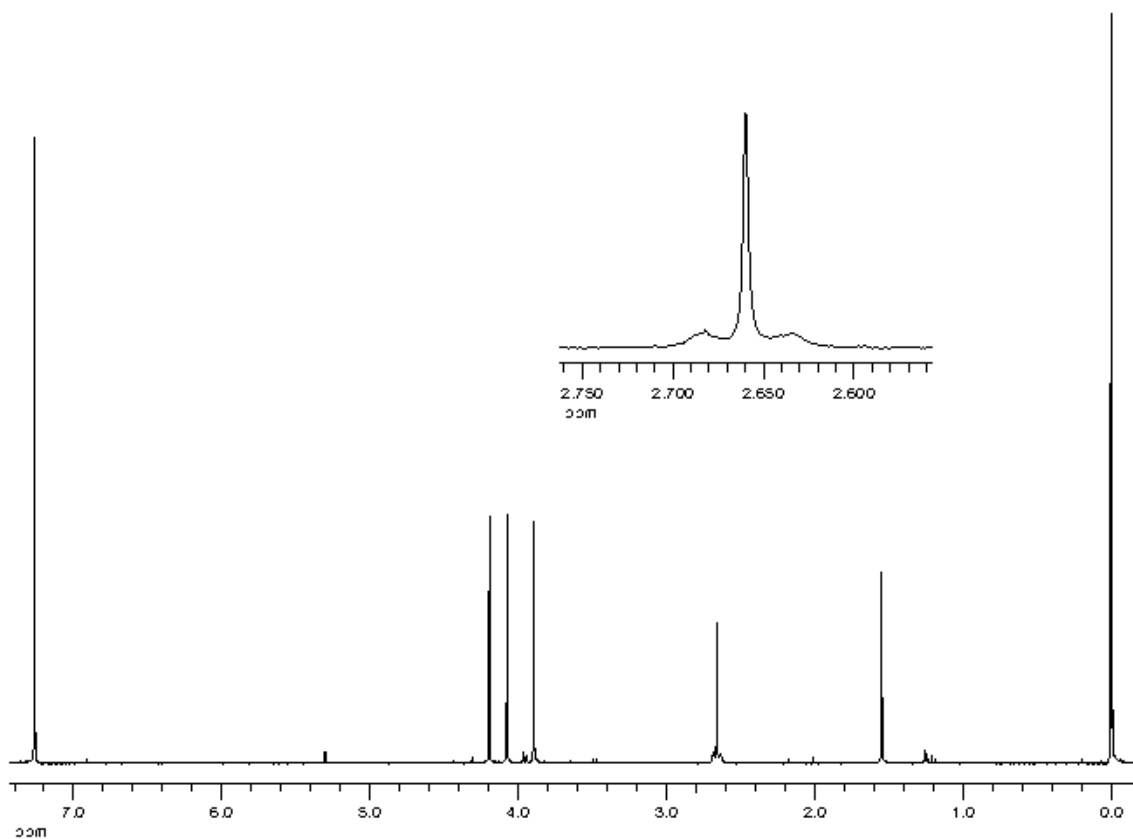
RMN (δ):

^1H (300 MHz, CDCl_3): 4.19 (s, 3 H, OMe), 4.08 (s, 3 H, OMe), 3.90 (s, 3 H, OMe), 2.66 (s, 3 H, Me, $^4J_{\text{PtH}} = 15$ Hz).

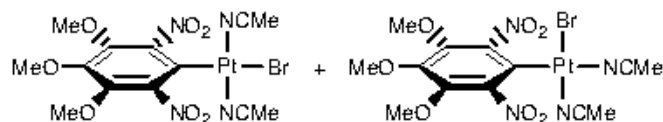
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **30** adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por evaporación lenta de una disolución de **30** en CDCl_3 .



Espectro IR de **30**.



Espectro de RMN de ¹H de **30**.

***cis-* y *trans-*[PtBr(μ^1 -Ar)(NCMe)₂] (31)****Síntesis:**

A una suspensión de **18** (16 mg, 0.02 mmol) en CH₂Cl₂ (1 ml) se le adiciona acetonitrilo (32 μ l, 0.61 mmol) y se obtiene una disolución de color naranja pálido. Después de 14 horas, se adiciona Et₂O (15 ml) a la disolución y precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con Et₂O, se seca al aire y se identifica como **31**, de color amarillo pálido.

Rendimiento: 12 mg, 67%.

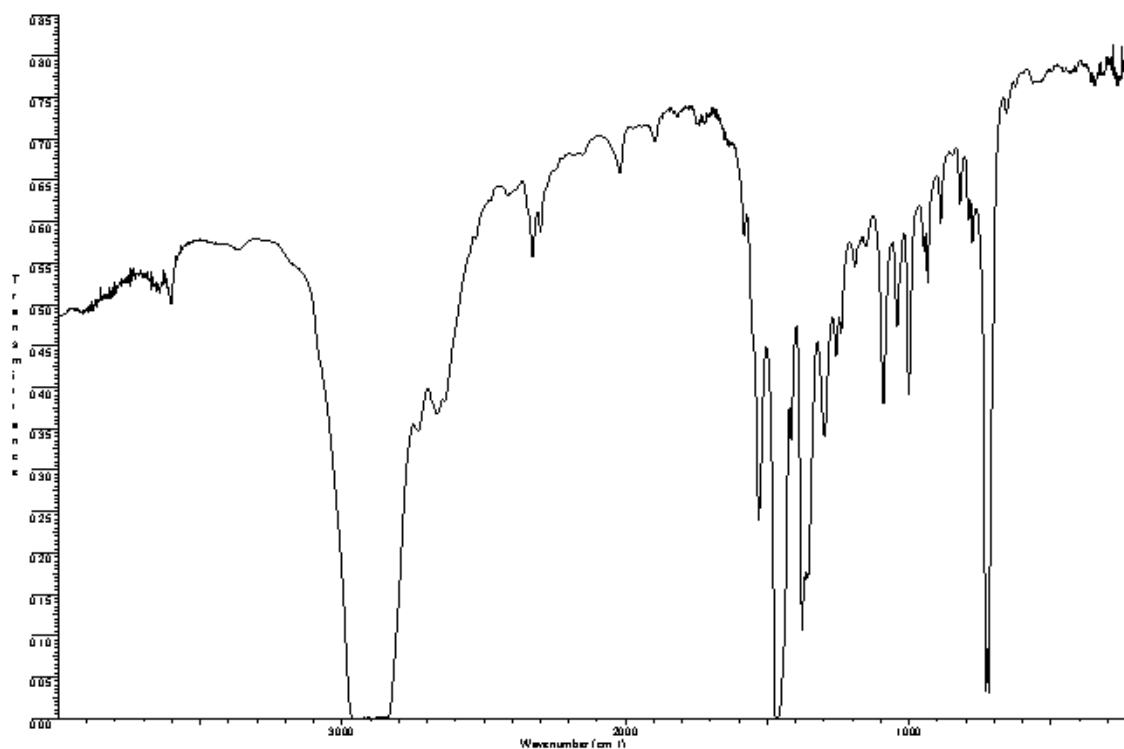
Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	25.33	2.39	8.95
Calculado para C ₁₃ H ₁₅ BrN ₄ O ₇ Pt	25.42	2.46	9.12

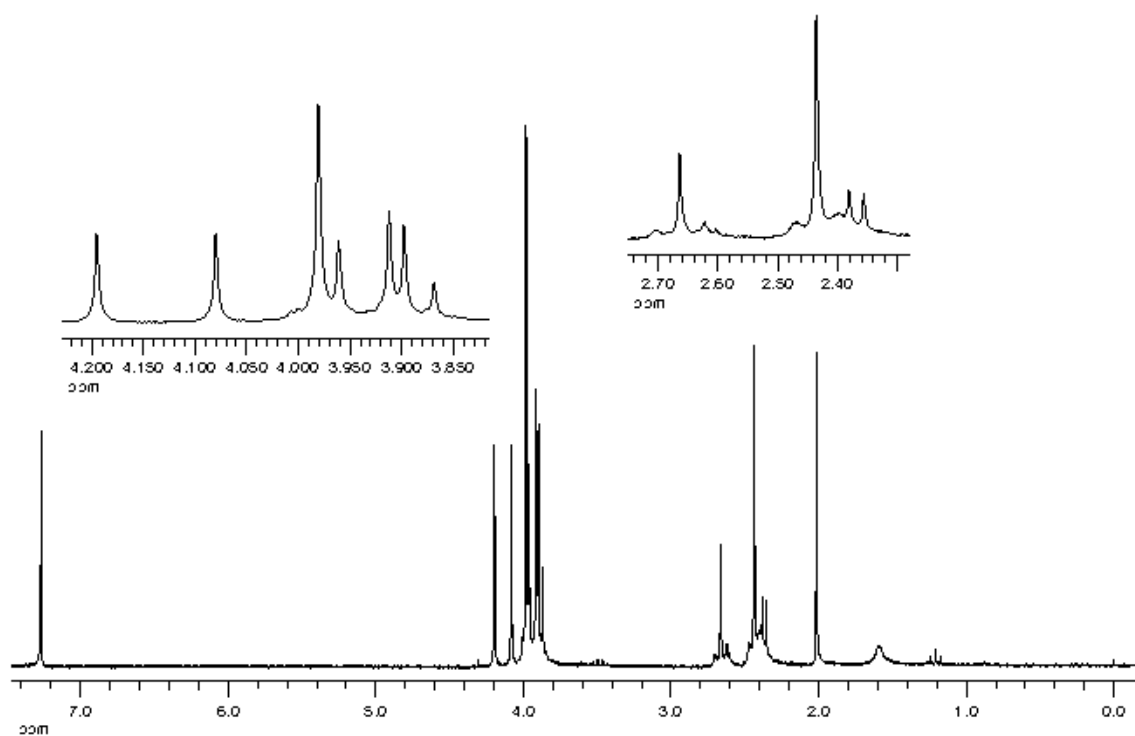
RMN (δ):

¹H (200.13 MHz, CDCl₃, *cis:trans*:**30**, 1:2.5:1.9): 4.19 (s, 3 H, OMe, **30**), 4.08 (s, 3 H, OMe, **30**), 3.98 (s, 6 H, OMe, *trans*), 3.96 (s, 6 H, OMe, *cis*), 3.91 (s, 3 H, OMe, *trans*), 3.90 (s, 3 H, OMe, **30**), 3.87 (s, 3 H, OMe, *cis*), 2.66 (s, 3 H, Me, ⁴J_{PtH} = 16 Hz, **30**), 2.43 (s, 6 H, Me, ⁴J_{PtH} = 15 Hz, *trans*), 2.37 (s, 3 H, Me, *cis*), 2.35 (s, 3 H, Me, *cis*), 2.01 (s, Me NCMe libre).

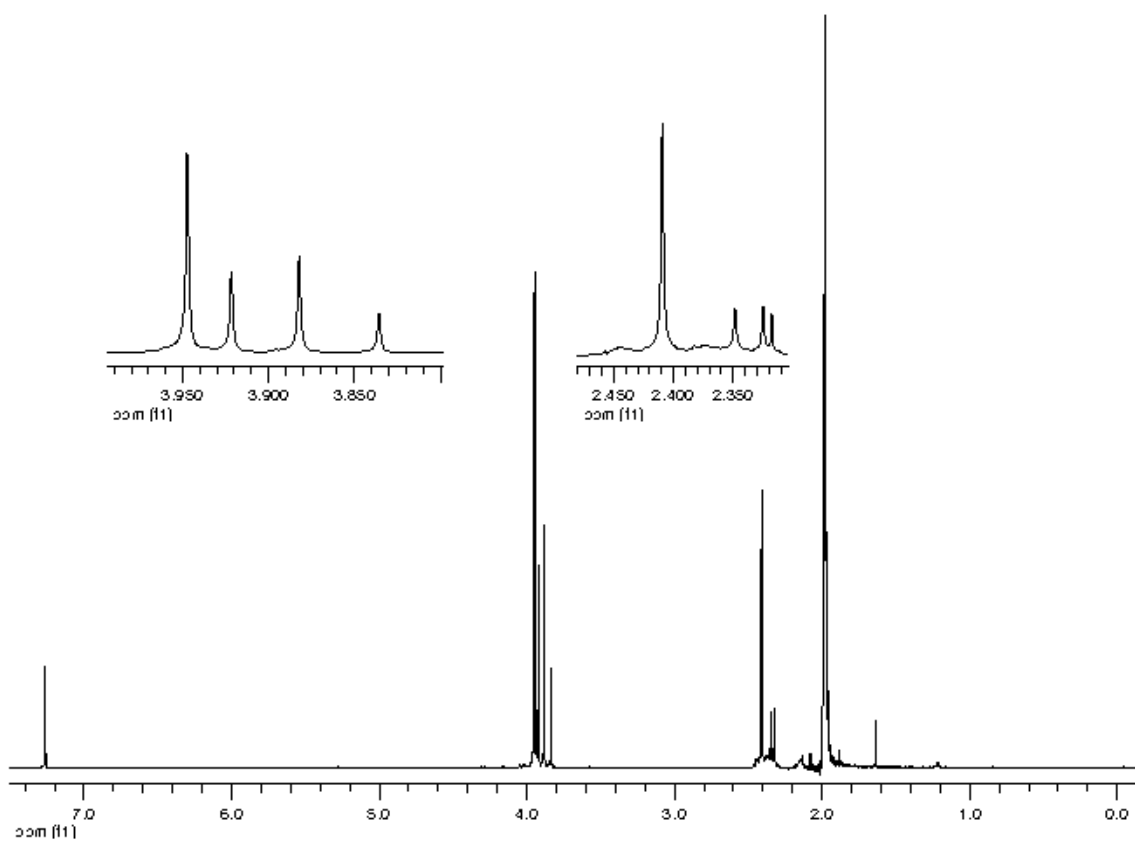
¹H (200.13 MHz, CDCl₃ + NCMe (30.4 μ l), *cis:trans*, 1:2.5): 3.98 (s, 6 H, OMe, *trans*), 3.96 (s, 6 H, OMe, *cis*), 3.92 (s, 3 H, OMe, *trans*), 3.87 (s, 3 H, OMe, *cis*), 2.44 (s, 6 H, Me, *trans*, ⁴J_{PtH} = 14 Hz), 2.37 (s, 3 H, Me, *cis*), 2.35 (s, 3 H, Me, *cis*), 2.01 (s, Me NCMe libre).

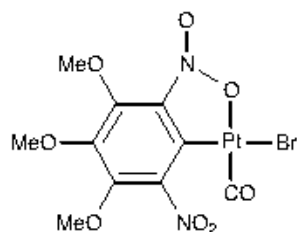


Espectro IR de **31**.



Espectro de RMN de ¹H de **31**.

Espectro de RMN de ^1H de **31** + MeCN (1:18).

SP-4-4-[PtBr(η^2 -Ar)(CO)] (32)**Síntesis:**

Se pasa una corriente de monóxido de carbono a través de una suspensión de **18** (54 mg, 0.05 mmol) en CH_2Cl_2 (4 ml) hasta que se obtiene una disolución naranja. Después se concentra (1 ml) y al adicionar Et_2O (15 ml) se forma una suspensión que se filtra, el sólido se lava con Et_2O y se seca al aire, para obtener una primera fracción del complejo **32**, de color rojo. El filtrado se concentra hasta sequedad, se adiciona CH_2Cl_2 (1 ml) y *n*-hexano (3 ml) y la suspensión resultante se filtra. El sólido se lava con *n*-hexano y se seca al aire, obteniéndose una segunda fracción de **32**.

Rendimiento: 47 mg, 84%.

Punto de fusión: 184-186 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	21.61	1.63	4.86
Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_8\text{Pt}$	21.44	1.62	5.00

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$, 2124, 2116 (sh).

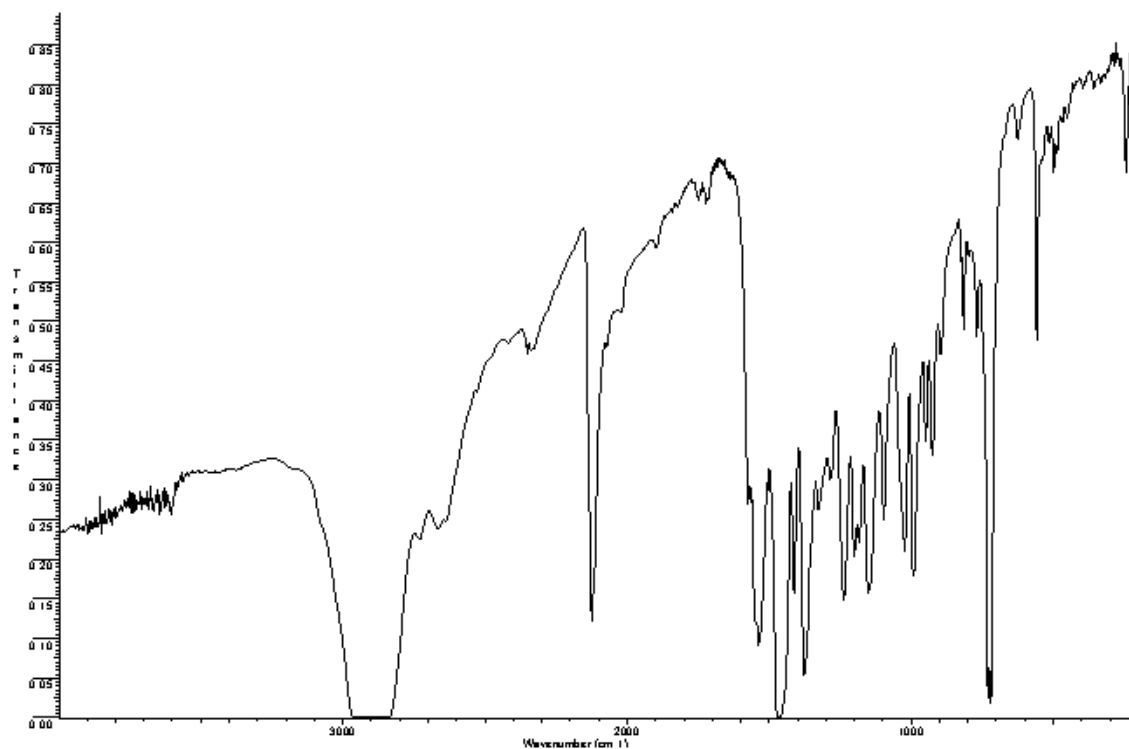
RMN (δ):

^1H (400 MHz, CDCl_3): 4.22 (s, 6 H, OMe), 3.92 (s, 3 H, OMe).

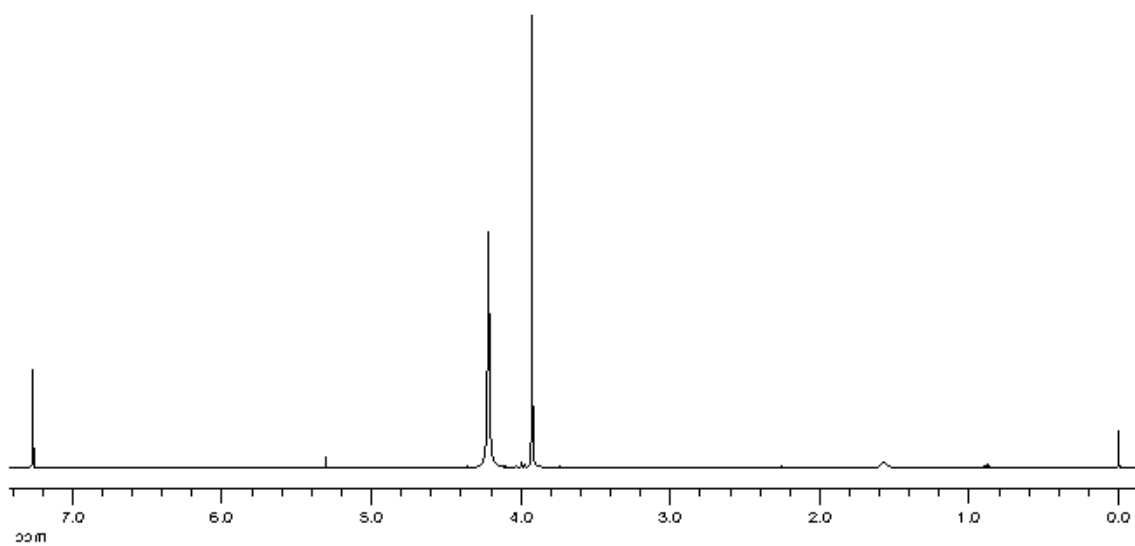
^1H (400 MHz, CDCl_3 , -30 °C): 4.32 (s, 3 H, OMe), 4.26 (s, 3 H, OMe), 3.93 (s, 3 H, OMe).

^1H (400 MHz, CDCl_3 , -50 °C): δ 4.34 (s, 3 H, OMe), 4.28 (s, 3 H, OMe), 3.94 (s, 3 H, OMe).

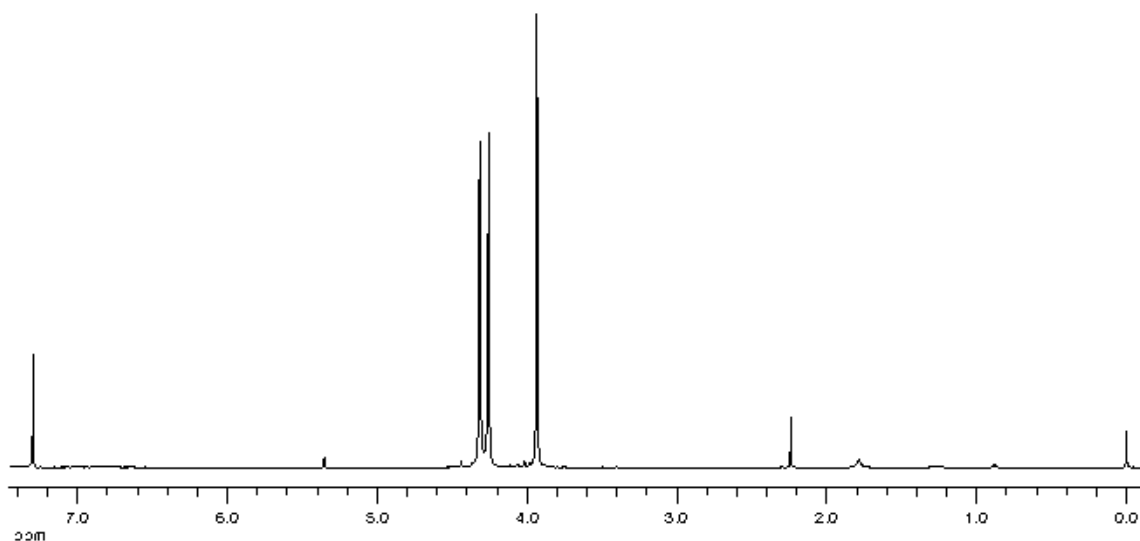
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.81 MHz, CDCl_3): 155.98 (C_q , $J_{\text{PtC}} = 53$ Hz), 152.49 (C_q), 143.60 (C_q), 128.26 (C_q), 62.84 (*m*-OMe), 62.02 (*p*-OMe).



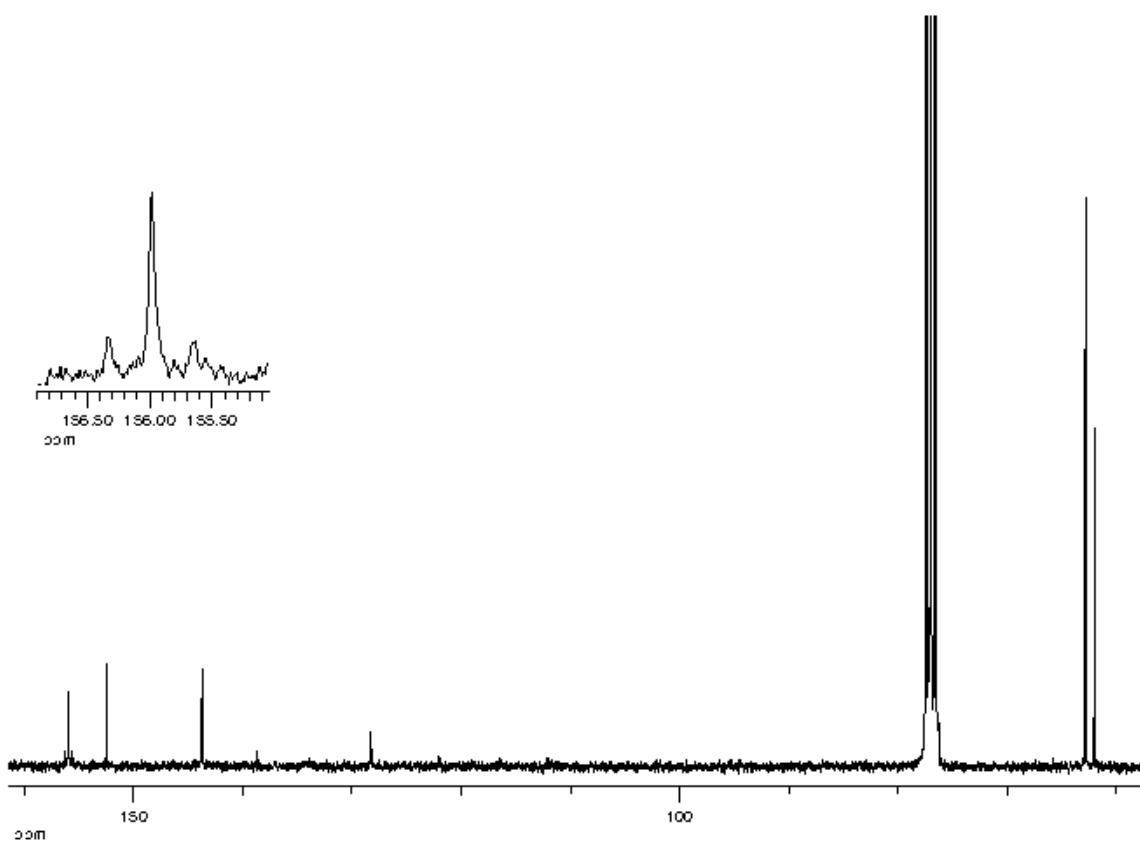
Espectro IR de **32**.



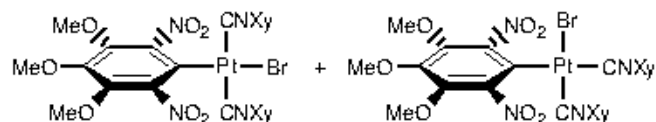
Espectro de RMN de ¹H de **32**.



Espectro de RMN de ¹H de **32**, *t*^a = -50 °C.



Espectro de RMN de ¹³C(¹H) de **32**.

cis- y *trans*-[PtBr(σ^1 -Ar)(CNXy)₂] (33)**Síntesis:**

A una suspensión de **18** (52 mg, 0.05 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml), se le adiciona XyNC (51 mg, 0.39 mmol), obteniéndose una disolución amarilla, que se concentra hasta sequedad y el residuo se agita con Et₂O (1 ml). La suspensión resultante se filtra y el sólido se identifica como **33**, de color amarillo pálido, después de lavar con Et₂O y secar al aire.

Rendimiento: 50 mg, 64%.

Análisis elemental (%):

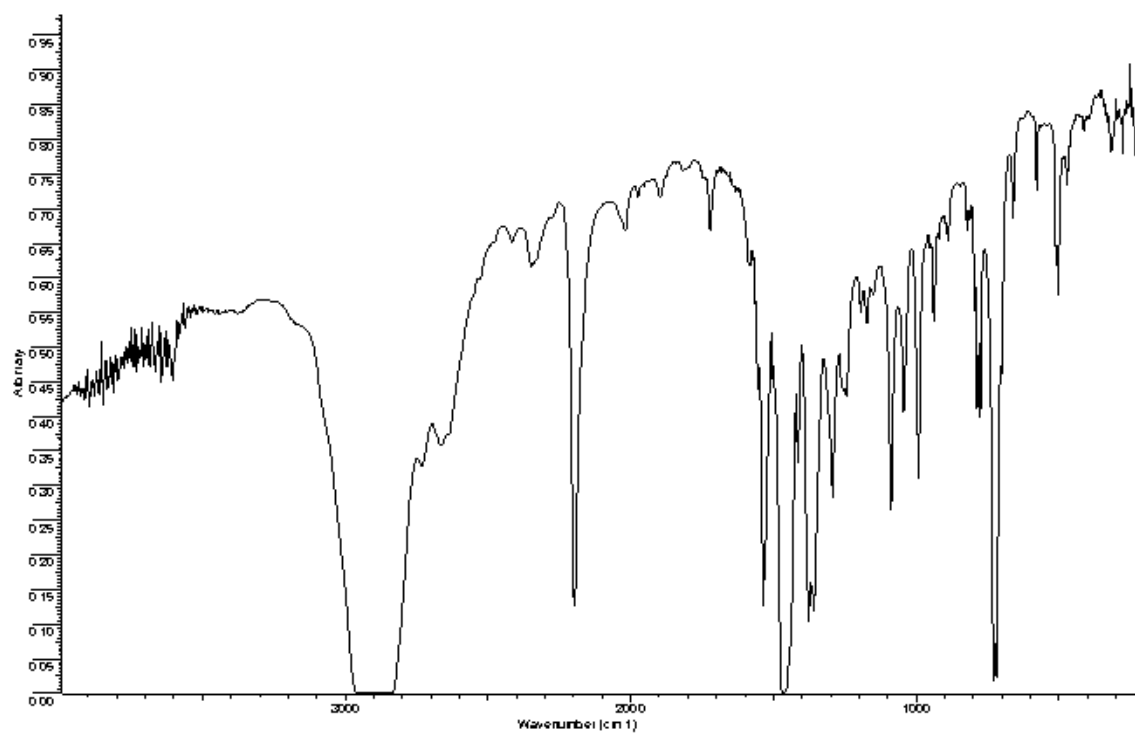
	C	H	N
Encontrado	41.20	3.56	6.87
Calculado para C ₂₇ H ₂₇ BrN ₄ O ₇ Pt	40.82	3.43	7.05

IR (cm⁻¹): ν(C≡N), 2197.

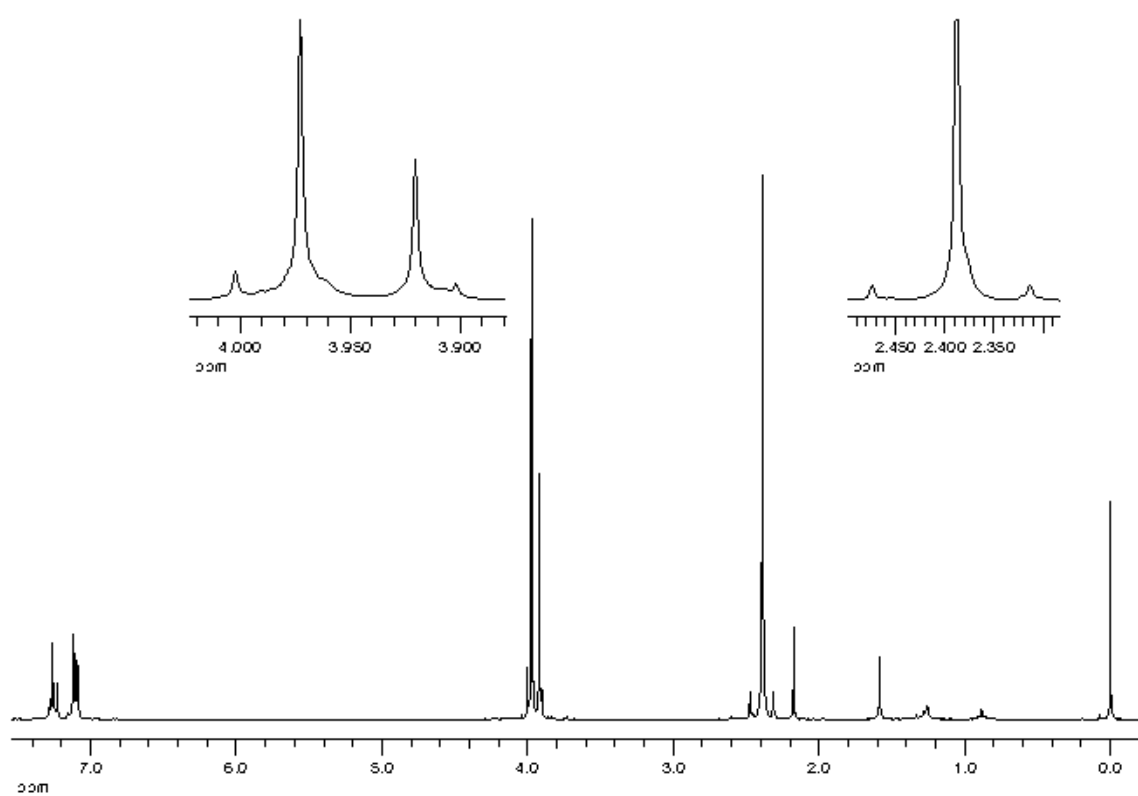
RMN (δ):

¹H (300 MHz, CDCl₃, *cis:trans*, 1:6): 7.28-7.23 (m, parte A del sistema AB₂ aromáticos del Xy, isómero *trans*), 7.15-7.09 (m, 6 H, sistema AB₂ aromáticos de Xy, isómero *cis*), 7.12-7.09 (m, parte B del sistema AB₂ aromáticos del Xy), 4.00 (s, 6 H, OMe, isómero *cis*), 3.97 (s, 6 H, OMe, isómero *trans*), 3.92 (s, 3 H, OMe, isómero *trans*), 3.90 (s, 3 H, OMe, isómero *cis*), 2.47 (s, 6 H, Me, isómero *cis*), 2.38 (s, 12 H, Me, isómero *trans*), 2.31 (s, 6 H, Me, isómero *cis*).

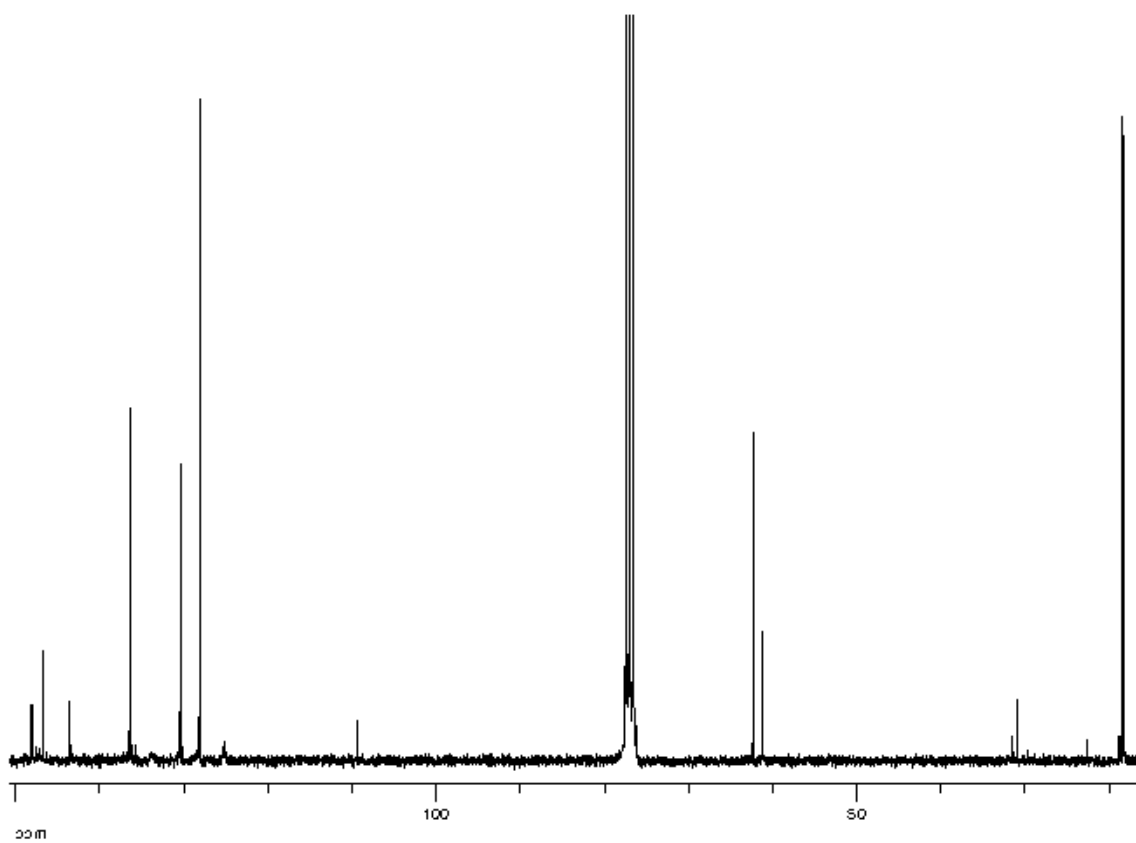
¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃, isómero *trans*): 148.07 (C_q Ar), 146.68 (C_q Ar, J_{PtC} = 58 Hz), 143.52 (C_q Ar, J_{PtC} = 12 Hz), 136.39 (*o*-C Xy), 130.39 (*p*-C Xy), 128.05 (*m*-C Xy), 125.17 (br, *i*-C Xy), 109.41 (C_q Ar), 62.31 (*m*-OMe), 61.24 (*p*-OMe), 18.36 (Me Xy).



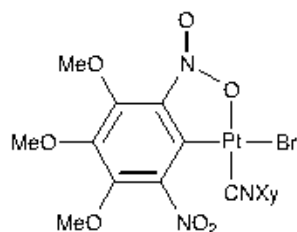
Espectro IR de **33**.



Espectro de RMN de ¹H de **33**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **33**.

SP-4-4-[PtBr(η^2 -Ar)(CNXy)] (34)**Síntesis:**

Cuando se adiciona XyNC (6.4 mg, 0.05 mmol) a una suspensión de **18** (26 mg, 0.05 mmol) en CH₂Cl₂ (4 ml) se obtiene una disolución de color rojo. Después de 48 horas, se concentra la disolución (1 ml) y al adicionarle Et₂O (5 ml) se forma un precipitado que se filtra, se lava con Et₂O y se seca al aire, para dar lugar a **34**, de color rojo.

Rendimiento: 25 mg, 77%.

Punto de fusión: 197-200 °C

Análisis elemental (%):

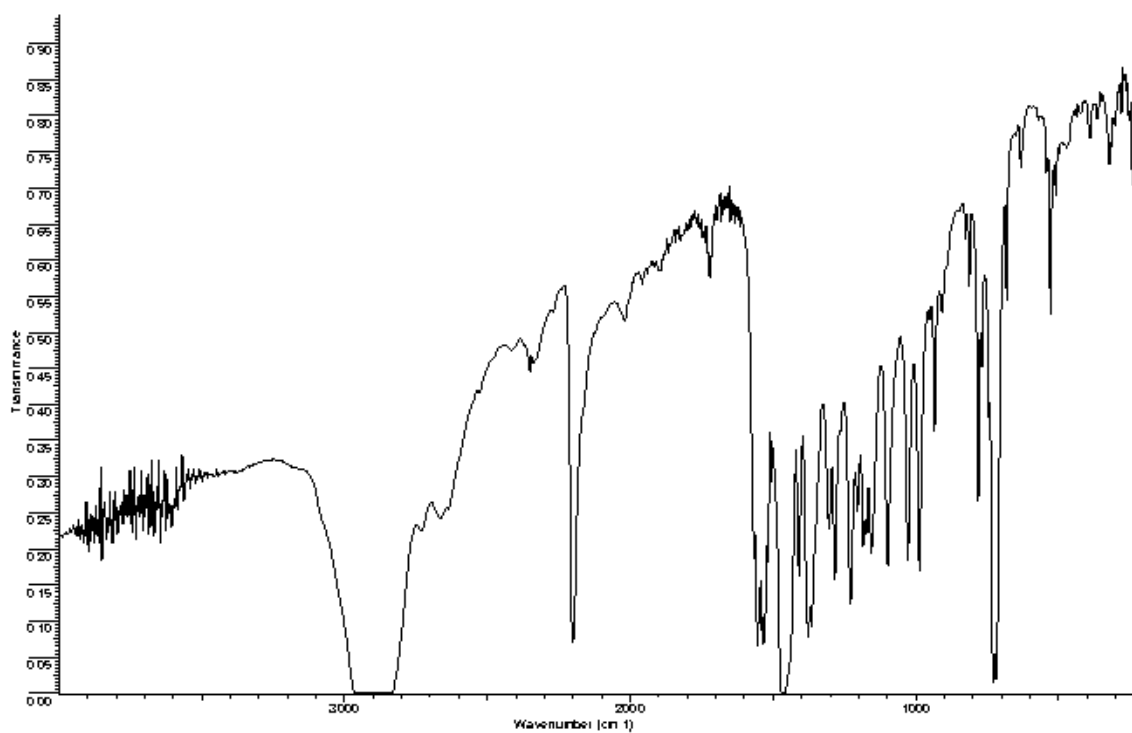
	C	H	N
Encontrado	32.96	2.79	6.20
Calculado para C ₁₈ H ₁₈ BrN ₃ O ₇ Pt	32.59	2.74	6.33

IR (cm⁻¹): ν(C≡N), 2200.

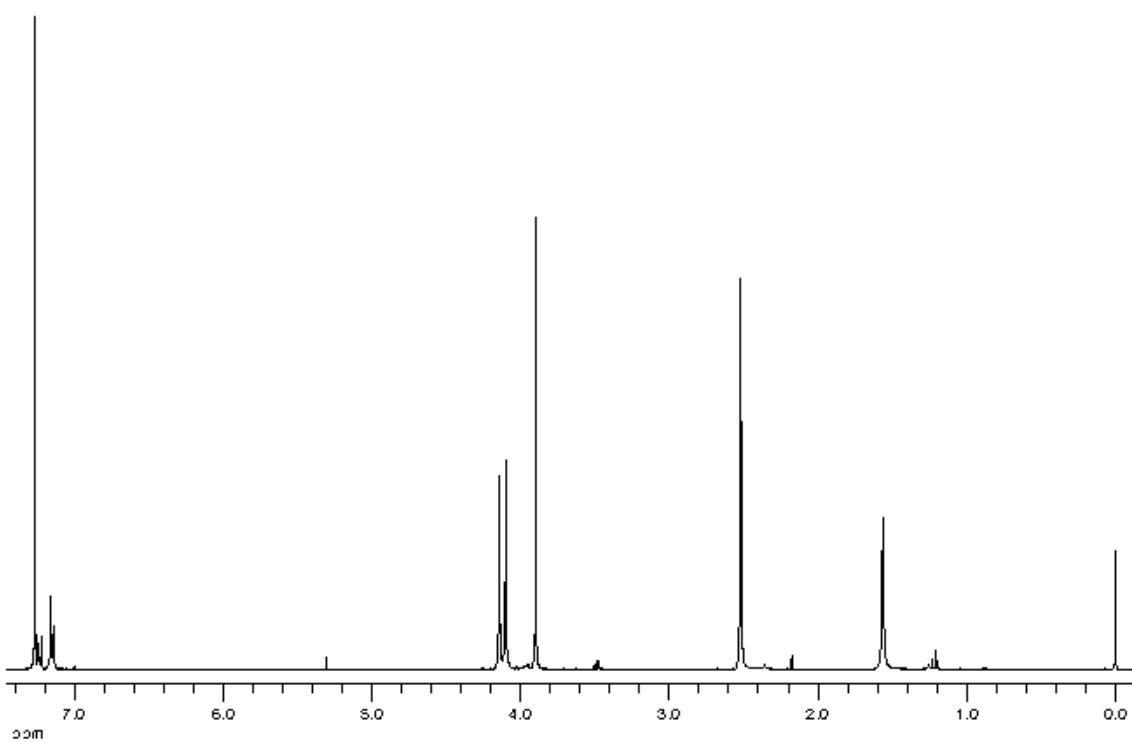
RMN (δ):

¹H (400.91 MHz, CDCl₃): 7.26-7.22 (m, 1 H, parte A del sistema AB₂ aromáticos del Xy), 7.16-7.14 (m, 2 H, parte B del sistema AB₂ aromáticos del Xy), 4.14 (s, 3 H, OMe), 4.10 (s, 3 H, OMe), 3.90 (s, 3 H, OMe), 2.52 (s, 6 H, Me).

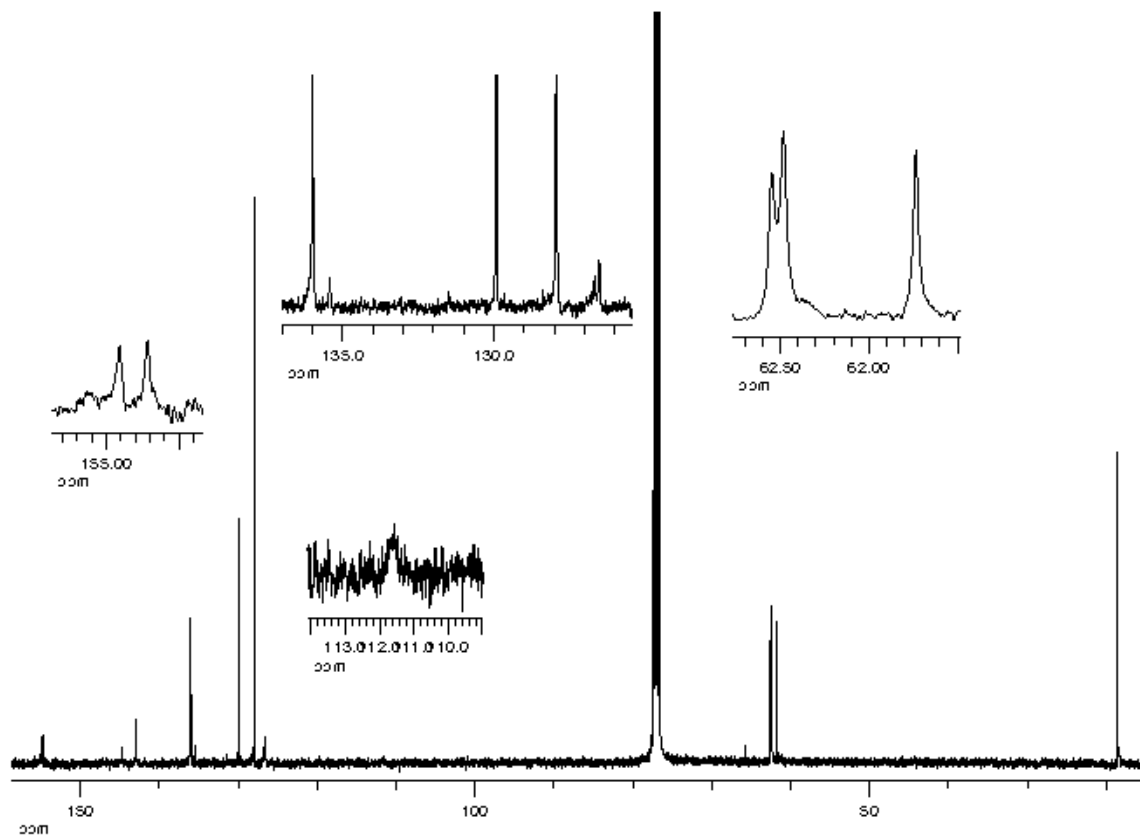
¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃): 154.91 (C_q Ar), 154.72 (C_q Ar), 144.74 (C_q Ar), 142.93 (C_q Ar), 135.99 (o-C Xy), 135.42 (br, C≡N), 129.92 (p-C Xy), 127.93 (m-C Xy), 126.68 (br, i-C Xy), 126.52 (C_q Ar), 111.60 (br, i-C Ar), 62.55 (m-OMe), 62.48 (m-OMe), 61.73 (m-OMe), 18.64 (Me Xy).



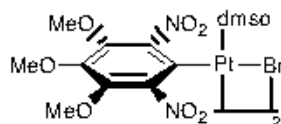
Espectro IR de **34**.



Espectro de RMN de ¹H de **34**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 34.

cis- y trans-[Pt(μ -Br)(κ^1 -Ar)(dmsO)]₂ (35)**Síntesis:**

Se adiciona dimetilsulfóxido (4.4 μ l, 0.06 mmol) a una suspensión de **18** (33 mg, 0.03 mmol) en CH₂Cl₂ (4 ml) obteniéndose una disolución de color naranja. Después de 12 horas, se evapora el disolvente y el residuo se agita con Et₂O (2 ml). La suspensión resultante se filtra y el sólido se lava con Et₂O y se seca a vacío, obteniéndose **35**, de color amarillo pálido.

Rendimiento: 36 mg, 95%.

Análisis elemental (%):

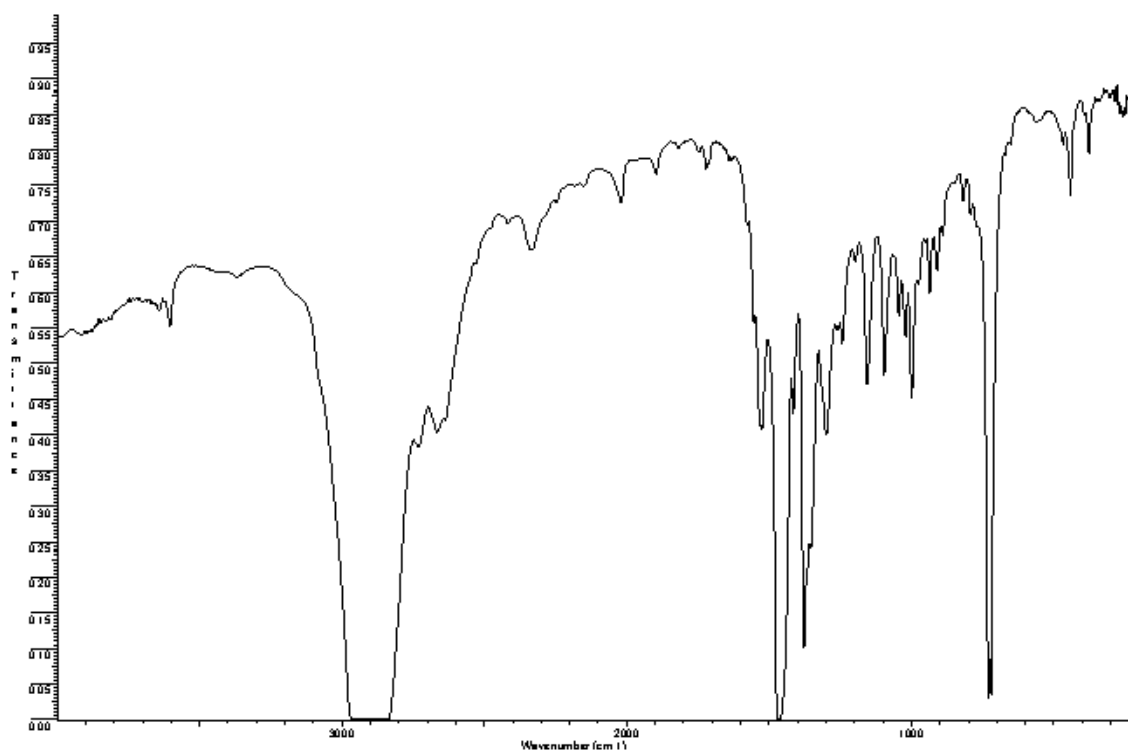
	C	H	N	S
Encontrado	21.92	2.46	4.50	4.90
Calculado para C ₂₂ H ₃₀ Br ₂ N ₄ O ₁₆ S ₂ Pt ₂	21.65	2.48	4.59	5.25

IR (cm⁻¹): ν (SO), 1156.

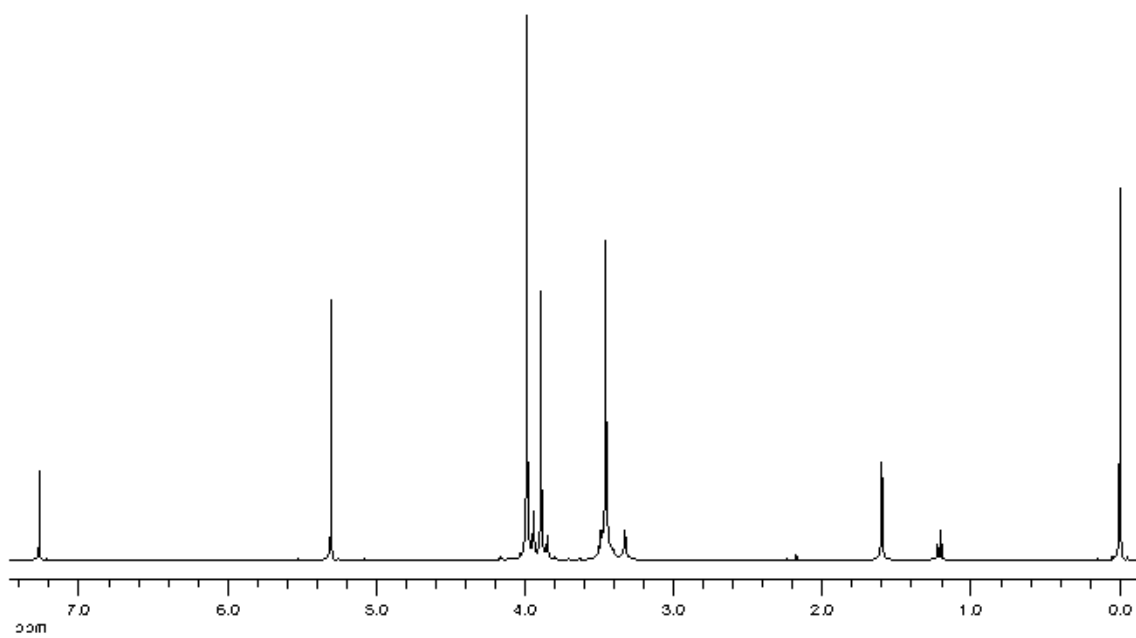
RMN (δ):

¹H (400 MHz, CDCl₃, isómero 1:isómero 2, 1:0.18): 3.99 (s, 6 H, OMe, isómero 1), 3.94 (s, 6 H, OMe, isómero 2), 3.89 (s, 3 H, OMe, isómero 1), 3.85 (s, 3 H, OMe, isómero 2), 3.46 (s, 6 H, Me, ³J_{PtH} = 28 Hz, isómero 1), 3.33 (s, 3 H, Me, isómero 2).

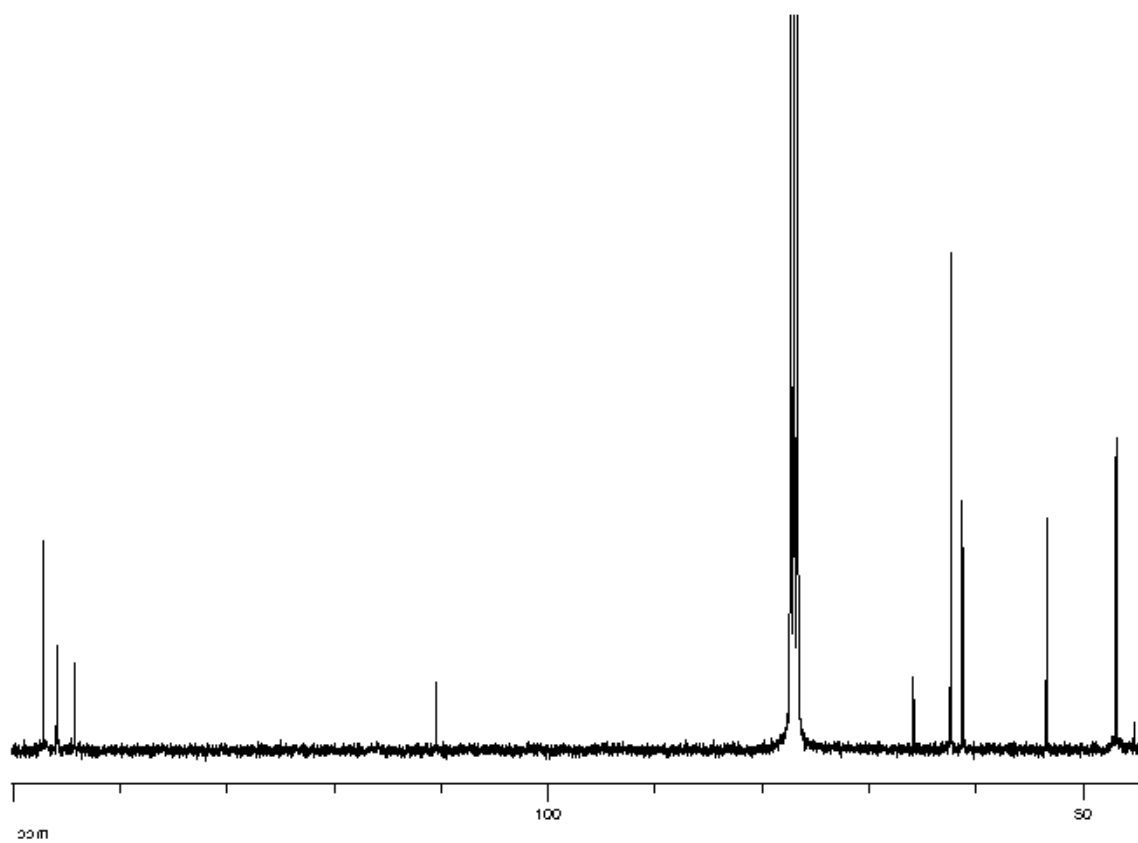
¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃, isómero 1): 147.19 (C_q Ar), 145.89 (C_q Ar), 144.26 (C_q Ar), 110.47 (C_q Ar), 62.37 (*m*-OMe), 61.28 (*p*-OMe), 46.92 (Me), 44.26 (Me, isómero 2)



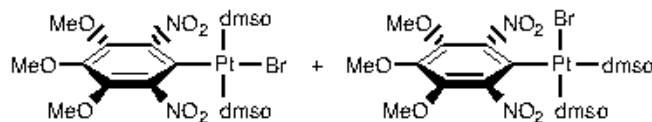
Espectro IR de 35.



Espectro de RMN de ¹H de 35.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 35.

cis- y trans-[PtBr(κ^1 -Ar)(dmsO)₂] (36)**Síntesis:**

Cuando a una suspensión agitada de **18** (45 mg, 0.04 mmol) en CH₂Cl₂ (4 ml) se le adiciona dimetilsulfóxido (12.5 μ l, 0.17 mmol) se obtiene una disolución de color amarillo pálido. Se evapora el disolvente y el residuo se agita con Et₂O (2 ml). La suspensión resultante se filtra y el sólido se lava con Et₂O y se seca al aire, dando lugar a **36**, de color amarillo pálido.

Rendimiento: 47 mg, 81%.

Análisis elemental (%):

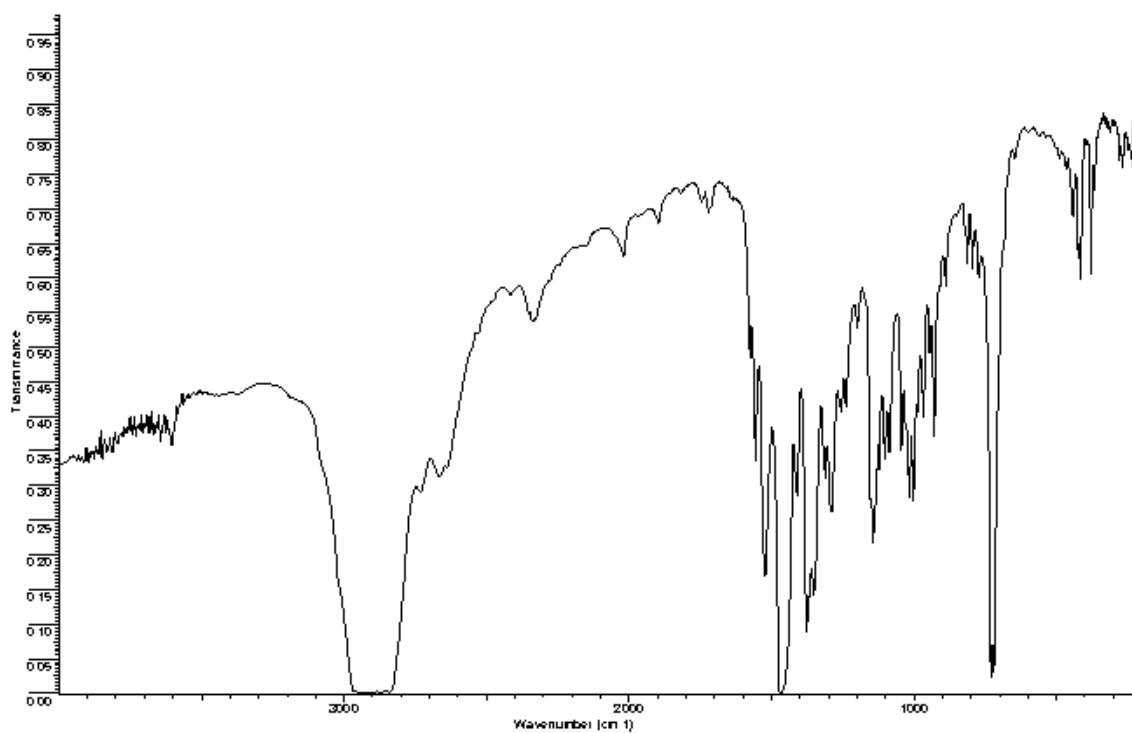
	C	H	N	S
Encontrado	22.94	3.00	3.96	9.35
Calculado para C ₁₃ H ₂₁ BrN ₂ O ₉ S ₂ Pt	22.68	3.07	4.07	9.32

IR (cm⁻¹): ν (SO), 1152-1144.

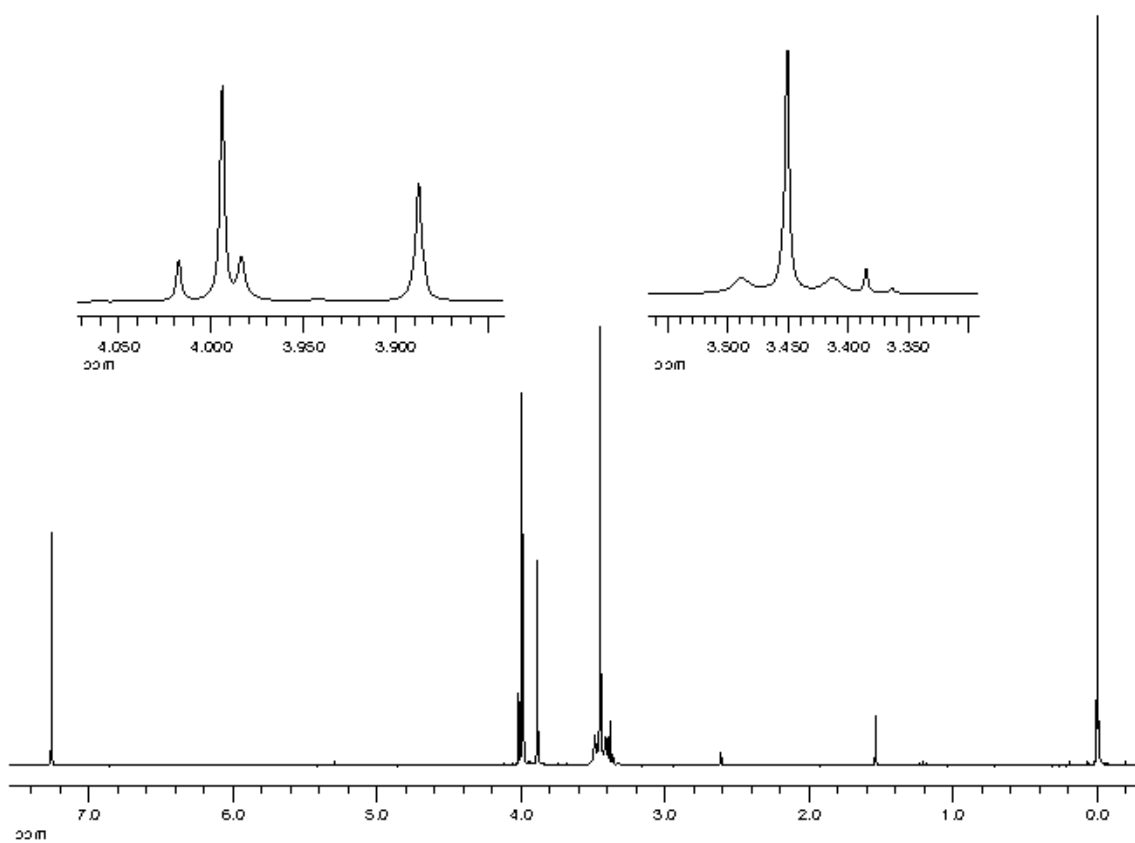
RMN (δ):

¹H (300 MHz, CDCl₃): 4.02 (s), 4.00 (s, 6 H, OMe, *trans*), 3.99 (s, 6 H, OMe, **35**), 3.89 (s, 3 H, OMe, *trans*), 3.46 (s, 12 H, Me, *trans*, ³J_{PtH} = 23 Hz), 3.39 (s), 2.62 (s, Me dmsO libre).

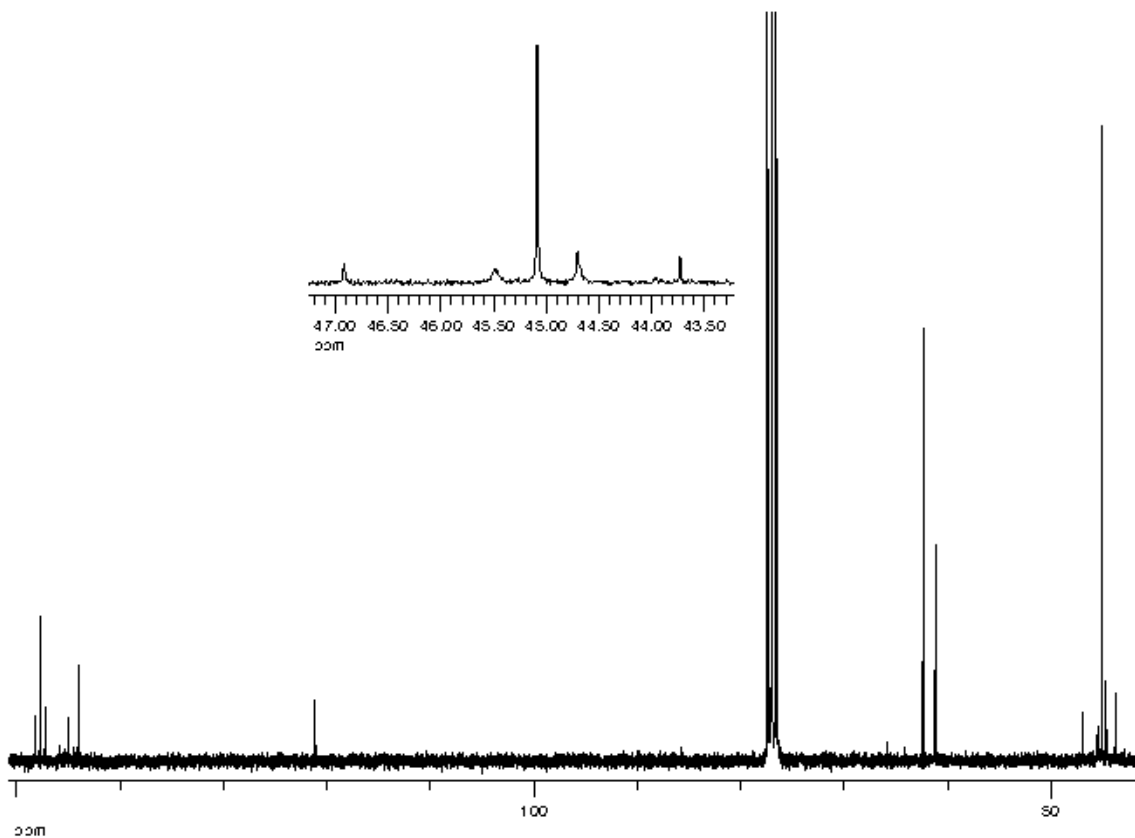
¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 148.28 (C_q Ar), 147.77 (C_q Ar, J_{PtC} = 63 Hz), 147.17 (C_q Ar), 145.91 (C_q Ar), 145.05 (C_q Ar), 144.04 (C_q Ar), 121.13 (C_q Ar), 62.42 (OMe, *cis*), 62.34 (OMe, **35**), 62.29 (*m*-OMe, *trans*), 61.26 (OMe, **35**), 61.25 (OMe, *cis*), 61.19 (*p*-OMe, *trans*), 46.91 (Me, **35**), 45.08 (Me, ²J_{PtC} = 59 Hz, *trans*), 44.70 (Me, *cis*), 43.73 (Me, *cis*).



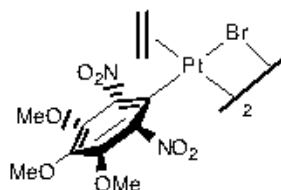
Espectro IR de **36**.



Espectro de RMN de ¹H de **36**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 36.

cis- y trans-[Pt(μ -Br)(κ^1 -Ar)(C₂H₄)₂] (37)**Síntesis:**

Se pasa una corriente de etileno a través de una suspensión de **18** (55 mg, 0.05 mmol) en CH₂Cl₂ (3 ml) obteniéndose una disolución de color amarillo pálido. La disolución se concentra (1 ml) y cuando se le adiciona *n*-hexano (10 ml) precipita un sólido que se filtra, se lava con *n*-hexano y se seca al aire para obtener **37** de color rosa pálido.

Rendimiento: 43 mg, 77%.

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	23.98	2.36	4.91
Calculado para C ₂₂ H ₂₆ Br ₂ N ₄ O ₁₄ Pt ₂	23.58	2.34	5.00

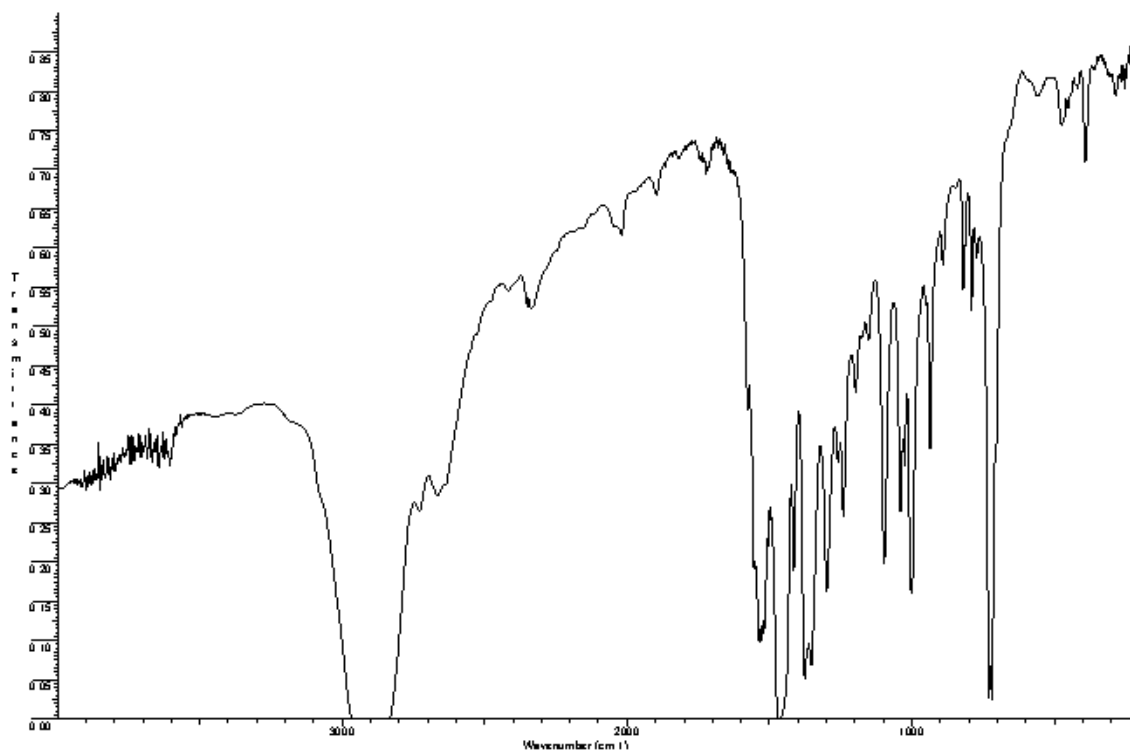
RMN (δ):

¹H (400 MHz, CDCl₃, isómero 1:isómero 2, 4:1): 4.67 (s, 4 H, etileno, ²J_{PtH} = 72 Hz, isómero 1), 4.45 (s, 4 H, etileno, isómero 2), 3.98 (s, 6 H, OMe, isómero 1), 3.96 (s, 6 H, OMe, isómero 2), 3.91 (s, 3 H, OMe, isómero 1), 3.86 (s, 3 H, OMe, isómero 2).

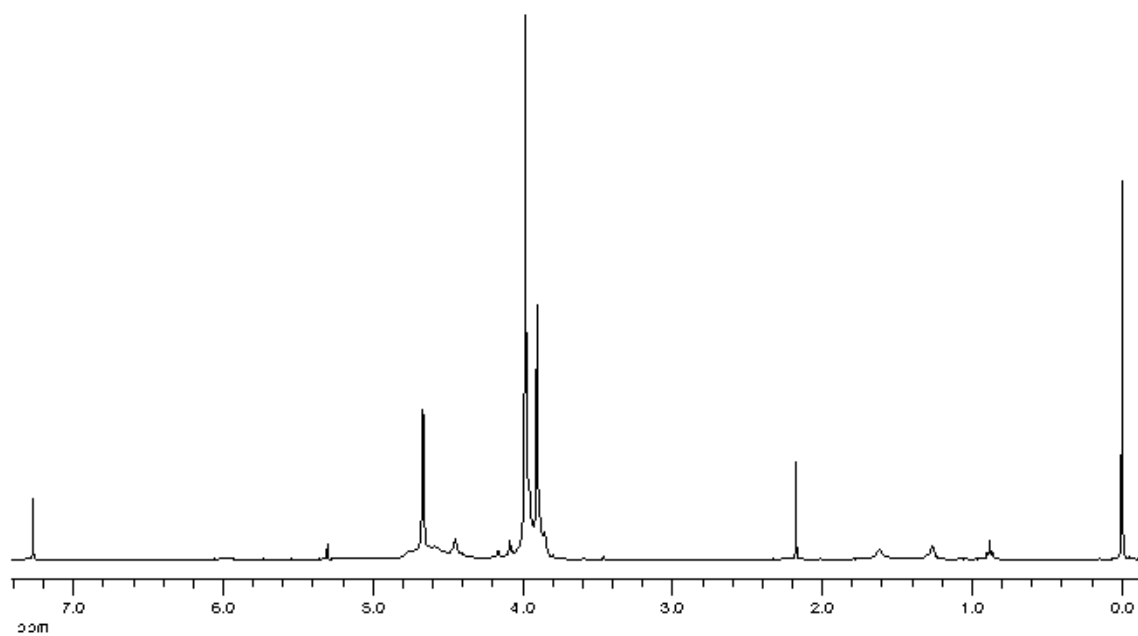
¹H (400 MHz, CDCl₃, -30 °C, isómero 1:isómero 2, 4:1): 4.68 (s, 4 H, etileno, isómero 1), 4.46 (s, 4 H, etileno, isómero 2), 4.02 (s, 6 H, OMe, isómero 1), 3.98 (s, 6 H, OMe, isómero 2), 3.92 (s, 3 H, OMe, isómero 1), 3.85 (s, 3 H, OMe, isómero 2).

¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃, 25 °C, isómero 1): 147.46 (C_q Ar), 146.40 (C_q Ar), 144.39 (*p*-C Ar), 103.77 (C_q Ar), 73.78 (etileno, isómero 2), 72.45 (etileno, ¹J_{PtC} = 191 Hz), 62.37 (*m*-OMe), 61.23 (*p*-OMe).

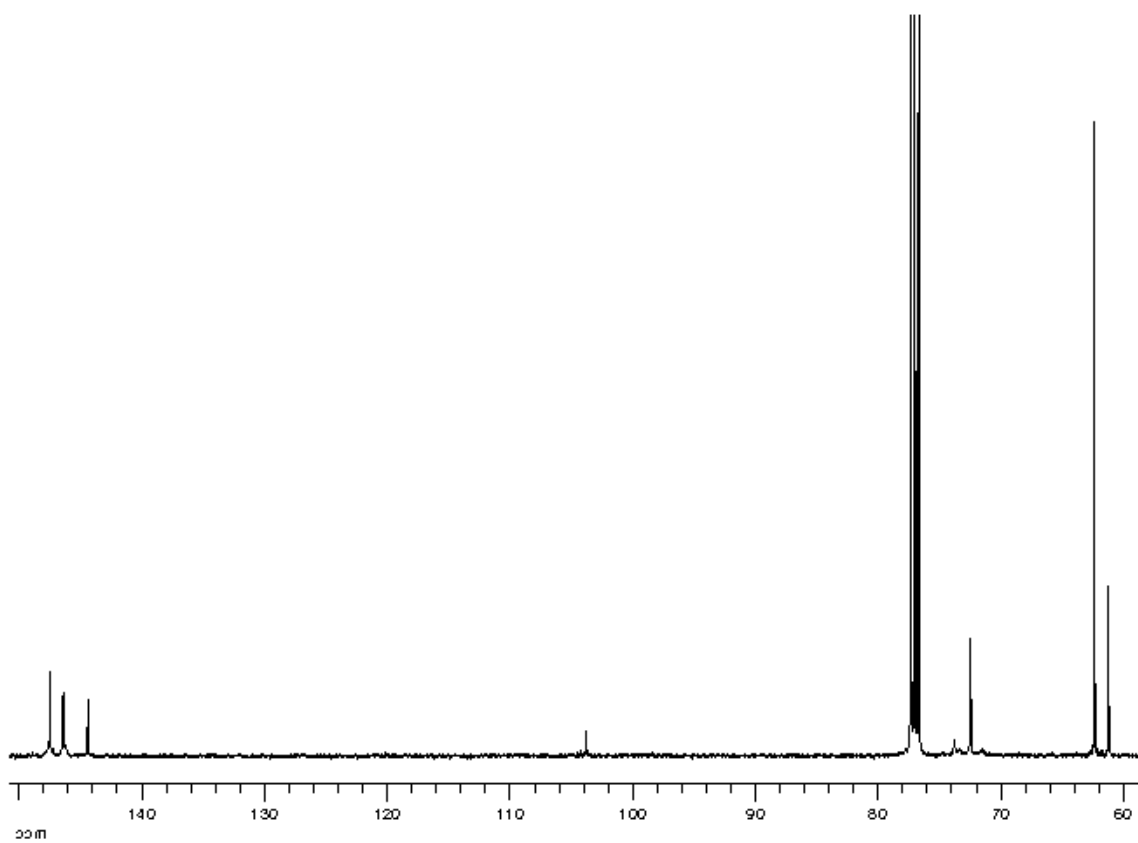
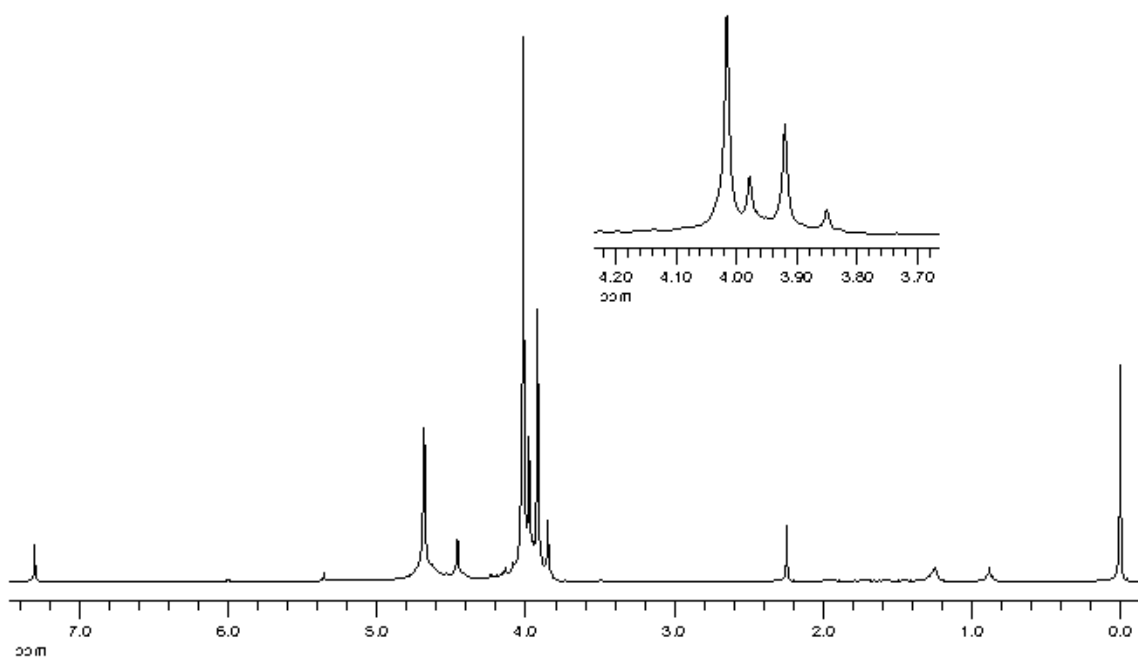
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **37** adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **37** en CDCl₃.

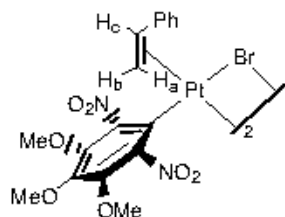


Espectro IR de 37.



Espectro de RMN de ¹H de 37.



cis- y trans-[Pt(μ -Br)(κ^1 -Ar)(C₂H₃Ph)]₂ (38)**Síntesis:**

Se adiciona estireno (23 μ l, 0.20 mmol) a una suspensión de **18** (54 mg, 0.05 mmol) en CH₂Cl₂ (4 ml) obteniéndose una disolución amarilla. Se evapora el disolvente y al adicionar Et₂O (2 ml) se forma un precipitado que se filtra, se lava con Et₂O y se seca al aire. Se obtienen 43 mg del complejo **38**, de color rosa pálido. Al filtrado se le adiciona *n*-hexano (2 ml) y precipita una segunda fracción de **38**, que se aísla por filtración, se lava con *n*-hexano y se seca al aire.

Rendimiento: 53 mg, 83%.

Análisis elemental (%):

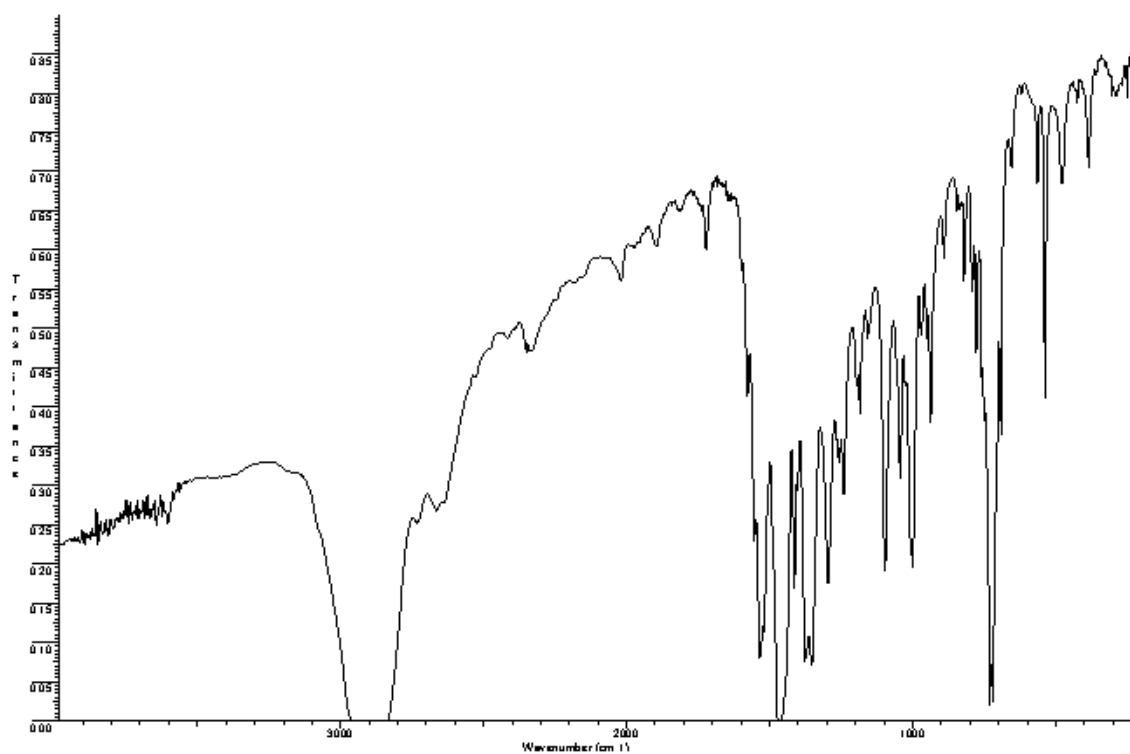
	C	H	N
Encontrado	31.93	2.88	4.22
Calculado para C ₃₄ H ₃₄ Br ₂ N ₄ O ₁₄ Pt ₂	32.09	2.69	4.40

RMN (δ):

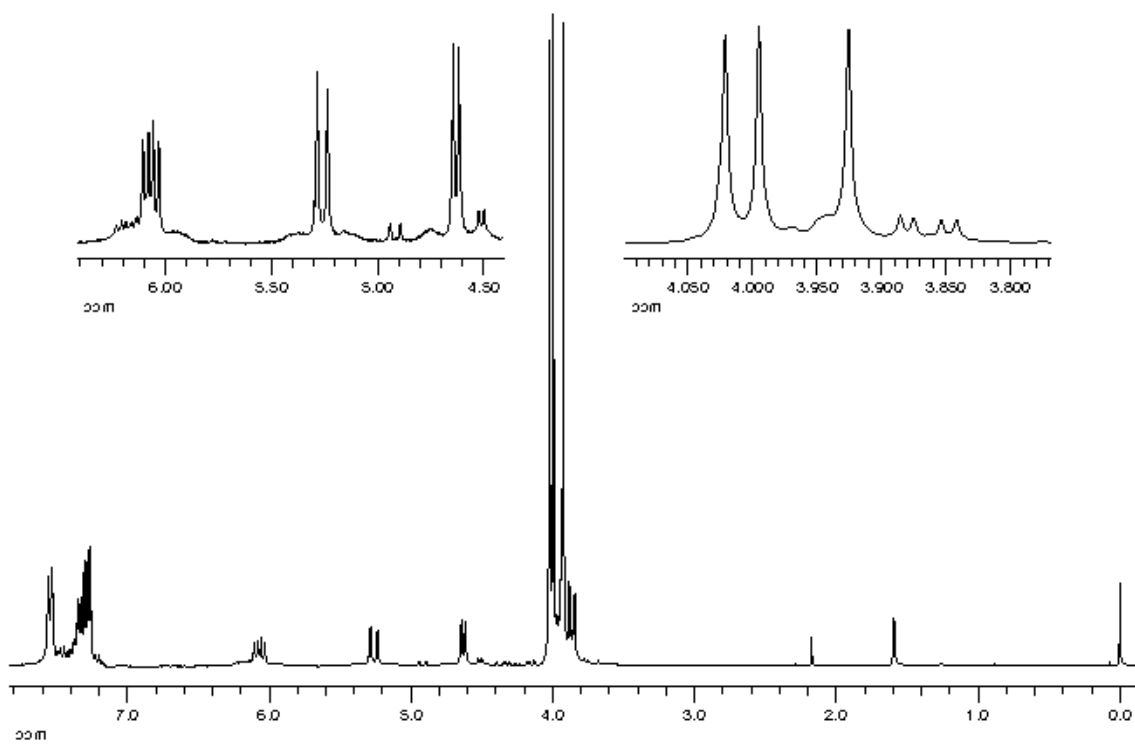
¹H (400.91 MHz, CDCl₃): 7.54 (d, 2 H, *o*-H Ph, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 7.34 (d, 1 H, *p*-H Ph, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 7.28 (t, 2 H, *m*-H Ph, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 6.07 (dd, 1 H, H_c, ³J_{HHcis} = 7.6 Hz, ³J_{HHtrans} = 14.7 Hz), 5.26 (d, 1 H, H_a, ³J_{HHtrans} = 14.7 Hz), 4.63 (d, 1 H, H_b, ³J_{HHcis} = 7.6 Hz), 4.02 (s, 3 H, OMe), 3.99 (s, 3 H, OMe), 3.92 (s, 3 H, OMe).

¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 147.40 (C_q Ar), 147.34 (C_q Ar), 146.92 (C_q Ar), 146.68 (C_q Ar), 144.20 (*p*-C Ar), 135.94 (C_q Ph), 130.44 (CH Ph), 128.85 (CH Ph), 128.54 (CH Ph), 103.90 (C_q Ar), 91.20 (CHPh, ¹J_{PtC} = 159 Hz), 62.82 (CH₂), 62.40 (OMe), 62.37 (OMe), 61.25 (OMe).

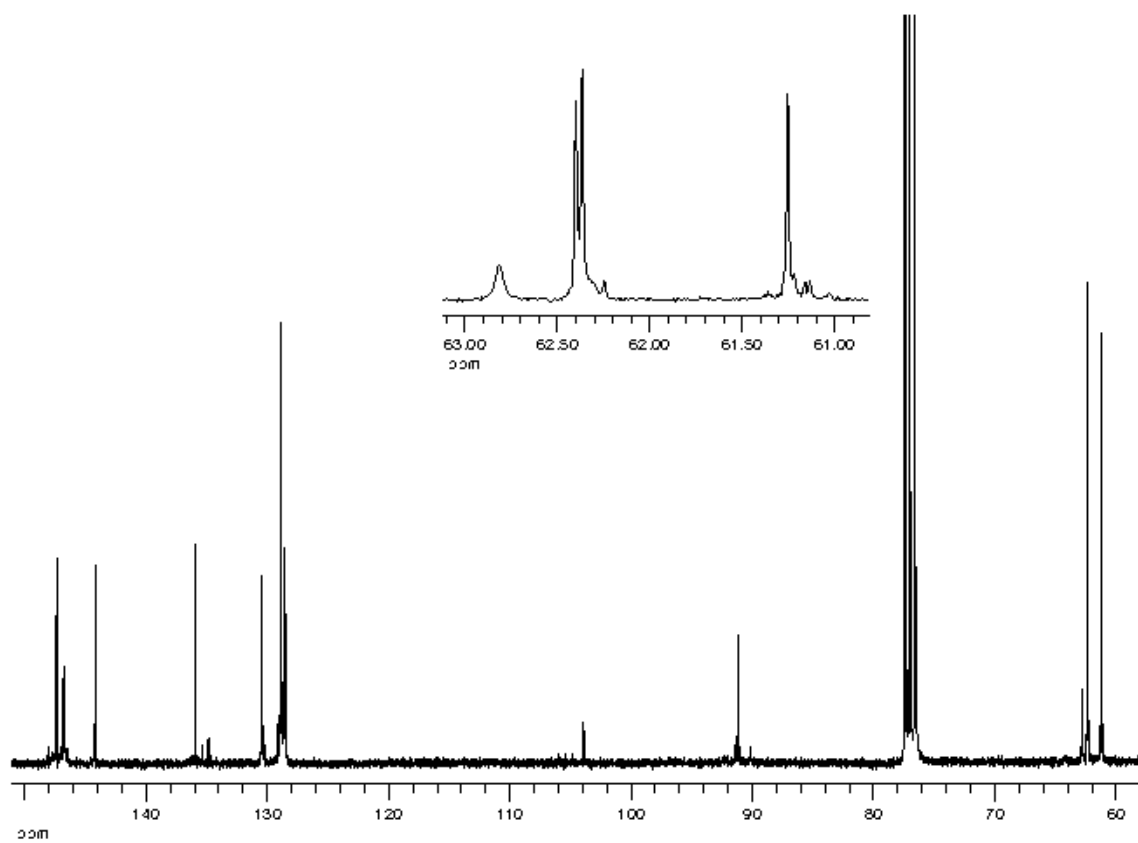
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **38**·CDCl₃ adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **38** en CDCl₃.



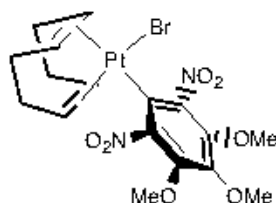
Espectro IR de **38**.



Espectro de RMN de ¹H de **38**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 38.

[PtBr(η^1 -Ar)(cod)] (39)**Síntesis:**

Cuando se adiciona cod (31 μ l, 0.25 mmol) a una suspensión de **18** (65 mg, 0.06 mmol) en CH₂Cl₂ (3 ml) se obtiene una disolución de color amarillo pálido que se concentra (1 ml) y al adicionar *n*-hexano (5 ml) se forma un aceite que, con agitación vigorosa, se transforma en un sólido. La suspensión resultante se filtra y el sólido se lava con *n*-hexano y se seca al aire para obtener **39** de color amarillo pálido.

Rendimiento: 68 mg, 87%.

Punto de fusión: 218-220 °C

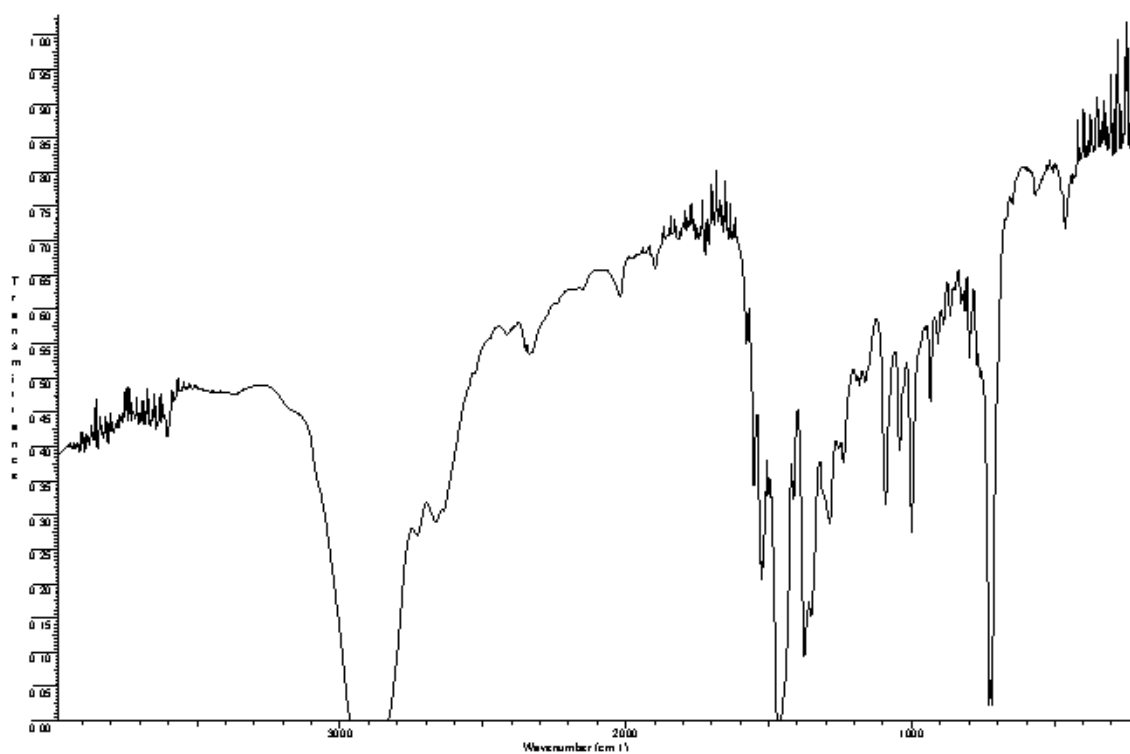
Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	31.51	3.29	4.29
Calculado para C ₁₇ H ₂₁ BrN ₂ O ₇ Pt	31.89	3.31	4.37

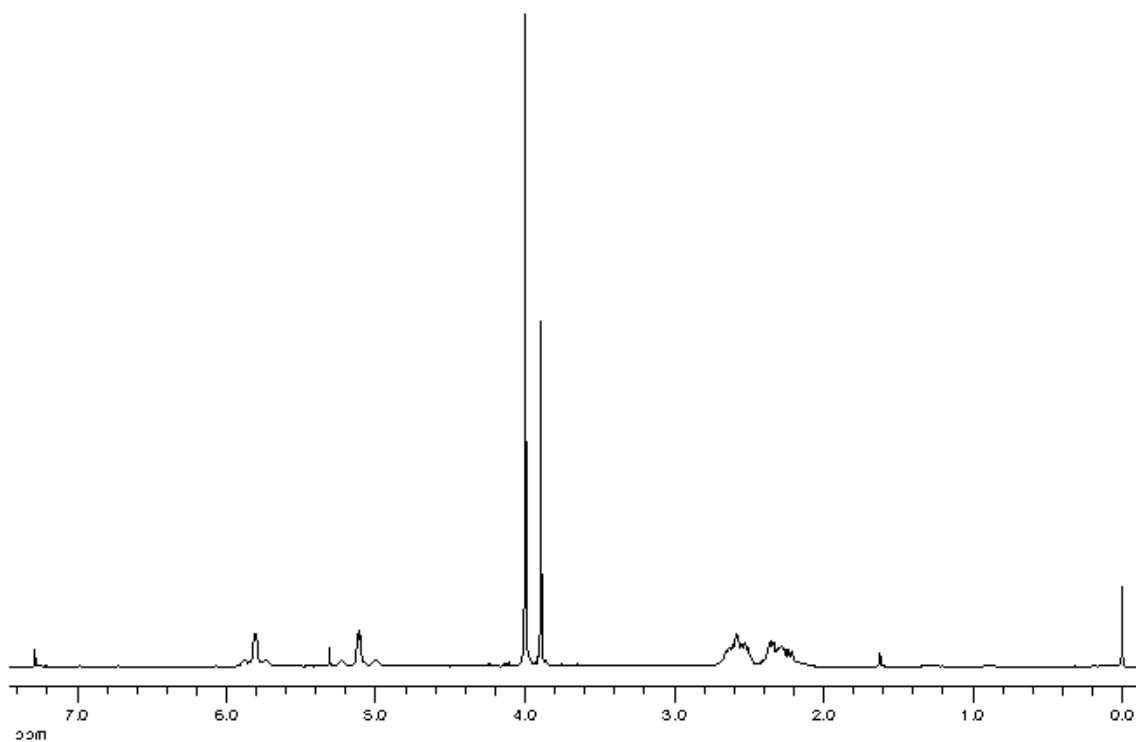
RMN (δ):

¹H (300 MHz, CDCl₃): 5.83-5.81 (m, 2 H, CH, ²J_{PtH} = 44 Hz), 5.12-5.10 (m, 2 H, CH, ²J_{PtH} = 69 Hz), 4.00 (s, 6 H, OMe), 3.89 (s, 3 H, OMe), 2.69-2.51 (m, 4 H, CH₂), 2.34-2.17 (m, 4 H, CH₂).

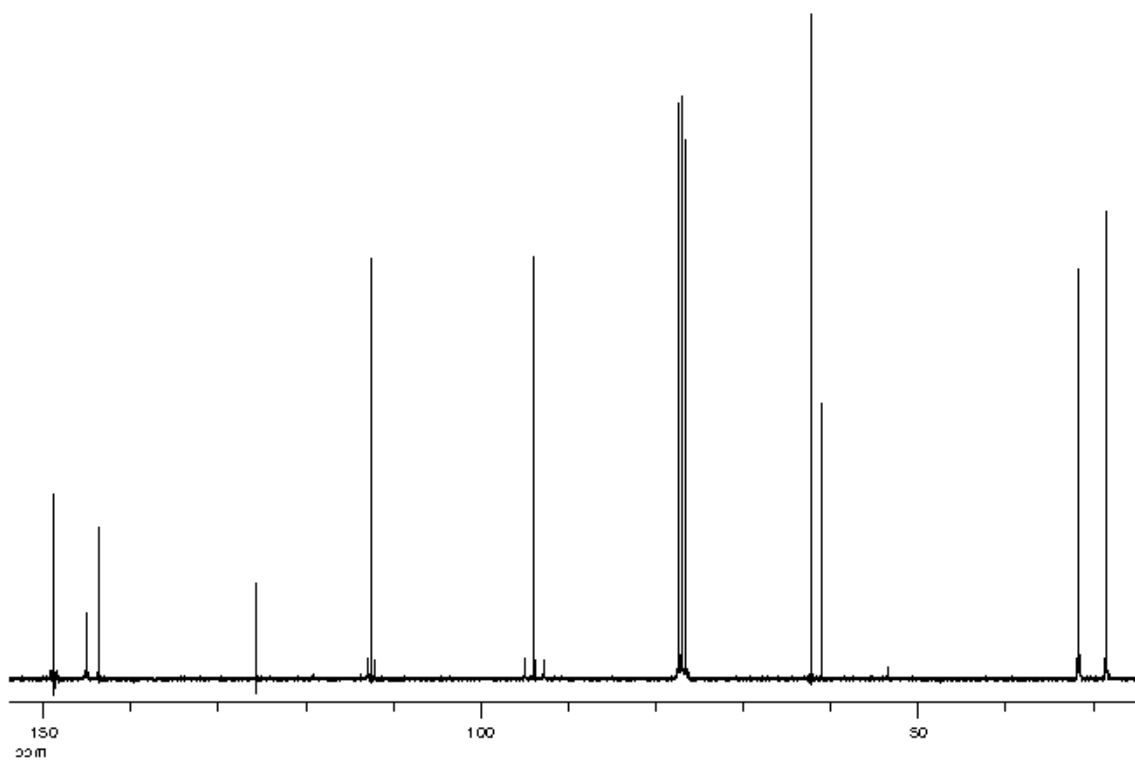
¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 148.81 (*m*-C Ar, ³J_{PtC} = 53 Hz), 145.11 (*o*-C Ar, ²J_{PtC} = 25 Hz), 143.72 (*p*-C Ar), 125.67 (*i*-C Ar, ¹J_{PtC} = 978 Hz), 112.52 (CH, ¹J_{PtC} = 62 Hz), 93.90 (CH, ¹J_{PtC} = 165 Hz), 62.25 (*m*-OMe), 61.06 (*p*-OMe), 31.67 (CH₂, ²J_{PtC} = 19 Hz), 28.52 (CH₂, ²J_{PtC} = 12 Hz).



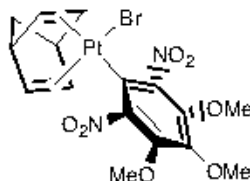
Espectro IR de **39**.



Espectro de RMN de ¹H de **39**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **39**.

[PtBr(η^5 -Ar)(nbd)] (40)**Síntesis:**

Se adiciona 2,5-norbornadieno (20 μ l, 0.20 mmol) a una suspensión de **18** (51 mg, 0.05 mmol) en CH_2Cl_2 (3 ml) obteniéndose una disolución amarilla que se concentra (1 ml), y al adicionar *n*-hexano (15 ml) precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con *n*-hexano y se seca al aire, identificándose como **40** de color amarillo pálido.

Rendimiento: 57 mg, 95%.

Punto de fusión: 242-249 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

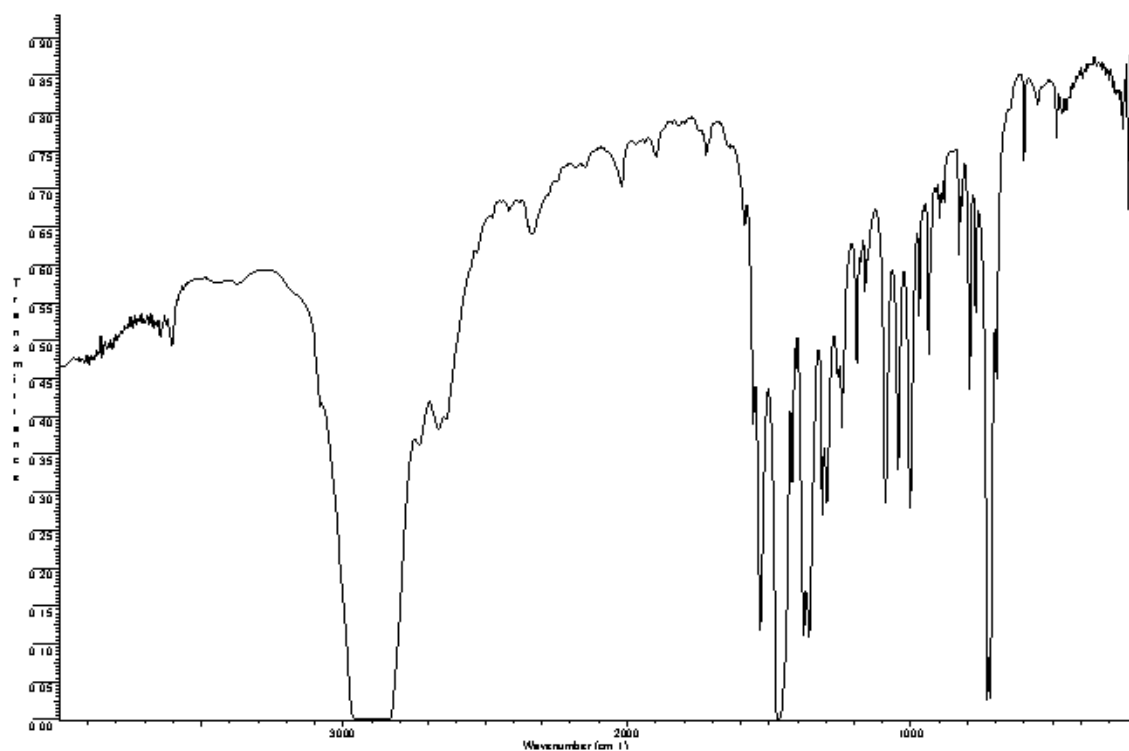
	C	H	N
Encontrado	31.08	2.70	4.49
Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_7\text{Pt}$	30.78	2.74	4.49

RMN (δ):

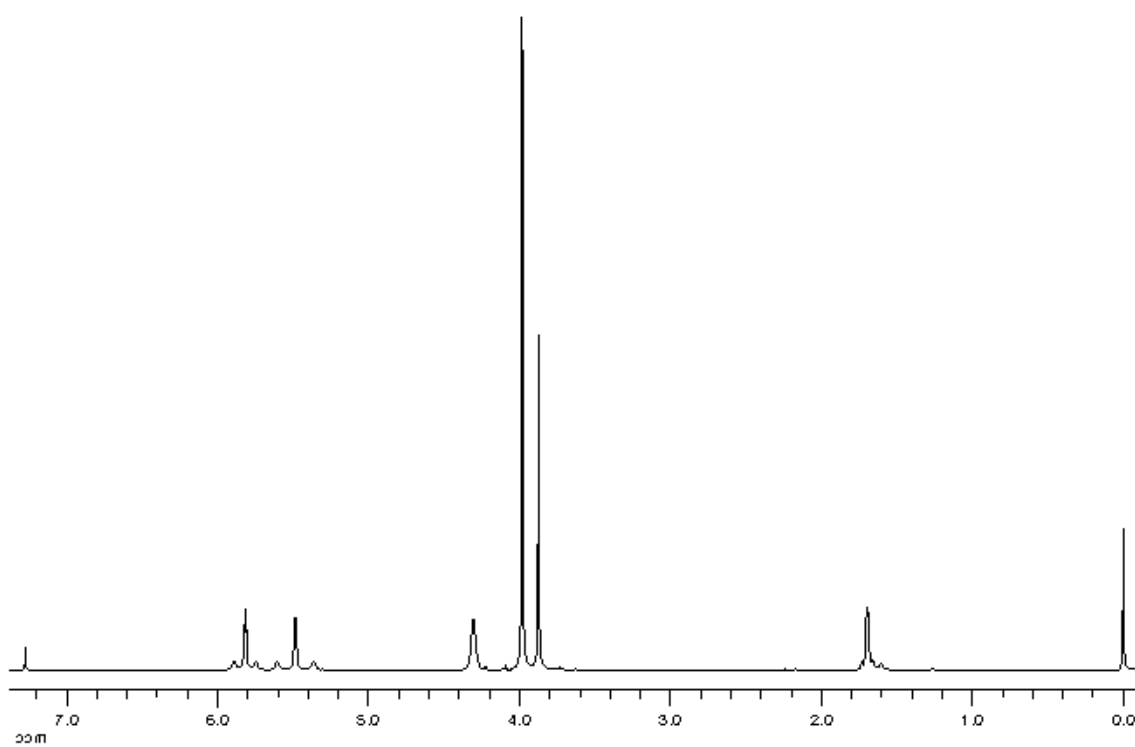
^1H (300 MHz, CDCl_3): 5.82-5.81 (m, 2 H, CH, $^2J_{\text{PtH}} = 43$ Hz), 5.49-5.48 (m, 2 H, CH, $^2J_{\text{PtH}} = 72$ Hz), 4.31 (m, 2 H, CH), 3.98 (s, 6 H, OMe), 3.87 (s, 3 H, OMe), 1.70-1.69 (m, 2 H, CH_2 , $J_{\text{PtH}} = 23$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.45 MHz, CDCl_3): 148.50 (*m*-C Ar, $^3J_{\text{PtC}} = 61$ Hz), 144.75 (*o*-C Ar, $^2J_{\text{PtC}} = 27$ Hz), 143.77 (*p*-C Ar, $^4J_{\text{PtC}} = 11$ Hz), 126.68 (*i*-C Ar, $^1J_{\text{PtC}} = 1118$ Hz), 96.85 (CH, $^1J_{\text{PtC}} = 45$ Hz), 76.28 (CH, $^1J_{\text{PtC}} = 135$ Hz), 71.72 (CH_2 , $^3J_{\text{PtC}} = 106$ Hz), 62.25 (*m*-OMe), 61.11 (*p*-OMe), 49.84 (CH, $^2J_{\text{PtC}} = 49$ Hz).

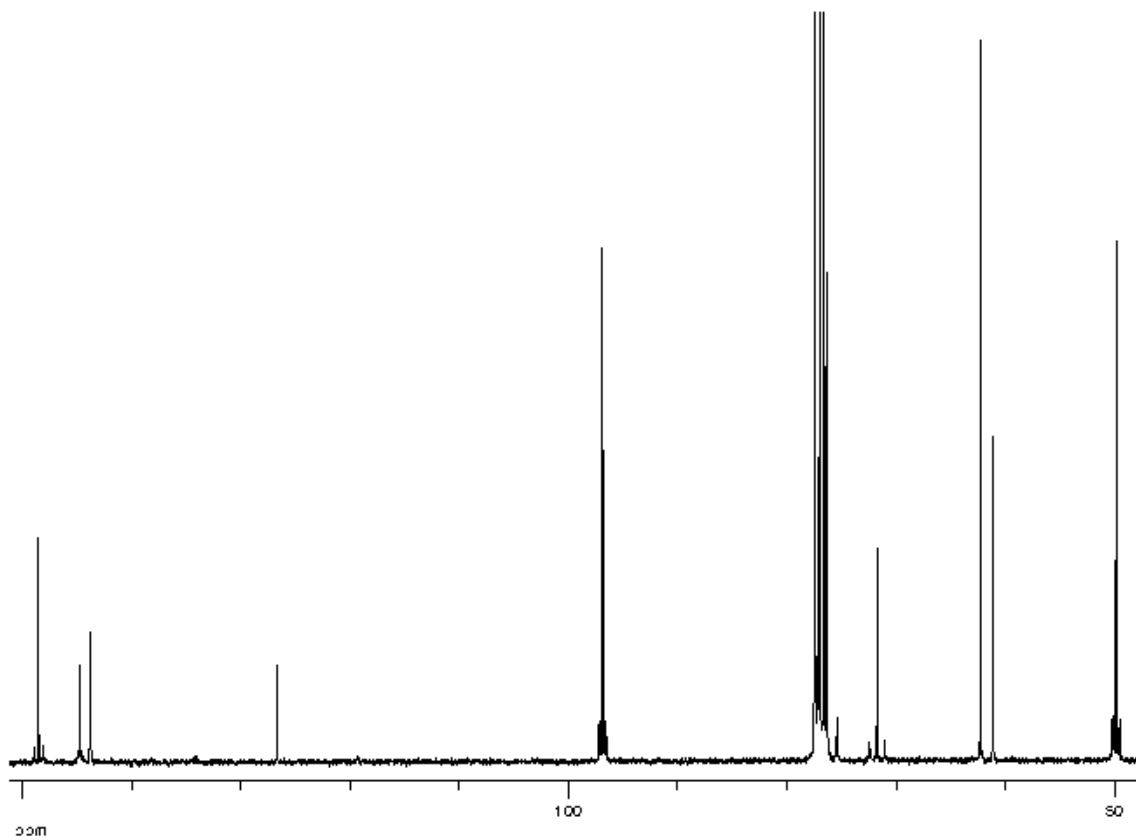
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **40** adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de Et_2O a través de una disolución de **40** en CDCl_3 .



Espectro IR de **40**.

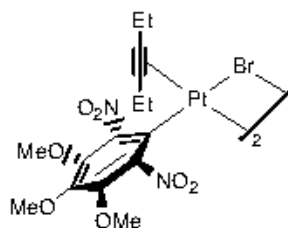


Espectro de RMN de ¹H de **40**.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **40**.

[Pt(μ -Br)(α^1 -Ar)(3-hexino)]₂ (41**)**



Síntesis:

Cuando se adiciona 3-hexino (22 μ l, 0.19 mmol) a una suspensión de **18** (51 mg, 0.05 mmol) en CH₂Cl₂ (3 ml) se obtiene una disolución roja. El disolvente se evapora hasta 1 ml y al adicionarle Et₂O (5 ml) precipita un sólido que se filtra, se lava con Et₂O y se seca al aire, identificándose como **41**, de color amarillo pálido.

Rendimiento: 49 mg, 83%.

Punto de fusión: 152-156 °C

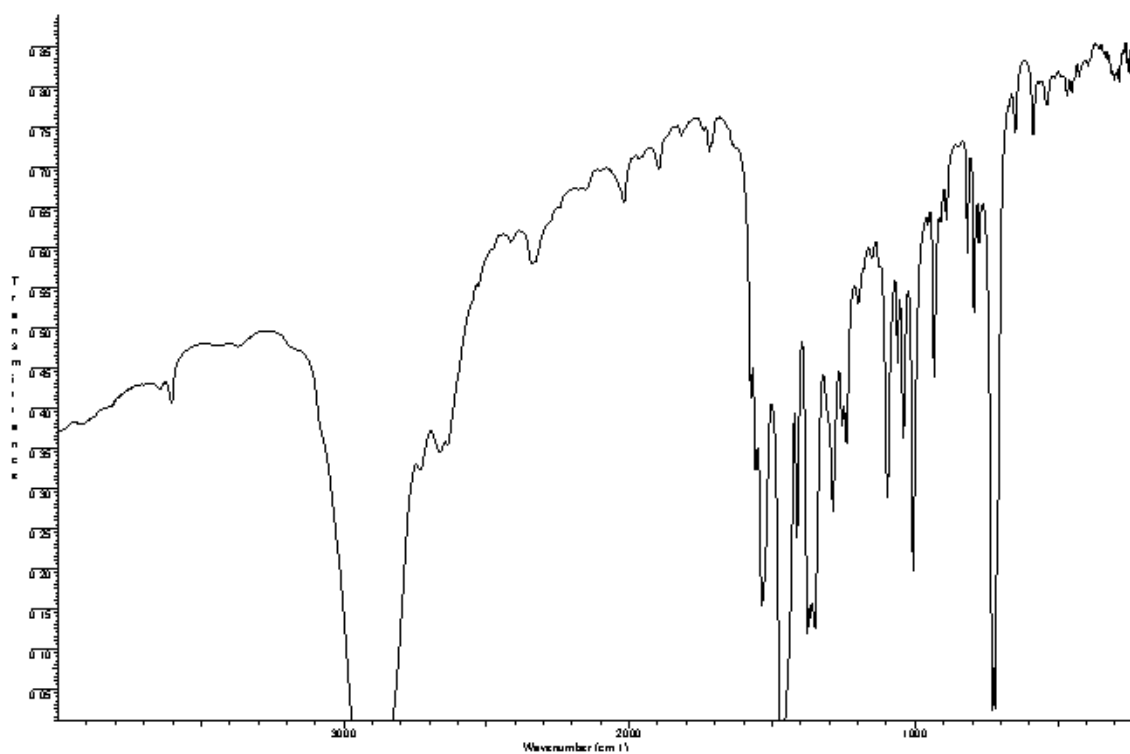
Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	29.68	3.20	4.51
Calculado para C ₃₀ H ₃₈ Br ₂ N ₄ O ₁₄ Pt ₂	29.33	3.12	4.56

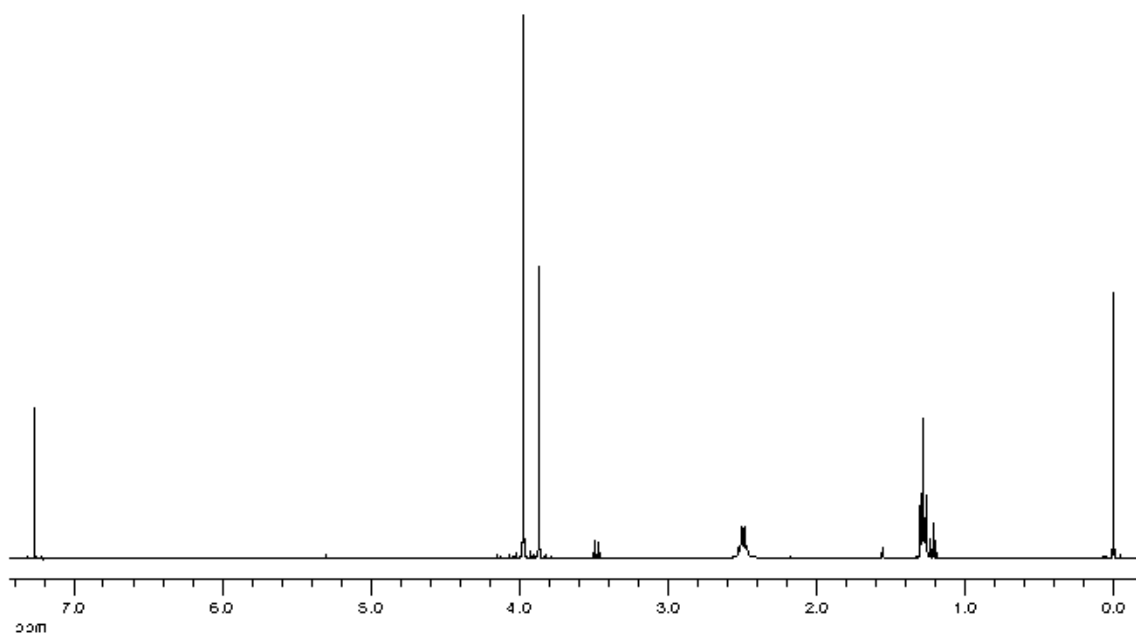
RMN (δ):

¹H (400 MHz, CDCl₃): 3.97 (s, 6 H, OMe), 3.87 (s, 3 H, OMe), 2.49 (q, 4 H, CH₂, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 1.28 (t, 6 H, CH₃, ³J_{HH} = 7.3 Hz).

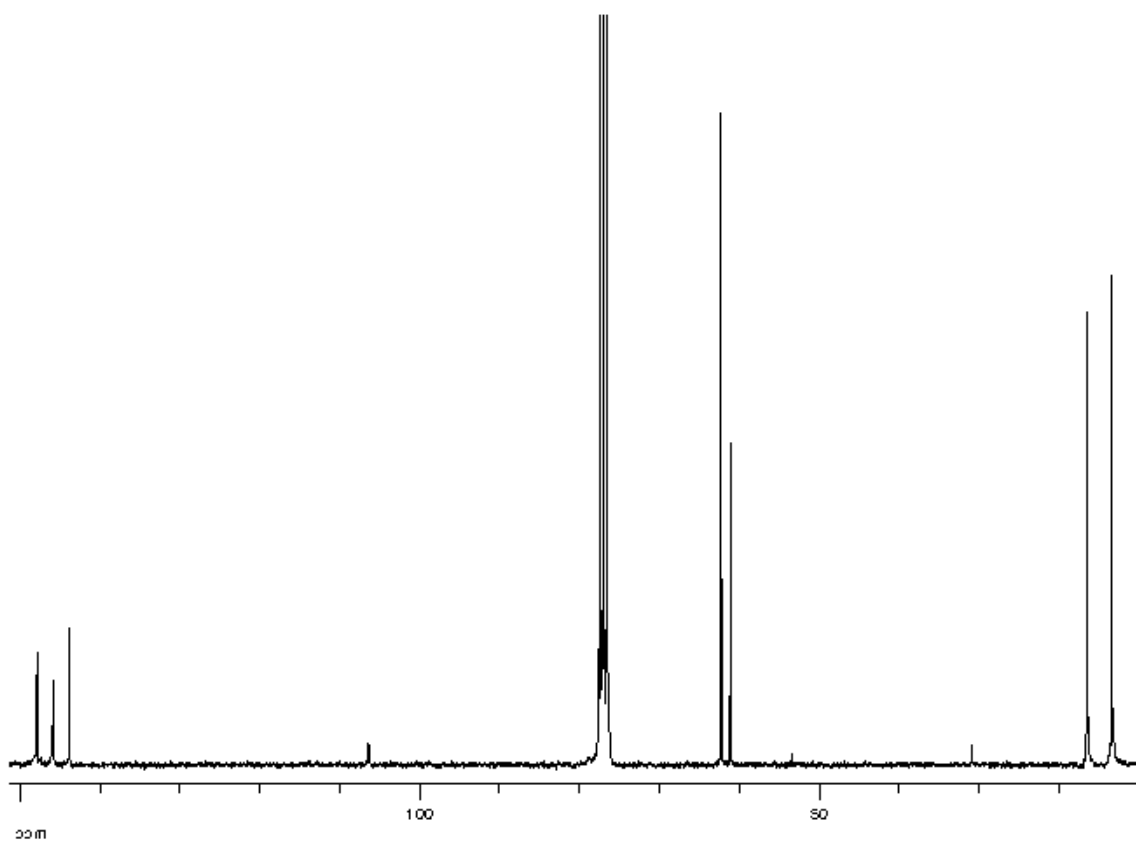
¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 147.91 (C_q Ar), 145.92 (C_q Ar), 143.85 (C_q Ar), 106.42 (C_q Ar), 77.66 (C \equiv C), 62.30 (*m*-OMe), 61.15 (*p*-OMe), 16.50 (CH₂), 13.40 (Me).



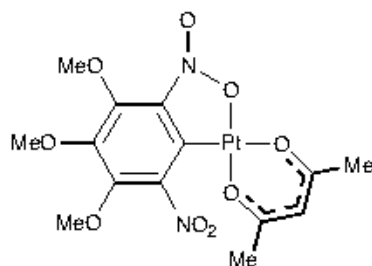
Espectro IR de **41**.



Espectro de RMN de ¹H de **41**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **41**.

[Pt(κ^2 -Ar)(acac)] (42)**Síntesis:**

Al adicionar $\text{Ti}(\text{acac})$ (37 mg, 0.12 mmol) a una suspensión de **18** (65 mg, 0.06 mmol) en CH_2Cl_2 (7 ml), el color de la suspensión se va oscureciendo gradualmente. Después de agitar durante 14 horas, se filtra sobre Celita y el filtrado se concentra (2 ml). Se le adiciona Et_2O (15 ml) y precipita un sólido que se lava con Et_2O y se seca al aire, identificándose como **42**, de color rosa oscuro.

Rendimiento: 31 mg, 47%.

Punto de fusión: 195 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	30.24	3.00	4.96
Calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_9\text{Pt}$	30.50	2.92	5.08

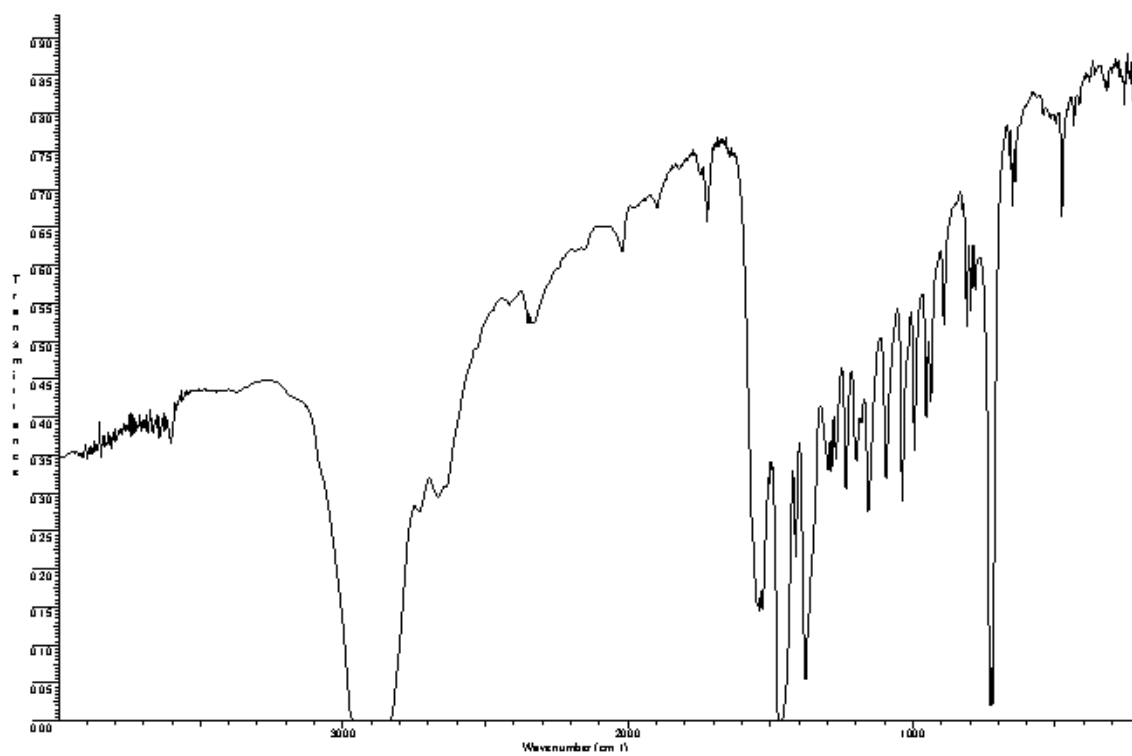
IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Pt-O})$, 476.

RMN (δ):

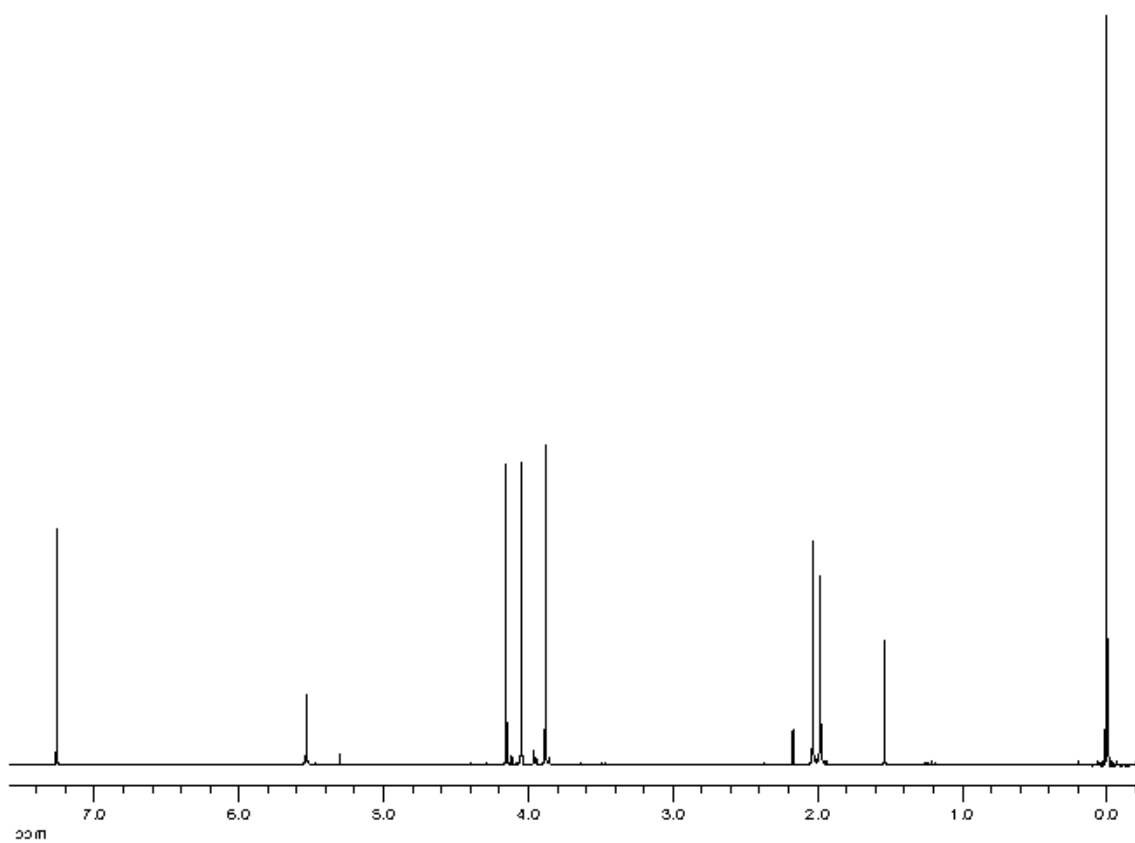
^1H (300 MHz, CDCl_3): 5.45 (s, 1 H, CH acac), 4.15 (s, 3 H, OMe), 4.05 (s, 3 H, OMe), 3.88 (s, 3 H, OMe), 2.03 (s, 3 H, Me acac), 1.95 (s, 3 H, Me acac).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.45 MHz, CDCl_3): 186.09 (CO), 184.33 (CO, $^2J_{\text{PtC}} = 45$ Hz), 154.72 (C_q Ar), 153.83 (C_q Ar), 145.94 (C_q Ar), 142.15 (C_q Ar), 136.22 (C_q Ar), 119.31 (C_q Ar), 102.39 (CH acac, $^3J_{\text{PtC}} = 71$ Hz), 62.35 (OMe), 62.22 (OMe), 61.56 (OMe), 27.02 (Me acac), 25.31 (Me acac, $^3J_{\text{PtC}} = 65$ Hz).

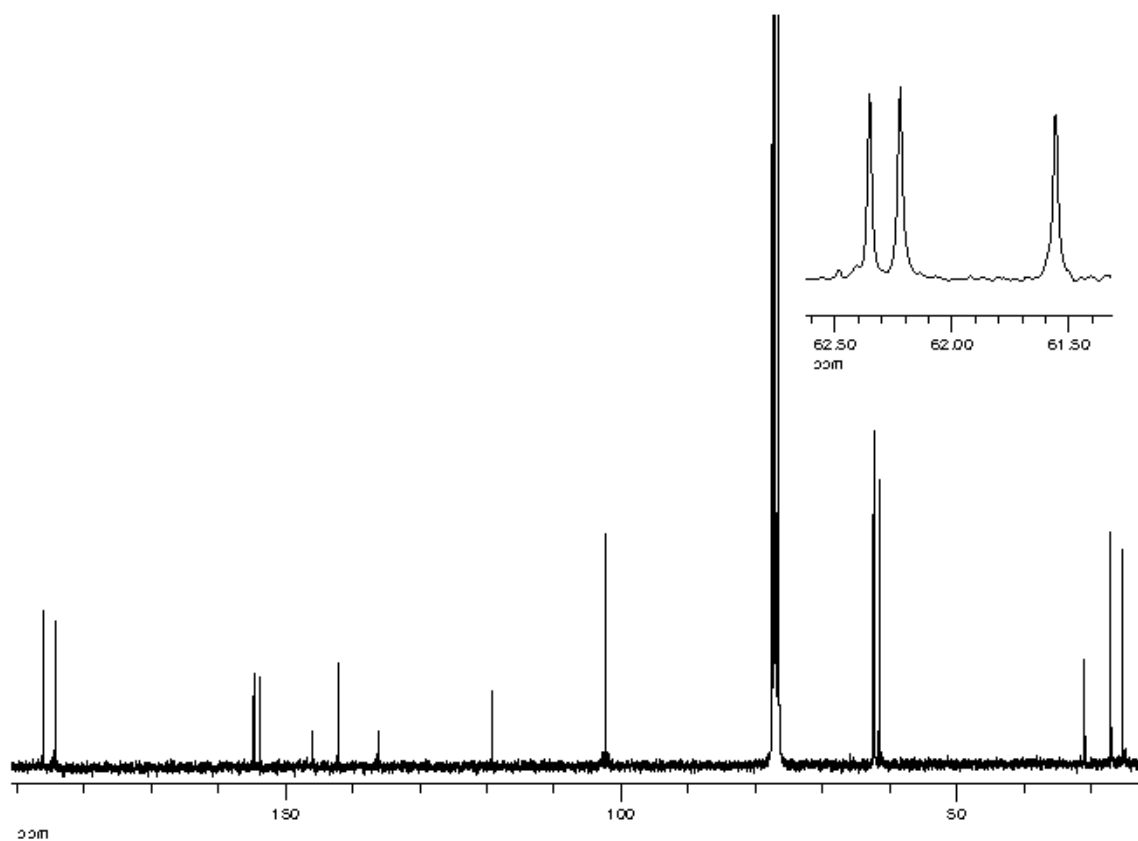
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **42** adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **42** en CH_2Cl_2 .



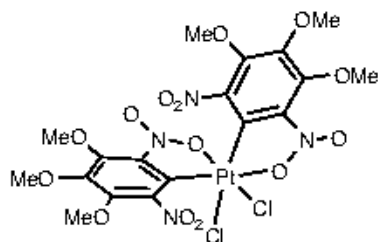
Espectro IR de **42**.



Espectro de RMN de ¹H de **42**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 42.

OC-6-32-[Pt(η^2 -Ar)₂Cl₂] (43)**Síntesis:**

Se concentra hasta sequedad una disolución de **6** (0.07 mmol) en CH₂Cl₂ y se le adiciona CHCl₃ (2 ml) y PhICl₂ (26 mg, 0.10). El color de la disolución cambia de rojo a amarillo. Después de 15 min, la disolución se concentra (1 ml) y al adicionar Et₂O (10 ml) aparece un precipitado que se filtra, se lava con Et₂O y se seca al aire, obteniendo **43** como un sólido amarillo intenso.

Rendimiento: 52 mg, 96%.

Punto de fusión: 200 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	27.70	2.26	6.99
Calculado para C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O ₁₄ Pt	27.70	2.32	7.18

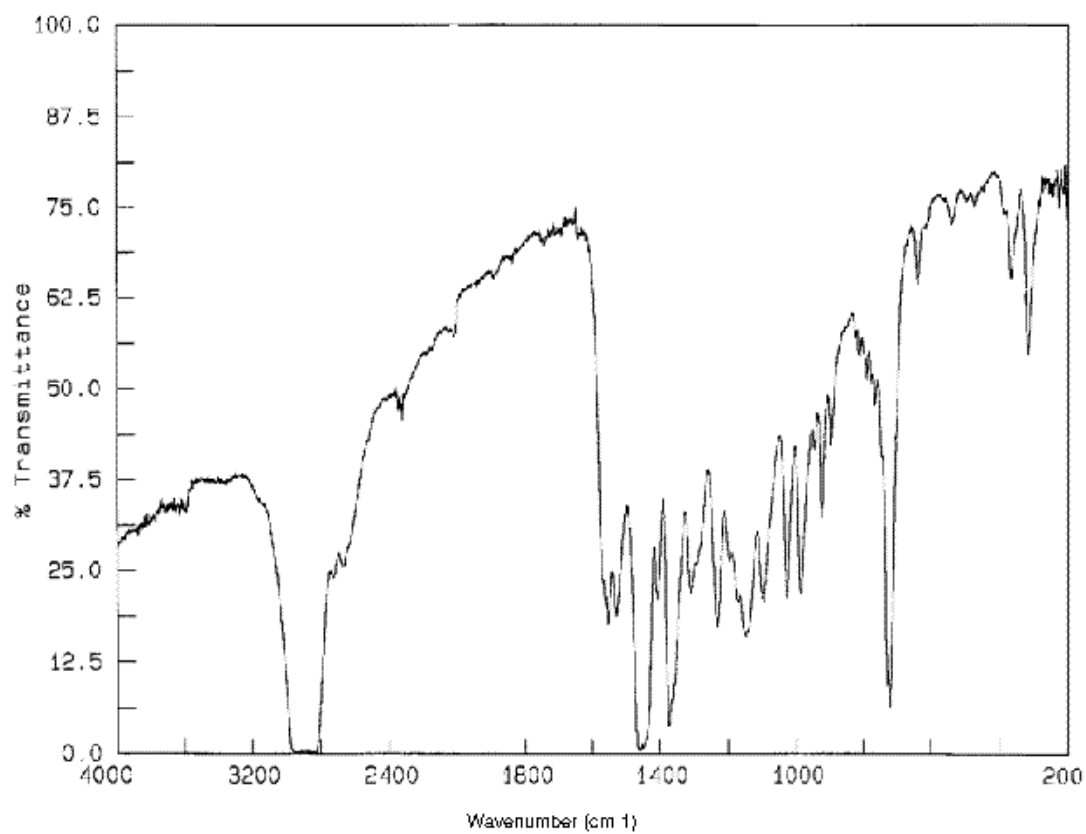
IR (cm⁻¹): ν(PtCl), 366, 316.

RMN (δ):

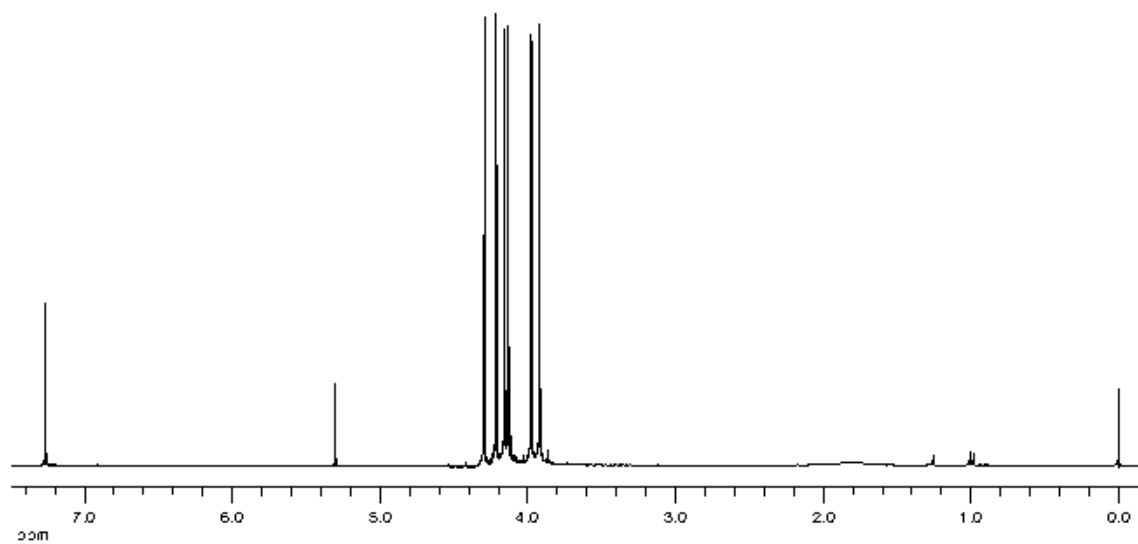
¹H (300 MHz, CDCl₃): 4.30 (s, 3 H, OMe), 4.21 (s, 3 H, OMe), 4.16 (s, 3 H, OMe), 4.13 (s, 3 H, OMe), 3.98 (s, 3 H, OMe), 3.92 (s, 3 H, OMe).

¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃, 25 °C): 156.54 (C_q Ar), 156.05 (C_q Ar), 156.02 (C_q Ar), 154.04 (C_q Ar), 145.07 (C_q Ar), 144.44 (C_q Ar), 143.76 (C_q Ar), 142.59 (C_q Ar), 135.67 (C_q Ar), 133.43 (C_q Ar), 115.66 (C_q Ar), 103.82 (C_q Ar), 63.26 (OMe), 62.96 (OMe), 62.87 (OMe), 62.84 (OMe), 62.36 (OMe), 62.11 (OMe).

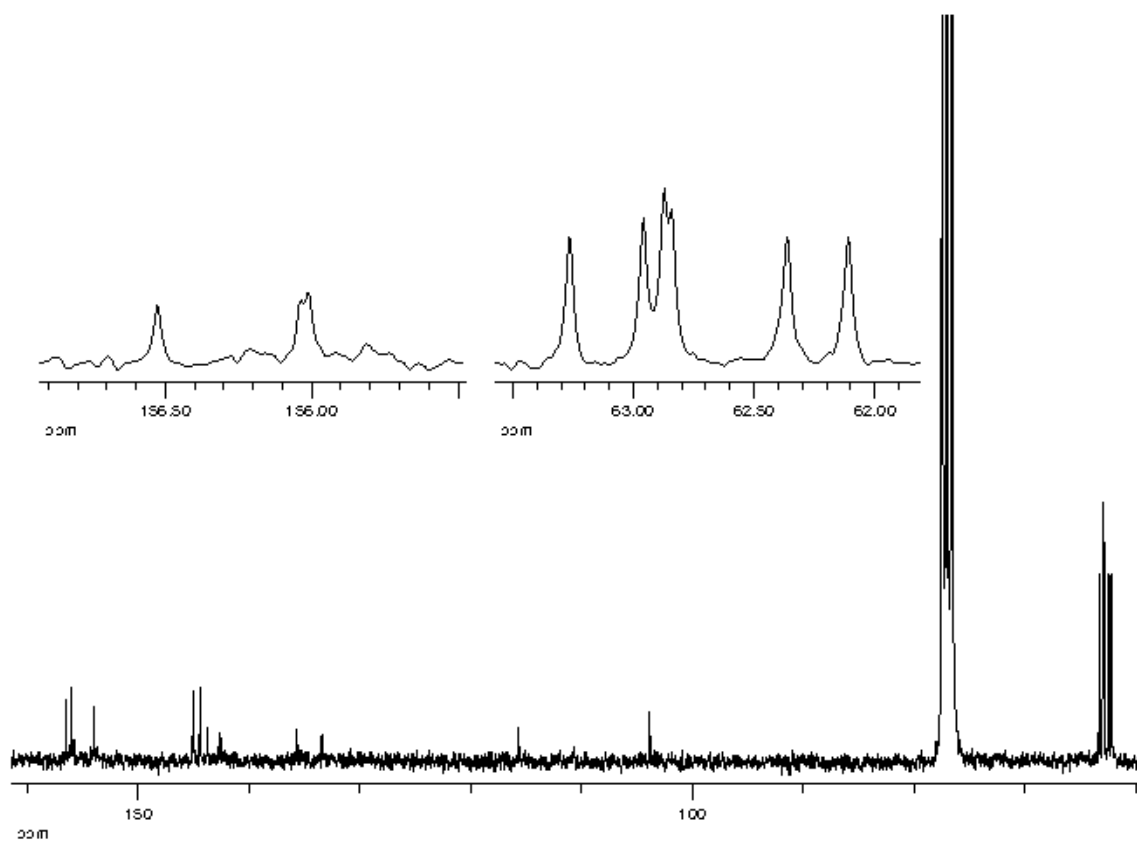
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **43** adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **43** en acetona.



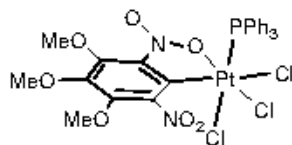
Espectro IR de **43**.



Espectro de RMN de ¹H de **43**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 43.

***fac*-[Pt(κ^2 -Ar)Cl₃(PPh₃)] (44)****Síntesis:**

Cuando a una suspensión de **16** (98 mg, 0.07 mmol) en CH₂Cl₂ (6 ml) se le adiciona PhICl₂ (59 mg, 0.22 mmol) se obtiene una disolución naranja. Al cabo de 6 horas, la disolución se concentra (1 ml) y se le adiciona Et₂O (10 ml). La suspensión resultante se filtra, el sólido se lava con Et₂O y se seca al aire para obtener **44**, de color naranja.

Rendimiento: 103 mg, 97%.

Punto de fusión: 208 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

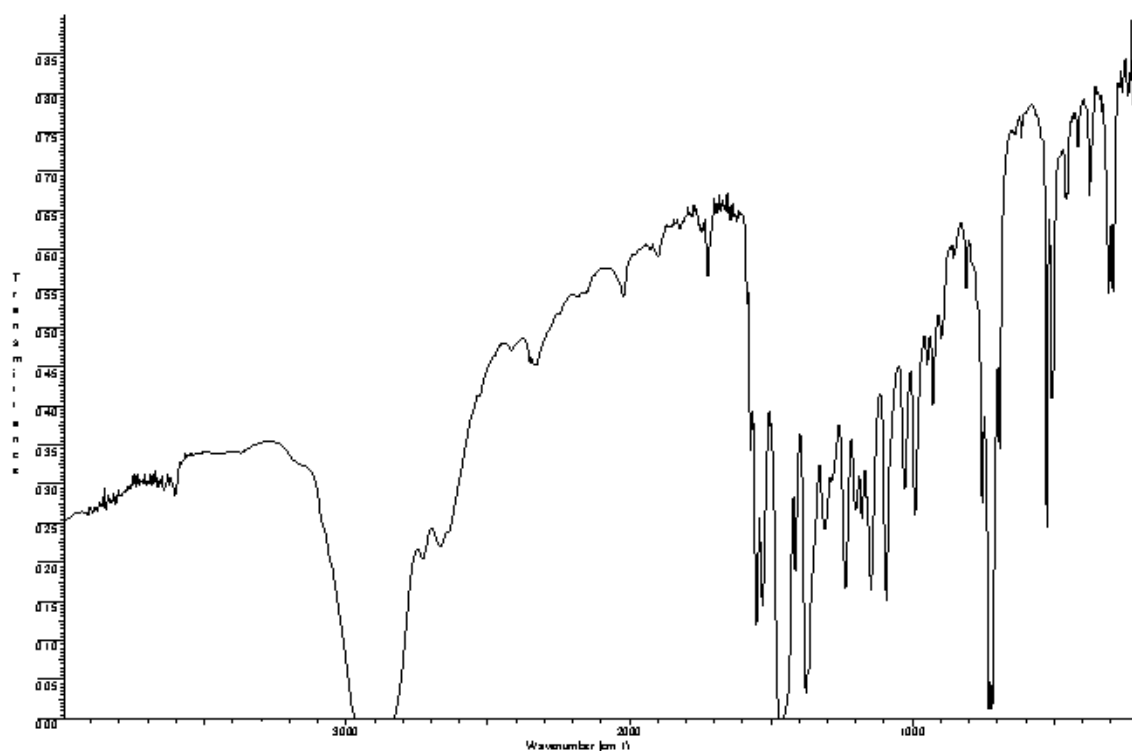
	C	H	N
Encontrado	39.12	2.92	3.44
Calculado para C ₂₇ H ₂₄ Cl ₃ N ₂ O ₇ PPt	39.51	2.95	3.41

IR (cm⁻¹): ν(PtCl), 374, 307, 293.

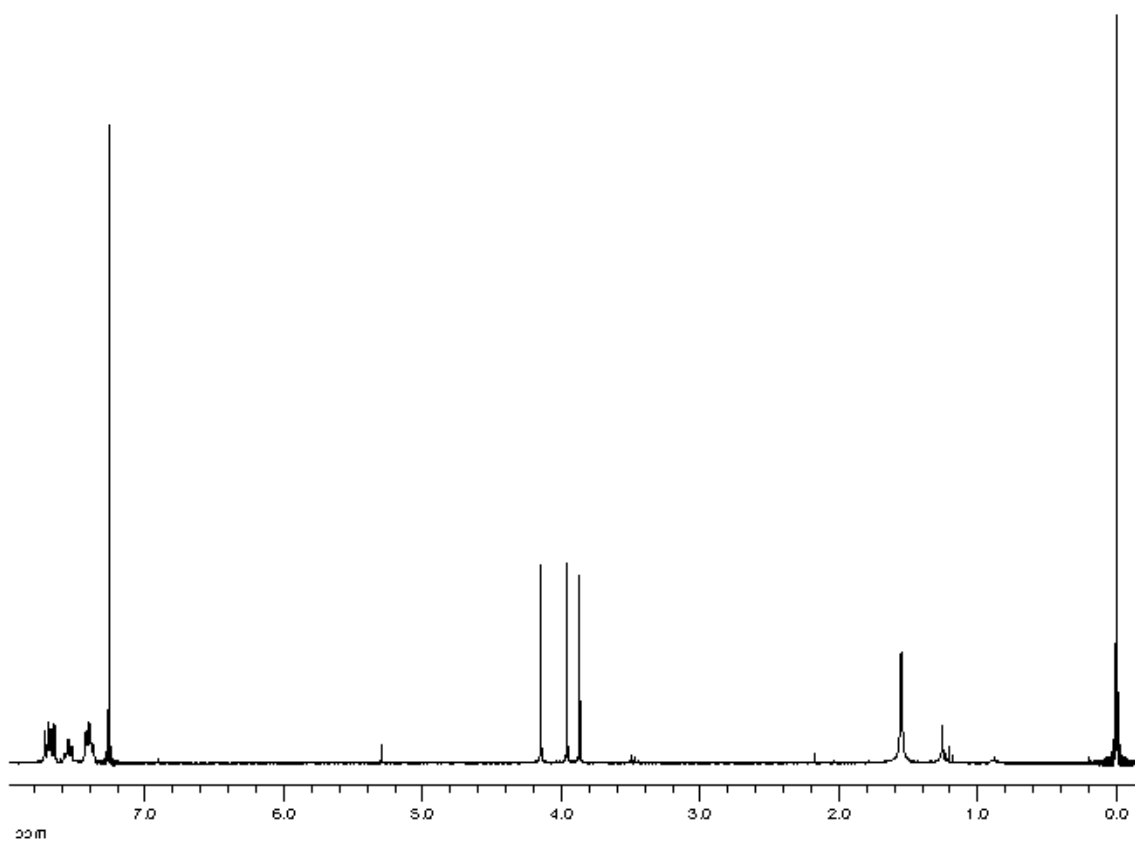
RMN (δ):

¹H (300.10 MHz, CDCl₃): δ 7.72-7.65 (m, 6 H, PPh₃), 7.59-7.52 (m, 3 H, PPh₃), 7.43-7.37 (m, 6 H, PPh₃), 4.15 (s, 3 H, OMe), 3.96 (s, 3 H, OMe), 3.87 (s, 3 H, OMe).

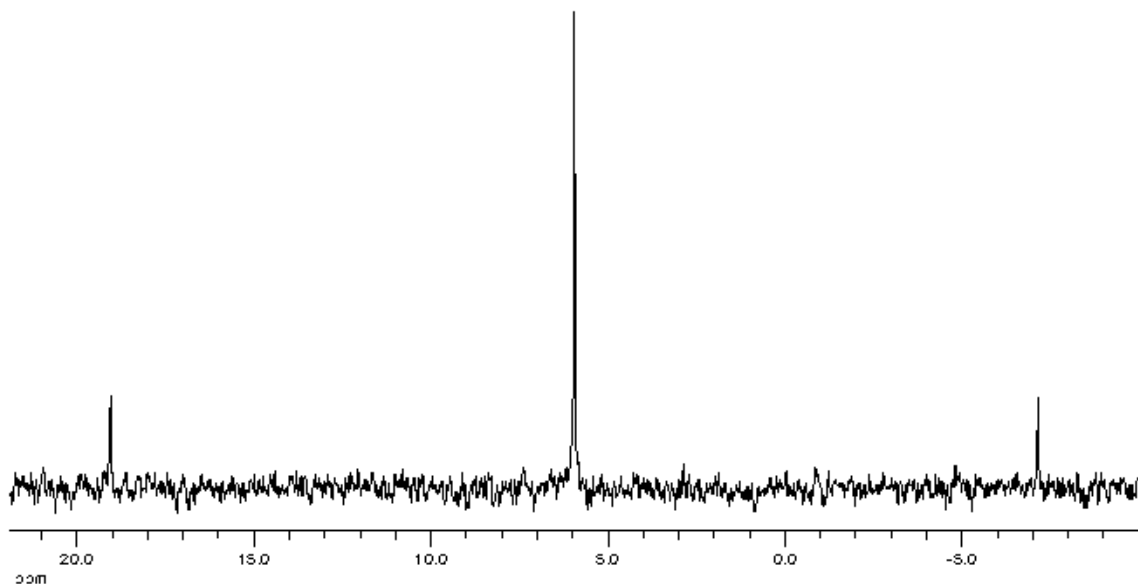
³¹P{¹H} (81.01 MHz, CDCl₃): δ 5.95 (s, PPh₃, ¹J_{PtP} = 2122 Hz).



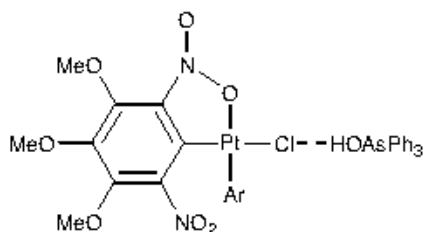
Espectro IR de 44.



Espectro de RMN de ¹H de 44.



Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) de **44**.

cis-(AsPh₃OH)[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)Cl] (45)**Síntesis:**

Cuando a una suspensión de **43** (81 mg, 0.10 mmol) en CH₂Cl₂ (2 ml) se le adiciona AsPh₃ (32 mg, 0.10 mmol), el color anaranjado inicial evoluciona a rojo. Se filtra y el filtrado se concentra (1 ml). Al adicionar Et₂O (3 ml), aparece un precipitado que se aísla por filtración, se lava con Et₂O y se seca al aire, obteniendo **45** como un sólido rojo.

Rendimiento: 70 mg, 62%.

Punto de fusión: 163-170 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	40.14	3.11	5.18
Calculado para C ₃₆ H ₃₄ AsClN ₄ O ₁₅ Pt	40.48	3.21	5.25

Λ_M (acetona, 5.617×10⁻⁴ M): 79 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

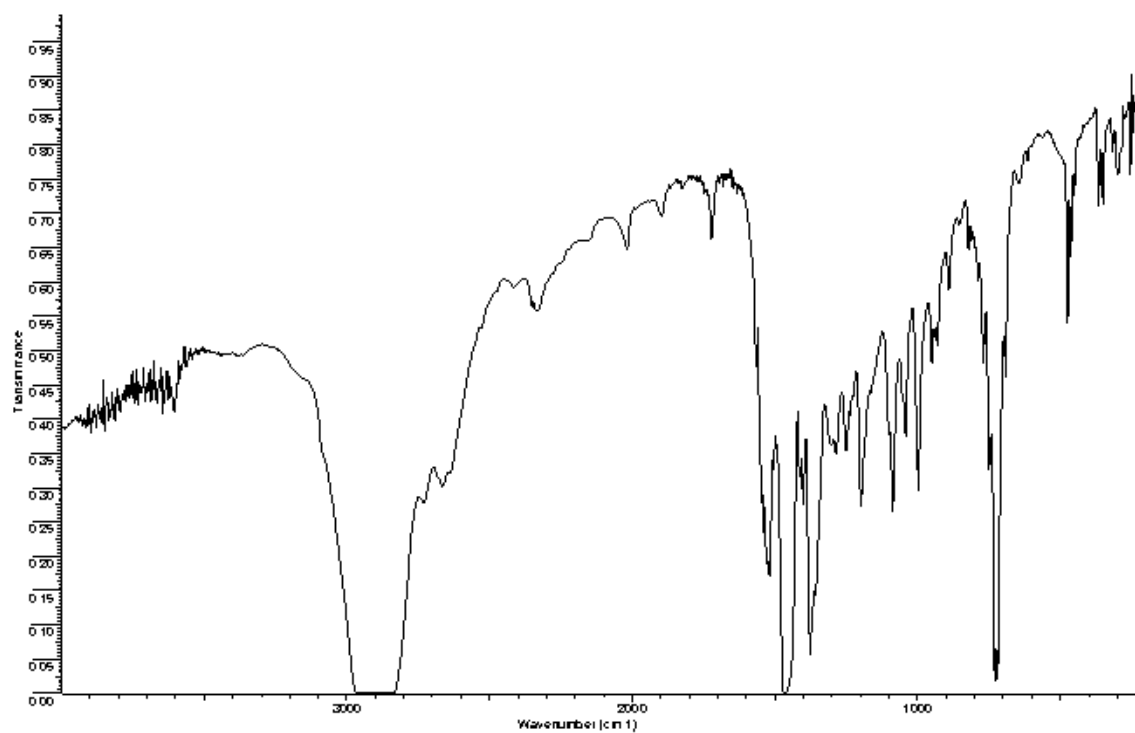
IR (cm⁻¹): ν(PtCl), 293.

RMN (δ):

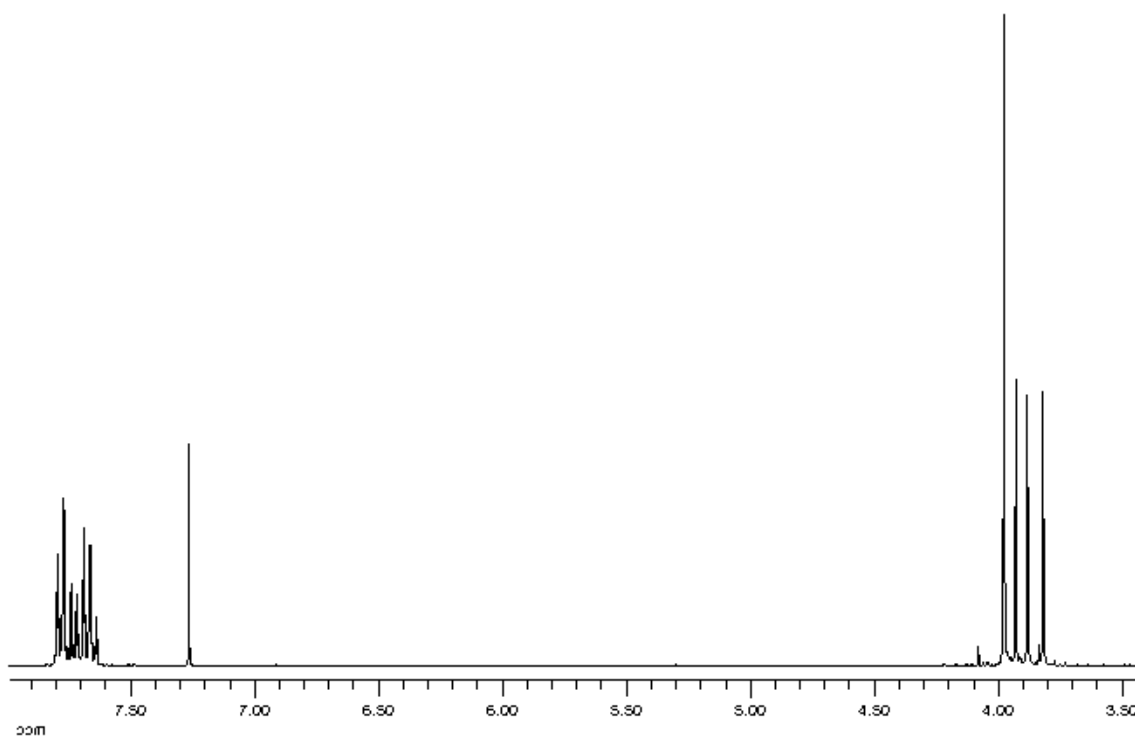
¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.81-7.63 (m, 16 H, HOAsPh₃), 3.98 (s, 9 H, OMe), 3.93 (s, 3 H, OMe), 3.88 (s, 3 H, OMe), 3.82 (s, 3 H, OMe).

¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 154.21 (*m*-C κ^2 -Ar), 153.41 (*m*-C κ^2 -Ar), 148.89 (*o*-C κ^1 -Ar), 147.98 (*o*-C κ^2 -Ar), 146.65 (*m*-C κ^1 -Ar), 142.89 (*p*-C Ar), 141.93 (*p*-C Ar), 138.02 (*o*-C κ^2 -Ar), 134.80 (*p*-C Ph), 132.12 (*o*-C Ph), 130.62 (*m*-C Ph), 124.07 (*i*-C Ar), 124.02 (*i*-C Ph), 111.36 (*i*-C Ar), 62.20 (*m*-OMe κ^2 -Ar), 62.01 (*m*-OMe κ^1 -Ar), 61.92 (*m*-OMe κ^2 -Ar), 61.19 (*p*-OMe), 61.13 (*p*-OMe).

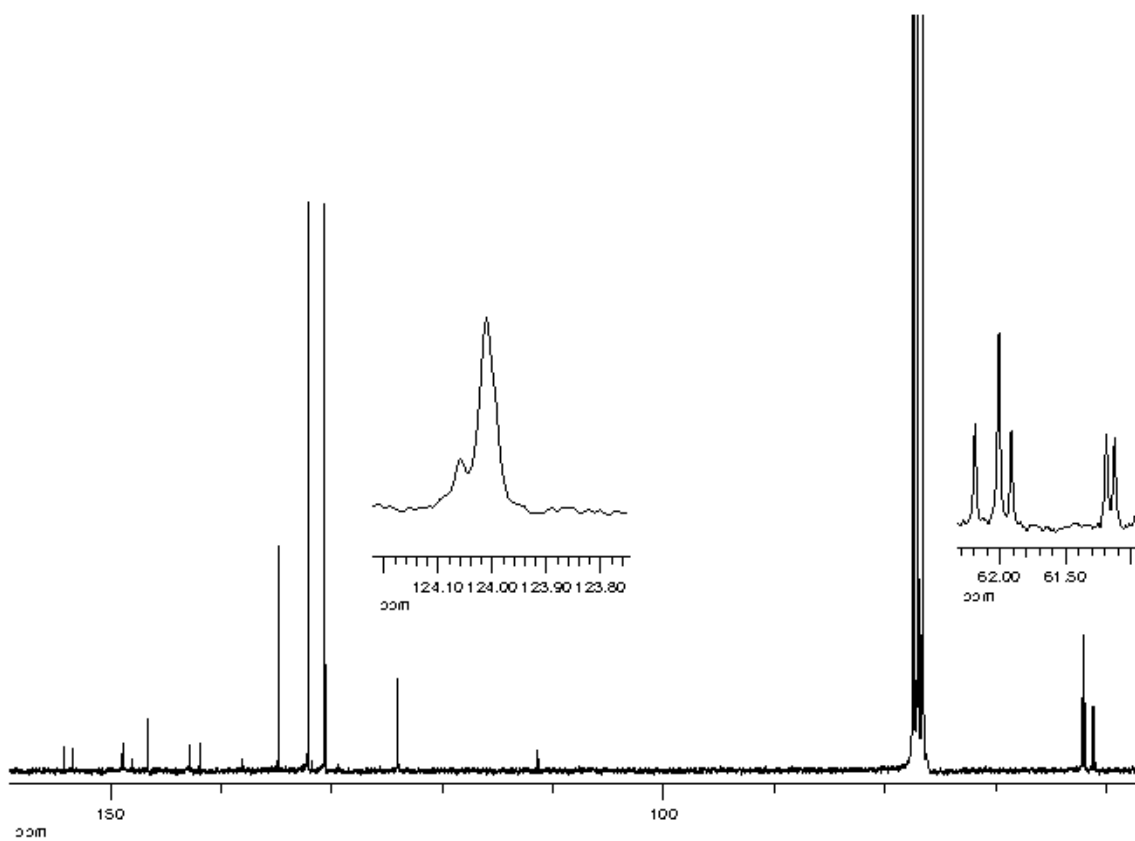
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **45** adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de Et₂O a través de una disolución de en CDCl₃/acetona.



Espectro IR de **45**.

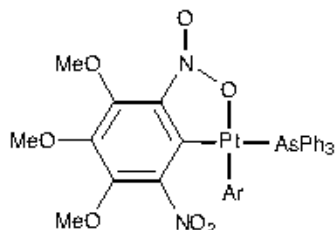


Espectro de RMN de ¹H de **45**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de 45.

***cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(AsPh₃)] (46)**



Síntesis:

A una suspensión de **43** (81 mg, 0.10 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) se le adiciona AsPh₃ (64 mg, 0.21 mmol). La disolución roja resultante se concentra (2 ml) y se le adiciona etanol. Después de 15 min, precipita un sólido de color beige, que se filtra y se lava con etanol. El filtrado se concentra y se le adiciona etanol. Después de unos minutos, se forma un precipitado que se filtra, se lava con etanol y se seca al aire para dar **46** como un sólido naranja.

Rendimiento: 33 mg, 29%.

Punto de fusión: 213-217 °C

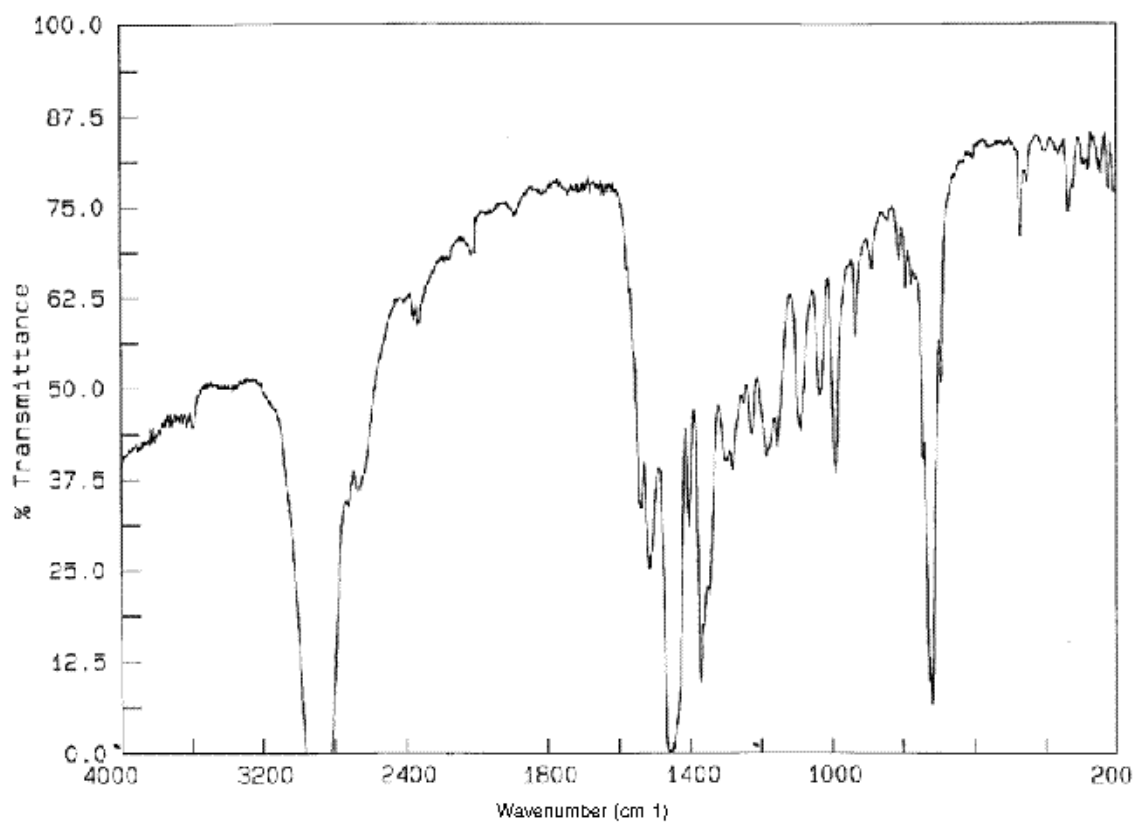
Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	42.46	3.27	5.44
Calculado para C ₃₆ H ₃₃ AsN ₄ O ₁₄ Pt	42.57	3.27	5.52

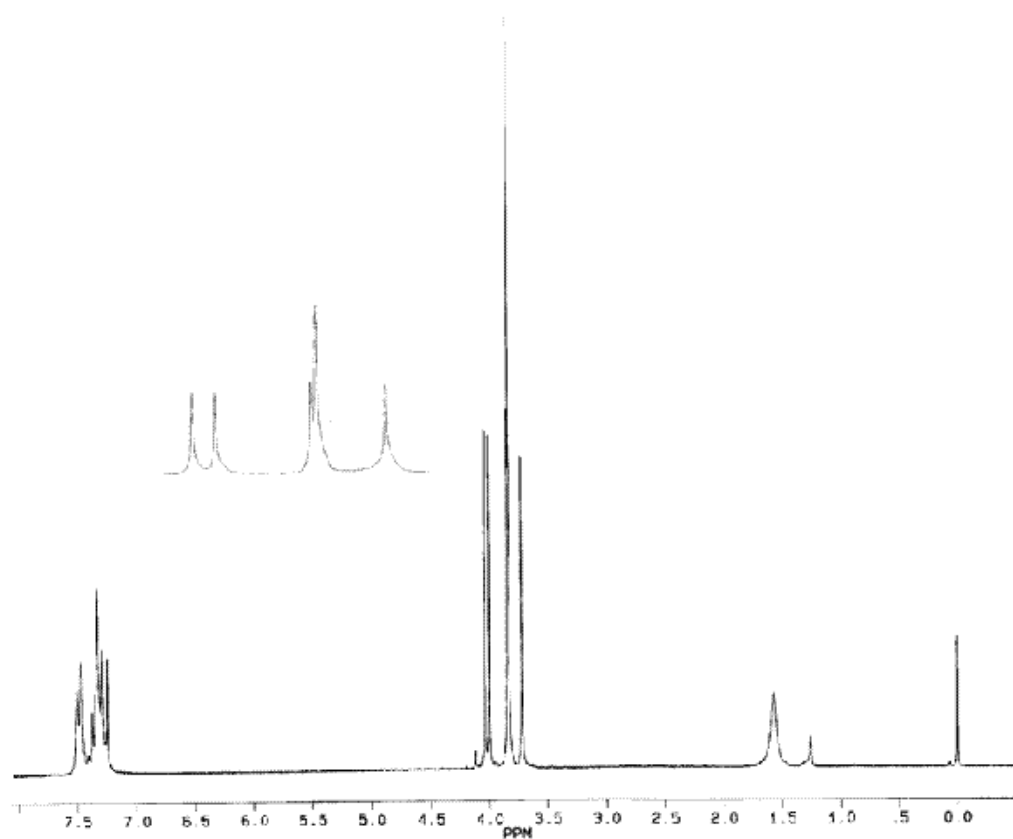
RMN (δ):

¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.52-7.29 (m, 15 H, Ph), 4.04 (s, 3 H, OMe), 4.00 (s, 3 H, OMe), 3.85 (s, 3 H, OMe), 3.84 (s, 3 H, OMe), 3.73 (s, 3 H, OMe).

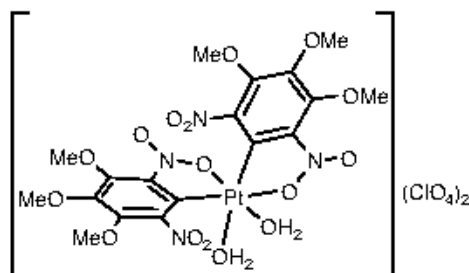
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **46**·CDCl₃ adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **46** en CDCl₃.



Espectro IR de **46**.



Espectro de RMN de ¹H de **46**.

[Pt(κ^2 -Ar)₂(H₂O)₂][ClO₄]₂·Et₂O (47)**Síntesis:**

A una disolución de **43** (201 mg, 0.26 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) se le adiciona AgClO₄ (124 mg, 0.60 mmol) y la mezcla se agita durante 12 horas, en ausencia de luz. La suspensión resultante se filtra y el filtrado se concentra (1 ml). Cuando se adiciona Et₂O (10 ml), precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con Et₂O y se seca al aire. El sólido resultante se identifica como **47**, que es de color naranja.

Rendimiento: 207 mg, 89%.

Punto de fusión: 138 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	26.11	3.03	5.89
Calculado para C ₁₈ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O ₂₄ Pt + C ₄ H ₁₀ O	25.94	3.17	5.50

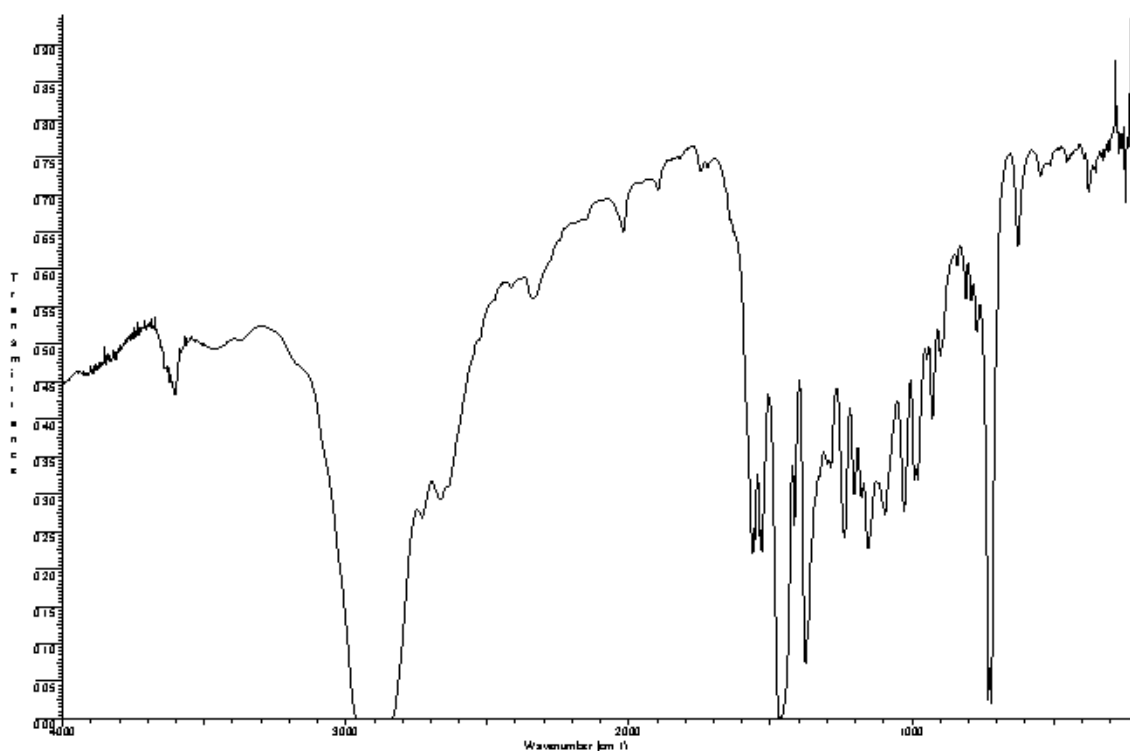
Λ_M (acetona, 4.8×10⁻⁴ M): 164 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

IR (cm⁻¹): ν(OH), 3641-3605.

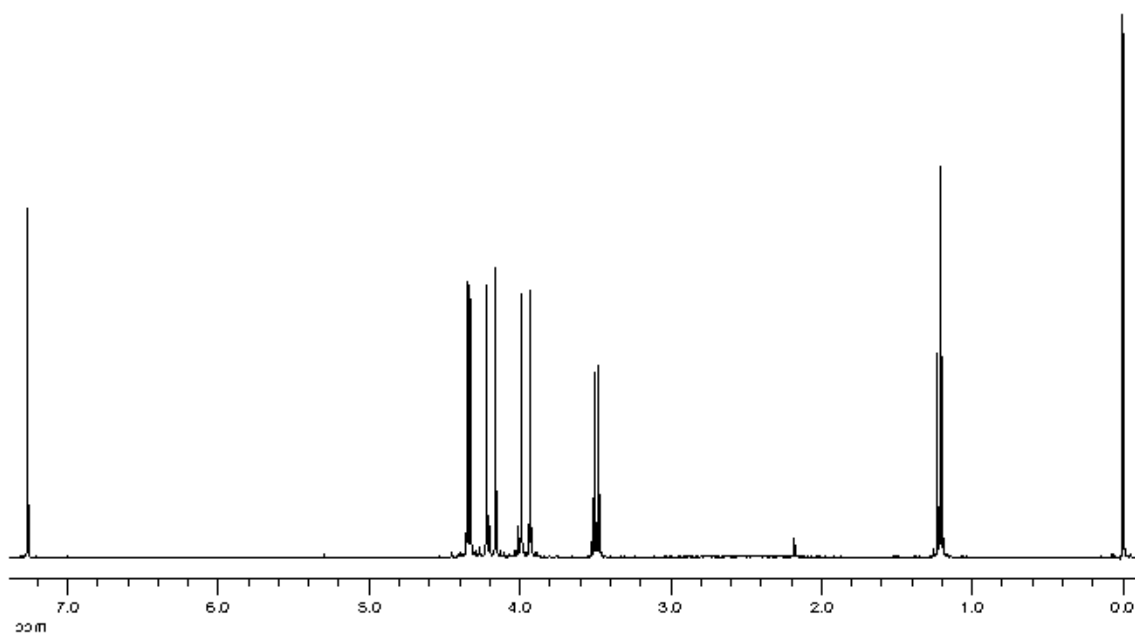
RMN (δ):

¹H (400 MHz, CDCl₃, isómero 1:isómero 2, 4:1): 4.35 (s, 3 H, OMe, isómero 1), 4.33 (s, 3 H, OMe, isómero 1), 4.32 (s, 3 H, OMe, isómero 2), 4.22 (s, 3 H, OMe, isómero 1), 4.21 (s, 3 H, OMe, isómero 2), 4.20 (s, 3 H, OMe, isómero 2), 4.16 (s, 3 H, OMe, isómero 1), 4.01 (s, 3 H, OMe, isómero 2), 3.99 (s, 3 H, OMe, isómero 1), 3.94 (s, 3 H, OMe, isómero 2), 3.93 (s, 3 H, OMe, isómero 1).

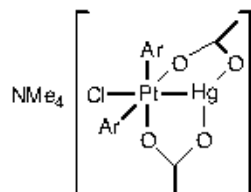
¹H (400 MHz, CDCl₃, -50 °C): 7.87 (br, 3H, H₂O), 4.38 (s, 3 H, OMe), 4.32 (s, 3 H, OMe), 4.27 (s, 3 H, OMe), 4.19 (s, 3 H, OMe), 3.93 (s, 3 H, OMe), 3.86 (s, 3 H, OMe).



Espectro IR de 47.



Espectro de RMN de ¹H de 47.

Me₄N[Hg(μ-OAc)₂{Pt(κ¹-Ar)₂Cl}] (48)**Síntesis:**

A una disolución de **2** (96 mg, 0.12 mmol) en CH₂Cl₂ (4 ml) se le adiciona Hg(OAc)₂ (37 mg, 0.12 mmol) y se agita durante 1 hora. La disolución resultante se concentra (1 ml) y al adicionarle Et₂O (10 ml) se forma un precipitado que se filtra, se lava con Et₂O y se seca al aire, obteniendo **48** como un sólido de color rosa pálido.

Rendimiento: 114 mg, 86%.

Punto de fusión: 127-129 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	27.17	3.00	6.06
Calculado para C ₂₆ H ₃₆ ClHgN ₅ O ₁₈ Pt	27.45	3.19	6.16

Λ_M (acetona, 5.2 × 10⁻⁴ M): 152 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

IR (cm⁻¹): ν(PtCl), 302.

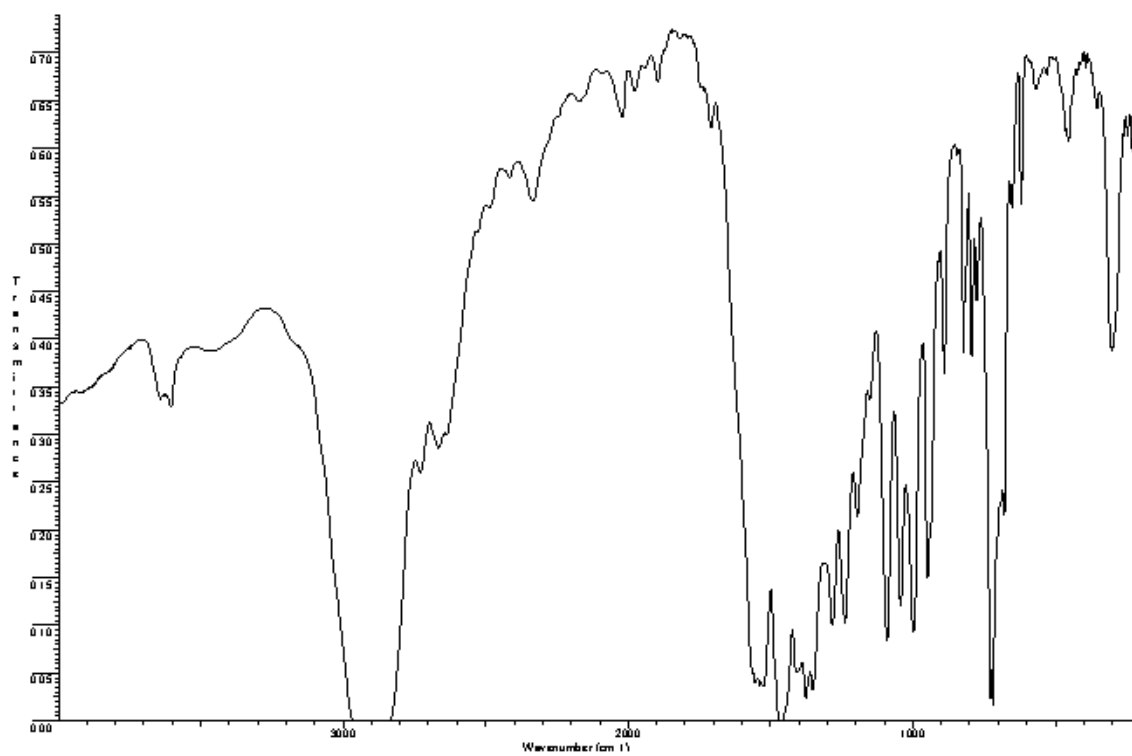
RMN (δ):

¹H (400 MHz, CDCl₃): 3.89 (s, 6 H, OMe), 3.87 (s, 12 H, OMe), 3.35 (s, 12 H, NMe₄), 1.89 (s, 6 H, OAc).

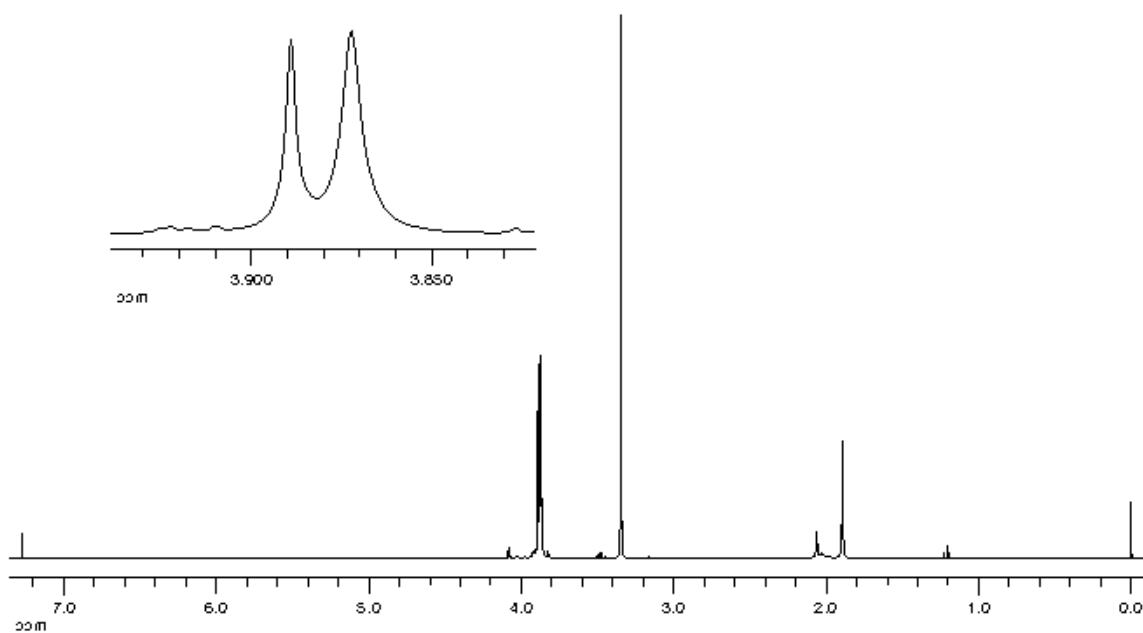
¹³C{¹H} (50.30 MHz, CDCl₃): 178.67 (CO₂), 149.95 (br, C_q Ar), 146.63 (br, C_q Ar), 143.97 (C_q Ar), 62.31 (OMe), 61.27 (OMe), 56.38 (NMe₄), 22.37 (Me OAc).

¹³C{¹H} (50.30 MHz, CDCl₃, -50 °C): 178.76 (CO₂), 178.46 (CO₂), 150.51 (C_q Ar), 149.74 (C_q Ar), 148.88 (C_q Ar), 148.27 (C_q Ar), 146.99 (C_q Ar), 146.21 (C_q Ar), 145.06 (C_q Ar), 143.73 (C_q Ar), 143.43 (C_q Ar), 62.50 (OMe), 62.19 (OMe), 61.20 (OMe), 55.85 (NMe₄), 22.91 (Me OAc), 21.18 (Me OAc).

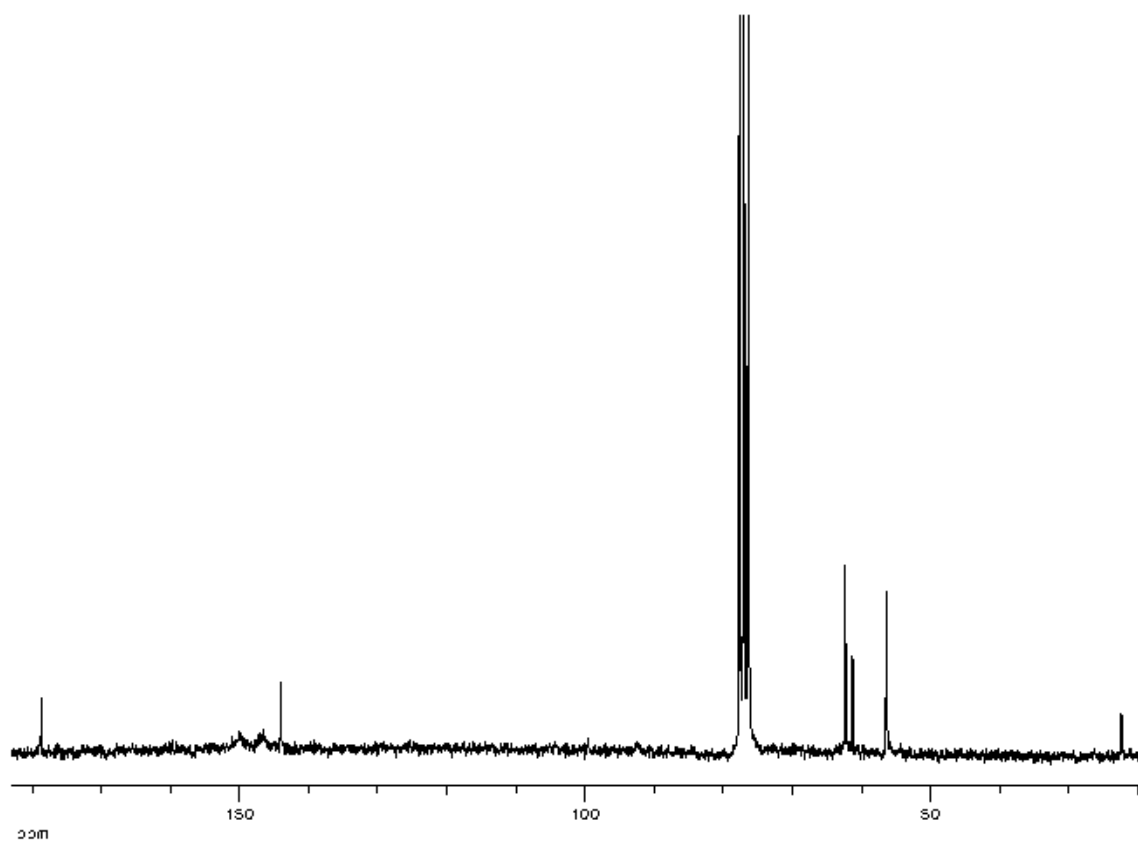
¹⁹⁵Pt{¹H} (86.18 MHz, CDCl₃, 25 °C): -1917 (s, ¹J_{PtHg} = 23600 Hz)



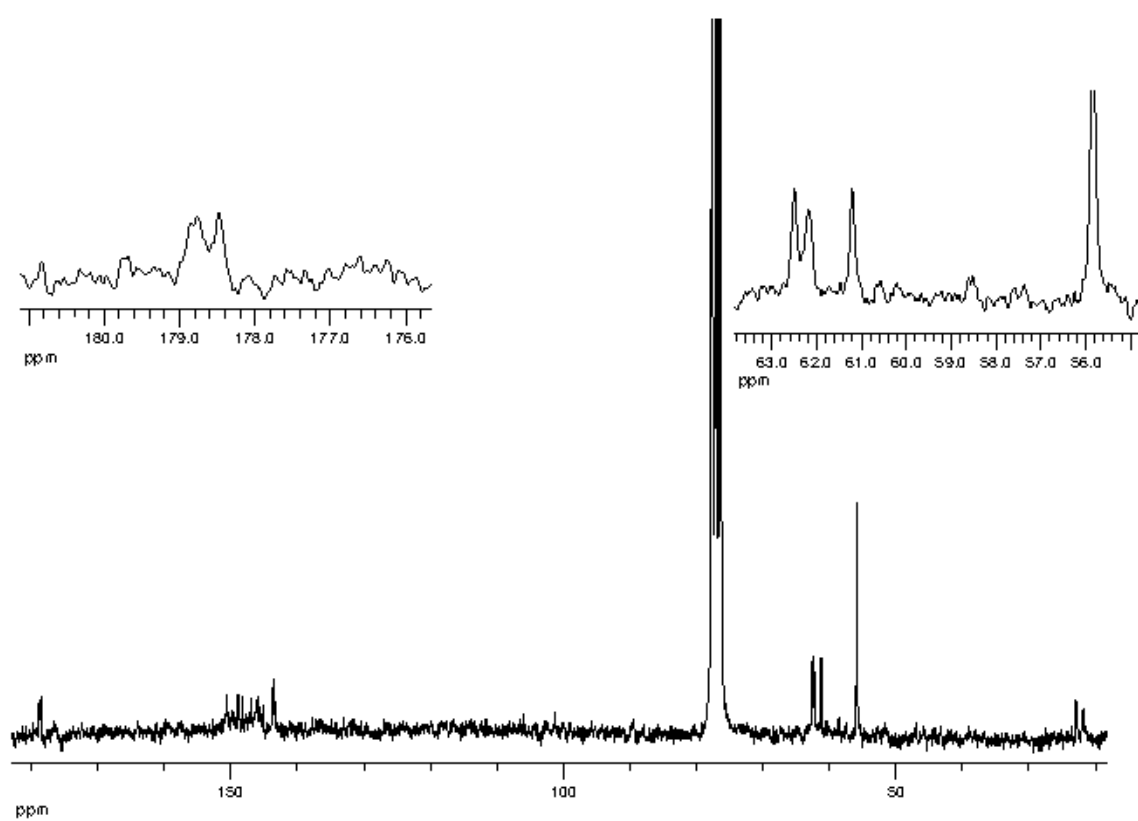
Espectro IR de **48**.



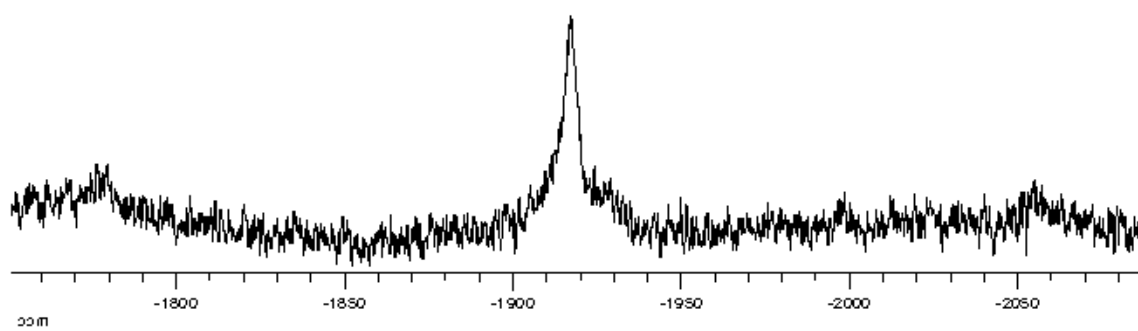
Espectro de RMN de ¹H de **48**.



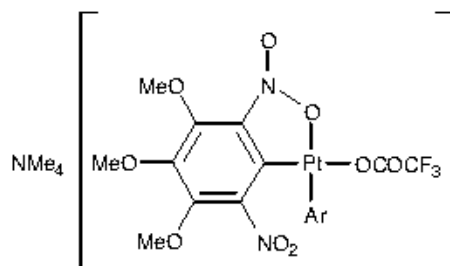
Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **48**.



Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **48**, $t^a = -50^\circ\text{C}$.



Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ de **48**.

cis-Me₄N[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(OCOCF₃)] (49)**Síntesis:**

Se agita durante 10 minutos una mezcla de Hg(O₂CCF₃)₂ (35.4 mg, 0.08 mmol), **2** (68 mg, 0.08 mmol) y CH₂Cl₂ (6 ml) y después se filtra sobre Celita. El filtrado se concentra (2 ml), y al adicionarle Et₂O (15 ml) se forma un aceite que se agita vigorosamente en un baño de agua/hielo. La suspensión resultante se filtra y el sólido se lava con Et₂O y se seca al aire. El producto se identifica como **49**, de color rojo.

Rendimiento: 60 mg, 81%.

Punto de fusión: 179-181 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	32.02	3.14	7.61
Calculado para C ₂₄ H ₃₀ F ₃ N ₅ O ₁₆ Pt	32.15	3.37	7.81

Λ_M (acetona, 5.2 × 10⁻⁴ M): 152 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

IR (cm⁻¹): $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$, 1696.

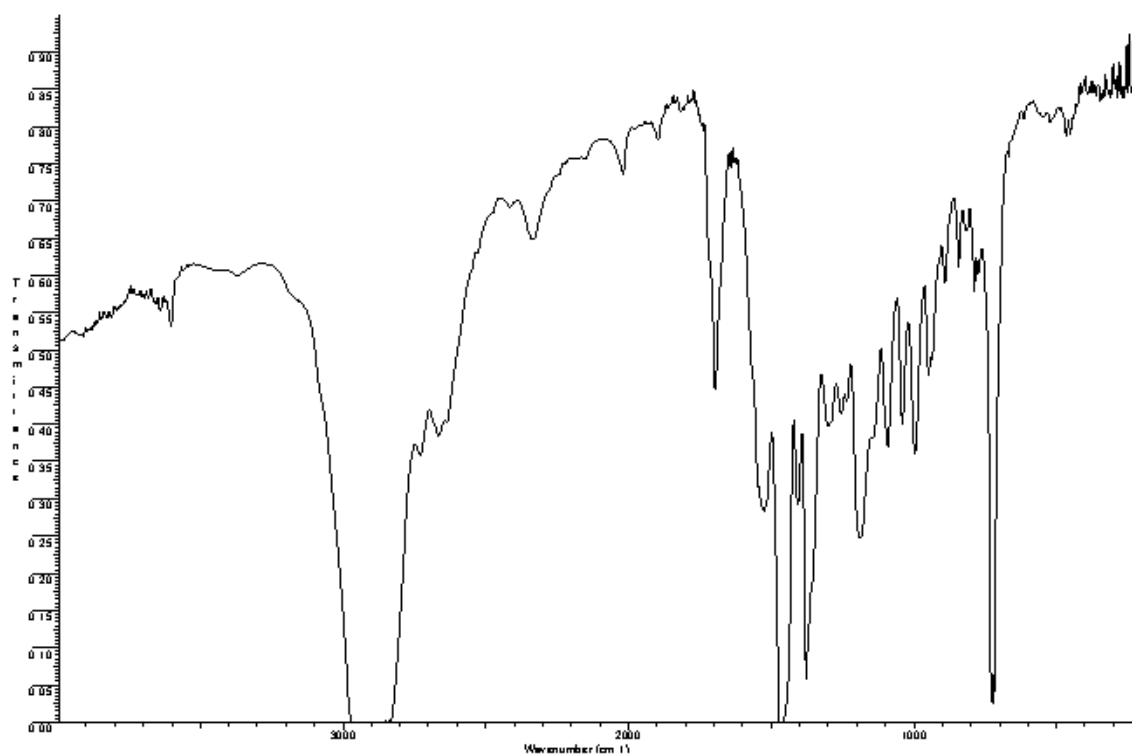
RMN (δ):

¹H (400 MHz, CDCl₃): 3.99 (s, 12 H, OMe), 3.92 (s, 3 H, OMe), 3.82 (s, 3 H, OMe), 3.25 (s, 12 H, NMe₄).

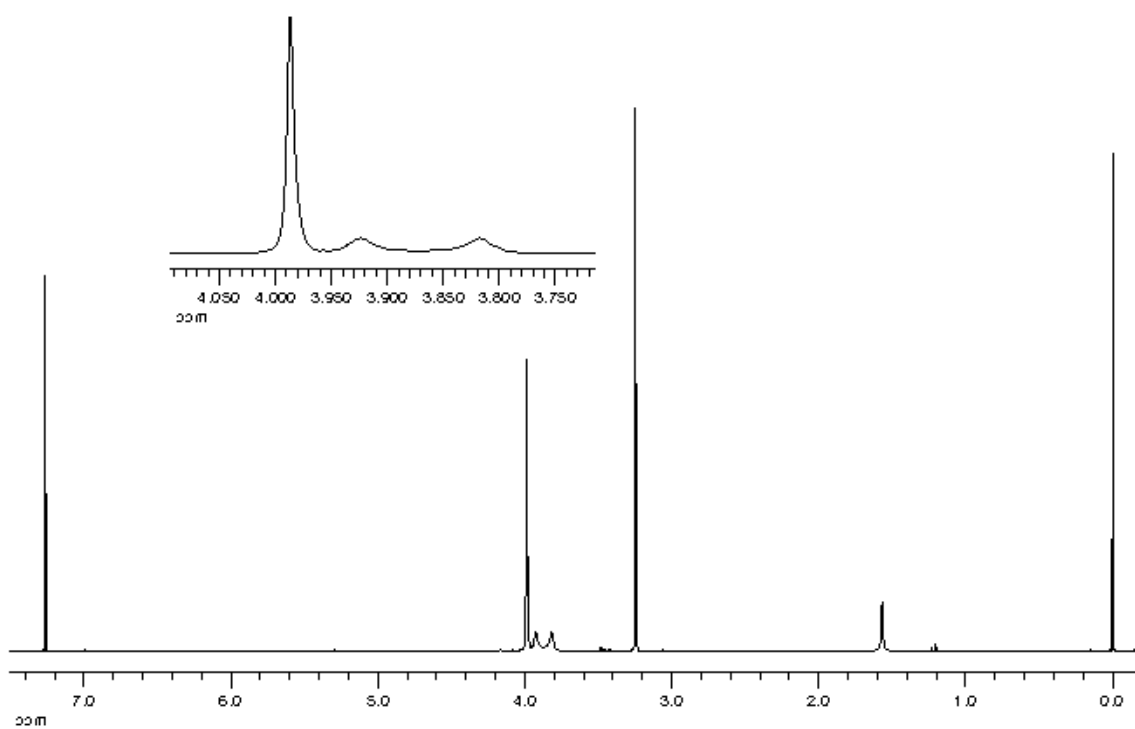
¹H (400 MHz, CDCl₃, -30°C): 4.04 (s, 3 H, OMe), 4.02 (s, 6 H, OMe), 4.01 (s, 3 H, OMe), 3.94 (s, 3 H, OMe), 3.81 (s, 3 H, OMe), 3.27 (s, 12 H, NMe₄).

¹⁹F (188.3 MHz, CDCl₃): -74.05 (s, CF₃).

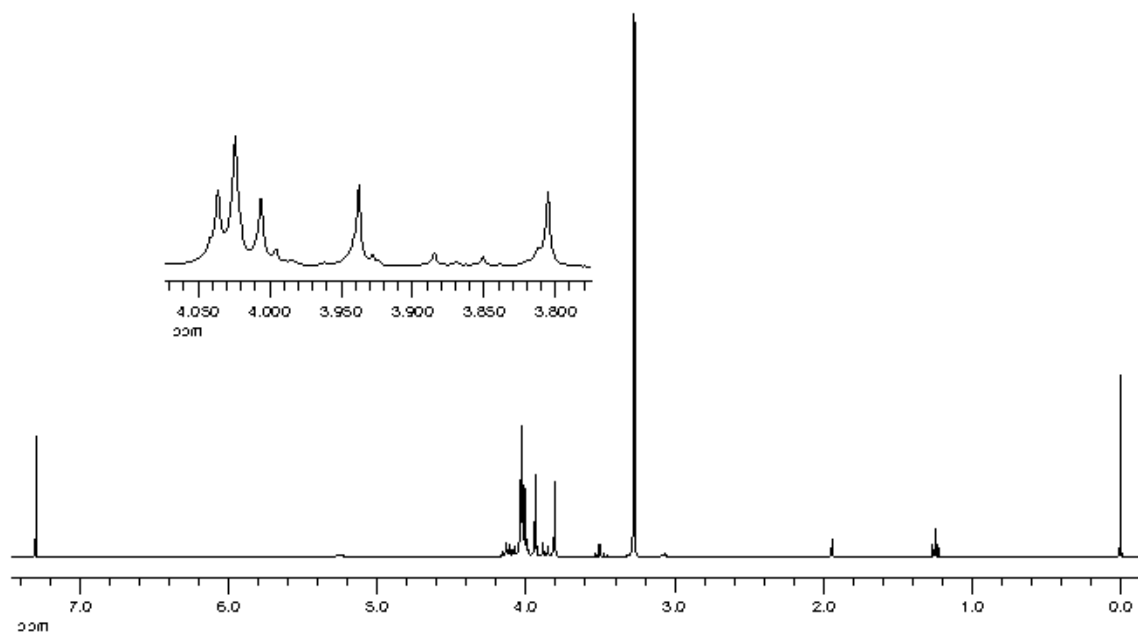
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **49**·CHCl₃ adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **49** en CHCl₃.



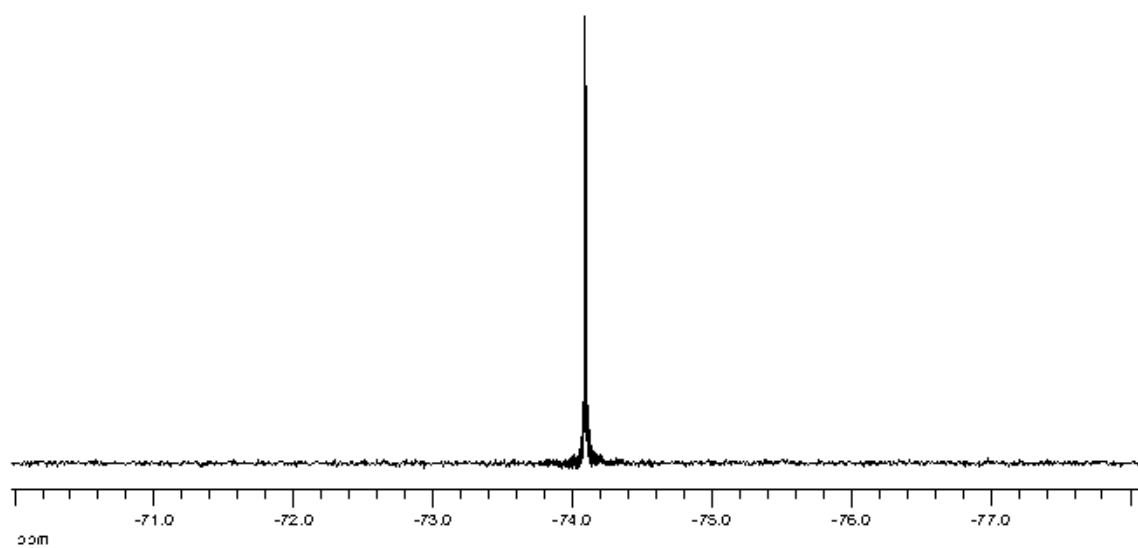
Espectro IR de **49**.



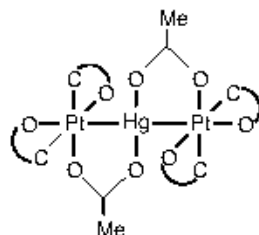
Espectro de RMN de ¹H de **49**.



Espectro de RMN de ^1H de **49**, $t^{\circ} = -30\text{ }^\circ\text{C}$.



Espectro de RMN de ^{19}F de **49**.

[Hg(μ -OAc)₂{Pt(κ^2 -Ar)₂}₂] (50)**Síntesis:**

Método A: A una disolución de **6** (0.11 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) se le adiciona Hg(OAc)₂ (17 mg, 0.06 mmol). Al cabo de una hora de agitación, la mezcla resultante se filtra a través de Celita y el filtrado se concentra (2 ml). Al adicionarle *n*-hexano (10 ml) aparece un precipitado que se filtra, se lava con *n*-hexano y se seca al aire, obteniéndose el complejo **50** como un sólido amarillo-anaranjado.

Método B: A una disolución de **7** (58 mg, 0.07 mmol) en CH₂Cl₂ (4 ml) se le adiciona Hg(OAc)₂ (21 mg, 0.07 mmol). Después de una hora, la mezcla resultante se filtra sobre Celita y el filtrado se concentra (2 ml). Cuando se le adiciona *n*-hexano (15 ml) se forma una suspensión que se filtra y el sólido se recristaliza en CH₂Cl₂/*n*-hexano para dar **50**.

Rendimiento: *método A*, 88 mg, 93%;

método B, 37 mg, 30%.

Punto de fusión: 181 °C (dec.)

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	27.40	2.48	6.27
Calculado para C ₄₀ H ₄₂ HgN ₈ O ₃₂ Pt ₂	27.65	2.44	6.45

RMN (δ):

¹H (400 MHz, CDCl₃): 4.11 (s, 6 H, OMe), 3.99 (s, 12 H, OMe), 3.97 (s, 6 H, OMe), 3.87 (s, 6 H, OMe), 3.86 (s, 6 H, OMe), 1.94 (s, 6 H, AcO).

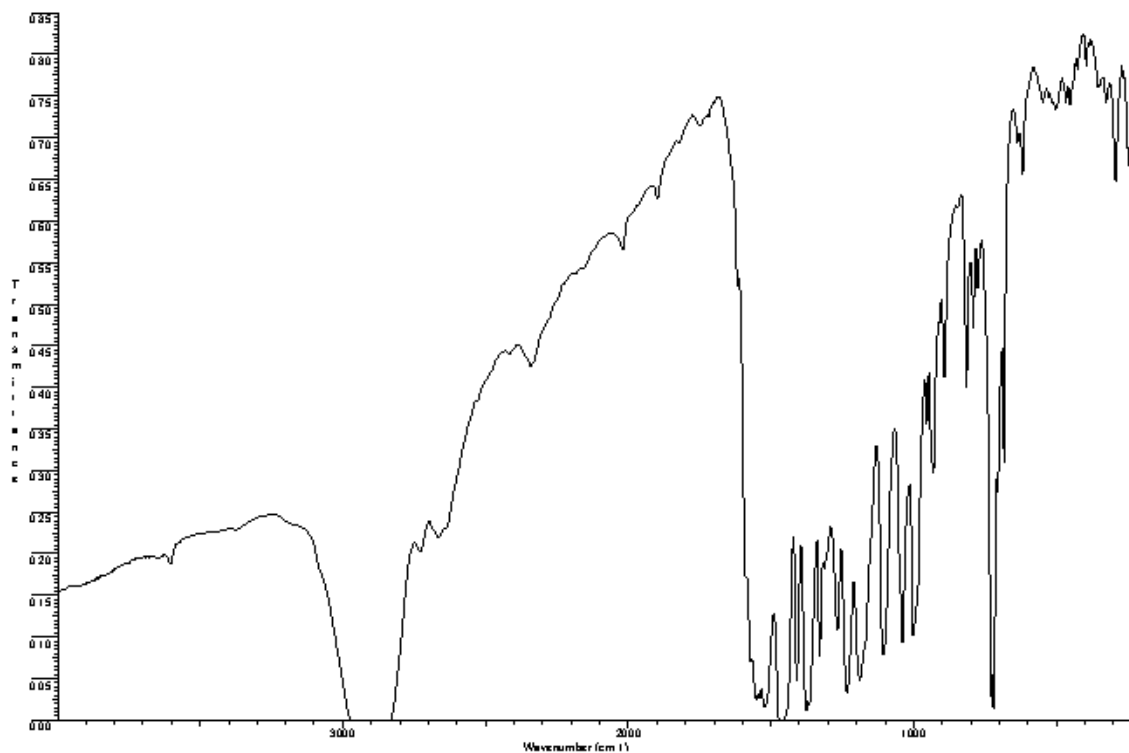
¹H (400 MHz, CDCl₃, -50 °C): 4.14 (s, 6 H, OMe), 4.10 (s, 6 H, OMe), 4.03 (s, 6 H, OMe), 3.98 (s, 6 H, OMe), 3.87 (s, 6 H, OMe), 3.86 (s, 6 H, OMe), 2.01 (s, 6 H, AcO).

¹³C{¹H} (150 MHz, CDCl₃): 177.13 (CO₂), 155.61 (C_q Ar), 154.24 (C_q Ar), 148.57 (C_q Ar), 145.28 (C_q Ar), 145.23 (C_q Ar), 138.42 (C_q Ar), 110.07 (C_q Ar), 62.25 (OMe), 62.10 (OMe), 61.53 (OMe), 61.48 (OMe), 61.34 (OMe), 61.30 (OMe), 21.76 (Me).

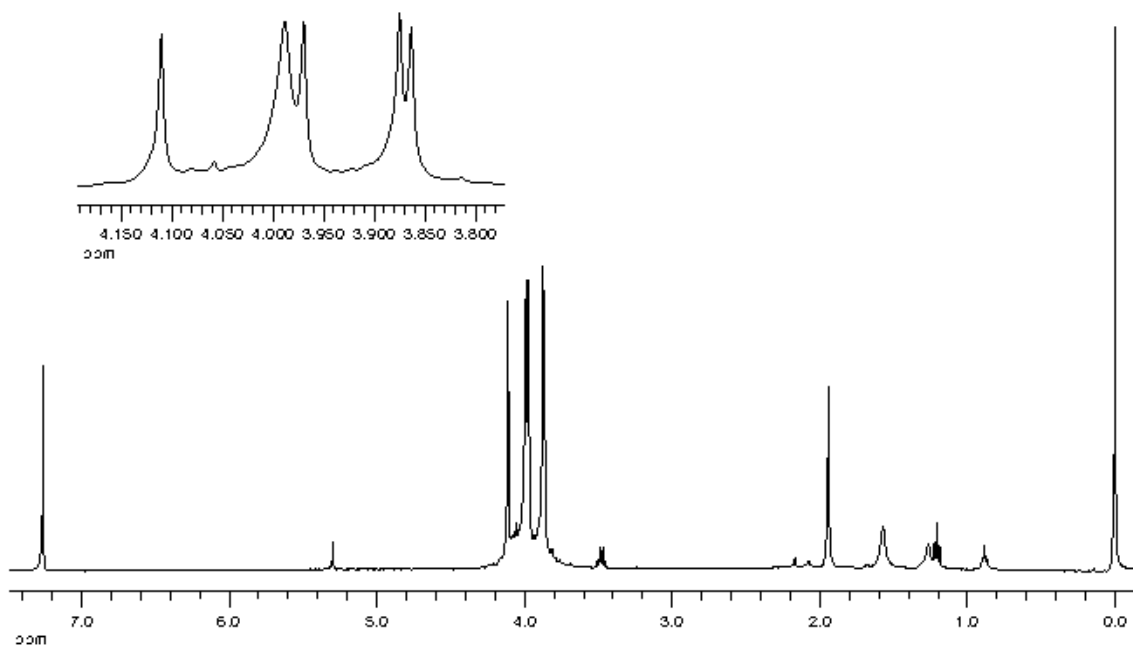
¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃, -50 °C): 176.82 (CO₂), 155.94 (C_q Ar), 154.20

(C_q Ar), 151.95 (C_q Ar), 150.11 (C_q Ar), 147.74 (C_q Ar), 146.30 (C_q Ar), 144.76 (C_q Ar), 144.36 (C_q Ar), 141.69 (C_q Ar), 137.22 (C_q Ar), 109.72 (C_q Ar), 109.02 (C_q Ar), 62.41 (OMe), 62.38 (OMe), 62.22 (OMe), 61.53 (OMe), 61.35 (OMe), 22.06 (Me).

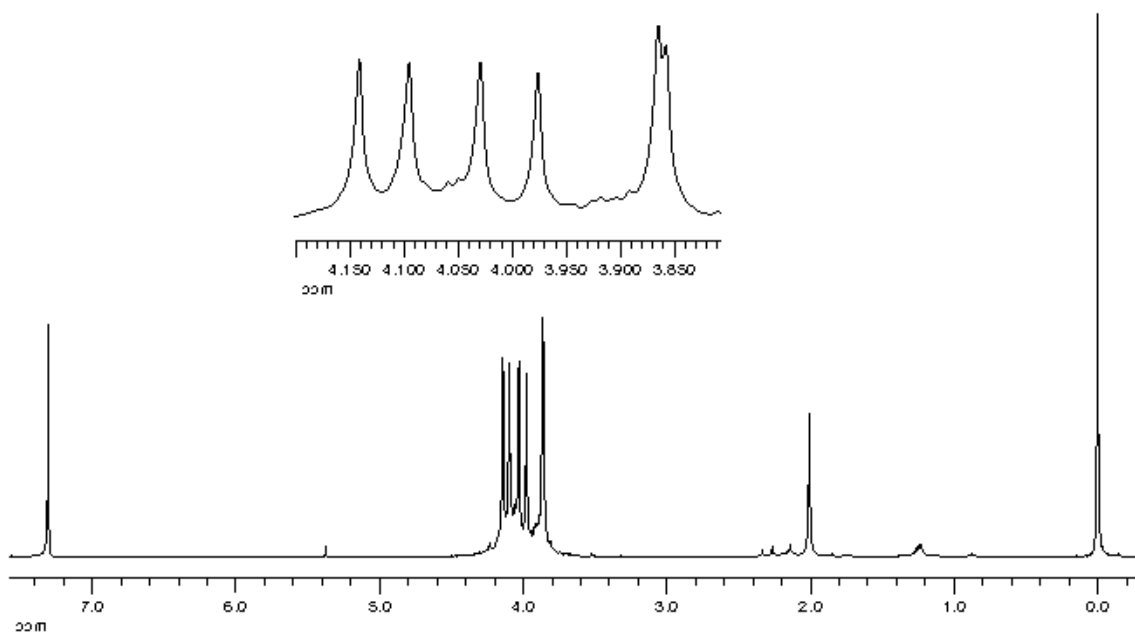
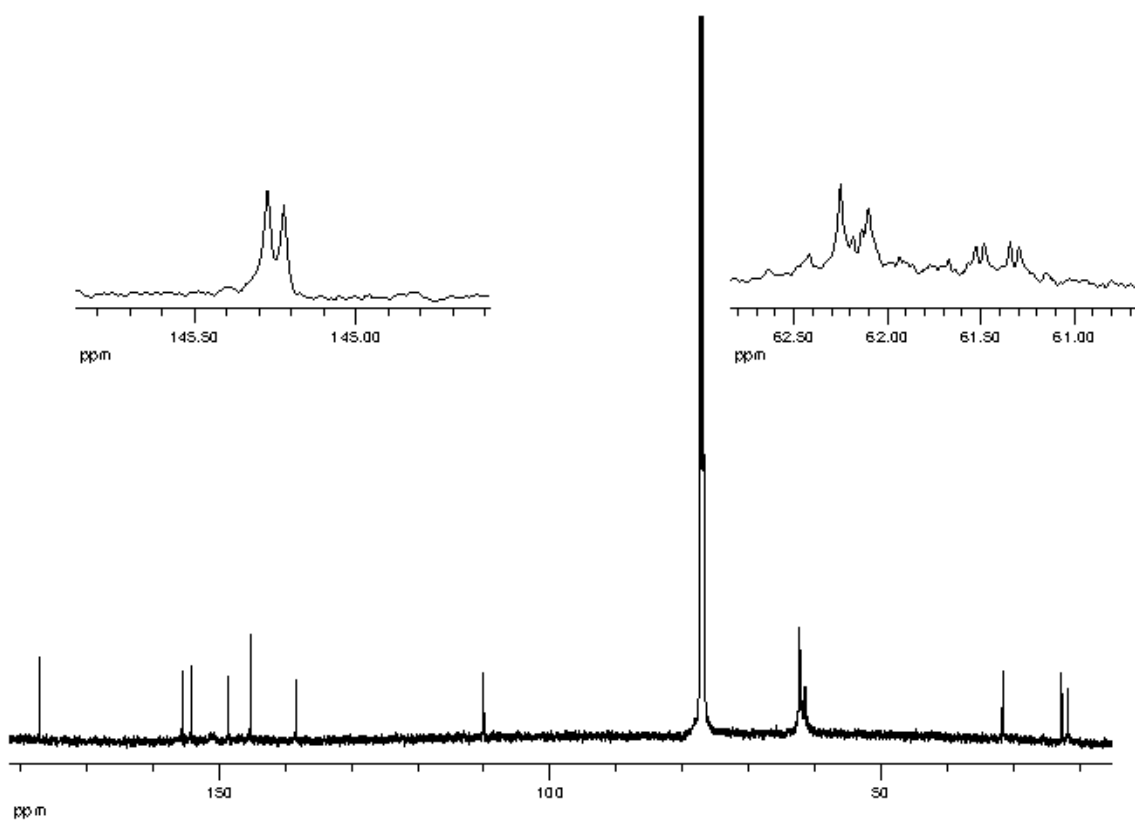
¹⁹⁵Pt{¹H} (86.18 MHz, CDCl₃, 25 °C): -1549 (s).

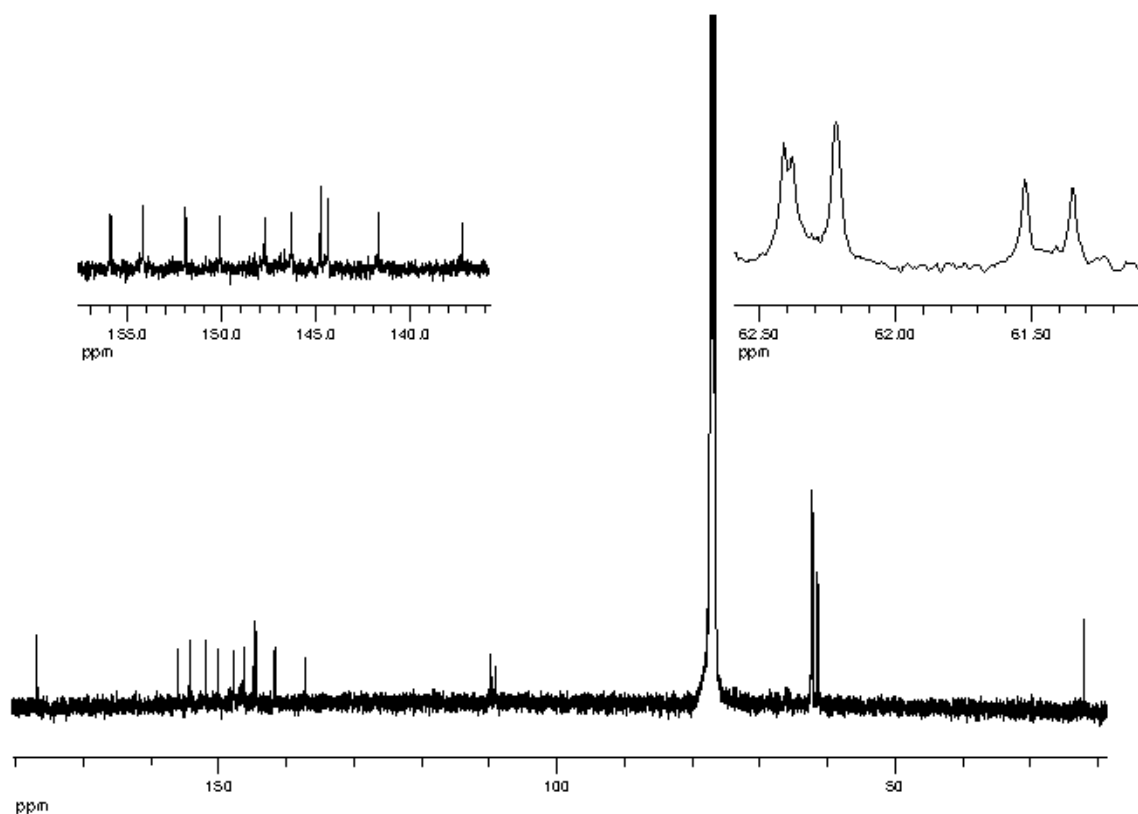


Espectro IR de 50.

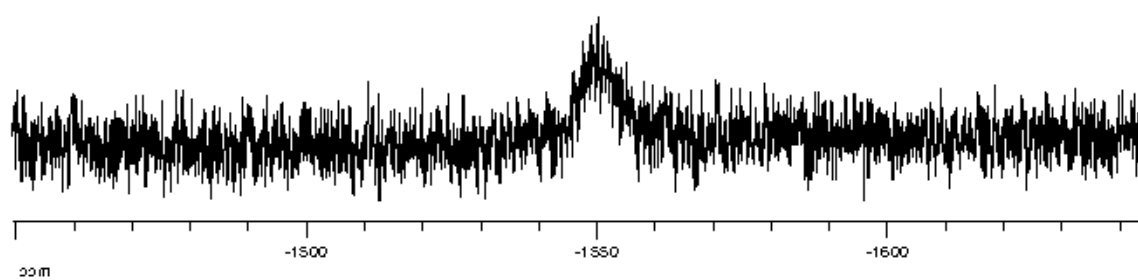


Espectro de RMN de ¹H de 50.

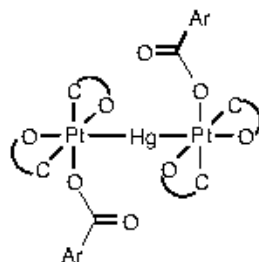
Espectro de RMN de ^1H de **50**, $t^s = -50\text{ }^\circ\text{C}$.Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de **50**.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **50**, $t^{\circ} = -50\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ de **50**.

[Hg{Pt(κ^2 -Ar)₂(OCOAr)}₂] (51)**Síntesis:**

A una disolución de **6** (0.07 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) se le adiciona Hg(O₂CR)₂ (28 mg, 0.04 mmol). La suspensión resultante se agita durante 15 min y después se filtra sobre Celita. El filtrado se concentra (2 ml), y al adicionarle *n*-hexano (10 ml) se forma un precipitado, que se filtra, se lava con *n*-hexano y se seca al aire, para dar el complejo **51** como un sólido amarillo-anaranjado.

Rendimiento: 64 mg, 83%.

Punto de fusión: 179-181 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	30.07	2.22	7.48
Calculado para C ₅₆ H ₅₄ HgN ₁₂ O ₄₆ Pt ₂	30.27	2.45	7.56

IR (cm⁻¹): $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$, 1636.

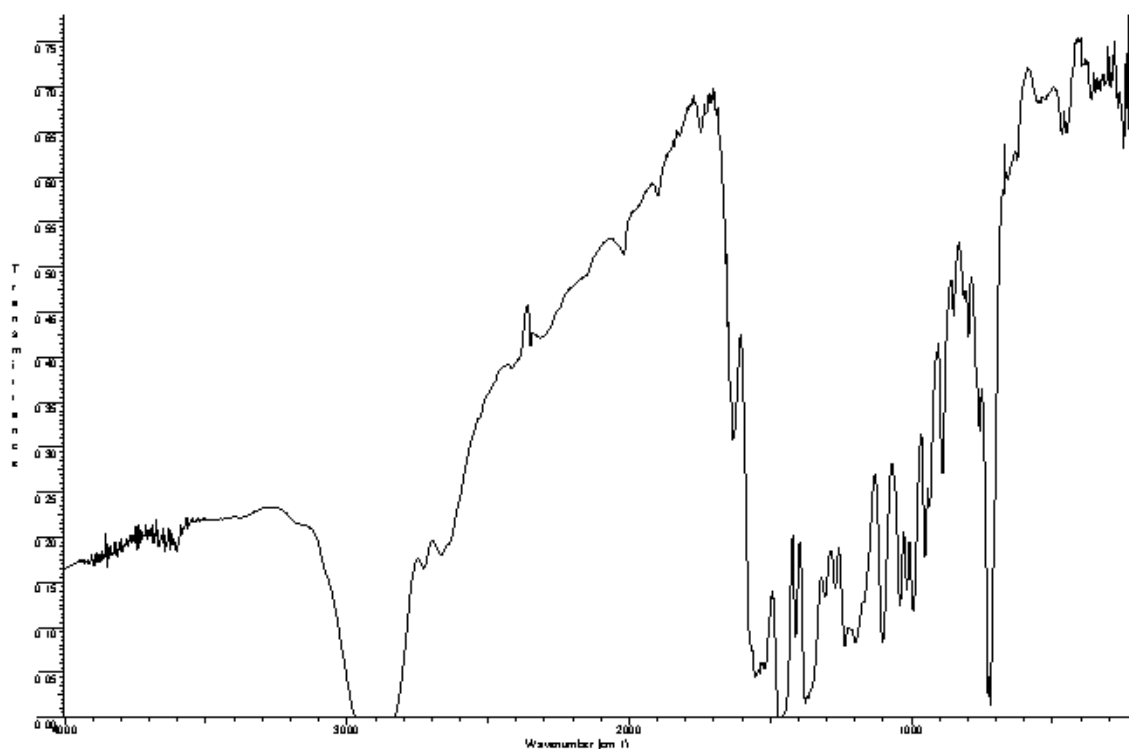
RMN (δ):

¹H (400 MHz, CDCl₃): 4.08 (s, 6 H, OMe), 4.00 (s, 6 H, OMe), 3.94 (s, 6 H, OMe), 3.93 (s, 6 H, OMe), 3.92 (s, 18 H, OMe), 3.88 (s, 6 H, OMe), 3.85 (s, 6 H, OMe).

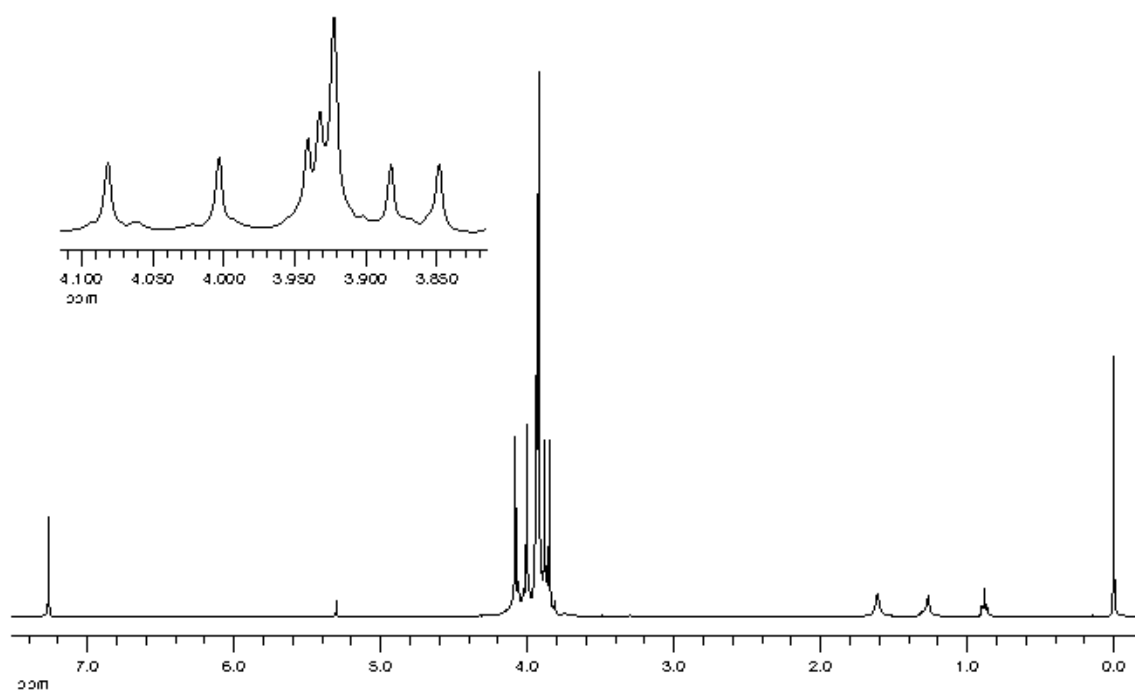
¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃, -50 °C): 162.19 (CO₂), 155.83 (C_q), 153.72 (C_q), 150.91 (C_q), 147.92 (C_q), 147.43 (C_q), 146.65 (C_q), 145.37 (C_q), 144.48 (C_q), 140.50 (C_q), 140.17 (C_q), 137.44 (C_q), 117.79 (C_q), 109.70 (C_q), 107.41 (C_q), 62.68 (OMe), 62.52 (OMe), 62.28 (OMe), 62.23 (OMe), 61.75 (OMe), 61.47 (OMe), 61.34 (OMe).

¹⁹⁵Pt{¹H} (86.18 MHz, CDCl₃, 25 °C): -1529 (s, ¹J_{PtHg} = 26750 Hz).

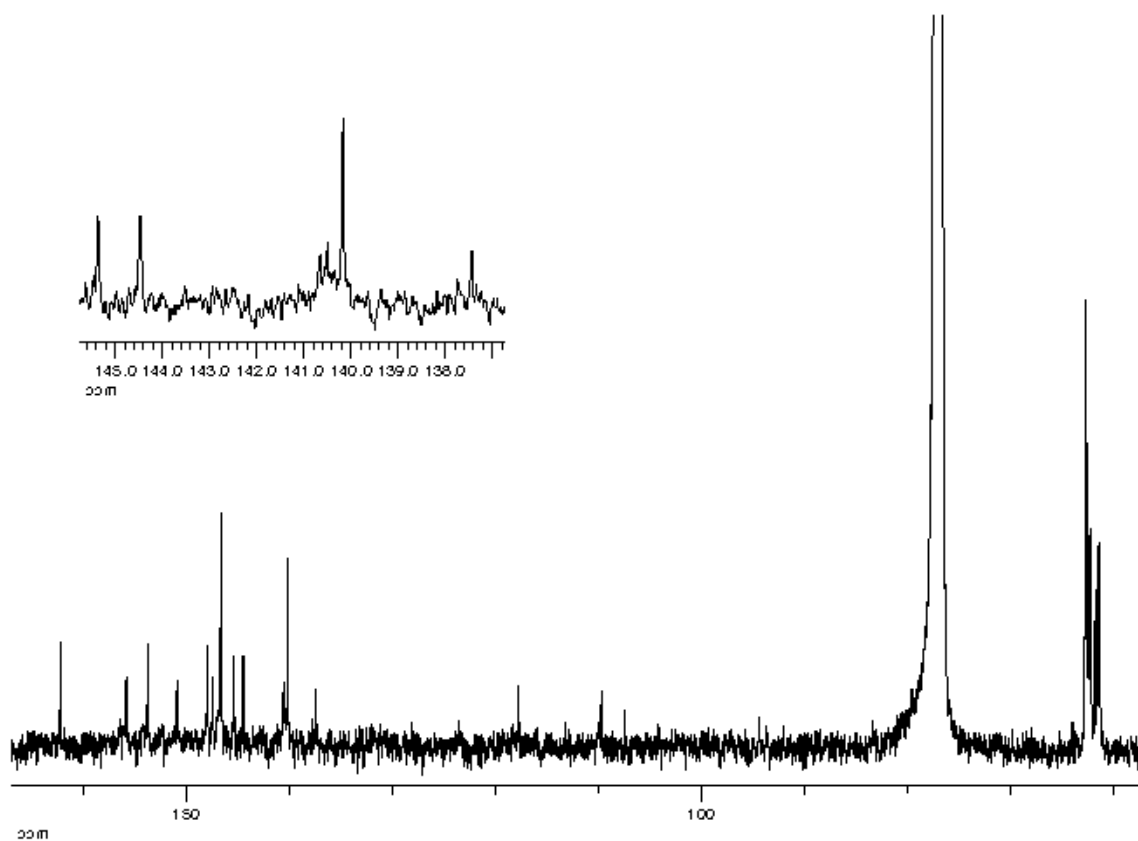
Rayos X: Se obtuvieron cristales de **51**·3 CH₂Cl₂ adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **51** en CH₂Cl₂.



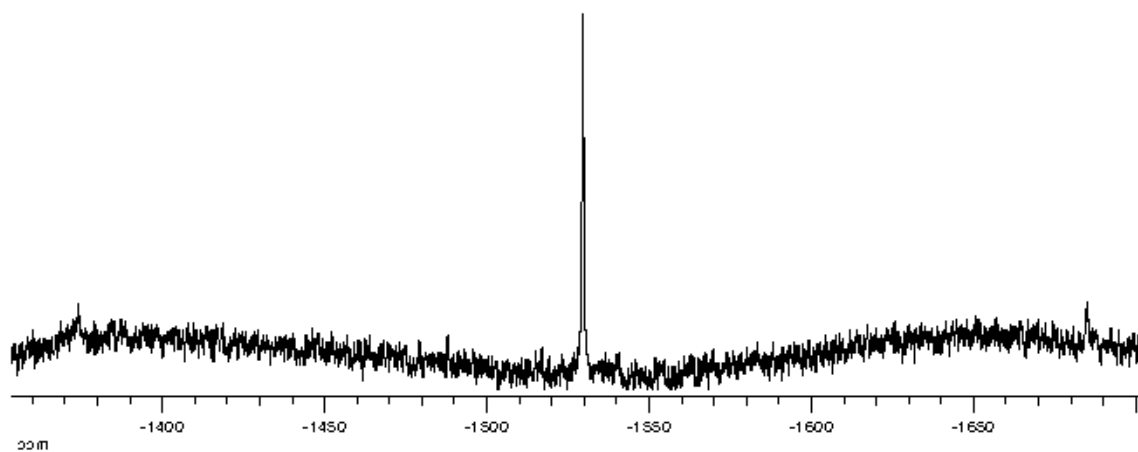
Espectro IR de 51.



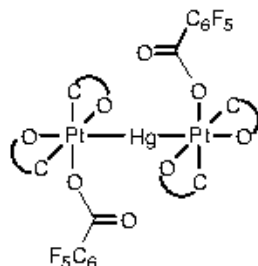
Espectro de RMN de ¹H de 51.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **51**, $t^a = -50\text{ }^\circ\text{C}$.



Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ de **51**.

[Hg{Pt(κ^2 -Ar)₂(OCOC₆F₅)₂}]₂ (52)**Síntesis:**

Se adiciona Hg(O₂CC₆F₅)₂ (28 mg, 0.05 mmol) a una disolución de **6** (0.09 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml). La mezcla resultante se agita durante 10 min y se filtra sobre Celita. El filtrado se concentra (1 ml), y la adición de Et₂O (10 ml) da lugar a la precipitación de un sólido que se filtra. El filtrado se concentra hasta sequedad y el residuo se recristaliza en CH₂Cl₂/*n*-hexano (1/10 ml) para dar el complejo **52** como un sólido de color amarillo intenso.

Rendimiento: 71 mg, 78%.

Punto de fusión: 187-190 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	29.37	1.80	5.46
Calculado para C ₅₀ H ₃₆ F ₁₀ HgN ₈ O ₃₂ Pt ₂	29.42	1.78	5.49

IR (cm⁻¹): ν(CO₂), 1650, 1622.

RMN (δ):

¹H (400 MHz, CDCl₃): 4.06 (s, 6 H, OMe), 4.03 (s, 6 H, OMe), 4.01 (s, 6 H, OMe), 3.95 (s, 6 H, OMe), 3.88 (s, 6 H, OMe), 3.84 (s, 6 H, OMe).

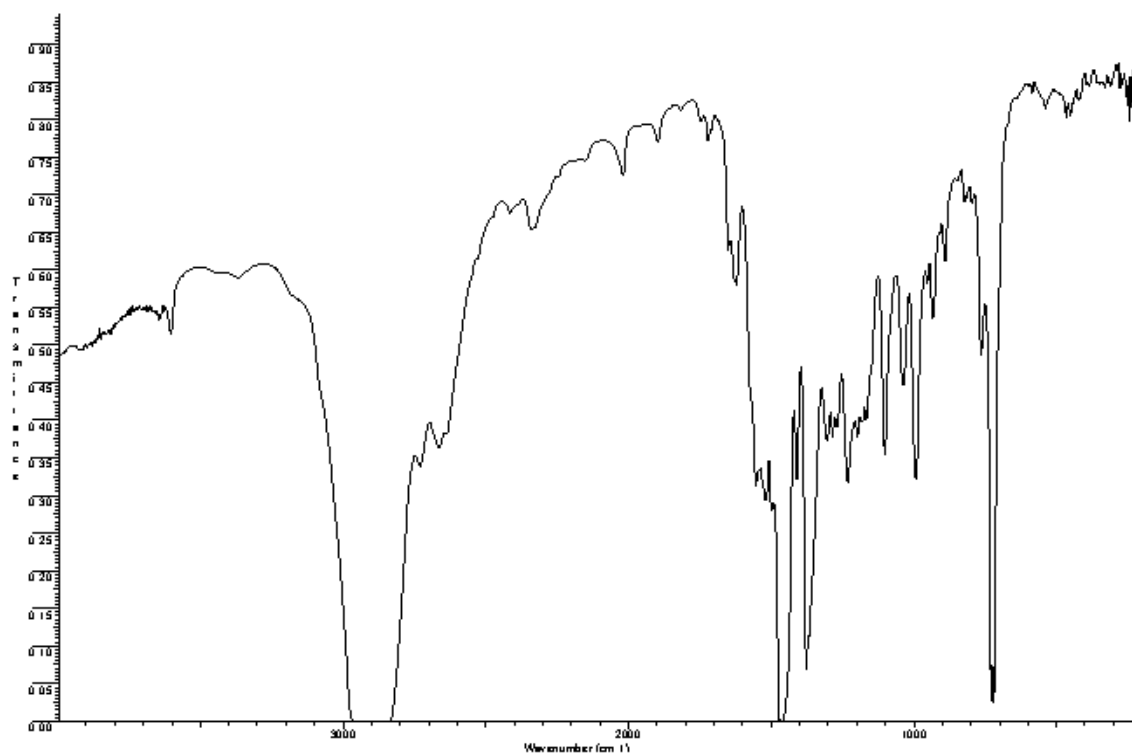
¹⁹F (188.30 MHz, CDCl₃): -139.04 (dd, 4 F, *o*-F, ³J_{FF} = 22 Hz, ⁵J_{FF} = 8 Hz), -154.53 (t, 2 F, *p*-F, ³J_{FF} = 22 Hz), -162.645 (dt, 4 F, *m*-F, ³J_{FF} = 22 Hz, ⁵J_{FF} = 8 Hz).

¹³C{¹H} (150 MHz, CDCl₃): 163.12 (CO₂), 155.87 (C_q Ar), 154.41 (C_q Ar), 153.09 (C_q Ar), 150.86 (C_q Ar), 148.20 (C_q Ar), 147.19 (C_q Ar), 145.64 (C_q Ar), 145.16 (C_q Ar), 145.00 (m, C_q C₆F₅), 143.28 (m, C_q C₆F₅), 141.73 (C_q Ar), 140.53 (m, C_q C₆F₅), 138.06 (m, C_q C₆F₅), 137.78 (C_q Ar), 136.39 (m, C_q C₆F₅), 111.88 (m, C_q C₆F₅), 109.90 (C_q Ar), 107.15 (C_q Ar), 62.37 (OMe), 62.32 (OMe), 61.96 (OMe), 61.64 (OMe), 61.35 (OMe).

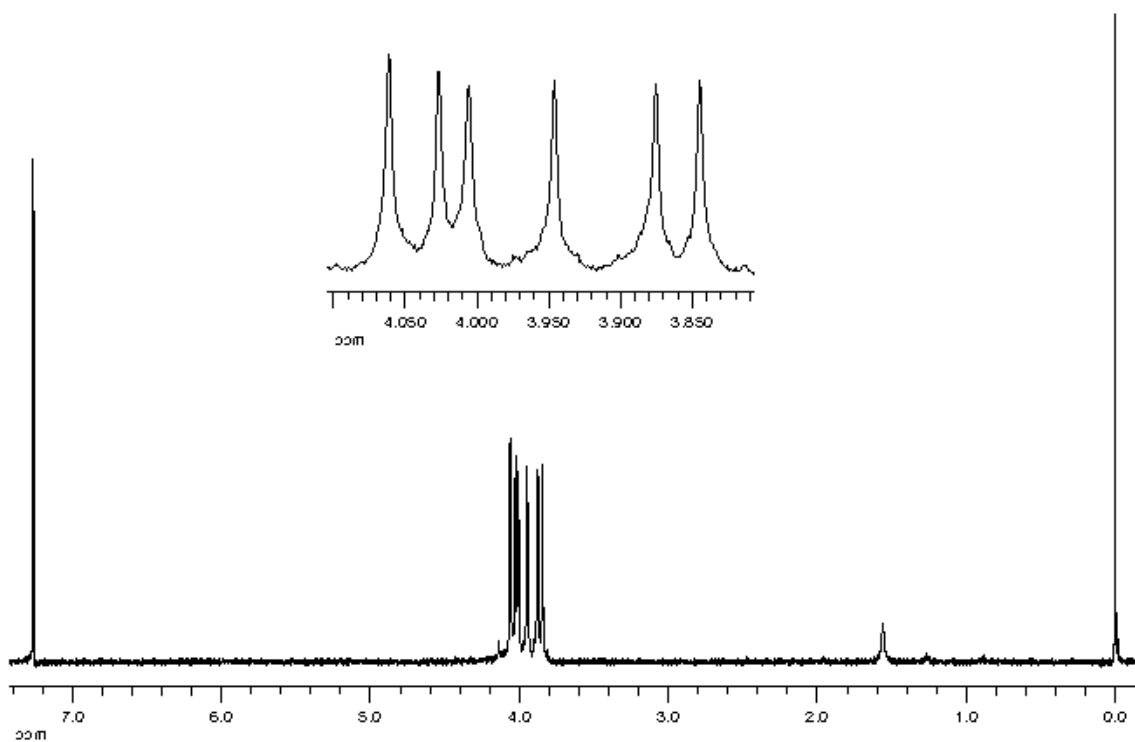
¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃, -50 °C): 162.97 (CO₂), 156.37 (C_q Ar), 154.61 (C_q Ar), 152.79 (C_q Ar), 151.09 (C_q Ar), 147.05 (C_q Ar), 146.29 (C_q Ar), 145.30 (C_q Ar), 144.86 (m, C_q C₆F₅), 143.33 (C_q Ar), 142.34 (m, C_q C₆F₅), 141.39 (C_q Ar), 139.68 (m, C_q C₆F₅), 138.06 (m, C_q C₆F₅), 135.90 (C_q Ar), 135.56 (m, C_q C₆F₅), 111.43 (m, C_q

C_6F_5), 109.76 (C_q Ar), 107.36 (C_q Ar), 62.56 (OMe), 62.51 (OMe), 62.36 (OMe), 61.58 (OMe), 61.33 (OMe).

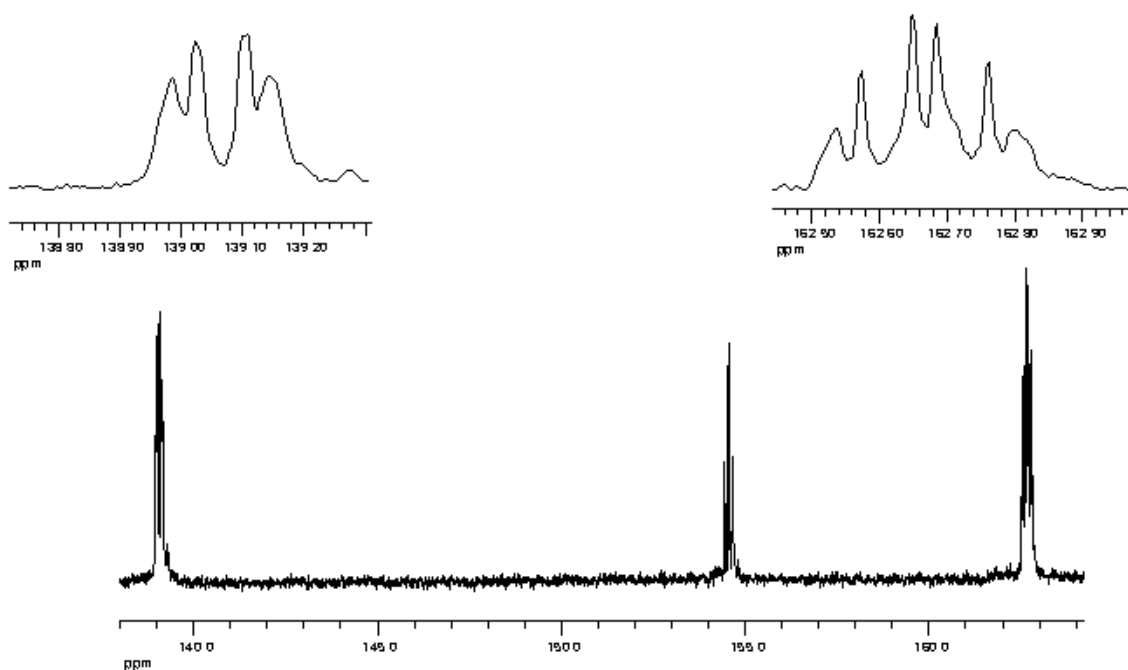
$^{195}Pt\{^1H\}$ (86.18 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): -1497 (s, $^1J_{PtHg} = 28026$ Hz)



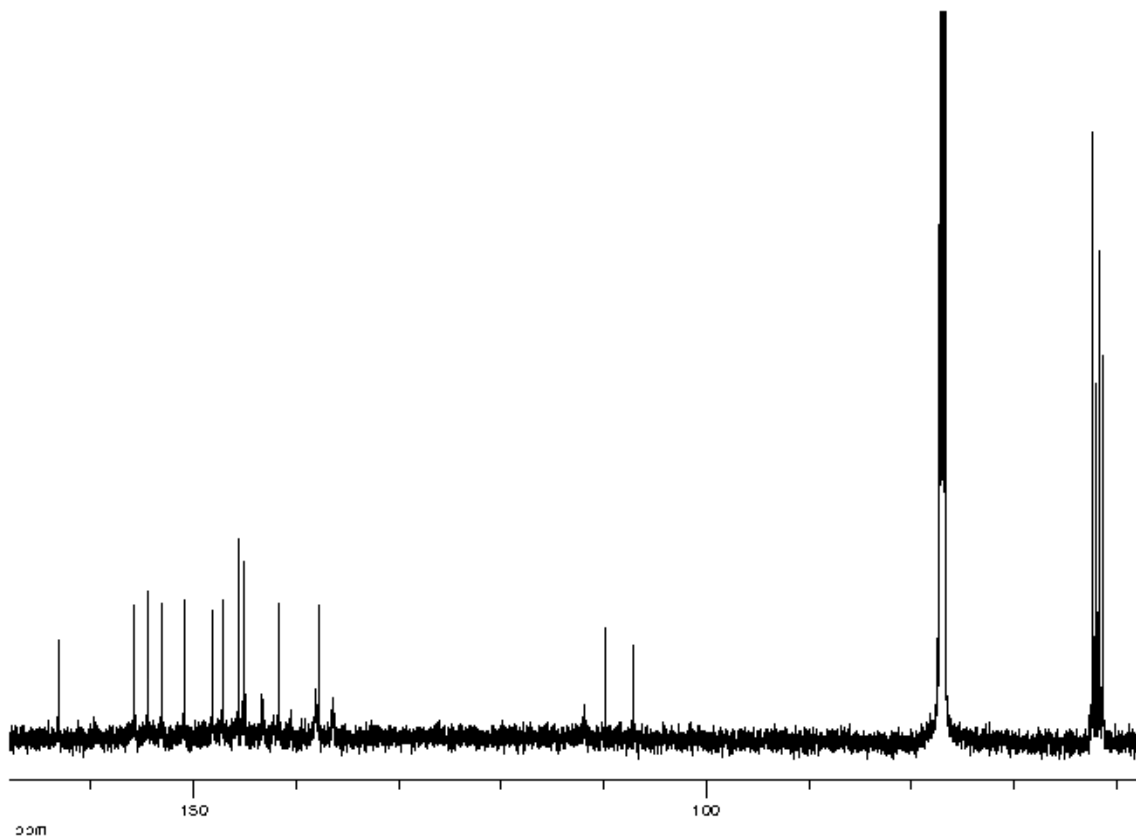
Espectro IR de **52**.



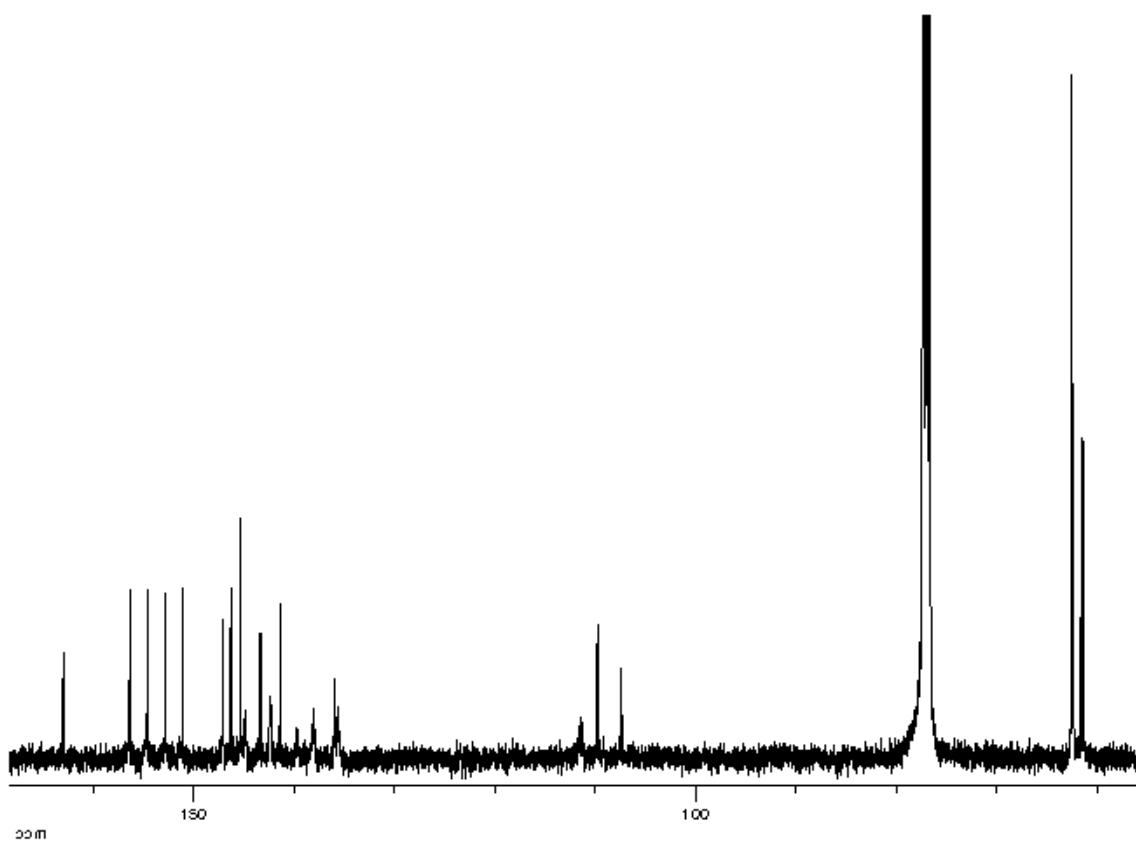
Espectro de RMN de 1H de **52**.



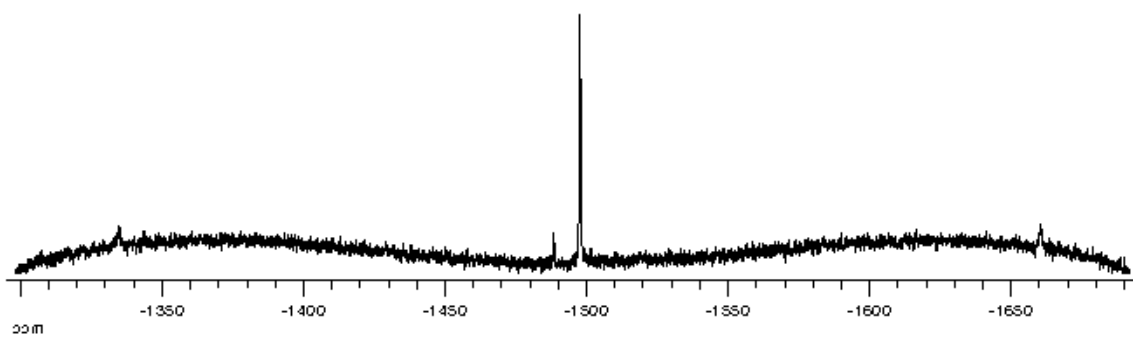
Espectro de RMN de ^{19}F de 52.



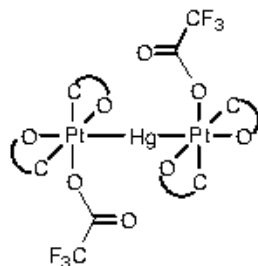
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ de 52.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **52**, $t^a = -50\text{ }^\circ\text{C}$.



Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ de **52**.

[Hg{Pt(κ^2 -Ar)₂(OCOCF₃)₂}]₂ (53)**Síntesis:**

A una disolución de **6** (0.08 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) se le adiciona Hg(O₂CCF₃)₂ (40 mg, 0.09 mmol). La suspensión resultante se agita durante 1 h y se filtra sobre Celita. El filtrado se concentra (1 ml) y al adicionarle *n*-hexano (10 ml) se forma una suspensión que se filtra, el sólido se lava con *n*-hexano y se seca al aire para obtener el complejo **53**, de color naranja.

Rendimiento: 62 mg, 75%.

Punto de fusión: 183-187 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	25.81	2.00	5.96
Calculado para C ₄₀ H ₃₆ F ₆ HgN ₈ O ₃₂ Pt ₂	26.03	1.97	6.07

IR (cm⁻¹): $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$, 1674.

RMN (δ): (Nota: el isómero 1 es el más abundante)

¹H (600 MHz, CDCl₃): 4.11 (s, 6 H, OMe isómero 1), 4.105 (s, 3 H, OMe isómero 2), 4.08 (s, 6 H, OMe isómero 1), 4.075 (s, 6 H, OMe isómero 2), 4.071 (s, 3 H, OMe isómero 2), 4.01 (s, 6 H, OMe, isómero 1), 3.96 (s, 6 H, OMe isómero 1), 3.92 (s, 3 H, OMe isómero 2), 3.90 (s, 6 H, OMe isómero 1), 3.89 (s, 3 H, OMe isómero 2), 3.86 (s, 6 H, OMe isómero 1).

¹H (200 MHz, CDCl₃, -33 °C): 4.13 (s, OMe), 4.10 (s, OMe), 4.07 (s, OMe), 4.01 (s, OMe), 3.92 (s, OMe), 3.88 (s, OMe), 3.86 (s, OMe).

¹⁹F (188.30 MHz, CDCl₃, 30 °C): -72.81 (s, isómero 2), -72.89 (s, isómero 1).

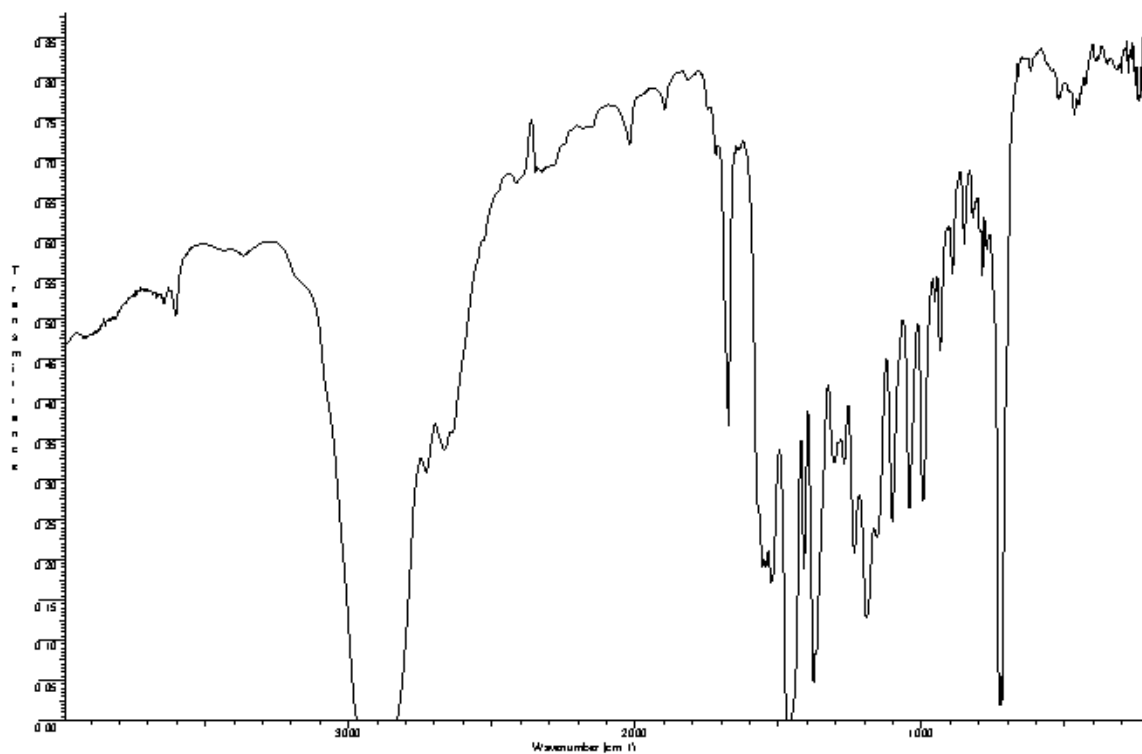
¹³C{¹H} (150 MHz, CDCl₃): 161.89 (q, CO₂, isómero 1, ²J_{CF} = 38 Hz), 161.28 (q, CO₂, isómero 2, ²J_{CF} = 37.6 Hz), 156.30 (C_q Ar, isómero 1), 155.95 (C_q Ar, isómero 2), 154.53 (C_q Ar, isómero 1), 153.56 (C_q Ar, isómero 2), 153.18 (C_q Ar, isómero 1), 151.66 (C_q Ar, isómero 2), 151.04 (C_q Ar, isómero 1), 148.10 (C_q Ar, isómero 1), 147.61 (C_q Ar, isómero 2), 147.00 (C_q Ar, isómero 2), 146.72 (C_q Ar, isómero 1), 145.92 (C_q Ar, isómero 2), 145.74 (C_q Ar, isómero 1), 145.45 (C_q Ar, isómero 1),

144.97 (C_q Ar, isómero 2), 141.62 (C_q Ar, isómero 1), 141.53 (C_q Ar, isómero 2), 137.42 (C_q Ar, isómero 1), 137.28 (C_q Ar, isómero 2), 115.60 (q, CF₃ isómero 1, ¹J_{CF} = 289 Hz), 109.01 (C_q Ar, isómero 1), 108.53 (C_q Ar, isómero 2), 106.47 (C_q Ar, isómero 2), 104.75 (C_q Ar, isómero 1), 62.74 (OMe), 62.45 (OMe), 62.41 (OMe), 62.25 (OMe), 62.10 (OMe), 61.68 (OMe), 61.66 (OMe), 61.55 (OMe), 61.43 (OMe).

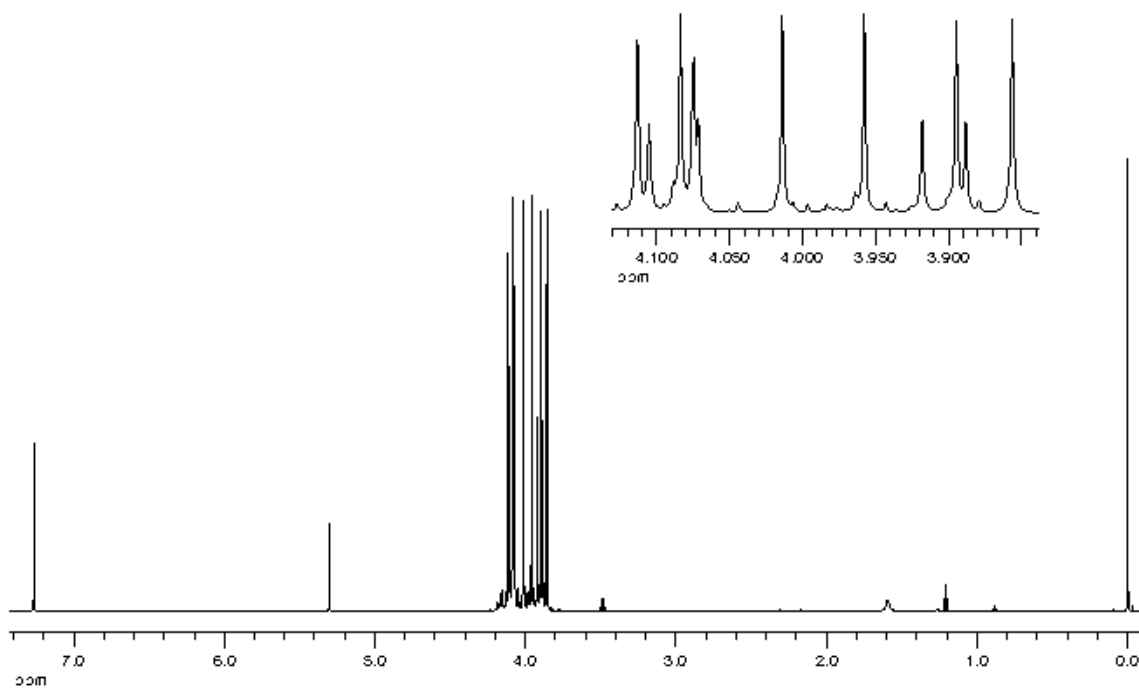
¹³C{¹H} (100.81 MHz, CDCl₃, -50 °C): 161.56 (q, CO₂, isómero 1, ²J_{CF} = 38 Hz), 161.03 (q, CO₂, isómero 2, ²J_{CF} = 37.6 Hz), 156.74 (C_q Ar, isómero 1), 156.23 (C_q Ar, isómero 2), 154.69 (C_q Ar, isómero 1), 154.23 (C_q Ar, isómero 2), 153.66 (C_q Ar, isómero 2), 153.06 (C_q Ar, isómero 1), 151.96 (C_q Ar, isómero 2), 151.49 (C_q Ar, isómero 1), 147.16 (C_q Ar, isómero 1), 146.42 (C_q Ar, isómero 2), 146.30 (C_q Ar, isómero 2), 145.78 (C_q Ar, isómero 1), 145.67 (C_q Ar, isómero 2), 145.47 (C_q Ar, isómero 1), 143.97 (C_q Ar, isómero 1), 143.50 (C_q Ar, isómero 2), 141.16 (C_q Ar, isómero 1), 140.91 (C_q Ar, isómero 2), 135.91 (C_q Ar, isómero 1), 135.73 (C_q Ar, isómero 2), 115.32 (q, CF₃ isómero 1, ¹J_{CF} = 289 Hz), 115.16 (q, CF₃ isómero 2, ¹J_{CF} = 290 Hz), 109.09 (C_q Ar, isómero 1), 108.81 (C_q Ar, isómero 2), 105.95 (C_q Ar, isómero 2), 104.64 (C_q Ar, isómero 1), 62.84 (OMe), 62.71 (OMe), 62.61 (OMe), 62.57 (OMe), 62.51 (OMe), 62.39 (OMe), 61.60 (OMe), 61.42 (OMe).

¹⁹⁵Pt{¹H} (128.81 MHz, CDCl₃, 25 °C): -1470 (s, isómero 1, ¹J_{PtH_g} = 28040 Mz), -1471 (s, isómero 2).

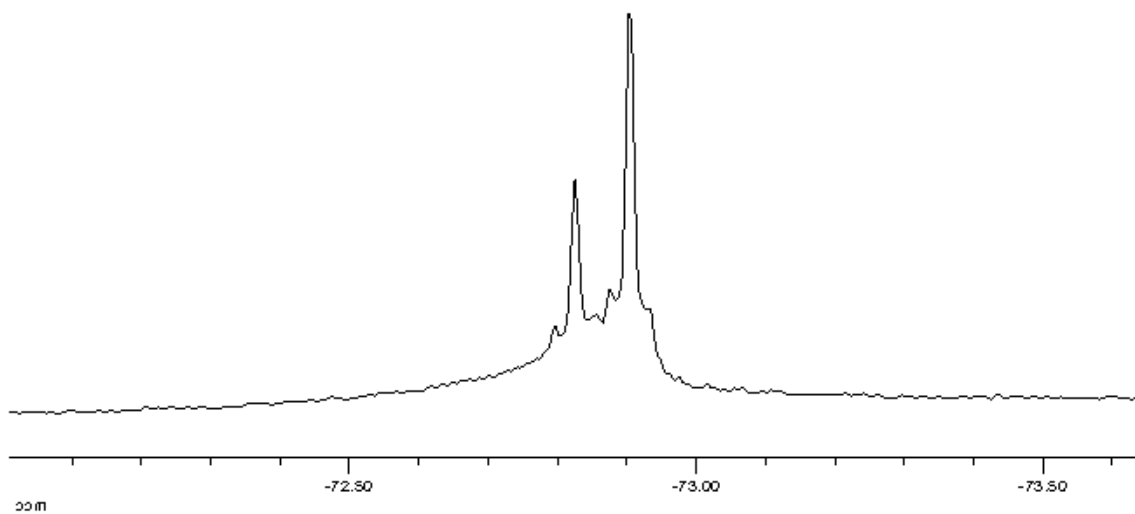
Rayos X: Se obtuvieron cristales de 53·0.97 CH₂Cl₂·1.03 CDCl₃ adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de 53 en CDCl₃ + CH₂Cl₂.



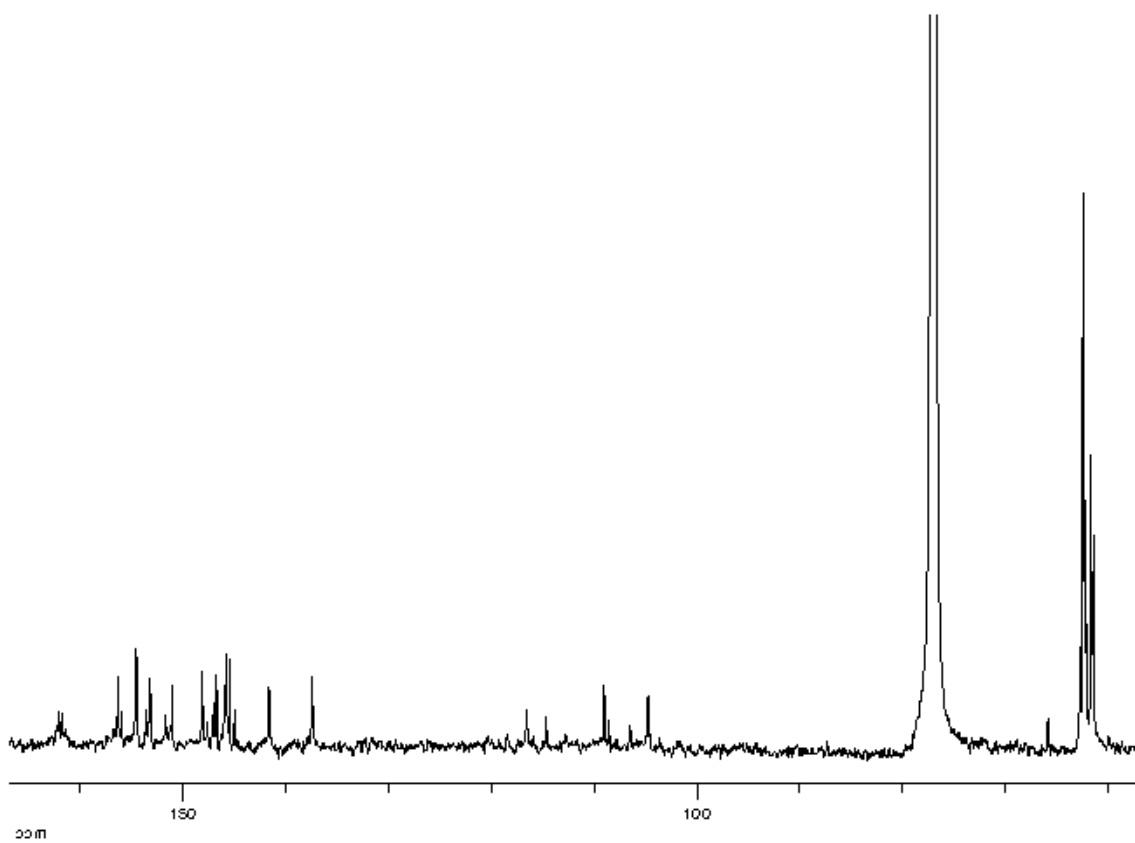
Espectro IR de 53.



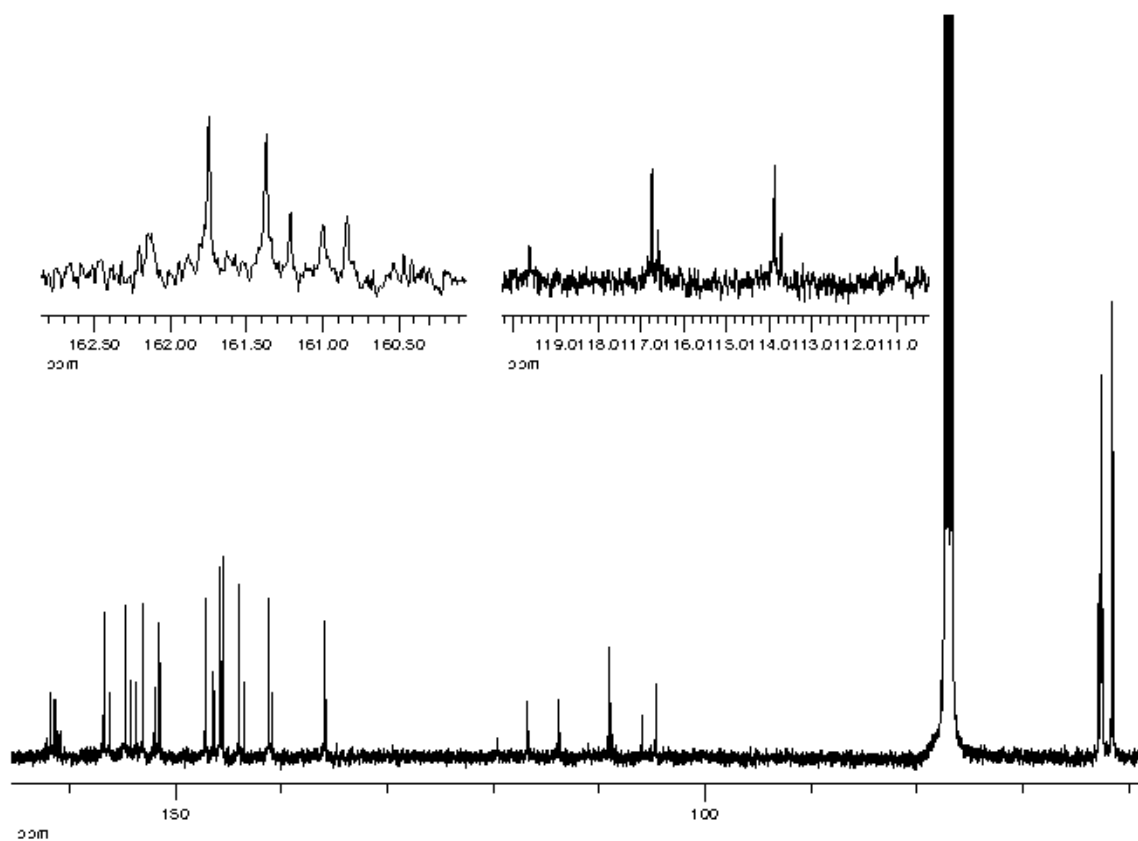
Espectro de RMN de ¹H de 53.



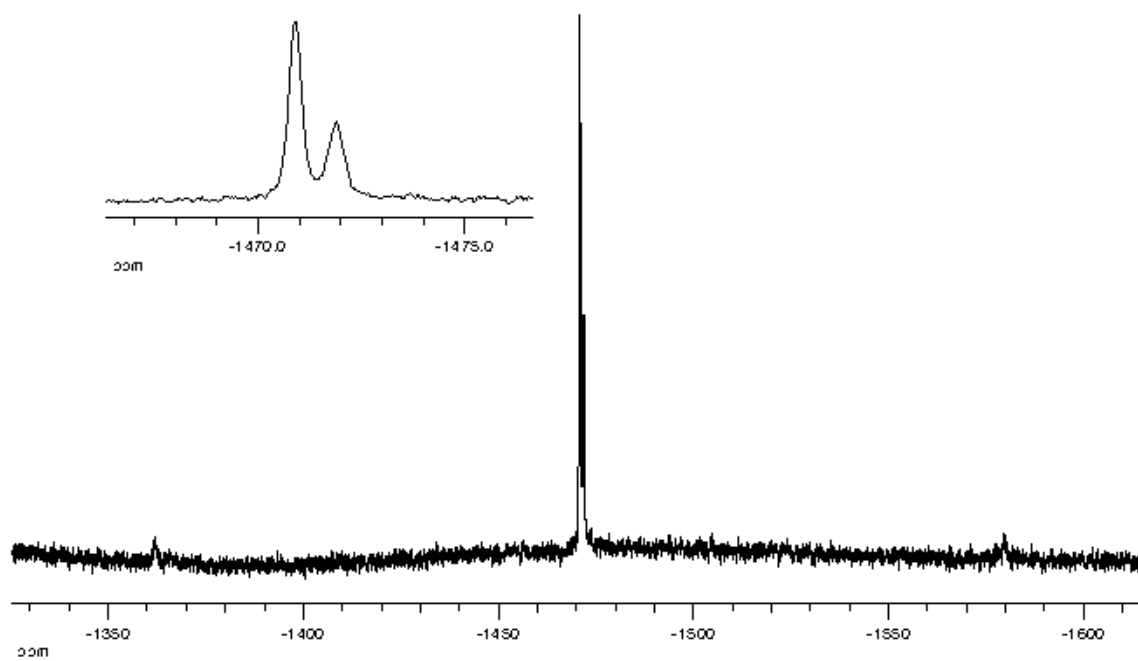
Espectro de RMN de ^{19}F de **53**.



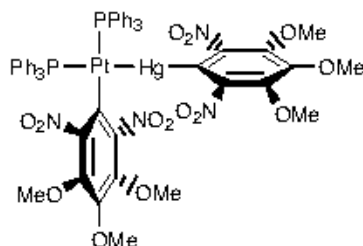
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **53**.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **53**, $t^{\circ} = -50\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ de **53**.

cis-[Pt(κ^1 -Ar){Hg(κ^1 -Ar)}(PPh₃)₂] (54)**Síntesis:**

Método A: Una suspensión de HgAr₂ (255 mg, 0.36 mmol) y [Pt(PPh₃)₃] (346 mg, 0.35 mmol) en tolueno seco y desoxigenado (6 ml), se calienta a reflujo en atmósfera de nitrógeno durante 1 h. La adición de *n*-hexano da lugar a una suspensión que se filtra y el sólido se recristaliza en CH₂Cl₂/*n*-hexano para dar el complejo **54** de color amarillo.

Método B: Se adiciona PPh₃ (114 mg, 0.43 mmol) a una disolución de [Pt(dba)₂] (102 mg, 0.15 mmol) en tolueno seco y desoxigenado (10 ml) y en atmósfera de nitrógeno. Después de 5 min agitando, se le adiciona HgAr₂ (82 mg, 0.11 mmol) y tolueno (5 ml), y la mezcla se agita durante 6 h. La suspensión se concentra a sequedad y al residuo se le adiciona CH₂Cl₂ (10 ml) y se filtra sobre Celita. El filtrado se concentra (1 ml), y al adicionar Et₂O (15 ml) precipita un sólido que se filtra, se lava con Et₂O y se seca al aire para dar **54** de color amarillo.

Rendimiento: *método A*, 457 mg, 90%;

método B, 97 mg, 61%.

Punto de fusión: 135-137 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	45.43	3.34	3.81
Calculado para C ₅₄ H ₄₈ HgN ₄ O ₁₄ P ₂ Pt	45.21	3.37	3.91

Λ_M (acetona, 4.96 × 10⁻⁴ M): 0.41 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

RMN (δ):

¹H (200 MHz, CDCl₃): 7.06-7.38 (s, 30 H, PPh₃), 3.84 (s, 3 H, OMe), 3.83 (s, 6 H, OMe), 3.825 (s, 6 H, OMe), 3.75 (s, 3 H, OMe).

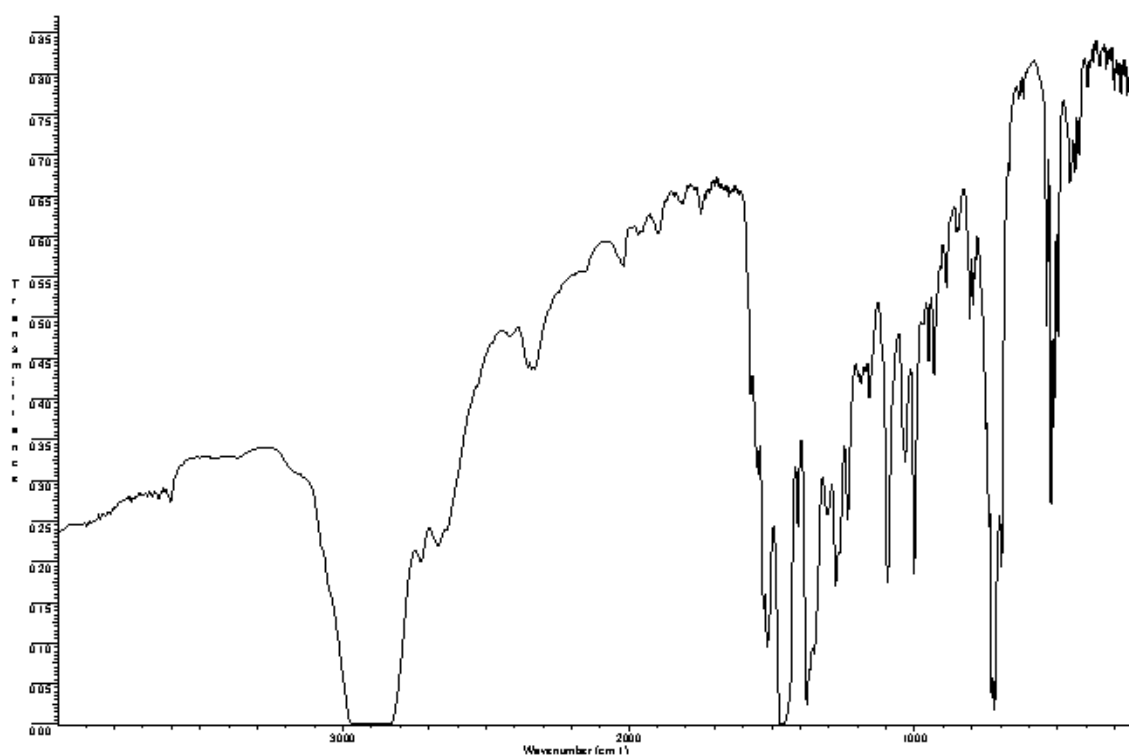
³¹P{¹H} (81.01 MHz, CDCl₃): 30.63 (d, P_{trans} a Hg, ²J_{P-P} = 16 Hz, ¹J_{P-Pt} = 2530 Hz, ²J_{Hg-P} = 3313 Hz), 19.68 (d, P_{cis} a Hg, ²J_{P-P} = 16 Hz, ¹J_{P-Pt} = 2647 Hz, ²J_{Hg-P} = 292 Hz).

¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃, 25 °C): 172.22 (dd, C_q Ar_{Hg}, ³J_{P-C} = 3.7 Hz, ³J_{P-C} = 61 Hz), 150.18 (d, C_q, J_{P-C} = 3.2 Hz, J_{Pt-C} = 18 Hz), 147.99 (dd, C_q, J_{P-C} = 2.6 Hz,

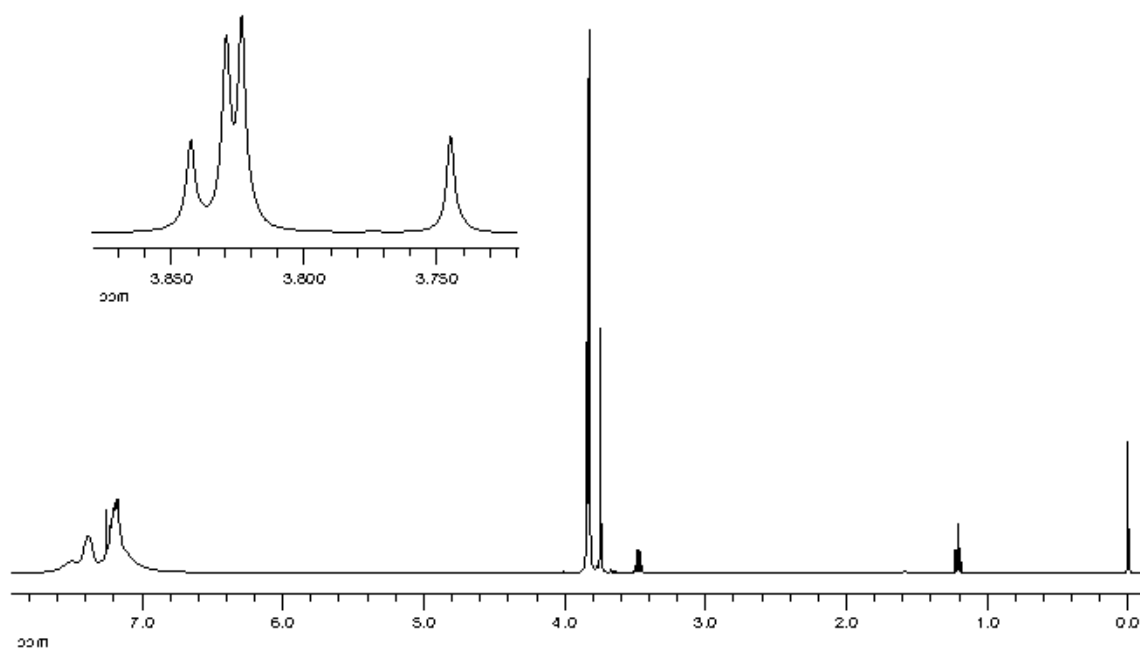
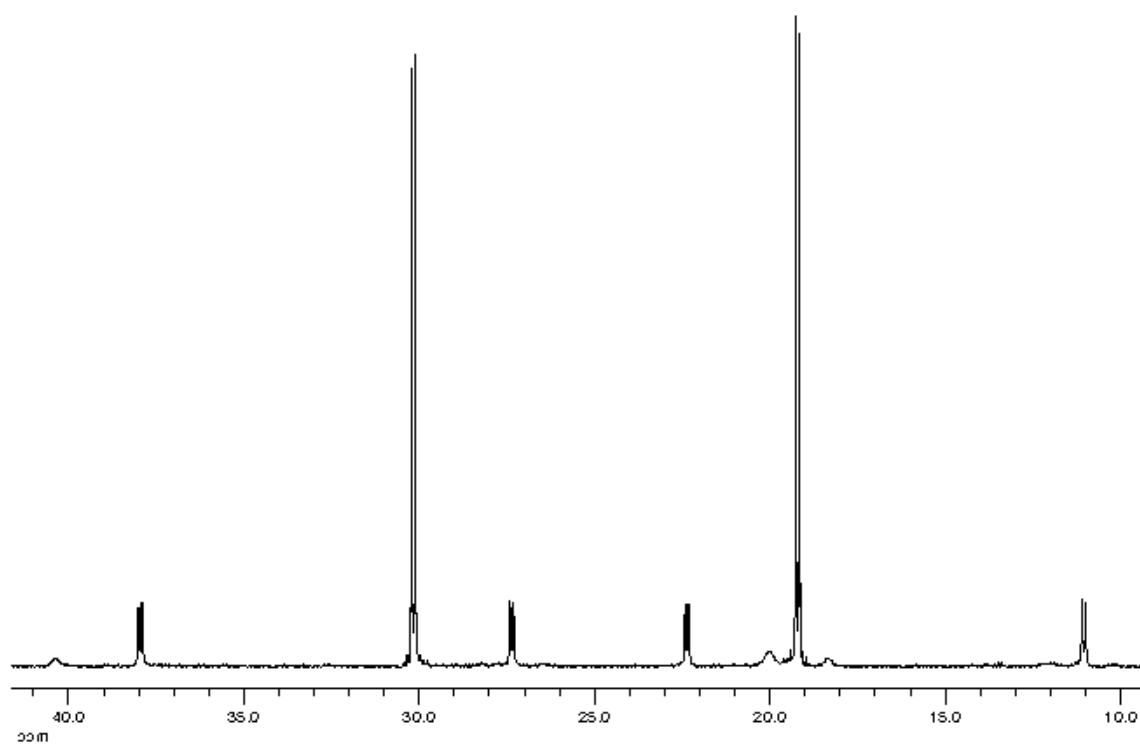
$J_{\text{PC}} = 6 \text{ Hz}$, $J_{\text{PtC}} = 51 \text{ Hz}$), 145.93 (C_q), 144.74 (d, C_q , $J_{\text{PC}} = 1.6 \text{ Hz}$), 142.42 (d, C_q , $J_{\text{PC}} = 2.6 \text{ Hz}$), 140.54 (dd, *i*-C Ar_{Pb} , $^2J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PC}} = 99 \text{ Hz}$), 135.76 (dd, *i*-C PPh_3 , $^3J_{\text{PC}} = 3.7 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PC}} = 52 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 29 \text{ Hz}$), 134.14 (d, *o*-C PPh_3 , $^2J_{\text{PC}} = 12 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PtC}} = 24 \text{ Hz}$), 129.93 (*p*-C PPh_3), 128.04 (d, *m*-C PPh_3 , $^3J_{\text{PC}} = 11 \text{ Hz}$), 62.00 (*m*-OMe), 61.79 (*m*-OMe), 61.36 (*p*-OMe), 61.02 (*p*-OMe).

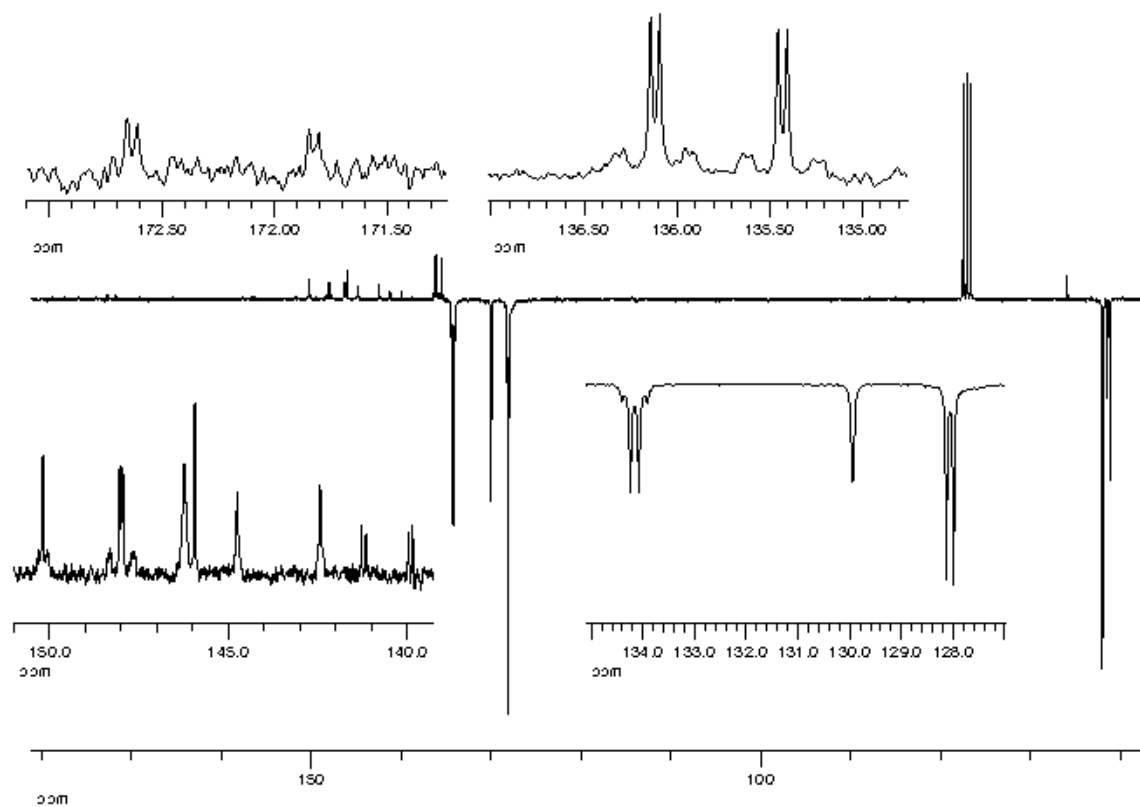
$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (86.18 MHz, CDCl_3 , 25 °C): -4636 (dd, $^1J_{\text{PtP}} = 2530 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PtP}} = 2647 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PtHg}} = 14945 \text{ Hz}$).

Rayos X: Se obtuvieron cristales de **54** adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de *n*-hexano a través de una disolución de **54** en $\text{CDCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$.

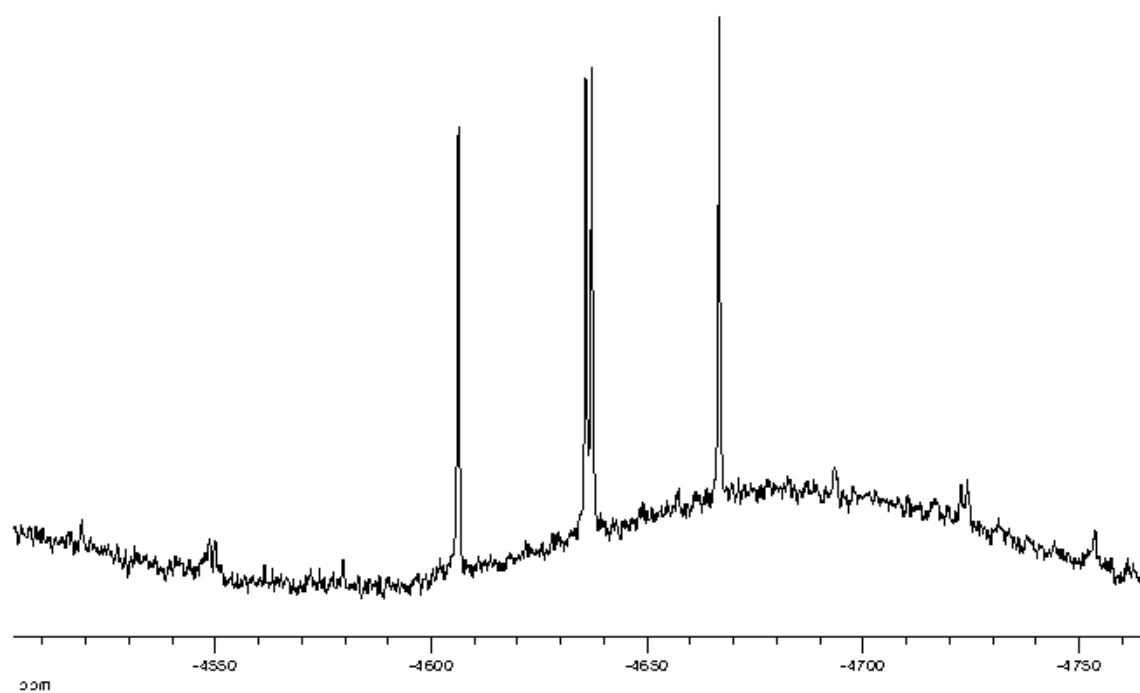


Espectro IR de **54**.

Espectro de RMN de ^1H de **54**.Espectro de RMN de ^{31}P (^1H) de **54**.

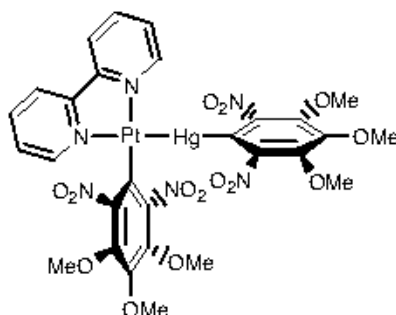


Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) APT de **54**.



Espectro de RMN de ^{195}Pt (^1H) de **54**.

[Pt(κ^1 -Ar){Hg(κ^1 -Ar)}(bpy)] (55)



Síntesis:

Se agita, en atmósfera de nitrógeno, una mezcla de [Pt(dba)₂] (102 mg, 0.15 mmol) y bpy (30 mg, 0.19 mmol) en tolueno seco y desoxigenado (15 ml). A los 10 min, se le adiciona HgAr₂ (87 mg, 0.12 mmol) y la mezcla se agita durante 24 h. Entonces, se evapora todo el disolvente y al residuo se le adiciona CH₂Cl₂ (10 ml), obteniéndose una suspensión que se filtra sobre Celita. El filtrado se concentra (1 ml), y al adicionarle Et₂O (15 ml) aparece un precipitado que se filtra, se lava con Et₂O y se seca al aire, dando lugar a 55 como un sólido amarillo.

Rendimiento: 82 mg, 64%.

Punto de fusión: 174-176 °C

Análisis elemental (%):

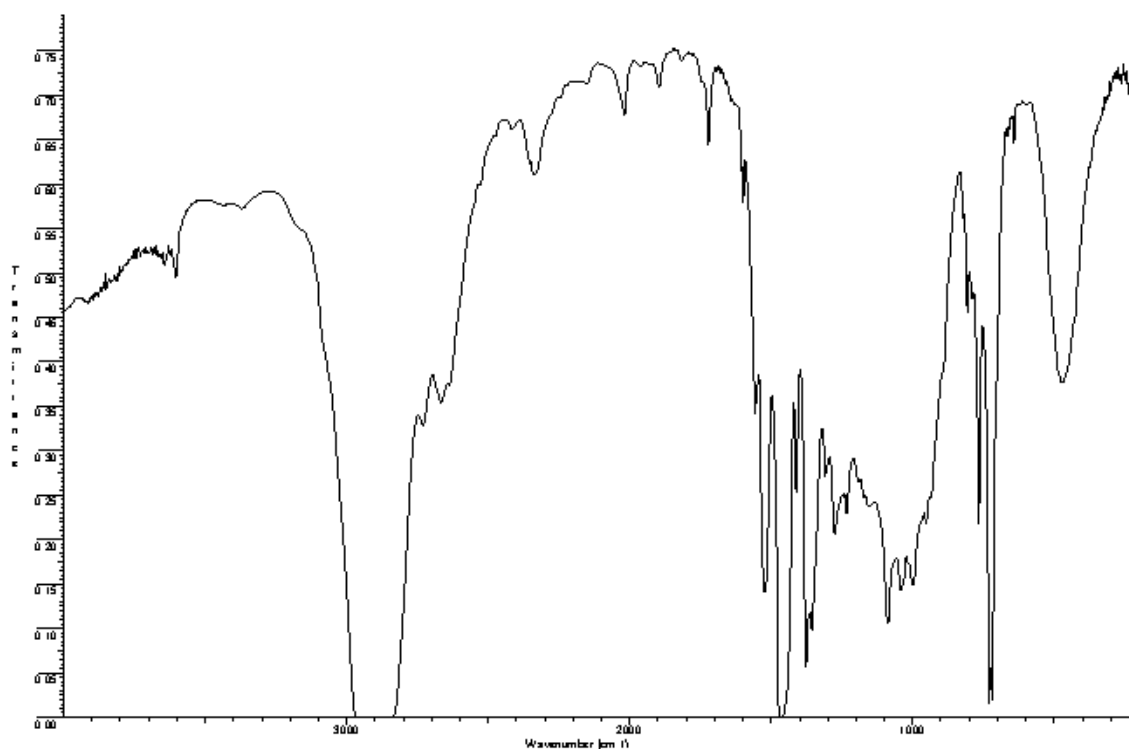
	C	H	N
Encontrado	31.74	2.35	7.79
Calculado para C ₂₈ H ₂₆ HgN ₆ O ₁₄ Pt	31.54	2.46	7.88

RMN (δ):

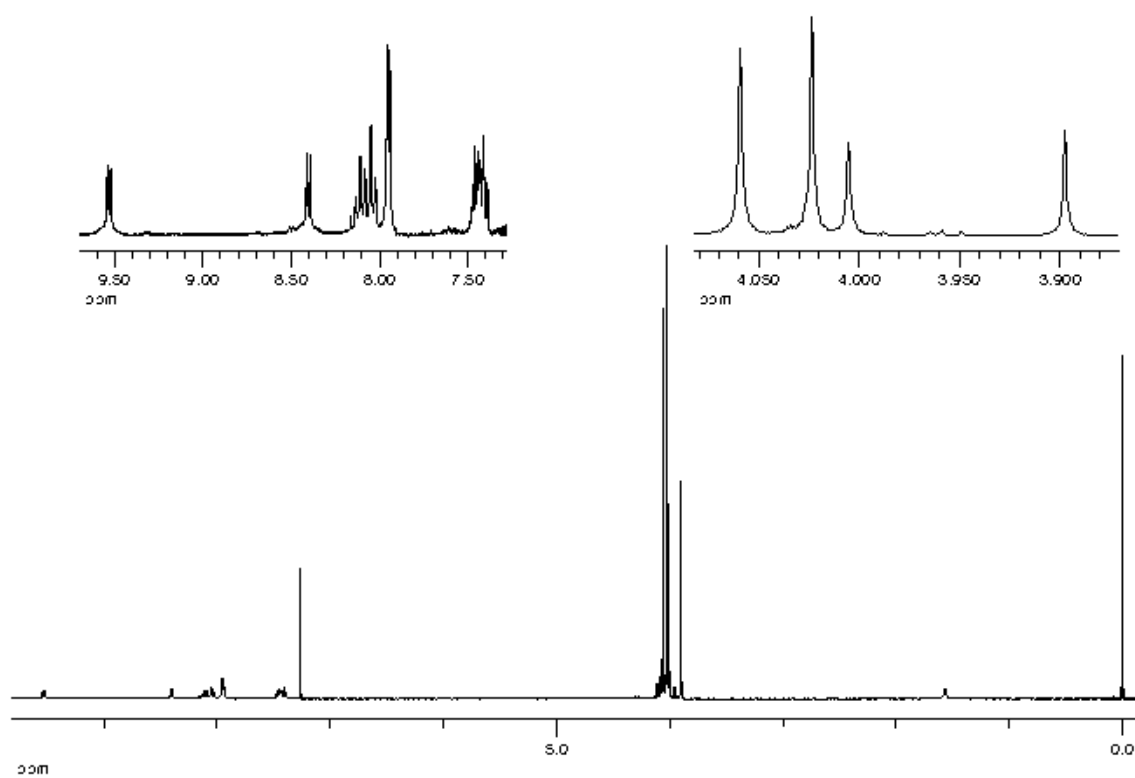
¹H (300MHz, CDCl₃): 9.54-9.52 (m, 1 H, bpy), 8.41-8.39 (m, 1 H, bpy), 8.14-8.02 (m, 2 H, bpy), 7.95-7.94 (m, 2 H, bpy), 7.47-7.39 (m, 2 H, bpy), 4.06 (s, 6 H, OMe), 4.02 (s, 6 H, OMe), 4.01 (s, 3 H, OMe), 3.90 (s, 3 H, OMe).

¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 168.78 (C_q Ar_{Hg}), 159.47 (CH bpy), 155.79 (C_q bpy), 155.19 (C_q bpy), 150.97 (C_q Ar), 149.80 (C_q Ar), 148.70 (CH bpy), 146.34 (C_q Ar), 145.98 (C_q Ar), 144.96 (C_q Ar), 141.76 (C_q Ar), 138.18 (CH bpy), 128.06 (CH bpy), 127.66 (CH bpy), 122.98 (CH bpy), 122.08 (CH bpy), 117.03 (C_q Ar), 62.30 (OMe), 62.23 (OMe), 61.26 (OMe), 61.02 (OMe).

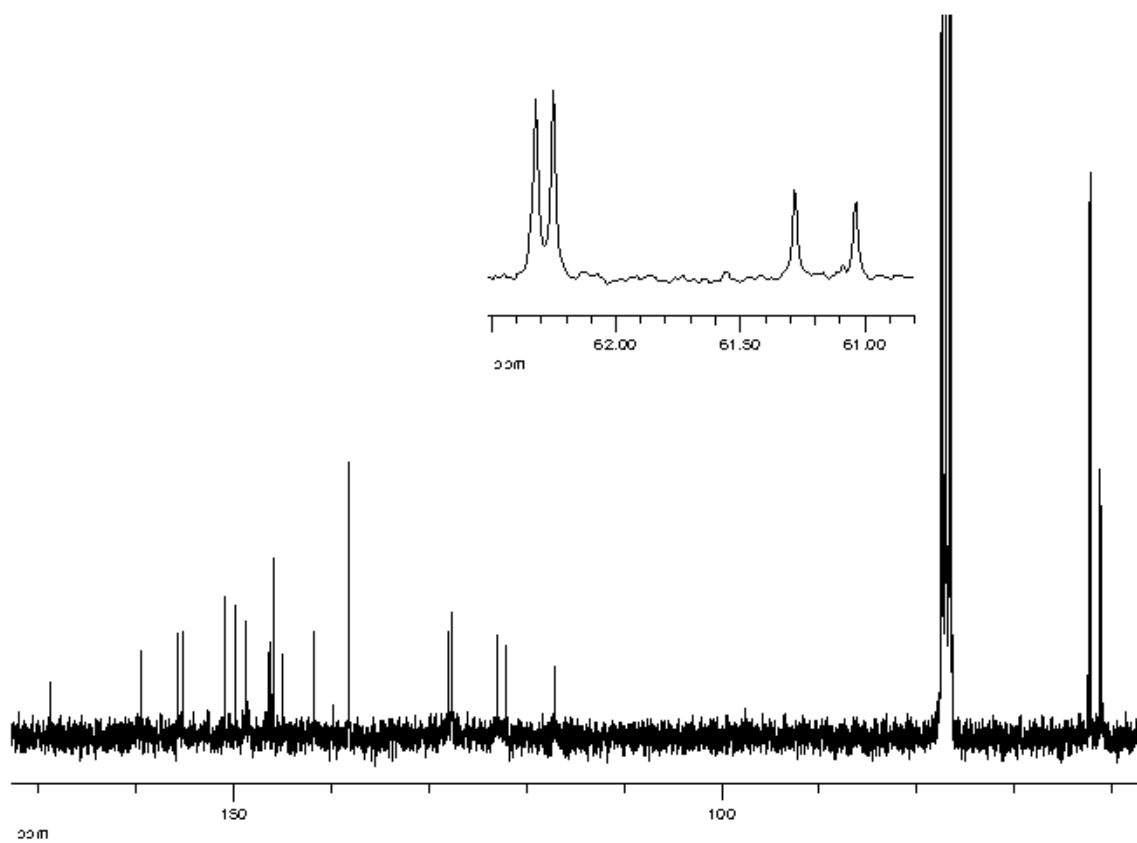
¹⁹⁵Pt{¹H} (86.18 MHz, CDCl₃, 25 °C): -3333 (s, ¹J_{PtHg} = 25828 Hz).



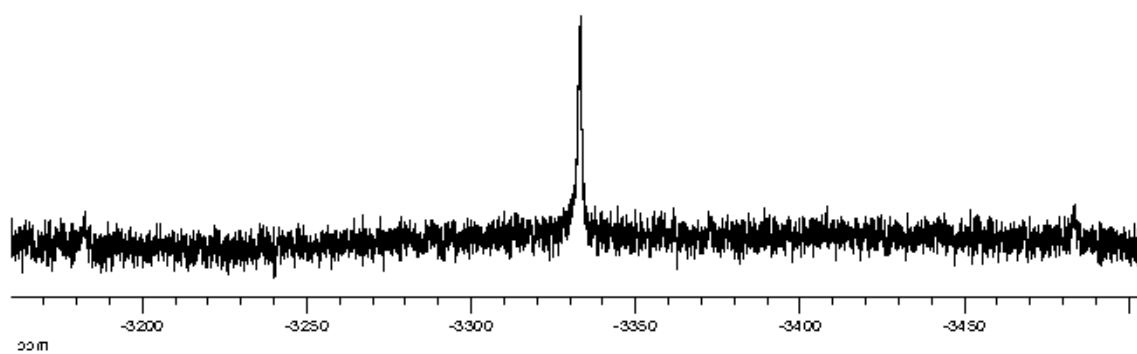
Espectro IR de 55.



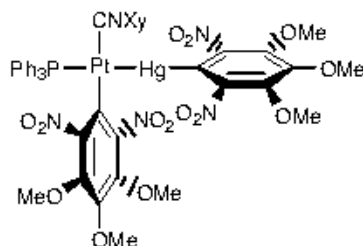
Espectro de RMN de ¹H de 55.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **55**.



Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ de **55**.

SP-4-2-[Pt(κ^1 -Ar){Hg(κ^1 -Ar)}](CNXy)(PPh₃) (56)**Síntesis:**

A una disolución de **54** (64 mg, 0.05 mmol) en CH₂Cl₂ (4 ml), se le adiciona XyNC (5.9 mg, 0.05 mmol), obteniéndose una disolución amarilla. Al cabo de 15 h, se evapora casi todo el disolvente y la adición de Et₂O (10 ml) da lugar a una suspensión que se filtra y el sólido se lava con Et₂O y se seca al aire, identificándose como **56**, de color amarillo pálido.

Rendimiento: 38 mg, 65%.

Punto de fusión: 196-198 °C

Análisis elemental (%):

	C	H	N
Encontrado	41.56	3.23	5.27
Calculado para C ₄₅ H ₄₂ HgN ₅ O ₁₄ PPt	41.46	3.25	5.37

IR (cm⁻¹): ν (N≡C), 2144.

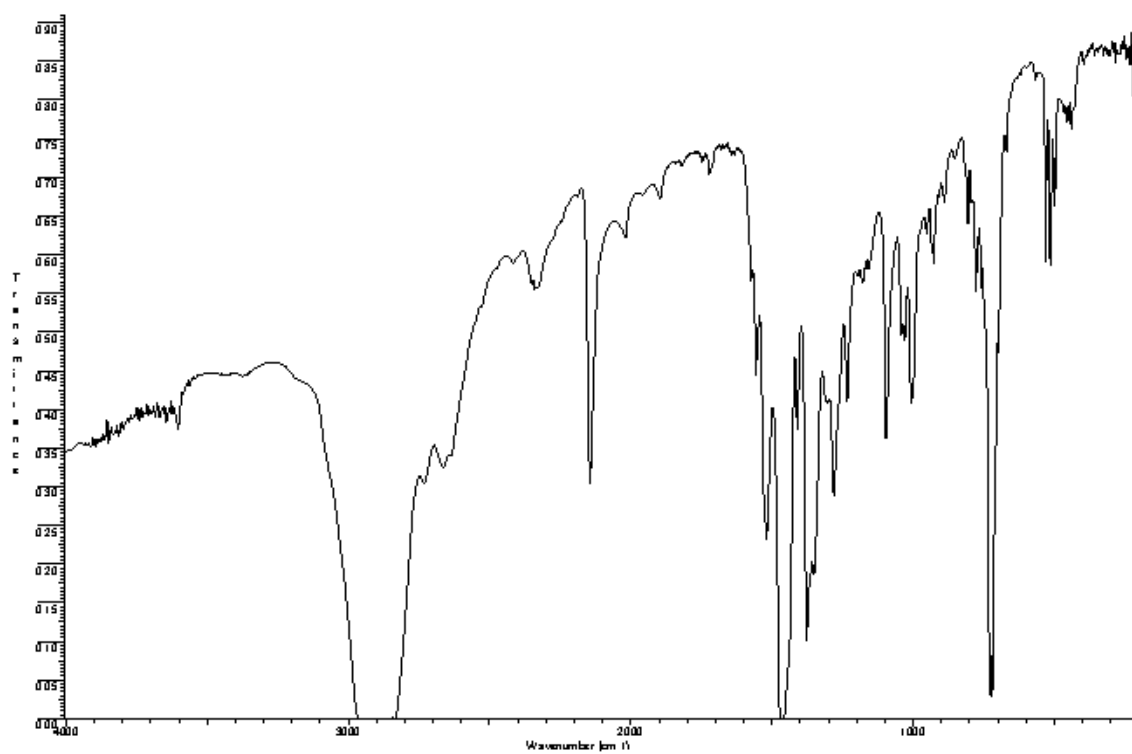
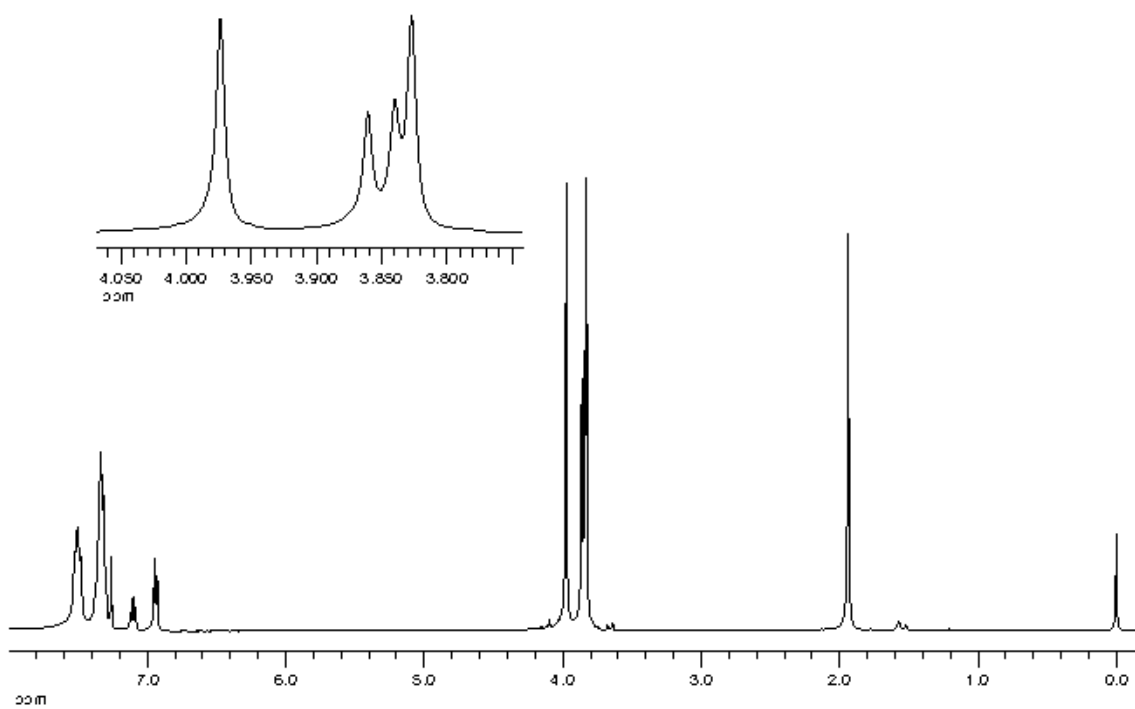
RMN (δ):

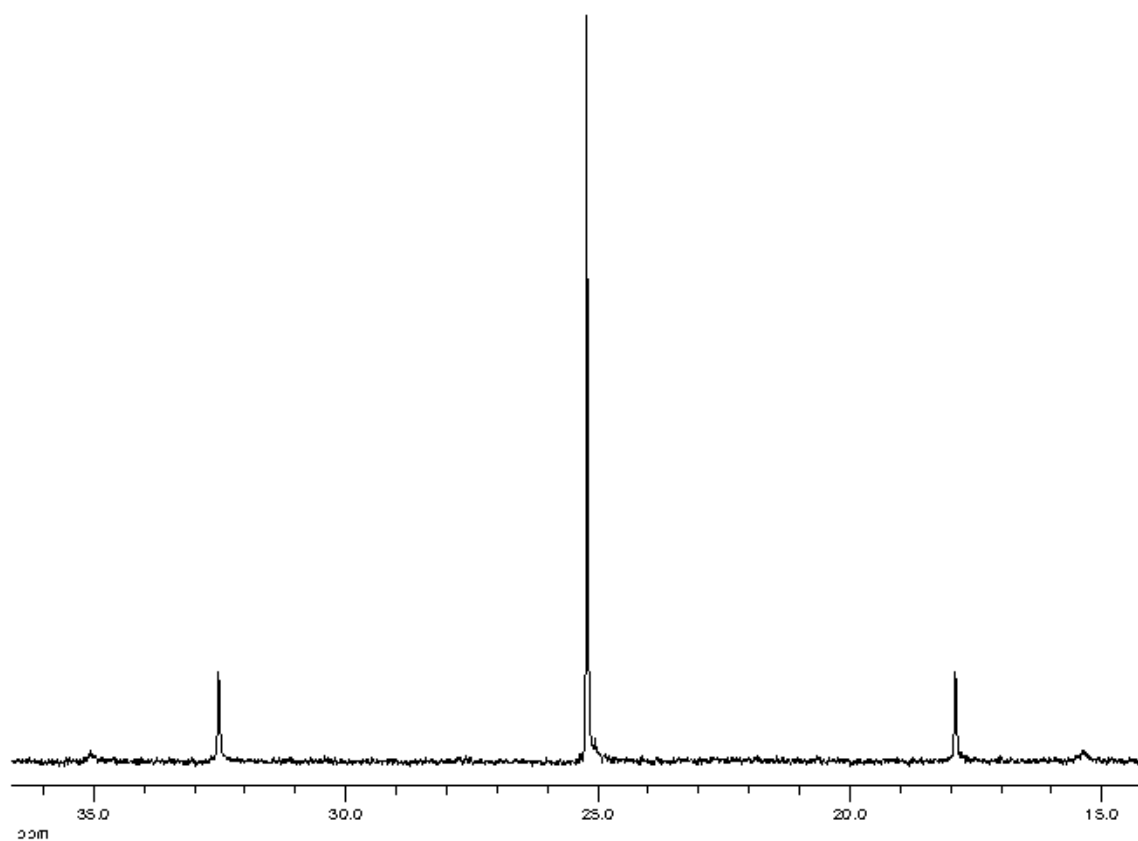
¹H (400 MHz, CDCl₃): 7.52-7.48 (m, 6 H, PPh₃), 7.33-7.32 (m, 9 H, PPh₃), 7.12-7.08 (m, 1 H, *p*-H Xy), 6.95-6.93 (m, 2 H, *m*-H Xy), 3.97 (s, 6 H, OMe), 3.86 (s, 3 H, OMe), 3.84 (s, 3 H, OMe), 3.83 (s, 6 H, OMe), 1.94 (s, 6 H, Me).

³¹P{¹H} (162.29 MHz, CDCl₃): 25.21 (s, PPh₃, ¹J_{PtP} = 2373 Hz, ²J_{HgP} = 3195 Hz).

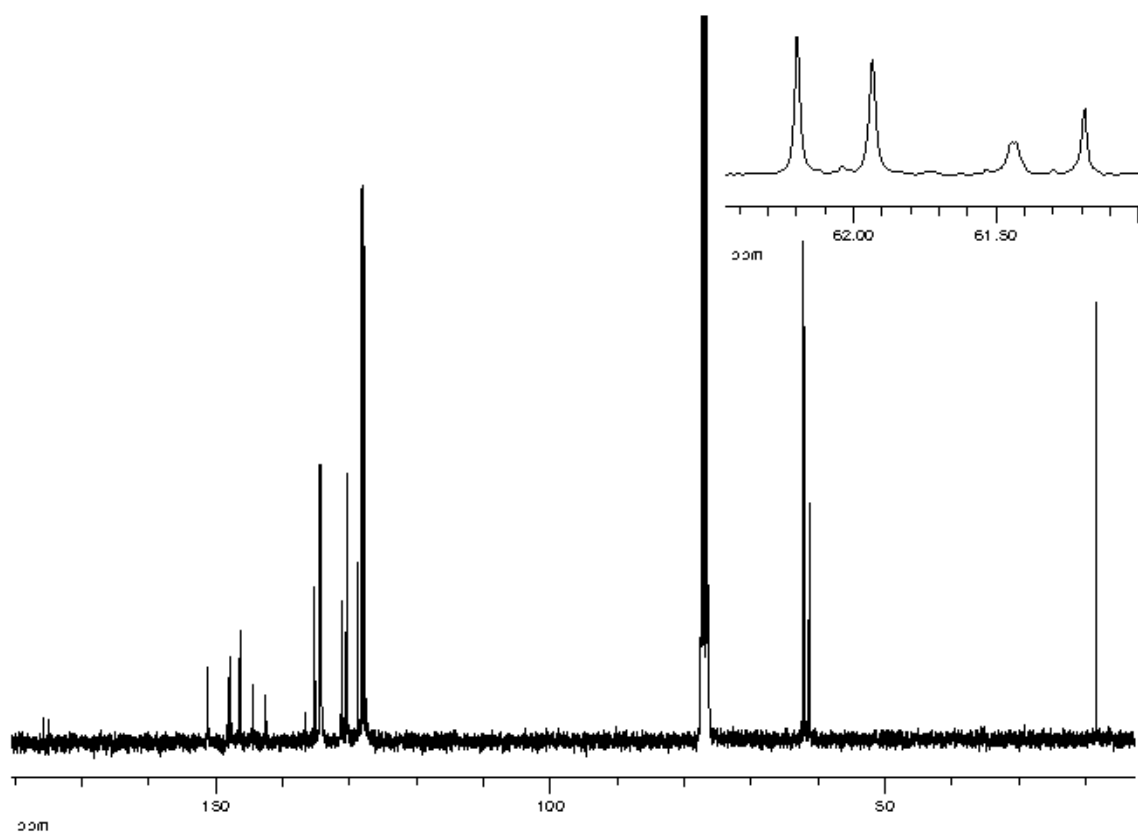
¹³C{¹H} (75.45 MHz, CDCl₃): 175.33 (d, *i*-C Ar_{Hg}, ³J_{PC} = 60 Hz), 151.24 (d, C_q Ar, J_{PC} = 3.6 Hz), 147.94 (d, C_q Ar, J_{PC} = 2.5 Hz, J_{PtC} = 50 Hz), 146.44 (C_q Ar), 146.37 (C_q Ar), 144.51 (C_q Ar), 142.53 (d, C_q Ar, J_{PC} = 2.6 Hz), 136.61 (d, C_q Ar, J_{PC} = 9.4 Hz), 135.18 (*o*-C Xy), 134.36 (d, *o*-C PPh₃, ²J_{PC} = 12 Hz, ³J_{PtC} = 16 Hz), 130.93 (d, *i*-C PPh₃, ¹J_{PC} = 47 Hz, ²J_{PtC} = 25 Hz), 130.39 (*p*-C PPh₃), 128.69 (*p*-C Xy), 128.11 (d, *m*-C PPh₃, ³J_{PC} = 11 Hz), 127.73 (*m*-C Xy), 127.43 (*i*-C Xy), 62.19 (*m*-OMe), 61.93 (*m*-OMe), 61.43 (*p*-OMe), 61.19 (*p*-OMe), 18.48 (Me Xy).

¹⁹⁵Pt{¹H} (86.18 MHz, CDCl₃, 25 °C): -4432 (d, ¹J_{PtPt} = 2373 Hz, ¹J_{PtHg} = 15004 Hz).

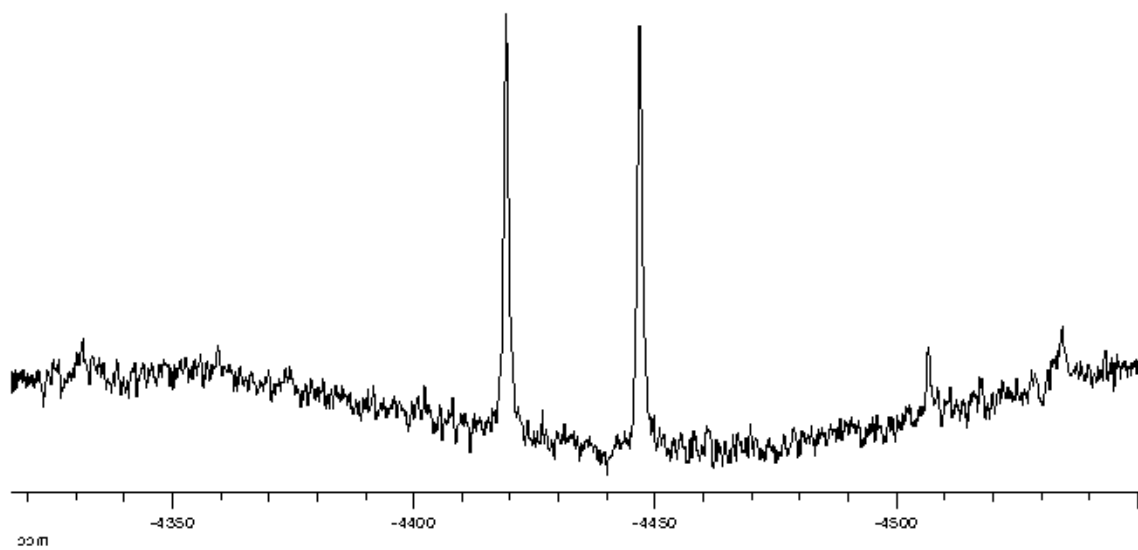
Espectro IR de **56**.Espectro de RMN de ¹H de **56**.



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **56**.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **56**.



Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ de **56**.

VI.4. Datos cristalográficos y de refinamiento de las estructuras resueltas mediante estudios de difracción de rayos X.

Tabla VI.1. *cis*-(Ph₃PCH₂Ph)[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)Cl] (1).

Empirical formula	C ₄₃ H ₄₀ ClN ₄ O ₁₄ PPt	
Formula weight	1098.30	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 10.7880(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 18.1386(16) Å	$\beta = 93.020(7)^\circ$
	c = 22.673(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4430.6(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.647 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.335 mm ⁻¹	
F(000)	2192	
Crystal size	0.6 x 0.4 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	3.04 to 26.00°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 2, -22 ≤ k ≤ 0, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	10147	
Independent reflections	8654 [R(int) = 0.0316]	
Completeness to theta = 25.50°	99.4 %	
Absorption correction	Psi-scan	
Max. and min. transmission	0.877 and 0.578	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8654 / 520 / 577	
Goodness-of-fit on F ²	0.868	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0663	
R indices (all data)	R1 = 0.0748, wR2 = 0.0728	
Largest diff. peak and hole	1.128 and -0.968 e.Å ⁻³	

Tabla VI.2. *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)PPh₃] (3).

Empirical formula	C ₃₉ H ₃₉ N ₄ O ₁₅ PPt	
Formula weight	1029.80	
Temperature	143(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 20.9579(14) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.4999(6) Å	$\beta = 115.389(3)^\circ$
	c = 22.4791(16) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4043.3(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.692 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.586 mm ⁻¹	
F(000)	2056	

Crystal size	0.28 x 0.20 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.82 to 30.03°
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 29, -13 ≤ k ≤ 13, -31 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	84387
Independent reflections	11837 [R(int) = 0.0604]
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.764 and 0.412
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11837 / 99 / 549
Goodness-of-fit on F ²	0.992
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0228, wR2 = 0.0494
R indices (all data)	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0529
Largest diff. peak and hole	1.140 and -0.936 e.Å ⁻³

Tabla VI.3. *cis*-[Pt(κ¹-Ar)₂(PPh₃)₂] (**4trans**).

Empirical formula	C ₅₄ H ₅₀ Cl ₁ N ₄ O ₁₄ P ₂ Pt
Formula weight	1293.68
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P - 1
Unit cell dimensions	a = 12.2189(8) Å α = 88.649(4)° b = 13.1105(10) Å β = 76.049(4)° c = 18.8240(14) Å γ = 63.967(4)°
Volume	2617.9(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.641 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.890 mm ⁻¹
F(000)	1298
Crystal size	0.22 x 0.17 x 0.13 mm ³
Theta range for data collection	1.74 to 30.51°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	53092
Independent reflections	15887 [R(int) = 0.0383]
Completeness to theta = 30.00°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7051 and 0.5877
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15887 / 6 / 713
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0641
R indices (all data)	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0686
Largest diff. peak and hole	1.552 and -1.054 e.Å ⁻³

Tabla VI.4. *cis*-[Pt(κ²-Ar)(κ¹-Ar)(H₂O)]·Et₂O (**6**·Et₂O).

Empirical formula	C ₂₂ H ₃₀ N ₄ O ₁₆ Pt
Formula weight	801.59
Temperature	143(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic

VI. Parte experimental

Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.606(3) Å b = 11.552(5) Å c = 14.680(4) Å	$\alpha = 93.59(3)^\circ$ $\beta = 102.60(3)^\circ$ $\gamma = 91.88(3)^\circ$
Volume	1419.9(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.875 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.024 mm ⁻¹	
F(000)	792	
Crystal size	0.7 x 0.7 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	3.07 to 25.03°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 0	
Reflections collected	5038	
Independent reflections	5018 [R(int) = 0.0505]	
Completeness to theta = 25.03°	99.8 %	
Absorption correction	Psi-scan	
Max. and min. transmission	0.999 and 0.446	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5018 / 334 / 403	
Goodness-of-fit on F ²	1.054	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0701	
R indices (all data)	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0712	
Extinction coefficient	0.0037(4)	
Largest diff. peak and hole	1.614 and -1.074 e.Å ⁻³	

Tabla VI.5. *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(H₂O)]·CH₂Cl₂ (6·CH₂Cl₂).

Empirical formula	C ₁₉ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O ₁₅ Pt	
Formula weight	812.40	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 10.4998(6) Å b = 9.3162(6) Å c = 27.0169(16) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.890(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	2642.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.042 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.594 mm ⁻¹	
F(000)	1584	
Crystal size	0.24 x 0.22 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.51 to 30.03°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -38 ≤ l ≤ 37	
Reflections collected	55628	
Independent reflections	7732 [R(int) = 0.0727]	
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.894 and 0.519	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7732 / 87 / 384	
Goodness-of-fit on F ²	1.030	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0684	
R indices (all data)	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0701	

Largest diff. peak and hole 2.223 and -2.096 e.Å⁻³

Tabla VI.6. *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(dmso)] (**8**).

Empirical formula	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₁₅ PtS	
Formula weight	787.58	
Temperature	143(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 9.3407(8) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 34.741(3) Å	$\beta = 103.794(3)^\circ$
	c = 8.6000(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2710.3(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.930 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.334 mm ⁻¹	
F(000)	1544	
Crystal size	0.22 x 0.19 x 0.09 mm ³	
Theta range for data collection	1.17 to 30.51°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -49 ≤ k ≤ 49, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	59825	
Independent reflections	8272 [R(int) = 0.0448]	
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.5976 and 0.2839	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8272 / 86 / 378	
Goodness-of-fit on F ²	1.230	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0515	
R indices (all data)	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0523	
Largest diff. peak and hole	1.300 and -2.971 e.Å ⁻³	

Tabla VI.7. *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CO)]·CH₂Cl₂ [**10cis** (a)].

Empirical formula	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₁₃ Pt	
Formula weight	822.39	
Temperature	143(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 10.5115(8) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.5613(6) Å	$\beta = 92.123(3)^\circ$
	c = 26.9995(18) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2711.7(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.014 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.453 mm ⁻¹	
F(000)	1600	
Crystal size	0.41 x 0.11 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.51 to 30.04°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -38 ≤ l ≤ 38	

VI. Parte experimental

Reflections collected	42013
Independent reflections	7934 [R(int) = 0.0468]
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.928 and 0.524
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7934 / 36 / 380
Goodness-of-fit on F ²	1.085
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0660
R indices (all data)	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0680
Largest diff. peak and hole	2.651 and -3.929 e.Å ⁻³

Tabla VI.8. *cis*-[Pt(κ²-Ar)(κ¹-Ar)(CO)]·1/2 *n*-hexano [**10cis** (b)].

Empirical formula	C ₂₂ H ₂₃ N ₄ O ₃ Pt	
Formula weight	780.55	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P(-1)	
Unit cell dimensions	a = 9.0734(6) Å	α = 72.588(3)°
	b = 10.5091(8) Å	β = 88.431(3)°
	c = 15.3912(11) Å	γ = 83.900(3)°
Volume	1392.41(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.862 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.118 mm ⁻¹	
F(000)	766	
Crystal size	0.29 x 0.14 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	1.39 to 30.03°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	32640	
Independent reflections	8134 [R(int) = 0.0269]	
Completeness to theta = 30.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.695 and 0.473	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8134 / 39 / 385	
Goodness-of-fit on F ²	1.004	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0172, wR2 = 0.0422	
R indices (all data)	R1 = 0.0205, wR2 = 0.0430	
Largest diff. peak and hole	1.621 and -0.703 e.Å ⁻³	

Tabla VI.9. *cis*-[Pt(κ¹-Ar)₂(CNXy)₂]·CDCl₃ (**11cis**).

Empirical formula	C ₃₇ H ₃₇ Cl ₃ N ₆ O ₄ Pt	
Formula weight	1091.17	
Temperature	143(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.9644(15) Å	α = 84.802(3)°
	b = 13.156(2) Å	β = 74.979(3)°

	$c = 17.352(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 85.990(3)^\circ$
Volume	$2185.4(6) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.658 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.464 mm^{-1}	
F(000)	1084	
Crystal size	$0.38 \times 0.28 \times 0.16 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.22 \text{ to } 30.03^\circ$	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 18, -24 \leq l \leq 24$	
Reflections collected	36041	
Independent reflections	12710 [R(int) = 0.0453]	
Completeness to theta = 30.00°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.746 and 0.509	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	12710 / 627 / 606	
Goodness-of-fit on F^2	1.028	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0617	
R indices (all data)	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0635	
Largest diff. peak and hole	$1.520 \text{ and } -1.076 \text{ e. \AA}^{-3}$	

Tabla VI.10. *trans*-[Pt(κ^1 -Ar)₂(CNXy)₂] (**11trans**).

Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Pt}$	
Formula weight	971.80	
Temperature	143(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	$a = 21.1834(16) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.2289(8) \text{ \AA}$	$\beta = 93.091(2)^\circ$
	$c = 16.2941(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3870.2(5) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.668 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.701 mm^{-1}	
F(000)	1936	
Crystal size	$0.38 \times 0.10 \times 0.03 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.93 \text{ to } 30.04^\circ$	
Index ranges	$-29 \leq h \leq 29, -15 \leq k \leq 15, -22 \leq l \leq 22$	
Reflections collected	82134	
Independent reflections	11308 [R(int) = 0.0734]	
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.8711 and 0.3017	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	11308 / 148 / 524	
Goodness-of-fit on F^2	1.001	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0517	
R indices (all data)	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0554	
Largest diff. peak and hole	$1.944 \text{ and } -0.959 \text{ e. \AA}^{-3}$	

Tabla VI.11. *cis*-[Pt(κ^1 -Ar)₂(CO)(PPh₃)] (**13cis**).

Empirical formula	C ₃₇ H ₃₃ N ₄ O ₁₅ PPt	
Formula weight	999.73	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 18.1068(11) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 20.7282(13) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 20.7627(13) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	7792.7(8) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.704 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.719 mm ⁻¹	
F(000)	3968	
Crystal size	0.38 x 0.30 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	1.79 to 30.04°	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -29 ≤ k ≤ 29, -28 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	127547	
Independent reflections	11404 [R(int) = 0.0283]	
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.746 and 0.519	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11404 / 84 / 529	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0191, wR2 = 0.0462	
R indices (all data)	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0495	
Largest diff. peak and hole	1.425 and -0.570 e.Å ⁻³	

Tabla VI.12. *trans*-[Pt(κ^1 -Ar)₂(CO)(PPh₃)] (**13trans**).

Identification code	13trans	
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₄ Cl ₃ N ₄ O ₁₅ PPt	
Formula weight	1119.10	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 9.9072(8) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 40.753(3) Å	$\beta = 103.874(3)^\circ$
	c = 10.6809(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4186.6(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.775 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.656 mm ⁻¹	
F(000)	2216	
Crystal size	0.36 x 0.15 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	2.00 to 28.29°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -54 ≤ k ≤ 54, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	76053	
Independent reflections	10391 [R(int) = 0.0501]	
Completeness to theta = 28.00°	100.0 %	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.831 and 0.583
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10391 / 72 / 565
Goodness-of-fit on F^2	1.226
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0877
R indices (all data)	R1 = 0.0518, wR2 = 0.0897
Largest diff. peak and hole	1.912 and -4.601 e.Å ⁻³

Tabla VI.13. *cis*-[Pt(κ^1 -Ar)(PPh₃)₂(μ -OH)(μ -OAc)]₂·2 CH₂Cl₂ (**14**).

Empirical formula	C ₅₈ H ₅₆ Cl ₄ N ₄ O ₁₇ P ₂ Pt ₂
Formula weight	1674.99
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P - 1
Unit cell dimensions	a = 13.2770(8) Å α = 98.449(4)° b = 13.5786(8) Å β = 91.862(4)° c = 18.7001(11) Å γ = 107.581(4)°
Volume	3168.4(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.756 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.701 mm ⁻¹
F(000)	1644
Crystal size	0.28 x 0.22 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	1.10 to 30.03°
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	64157
Independent reflections	18469 [R(int) = 0.0333]
Completeness to theta = 30.00°	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.746 and 0.528
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	18469 / 176 / 800
Goodness-of-fit on F^2	0.987
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0259, wR2 = 0.0602
R indices (all data)	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0639
Largest diff. peak and hole	1.571 and -1.509 e.Å ⁻³

Tabla VI.14. *trans*-[Pt(κ^1 -Ar)(PPh₃)(μ -OH)]₂·1.28 CDCl₃·0.72 CH₂Cl₂ (**15**).

Empirical formula	C ₅₆ H ₅₂ 7/2 Cl ₅ 28 N ₄ O ₁₆ P ₂ Pt ₂
Formula weight	1677.04
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P - 1
Unit cell dimensions	a = 14.1641(8) Å α = 68.708(4)° b = 14.3015(8) Å β = 74.876(4)° c = 18.3803(12) Å γ = 63.103(4)°
Volume	3072.8(3) Å ³

VI. Parte experimental

Z	2
Density (calculated)	1.813 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.899 mm ⁻¹
F(000)	1641
Crystal size	0.19 x 0.18 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.20 to 30.03°
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -20 ≤ k ≤ 20, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	64443
Independent reflections	17889 [R(int) = 0.0341]
Completeness to theta = 30.00°	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.746 and 0.535
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	17889 / 774 / 799
Goodness-of-fit on F ²	0.989
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0730
R indices (all data)	R1 = 0.0543, wR2 = 0.0808
Largest diff. peak and hole	1.468 and -1.248 e.Å ⁻³

Tabla VI.15. *trans*-[Pt(κ¹-Ar)Cl(PPh₃)₂]·Et₂O (**21**).

Empirical formula	C ₄₉ H ₄₉ ClN ₂ O ₈ P ₂ Pt	
Formula weight	1086.38	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 12.0365(11) Å	α = 90°
	b = 18.4161(16) Å	β = 91.435(4)°
	c = 20.8327(16) Å	γ = 90°
Volume	4616.4(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.563 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.223 mm ⁻¹	
F(000)	2184	
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	1.48 to 30.04°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -25 ≤ k ≤ 25, -29 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	95127	
Independent reflections	13475 [R(int) = 0.0661]	
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.746 and 0.536	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13475 / 182 / 571	
Goodness-of-fit on F ²	1.017	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0857	
R indices (all data)	R1 = 0.0722, wR2 = 0.1009	
Largest diff. peak and hole	2.418 and -1.386 e.Å ⁻³	

Tabla VI.16. SP-4-4-[Pt(κ^1 -Ar)Cl(PPh₃)(SMe₂)] (**22**).

Empirical formula	C ₂₉ H ₃₀ ClN ₂ O ₇ PtS	
Formula weight	812.12	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.6776(4) Å	$\alpha = 72.051(4)^\circ$
	b = 10.6644(4) Å	$\beta = 86.321(4)^\circ$
	c = 16.2538(6) Å	$\gamma = 72.729(4)^\circ$
Volume	1523.20(10) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.771 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.863 mm ⁻¹	
F(000)	800	
Crystal size	0.33 x 0.26 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	1.32 to 30.03°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	35012	
Independent reflections	8853 [R(int) = 0.0216]	
Completeness to theta = 30.00°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.564 and 0.381	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8853 / 78 / 384	
Goodness-of-fit on F ²	1.046	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0160, wR2 = 0.0402	
R indices (all data)	R1 = 0.0171, wR2 = 0.0407	
Largest diff. peak and hole	1.465 and -0.490 e.Å ⁻³	

Tabla VI.17. [Pt(κ^1 -Ar)(bpy)(PPh₃)]*cis*-[Pt(κ^1 -Ar)Cl₂(PPh₃)]·2 CHCl₃ (**26**).

Empirical formula	C ₆₆ H ₅₈ Cl ₂ N ₆ O ₁₄ P ₂ Pt ₂	
Formula weight	1894.90	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P n	
Unit cell dimensions	a = 10.3837(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.7111(8) Å	$\beta = 94.900(4)^\circ$
	c = 23.2619(12) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3540.4(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.778 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.362 mm ⁻¹	
F(000)	1860	
Crystal size	0.19 x 0.15 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.38 to 30.03°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 20, -32 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	80738	
Independent reflections	20408 [R(int) = 0.0779]	
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	

VI. Parte experimental

Max. and min. transmission	0.773 and 0.634
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	20408 / 517 / 890
Goodness-of-fit on F^2	0.882
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0453$, $wR2 = 0.0653$
R indices (all data)	$R1 = 0.0825$, $wR2 = 0.0720$
Absolute structure parameter	0.056(4)
Largest diff. peak and hole	3.024 and -1.222 e.Å ⁻³

Tabla VI.18. [Pt(κ^1 -Ar)(acac)(PPh₃)] (**28**).

Empirical formula	C ₃₂ H ₃₁ N ₂ O ₉ Pt	
Formula weight	813.65	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	$a = 9.4446(6)$ Å	$\alpha = 87.571(4)^\circ$
	$b = 10.1492(6)$ Å	$\beta = 86.830(4)^\circ$
	$c = 16.6855(11)$ Å	$\gamma = 77.603(4)^\circ$
Volume	1558.94(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.733 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.609 mm ⁻¹	
F(000)	804	
Crystal size	0.24 x 0.18 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	1.22 to 30.03°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	32857	
Independent reflections	9071 [R(int) = 0.0356]	
Completeness to theta = 30.00°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.695 and 0.574	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9071 / 79 / 411	
Goodness-of-fit on F^2	0.963	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0243$, $wR2 = 0.0461$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0327$, $wR2 = 0.0477$	
Largest diff. peak and hole	1.332 and -0.503 e.Å ⁻³	

Tabla VI.19. [Pt(κ^1 -Ar)Cl(bpy)]·CH₂Cl₂ (**29**).

Identification code	29	
Empirical formula	C ₂₀ H ₉ Cl ₃ N ₄ O ₇ Pt	
Formula weight	728.83	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	$a = 9.8232(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.8199(14)$ Å	$\beta = 106.692(4)^\circ$
	$c = 13.6122(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$

Volume	2410.5(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.008 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.203 mm ⁻¹
F(000)	1408
Crystal size	0.16 x 0.07 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.90 to 30.03°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	40029
Independent reflections	7065 [R(int) = 0.0596]
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.7280 and 0.5144
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7065 / 47 / 319
Goodness-of-fit on F ²	0.928
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0451
R indices (all data)	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0480
Largest diff. peak and hole	1.127 and -0.862 e.Å ⁻³

Tabla VI.20. SP-4-4-[PtBr(κ²-Ar)(NCMe)] (30).

Empirical formula	C ₁₁ H ₁₂ BrN ₃ O ₇ Pt
Formula weight	573.24
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 7.8089(11) Å α = 90° b = 12.0507(14) Å β = 97.118(10)° c = 16.434(2) Å γ = 90°
Volume	1534.6(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.481 Mg/m ³
Absorption coefficient	11.787 mm ⁻¹
F(000)	1072
Crystal size	0.30 x 0.04 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	2.10 to 30.61°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	5723
Independent reflections	5781 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 30.00°	98.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.798 and 0.424
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5781 / 207 / 210
Goodness-of-fit on F ²	1.184
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0787
R indices (all data)	R1 = 0.0523, wR2 = 0.0811
Largest diff. peak and hole	1.485 and -1.096 e.Å ⁻³

Tabla VI.21. *trans*-[Pt(μ -Br)(κ^1 -Ar)(C₂H₄)]₂ (**37**).

Empirical formula	C ₂₂ H ₂₆ Br ₂ N ₄ O ₁₄ Pt ₂	
Formula weight	1120.47	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 21.9820(14) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 11.8465(8) Å	$\beta = 101.631(4)^\circ$
	c = 24.291(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	6195.8(8) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.402 Mg/m ³	
Absorption coefficient	11.673 mm ⁻¹	
F(000)	4192	
Crystal size	0.33 x 0.13 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	1.89 to 30.03°	
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 30, -16 ≤ k ≤ 16, -34 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	69726	
Independent reflections	9084 [R(int) = 0.0684]	
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.695 and 0.402	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9084 / 96 / 427	
Goodness-of-fit on F ²	0.956	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0676	
R indices (all data)	R1 = 0.0740, wR2 = 0.0789	
Largest diff. peak and hole	1.779 and -0.936 e.Å ⁻³	

Tabla VI.22. *trans*-[Pt(μ -Br)(κ^1 -Ar)(C₂H₃Ph)]₂·CDCl₃ (**38**).

Empirical formula	C ₃₃ H ₃₄ DBr ₂ Cl ₃ N ₄ O ₁₄ Pt ₂	
Formula weight	1393.02	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 14.485(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 20.009(3) Å	$\beta = 94.47(2)^\circ$
	c = 14.693(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4245.5(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.180 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.724 mm ⁻¹	
F(000)	2648	
Crystal size	0.35 x 0.17 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.72 to 30.03°	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -28 ≤ k ≤ 28, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	87786	
Independent reflections	12414 [R(int) = 0.0627]	
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	

Max. and min. transmission	0.6765 and 0.1410
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	12414 / 118 / 571
Goodness-of-fit on F^2	0.990
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0720
R indices (all data)	R1 = 0.0655, wR2 = 0.0822
Largest diff. peak and hole	2.053 and -1.841 e.Å ⁻³

Tabla VI.23. [PtBr(κ^1 -Ar)(nbd)] (40).

Empirical formula	C ₁₆ H ₁₇ BrN ₂ O ₇ Pt	
Formula weight	624.32	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/m	
Unit cell dimensions	a = 6.6672(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 10.1737(8) Å	$\beta = 101.119(4)^\circ$
	c = 14.2564(11) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	948.86(12) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.185 Mg/m ³	
Absorption coefficient	9.540 mm ⁻¹	
F(000)	592	
Crystal size	0.36 x 0.16 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.46 to 30.03°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	19121	
Independent reflections	2924 [R(int) = 0.0441]	
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.7005 and 0.0528	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2924 / 1 / 142	
Goodness-of-fit on F^2	1.025	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0161, wR2 = 0.0371	
R indices (all data)	R1 = 0.0190, wR2 = 0.0377	
Largest diff. peak and hole	1.024 and -1.013 e.Å ⁻³	

Tabla VI.24. [Pt(κ^2 -Ar)(acac)] (42).

Empirical formula	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₉ Pt	
Formula weight	551.38	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 7.8635(12) Å	$\alpha = 72.721(6)^\circ$
	b = 10.194(2) Å	$\beta = 79.293(6)^\circ$
	c = 11.036(2) Å	$\gamma = 78.820(6)^\circ$
Volume	820.9(3) Å ³	
Z	2	

VI. Parte experimental

Density (calculated)	2.231 Mg/m ³
Absorption coefficient	8.601 mm ⁻¹
F(000)	528
Crystal size	0.23 x 0.10 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	1.95 to 30.20°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	5375
Independent reflections	5375 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 30.00°	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.626 and 0.367
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5375 / 56 / 241
Goodness-of-fit on F ²	1.065
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0574
R indices (all data)	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0585
Largest diff. peak and hole	1.718 and -1.330 e.Å ⁻³

Tabla VI.25. OC-6-32-[Pt(κ²-Ar)₂Cl₂] (43).

Empirical formula	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O ₁₄ Pt
Formula weight	780.35
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 8.4200(10) Å α = 96.815(8)° b = 9.6781(12) Å β = 97.220(8)° c = 16.8519(18) Å γ = 110.295(8)°
Volume	1258.2(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	2.060 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.867 mm ⁻¹
F(000)	756
Crystal size	0.4 x 0.2 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	3.01 to 25.00°
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 0, -10 ≤ k ≤ 10, -19 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	4458
Independent reflections	4362 [R(int) = 0.0188]
Completeness to theta = 25.00°	98.5 %
Absorption correction	Psi-scan
Max. and min. transmission	0.999 and 0.510
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4362 / 128 / 374
Goodness-of-fit on F ²	0.944
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0259, wR2 = 0.0528
R indices (all data)	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0547
Largest diff. peak and hole	1.030 and -0.757 e.Å ⁻³

Tabla VI.26. *cis*-(AsPh₃OH)[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)Cl] (**45**).

Empirical formula	C ₃₆ H ₃₄ AsClN ₄ O ₁₅ Pt	
Formula weight	1068.13	
Temperature	143(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P c a 21	
Unit cell dimensions	a = 14.3292(12) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15.3241(12) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 17.9615(14) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3944.0(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.799 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.533 mm ⁻¹	
F(000)	2104	
Crystal size	0.27 x 0.10 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	1.33 to 28.28°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -20 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	59475	
Independent reflections	9793 [R(int) = 0.0600]	
Completeness to theta = 28.00°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.928 and 0.743	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9793 / 103 / 530	
Goodness-of-fit on F ²	0.921	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0429	
R indices (all data)	R1 = 0.0444, wR2 = 0.0466	
Absolute structure parameter	-0.006(4)	
Largest diff. peak and hole	0.986 and -0.593 e.Å ⁻³	

Tabla VI.27. *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(AsPh₃)]·CDCl₃ (**46**).

Empirical formula	C ₃₇ H ₃₄ AsCl ₃ N ₄ O ₁₄ Pt	
Formula weight	1135.04	
Temperature	143(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 19.2324(14) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.5645(8) Å	$\beta = 96.664(3)^\circ$
	c = 22.5031(18) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4111.4(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.834 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.479 mm ⁻¹	
F(000)	2232	
Crystal size	0.43 x 0.23 x 0.23 mm ³	
Theta range for data collection	1.82 to 30.03°	
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 23, -13 ≤ k ≤ 13, -30 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	42564	
Independent reflections	12021 [R(int) = 0.0494]	
Completeness to theta = 30.00°	99.8 %	

VI. Parte experimental

Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.438 and 0.227
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	12021 / 456 / 560
Goodness-of-fit on F^2	0.970
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0235, wR2 = 0.0455
R indices (all data)	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0483
Largest diff. peak and hole	0.880 and -0.747 e. \AA^{-3}

Tabla VI.28. *cis*-(NMe₄)[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(OCOCF₃)]·CHCl₃ (**49**).

Empirical formula	C ₂₃ H ₃₁ Cl ₃ F ₃ N ₅ O ₁₆ Pt
Formula weight	1015.99
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 16.0619(6) \AA $\alpha = 90^\circ$ b = 13.1120(5) \AA $\beta = 94.5890(10)^\circ$ c = 17.5245(6) \AA $\gamma = 90^\circ$
Volume	3678.9(2) \AA^3
Z	4
Density (calculated)	1.834 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.122 mm ⁻¹
F(000)	2000
Crystal size	0.27 x 0.14 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.27 to 30.03°
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -18 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	73304
Independent reflections	10751 [R(int) = 0.0424]
Completeness to theta = 30.00°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.894 and 0.644
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10751 / 129 / 520
Goodness-of-fit on F^2	0.949
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0215, wR2 = 0.0457
R indices (all data)	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0486
Largest diff. peak and hole	1.888 and -0.681 e. \AA^{-3}

Tabla VI.29. [Hg(Pt(κ^2 -Ar)₂(OCOAr))₂]·3 CH₂Cl₂ (**51**).

Empirical formula	C ₅₉ H ₆₀ Cl ₆ HgN ₁₂ O ₄₆ Pt ₂
Formula weight	2476.66
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
Unit cell dimensions	a = 22.5114(18) \AA $\alpha = 90^\circ$ b = 21.7827(16) \AA $\beta = 104.396(4)^\circ$ c = 17.4364(14) \AA $\gamma = 90^\circ$
Volume	8281.6(11) \AA^3

Z	4
Density (calculated)	1.986 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.521 mm ⁻¹
F(000)	4816
Crystal size	0.18 x 0.15 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.32 to 30.03°
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 31, -30 ≤ k ≤ 30, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	65865
Independent reflections	23755 [R(int) = 0.0432]
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.6517 and 0.3632
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	23755 / 1047 / 1136
Goodness-of-fit on F ²	0.959
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0658
R indices (all data)	R1 = 0.0474, wR2 = 0.0699
Absolute structure parameter	0.274(4)
Largest diff. peak and hole	3.252 and -0.809 e.Å ⁻³

Tabla VI.30. [Hg{Pt(κ²-Ar)₂(OCOFCF₃)₂}]₂·0.97 CH₂Cl₂·1.03 CDCl₃ (**53**).

Empirical formula	C ₄₂ H _{38.97} Cl _{5.03} F ₆ HgN ₈ O ₃₂ Pt ₂
Formula weight	2050.93
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 14.3092(14) Å α = 90° b = 17.0902(16) Å β = 117.032(4)° c = 14.4137(14) Å γ = 90°
Volume	3139.7(5) Å ³
Z	2
Density (calculated)	2.169 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.212 mm ⁻¹
F(000)	1957
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	1.66 to 28.29°
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -22 ≤ k ≤ 22, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	52360
Independent reflections	7789 [R(int) = 0.0673]
Completeness to theta = 28.25°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.720 and 0.606
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7789 / 48 / 463
Goodness-of-fit on F ²	0.888
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0422
R indices (all data)	R1 = 0.0543, wR2 = 0.0464
Largest diff. peak and hole	1.422 and -1.158 e.Å ⁻³

Tabla VI.31. *cis*-[Pt(κ^1 -Ar)(Hg(κ^1 -Ar))(PPh₃)₂] (**54**).

Identification code	54	
Empirical formula	C ₃₄ H ₄₈ HgN ₄ O ₁₄ P ₂ Pt	
Formula weight	1434.58	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 13.3346(11) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 21.8052(18) Å	$\beta = 95.089(4)^\circ$
	c = 18.3639(14) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	5318.5(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.792 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.641 mm ⁻¹	
F(000)	2800	
Crystal size	0.15 x 0.14 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	1.45 to 30.04°	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -30 ≤ k ≤ 30, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	81413	
Independent reflections	15560 [R(int) = 0.0533]	
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.5650 and 0.4547	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15560 / 158 / 691	
Goodness-of-fit on F ²	0.973	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0211, wR2 = 0.0439	
R indices (all data)	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0462	
Largest diff. peak and hole	1.503 and -0.868 e.Å ⁻³	

CAPÍTULO VII

Conclusiones

VII. CONCLUSIONES.

1. En esta memoria se describen los primeros complejos de platino con el ligando $C_6(NO_2)_2-2,6-(OMe)_3$. Las reacciones de transmetalación entre $[HgAr_2]$ y $Q_2[Pt_2Cl_6]$ o $(NMe_4)_2[PtCl_4]$ conducen siempre a los diaril derivados $cis-Q[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)Cl]$ ($Q = Ph_3PCH_2Ph, NMe_4$).
2. El complejo $cis-Me_4N[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)Cl]$ ha servido como producto de partida para la síntesis de *cis* y *trans*-diaril derivados, en los que los ligandos arilo se encuentran mono o di-coordinados.
3. En nuestros complejos, la isomerización de *cis* a *trans* solamente se produce cuando al menos tres de los cuatro ligandos enlazados a platino son dadores de carbono, siendo, en este caso, los isómeros *trans* los más estables termodinámicamente. Esto parece indicar que los factores electrónicos son los que tienen mayor peso en la determinación de la geometría del complejo. Así, sólo cuando las influencias *trans* de los distintos ligandos son parecidas, es decir, los factores electrónicos son parecidos en las distintas geometrías, los factores estéricos son decisivos para la geometría del complejo.
4. Los complejos *cis*- y *trans*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)(CO)]$ han sido precursores en la síntesis de diaril complejos, que mantienen la estereoquímica del complejo carbonilo de partida.
5. La descomposición de los complejos *cis*- y *trans*- $[Pt(\kappa^1-Ar)_2(PPh_3)_2]$, *cis*- y *trans*- $[Pt(\kappa^1-Ar)_2(CO)(PPh_3)]$, conduce al complejo *cis*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)(PPh_3)]$. El gran requerimiento estérico del ligando fosfina parece estar relacionado con la isomerización que sufren los complejos de geometría *trans*.
6. Los complejos del tipo *trans*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)L]$ presentan un comportamiento fluxional en disolución, que parece ser debido a que cada uno de los arilos se encuentra cambiando su modo de coordinación $\kappa^2-Ar \leftrightarrow \kappa^1-Ar$. En los complejos *cis*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)L]$ este comportamiento fluxional sólo se observa cuando ligando L es un dador de oxígeno. Este hecho se atribuye a la necesidad de disociación del ligando L en los isómeros *cis* para que se produzca el intercambio $\kappa^2-Ar \leftrightarrow \kappa^1-Ar$, no siendo necesaria en los isómeros *trans*.
7. Los monoaril derivados de platino(II) se han obtenido mediante dos procedimientos: transmetalación de *cis*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)(PPh_3)]$ a sales de mercurio(II) y protonólisis de *cis*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)(H_2O)]$.
8. Por reacción del monoaril derivado *trans*- $[Pt(\kappa^1-Ar)(\mu-Cl)(PPh_3)]_2$ con diversos ligandos se ha sintetizado una serie de monoaril complejos de platino(II).
9. Las mezclas de isómeros *cis* y *trans*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\mu-X)]_2$ [$X = Cl, Br$] han sido el punto de partida para la síntesis de varios tipos de monoaril complejos.

10. Mediante oxidación de los complejos *trans*-[Pt(κ^1 -Ar)(μ -Cl)(PPh₃)₂] y [Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(OH₂)] con PhICl₂ se han obtenido el mono y el diaril complejo de platino(IV) [Pt(κ^2 -Ar)Cl₃(PPh₃)] y [Pt(κ^2 -Ar)₂Cl₂], respectivamente. Cuando el diaril complejo de platino(IV) reacciona con PPh₃ o AsPh₃, hay un proceso de reducción y se obtienen diaril complejos de platino(II).
11. Todos los intentos por sintetizar complejos de platino con el ligando 3,4,5-trimetoxidinitrofenilo coordinado como pincer han sido infructuosos, mostrando cierta dificultad por parte de dicho ligando a actuar como pincer en complejos de platino.
12. Las reacciones de carboxilatos de mercurio(II) con diaril complejos de platino(II) llevan a la formación de enlaces Pt-Hg, intercambio de ligandos entre los centros metálicos, transmetalación del grupo arilo desde platino a mercurio o isomerización del complejo de platino, dependiendo de la naturaleza de los reactivos utilizados. Los carboxilatos que se adicionan oxidativamente dan lugar a complejos trinucleares Pt-Hg-Pt y dinucleares Pt-Hg.
13. Las reacciones de adición oxidante de [HgAr₂] a [Pt₂(dba)₃] en presencia de ligandos neutros, conducen a la síntesis de complejos dinucleares con enlaces Pt-Hg.
14. Mediante difracción de rayos X, se han determinado las estructuras cristalinas de 27 los complejos descritos. De su análisis se concluye que la coordinación del grupo nitro lleva a una distribución de distancias en el anillo similar a la que provocaría el efecto -M de dicho grupo. Este hecho no se observa en los arilos monocoordinados.
15. Los complejos de platino con grupos arilo en los que al menos uno de los sustituyentes nitro se encuentra coordinado al metal, exhiben colores más intensos que los complejos donde todos los arilos se encuentran monocoordinados. Este factor sirve para distinguir a simple vista el modo de coordinación del ligando arilo a platino.
16. Parte de los resultados de esta tesis se han publicado en los siguientes artículos:
J. Vicente, A. Arcas, M. D. Gálvez-López, P. G. Jones, *Organometallics* **2004**, *23*, 3521-3527.
J. Vicente, A. Arcas, M. D. Gálvez-López, P. G. Jones, *Organometallics* **2004**, *23*, 3528-3537.

CAPÍTULO VIII

Bibliografía

VIII. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239 y referencias allí citadas.
- [2] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750 y referencias allí citadas.
- [3] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759 y referencias allí citadas.
- [4] A. Barbero, F. J. Pulido, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 817 y referencias allí citadas.
- [5] J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 237 y referencias allí citadas.
- [6] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39
- [7] N. Ono, *The Nitro Group in Organic Synthesis*, Weinheim, **2001**
- [8] J. March, *Adv. Org. Chem.*, 3rd ed., New York, **1985**
- [9] F. R. Hartley, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, U. K., **1982**, pp. 471 y referencias allí citadas.
- [10] V. I. Sokolov, O. A. Reutov, *Coord. Chem. Rev.* **1978**, *27*, 89
- [11] J. Vicente, A. Arcas, M. A. Blasco, J. Lozano, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **1998**, *17*, 5374
- [12] J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1655
- [13] J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, E. Molins, C. Miravittles, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, 127
- [14] J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, M. L. de Goicoechea, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *177*, 247
- [15] J. Vicente, M. T. Chicote, J. Martín, M. Artigao, X. Solans, M. Font-Altaba, M. Aguilo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 141
- [16] J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *Organometallics* **1991**, *10*, 3873
- [17] J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, E. Molins, C. Miravittles, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 487
- [18] J. Vicente, M. T. Chicote, J. Martín, P. G. Jones, C. Fittschen, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2215
- [19] J. Vicente, M. T. Chicote, J. Martín, P. G. Jones, C. Fittschen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 881
- [20] J. Vicente, M. T. Chicote, P. González-Herrero, C. Grunwald, P. G. Jones, *Organometallics* **1997**, *16*, 3381
- [21] J. Vicente, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1395
- [22] J. Vicente, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1301
- [23] J. Vicente, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 53
- [24] J. Vicente, M. D. Bermúdez, J. Escribano, *Organometallics* **1991**, *10*, 3380
- [25] J. Vicente, M. D. Bermúdez, J. Escribano, M. P. Carrillo, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3083

- [26] J. Vicente, M. D. Bermúdez, M. T. Chicote, M. J. Sánchez-Santano, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 381, 285
- [27] J. Vicente, A. Arcas, P. G. Jones, J. Lautner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 451
- [28] J. Vicente, A. Arcas, M. Mora, X. Solans, M. Font-Altaba, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 309, 369
- [29] J. Vicente, A. Arcas, M. T. Chicote, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 252, 257
- [30] J. Vicente, M. T. Chicote, A. Arcas, M. Artigao, R. Jiménez, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 123
- [31] J. Vicente, M. T. Chicote, A. Arcas, M. Artigao, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 65, L251
- [32] J. Vicente, J. A. Abad, F. J. Lahoz, F. J. Plou, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1459
- [33] J. Vicente, J. Martín, X. Solans, M. Font-Altaba, *Organometallics* **1989**, 8, 357
- [34] J. Vicente, J. Martín, M. T. Chicote, X. Solans, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1004
- [35] J. Vicente, J. A. Abad, F. Teruel, J. García, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 345, 233
- [36] J. Vicente, J. A. Abad, B. Rink, F. S. Hernández, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **1997**, 16, 5269
- [37] J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio, P. G. Jones, E. Bembenek, *Organometallics* **1993**, 12, 4151
- [38] J. Vicente, J. A. Abad, K. F. Shaw, J. Gil-Rubio, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **1997**, 16, 4557
- [39] Ver, por ejemplo: J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Ramírez de Arellano, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1839 y referencias allí citadas.
- [40] J. Vicente, J. A. Abad, J. F. Gutierrez-Jugo, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2241
- [41] J. Vicente, J. A. Abad, R. Clemente, J. López-Serrano, M. C. Ramírez de Arellano, P. G. Jones, D. Bautista, *Organometallics* **2003**, 22, 4248
- [42] G. Kobrich, P. Buck, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1412
- [43] P. Buck, G. Kobrich, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1420
- [44] I. Sapountzis, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 1610
- [45] P. Fitton, E. A. Rick, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 287
- [46] W. Beck, K. Schorpp, K. H. Stetter, *Z. Naturforsch. B.* **1971**, B 26, 684
- [47] D. J. Li, B. P. Zhao, E. J. LaVoie, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2802 y referencias allí citadas.
- [48] H. Matsumoto, K. Shono, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 208, 145
- [49] D. Azarian, S. S. Dua, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 117, C55
- [50] H. Matsumoto, K. Yoshihiro, S. Nagashima, H. Watanabe, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 128, 409
- [51] E. N. Izakovich, L. M. Kachapina, R. P. Shibaeva, M. L. Khidekel, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1983**, 6, 1389. *Chem. Abstr.* **1983**, 99, 176020q.
- [52] G. R. Jackson, M. S. Frant, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 5625
- [53] W. J. Klapproth, F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4461
- [54] G. R. Clark, C. E. L. Headford, W. R. Roper, L. J. Wright, V. P. D. Yap, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 220, 261
- [55] A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1999**, 18, 2813

- [56] R. A. Benkeser, P. E. Brumfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4770
- [57] J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2930
- [58] F. F. Said, D. G. Tuck, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 121
- [59] M. S. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 2238
- [60] H. A. Brune, M. Wiege, T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B.* **1984**, *39*, 359
- [61] B. Stapp, G. Schmidtberg, H. A. Brune, *Z. Naturforsch. B.* **1986**, *41*, 514
- [62] H. A. Brune, B. Stapp, G. Schmidtberg, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1845
- [63] P. Wiriyachitra, S. J. Falcone, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3957
- [64] I. Sapountzis, H. Dube, P. Knochel, *Adv. Synth. & Catal.* **2004**, *346*, 709
- [65] S. E. Collibee, J. X. Yu, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4453
- [66] C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 233
- [67] CSD versión 5.26 (noviembre 2004)
- [68] R. Usón, J. Forniés, F. Martínez, M. Tomás, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 888
- [69] R. Usón, J. Forniés, F. Martínez, M. Tomás, I. Reoyo, *Organometallics* **1983**, *2*, 1386
- [70] G. K. Anderson, in *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 9*, 2nd ed. (Ed.: R. J. Puddephatt), Pergamon Press, New York, **1995**, p. 431 y referencias allí citadas.
- [71] G. B. Deacon, P. R. Drago, D. Gobbels, M. S. Wickleder, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 811
- [72] D. C. Griffiths, D. I. MacTavish, N. A. H. Male, D. A. Tocher, G. B. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3373
- [73] M. Wiege, H. A. Brune, H. P. Klein, U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B.* **1982**, *37*, 718
- [74] H. A. Brune, G. Schmidtberg, M. Wiege, *Z. Naturforsch. B.* **1984**, *39*, 517
- [75] H. A. Brune, M. Wiege, T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B.* **1984**, *39*, 907
- [76] R. Baumgartner, G. Laube, G. Schmidtberg, H. A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 221
- [77] H. Tobita, H. Habazaki, H. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 797
- [78] K. A. Fallis, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics* **1993**, *12*, 2435
- [79] H. Jude, J. A. K. Bauer, W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 725
- [80] M. Q. Slagt, G. Rodríguez, M. M. P. Grutters, R. Gebbink, W. Klopper, L. W. Jenneskens, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1331
- [81] H. Jude, J. A. K. Bauer, W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2275
- [82] M. Albrecht, B. M. Kocks, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 271
- [83] M. A. Bennett, S. K. Bhargava, M. Z. Ke, A. C. Willis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3537
- [84] J. Ertl, T. Debaerdemaeker, H. A. Brune, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3860
- [85] H. A. Brune, J. Ertl, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 928
- [86] J. Ertl, D. Grafl, H. A. Brune, *Z. Naturforsch. B.* **1982**, *37*, 1082
- [87] H. A. Brune, J. Ertl, D. Grafl, G. Schmidtberg, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1141
- [88] U. Bayer, H. A. Brune, *Z. Naturforsch. B.* **1983**, *38*, 621
- [89] H. A. Brune, R. Hess, G. Schmidtberg, *Z. Naturforsch. B.* **1984**, *39*, 1772
- [90] H. A. Brune, R. Hess, G. Schmidtberg, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 429
- [91] H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, H. G. Alt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2803
- [92] W. D. Muller, H. A. Brune, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4347
- [93] W. D. Muller, G. Schmidtberg, H. A. Brune, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4653
- [94] H. A. Brune, R. Hess, G. Schmidtberg, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2011

- [95] T. Debaerdemaeker, H. P. Klein, M. Wiese, H. A. Brune, *Z. Naturforsch. B.* **1981**, *36*, 958
- [96] H. A. Brune, W. Schafer, K. H. Spohn, C. Weisemann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 367
- [97] R. Baumgartner, H. A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 379
- [98] O. F. Wendt, A. Oskarsson, J. G. Leipoldt, L. I. Elding, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4514
- [99] H. Palkovits, U. Ziegler, G. Schmidtberg, H. A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 119
- [100] A. Segnitz, E. Kelly, S. H. Taylor, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *124*, 113
- [101] C. Eaborn, K. J. Odell, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 357
- [102] R. Usón, J. Vicente, J. A. Cirac, M. T. Chicote, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 105
- [103] C. Weisemann, H. A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 133
- [104] C. Weisemann, G. Schmidtberg, H. A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 403
- [105] C. Weisemann, G. Schmidtberg, H. A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 63
- [106] P. Kapoor, V. Y. Kukushkin, K. Lovqvist, A. Oskarsson, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 71
- [107] N. Mintcheva, Y. Nishihara, M. Tanabe, K. Hirabayashi, A. Mori, K. Osakada, *Organometallics* **2001**, *20*, 1243
- [108] H. Gilges, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 897
- [109] T. A. K. Alallaf, G. Butler, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 335
- [110] T. Habereeder, H. Noth, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 525
- [111] L. B. Han, N. Choi, M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1795
- [112] K. Siegmann, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Organometallics* **1989**, *8*, 2659
- [113] H. C. Clark, K. R. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 596
- [114] H. C. Clark, J. D. Ruddick, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1226
- [115] H. C. Clark, L. E. Manzer, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2699
- [116] A. J. Deeming, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1848
- [117] W. V. Konze, B. L. Scott, G. J. Kubas, *Chem. Commun.* **1999**, 1807
- [118] S. Numata, H. Kurosawa, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 259
- [119] S. Numata, R. Okawara, H. Kurosawa, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1737
- [120] A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, 155
- [121] J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista, M. C. Ramírez de Arellano, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 164
- [122] I. Ara, J. Forniés, S. Ramos, M. Tomás, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2003**, *33*, 1723
- [123] J. S. Fossey, C. J. Richards, *Organometallics* **2002**, *21*, 5259
- [124] D. T. Song, Q. G. Wu, A. Hook, I. Kozin, S. N. Wang, *Organometallics* **2001**, *20*, 4683
- [125] A. J. Canty, J. Patel, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 195
- [126] T. Kanbara, K. Okada, T. Yamamoto, H. Ogawa, T. Inoue, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1860

- [127] T. Kanbara, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 688, 15
- [128] M. Crespo, M. Font-Bardia, X. Solans, *Organometallics* **2004**, 23, 1708
- [129] W. Lu, B. X. Mi, M. C. W. Chan, Z. Hui, C. M. Che, N. Y. Zhu, S. T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4958
- [130] O. López, M. Crespo, M. Font-Bardia, X. Solans, *Organometallics* **1997**, 16, 1233
- [131] M. E. van der Boom, H. B. Kraatz, L. Hassner, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1999**, 18, 3873
- [132] M. E. van der Boom, H. B. Kraatz, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1996**, 2167
- [133] C. Gracia, G. Marco, R. Navarro, P. Romero, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics* **2003**, 22, 4910
- [134] C. P. Newman, G. W. V. Cave, M. Wong, W. Errington, N. W. Alcock, J. P. Rourke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2678
- [135] M. D. Meijer, A. W. Kleij, B. S. Williams, D. Ellis, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2002**, 21, 264
- [136] M. D. Meijer, A. W. Kleij, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 640, 166
- [137] A. D. Ryabov, S. Otto, P. V. Samuleev, V. A. Polyakov, L. Alexandrova, G. M. Kazankov, S. Shova, M. Revenco, J. Lipkowski, M. H. Johansson, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4286
- [138] A. Doppiu, G. Minghetti, M. A. Cinellu, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *Organometallics* **2001**, 20, 1148
- [139] J. W. Slater, D. P. Lydon, N. W. Alcock, J. P. Rourke, *Organometallics* **2001**, 20, 4418
- [140] L. R. Falvello, S. Fernandez, C. Larraz, R. Llusar, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics* **2001**, 20, 1424
- [141] J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8870
- [142] H. A. Zhong, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1378
- [143] L. Johansson, O. B. Ryan, C. Romming, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6579
- [144] L. Johansson, M. Tilset, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10846
- [145] R. G. Peters, S. White, D. M. Roddick, *Organometallics* **1998**, 17, 4493
- [146] R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 157
- [147] U. Fekl, K. I. Goldberg, *Adv. Inorg. Chem.* **2003**, 54, 259
- [148] D. P. Gallasch, S. L. Woodhouse, L. M. Rendina, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1288
- [149] J. R. Gardiner, R. Clerac, F. P. Gabbai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3453
- [150] M. G. Crisp, S. M. Pyke, L. M. Rendina, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 607, 222
- [151] J. Manna, C. J. Kuehl, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *Organometallics* **1997**, 16, 1897
- [152] J. M. Brown, J. J. Pérez-Torrente, N. W. Alcock, *Organometallics* **1995**, 14, 1195
- [153] E. F. Murphy, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3425
- [154] W. J. Hoogervorst, A. L. Koster, M. Lutz, A. L. Spek, C. J. Elsevier, *Organometallics* **2004**, 23, 1161
- [155] W. J. Hoogervorst, C. J. Elsevier, M. Lutz, A. L. Spek, *Organometallics* **2001**, 20, 4437

- [156] K. Q. Yu, H. Z. Li, E. J. Watson, K. L. Virkaitis, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Organometallics* **2001**, *20*, 3550
- [157] D. A. Vicic, W. D. Jones, *Organometallics* **1998**, *17*, 3411
- [158] B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2843
- [159] B. L. Edelbach, D. A. Vicic, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **1998**, *17*, 4784
- [160] C. Perthuisot, B. L. Edelbach, D. L. Zubris, N. Simhai, C. N. Iverson, C. Muller, T. Satoh, W. D. Jones, *J. Mol. Catal.* **2002**, *189*, 157
- [161] X. Zhang, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Organometallics* **1999**, *18*, 4887
- [162] N. Simhai, C. N. Iverson, B. L. Edelbach, W. D. Jones, *Organometallics* **2001**, *20*, 2759
- [163] M. A. Bennett, T. Dirnberger, D. C. R. Hockless, E. Wenger, A. C. Willis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 271
- [164] M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11822
- [165] R. P. Hughes, A. Williamson, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2001**, *20*, 4741
- [166] L. R. Falvello, J. Forniés, C. Fortunato, F. Durán, A. Martín, *Organometallics* **2002**, *21*, 2226
- [167] I. Ara, L. R. Falvello, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martín, F. Martínez, M. T. Moreno, *Organometallics* **1997**, *16*, 5392
- [168] R. Usón, J. Forniés, L. R. Falvello, M. Tomás, J. M. Casas, A. Martín, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7160
- [169] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, X. J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4145
- [170] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. Llusar, *Organometallics* **1988**, *7*, 2279
- [171] G. K. Anderson, R. J. Cross, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 185
- [172] J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1959**, 4020
- [173] D. T. Rosevear, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5275
- [174] L. L. Costanzo, S. Giuffrida, R. Romeo, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *38*, 31
- [175] G. Faraone, V. Ricevuto, R. Romeo, M. Trozzi, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1877
- [176] R. Romeo, D. Minniti, M. Trozzi, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1134
- [177] R. Romeo, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2040
- [178] R. Romeo, D. Minniti, S. Lanza, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2362
- [179] H. Kelm, W. J. Louw, D. A. Palmer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 843
- [180] W. J. Louw, R. Vaneldik, H. Kelm, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2878
- [181] R. Romeo, D. Minniti, S. Lanza, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3663
- [182] M. J. Blandamer, J. Burgess, R. Romeo, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L179
- [183] M. J. Blandamer, J. Burgess, D. Minniti, R. Romeo, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *96*, 129
- [184] G. Alibrandi, M. Cusumano, D. Minniti, L. M. Scolaro, R. Romeo, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 342
- [185] G. Alibrandi, L. M. Scolaro, R. Romeo, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4007
- [186] C. H. M. Amijs, G. P. M. van Klink, M. Lutz, A. L. Spek, v. K. G., *Organometallics* **2005**, *24*, 2944
- [187] R. Usón, J. Forniés, P. Espinet, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 353
- [188] J. R. Berenguer, J. Forniés, L. F. Martín, A. Martín, B. Menjón, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7265

- [189] A. Klein, T. Schurr, A. Knödler, D. Gudat, K. W. Klinkhammer, V. K. Jain, S. Zális, W. Kaim, *Organometallics* **2005**, *24*, 4125
- [190] D. Gudat, V. K. Jain, A. Klein, T. Schurr, S. Zalis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4056
- [191] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 712
- [192] J. N. Harvey, K. M. Heslop, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Chem. Commun.* **2003**, 278
- [193] A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, **1986**
- [194] R. H. Crabtree, *Química Organometálica de los Metales de Transición*, Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, **1997**
- [195] L. M. Rendina, R. J. Puddephatt, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1735
- [196] J. P. Collman, L. S. Hege dus, J. R. Norton, R. A. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2nd ed., University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**
- [197] C. R. Baar, H. A. Jenkins, J. J. Vittal, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1998**, *17*, 2805
- [198] A. J. Canty, S. D. Fritsche, H. Jin, J. Patel, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1997**, *16*, 2175
- [199] S. D. Perera, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 641
- [200] G. van Koten, J. Terheijden, J. A. M. van Beek, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, F. Muller, C. H. Stam, *Organometallics* **1990**, *9*, 903
- [201] E. Wehman, G. van Koten, C. T. Knaap, H. Osson, M. Pfeffer, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4409
- [202] M. Rashidi, S. M. Nabavizadeh, A. Akbari, S. Habibzadeh, *Organometallics* **2005**, *24*, 2528
- [203] J. M. Casas, L. R. Falvello, J. Forniés, G. Mansilla, A. Martín, *Polyhedron* **1999**, *18*, 403
- [204] C. M. Anderson, M. Crespo, M. C. Jennings, A. J. Lough, G. Ferguson, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1991**, *10*, 2672
- [205] M. Ghedini, D. Pucci, A. Crispini, G. Barberio, *Organometallics* **1999**, *18*, 2116
- [206] T. Marx, L. Wesemann, S. Dehnen, *Organometallics* **2000**, *19*, 4653
- [207] T. Yagyu, Y. Suzaki, K. Osakada, *Organometallics* **2002**, *21*, 2088
- [208] G. S. Hanan, J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Organometallics* **1992**, *11*, 3063
- [209] G. S. Hanan, J. E. Kickham, S. J. Loeb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 893
- [210] J. Terheijden, G. van Koten, J. L. Debooy, H. J. C. Ubbels, C. H. Stam, *Organometallics* **1983**, *2*, 1882
- [211] S. Chattopadhyay, C. Sinha, P. Basu, A. Chakravorty, *Organometallics* **1991**, *10*, 1135
- [212] N. W. Alcock, K. H. Bryars, P. G. Pringle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1433
- [213] J. A. M. van Beek, G. van Koten, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, W. J. J. Smeets, P. van der Sluis, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 883
- [214] J. Ruiz, J. F. J. López, V. Rodríguez, J. Pérez, M. C. Ramírez de Arellano, G. López, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2683
- [215] J. M. Casas, A. Martín, J. Oliva, M. Tomas, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 291
- [216] J. Forniés, C. Fortunó, M. A. Gómez, B. Menjón, *Organometallics* **1993**, *12*, 4368

- [217] M. Font-Bardia, C. Gallego, M. Martínez, X. Solans, *Organometallics* **2002**, *21*, 3305
- [218] M. Crespo, M. Martínez, J. Sales, X. Solans, M. Font-Bardia, *Organometallics* **1992**, *11*, 1288
- [219] C. R. Baar, G. S. Hill, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1998**, *17*, 32
- [220] M. Crespo, M. Martínez, E. de Pablo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1231
- [221] M. Crespo, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 105
- [222] C. M. Anderson, M. Crespo, G. Ferguson, A. J. Lough, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1992**, *11*, 1177
- [223] S. W. Zhang, S. Takahashi, *Organometallics* **1998**, *17*, 4757
- [224] A. J. Canty, J. Patel, T. Rodemann, J. H. Ryan, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2004**, *23*, 3466
- [225] A. Bayler, A. J. Canty, J. H. Ryan, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 575
- [226] M. Rashidi, M. Nabavizadeh, R. Hakimelashi, S. Jamali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3430
- [227] G. B. Deacon, E. T. Lawrenz, T. W. Hambley, S. Rainone, L. K. Webster, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 205
- [228] A. J. Canty, S. D. Fritsche, H. Jin, R. T. Honeyman, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 281
- [229] A. J. Canty, R. T. Honeyman, A. S. Roberts, P. R. Traill, R. Colton, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, C8
- [230] D. D. Wick, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10235
- [231] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879
- [232] S. Reinartz, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **2001**, *20*, 1709
- [233] M. P. Jensen, D. D. Wick, S. Reinartz, P. S. White, J. L. Templeton, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8614
- [234] CSD versión 5.26 (noviembre 2004)
- [235] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335
- [236] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Vol. 16, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1979**
- [237] E. G. Hope, W. Levason, N. A. Powell, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *115*, 187
- [238] W. Oberhauser, C. Bachmann, T. Stampfl, P. Bruggeller, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 223
- [239] W. Oberhauser, T. Stampfl, C. Bachmann, R. Haid, C. Langes, H. Kopacka, K. H. Ongania, P. Bruggeller, *Polyhedron* **2000**, *19*, 913
- [240] S. A. Batten, J. C. Jeffery, P. L. Jones, D. F. Mullica, M. D. Rudd, E. L. Sappenfield, F. G. A. Stone, A. Wolf, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2570
- [241] I. Ara, J. Forniés, V. Sicilia, P. Villarroya, *Dalton Trans.* **2003**, 4238
- [242] I. Ara, L. R. Falvello, J. Forniés, V. Sicilia, P. Villarroya, *Organometallics* **2000**, *19*, 3091
- [243] L. R. Falvello, J. Forniés, A. Martín, R. Navarro, V. Sicilia, P. Villarroya, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6166
- [244] M. Krumm, E. Zangrando, L. Randaccio, S. Menzer, A. Danzmann, D. Holthenrich, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2183
- [245] A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *Organometallics* **1982**, *1*, 1066

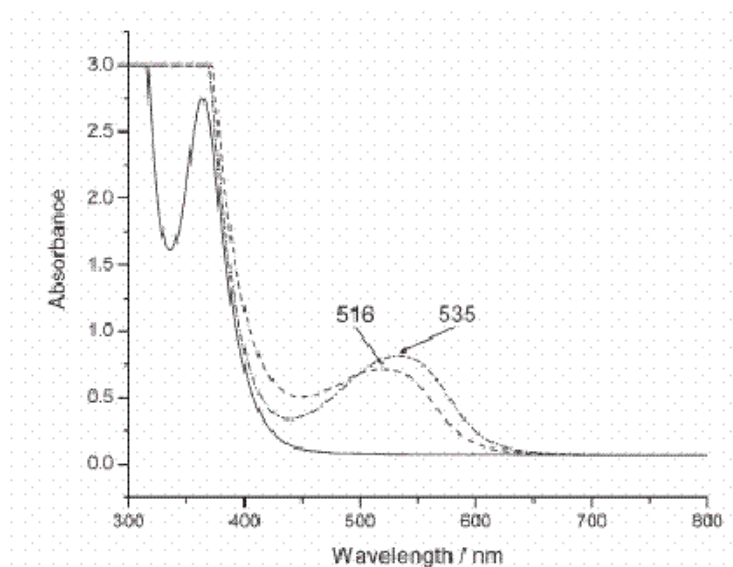
- [246] A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 226, 93
- [247] J. Forniés, A. Martín, V. Sicilia, P. Villarroja, *Organometallics* **2000**, 19, 1107
- [248] A. J. Canty, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 406
- [249] A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2014
- [250] A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 469
- [251] J. K. Jawad, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 31, L391
- [252] J. K. Jawad, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 892
- [253] J. Kuyper, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1458
- [254] M. C. Janzen, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1728
- [255] R. Usón, J. Forniés, L. R. Falvello, I. Ara, I. Usón, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 105
- [256] J. Muller, E. Zangrando, N. Pahlke, E. Freisinger, L. Randaccio, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 397
- [257] H. Rauter, I. Mutikainen, M. Blomberg, C. J. L. Lock, P. Amo-Ochoa, E. Freisinger, L. Randaccio, E. Zangrando, E. Chiarparin, B. Lippert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 1296
- [258] M. S. Luth, E. Freisinger, F. Glahe, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5044
- [259] J. M. Casas, L. R. Falvello, J. Forniés, J. Gómez, A. Rueda, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593-594, 421
- [260] P. Braunstein, O. Rossell, M. Seco, I. Torra, X. Solans, C. Miravittles, *Organometallics* **1986**, 5, 1113
- [261] M. N. Bochkarev, N. L. Ermolaev, L. N. Zakharov, Y. N. Safyanov, G. A. Razuvaev, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 270, 289
- [262] T. Tanase, Y. Yamamoto, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, 15, 1502
- [263] M. E. Cucciolito, F. Giordano, F. Ruffo, V. De Felice, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 503, 251
- [264] C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, G. Scapacci, D. Dakternieks, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1686
- [265] P. Braunstein, M. Knorr, M. Strampfer, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Organometallics* **1994**, 13, 3038
- [266] O. Rossell, M. Seco, I. Torra, X. Solans, M. Font-Altava, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 270, C63
- [267] W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2399
- [268] M. E. Cucciolito, F. Giordano, A. Panunzi, F. Ruffo, V. De Felice, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3421
- [269] M. C. Janzen, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1614
- [270] R. J. Puddephatt, P. J. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1219
- [271] J. Kuyper, K. Vrieze, *Trans. Met. Chem.* **1976**, 1, 208
- [272] B. R. Steele, K. Vrieze, *Trans. Met. Chem.* **1977**, 2, 169
- [273] V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, L. M. Anishche, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, C41
- [274] O. Rossell, J. Sales, M. Seco, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, 415
- [275] V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 299
- [276] V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 111, C13

- [277] V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, C11
- [278] J. Vicente, A. Arcas, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1135
- [279] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 91
- [280] K. Sakai, M. Takeshita, Y. Tanaka, T. Ue, M. Yanagisawa, M. Kosaka, T. Tsubomura, M. Ato, T. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11353
- [281] G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Álvarez, P. Alemany, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 804
- [282] G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Álvarez, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1391
- [283] G. Aullón, A. Lledós, S. Álvarez, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 906
- [284] L. S. Bartell, E. A. Roth, Hollowel.Cd, K. Kuchitsu, J. E. Young, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2683
- [285] A. D. Bond, J. E. Davies, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, *57*, O1191
- [286] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, T. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2329
- [287] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *217*, 121
- [288] W. D. King, C. M. Lukehart, *J. Cluster Sci.* **1998**, *9*, 107
- [289] L. J. Hao, L. ManojlovicMuir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, G. J. Spivak, J. J. Vittal, D. Yufit, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *265*, 65
- [290] K. Wurst, J. Strahle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 239
- [291] N. G. Furmanova, V. V. Bashilov, S. S. Kurasov, N. K. Eremenko, V. I. Sokolov, *Kristallografiya* **1992**, *37*, 625
- [292] R. D. Adams, T. S. Barnard, J. E. Cortopassi, L. J. Zhang, *Organometallics* **1996**, *15*, 2664
- [293] G. Schoettel, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6400
- [294] L. J. Hao, J. L. Xiao, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, L. ManojlovicMuir, K. W. Muir, A. A. Torabi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 658
- [295] J. J. Bour, W. Van der Berg, P. P. J. Schlebos, R. P. F. Kanters, M. F. J. Schoondergang, W. P. Bosman, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. J. Steggerda, P. Van der Sluis, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2971
- [296] A. Albinati, K. H. Dahmen, F. Demartin, J. M. Forward, C. J. Longley, D. M. P. Mingos, L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2223
- [297] S. M. Cornet, K. B. Dillon, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, M. D. Roden, A. L. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3630
- [298] V. J. Catalano, M. A. Malwitz, B. C. Noll, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6553
- [299] L. J. Hao, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, *15*, 3115
- [300] K. H. Dahmen, D. Imhof, L. M. Venanzi, T. Gerfin, V. Gramlich, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 37
- [301] Y. K. Grishin, V. A. Roznyatovsky, Y. A. Ustynyuk, S. N. Titova, G. A. Domrachev, G. A. Razuvaev, *Polyhedron* **1983**, *2*, 895
- [302] A. Handler, P. Peringer, E. P. Muller, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, C23
- [303] P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 247
- [304] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York, **1986**
- [305] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81
- [306] D. Saravanakumar, N. Sengottuvelan, M. Kandaswamy, P. G. Aravindan, D. Velmurugan, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7255
- [307] R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419
- [308] C. Suksai, T. Tuntulani, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 192

- [309] W. J. Cherwinski, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1405
- [310] R. Ugo, F. Cariati, G. La Monica, *Inorg. Synth.* **1968**, XI, 106
- [311] G. B. Deacon, G. J. Farquharson, J. M. Miller, *Aust. J. Chem.* **1977**, 30, 1013

Apéndice 1

Reacción directa de diarilcarbenos fotogenerados con complejos plano-cuadrados de rodio(I)



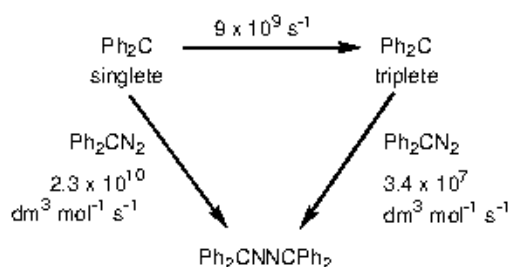
APÉNDICE 1: REACCIÓN DIRECTA DE DIARILCARBENOS FOTOGENERADOS CON COMPLEJOS PLANO-CUADRADOS DE RODIO(I)

El trabajo que se presenta en este apéndice se llevó a cabo bajo la supervisión del Prof. Dr. Robin N. Perutz, en la universidad de York, UK. Es el punto de partida de un trabajo más amplio que se ha publicado recientemente en *Dalton Transactions*.^[1]

Introducción

Existe un gran interés en el uso de carbenos como ligandos en química organometálica debido a su gran reactividad y a sus aplicaciones en síntesis orgánica y en catálisis.^[2-4] Los diazoalcanos de fórmula general R_2CN_2 sufren la pérdida de N_2 por fotólisis, generando carbenos libres extremadamente reactivos. Se puede alcanzar la fotodisociación de dinitrógeno por irradiación en la banda de absorción del UV cercano o la banda de absorción del visible ($n-\pi^*$).^[5] Se han podido medir las constantes de velocidad de reacciones de carbenos libres en disoluciones de hidrocarburos mediante estudios de flash fotólisis, poniendo de manifiesto que los factores electrónicos y estéricos tienen un gran efecto en la reactividad del carbeneo.^[6-10] En el caso de dialquil cabenos, la reacción con el disolvente es tan rápida que la probabilidad de reacción con otros solutos es muy baja. La concentración de difenilcarbeneo en ciclohexano puro decae con una cinética de pseudo primer orden ($k_{obs} = 5.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) a 300 K para dar el radical difenilmetilo por abstracción de hidrógeno del disolvente. Este reacciona con sustratos disueltos como alquenos, cloroformo y tetraclorometano en ciclohexano con constantes de velocidad de segundo orden de 10^5 a $10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La reacción de Ph_2C con otros disolventes que poseen enlaces C-H alifáticos (*i.e.* tolueno, THF) también da lugar al radical difenilmetilo con la misma, o mayor, constante de velocidad que con ciclohexano. Los diarilcabenos puros reaccionan de forma competitiva con sus diazocompuestos de partida para dar la producto azina R_2CNNCR_2 . Cuando se utiliza CH_3CN como disolvente, la formación de la azina es el camino principal de reacción de Ph_2C .^[11] El estado electrónico del carbeneo es de gran importancia para entender su reactividad. La reacción con difenildiazometano tiene lugar desde el estado singlete inicialmente formado y desde el estado fundamental triplete (Esquema 1). La reacción desde el estado triplete es posible mediante la mezcla de los estados de espín, aunque es *ca.* 700 veces más lenta que desde el estado singlete.^[12] El estado triplete del mesitilcarbeneo tiene un mayor tiempo de vida que el del difenilcarbeneo (*ca.* 200 μs en

ciclotetano a temperatura ambiente). Debido a que la diferencia de energía entre el estado triplete y singlete es grande, este carbeno no reacciona con difenildiazometano, pero dimeriza para formar tetrametiletileno.



Esquema 1. Reactividad de difenilcarbeno frente a difenildiazometano.

Se han llevado a cabo estudios exhaustivos de las constantes de velocidad de reacciones de carbenos generados fotoquímicamente con sustratos orgánicos, pero ninguno aborda la reactividad de carbenos libres frente a complejos de metales de transición para obtener carbeno complejos.^[6-9, 13, 14] Aunque los carbenos estables (*i.e.* carbenos N-heterocíclicos)^[15, 16] reaccionan con complejos de metales de transición formándose carbeno derivados, no está claro que los diarilcarbenos fueran a reaccionar de la misma forma. Recientemente, Werner y sus colaboradores han preparado carbeno complejos de rodio(I) con ligandos fosfina mediante una ruta indirecta de síntesis. El tratamiento de $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Sb}^i\text{Pr}_3)_2]$ con difenildiazometano Ph_2CN_2 da $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{Sb}^i\text{Pr}_3)_2]$. Posterior desplazamiento de el ligando estibina por fosfina conduce a $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R}_3 = \text{Ph}_3, ^i\text{Pr}_3, ^i\text{Pr}_2\text{Ph}, ^i\text{PrPh}_2, \text{Ph}_2\text{Me}$).^[17-19] Este trabajo establece un procedimiento para la síntesis de carbeno complejos de rodio partiendo de carbenos no estabilizados por medio de heteroátomos. Nuestra estrategia es generar fotoquímicamente diarilcarbenos a partir de diarildiazometano, y hacerlos reaccionar con complejos de metales de transición. Para que este método tenga éxito es necesario que se cumplan varias condiciones. Primero, el complejo metálico no debe reaccionar con el diarildiazometano directamente. Segundo, el espectro de absorción del diarildiazometano no debe solaparse con el del complejo. En tercer lugar, el diarilcarbeno no debe reaccionar con el disolvente más rápido que con el derivado metálico. A la vista de estas condiciones y del trabajo realizado por Scaiano y Werner, comenzamos nuestro estudio con la reacción de difenilcarbeno libre generado fotoquímicamente con el complejo de rodio $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ en benceno.

Resultados

Los espectros Vis-UV de las disoluciones del complejo amarillo $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ y de los diazocompuestos violeta intenso Ph_2CN_2 y Tol_2CN_2 en C_6H_6 se muestran en la Figura 1. Se observan bandas de absorción intensas a 298 y 364 nm para $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ y bandas anchas más débiles a 516 y 535 nm para las absorciones $n-\pi^*$ de Ph_2CN_2 y Tol_2CN_2 , respectivamente. La diferencia de longitudes de onda entre las bandas de absorción del complejo de rodio y de los diarildiazometanos permite irradiar selectivamente estos últimos. Se estudió la fotoquímica de $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Tol}$) con una longitud de onda de excitación de 355 nm, pero los complejos no absorben en la región donde nosotros irradiamos.^[20-26] También se comprobó que ninguno de los diazoalcanos reaccionaba térmicamente con el complejo de rodio a temperatura ambiente.

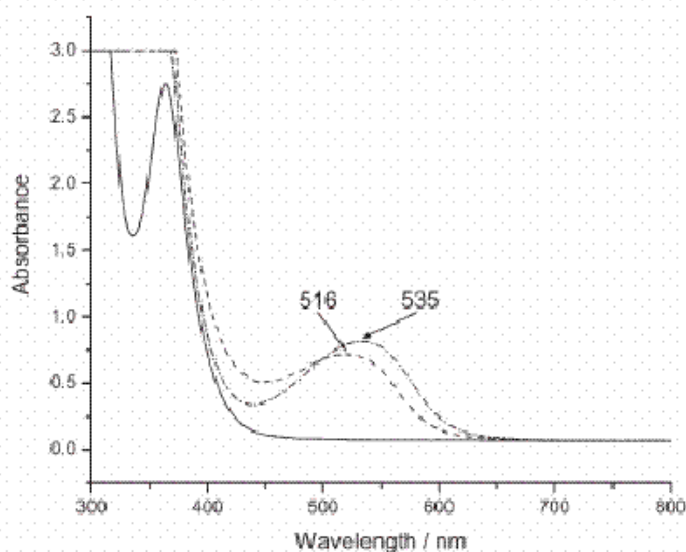
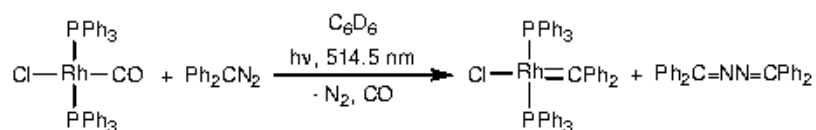


Figura 1. Espectro Vis-UV de $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ —, Ph_2CN_2 --, y Tol_2CN_2 -.- en C_6H_6 .

Cuando una mezcla de Ph_2CN_2 y $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ en C_6D_6 en un tubo de RMN con un tapón de Young se irradia con una lámpara de mercurio equipado con un filtro $\lambda > 455$ nm, se observa que el color violeta intenso del diarildiazoalcano desaparece gradualmente para dar una disolución amarilla. La reacción se sigue por espectroscopia de RMN de ^1H y ^{31}P y por espectroscopia de IR. La banda de tensión CO del complejo de rodio también desaparece, pero no se observa la aparición de una nueva banda asignable a un derivado carbonilo. El espectro de RMN de ^{31}P muestra que el doblete debido a $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ a $\delta 30.4$ ($J_{\text{RhP}} = 128$ Hz) va perdiendo intensidad conforme aparece un nuevo doblete a $\delta 19.8$ ($J_{\text{RhP}} = 182$ Hz). Estos resultados están de

acuerdo con la formación del complejo descrito por Werner $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$.^[19] Los experimentos iniciales realizados indican que se necesita un exceso de diarildiazometano de 10:1 para que la reacción alcance un buen rendimiento. La azina, $\text{Ph}_2\text{CN}_2\text{CPh}_2$, también se forma por ataque del carbeno libre al diazometano de partida en disolución.^[12] Los experimentos muestran que es posible sintetizar $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ fotoquímicamente, pero es difícil llegar a la conversión completa. Además a la longitud de onda que se irradia, se forma $[\{\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\}_2]$ como producto secundario. Se intentó sin éxito evitar la formación de dicho producto secundario mediante el empleo de filtros de mayor longitud de onda con la lámpara de mercurio.

Para mejorar la eficiencia de la fotólisis, se utilizó como método alternativo una fuente láser en lugar de la lámpara de mercurio. Así, se irradia una disolución de $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ y Ph_2CN_2 en C_6D_6 con un láser de Ar^+ a 514.5 nm con una potencia de 260 mW. Después de 3 h, $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ se ha transformado completamente en $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ que es el único producto detectado mediante espectroscopia de RMN de ^{31}P (Tabla 1). Por lo tanto, el uso del láser tiene una importancia crucial para lograr una conversión eficiente y selectiva. Un experimento de RMN de ^1H - ^{13}C HMQC (295 K, C_6D_6) optimizado para acoplamiento a varios enlaces mostró una correlación entre una señal de un ^1H centrado a δ 7.06 y una resonancia de ^{13}C no resuelta a δ 363.0. Werner y sus colaboradores encontraron un valor de δ 342.0 para el desplazamiento químico del ^{13}C del carbeno en el complejo $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ en CD_2Cl_2 .^[19] Por lo tanto, se evaporó a vacío el C_6D_6 , y se disolvió el sólido en CD_2Cl_2 , obteniendo una señal ancha a δ 342 para la resonancia del ^{13}C del carbeno en el correspondiente espectro de correlación ^1H - ^{13}C .



Esquema 2. Formación fotoquímica de $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$.

Discusión

Se ha empleado un gran esfuerzo para entender la reactividad de los carbenos libres generados fotoquímicamente en disolución, pero no se ha realizado ningún estudio de su reactividad frente a complejos de metales de transición. Por el contrario, la reactividad de carbenos estables es ampliamente conocida.^[27-32] Nosotros hemos estudiado la reactividad del complejo plano-cuadrado de Rh(I) $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ frente a difenilcarbeno, pensando en la posibilidad de la formación inicial de un

complejo pentacoordinado. En realidad, se produce la pérdida de CO durante la reacción llevando directamente al complejo $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ que fue previamente sintetizado a través de otro procedimiento en el que fueron necesarias varias reacciones.^[19]

El uso de una fuente láser nos permitió irradiar selectivamente el difenildiazometano sin provocar excitación en el complejo de rodio. En el siguiente paso, el carbeno libre generado fotoquímicamente ataca el centro metálico de 16 electrones y se produce la disociación de CO. La fotólisis con láser fue necesaria para evitar la formación de subproductos de rodio, especialmente $[\{\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}\}_2]$, y conseguir un buen rendimiento.

Este trabajo fue completado en el grupo del Prof. Robin N. Perutz. El estudio fue ampliado por miembros de este grupo y publicado por Schott y colaboradores en 2004.^[1] Se prepararon una serie de carbeno complejos del tipo $[\text{RhCl}(\text{CR}'_2)(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph, Tol, Me, R}' = \text{Ph y Tol}$) a través de la reacción directa de carbenos libres generados fotoquímicamente con $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ y se investigó la reactividad de algunos de estos complejos frente a H_2 , C_2H_4 y Et_3SiH . Estos resultados demostraron que la reactividad de diarilcarbenos libres frente a complejos de metales de transición en disolución es suficiente como para permitir la síntesis del correspondiente carbeno complejo metálico.

Conclusiones

Es posible acceder a $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ mediante el ataque directo del carbeno libre generado fotoquímicamente a un complejo de rodio de 16 electrones.

Posteriormente, se demostró que este procedimiento ofrece un nuevo camino para la formación de carbeno complejos de rodio a partir de $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$.

Parte experimental

Complejo de rodio. $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ se preparó mediante un procedimiento previamente descrito.^[33]

Hidrazonas. Ph_2CNNH_2 se compró a Aldrich. $\text{Tol}_2\text{CNNH}_2$ se preparó mediante un procedimiento ligeramente modificado descrito en la bibliografía.^[34] Se refluje durante 18 h una suspensión de hidrato de hidracina (2.8 ml) y bis(4,4'-dimetilfenil)cetona (2 g) en *n*-butanol (8 ml). Cuando se enfría, precipita un sólido

blanco que se filtra, se lava con pentano (4 ml) y se seca a vacío (rendimiento: 1.97 g, 8.8 mmol, 92%).

Diazometanos. Los diarildiazometanos se prepararon a partir de sus hidrazonas y HgO utilizando un procedimiento modificado de la bibliografía.^[35] Se calienta a 50 °C durante 2 horas una mezcla de diarilbenzofenona hidrazona (4 mmol) y HgO (4.5 mmol) en éter de petróleo (10 ml) (punto de ebullición 40–60 °C) en un matraz protegido de la luz con papel de aluminio y equipado con un condensador. El color de la disolución cambia rápidamente de amarillo a violeta intenso. Cuando se enfría, se filtra la suspensión y el filtrado se concentra hasta sequedad a vacío. El producto se obtiene como un aceite violeta en el caso de difenildiazometano, mientras que es un sólido violeta cuando se trata de ditolildiazometano. Si es necesario, el difenildiazometano se puede purificar mediante sublimación a temperatura ambiente y el ditolildiazometano se purifica por recristalización en la mínima cantidad de pentano a –20 °C. Estos compuestos se protegen de la luz y se guardan en caja seca bajo N₂ para evitar que se descompongan. El difenildiazometano se guardó a –30 °C.

Métodos espectroscópicos y fotoquímicos. Los espectros de RMN se midieron en los espectrómetros Bruker DRX400 y DSX400. En los espectros de ¹H se utilizó como referencia C₆D₅H a δ 7.16, en los de ¹³C, C₆D₆ a δ 128 y en los de ³¹P, H₃PO₄ externo. Los espectros de vis-UV se midieron en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 7 en cubetas con tapones de Young. Las muestras fueron irradiadas en un tubo de RMN cerrado con un tapón concéntrico de Young. Las cantidades típicas utilizadas del complejo de rodio y de diarildiazometano fueron 2 y 12 mg, respectivamente. La fotólisis convencional se llevó a cabo con una lámpara de mercurio a la que se le adaptó un filtro de agua y un filtro de radiación (λ > 455 nm, Schott). La fotólisis láser se realizó con un láser de Ar⁺ a 514.5 nm (Spectra Physics, 260 mW) enfocado con una lente de microscopio y después convertido en una raya vertical de dimensiones ca. 2 × 60 mm con una lente cilíndrica semi-convexa.

Tabla 1. Datos de RMN (C₆D₆, 295 K).

Compuestos	¹ H (δ mult, J/Hz)	³¹ P (δ mult, J/Hz)	¹³ C (δ mult, J/Hz)
[RhCl(CO)(PPh ₃) ₂]	7.87, m, PPh ₃ ; 6.96, m, PPh ₃	30.4, d, J _{PRh} 128.0	
[RhCl(CPh ₂)(PPh ₃) ₂]	7.80, m, PPh ₃ ; 7.06, m, Rh=CPh ₂	19.8, d, J _{PRh} 181.7	363.0 (br)

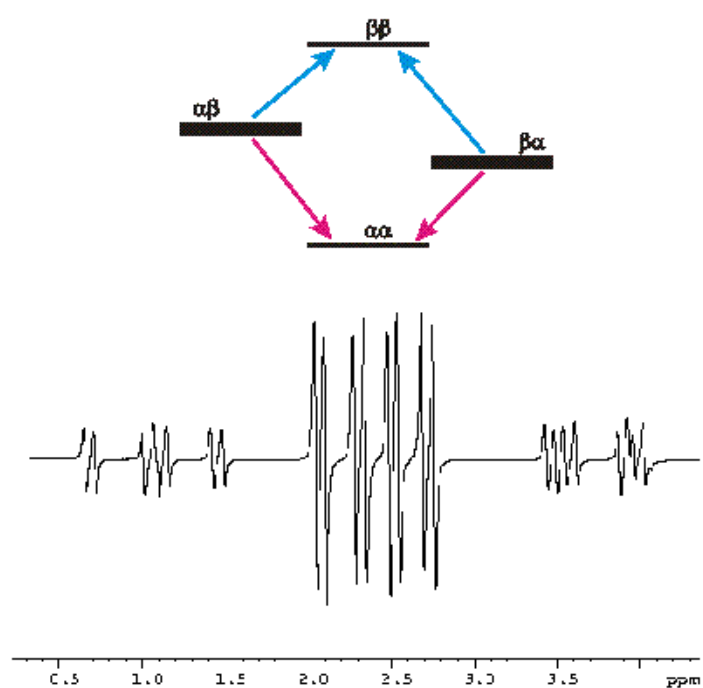
Bibliografía

- [1] S. B. Duckett, M. D. Gálvez-López, R. N. Perutz, D. Schott, *Dalton Trans.* **2004**, 2746
- [2] J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206, 237
- [3] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39
- [4] W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 1291
- [5] A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific, Oxford, **1991**
- [6] G. L. Closs, B. E. Rabinow, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8190
- [7] L. M. Hadel, M. S. Platz, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 283
- [8] D. Griller, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 283
- [9] D. Griller, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 198
- [10] S. T. Belt, C. Bohne, G. Charette, S. E. Sugamori, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2200
- [11] D. Griller, M. Majewski, W. G. McGimpsey, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1550
- [12] D. Griller, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Tetrahedron* **1985**, 41, 1525
- [13] M. B. Jones, V. M. Maloney, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2163
- [14] T. Bally, S. Matzinger, L. Truttman, M. S. Platz, A. Admasu, F. Gerson, A. Arnold, R. Schmidlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7007
- [15] J. A. Mata, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, M. Poyatos, E. Peris, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, 23, 1253
- [16] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T. L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2546
- [17] P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 32, 1480
- [18] T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Organometallics* **2003**, 22, 3004
- [19] H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1375
- [20] J. S. Bridgewater, B. Lee, S. Bernhard, J. R. Schoonover, P. C. Ford, *Organometallics* **1997**, 16, 5592
- [21] J. S. Bridgewater, T. L. Netzel, J. R. Schoonover, S. M. Massick, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1466
- [22] G. P. Rosini, F. C. Liu, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, C. B. Li, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9256
- [23] G. P. Rosini, S. Soubra, M. Vixamar, S. Y. Wang, A. S. Goldman, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 554, 41
- [24] G. P. Rosini, W. T. Boese, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9498
- [25] W. T. Boese, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 350
- [26] J. A. Maguire, W. T. Boese, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7088
- [27] Q. W. Yao, Y. L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 74
- [28] Y. D. Ma, C. Song, W. Jiang, G. P. Xue, J. F. Cannon, X. M. Wang, M. B. Andrus, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4635
- [29] F. J. Lalor, S. A. O'Neill, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 249
- [30] H. Rudler, C. Alvarez, B. Denise, A. Parlier, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 105
- [31] C. D. Abernethy, R. J. Baker, M. L. Cole, A. J. Davies, C. Jones, *Trans. Met. Chem.* **2003**, 28, 296

- [32] W. J. Marshall, V. V. Grushin, *Organometallics* **2003**, *22*, 1591
- [33] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 79
- [34] B. P. Giri, G. Prasad, K. N. Mehrotra, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 1158
- [35] L. I. Smith, K. L. Howard, *Org. Synth.* **1955**, *3*, 351

Apéndice 2

Estudio de intermedios de platino(II) mediante la técnica de Polarización Inducida por *Para*Hidrógeno



APÉNDICE 2: ESTUDIO DE INTERMEDIOS DE PLATINO(II) MEDIANTE LA TÉCNICA DE POLARIZACIÓN INDUCIDA POR PARAHIDRÓGENO.

El trabajo que se presenta en este apéndice se llevó a cabo bajo la supervisión del Dr. Simon B. Duckett, en la Universidad de York, UK.

Introducción

La reacción de hidrosililación se conoce desde hace décadas, siendo los sistemas basados en platino catalizadores óptimos de la reacción. Un precursor ideal de dicha reacción es el catalizador de Karstedt, $[\text{Pt}_2\{(\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$. En este proyecto, se examina el comportamiento del catalizador de Karstedt en la presencia de fosfinas, silanos y *parahidrógeno*. El objetivo es detectar y caracterizar intermedios de reacción mediante espectroscopia de RMN con la ayuda del aumento en la intensidad de las resonancias que proporciona el *parahidrógeno*.

La técnica de la Polarización Inducida por *Para*Hidrógeno (PHIP) permite la detección de especies que se encuentran en baja concentración a través del aumento de intensidad de las señales de hidruro.

Parahidrógeno (*p*-H₂) es el nombre que se le da al hidrógeno molecular en el estado de espín nuclear $\alpha\beta - \beta\alpha$. Este es uno de los cuatro posibles estados de espín nuclear del hidrógeno: $\alpha\alpha$, $\beta\beta$, $\alpha\beta + \beta\alpha$ y $\alpha\beta - \beta\alpha$. De estos, los tres primeros (llamados "*ortohidrógeno*") corresponden a funciones de onda nucleares simétricas, mientras que la del último ("*parahidrógeno*") es antisimétrica. El H₂ también se encuentra en distintos estados rotacionales (*J*) cuyos niveles de energía están muy próximos por lo que, a temperatura ambiente, la proporción del número de moléculas en los estados rotacionales impar y par es prácticamente 3:1, que es el valor que se predice para una distribución puramente estadística. A temperaturas más bajas, los efectos de la diferencia de energías se observan mejor. La población del estado de menor energía, que corresponde a la forma *para*, aumenta conforme disminuye la temperatura. Por lo tanto, cuanto mas baja es la temperatura, mayor es el porcentaje de *parahidrógeno*: a 77 K, es del 51% y a 20 K, es virtualmente del 100%. Como el proceso de interconversión entre las formas *orto/para* está prohibido por simetría, normalmente lleva mucho tiempo alcanzar el equilibrio. Sin embargo, la regla de selección que restringe la interconversión entre los isómeros de espín se puede sortear fácilmente en presencia de materiales paramagnéticos, tales como Fe₂O₃. Por lo que, si se enfría

hidrógeno en presencia de Fe_2O_3 se puede alcanzar el equilibrio de enriquecimiento en la forma *para* más rápidamente.

En 1987, Bowers y Weitekamp predijeron y posteriormente demostraron que se podría obtener un aumento en la intensidad de las resonancias de protón en moléculas formadas por la adición de *parahidrógeno*.^[1] El aumento de intensidad se produce sólo en las resonancias debidas a los dos núcleos de hidrógeno adicionados, y sólo se puede observar si los dos hidrógenos son magnéticamente inequivalentes y se encuentran acoplados. Cuando un dihidruro complejo formado por adición de H_2 cuyos ligandos hidruro se encuentran acoplados mutua y débilmente, se coloca en un campo magnético, éste da lugar a cuatro niveles de energía diferentes: $\alpha\alpha$, $\beta\beta$, $\alpha\beta$ y $\beta\alpha$. Si el H_2 adicionado se encuentra en la proporción normal de *orto* y *parahidrógeno* a temperatura ambiente 3:1, la distribución de la población en los cuatro estados estará de acuerdo con la estadística de Boltzmann. Esto lleva a una diferencia de ocupación muy pequeña que permite la observación de las resonancias (Figura 1.a). Por desgracia, como la diferencia de energía entre los niveles es pequeña, el exceso de población en los niveles más bajos también lo es, dando lugar a resonancias muy débiles. El 75% de *ortohidrógeno* poblará los niveles $\alpha\alpha$ y $\beta\beta$ con el 25% y los niveles $\alpha\beta$ y $\beta\alpha$ con el 12.5%, mientras que el 25% de *parahidrógeno* aportará un 12.5% adicional a los niveles $\alpha\beta$ y $\beta\alpha$. Si el H_2 adicionado posee una proporción superior en *parahidrógeno*, la población de los niveles de energía $\alpha\beta$ y $\beta\alpha$ aumenta considerablemente con respecto a la de los niveles $\alpha\alpha$ y $\beta\beta$. Esta distribución de la población que ya no sigue la estadística de Boltzmann, lleva al aumento de las intensidades de las resonancias, debido a las cuatro transiciones originadas desde los niveles $\alpha\beta$ y $\beta\alpha$ (Figura 1.b). Por lo tanto, si la adición de *parahidrógeno* ocurre más rápida que la relajación de los protones, y los productos que se forman poseen hidruros no equivalentes, se produce un aumento de la intensidad de las resonancias correspondientes a los átomos de hidrógeno adicionados y dichas resonancias se caracterizan por tener fases opuestas. Además, para la detección de las señales de los hidruros enriquecidos en *p*- H_2 se requiere que la adición de H_2 tenga lugar mediante un proceso de espín correlacionado a través de un intermedio diamagnético. Este fenómeno se denomina Polarización Inducida por *Para*Hidrógeno (PHIP). Esta técnica, en combinación con otros métodos de RMN, particularmente experimentos de transferencia de polarización^[2] y RMN bidimensional,^[3, 4] permite la caracterización estructural de intermedios o especies presentes en concentraciones extremadamente bajas.

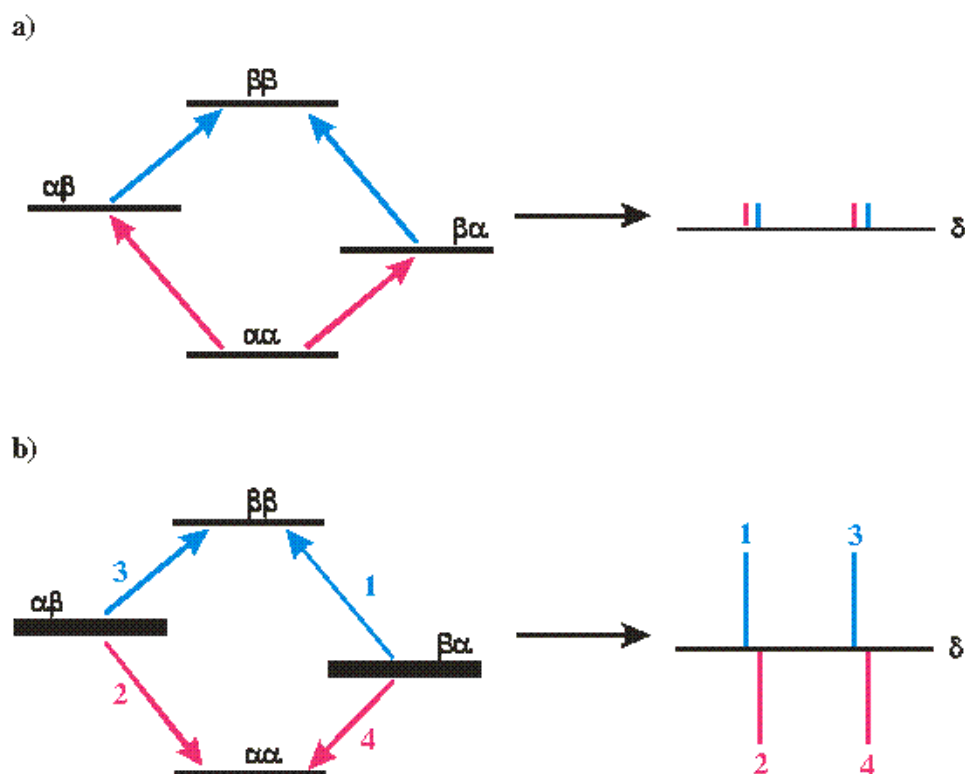


Figura 1. Diagrama de niveles de energía para un sistema de 2 hidrógenos AX. A y X son núcleos de hidrógeno inequivalentes y se encuentran mutuamente acoplados. (a) En el caso de H₂ “normal”, la población de los niveles decrece ligeramente con el aumento de la energía, y las cuatro transiciones aparecen como picos de absorción débiles. (b) Cuando se emplea H₂ enriquecido en el estado de espín *para*, la población de los niveles αβ y βα es mucho mayor que la de los niveles αα y ββ y las cuatro transiciones dan lugar a dos bandas de absorción intensas y un par de resonancias intensas con fase opuesta.

Resultados y Discusión

Cuando se adiciona PCy₃ a una disolución del catalizador de Karstedt en siloxano, se obtiene el complejo [Pt{(CH₂=CHSiMe₂)₂O}PCy₃] (**1**) descrito anteriormente por Chandra y colaboradores,^[5] que fue el material de partida en el estudio de la reactividad con *p*-H₂.

Empezamos estudiando la reacción de una mezcla del complejo [Pt{(CH₂=CHSiMe₂)₂O}PCy₃] (**1**), PCy₃ y HSiEt₃ en presencia de *p*-H₂. Así, a un tubo de RMN de 5 mm se le adiciona una disolución de **1**, PCy₃ y HSiEt₃ en C₆D₆ en proporción molar 1:1:5. En el espectro de RMN de ¹H medido de dicha disolución se detectaban las señales esperadas para la mezcla de los compuestos mencionados. Cuando se adiciona *p*-H₂ (3 atm), el espectro de RMN de ¹H de la mezcla a 295 K indica la aparición de señales de hidruro a δ -3.8 como un doblete de dobletes con fases

opuestas y con satélites de platino ($^1J_{\text{PtH}} = 1046 \text{ Hz}$) (Figura 2). La separación entre las señales con fases opuestas es de 11.6 Hz y entre las que están en fase, 194 Hz.

Para determinar si existe un segundo ligando hidruro presente en el compuesto se midió un espectro COSY pero no se detectaron picos cruzados apropiados. Cuando se mide un experimento EXSY, se observa intercambio con el H_2 libre. Si se mide un espectro $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ se produce una severa distorsión en la señal del hidruro, que desaparece cuando el desacoplamiento es completo. Esta señal de hidruro se asignó, por lo tanto, al isómero *cis* de $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\text{H}_2]$ (**2**) (ver Figura 3) con las señales de hidruro procedentes de un sistema de espín $[\text{AA}'\text{XX}']$. El complejo *cis*- $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{H}_2]$ muestra un patrón similar en su espectro de RMN de ^1H .^[6] Los desplazamientos químicos de ^3P y ^{195}Pt para este complejo se obtienen por medio de HMQC, a δ 43 y δ -5420 respectivamente. Se realizó una simulación del espectro de RMN de ^1H con el programa gNMR que permitió conocer los valores de las constantes de acoplamiento: $^2J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PcisH}} = 20 \text{ Hz}$ y $^2J_{\text{PtransH}} = 175 \text{ Hz}$.*



Figura 2: Espectro de RMN de ^1H de **2** a 295 K en C_6D_6 .

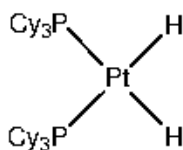


Figura 3: Estructura propuesta para **2**.

* Todos los datos de RMN de los complejos descritos en esta sección se recogen en la parte experimental.

En el transcurso de la reacción, se observó la aparición de un triplete, no intensificado por $p\text{-H}_2$, a δ -2.99 (${}^2J_{\text{PtH}} = 17$ Hz, ${}^1J_{\text{PtH}} = 794$ Hz) que lentamente aumentaba su intensidad con el tiempo. Esta señal se asignó al isómero *trans* de $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})_2]$ (3) por comparación con los valores encontrados en la bibliografía.^[7] El desplazamiento químico de ${}^{195}\text{Pt}$ para este complejo se obtuvo *via* ${}^1\text{H}$ - ${}^{195}\text{Pt}$ HMQC, a δ -5480. Este hecho nos muestra que por reacción con hidrógeno se obtiene el isómero cinético *cis* que evoluciona al *trans*.

La misma reacción también se llevó a cabo en presencia de H_2SiEt_2 ó HSiPh_3 , obteniéndose el mismo resultado. Esto indica que la formación de estos complejos es independiente de la naturaleza del silano que se utilice y por consiguiente, el ligando sililo no se encuentra presente en estos complejos. Si la reacción se realiza sin silano, no se observan señales intensificadas debido a *parahidrógeno* y sólo aparecen las resonancias correspondientes al complejo *trans*- $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\text{H}_2]$. El papel del silano en estas reacciones no se determinó exactamente aunque parece que podría intervenir en la hidrosililación del siloxano. Esta hipótesis se encuentra de acuerdo con otros estudios del catalizador de Karstedt en los que se concluye que tiene lugar la hidrosililación de los ligandos vinilsiloxano coordinados a platino con anterioridad a la catálisis.^[8]

Cuando se adiciona $p\text{-H}_2$ a una disolución de 1 en C_6D_6 o CDCl_3 en ausencia de fosfina libre, no se detectan señales intensificadas debidas a $p\text{-H}_2$.

Si la temperatura de la reacción se aumenta a 313 K, se observa la aparición de dos nuevos complejos. El primer juego de señales de hidruro se detecta a 313 K y cuando se aumenta la temperatura a 333 K, estas resonancias desaparecen y se detecta un nuevo juego de resonancias debidas a hidruro. A 323 K, se observan ambos juegos de señales. El espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ medido a 313 K muestra dos señales de hidruro mutuamente acopladas a δ -2.81 y δ -2.25 como un doblete de dobletes de dobletes con fases opuestas (${}^2J_{\text{HH}} = 6$ Hz) y con satélites de platino (${}^1J_{\text{PtH}} = 1047$ y 1006 Hz respectivamente) (ver Figura 4). Los desplazamientos químicos de ${}^{31}\text{P}$ se obtuvieron mediante experimentos ${}^1\text{H}$ - ${}^{31}\text{P}$ HMQC a δ 44.8 y δ 180.3. Debido a la gran diferencia entre los desplazamientos químicos de ${}^{31}\text{P}$, cuando se midió el espectro de RMN de ${}^1\text{H}\{{}^{31}\text{P}\}$ con el desacoplador centrado en δ 40, la multiplicidad de las señales de hidruro se redujo sólo a doblete de dobletes con fase opuesta, en el que la señal de hidruro a δ -2.81 pierde el acoplamiento *trans* (${}^2J_{\text{PtH}} = 162$ Hz) y la señal a δ -2.25, el *cis* (${}^2J_{\text{PtH}} = 23$ Hz). Cuando el desacoplador se centra en δ 180, la multiplicidad también se reduce pero esta vez, la señal de hidruro a δ -2.81 pierde el acoplamiento P-H *cis* (${}^2J_{\text{PtH}} = 28$ Hz) mientras que la señal a δ -2.25 pierde el *trans* (${}^2J_{\text{PtH}} = 227$ Hz). Cada resonancia de ${}^{31}\text{P}$ exhibe satélites de platino (${}^1J_{\text{PtP}} = 2184$ y 2814 Hz respectivamente), confirmando su coordinación a platino. Estos datos muestran que en este complejo se encuentran presentes dos ligandos hidruro y ambos se encuentran en *cis* a un ligando

con ^{31}P y en *trans* a otro ligando de este tipo, estando el hidruro que resuena a δ -2.81 *trans* al ligando con fósforo que aparece a δ 180.3 mientras que el hidruro a δ -2.25 se sitúa *trans* al fósforo a δ 44.8. El alto desplazamiento químico de fósforo δ 180.3 podría indicar la presencia de un ligando OPCy_3 o de un puente fósforo entre dos átomos de platino. Se llevó a cabo la reacción análoga en presencia de OPCy_3 , pero no se detectó ninguna señal intensificada debido a *p*- H_2 en el espectro de RMN de ^1H , concluyendo que la señal a δ 180.3 no se puede atribuir a un ligando OPCy_3 . En el caso de un puente fósforo, se esperaría encontrar unos segundos satélites de platino para las resonancias de ^{31}P debido al acoplamiento con el segundo centro de ^{195}Pt . Sin embargo, no se observa esta característica en los correspondientes espectros ^1H - ^{31}P HMQC. Esto se podría deber a la baja intensidad de estos satélites aunque sería necesario realizar más experimentos para determinar la naturaleza exacta de estos intermedios.

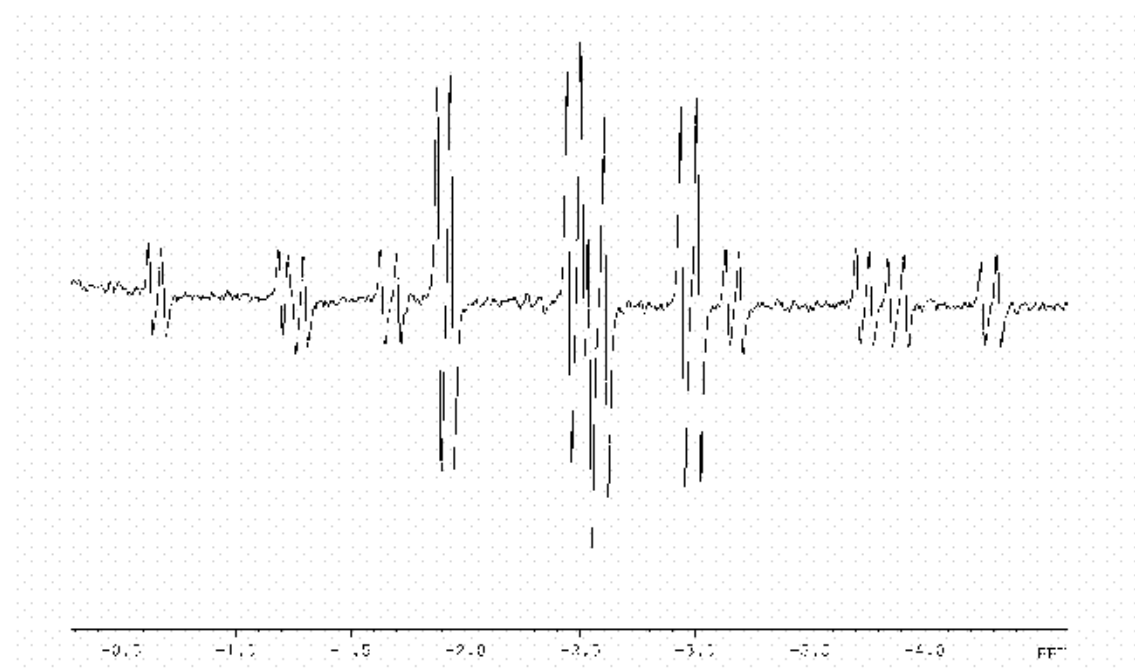


Figura 4: Espectro de RMN de ^1H a 313 K de la reacción de **1**, PCy_3 y HSiEt_3 en presencia de *p*- H_2 en C_6D_6 .

Cuando la muestra se calienta a 333 K, se observa un juego de señales intensificadas debido al *p*- H_2 similar. Los datos podrían corresponder a un isómero del complejo detectado a 313 K aunque sería necesario un estudio más detallado para confirmar esta hipótesis.

Se llevaron a cabo reacciones del mismo tipo adicionando distintos ligandos fosfina. Así, a un tubo de RMN de 5 mm se le adiciona una disolución de **1** en C_6D_6 en presencia de un equivalente de PCy_2H y 5 equivalentes de HSiEt_3 . En el espectro de RMN de ^1H a 295 K se detectan las resonancias esperadas para estos reactivos. Cuando se adiciona *p*- H_2 (3 atm) y se mide el espectro de RMN de ^1H a 295 K, se detectan dos

señales de hidruro mutuamente acopladas a δ -2.50 y δ -2.28 cada una de ellas como un doblete de dobletes de dobletes con fases opuestas ($^2J_{\text{HH}} = 8$ Hz) y con satélites de platino ($^1J_{\text{PtH}} = 1017$ y 1113 Hz, respectivamente) (Figura 5). Por lo tanto se concluye que se ha formado un nuevo complejo de platino y para determinar la naturaleza del resto de acoplamientos se mide un espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$. En este espectro, la multiplicidad de cada hidruro se reduce a un doblete con fase opuesta, lo que indica que cada señal de hidruro se encontraba acoplada a dos núcleos de fósforo inequivalentes. El valor de estos acoplamientos, 27 y 165 Hz para el hidruro que resuena a δ -2.5, y 23 y 176 Hz para el que resuena a δ -2.28, indica que ambos hidruros se sitúan *trans* a un ligando fosfina y *cis* a otro ligando fosfina distinto. Los correspondientes desplazamientos químicos de ^{31}P se obtuvieron mediante la técnica bidimensional ^1H - ^{31}P HMQC como dos dobletes a δ 42.5 y δ 25.9 ($^2J_{\text{PP}} = 22$ Hz). Cuando se midió un espectro de ^{31}P acoplado a ^1H INEPT, la resonancia a δ 25.9 exhibía un acoplamiento extra de 295 Hz que se atribuyó al acoplamiento P-H a un enlace, por lo que dicha señal se asignó al ligando PHCy_2 . La resonancia a δ 42.5 que no exhibía dicho desdoblamiento extra se asignó al ligando PCy_3 . Los satélites de platino de ambas señales indican un acoplamiento ^{31}P - ^{195}Pt de 2043 Hz para la resonancia a δ 42.5 y, de 1897 Hz para δ 25.9. Estos datos identifican el producto como *cis*- $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{PCy}_2\text{H})\text{H}_2]$ (**4**) (Figura 6). El desplazamiento químico de ^{195}Pt de este complejo que se midió con el correspondiente experimento ^1H - ^{195}Pt HMQC, aparece a δ -5492 como un doblete de dobletes debido al acoplamiento con ambos núcleos de ^{31}P de los ligandos fosfina.

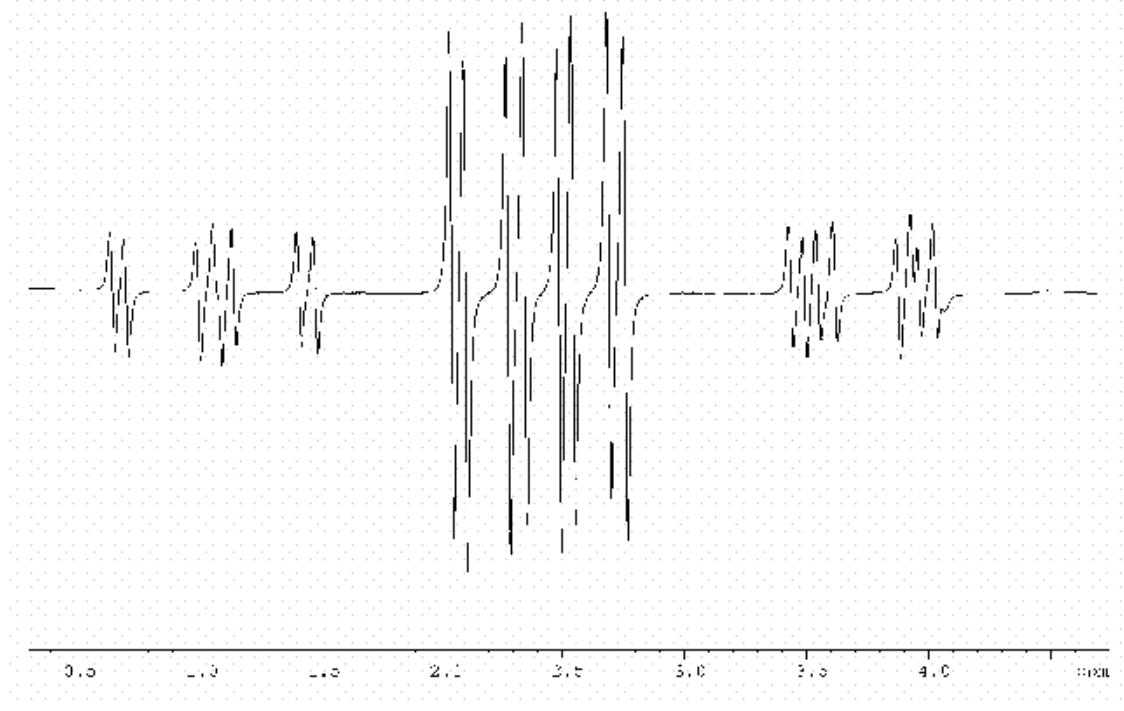


Figura 5: Espectro de RMN de ^1H a 295 K de **4** en C_6D_6 .

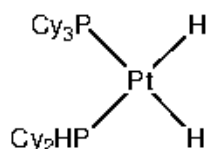


Figura 6: Estructura propuesta para 4.

Cabe mencionar que durante la reacción, se detectaron las señales de hidruro correspondientes a 3. También se observaron otras señales en el intervalo δ -1 a -7, pero la baja intensidad de las resonancias no permitió la caracterización de los correspondientes productos.

Cuando se lleva a cabo la reacción análoga en presencia de PPh_3 a 265 K, se observan resonancias intensificadas debido a $p\text{-H}_2$ similares. Dichas señales se asignan a $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)(\text{H})_2]$ (5), cuyos datos de RMN de encuentran en la parte experimental. Cabe destacar que a altas temperaturas, la anchura de las señales de hidruro no permite la observación de los acoplamiento ${}^2J_{\text{PtH}}$. Sin embargo, a bajas temperaturas, estas señales son mucho más estrechas indicando que el complejo presenta un comportamiento fluxional por encima de 265 K.

También se realizaron las reacciones análogas en presencia de HPPH_2 y PMe_3 , pero no se detectaron señales intensificadas debido a $p\text{-H}_2$ en sus correspondientes espectros de RMN de ${}^1\text{H}$. Sin embargo, en el caso de HPPH_2 , aparecieron nuevas señales de hidruro. Antes de adicionar $p\text{-H}_2$, se observa un doblete de dobletes de dobletes a δ -4.64 ($J = 8, 24, 165$, ${}^1J_{\text{PtH}} = 853$ Hz) y un doblete de multipletes a δ -6.83 ($J = 152$ Hz, ${}^1J_{\text{PtH}} = 1042$ Hz), y después de adicionar $p\text{-H}_2$, se detecta además una señal débilmente intensificada debido a $p\text{-H}_2$ a δ -3.8 como un doblete de dobletes con fase opuesta y con satélites de platino que se asigna al complejo 2. La caracterización de las primeras señales de hidruro detectadas no se llevó a cabo ya que la estancia llegaba a su término. En el caso de PMe_3 , se detectaron también las señales correspondientes a $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\text{H}_2]$, además de una señal débil y ancha, no intensificada por $p\text{-H}_2$, a δ -2.25 con satélites de platino (${}^1J_{\text{PtH}} = 797$ Hz), que tampoco se pudo caracterizar debido a las mismas razones expuestas anteriormente.

Se determinaron mediante técnicas EXSY las constantes de velocidad y los parámetros de activación para el intercambio intramolecular de hidruro y la eliminación reductora de hidrógeno en los complejos 4 y 5. Los correspondientes datos se encuentran en las Tablas 1-4. Estos datos muestran que los procesos de eliminación de H_2 y de intercambio de hidruro ocurren más rápidamente en el complejo 5 que en el 4. Sin embargo, la semejanza de los parámetros de activación calculados para ambos complejos indica que los procesos responsables del comportamiento fluxional de dichos complejos deben ser del mismo tipo.

La entropía de activación ΔS^\ddagger calculada para eliminación reductora de H_2 es ampliamente negativa, lo cual es inusual para procesos disociativos. Sin embargo, dichos valores indican que los procesos son muy ordenados, por lo que un mecanismo asociativo que implique la coordinación del disolvente según la reacción transcurre, estaría de acuerdo con los datos calculados, aunque sería necesario realizar más experimentos para determinar el camino exacto del proceso.

Tabla 1. Constantes de velocidad medidas para la eliminación reductora de H_2 e intercambio de hidruro para el complejo 4.

Temperatura (K)	Velocidad de intercambio (calculada) (s^{-1})	
	Eliminación de hidrógeno	Intercambio de hidruro
290	3.942	
285	4.004	5.634
278	4.617	4.173
274	3.397	4.520
269	2.705	3.473
263.67	1.834	2.666
258.4	1.791	2.132

Tabla 2. Parámetros de activación calculados para la eliminación reductora de H_2 e intercambio de hidruro para el complejo 4.

Parámetros de activación	
Eliminación de hidrógeno	Intercambio de hidruro
$\Delta S^\ddagger = -159.58 \pm 24.28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger = -161.80 \pm 18.01 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\Delta H^\ddagger = 20.53 \pm 6.61 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger = 19.46 \pm 4.89 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta G^\ddagger (300 \text{ K}) = 68.41 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger (300 \text{ K}) = 68.00 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabla 3. Constantes de velocidad medidas para la eliminación reductora de H_2 e intercambio de hidruro para el complejo 5.

Temperatura (K)	Velocidad de intercambio (calculada) (s^{-1})	
	Eliminación de hidrógeno	Intercambio de hidruro
229.56	3.676	4.240
234.89	6.500	5.650
240.22	8.722	6.422
245.55	7.533	7.915
250.88	9.384	9.271
256.21	12.470	11.406
261.54	12.899	14.204

Tabla 4. Parámetros de activación calculados para la eliminación reductora de H_2 e intercambio de hidruro para el complejo 5.

Parámetros de activación	
Eliminación de hidrógeno	Intercambio de hidruro
$\Delta S^\ddagger = -163.41 \pm 32.05 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger = -160.81 \pm 6.77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\Delta H^\ddagger = 15.30 \pm 7.85 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger = 16.02 \pm 1.66 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta G^\ddagger (300 \text{ K}) = 64.33 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger (300 \text{ K}) = 64.26 \text{ kJ mol}^{-1}$

En el transcurso de este trabajo, se han identificado y caracterizado mediante espectroscopia de RMN multinuclear varios complejos *cis*-dihidrurobis(fosfino)platino(II). Este tipo de complejos se han estudiado

previamente y son de gran interés debido a su posible papel como intermedios en reacciones de hidrogenación catalítica en fase homogénea^[9] y se han utilizado como modelos del comportamiento del hidrógeno en una superficie de platino. Dichos complejos dihidruro con fosfinas de gran requerimiento estérico ya fueron preparados con anterioridad, obteniéndose el isómero *trans* cuando los ligandos fosfina son monodentados. Los únicos dihidruro complejos *cis* con fosfinas voluminosas conocidos son los que la fosfina actúa como quelato.^[9, 10] En ausencia de efectos estéricos, la geometría *cis* debería ser la electrónicamente favorecida, ya que la influencia *trans* del ligando hidruro es mayor que la del ligando fosfina.^[11] Así, se han preparado *cis* dihidruros con fosfinas menos voluminosas, *cis*-[PtL₂H₂] (L = PMe₃ y PEt₃).^[12]

Parte experimental

Excepto cuando se especifiquen otras condiciones, todas las preparaciones y manipulaciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte, utilizando técnicas de Schlenk (con vacío hasta 10⁻² mbar y N₂ como atmósfera inerte) o técnicas de alto vacío (10⁻⁴ mbar). El almacenamiento y manipulación de las muestras se realizó mediante técnicas de caja seca y bajo atmósfera de N₂, utilizando una caja seca Alvic Scientific Gas Shield, equipada con congelador (-32 °C), bomba de vacío y purga de N₂. Los espectros descritos se midieron en los espectrómetros Bruker DRX 400 y Bruker DSX 400 (que operan a las frecuencias: ¹H 400.13 MHz, ¹³C 100.62 MHz, ³¹P 161.98 MHz, ¹⁹⁵Pt 85.89 MHz). En los espectros de RMN de ¹H se utilizó como referencia la resonancia del disolvente prótico residual que se encuentra en el disolvente deuterado dándole el siguiente valor: C₆D₅H, δ 7.15; C₆D₆CD₂H, δ 2.09. En los espectros de RMN de ¹³C{¹H} se utilizó la referencia de los disolventes deuterados utilizados: C₆D₆, δ 128.0. Los espectros unidimensionales de ¹³C{¹H} se midieron con un tiempo de relajación de 3 s. Los espectros de RMN de ³¹P{¹H} se encuentran referenciados con respecto a H₃PO₄ externo.

Síntesis del producto de partida.

Síntesis de [Pt{(CH₂CHSiMe₂)₂O}(PCy₃)] (1). Este compuesto se ha preparado modificando el procedimiento descrito por Chandra y colaboradores.^[5] Se adiciona una disolución de PCy₃ (206 mg, 0.73 mmol) en benceno (2 ml) a una disolución de [Pt₂{(CH₂=CHSiMe₂)₂O}₃] en siloxano (0.2 ml, Voc. 467 g/l, 1.628 gr/cm³). A los 5 minutos la disolución se concentra, formándose un precipitado que se filtra y se lava con *n*-hexano. Se obtienen 256 mg (0.91 mmol, rendimiento = 55%) de **1** como un sólido blanco.

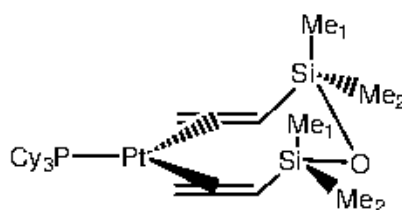
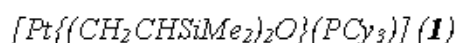
Reacciones con *para*-hidrógeno.

Procedimiento general para las reacciones con *para*-hidrógeno a escala de RMN.

Todas las reacciones se llevaron a cabo en presencia de 1-5 equivalentes de varias fosfinas (PCy₃, PHCy₂, PPh₂, PPh₃ o PMe₃) y 5 equivalentes de silano (HSiEt₃, H₂SiEt₂, HSiPh₃), con respecto al complejo de partida. Normalmente, se adicionaba de 1 a 10 mg del complejo de partida y la cantidad apropiada de los reactivos de acuerdo a la proporción descrita. Para adicionar el disolvente, la muestra se coloca en nitrógeno líquido y el disolvente deuterado se condensa en el tubo mediante técnicas de línea de alto vacío.

Para adicionar *parahidrógeno*, la disolución de la mezcla primero se desgasifica y el *parahidrógeno* (normalmente 3 atm) se introduce en el tubo de RMN a través del tapón de Young. La muestra se agita inmediatamente antes de colocarla en el espectrómetro para asegurarse de que el *parahidrógeno* se transfiere de la fase gas a la disolución.

Datos de RMN



RMN de ¹H (C₆D₆, 295K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
2.93-2.43 (m, 6H)	alqueno	-	-
2.4-1.1 (m, 33H)	PCy ₃	-	-
0.77 (s, 6H)	Si-Me	-	-
0.44 (s, 6H)	Si-Me	-	-

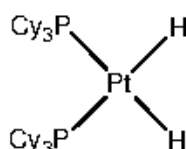
RMN de ³¹P (C₆D₆, 295K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
28.8 (s)	PCy ₃	3514	¹ J _{PCP}

RMN de ^{13}C (C_6D_6 , 295K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
45.9 (d)	CH_2	6.8, 162	$^2J_{\text{PC}}, ^1J_{\text{PC}}$
42.8 (d)	CH	11, 110	$^2J_{\text{PC}}, ^1J_{\text{PC}}$
37.4 (d)	$\text{C}_{\text{orto}}(\text{PCy}_3)$	22, 33	$^1J_{\text{PC}}, ^2J_{\text{PC}}$
30.6 (s)	C (PCy_3)	21.5	J_{PC}
28.0 (d)	C (PCy_3)	10.5	J_{PC}
27.2 (s)	$\text{C}_{\text{para}}(\text{PCy}_3)$	-	-
2.2 (d)	Si-Me	1.2, 60	$J_{\text{PC}}, ^1J_{\text{SiC}}$
-1.0 (s)	Si-Me	60	$^1J_{\text{SiC}}$

cis-[Pt(PCy_3) $_2\text{H}_2$] (**2**)



RMN de ^1H (C_6D_6 , 295K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
-3.8 (segundo orden, 2H)	Pt-H	8, -20, 175, 1046 ¹	$^2J_{\text{HH}}, ^2J_{\text{PtSH}}, ^2J_{\text{PCy3SH}}, ^1J_{\text{PtH}}$

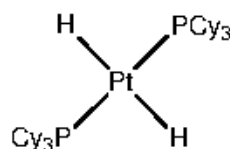
RMN de ^{31}P (C_6D_6 , 295K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
43 (segundo orden)	PCy_3	2078	$^1J_{\text{RP}}$

RMN de ^{195}Pt (C_6D_6 , 295K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
-5420 ⁴	Pt	-	-

trans-[Pt(PCy_3) $_2\text{H}_2$] (**3**)



RMN de ^1H (C_6D_6 , 295K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
-2.99 (t, 2H)	Pt-H	17, 794	$^2J_{\text{PH}}, ^1J_{\text{RH}}$

¹ Las constantes de acoplamiento se obtuvieron mediante la simulación del espectro.

⁴ La multiplicidad no se resolvió en el espectro.

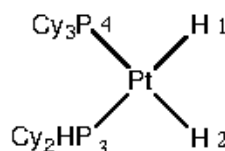
RMN de ^{31}P (C_6D_6 , 295K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
54.02 (s)	PCy ₃	2873	$^1J_{\text{PtP}}$

RMN de ^{195}Pt (C_6D_6 , 295K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
-5480 [§]	Pt	-	-

cis-[Pt(PCy₃)(PHCy₂)H₂] (**4**)



RMN de ^1H (C_6D_6 , 295K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
-2.5 (ddd, 1H)	H2	8, 27, 165, 1017	$^2J_{\text{HH}}$, $^2J_{\text{P3H}}$, $^2J_{\text{P4H}}$, $^1J_{\text{RH}}$
-2.28 (ddd, 1H)	H1	8, 23, 176, 1113	$^2J_{\text{HH}}$, $^2J_{\text{P4H}}$, $^2J_{\text{P3H}}$, $^1J_{\text{RH}}$

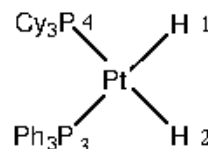
RMN de ^{31}P (C_6D_6 , 295K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
42.5 (d)	P4	22, 2043	$^2J_{\text{PP}}$, $^1J_{\text{PtP}}$
25.9 (d)	P3	22, 295, 1897	$^2J_{\text{PP}}$, $^1J_{\text{PtH}}$, $^1J_{\text{PtP}}$

RMN de ^{195}Pt (C_6D_6 , 295K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
-5492 (dd)	Pt	1893, 2051	$^1J_{\text{PtP3}}$, $^1J_{\text{PtH}}$

cis-[Pt(PCy₃)(PPh₃)H₂] (**5**)



RMN de ^1H (tolueno-*d*₈, 265K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
-2.48 (dd, 1H)	H2	7, 25, 163, 1033	$^2J_{\text{HH}}$, $^2J_{\text{P3H}}$, $^2J_{\text{P4H}}$, $^1J_{\text{RH}}$
-3.22 (dd, 1H)	H1	7, 23, 177, 1153	$^2J_{\text{HH}}$, $^2J_{\text{P4H}}$, $^2J_{\text{P3H}}$, $^1J_{\text{RH}}$

[§] La multiplicidad no se resolvió en el espectro.

RMN de ^{31}P (tolueno- d_8 , 265K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
32.7 (d)	P3	15, 2088	$^2J_{\text{PP}}$, $^1J_{\text{RP}}$
42.4 (d)	P4	15, 2072	$^2J_{\text{PP}}$, $^1J_{\text{RP}}$

RMN de ^{195}Pt (C_6D_6 , 265K):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
-5430 (dd)	Pt	2072, 2088	$^1J_{\text{RP4}}$, $^1J_{\text{RP3}}$

Datos de RMN de la reacción de **1** con PCy_3 , HSiEt_3 y parahidrógeno a 313 K y 333 K.

Señales observadas a 313 K:

RMN de ^1H (C_6D_6):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
-2.81 (ddd, 1H)	Pt- H_1	6, 28, 162, 1047	J_{HH} , J_{PctH} , J_{PconstH} , $^1J_{\text{PtH}}$
-2.25 (ddd, 1H)	Pt- H_2	6, 23, 227, 1006	J_{HH} , J_{PctH} , J_{PconstH} , $^1J_{\text{PtH}}$

RMN de ^{31}P (C_6D_6):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
180.3 (d)	Pt- P_1	2814	$^1J_{\text{RP}}$
44.8 (d)	Pt- P_2	2184	$^1J_{\text{RP}}$

Señales observadas a 333 K:

RMN de ^1H (C_6D_6):

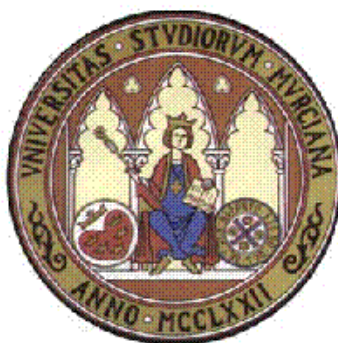
δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
-2.63 (ddd, 1H)	Pt- H_1	7, 24, 160, 1048	J_{HH} , J_{PctH} , J_{PconstH} , $^1J_{\text{PtH}}$
-2.53 (ddd, 1H)	Pt- H_2	7, 21, 269, 1016	J_{HH} , J_{PctH} , J_{PconstH} , $^1J_{\text{PtH}}$

RMN de ^{31}P (C_6D_6):

δ/ppm (mult, integral)	asignación	Constante de acoplamiento /Hz	asignación
150.3 (dd)	Pt- P_1	22, 3433	$^2J_{\text{PP}}$, $^1J_{\text{RP}}$
46.5 (dd)	Pt- P_2	22, 2047	$^2J_{\text{PP}}$, $^1J_{\text{RP}}$

Bibliografia

- [1] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5541
- [2] S. B. Duckett, C. L. Newell, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1156
- [3] B. A. Messerle, C. J. Sleigh, M. G. Partridge, S. B. Duckett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1429
- [4] S. B. Duckett, C. J. Sleigh, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 71
- [5] G. Chandra, P. Y. Lo, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics* **1987**, *6*, 191
- [6] D. L. Packett, W. C. Trogler, *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 1768
- [7] A. B. Goel, S. Goel, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L77
- [8] A. K. Roy, R. B. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9510
- [9] T. Yoshida, T. Yamagata, T. H. Tulip, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2063
- [10] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 365
- [11] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335
- [12] R. S. Paonessa, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1138



UNIVERSIDAD DE MURCIA

Departamento de Química Inorgánica

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND REACTIVITY
OF 3,4,5-TRIMETHOXYDINITROPHENIL PLATINUM
COMPLEXES**

DISSERTATION SUMMARY

**Submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of
Philosophy**

by

María Dolores Gálvez López

2006

INDEX

<i>Abbreviations</i>	iii
<i>Chart of compounds</i>	v
<i>Summary</i>	vii
I. INTRODUCTION	1
I.1. Ortho-nitroaryl complexes	2
I.1.1. Bonding modes	2
I.1.2. Preparation	2
Metal-halogen exchange	3
Oxidative addition	3
Nitroarene metallation and cyclometallation	4
Direct nitration of aryl complexes	5
Electrochemical oxidation	6
Elimination	6
Transmetallation	6
II. ORTHO-DINITROARYL PLATINUM(II) COMPLEXES	13
II.1. Introduction	13
Transmetallation reactions	13
Metallation or cyclometallation: C-H and C-C bond activation	17
Oxidative addition reactions to platinum(0) complexes	19
II.2. Results and discussion	21
II.2.1. Diaryl complexes	21
Reactivity of <i>cis</i> -(Me ₄ N)[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)Cl] (2)	23
Reactivity of <i>cis</i> -[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(H ₂ O)] (6)	25
Isomerization reactions	26
Reactivity of <i>cis</i> and <i>trans</i> -[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CO)] (10cis and 10trans)	30
II.2.2. Monoaryl complexes	32
Transmetallation of the diaryl platinum(II) complexes to mercury(II) salts	32
Protonolysis reactions	33
Attempts to prepare monoaryl derivatives	34
Reactivity of the monoaryl derivatives	34
Reactivity of 16	34
Reactivity of 17 and 18	37
III. ORTHO-DINITROARYL PLATINUM(IV) COMPLEXES	45
III.1. Introduction	45
III.2. Results and discussion	49
Oxidative addition reactions: preparation of Pt(IV) complexes	49
Reactivity of the platinum(IV) complexes	50

IV. REACTIONS WITH MERCURY COMPOUNDS: COMPLEXES CONTAINING PLATINUM-MERCURY BONDS.	55
IV.1. Introduction.	55
IV.2. Results and discussion.	57
Reactions of the diaryl platinum(II) complexes with mercury(II) carboxylates	57
Proposed reaction mechanisms for the oxidative addition of mercury carboxylates to diaryl platinum(II) complexes	60
Reactions of $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ with platinum(0) complexes.....	62
V. CHARACTERIZATION OF THE <i>ORTHO</i>-DINITROARYL PLATINUM COMPLEXES.	65
V.1. Single-crystal X-ray diffraction.	65
Platinum(II) complexes	65
Platinum(IV) complexes.....	90
Complexes containing Pt-Hg bonds	91
Structural data of the nitroaryl groups	97
V.2. Nuclear magnetic resonance.	101
Platinum(II) complexes	101
Platinum(IV) complexes.....	113
Complexes containing Pt-Hg bonds	115
V.3. Infrared spectroscopy.	118
V.4. Elemental analysis and molar conductivity.	121
V.5. Colour of the complexes.	122
VI. CONCLUSIONS	123
VII. LITERATURE	125
APPENDIX 1: DIRECT REACTION OF PHOTOGENERATED DIARYLCARBENES AT SQUARE-PLANAR RHODIUM(I)	135
Introduction.....	135
Results.....	136
Discussion	138
Conclusion	139
Experimental	139
Literature.....	140
APPENDIX 2: STUDY OF PLATINUM(II) INTERMEDIATES USING THE PARAHYDROGEN INDUCED POLARIZATION TECHNIQUE.	143
Introduction.....	143
Results and Discussion	145
Experimental	152
Literature.....	156

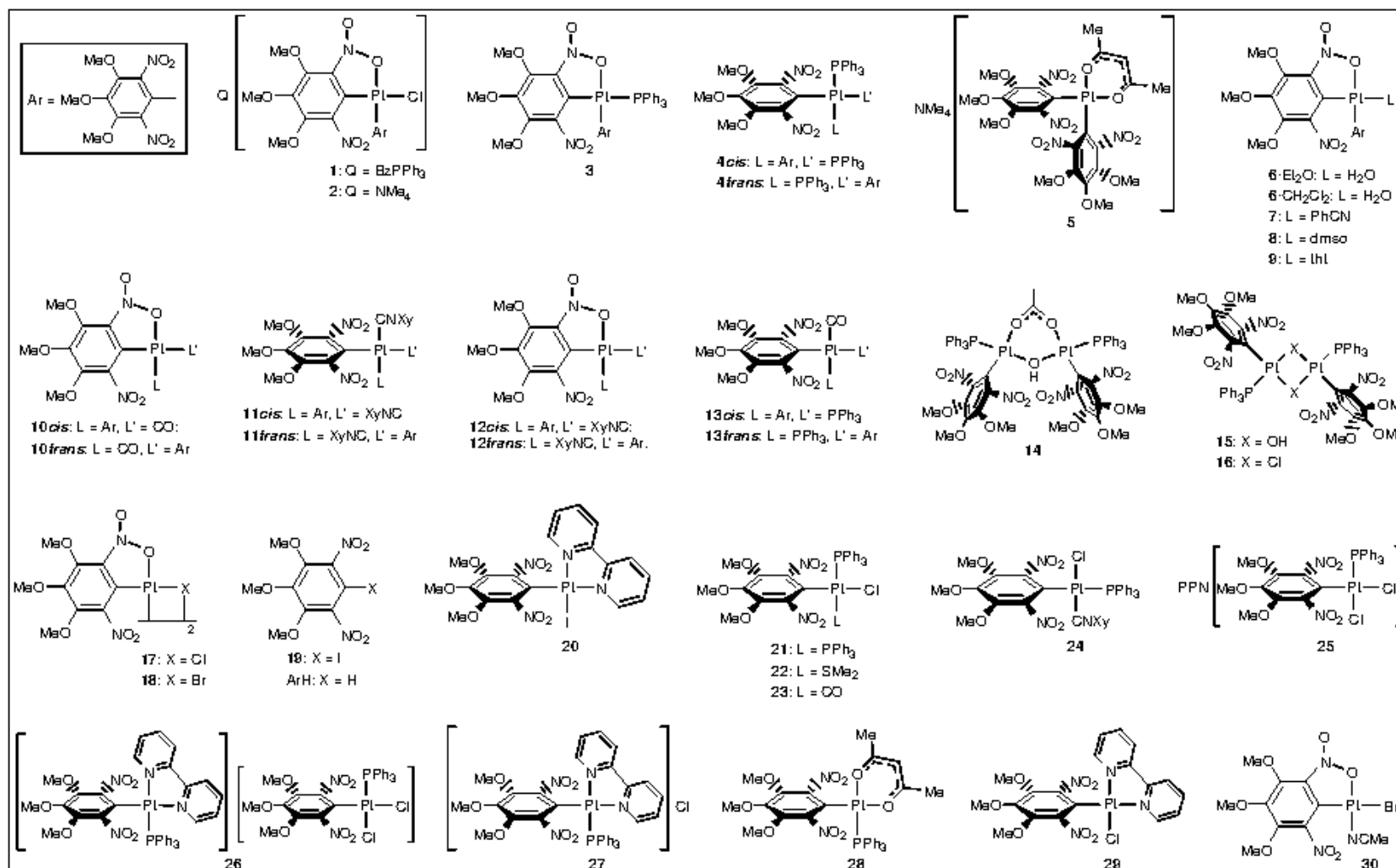
Abbreviations

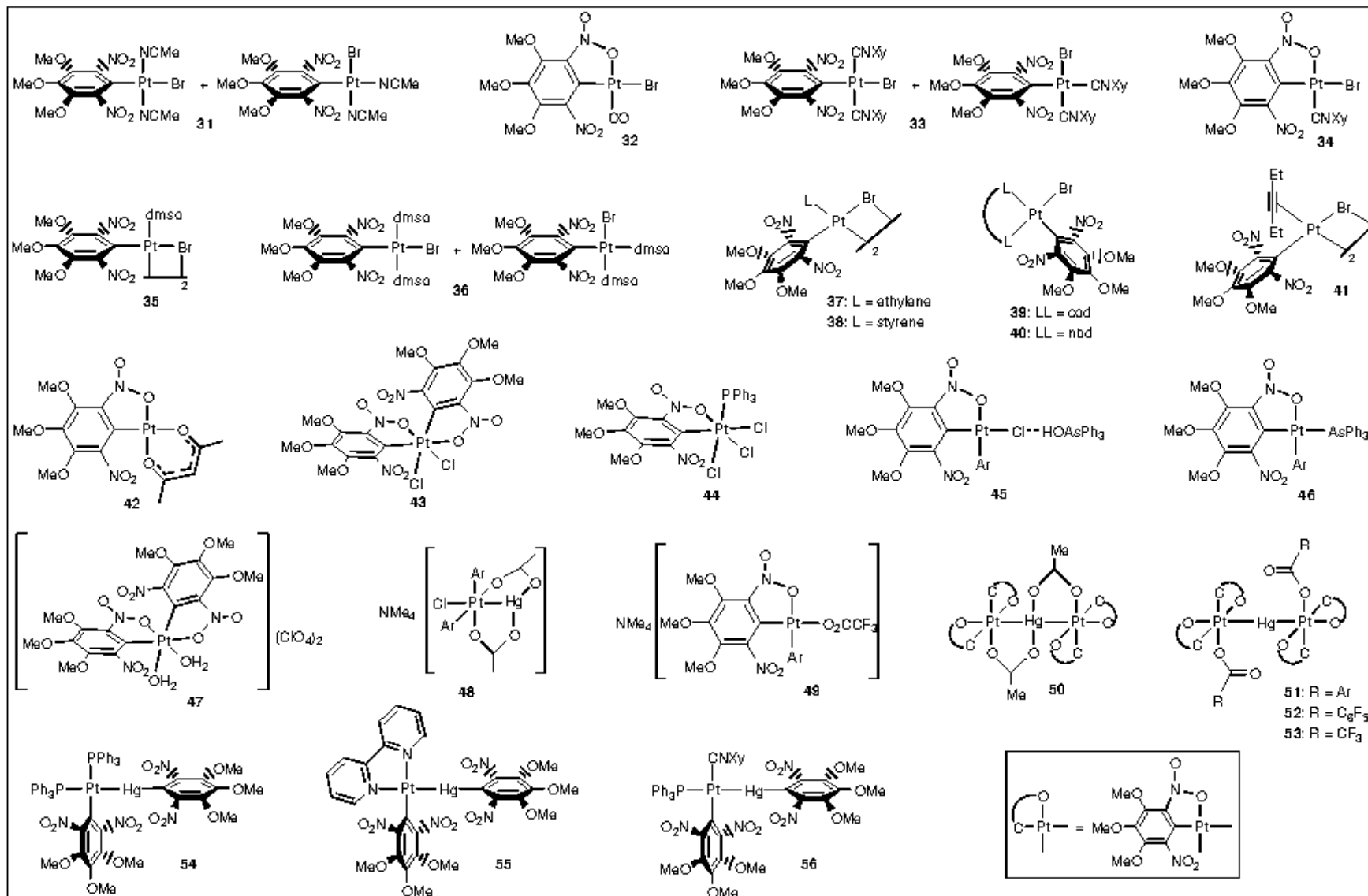
acac	acetylacetonate
AcO	acetate
APT	Attached Proton Test
Ar	aryl
κ^2 -Ar	$C_6(NO_2)_2$ -2,6-(OMe) ₃ - κ^2 -C,O
κ^1 -Ar	$C_6(NO_2)_2$ -2,6-(OMe) ₃ - κ^1 -C
asym	asymmetric
BINAP	2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
bpy	2,2'-bipyridyl
br	broad
Bu	butyl
ⁿ Bu	<i>n</i> -butyl
^t Bu	<i>tert</i> -butyl
Bz	benzyl
cat.	catalyst
cod	1,5-cyclooctadiene
COSY	COrrrelation SpectroscopY
Cp*	pentamethylcyclopentadienyl
dba	1,5-diphenyl-1,4-pentadien-3-ona
dd	doublet of doublets
deg	degree
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Density Functional Theory
DIOP	2,3-isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane
DMAD	dimethyl-acetylen-dicarboxylate
DMF	dimethylformamide
dmpe	ethylenebis(dimethylphosphine)
dmsO	dimethylsulfoxide
dppf	1,1'-bis(diphenylphosphine)ferrocene
DTA	Differential Thermal Analysis
dtbpm	methanobis(di- <i>tert</i> -butylphosphine)
dtBubpy	4,4'-di- <i>tert</i> -butyl-2,2'bipyridyl
Et	ethyl
EXSY	EXchange SpectroscopY

Abbreviations

hd	1,2,5,6-hexadiene
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer
IR	Infrared
m	multiplet
Me	methyl
MS	molecular sieves
mult	multiplicity
nbd	2,5-norbornadiene
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OTf	triflate (trifluoromethanesulfonate)
Ph	phenyl
phen	phenantroline
ppm	parts per million
PPN	bis(triphenylphosphorane diyl)ammonium
ⁿ Pr	propyl
ⁱ Pr	isopropyl
py	pyridine
pz	pyrazolyl
r.t.	room temperature
s	singlet
<i>sym</i>	symmetric
t	triplet
TGA	thermogravimetric analysis
THF	tetrahydrofuran
tht	tetrahydrothiophene
tmeda	N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine
Tol	tolyl
UV-Vis	ultraviolet-visible
Xy	Xylyl (2,6-dimethylphenyl)

Chart of compounds





Summary

This thesis describes the synthesis, structure and reactivity of novel platinum complexes containing the aryl ligand $C_6(NO_2)_2-2,6-(OMe)_3$. In order to fulfill the requirements to apply to the european Ph. D. degree, we present an english summary of the thesis. The structure of this summary is the same as that of the thesis itself with the exception of the experimental part that has been omitted. It comprises seven chapters as detailed below and two appendices describing the work carried out during my stays in the groups of Prof. Dr. Robin N. Perutz and Dr. Simon B. Duckett (University of York, UK).

Chapter I is an introduction of the synthetic methods previously reported for the preparation of *ortho*-nitroaryl metallic complexes based on a bibliographic background.

Chapter II includes two different sections related to di- and mono-aryl complexes of platinum(II). In the former the synthesis of *cis*- $Q[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)Cl]$ [$Q = Ph_3PCH_2Ph$ (**1**), NMe_4 (**2**); $Ar = C_6(NO_2)_2-2,6-(OMe)_3$] by transmetallation with $[HgAr_2]$ to either $Q_2[Pt_2Cl_6]$ or $(NMe_4)_2[PtCl_4]$ is described. The reactions of **2** with various reagents led to the synthesis of new *cis*-diaryl complexes, while some of the *trans* derivatives resulted after isomerization processes. The second section deals with the synthesis and reactivity of monoaryl derivatives. The starting monoaryl platinum(II) complexes were prepared by two procedures: i) transmetallation from a diaryl platinum(II) complex to a mercury(II) salt and ii) protonolysis reactions.

Chapter III describes the synthesis and reactivity of aryl platinum(IV) complexes. These platinum(IV) derivatives were obtained by oxidation of the corresponding platinum(II) complex with $PhICl_2$.

In *Chapter IV*, both the reactivity of some of the described platinum(II) complexes towards mercury(II) salts and the oxidative addition of the organomercurial to platinum(0) complexes are studied. Complexes containing Pt-Hg bonds were obtained resulting from different redox processes.

In *Chapter V*, the characterization of the described complexes mainly by X-ray diffraction studies, and spectroscopic methods (IR and NMR) is discussed. Two sections about elemental analyses, molar conductivities and the colour of the complexes are also included.

In *Chapters VI* and *VII* the conclusions and the appropriate bibliographic references are presented respectively.

I. INTRODUCTION

In the 1950s, important advances in organometallic chemistry were made and, an interest in this chemistry field has grown from a theoretical as well as an applied point of view.

Since the first organometallic complex synthesised by Zeise in 1827, $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$, platinum has been an important element in organometallic chemistry because it forms a wide range of organometallic compounds that are kinetically sufficiently inert to enable their isolation and characterisation. Although a number of platinum systems are of catalytic interest, as for example, the chloroplatinic acid in the hydrosilylation of olefins, and the platinum(II)-tin(II) series of catalysts in the selective hydrogenation of polyolefins to monoolefins, the stability of platinum complexes has allowed them to play an important role in isomerization processes and mechanistic studies.

The preparation of 2,6-dinitrophenyl complexes of platinum and the study of their properties are the main objectives of this thesis. Nitro groups are present in many important aromatic compounds^[1] and, moreover, they are useful in the preparation of the corresponding amines.^[2] Furthermore, *ortho*-substituted aryl metal complexes are of great interest since they bear metal and substituent very close in space, thus facilitating some interactions which can modify their reactivity.

It is well known that *ortho*-substituted aryl ligands provide very stable complexes.^[3] This extra stability, compared to that of complexes containing *meta*-, *para*- or un-substituted aryl ligands, is largely of kinetic origin. The bulky *ortho*-substituents prevent the aryl rings from rotation about the metal-carbon σ -bond. This ensures that the *ortho*-group remains in a position where it can most effectively hinder the attack of reagents at the platinum atom. In our research group, we have developed the use of organomercury compounds as transmetallating agents for the synthesis of transition metal aryl complexes. This method has several advantages over the use of the classical Grignard and organolithium derivatives,^[4] notably the possibility of preparing functionalized derivatives. Using aryl mercurials, it has been possible to synthesize aryl derivatives containing *ortho*-substituents such as $-NO_2$,^[5-28] $-NH_2$,^[29] $-CHO$,^[30] $-C(O)Me$,^[31] $-CONHR$,^[32] $-N=NR$ ^[15, 33, 34] and $ArN=PR_3$.^[35] Furthermore, organomercurials offer better selectivity, making possible mono or bi-aryl transmetallation while Grignard and organolithium compounds usually lead to perarylation when an excess is used, or to mixtures of products using other conditions.

Most of the known *ortho*-nitroaryl transition metal complexes have been prepared by our research group using organomercurials as transmetallating agents. Our

interest in the synthesis of nitroaryl complexes is based on i) the great stability of these complexes allowing, for example, the synthesis of carbonyl arylpalladium(II) complexes,^[10] and ii) the study of their structural properties and the coordination ability of the nitro group. It was shown that, a $-I$ rather than $-M$ effect is observed in most nitroaryl complexes, according to their structures.^[6-13, 15, 21, 22, 26-28]

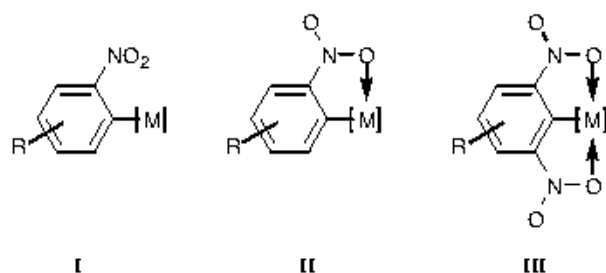
The following sections contains a review of the *ortho*-nitroaryl metal complexes reported in the literature.

I.1. *Ortho*-nitroaryl complexes.

Although the number of *ortho*-nitroaryl complexes is still limited, derivatives of lithium, magnesium, ruthenium, osmium, rhodium, palladium, platinum, gold, zinc, cadmium, mercury, boron, silicon, tin and tellurium have been reported. In the following sections, their bonding modes and their syntheses will be discussed.

I.1.1. Bonding modes.

Apart from metal-carbon σ -bonded (I), *ortho*-nitroaryl can bind as C,O-chelating, giving stable five membered metallacycles (II). In addition, in the case of bis-*ortho*-nitroaryl ligands such as 3,4,5-trimethoxydinitrophenyl, coordination to the metal center as a pincer ligand is also possible (III).



Scheme I. 1. Bonding modes of the *ortho*-nitroaryl complexes.

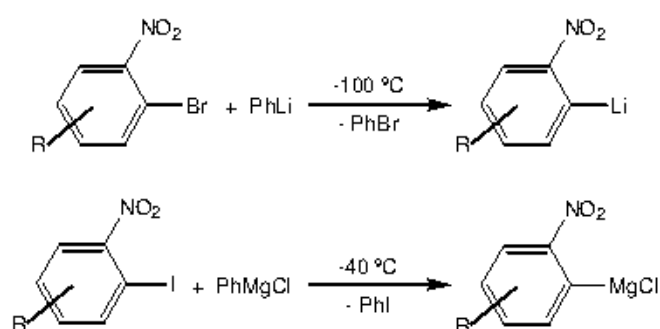
I.1.2. Preparation.

Ortho-nitroaryl complexes have been obtained through a wide variety of reactions such as metal-halogen exchange, oxidative addition, nitroarene metallation and cyclometallation, direct nitration of aryl complexes, electrochemical oxidation,

elimination, or transmetallation reactions. Despite the great number of synthetic routes used, only a limited number of transition metal complexes containing *ortho*-nitroaryl ligands has been reported in the literature.

Metal-halogen exchange

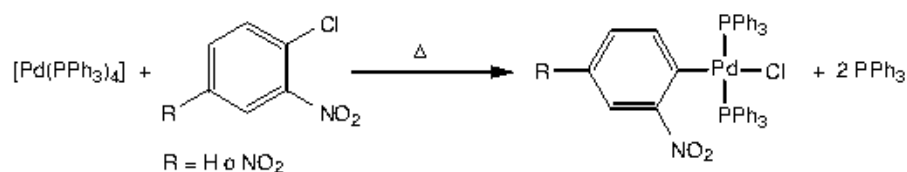
Using this route, the synthesis of lithium^[36, 37] and magnesium^[38] *ortho*-nitroaryl derivatives was shown to be possible (Scheme I. 2). However, low temperatures were necessary in order to avoid the decomposition of the unstable lithium or magnesium derivatives.



Scheme I. 2. Preparation of *ortho*-nitroaryl derivatives of lithium and magnesium.

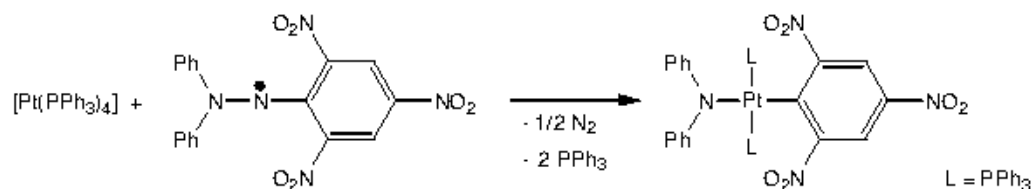
Oxidative addition

Classical oxidative addition reactions of aryl halides to the zero-valent palladium complex $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ has been used to obtain the *ortho*-nitroaryl derivatives.^[39] (Scheme I. 3)



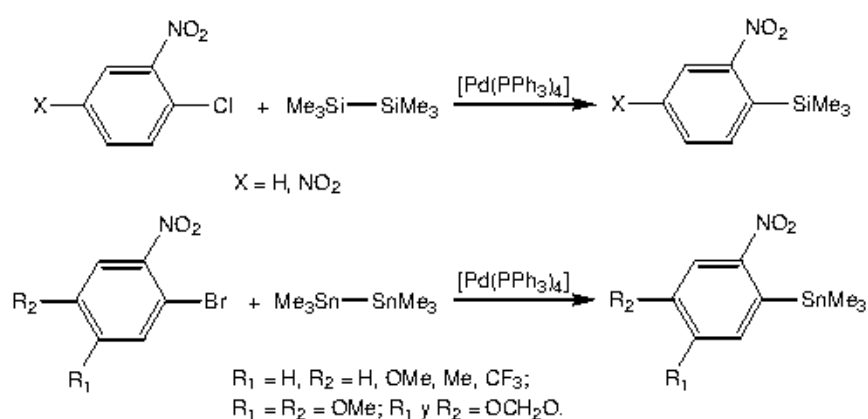
Scheme I. 3. Synthesis of palladium *ortho*-nitroaryl derivatives.

Reaction of the organic radical N-diphenyl-N³-2,4,6-trinitrophenylhydrazyl with $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ also yielded platinum(II) *ortho*-dinitroaryl derivatives.^[40] (Scheme I. 4)



Scheme I. 4. Preparation of a platinum(II) *ortho*-dinitroaryl complex.

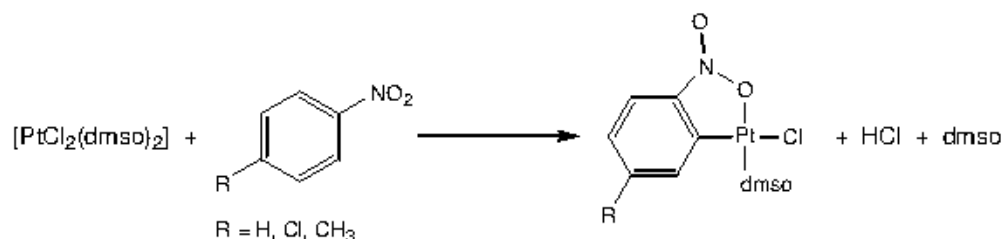
Silicon and tin *ortho*-nitroaryl derivatives have been synthesized by reaction of *ortho*-halonitroarenes with Sn_2Me_6 or Si_2Me_6 , using $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ as catalyst.^[41-44] (Scheme I. 5)



Scheme I. 5. Synthesis of silicon and tin *ortho*-nitroaryl derivatives.

Nitroarene metallation and cyclometallation

Only a few direct metallation reactions of nitroarenes with transition metal centres have been described. Cyclometallated products are obtained but in low yields (4-8 %):^[45]

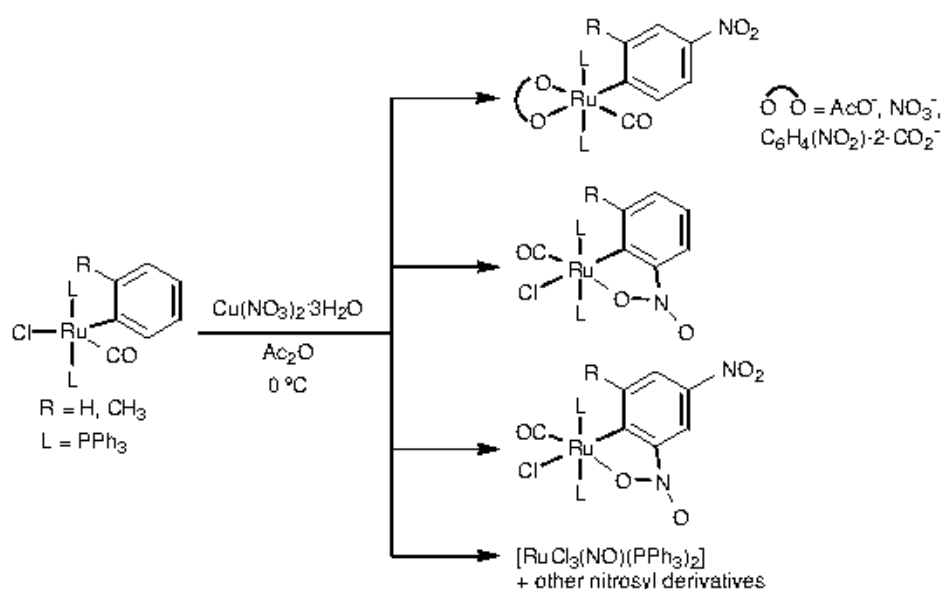


Scheme I. 6. Preparation of platinum(II) *ortho*-nitroaryl complexes.

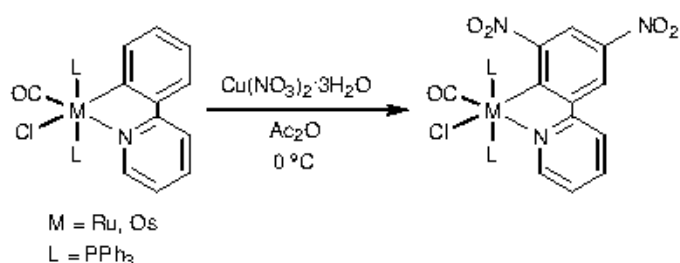
Mercuriation of nitroarenes has been described although the selectivity of these reactions is very low. Thus, a mixture of *ortho*, *meta* and *para*-Hg(C₆H₄NO₂)Cl was obtained by reacting nitrobenzene with Hg(OAc)₂ at 150 °C, the *ortho*-isomer being the major species.^[46] When Hg(ClO₄)₂ was used as starting material, the reaction occurred at room temperature but the *meta*-isomer was the major product.^[47]

Direct nitration of aryl complexes

Some ruthenium and osmium *ortho*-nitroaryl complexes^[48, 49] have been prepared by direct nitration of the corresponding aryl complexes (Scheme I. 7 and I. 8).



Scheme I. 7. Synthesis of ruthenium(II) nitroaryl complexes.



Scheme I. 8. Preparation of ruthenium(II) and osmium(II) nitroaryl derivatives.

The disadvantages of this method were the low yields (< 41%) and the low selectivity obtained. The nitration usually occurs in *ortho* or/and *para* positions relative to the metal centre.

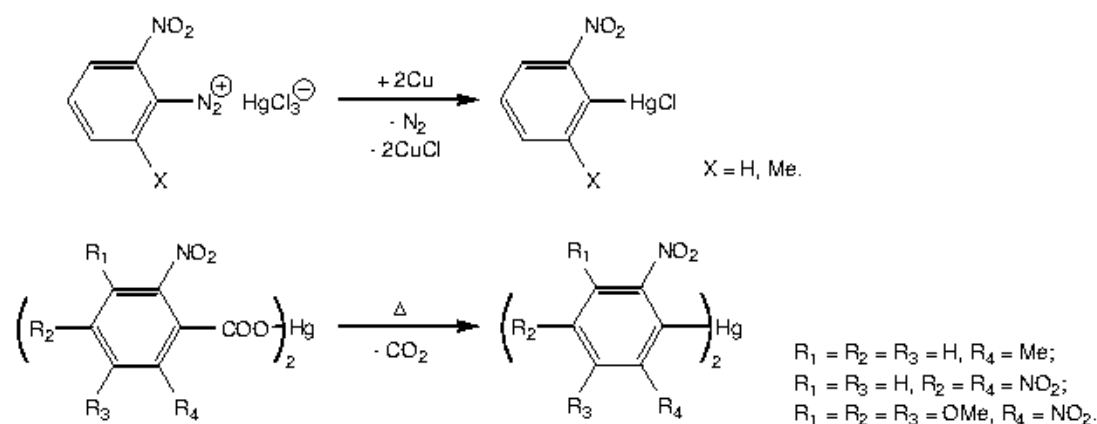
Trimethyl-*o*-nitrophenylsilane has been obtained by nitration of trimethylphenylsilane with $\text{Cu}(\text{NO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The reaction selectivity is scarce with a yield corresponding to the *ortho* isomer lower than 20%.^[50, 51]

Electrochemical oxidation

Electrochemical oxidation of zinc or cadmium in the presence of acetonitrile solutions of *ortho*-halonitrobenzene yielded the corresponding complexes “ $\text{M}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{X}$ ” ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), which were isolated as $[\text{M}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{X}(\text{bpy})]$, by reaction with 2,2'-bipyridine.^[52]

Elimination

Mercury *ortho*-nitroaryl derivatives have been prepared both by reaction of aryl diazonium halides with mercury chloride in the presence of Cu powder^[24] and by thermal decomposition of mercury carboxylates.^[5, 53] (Scheme I. 9)

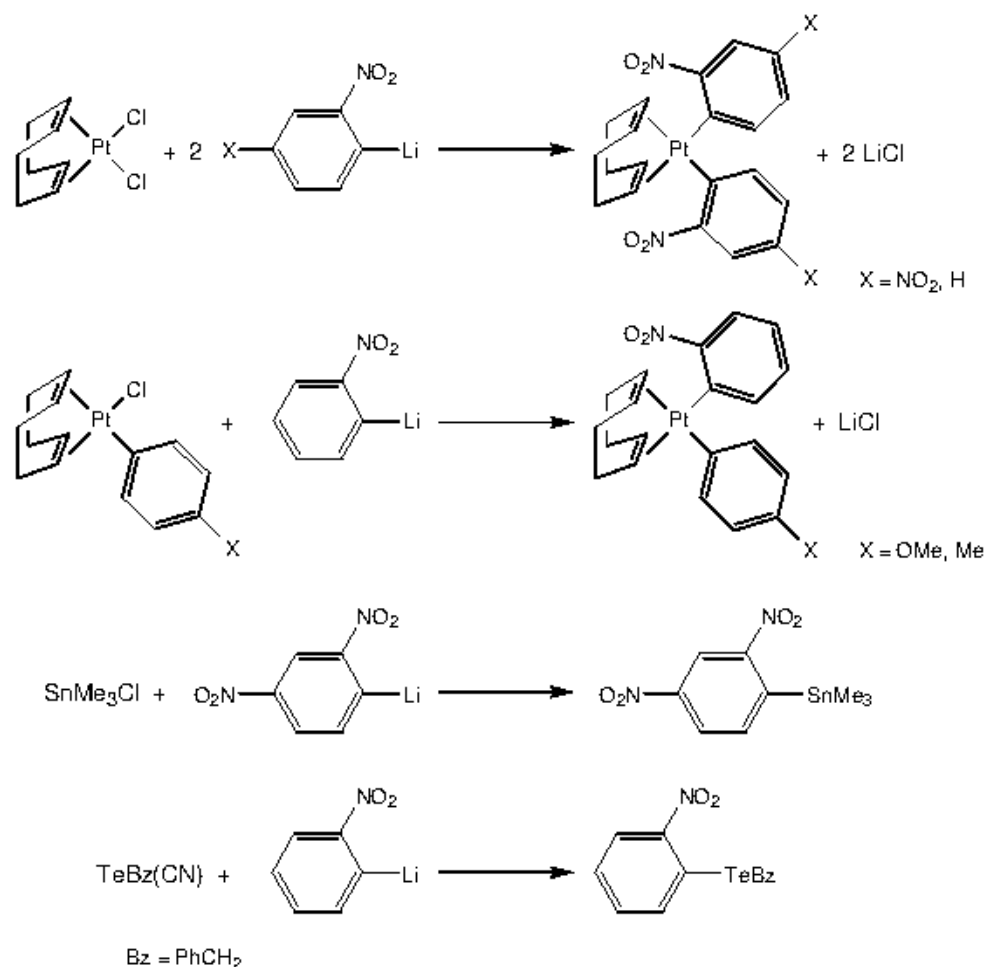


Scheme I. 9. Synthesis of *ortho*-nitroarylmercurials.

Transmetalation

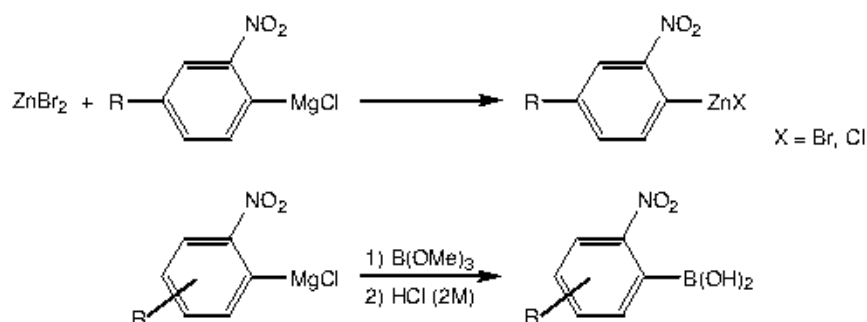
Organolithium and Grignard reagents are the most widely used transmetalating agents. However, they are incompatible with functional groups such as $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOR}$, $-\text{CHO}$, $>\text{CO}$, etc, unless the reactions are performed at very low temperatures, due to their high reactivity. This is a serious disadvantage for their application in the nitroaryl synthesis. However, nitroaryl platinum^[54-56], tin^[56] and

tellurium complexes^[57] have been obtained using organolithium compounds at $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, since lithium nitroaryl derivatives are not stable above this temperature.^[36] (Scheme I. 10)



Scheme I. 10. Synthesis of platinum(II), tin(II) and tellurium(II) nitroaryl derivatives.

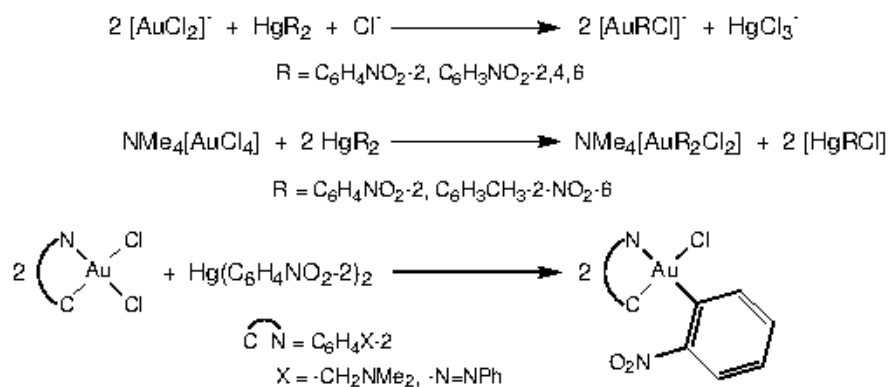
Zinc^[58] and boron^[59] *ortho*-nitroaryl derivatives have been prepared using *ortho*-nitro substituted arylmagnesium reagents, at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Scheme I. 11).



Scheme I. 11. Synthesis of zinc and boron *ortho*-nitroaryl derivatives.

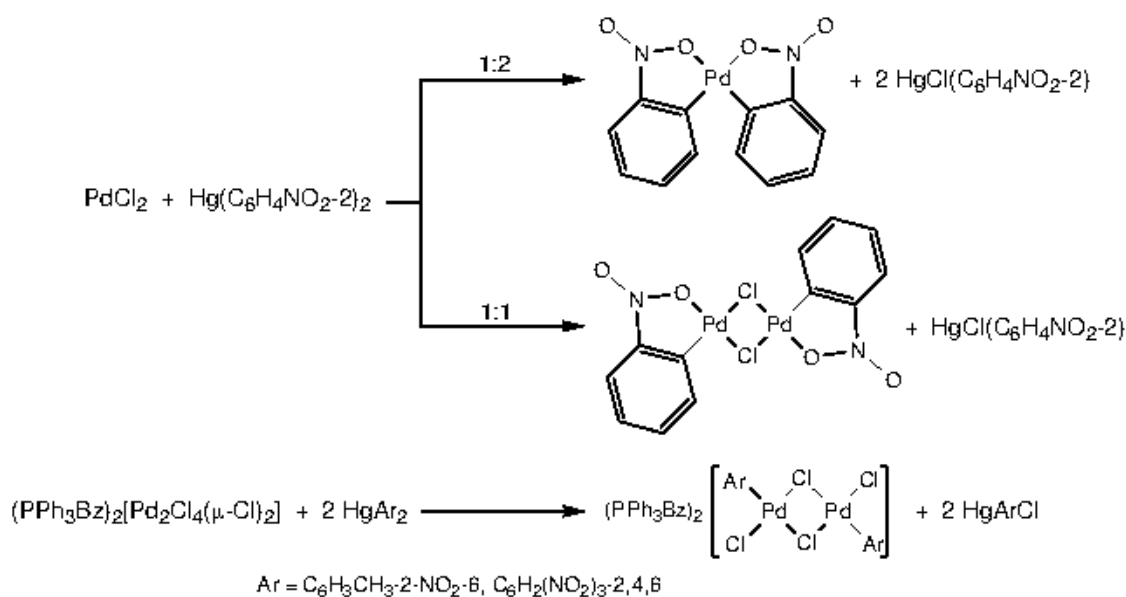
Organotin derivatives are also transmetallating agents which permit the transfer of aryl groups. Thus, $[\text{Pt}(\text{cod})\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}\}\text{Cl}]$ and $[\text{Pt}(\text{cod})\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}\}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)]$ ($\text{X} = \text{NMe}_2, \text{MeO}, \text{Me}, \text{CF}_3, \text{NO}_2$),^[56] have been obtained by reaction of $[\text{SnMe}_3\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}\}]$ with $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ and $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)(\text{cod})\text{Cl}]$, respectively.

Using organomercurials various *ortho*-nitroaryl complexes have been prepared. Some members of our research group have synthesized gold(I) and (III) *ortho*-nitroaryl complexes.^[14, 16-25] (Scheme I. 12)

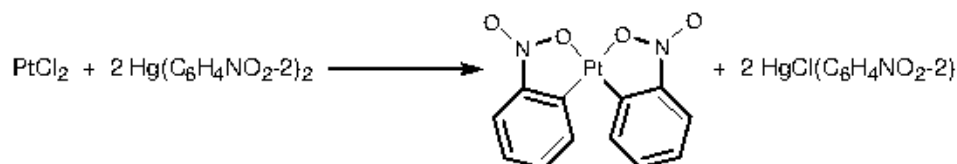


Scheme I. 12. Synthesis of gold(I) and (III) *ortho*-nitroaryl complexes.

Ortho-nitroaryl palladium(II)^[6-11] and platinum(II)^[12, 13] complexes have been prepared in a similar way (Scheme I. 13 and I. 14).

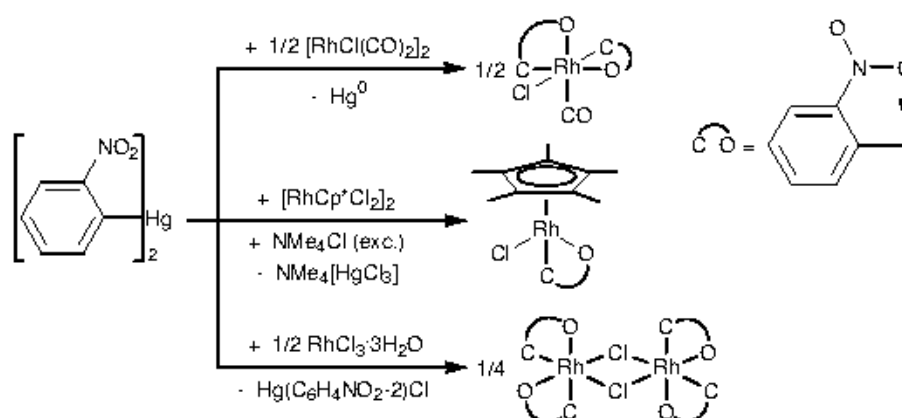


Scheme I. 13. Synthesis of palladium *ortho*-nitroaryl derivatives.



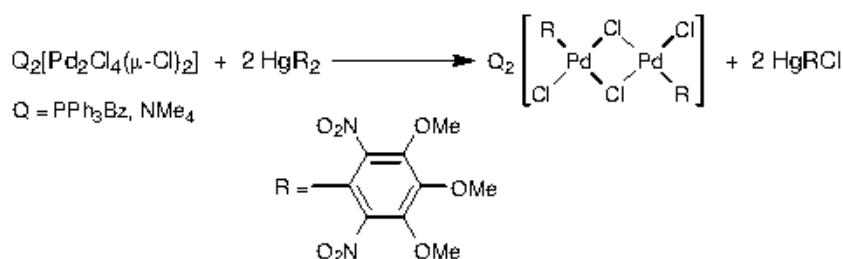
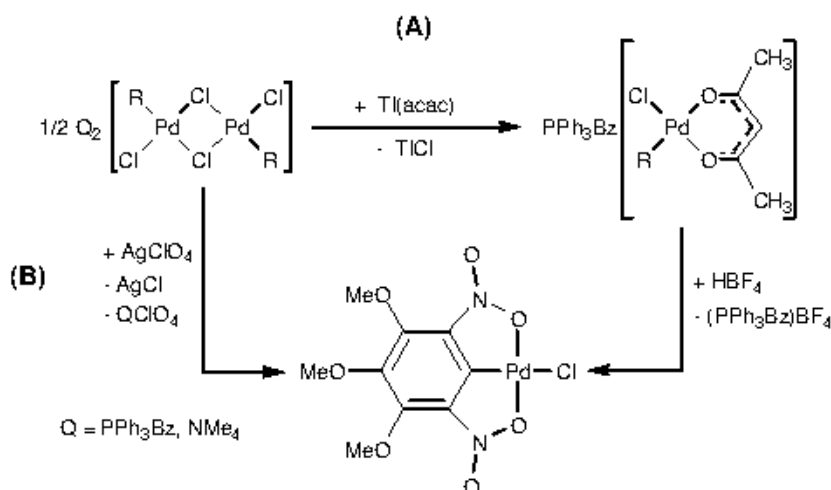
Scheme I. 14. Preparation of bis-*ortho*-nitrophenylplatinum(II).

Transmetalation of bis-(*ortho*-nitrophenyl)mercury to rhodium(I) and (III) complexes have been described.^[26-28] In all cases, rhodium(III) *ortho*-nitroaryl complexes were obtained. These results indicate that a redox transmetalation has occurred during the reaction of the organomercurial with the rhodium(I) complex (Scheme I. 15).



Scheme I. 15. Synthesis of rhodium(III) *ortho*-nitrophenyl complexes.

Complexes containing 2-nitro or 2,4,6-trinitroaryl ligands have been studied and it was shown that, while in the former case the aryl ligand can be mono- or bicoordinate,^[11-13, 26-28] in the latter, the ligand is always monocoordinate.^[8, 10, 11, 14, 21] This last type of ligand was designed to check whether di- or pincer type coordination was possible. It was assumed that the 4-NO₂ group could be responsible for the decrease in coordinative ability of the 2,6-dinitro groups. To overcome this difficulty, the ligand 3,4,5-trimethoxydinitrophenyl was designed, since the electron-donating ability of the three OMe groups should help the coordination of one O atom of one or both nitro groups. This expectations were fulfilled since a palladium(II) complex has been prepared in which this ligand was acting as a pincer ligand.^[5] Scheme I. 16 and I. 17 show the different steps of the synthetic procedure.

Scheme I. 16. *Ortho*-dinitroaryl ligand transmetalation to palladium.Scheme I. 17. Treatment of $Q_2[Pd_2R_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$ with: a) Tl(acac) and HBF₄, b) AgClO₄.

The interest of this complex is the new bonding mode that it presents with both nitro groups bonded to palladium. This was the first palladium complex reported with a O,C,O-pincer-type ligand.^[5] Complexes containing pincer-type ligands are of interest due to their known and potential applications in organic synthesis, catalysis, chemical sensors technology and science materials.^[60, 61]

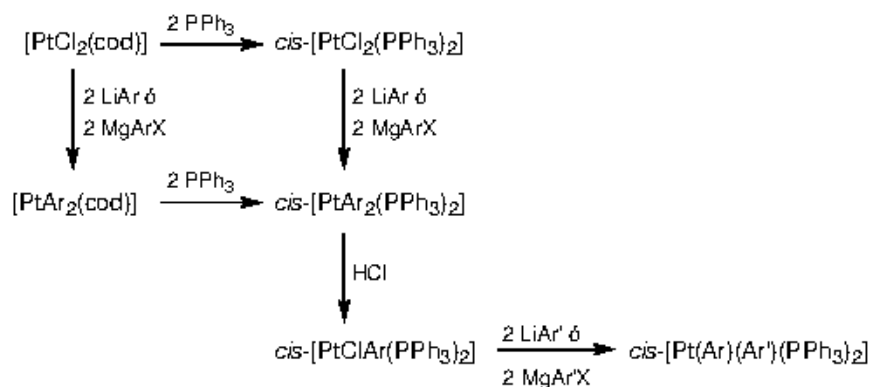
We decided to extend this study to platinum complexes with the following objectives:

- 4) To explore the possibility of using bis(3,4,5-trimethoxydinitrophenyl)mercury as a transmetallating agent in the synthesis of the corresponding platinum(II) and (IV) complexes.
- 5) To prepare cyclometallated complexes and pincer derivatives.
- 6) To study the stability, reactivity, and the spectroscopic and structural properties of novel aryl complexes.

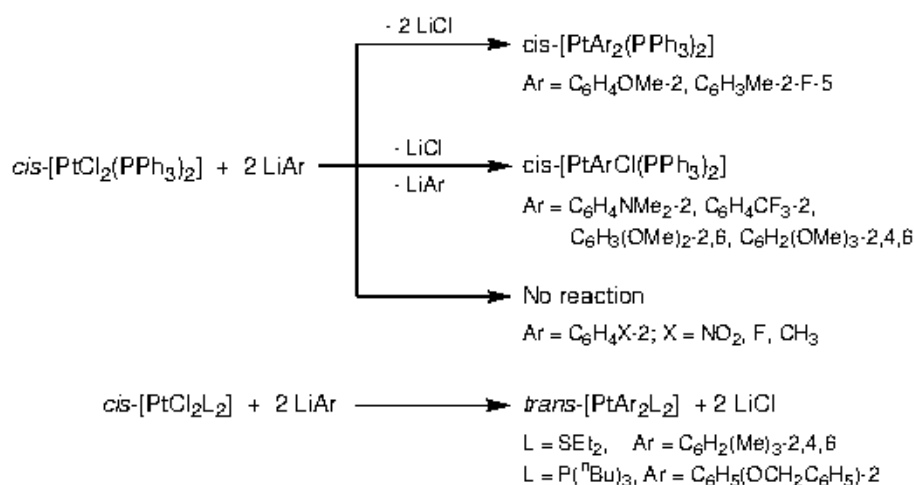
In this thesis, we describe a double transmetalation between $[Hg\{C_6(NO_2)_2-2,6-(OMe)_3\}_2]$ and $[PtCl_4]^{2-}$ to give a bis(2,6-dinitroaryl) platinum(II) complex, which is the

starting material in the synthesis of a wide range of di- and monoaryl derivatives. The aryl groups contained in these complexes were shown to act as mono- and bis-coordinated ligands. Starting from these platinum(II) complexes, platinum(IV) derivatives and complexes containing Pt-Hg bonds have been synthesized. Moreover, the diarylmercurial has been shown to be a very useful reagent in the oxidative addition reactions towards platinum(0) species, in order to synthesize complexes containing Pt-Hg bonds.

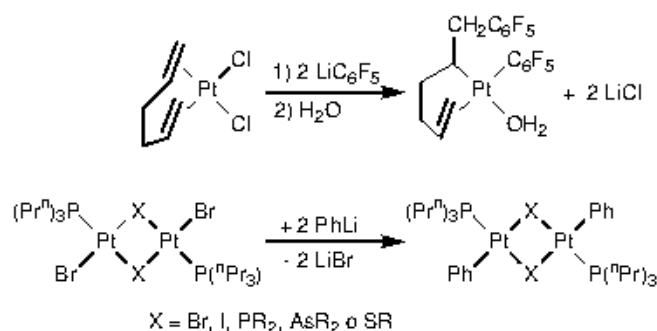
II. *Ortho*-dinitroaryl platinum(II) complexes



Scheme II. 2. General reaction sequences followed by Brune and co-workers in the synthesis of diaryl platinum(II) complexes.

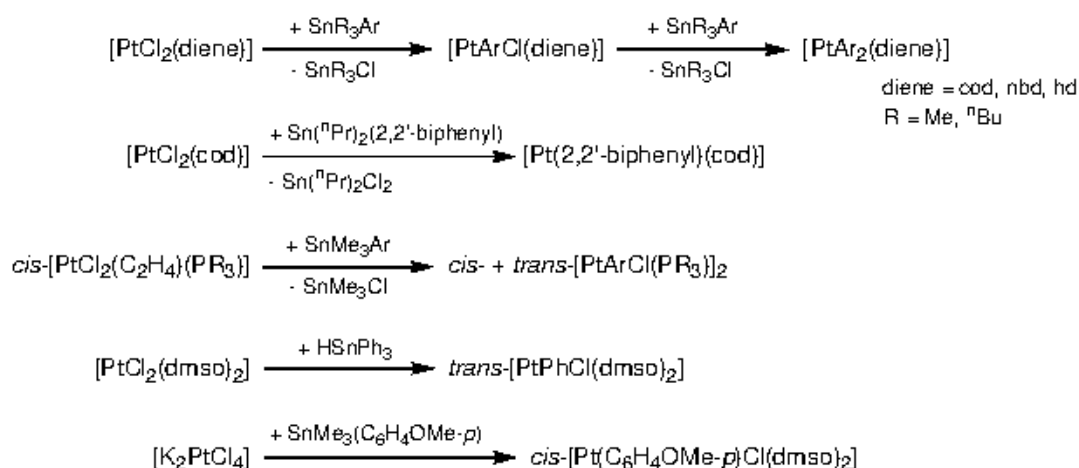


Scheme II. 3. Transmetalation examples of mono- or disubstituted aryl ligands in *ortho* position: different results depending on the electronic and steric factors of the aryl ligands.



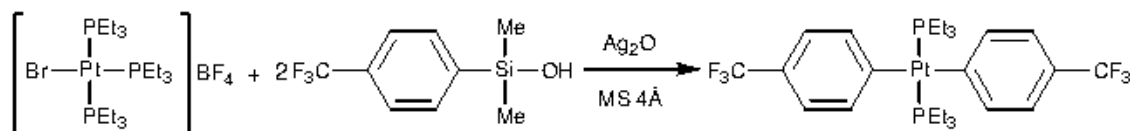
Scheme II. 4. Some examples of the preparation of monoaryl platinum(II) derivatives starting from organolithium compounds.

Organotin reagents such as SnR_3Ar ($\text{R} = \text{Me}, \text{}^n\text{Bu}, \text{}^x\text{Pr}$), HSnPh_3 or $[\text{Sn}(\text{}^x\text{Pr})_2(\text{biphenyl})]$ usually act as arylating agents and provide a milder and more selective route to organoplatinum(II) complexes (Scheme II. 5).^[3, 66, 94, 96-101] However, a disadvantage of this method is that the replacement of cod by tertiary phosphines results in little or no arylation.^[96]

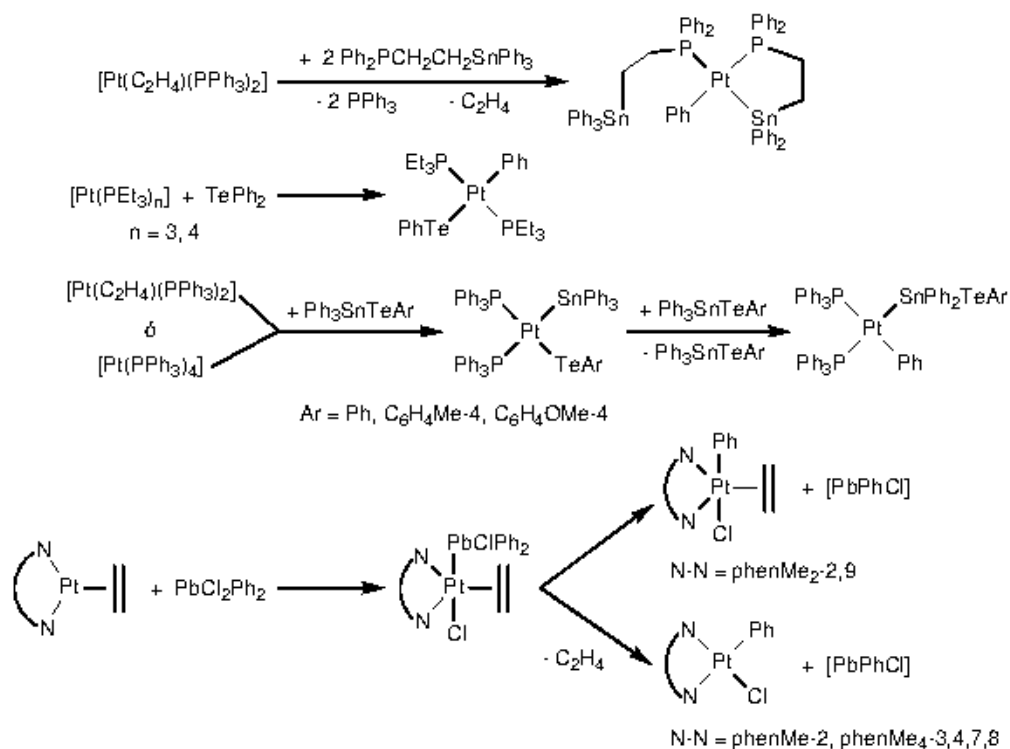


Scheme II. 5. Examples of the use of organotin compounds as transmetalating agents in the synthesis of aryl platinum(II) complexes.

Transmetalation or redox transmetalation reactions of other organic derivatives of the group 14 metals^[66, 96, 102-106] also lead to the formation of aryl platinum complexes. Some examples are shown in Scheme II. 6 and II. 7.

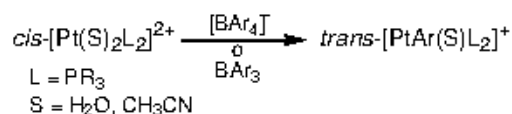


Scheme II. 6. Example of the use of aryl derivative of silanol as transmetalating agent.

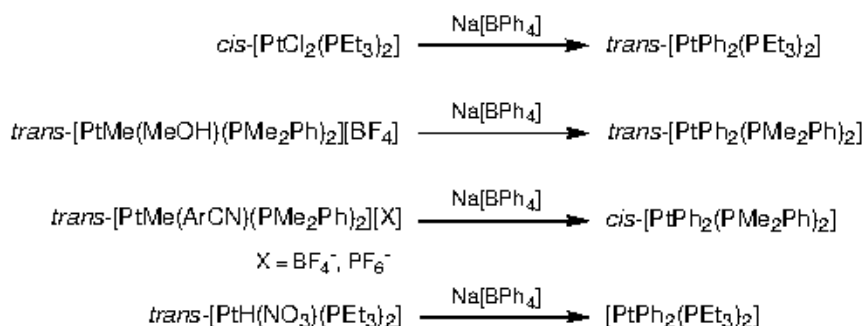


Scheme II. 7. Preparation of phenyl platinum(II) complexes by redox transmetalation.

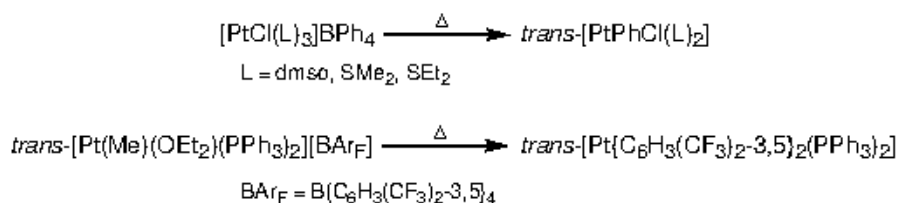
Additionally, boron species such as $[\text{BPh}_4]^-$, $[\text{B}(p\text{-Tol})_4]^-$, $[\text{B}(m\text{-Tol})_4]^-$, $[\text{BMePh}_3]$, BPh_3 , B(OMe)Ph_2 , $\text{B(OMe)}_2\text{Ph}$ or $\text{B(OH)}_2\text{Ph}$, have been used as transmetallating reagents towards platinum(II) complexes.^[94, 101, 107-112]



Scheme II. 8. General equation for the synthesis of monoaryl platinum(II) complexes using arylboron compounds as transmetallating agents.

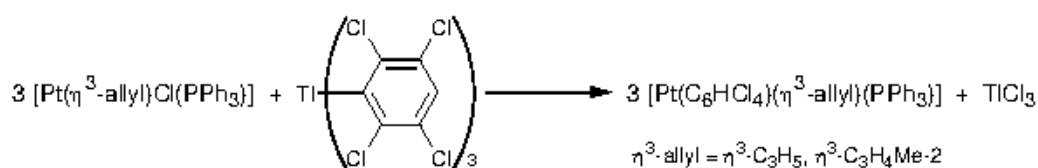


Scheme II. 9. Synthesis of diphenyl platinum(II) derivatives by reaction of platinum complexes with $\text{Na[BPh}_4]$.

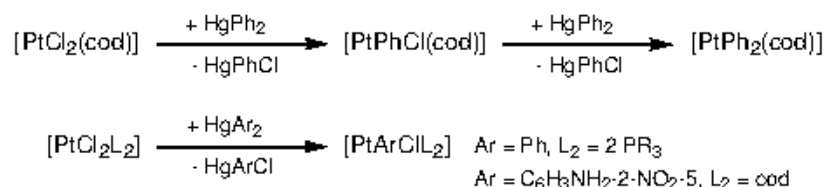


Scheme II. 10. Synthesis of phenyl and aryl platinum(II) derivatives by heating cationic platinum(II) complexes containing $[\text{BPh}_4]^-$ or $[\text{BAr}_F]^-$.

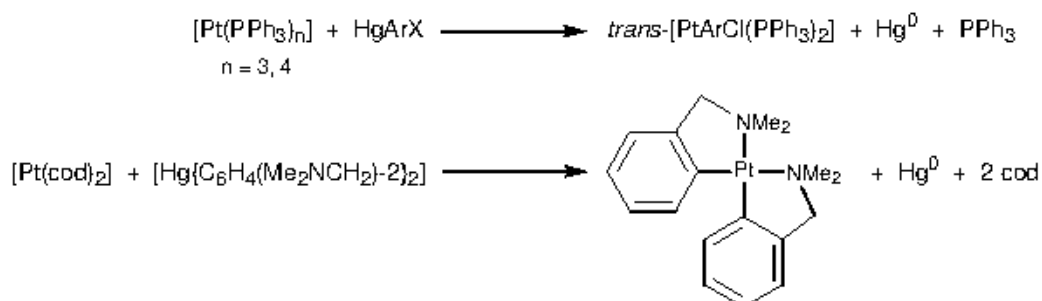
Arylplatinum derivatives have also been obtained by organic group transfer from arylthallium,^[113, 114] arylmercurials^[3, 29, 66, 115-117] and arylsilver^[118] compounds (Schemes II. 11-II. 14).



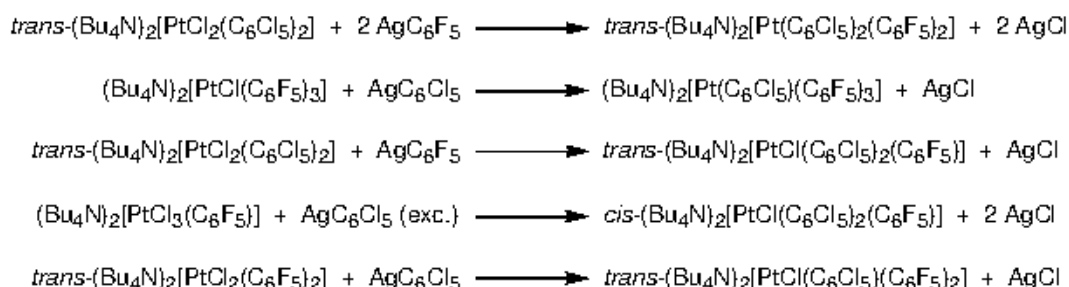
Scheme II. 11. Synthesis of aryl platinum(II) complexes by transmetallation from aryl thallium(III) derivatives.



Scheme II. 12. Preparation of mono and diaryl platinum(II) derivatives by aryl transfer from organomercurials.



Scheme II. 13. Redox transmetalation of organomercurials to platinum(0) complexes.

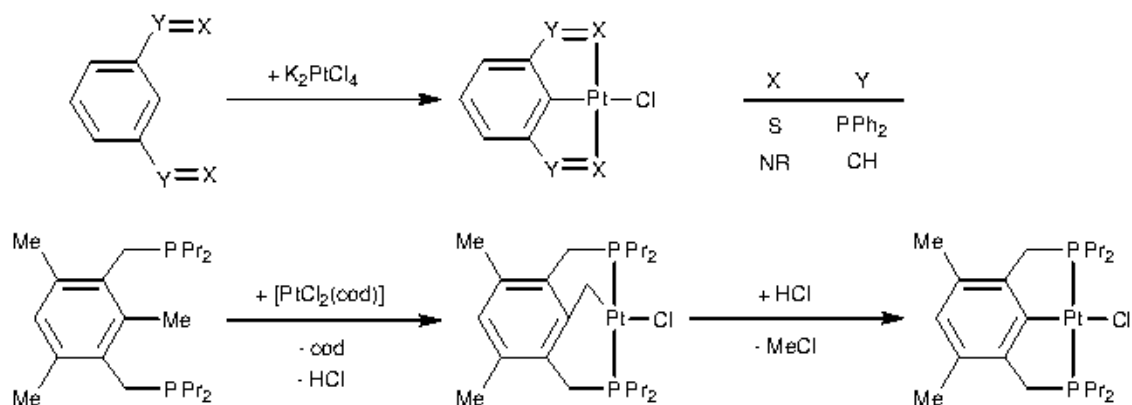


Scheme II. 14. Preparation of tri and tetraaryl platinum(II) complexes by transmetalation from aryl silver derivatives.

Metalation or cyclometallation: C-H and C-C bond activation

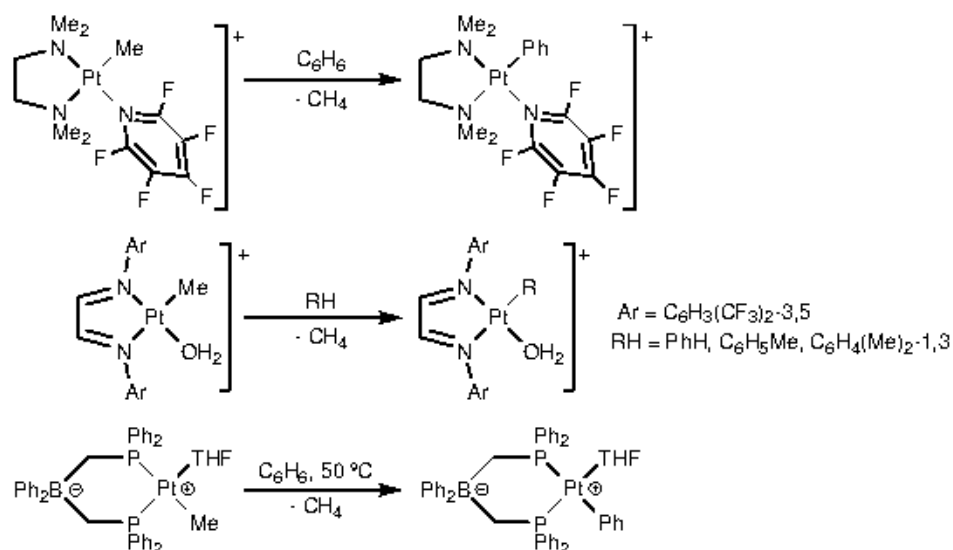
Cyclometallation is a particularly attractive method for the formation of a new Pt-C bond, since it does not require prefunctionalization of the chelating ligand in order to achieve regioselective metallation. For this reason, this method has been extensively used,^[61, 76, 119-136] although long reaction times and high temperatures were usually necessary. In the Scheme II. 15, some examples are shown.

II. Ortho-dinitroaryl platinum(II) complexes

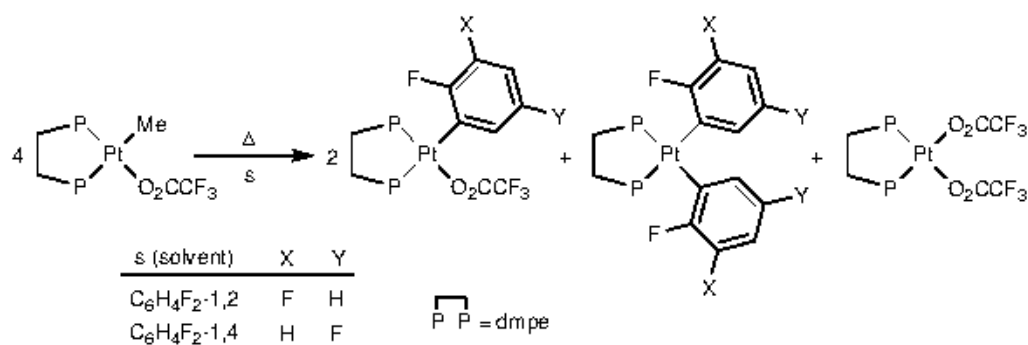


Scheme II. 15. Cyclometallation examples: preparation of pincer-type complexes.

Examples of C-H bond activation of benzene or arenes by platinum(II) complexes^[137-142] are also known (Scheme II. 16 and II. 17). Goldberg and co-workers concluded that such C-H bond activation reactions are favoured by the presence of one labile ligand initially coordinated to platinum.^[143]



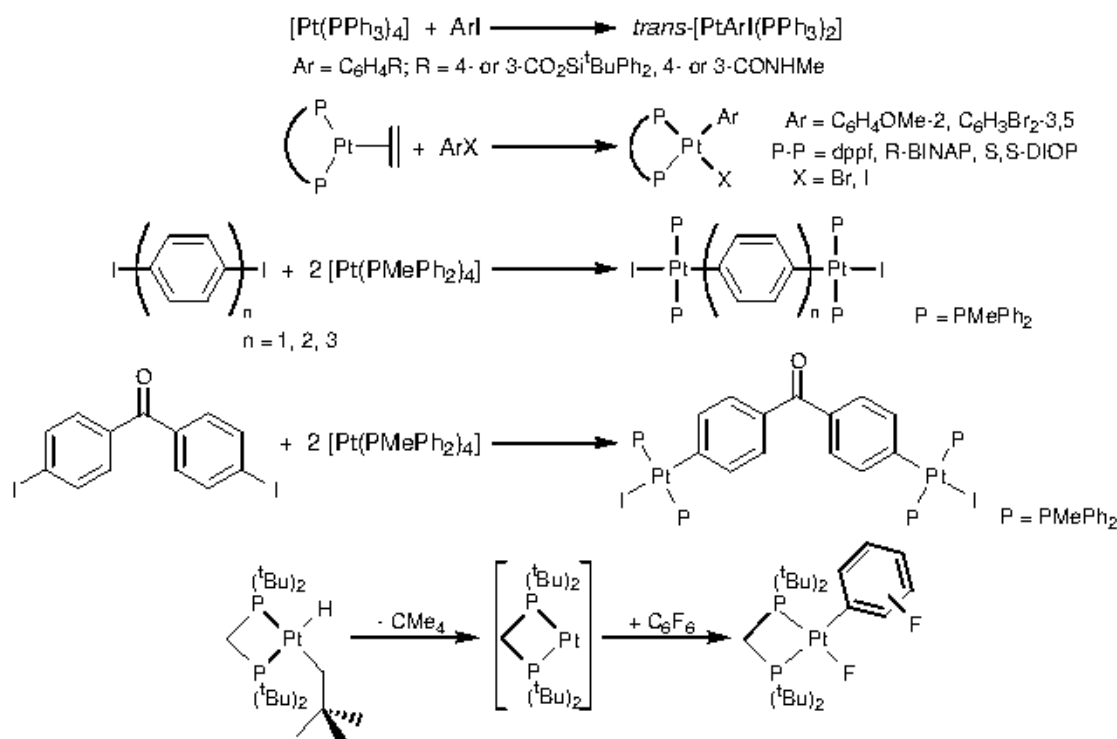
Scheme II. 16. C-H activation of benzene or arenes.



Scheme II. 17. C-H bond activation by heating arene in the presence of platinum(II) complexes.

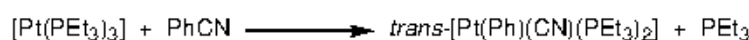
Oxidative addition reactions to platinum(0) complexes

Monoaryl platinum(II) complexes can be prepared by oxidative addition of an aryl halide to a platinum(0) precursor. Many examples of this kind of reaction have been described,^[3, 66, 144-153] and some of them are shown in Scheme II. 18.



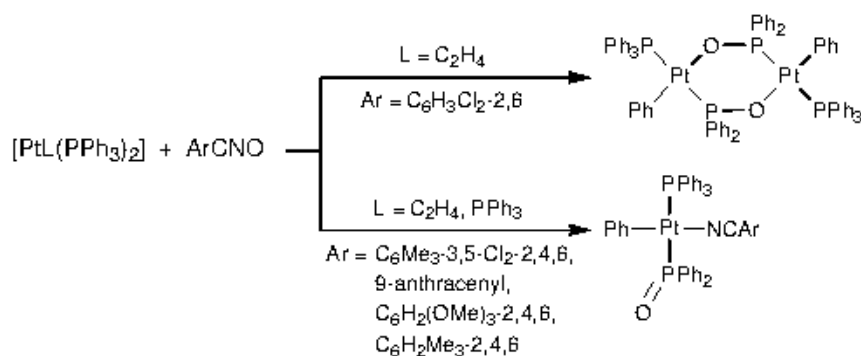
Scheme II. 18. Oxidative addition of aryl halides to platinum(0) complexes.

Various types of organic substrates undergo also oxidative addition in the presence of platinum(0) complexes. This includes benzonitrile, which reacts with [Pt(PEt₃)₃] to yield the corresponding monophenyl derivative (Scheme II. 19). However, no reaction occurs with the less nucleophilic [Pt(PPh₃)₃].^[3]



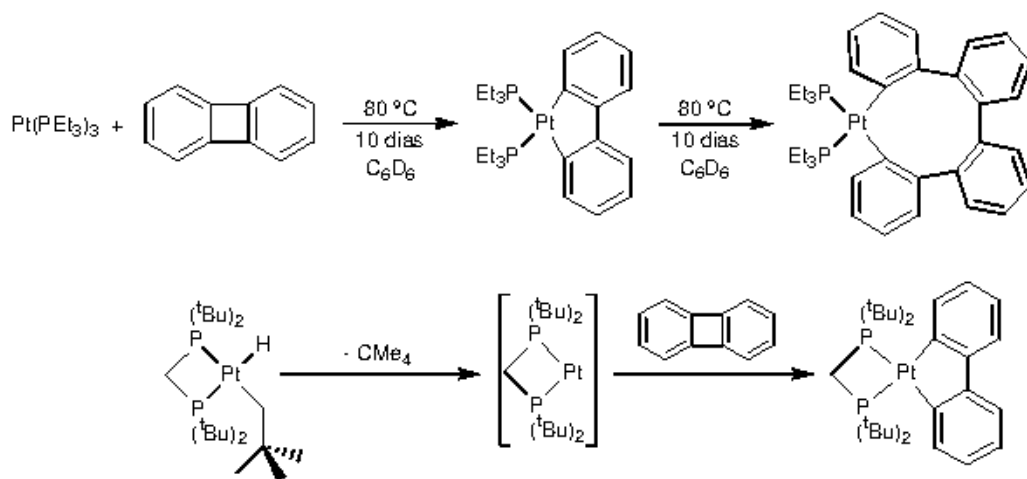
Scheme II. 19. Oxidative addition of benzonitrile to a platinum(0) complex.

Activation of P-Ph bonds can also occur as in the reactions of [Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂] or [Pt(PPh₃)₃] in the presence of a series of nitrile oxides as illustrated in Scheme II. 20.^[66]

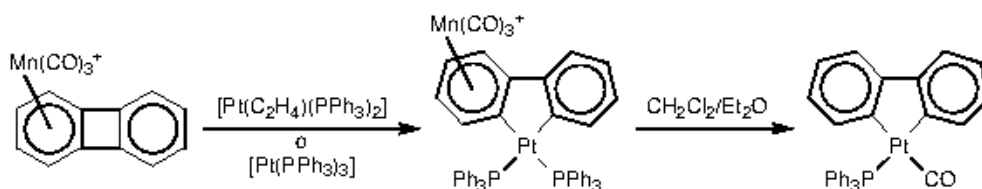


Scheme II. 20. C-P bond activation of the PPh_3 ligand.

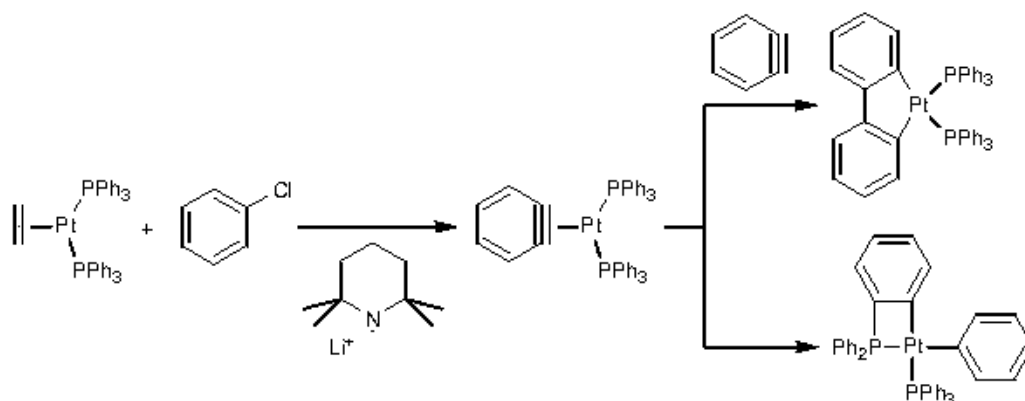
Oxidative addition of molecules containing strained C-C bonds such as biphenylene and benzyne to platinum(0) complexes have also afforded aryl platinum(II) complexes.^[154-159] In Schemes II. 21-II. 23, some examples of such reactions are illustrated.



Scheme II. 21. Examples of C-C bond activation of biphenylene.



Scheme II. 22. C-C bond activation of biphenylene helped by its coordination to $Mn(CO)_3^+$.



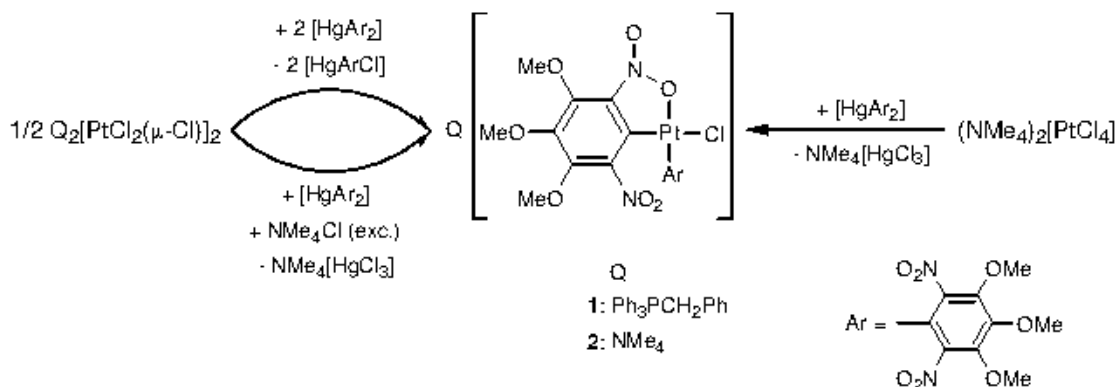
Scheme II. 23. Reaction of benzyne with a platinum(0) complex.

II.2. Results and discussion.

In this section, the synthesis of new *ortho*-dinitroaryl platinum(II) complexes will be described. Di- and monoaryl derivatives will be treated separately.

II.2.1. Diaryl complexes.

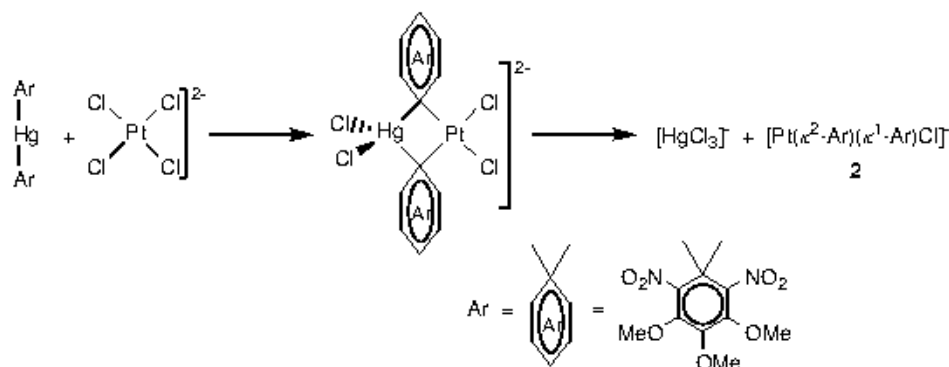
When a mixture of $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ [$\kappa^1\text{-Ar} = \text{C}_6(\text{NO}_2)_2\text{-2,6-(OMe)}_3\text{-}\kappa^1\text{-C}$] and $\text{Q}_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]$ (4:1) in acetone was heated in a Carius tube, a transmetalation reaction afforded the formation of *cis*- $\text{Q}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}]$ [$\kappa^2\text{-Ar} = \text{C}_6(\text{NO}_2)_2\text{-2,6-(OMe)}_3\text{-}\kappa^2\text{-C,O}$, $\text{Q} = \text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}$ (**1**), Me_4N (**2**)] (see Scheme II. 24). These complexes can be easily precipitated from the reaction mixture by addition of Et_2O . The byproduct $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}]$, remains soluble and can be isolated by addition of *n*-hexane. However, the synthesis of complex **2** can be improved by using the same reagents in 2:1 molar ratio in the presence of $(\text{Me}_4\text{N})\text{Cl}$. We have previously reported this transmetalation/symmetrization method for the synthesis of other aryl complexes.^[15, 21, 23, 30] Alternatively, since $(\text{Me}_4\text{N})\text{Cl}$ reacts with $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]$ to yield $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_4]$, it is reasonable to assume that in the above reaction $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_4]$ is the platinum species reacting with the mercurial. This complex can also be used to prepare **2** by reacting it with $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ in a 1:1 molar ratio without adding $(\text{Me}_4\text{N})\text{Cl}$.



Scheme II. 24. Synthesis of the complexes 1 and 2.

Other attempts to transmetallate the aryl group were unsuccessful. Thus, $[Hg(\kappa^1-Ar)_2]$ and $PtCl_2$ did not react in acetone solution at 150 °C in a Carius tube.

We have unsuccessfully tried to prepare platinum monoaryl complexes. Thus, when $[Hg(\kappa^1-Ar)_2]$ was reacted with $(Ph_3PCH_2Ph)_2[Pt_2Cl_6]$ in a 2:1 molar ratio, complex 1 was isolated, along with 50% of unreacted $(Ph_3PCH_2Ph)_2[Pt_2Cl_6]$. This result contrasts with that obtained in the reaction between $[Hg(\kappa^1-Ar)_2]$ and the palladium complexes $Q_2[Pd_2Cl_6]$, which yield $Q_2[Pd_2(\kappa^1-Ar)_2Cl_2(\mu-Cl)_2]$ ($Q = Ph_3PCH_2Ph, Me_4N$) even if an excess of the mercurial is used.^[5] The behavior of $[Hg(\kappa^1-Ar)_2]$ is like that of $[HgAr'_2]$ ($Ar' = C_6H_4NO_2-2$), which reacts with $K_2[PtCl_4]$ or $PtCl_2$ giving *cis*- $[Pt(\kappa^2-Ar')_2]$ even when using a 1:1 molar ratio of reagents.^[12] Probably, these transmetallation reactions from mercury to platinum involve the simultaneous transfer of both nitroaryl groups and the resulting $HgCl_2$ reacts with $[Hg(\kappa^1-Ar)_2]$ to give the isolated byproduct $[Hg(\kappa^1-Ar)Cl]$.^[9, 12] In Scheme II. 25 this process is illustrated for the reaction of $[Hg(\kappa^1-Ar)_2]$ with $[PtCl_4]^{2-}$. Although there are no data that support the proposed intermediate, some platinum complexes containing bridging aryl ligands have been reported.^[160-164] In any case, a two steps pathway can not be ruled out for such reactions.

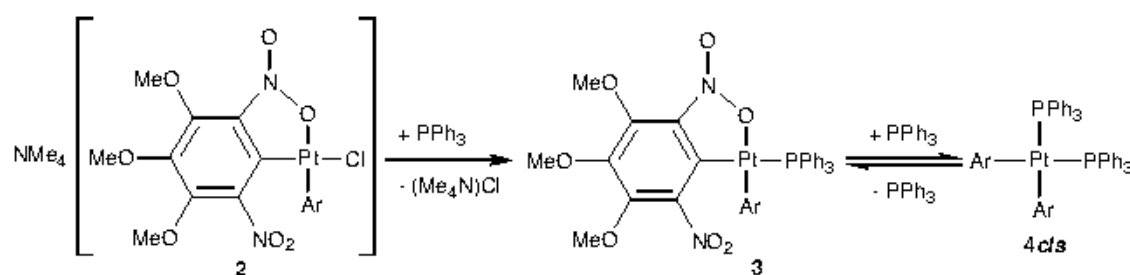


Scheme II. 25. Possible pathway for the reaction of $[Hg(\kappa^1-Ar)_2]$ with $[PtCl_4]^{2-}$: simultaneous transfer of both aryl groups.

Reactivity of $cis-(Me_4N)[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)Cl]$ (**2**)

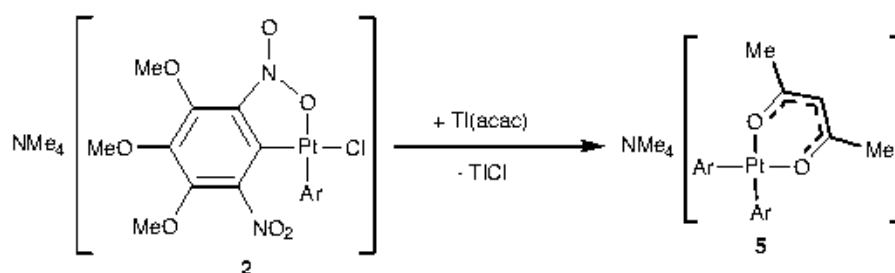
Reactions of **2** in the presence of reagents such as PPh_3 , $Tl(acac)$ and $AgClO_4$ have been performed.

2 reacts with PPh_3 (1:1) to yield $cis-[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)PPh_3]$ (**3**) while $cis-[Pt(\kappa^1-Ar)_2(PPh_3)_2]$ (**4cis**) could be isolated when a 1:4 molar ratio of the same reagents was used (Scheme II. 26). In solution, complex **4cis** is in equilibrium with **3**, and therefore an excess of phosphine is necessary in order to isolate pure **4cis**. Its behaviour in solution could be explained either by the high *trans* effect of the aryl ligand, which would make the Pt-P bond labile, the steric congestion of the ligands, and/or the stabilizing "chelate effect".



Scheme II. 26. Reactivity of **2** towards PPh_3 .

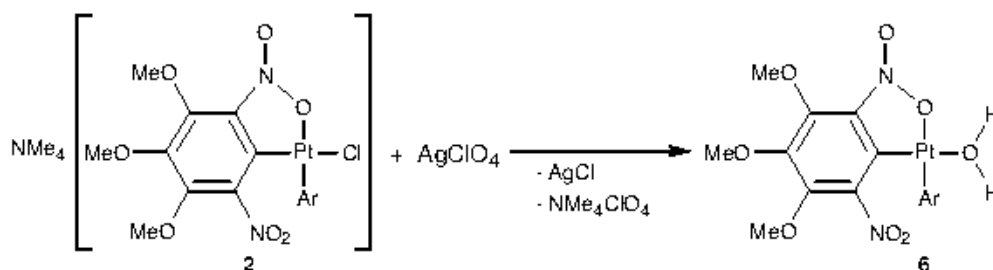
The reaction of equimolar amounts of **2** and $Tl(acac)$ gave $cis-[Pt(\kappa^1-Ar)_2(acac-\kappa^2-O,O)]$ (**5**) (Scheme II. 27).



Scheme II. 27. Reaction of **2** with $Tl(acac)$.

When complex **2** and an excess of finely grounded $AgClO_4$ were stirred at room temperature for 5 h in CH_2Cl_2 , a red solution was obtained after the removal of $AgCl$, $(Me_4N)ClO_4$, and the excess of $AgClO_4$. This solution can be used as a source of $cis-[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)(H_2O)]$ (**6**) (Scheme II. 28). This reaction is almost immediate in acetone, probably due to the greater solubility of $AgClO_4$ in acetone than in CH_2Cl_2 . At room temperature, **6** is stable in CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, acetone, Et_2O or toluene solutions from which it can not be isolated as an unsolvated species. Thus, addition of *n*-pentane to

Et₂O or CH₂Cl₂ solutions of **6** gave the solvated complexes *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(H₂O)]·Et₂O (**6**·Et₂O) or *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(H₂O)]·CH₂Cl₂ (**6**·CH₂Cl₂), respectively. Both complexes were characterized by X-ray diffraction studies, but **6**·CH₂Cl₂ could not be isolated analytically pure.



Scheme II. 28. Reaction of **2** with AgClO₄.

The thermogravimetric analysis of **6**·Et₂O shows Et₂O loss at 81 °C, and the low-temperature ¹H NMR of the resulting product shows signals corresponding to **6**, but it is not analytically pure. The molecule of water is removed at 117 °C (Figure II. 1), but all attempts to isolate analytically pure [Pt(κ^2 -Ar)₂] were unsuccessful. Thus, when a sample of **6**·Et₂O was heated at 117 °C for 1 h, a complex mixture of products was obtained.

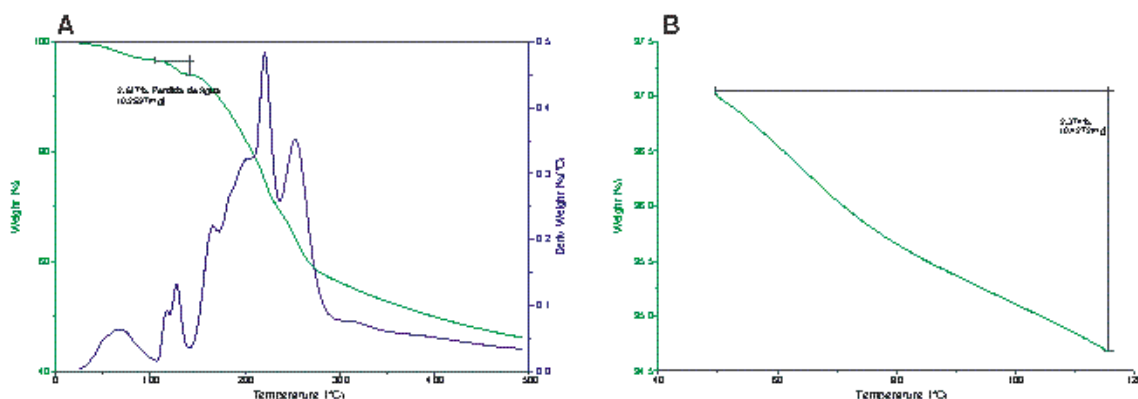


Figure II. 1. A) TGA-DTA of **6**·Et₂O, 5 °C/min. B) TGA of **6**·Et₂O, 1 °C/min.

Assuming a *cis* geometry for the hypothetical complex [Pt(κ^2 -Ar)₂], the same as the aqua complex **6**, in accordance with the X-ray crystal structure of *cis*-[Pd(κ^2 -Ar^o)₂] (Ar^o = *o*-nitrophenyl),^[9] the unsuccessful attempts to isolate it may be associated with the mutual steric hindrance between the noncoordinated nitro groups, as it is shown in the structure simulation (Figure II. 2). However, the κ^1 -coordination of one ligand in complexes **6**·Et₂O or **6**·CH₂Cl₂, releases an important steric hindrance around the PtAr₂ moiety, since the plane of the κ^1 -Ar ligand can be located perpendicular to the

coordination plane, as shown in the crystal structures of $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ or $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Figures V. 3 and V. 4).

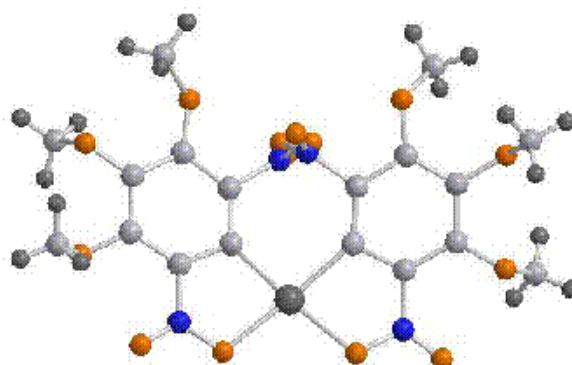
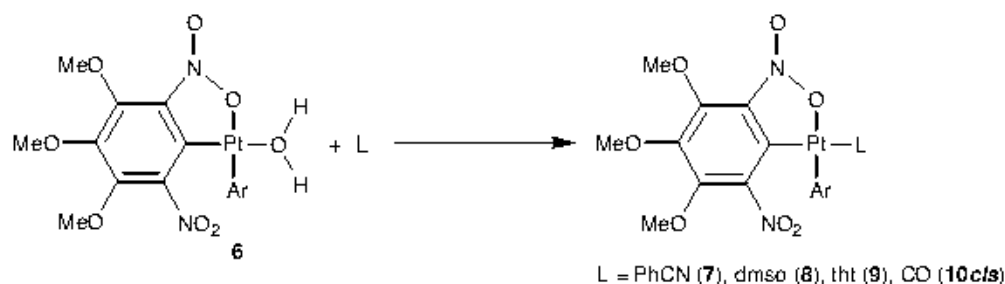


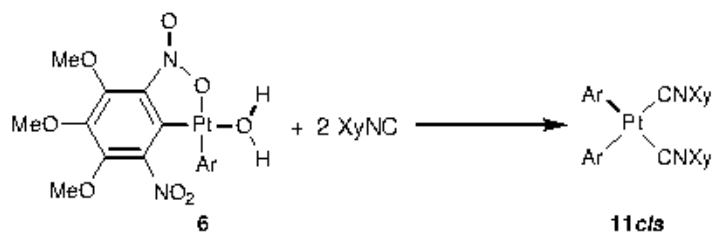
Figure II. 2. Structure simulation of the hypothetical complex $\text{cis}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})_2]$. Bond distances have been taken from the crystal structure of $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Reactivity of $\text{cis}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{H}_2\text{O})]$ (**6**)

In Et_2O or CH_2Cl_2 the reaction of $\text{cis}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{H}_2\text{O})]$ (**6**) with benzonitrile, dimethyl sulfoxide (dmsO) and tetrahydrothiophene (tht), in a 1:1 molar ratio, or with an excess of CO, afforded the complexes $\text{cis}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{L})]$ [L = PhCN (**7**), dmsO (**8**), tht (**9**) or CO (**10cis**)] (Scheme II. 29). The same products were isolated when an excess of these ligands was used. These species are air stable in the solid state and also in acetone, CH_2Cl_2 , or CHCl_3 solutions. However, the reaction of a CH_2Cl_2 solution of **6** in the presence of XyNC at room temperature yields $\text{cis}[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})_2(\text{CNXy})_2]$ (**11cis**, Scheme II. 30), irrespective of the reagents molar ratio (1:1, 2:1 or with larger excesses of XyNC).

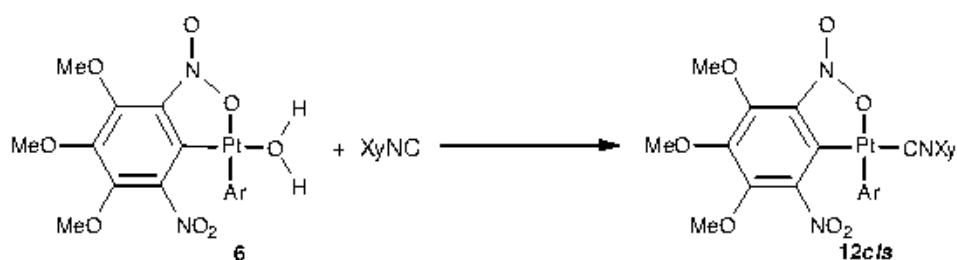


Scheme II. 29. Reactivity of **6** towards various neutral ligands.



Scheme II. 30. Reaction of **6** with XyNC.

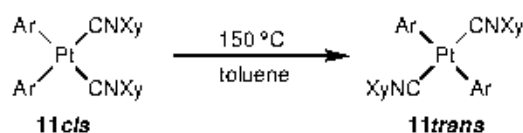
In order to obtain the monosubstituted XyNC product, slow addition of a CH_2Cl_2 solution of XyNC to another containing the equimolar amount of **6** in the same solvent is required. In any other conditions, mixtures of **6** and **11cis** were obtained.



Scheme II. 31. Synthesis of **12cis**.

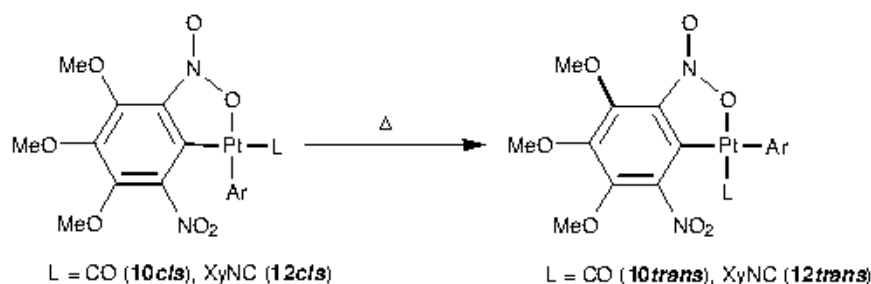
Isomerization reactions

When a toluene solution of **11cis** was heated at 150°C in a Carius tube, *cis-trans* isomerization was observed (Scheme II. 32).



Scheme II. 32. Isomerization of **11cis**.

If a toluene solution of *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{CO})]$ (**10cis**) is heated to reflux for one hour, an isomerization reaction takes place to yield *trans*- $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{CO})]$ (**10trans**). However, the best method to prepare the *trans* isomer is heating **10cis** in the solid state at 160°C (Scheme II. 33). Similarly, complex **12cis** is converted in its *trans* isomer (**12trans**) by heating the solid up to its melting point.



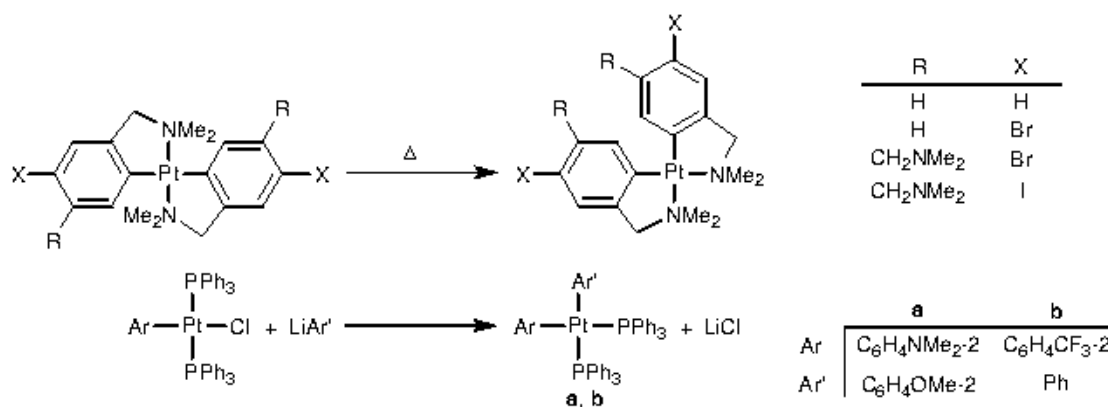
Scheme II. 33. Isomerization of **10cis** and **12cis** by heating the complex in the solid state.

However, after heating at 150 °C toluene solutions of *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(L)] [L = PPh₃ (**3**), PhCN (**7**), dmsO (**8**) or tht (**9**)] in a Carius tube, the starting *cis* complexes are recovered. Under the same conditions, toluene solutions of *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(H₂O)] (**6**) or *cis*-[Pt(κ^1 -Ar)₂(PPh₃)₂] (**4cis**), decompose to give complex mixtures. Complexes **3** and **7-9** do not undergo changes when they are heated up to their melting point, and **4cis** decomposes to yield a mixture of **3** and OPPh₃.

According to these results, only platinum(II) complexes containing at least three carbon-donor ligands undergo isomerization. All other complexes either do not change or decompose. The results obtained for the isomerization of the products **10cis**, **11cis** and **12cis** indicate that *cis* isomers are the kinetically favoured products while the *trans* species are thermodynamically more stable.

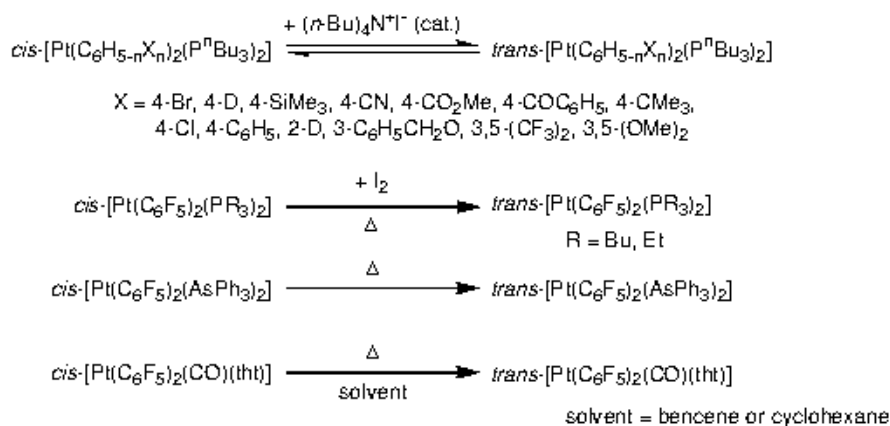
The *cis-trans* isomerization process of square-planar platinum(II) complexes of the type [PtX(R)(PR₃)₂] (X = halogen, R = phenyl or aryl) has been investigated extensively. In this type of complexes, the *trans* geometry is thermodynamically preferred.^[3, 66, 165-179] The *cis* isomers are generally inert to isomerization in aprotic solvents but rapidly undergo *cis* to *trans* isomerization in protic solvents,^[169-179] in the presence of traces of free phosphine,^[165, 166] or photochemically.^[167]

However, for diaryl complexes of the type [PtR₂L₂] (R = aryl), both *cis* to *trans* and *trans* to *cis* isomerization processes have been described. For example, van Koten and co-workers have reported the preparation of complexes of the type *cis*-[Pt(C,N-R)₂] (C,N-R = C₆H₄CH₂NMe₂-2, C₆H₃CH₂NMe₂-2-Br-4, C₆H₂(CH₂NMe₂)₂-2,5-Br-4, C₆H₂(CH₂NMe₂)₂-2,5-I-4, C₁₀H₆CH₂NMe₂-2) by heating the corresponding *trans* isomers, *trans*-[Pt(C,N-R)₂] (Scheme II. 34).^[116, 180] Moreover, the reaction of *trans*-[PtCl(C₆H₄NMe₂-2)(PPh₃)₂] with Li(C₆H₄OMe-2) or that of *trans*-[PtCl(C₆H₄CF₃-2)(PPh₃)₂] with PhLi, lead to the formation of complexes of the type *cis*-[Pt(R)(R')(PPh₃)₂] (R = C₆H₄NMe₂-2, R' = C₆H₄OMe-2 or R = C₆H₄CF₃-2, R' = Ph) where, apart from transmetalation, *trans* to *cis* isomerization takes place.^[70] (Scheme II. 34).



Scheme II. 34

Cis to trans isomerization in diaryl platinum(II) complexes has also been reported. Brune and co-workers prepared a wide variety of complexes of the type $trans\text{-[Pt(R)(R')(PR''')}_2]$ (R and R' = aryl, R'' = aryl or alkyl) by isomerization of the corresponding *cis* isomers, using $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{I}$ as a catalyst (Scheme II. 35).^[88, 89, 95] Similarly, $trans\text{-[Pt(C}_6\text{F}_5)_2(\text{PR}_3)_2]$ (R = Bu, Et), $trans\text{-[Pt(C}_6\text{F}_5)_2(\text{AsPh}_3)_2]$ and $trans\text{-[Pt(C}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})(\text{thf})]$ have been prepared by isomerization from the *cis* homologous catalyzed by iodine,^[166, 181] or by heating in the solid state^[181] or in solutions^[182] (Scheme II. 35).


 Scheme II. 35. *cis-trans* isomerizations of diaryl platinum(II) complexes.

Furthermore, the geometry of complexes $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$ (R = aryl) depends on the steric hindrance of the ligands.^[71, 73, 94, 95, 183] Thus, recently Klein and co-workers have observed that transmetallation of two aryl groups to $[\text{PtCl}_2(\text{dmsO})_2]$ from $[\text{SnMe}_3(\text{aryl})]$, leads to *cis* or *trans* diaryl platinum(II) derivatives, depending on the steric hindrance of the aryl ligand. Thus, when it is Ph, C₆H₄Me-2, C₆H₄Me-3 or C₆H₄Me-4, the *cis* isomers are obtained while for C₆(Me)₆-2,3,4,5,6, C₆H₂(Me)₃-2,4,6 or C₆H₃(Me)₂-2,6, the *trans* isomers are formed.^[183] As *cis to trans* isomerization occurs by heating both our

complexes and bispentafluorophenyl derivatives, so it could be concluded that the presence of *ortho* substituted aryl groups may be involved in the isomerization process since it would reduce the steric congestion.

DFT calculations reveal that *cis* or *trans* preferences in $[\text{PtX}_2(\text{PR}_3)_2]$ (X = halogen, Me) species are due to a combination of electrostatics, π -backbonding, antisymbiosis, and solvation effects.^[184] It was concluded that for most $[\text{PtX}_2(\text{PR}_3)_2]$ compounds, the *trans*-isomer is more stable in the gas phase, mainly due to the more favourable electrostatic interactions between X (partial negative charge) and L (partial positive charge) groups. In solution, the large dipole moment in the *cis* isomer facilitates its solvation thus explaining why the *cis-trans* ratio is often associated to solvent effects. However, steric effects are found to be minor, whereas the greater π -backbonding in the *cis* isomers favours the *cis* geometry. Finally, the antisymbiotic effect* is critical. It makes *cis*- $[\text{PtMe}_2(\text{PR}_3)_2]$ more stable than its *trans* isomer, even in the gas phase where electrostatic interactions would favour the *trans* isomer.

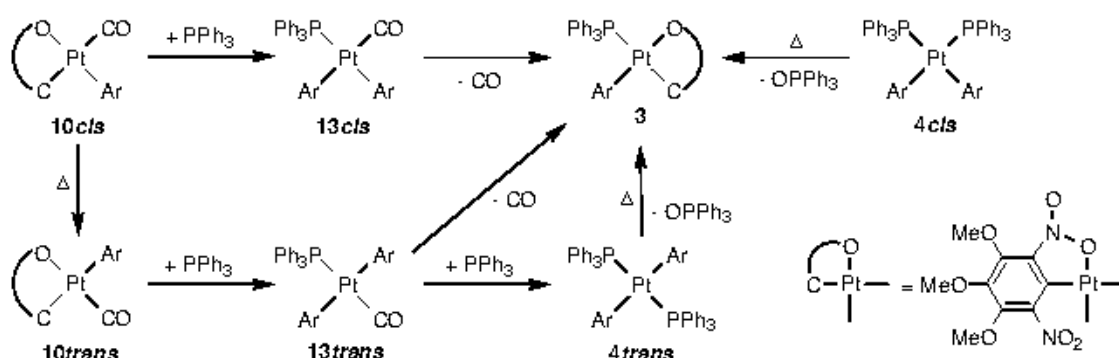
In our complexes, *cis* to *trans* thermal isomerization occurs for *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{L}]$ and *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})_2\text{L}_2]$ when L are the carbon donor ligands CO or XyCN, and not for those being N-, P-, S-, or O-donor. These results could point out that the stability of these complexes also depends mainly on electronic factors and only when the *trans* influences of the ligands are similar, *i.e.* at least three of the four ligands in the complex are carbon donor, steric factors determine the geometry of the complex.

In view of our and others' results, we believe that complexes *cis*- $[\text{Pt}(\text{aryl})_2\text{L}_2]$ are more stable than the *trans* isomers when L ligands are N-, O-, or S-donor ligands, unless the aryl or L ligands being highly voluminous. This is due to the fact that *trans* influence of aryl ligands is much higher than that of the N-, O- or S-donor ligands. However, if interligand repulsions are important, complexes *trans*- $[\text{Pt}(\text{aryl})_2\text{L}_2]$ (L = C- or P-donor) can be more stable than the *cis* isomers, since the difference between *trans* influence of aryl ligands and C- or P-donor ligands is lower. Therefore, complexes *cis*- $[\text{Pt}(\text{aryl})_2\text{L}_2]$ containing C- (CO, isocyanides, etc.) or P-donor ligands could isomerize to their *trans* isomers by heating if the ligands are sufficiently bulky and the temperature required for such isomerization is below their decomposition temperatures.

* Class b metal ions behave in an antisymbiotic manner, that is, when soft bases are attached to a soft Lewis acid this lowers the affinity for another entering soft base. Since ligands of large *trans* influence are invariably soft bases, the antisymbiotic effect assumes that two soft ligands in mutual *trans* position will have a destabilizing effect on each other, when attached to class b metal atoms.^[185]

Reactivity of cis and trans-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(CO)] (10cis and 10trans)

Addition of PPh₃ to CH₂Cl₂ solutions of **10cis** or **10trans** result in the displacement of the chelated nitro group to yield *cis* (**13cis**) or *trans*-[Pt(κ^1 -Ar)₂(CO)(PPh₃)] (**13trans**) respectively (Scheme II. 36). Complexes **13** are stable in the solid state at room temperature, but decompose giving **3** upon CO loss when heated up to their melting point or when dissolved. If the CO loss from **13trans** is monitored by ¹H and ³¹P{¹H} NMR spectroscopy, the complex *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)PPh₃] is not detected and direct formation of the *cis* isomer (**3**) is observed. This isomerization could be related to steric factors since in *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)PPh₃] there would be a large steric hindrance between Ph groups of PPh₃ and the non-coordinated nitro group of the κ^2 -Ar ligand (Figure II. 3).



Scheme II. 36. Reactivity of complexes **10** towards PPh₃.

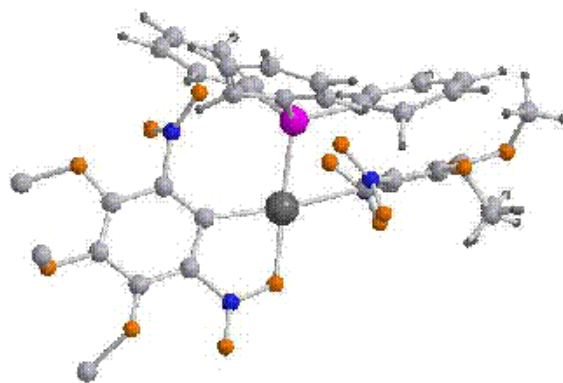
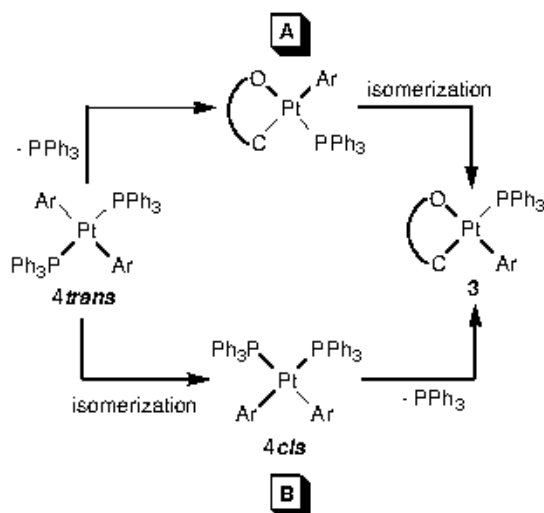


Figure II. 3. Structure simulation of the hypothetical complex *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)(PPh₃)].

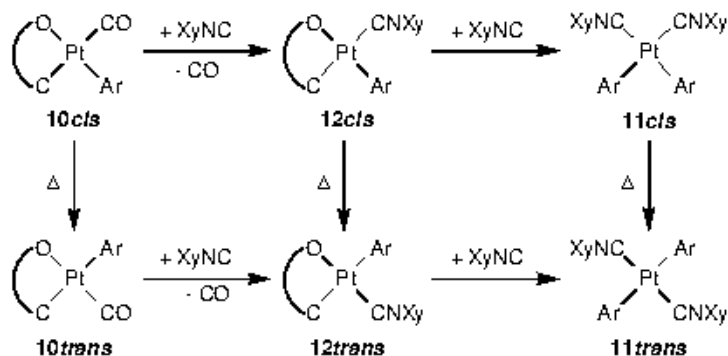
When PPh₃ is added to a CH₂Cl₂ solution of **13trans** under N₂ atmosphere, complex **4trans** (Scheme II. 36) is obtained, and is stable at room temperature both in the solid state and in solution, unlike its corresponding *cis* isomer (**4cis**) that undergoes PPh₃ dissociation in solution (Scheme II. 26). However, when **4trans** melts, a mixture

of **3** and OPPh_3 is obtained, as observed for the *cis* isomer (**4cis**). In Scheme II. 37, two possible pathways are suggested (A and B). In both of them, free PPh_3 would be oxidized to OPPh_3 by atmospheric oxygen. Pathway A seems more likely since examples of *cis* to *trans*- $[\text{Pt}(\text{aryl})_2(\text{PR}_3)_2]$ thermal isomerization are known, which could point out that in complexes of this type, *trans* isomers are the thermally stable ones, in spite of electronic factors being unfavourable.



Scheme II. 37. Possible decomposition pathways of **4trans** by heating.

Slow addition of a solution of XyNC to another of **10cis**, both in CH_2Cl_2 , in 1:1 molar ratio, leads to a mixture of **11cis**, **12cis**, and the starting complex (Scheme II. 38). Complex **10trans** shows the same behaviour, yielding a mixture of **11trans**, **12trans** and unreacted starting material. Complexes **12cis** and **12trans** can be isolated from the mixtures in moderate yields (50-52%). When **10cis** or **10trans** react with XyNC in a 1:2 molar ratio, complexes **11cis** and **11trans** are obtained, respectively (Scheme II. 38).



Scheme II. 38. Reactivity of complexes **10** towards XyNC .

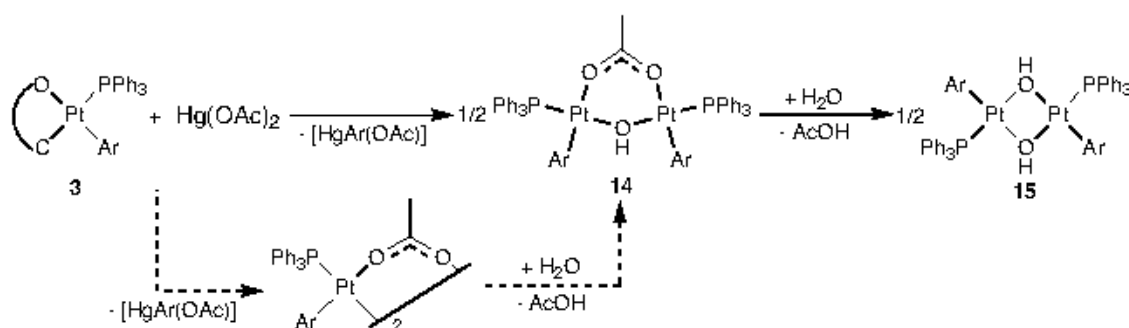
It should be noted that in the reactions of **10cis** and **10trans** with XyNC, complexes containing both isocyanide and CO ligands, corresponding to **13cis** and **13trans**, are not obtained. Furthermore, replacement of the CO ligand by XyNC do not lead to changes in the product geometry (**12trans**) (Scheme II. 38). This could be explained by the less steric demand of the isocyanide ligand compared to that of the phosphine ligand.

II.2.2. Monoaryl complexes.

As it was mentioned in the previous section, monoaryl complexes could not be obtained by transmetalation from organomercury to platinum(II) complexes. However, this has been possible using diaryl platinum complexes as transmetallating agents, towards mercury(II) salts. Alternatively, monoaryl complexes have also been obtained by protonolysis of diaryl derivatives.

Transmetalation of the diaryl platinum(II) complexes to mercury(II) salts

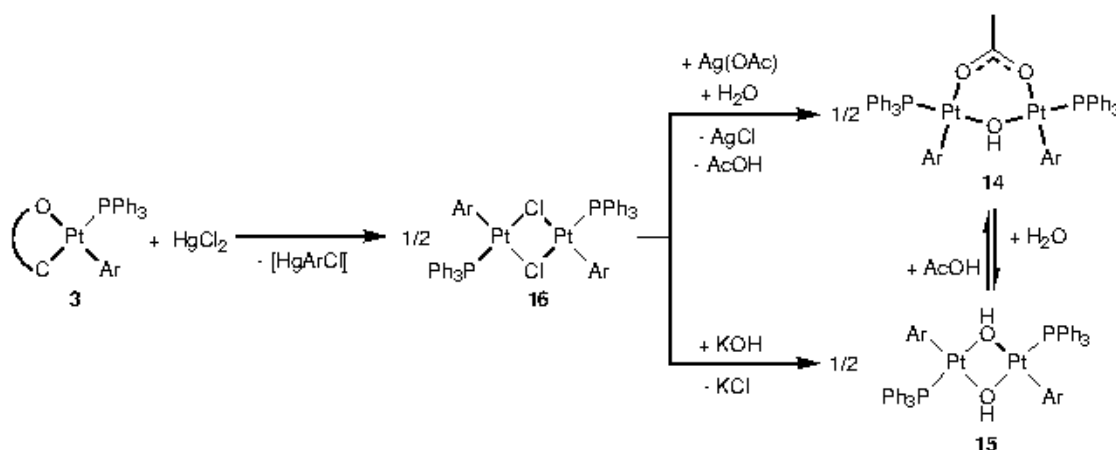
Reaction of *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)PPh₃] (**3**) with Hg(OAc)₂ in CH₂Cl₂ yields a mixture of [HgAr(OAc)], and the dinuclear platinum(II) complexes *cis*-[Pt(κ^1 -Ar)(PPh₃)₂]₂(μ -OH)(μ -OAc) (**14**) and *trans*-[Pt(κ^1 -Ar)PPh₃(μ -OH)]₂ (**15**) (Scheme II. 39). The formation of hydroxy species was attributed to the presence of moisture in the solvent. **14** is slowly hydrolysed to yield **15**.



Scheme II. 39. Reactivity of **3** towards Hg(OAc)₂.

The mixture of products **14**, **15** and HgAr(OAc) could not be separated. However, reaction of *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)PPh₃] (**3**) with HgCl₂ give a mixture of [Hg(κ^1 -Ar)Cl] and *trans*-[Pt(κ^1 -Ar)PPh₃(μ -Cl)]₂ (**16**) (Scheme II. 40), which was easily separated because of their very different solubilities. Treatment of **16** with Ag(OAc) or KOH leads to the formation of **14** and **15**, respectively. Reaction of **16** with (Bu₄N)OH

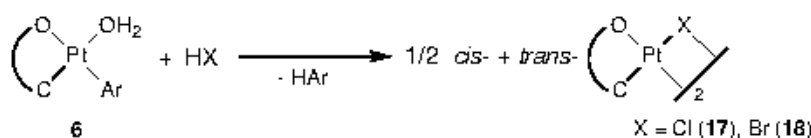
however, gives a mixture of unidentified products. Thus, it can be concluded that the driving force of the preparation reaction of **15** is the precipitation of KCl. To obtain pure **14**, it is necessary to crystallize it in the presence of AcOH, in order to avoid the formation of **15**. If a large excess of AcOH is added to **14**, a complex mixture of unidentified products results. By this method, the synthesis of $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-OAc})]_2$ has not been possible.



Scheme II. 40. Reaction of **3** with HgCl_2 and preparation of **14** and **15** from **16**.

Protonolysis reactions

Addition of hydrochloric acid to a CH_2Cl_2 solution of $\text{cis}-[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{H}_2\text{O})]$ (**6**) in 1:1 molar ratio yields ArH and $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**17**), which was found to be a 1:1 mixture of the *cis* and *trans* isomers (Scheme II. 41). **17** is isolated in low yield (23%). If MeCOCl is used to generate hydrochloric acid in the presence of the atmospheric moisture, the reaction yield increases (70%). Similarly, when MeCOBr is added to a CH_2Cl_2 solution of $\text{cis}-[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{H}_2\text{O})]$ (**6**) in 1:1 molar ratio in the presence of atmospheric moisture, complex $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-Br})]_2$ (**18**) is obtained as a 1:1 mixture of the *cis* and *trans* isomers.



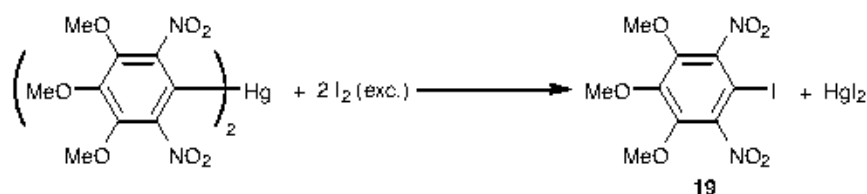
Scheme II. 41. Reactivity of **6** towards acids: synthesis of monoaryl derivatives.

Complexes **17** and **18** are slightly soluble in CH_2Cl_2 and moderately soluble in acetone. At room temperature, they are stable in the solid state and in CHCl_3 and

CH₂Cl₂ solutions but in acetone they slowly decompose to yield a complex mixture of unidentified products.

Attempts to prepare monoaryl derivatives

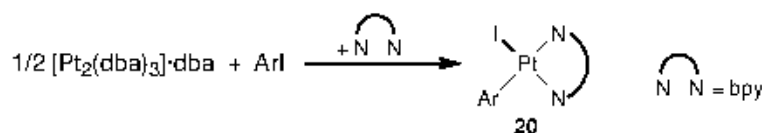
Attempts to prepare monoaryl complexes by oxidative addition of IC₆(NO₂)₂-2,6-(OMe)₃-3,4,5 (**19**) to [Pt₂(dba)₃]-dba were carried out. Thus, **19** was prepared refluxing a DMF solution of [Hg(κ^1 -Ar)₂] and I₂, in a 87% yield.^[186] (Scheme II. 42)



Scheme II. 42. Synthesis of the aryl iodine derivative (**19**).

The reaction of **19** with [Pt₂(dba)₃]-dba was first attempted in the absence of any auxiliary ligand, in order to obtain the iodine complex similar to **17** and **18**. No reaction occurred at room temperature in toluene under nitrogen while decomposition was observed upon refluxing.

To avoid decomposition, bpy was added to the reaction mixture. At room temperature, [Pt(κ^1 -Ar)I(bpy)] (**20**) was obtained although it was isolated in low yield (~ 10%) (Scheme II. 43). Considering both the yield and the limitations imposed by the need of an auxiliary ligand, this route to monoaryl derivatives was ruled out.



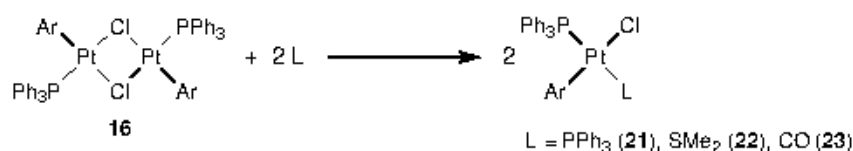
Scheme II. 43. Oxidative addition of **19** to [Pt₂(dba)₃]-dba in the presence of nitrogen donor ligands.

Reactivity of the monoaryl derivatives

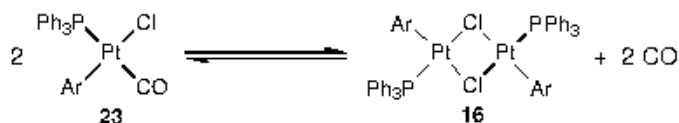
trans-[Pt(κ^1 -Ar)PPh₃(μ -Cl)]₂ (**16**) and [Pt(κ^2 -Ar)(μ -X)]₂ [X = Cl (**17**), Br (**18**)] complexes have been used as starting materials in the synthesis of new monoaryl complexes.

Reactivity of 16. The reactions of CH₂Cl₂ solutions of **16** with PPh₃ or SMe₂ in 1:2 molar ratio or with an excess of CO, yield complexes of the type [Pt(κ^1 -

Ar)Cl(PPh₃)L] [L = PPh₃ (**21**), SMe₂ (**22**) and CO (**23**)], where the aryl ligand is *trans* to chloro (Scheme II. 44). These complexes are stable in the solid state and in CDCl₃ solution. However, in the absence of a CO, CDCl₃ solutions of **23** loses CO to yield the starting complex (Scheme II. 45). This could be due to the high *trans* effect of the phosphine ligand. In the reaction of **16** with PPh₃, the *trans* isomer (**21**) is obtained. According to previous studies performed on complexes of the type [PtXR(PR'₃)₂] (R = aryl, X = halogen, R' = aryl or alkyl), the *trans* isomer is the most stable one.^[3, 66, 165-175, 177]

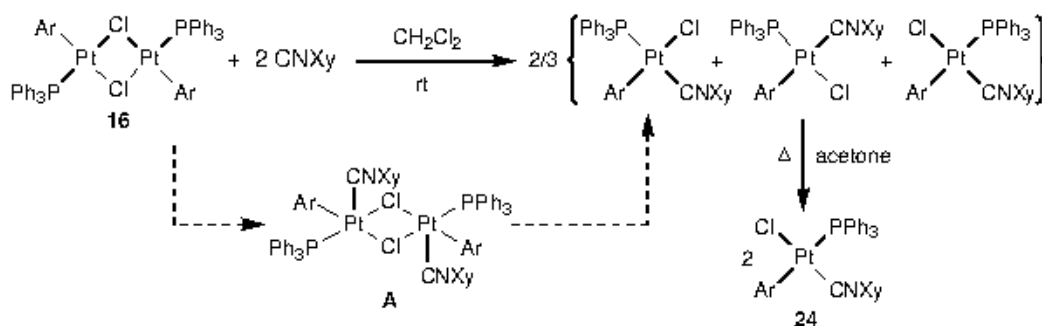


Scheme II. 44. Reactivity of **16** towards some neutral ligands.



Scheme II. 45. Equilibrium between **23** and **16** in solution.

When **16** reacts with XyNC in 1:2 or 1:8 molar ratio, at room temperature, a mixture of three isomers of [Pt(η^1 -Ar)Cl(CNXy)(PPh₃)] is obtained (Scheme II. 46). Their ratio depends on the reaction time. When the reaction is monitored by ¹H and ³¹P NMR spectroscopy, a new species¹ is detected prior to the appearance of the resonances corresponding to the the three species previously mentioned. A possible structure for this intermediate (**A**) is shown in Scheme II. 46.

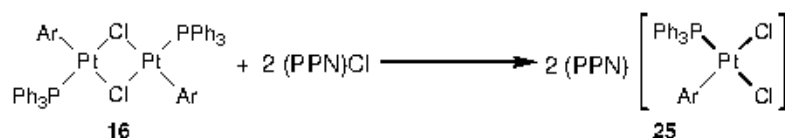


Scheme II. 46. Reactivity of **16** towards XyNC.

¹ ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 3.78 (s, 3 H, OMe), 3.74 (s, 6 H, OMe), 2.35 (s, 6 H, Me); ³¹P NMR (121.5 MHz, CDCl₃, δ): 14.6 (s, PPh₃, ¹J_{RP} = 3145 Hz).

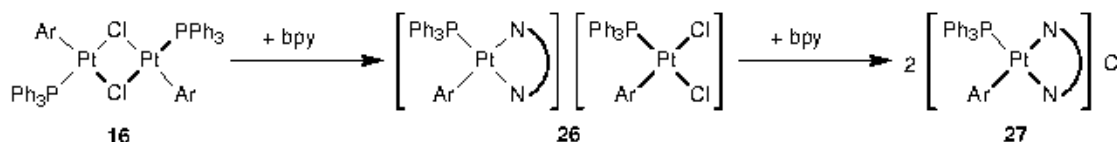
When an acetone solution of **16** and XyNC (1:2) is refluxed, only SP-4-3-[Pt(κ^1 -Ar)Cl(CNXy)(PPh₃)] (**24**) is obtained, i.e, the isomer bearing the aryl ligand *trans* to phosphine, indicating that **24** is the thermodynamically favoured isomer.

When bis(triphenylphosphorane-diyl)ammonium chloride [(PPN)Cl] is added to a CH₂Cl₂ solution of **16**, *cis*-(PPN)[Pt(κ^1 -Ar)Cl₂(PPh₃)] complex (**25**) is obtained (Scheme II. 47).



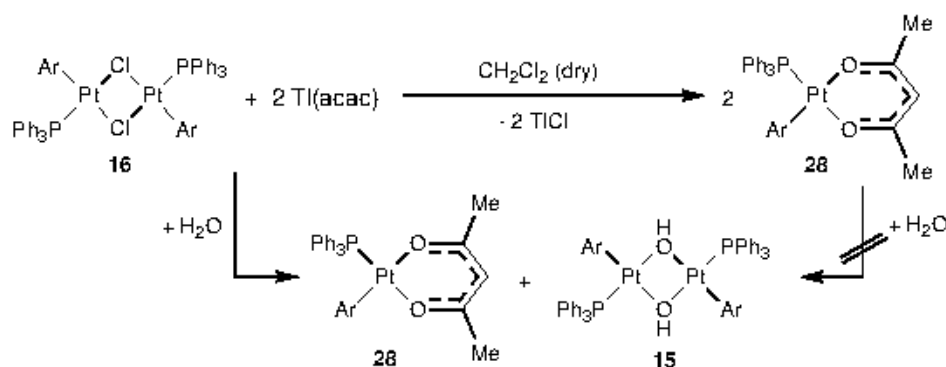
Scheme II. 47. Reaction of **16** with (PPN)Cl.

The reaction of **16** with bpy yields two ionic complexes depending on the molar ratio of the reagents (Scheme II. 48). When a 1:1 molar ratio is used, [Pt(κ^1 -Ar)(bpy)(PPh₃)] [Pt(κ^1 -Ar)Cl₂(PPh₃)] (**26**) is obtained while using a 1:2 ratio or bpy in excess, a mixture of **26** and [Pt(κ^1 -Ar)(bpy)(PPh₃)]Cl (**27**) is first obtained, which slowly evolves to yield **27** alone.



Scheme II. 48. Reactivity of **16** towards bpy.

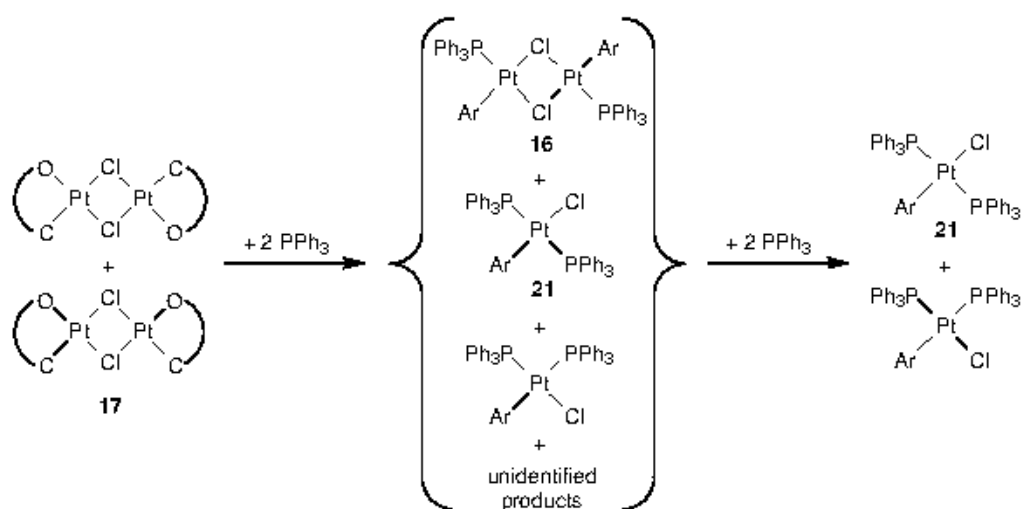
When **16** is placed in the presence of Tl(acac) in dry CH₂Cl₂ under N₂ atmosphere, [Pt(κ^1 -Ar)(acac)(PPh₃)] (**28**) is obtained (Scheme II. 49). If the reaction is completed in the presence of moisture, a mixture of **28** and **15** is isolated. As **28** is stable in the presence of water, the formation of **15** by hydrolysis of **28** can be ruled out.



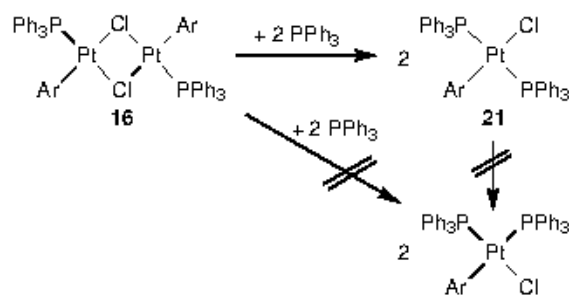
Scheme II. 49. Reactivity of **16** towards Tl(acac).

Complex **16** does not react either with the alkenes ethylene, dimethyl maleate and dimethyl fumarate, or with dimethyl acetylenedicarboxylate.

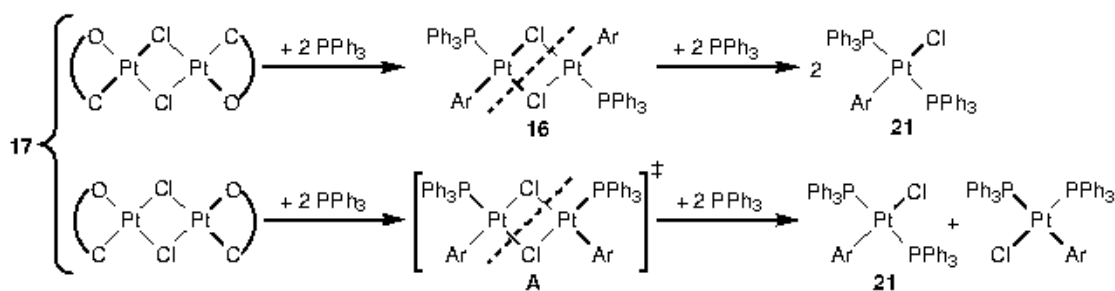
Reactivity of 17 and 18. Addition of PPh_3 to a CDCl_3 suspension of **17** (2:1) yielded a mixture of **16**, **21**, $\text{cis-}[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ and other unidentified products (Scheme II. 50). If the molar ratio is 4:1, complexes **21** and $\text{cis-}[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ are obtained in 5:1 molar ratio. As the reaction of **16** in the presence of PPh_3 (1:1 or in excess) only yields **21** (Scheme II. 44), the formation of $\text{cis-}[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ from **16** or **21** can be ruled out (Scheme II. 51). A proposed mechanism for this reaction is shown in Scheme II. 52.



Scheme II. 50. Reactivity of **17** towards PPh_3 .

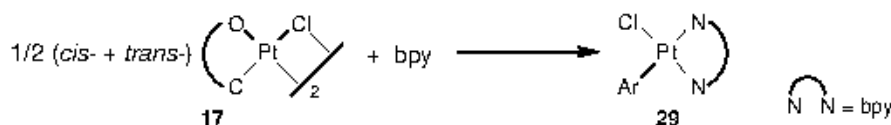


Scheme II. 51



Scheme II. 52. Possible pathway for the reaction 17 in the presence of PPh_3 .

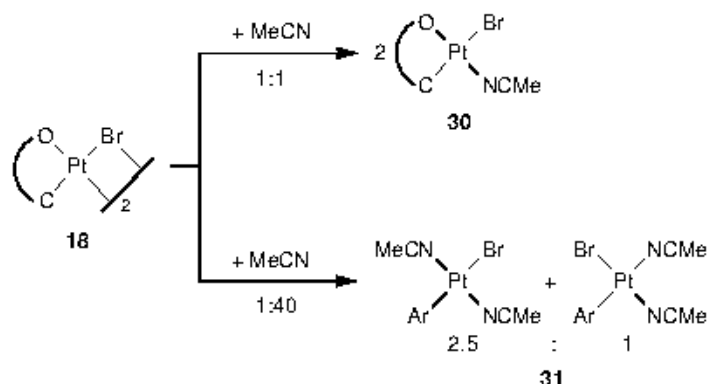
When bpy is added to 17, complex $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{bpy})]$ (**29**) is obtained in 93% yield (Scheme II. 53). As it was previously described, the homologous iodo derivative of **29** was obtained by oxidative addition of ArI to $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{dba}$ in the presence of bpy in a poor yield (10%) (see Scheme II. 43).



Scheme II. 53. Reaction of 17 with bpy .

The reactivity of **18** towards reagents such as MeCN , dmsO , CO , isocyanide, olefins and alkyne has been investigated.

18 reacts with MeCN in a 1:2 molar ratio to yield $[\text{PtBr}(\kappa^2\text{-Ar})(\text{NCMe})]$ (**30**), with the aryl ligand *trans* to bromo (Scheme II. 54). If a large excess of MeCN is used, a mixture of the *cis* and *trans* isomers of $[\text{PtBr}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{NCMe})_2]$ (**31**) is obtained (1:2.5).



Scheme II. 54. Reactivity of **18** towards MeCN .

The reaction of **18** with an excess of MeCN was shown by ^1H NMR to produce first *cis*- $[\text{Pt}(\text{Br})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{NCMe})_2]$ which isomerizes to its *trans* isomer with time. In the equilibrium, these two species are in a 2.5:1 *trans:cis* molar ratio at 25°C (Figure II. 4). The *cis* to *trans* isomerization in an excess of MeCN could occur through the

mechanism illustrated in Scheme II. 55.^[187] When **31** is dissolved in CDCl₃, a mixture of **30**, **31** and MeCN in an approximate molar ratio of 1.9:2.5:1 (**30**:**31***trans*:**31***cis*) is obtained (see Chapter V, Figure V. 51, Scheme V. 8).

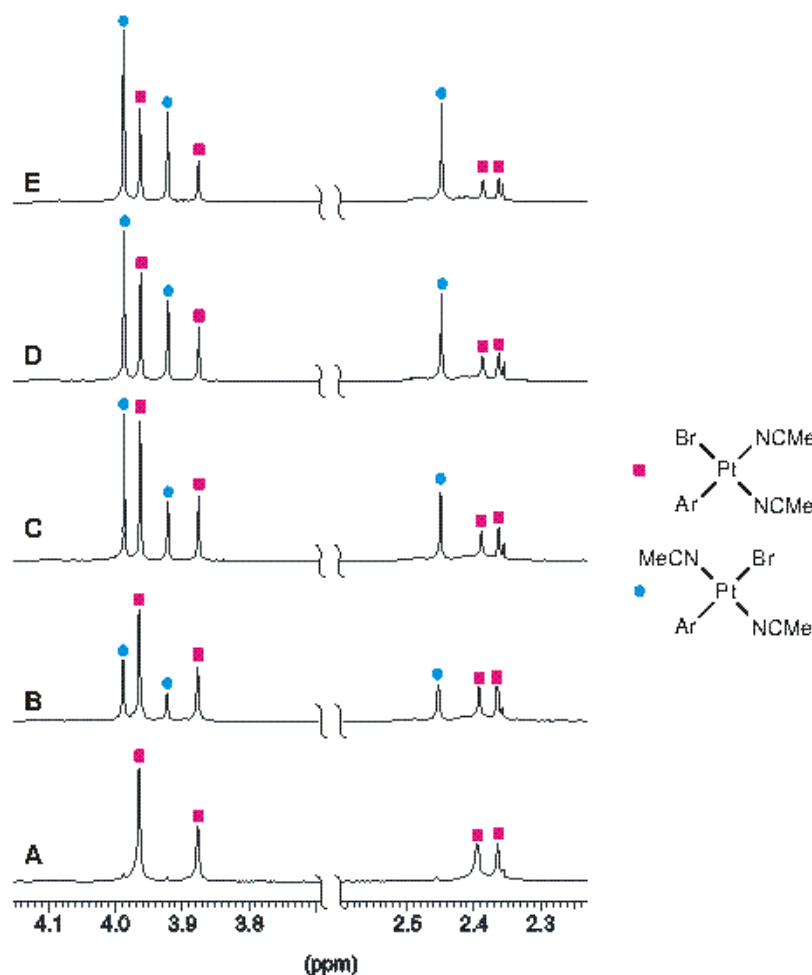
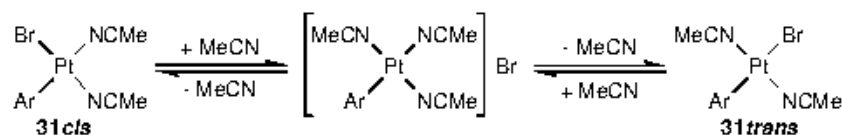


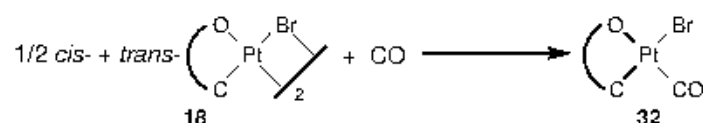
Figure II. 4. ¹H NMR spectra (200 MHz) of the reaction of **18** with 40 fold excess of MeCN in CDCl₃. A) t = 5 min. B) t = 2 h. C) t = 4 h. D) t = 6 h. E) t = 10 h.



Scheme II. 55. Possible *cis* to *trans* isomerization pathway of **31** in the presence of MeCN.

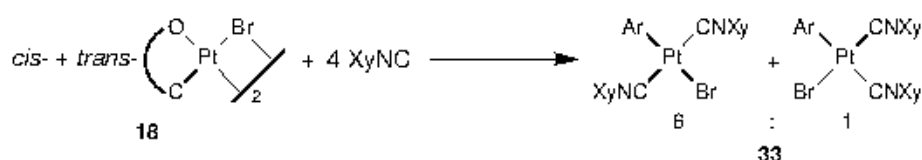
The reaction of **18** with CO gives only one of the possible isomers of the complex [PtBr(κ^2 -Ar)(CO)] (**32**) (Scheme II. 56). The geometry of **32** could not be elucidated unambiguously but it seems likely that the aryl ligand is *trans* to bromo, like in the case of the analogous complex **30**. At room temperature, **32** is stable in both the solid state and solution, unlike complex **23** that undergoes CO loss in solution (Scheme

II. 45). This effect could be due to the higher *trans* effect of the PPh₃ ligand that makes the CO ligand more labile. Furthermore, according to IR data, the Pt-CO bond is stronger in **32** than in **23**, since in the latter both PPh₃ and CO ligands compete for the π -back donation from the platinum centre (see Chapter V, Table V. 38).

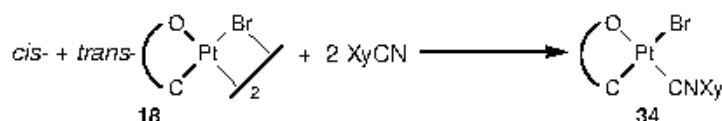


Scheme II. 56. Reaction of **18** in the presence of CO.

Treatment of **18** with XyNC, in both 1:4 or 1:8 molar ratio, at room temperature, yields a mixture of the *cis* and *trans* isomers of [PtBr(κ^1 -Ar)(CNXy)₂] (**33**) (Scheme II. 57), in 1:6 molar ratio. When the reagents are used in 1:2 molar ratio, a mixture is obtained in which **33** is identified as the major product, together with other unidentified products. This mixture evolves to yield only one isomer of **34**, which results from the displacement of a XyNC molecule by the oxygen atom of a nitro group (Scheme II. 58).

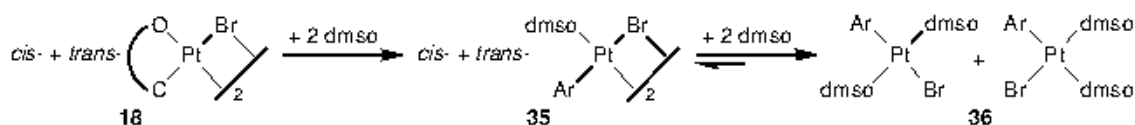


Scheme II. 57. Reaction of **18** with XyNC in 1:4 molar ratio.



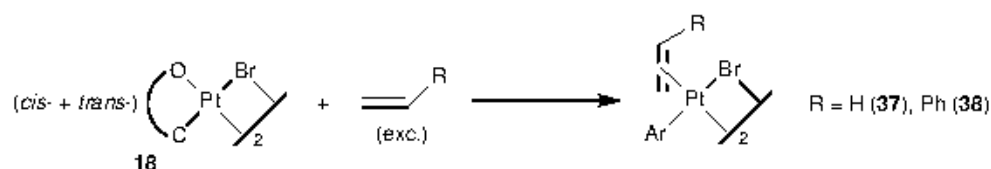
Scheme II. 58. Reaction of **18** with XyNC in 1:2 molar ratio.

When dmsO is added to a CH₂Cl₂ suspension of **18** in 1:2 molar ratio, the dimer [Pt(κ^1 -Ar)(dmsO)(μ -Br)]₂ (**35**) is obtained (Scheme II. 59), as a mixture of its geometry isomers in 1:6 ratio. When a 1:4 molar ratio is used, coordination of a second dmsO ligand occurs by cleavage of the bromo bridges to yield [PtBr(κ^1 -Ar)(dmsO)₂] (**36**), also as a mixture of *cis* and *trans* isomers (1:6), together with small quantities of **35** and free dmsO. If the dmsO ratio is increased (1:5), only **36** is detected in solution, which keeps the same isomers ratio.



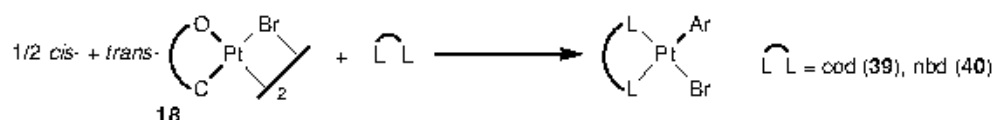
Scheme II. 59. Reactivity of **18** towards dmsO.

Treatment of **18** with an excess of ethylene or styrene also yields dimers of the type $[\text{Pt}(\mu\text{-Br})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{olefin})]_2$ [olefin = ethylene (**37**), styrene (**38**)] (Scheme II. 60). Unlike with dmsO, the use of an excess of olefin does not lead to the cleavage of the bromo bridges. **37** was found to exist in solution as a mixture of both possible geometry isomers in a 1:4 ratio. In CDCl_3 solutions of **38**, four species are detected one of them being the major species. Since the elemental analysis of the mixture corresponds to the suggested formulation, it was concluded that these species correspond to four isomers of the product [see Chapter V, section V.2, *Platinum(II) complexes*]. The crystal structures determined by X-ray diffraction of single-crystals obtained from mixtures of **37** or **38**, correspond in both cases to the *trans* isomer of $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{olefin})(\mu\text{-Br})]_2$.



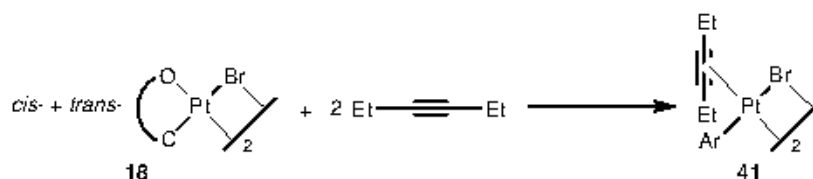
Scheme II. 60. Reactivity of **18** towards olefins.

Addition of dienes such as 1,5-cyclooctadiene or 2,5-norbornadiene to a CH_2Cl_2 solution of **18** leads to the formation of complexes of the type $[\text{PtBr}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{dien})]$ [dien = cod (**39**), nbd (**40**)] (Scheme II. 61).



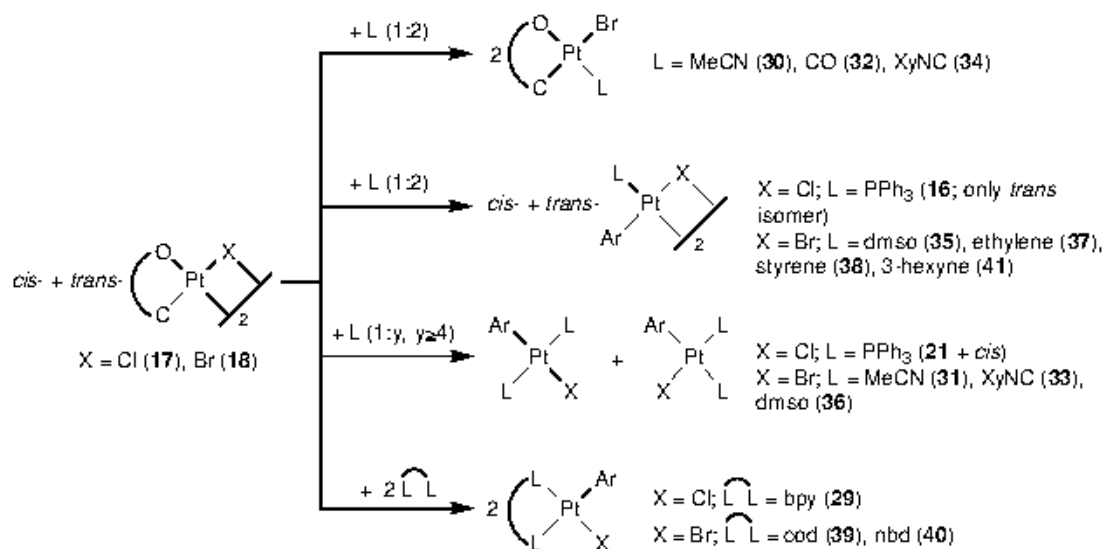
Scheme II. 61. Reactivity of **18** towards dienes.

The reactivity of **18** towards several alkynes has also been studied. **18** reacts with 3-hexyne to yield one isomer of the dimer $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(3\text{-hexyne})(\mu\text{-Br})]_2$ (**41**) (Scheme II. 62). However, in the presence of phenylacetylene or DMAD, complex mixtures of unidentified products were obtained. Linear polymerization of the acetylene by a free radical mechanism has been reported when terminal alkynes $\text{RC}\equiv\text{CH}$ are added to solutions of platinum (II) halides.^[3] However, in this case, polymerization is not selective, and a complex mixture of products is obtained.



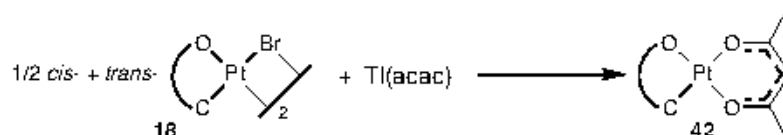
Scheme II. 62. Reaction of **18** with 3-hexyne.

In summary, the reaction of **18** with MeCN or XyNC in a 1:2 molar ratio or with CO in excess, only yields one isomer of the complex $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\text{L})]$ [$\text{L} = \text{MeCN}$ (**30**), CO (**32**), XyNC (**34**)] (Scheme II. 63). In the presence of dmsO, ethylene and styrene, $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-X})_2]$ undergoes displacement of the coordinated nitro group to give mixtures of the geometric isomers of $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\mu\text{-X})\text{L}_2]$ [$\text{X} = \text{Br}$, $\text{L} = \text{dmsO}$ (**35**), ethylene (**37**) and styrene (**38**)] in a ratio of *ca* 1:6, 1:4 and 14:1:1:1, respectively. However, the reaction of **18** in the presence of 3-hexyne only yields one isomer of $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\mu\text{-Br})(3\text{-hexyne})]_2$ (**41**). The geometry of **41** could not be determined. PPh_3 reacts with **17** (1:1) to give a mixture of *trans*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)]_2$ (**16**), *cis* and *trans*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (**21**) among other unidentified products. If an excess of MeCN, dmsO, XyNC or PPh_3 is added to $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-X})_2]$, a mixture of the *cis* and *trans* isomers of $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{X}(\text{L})_2]$ [$\text{X} = \text{Br}$, $\text{L} = \text{MeCN}$ (**31**), dmsO (**36**), XyNC (**33**); $\text{X} = \text{Cl}$, PPh_3 (**21** + *cis*)] is obtained in a *trans:cis* molar ratio of 2.5:1, 4:1, 6:1 and 5:1, respectively. Monocoordination products are obtained in the presence of an excess of CO, alkenes and alkynes. The reactions of $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-X})_2]$ in the presence of chelating ligands (LL) such as bpy, cod and nbd, yield complexes of the type $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{X}(\text{LL})]$ [$\text{LL} = \text{bpy}$ (**29**), cod (**39**) and nbd (**40**)].



Scheme II. 63. Reactivity of **17** and **18** observed during this work.

Finally, the reactivity of **18** towards Tl(I) and Ag(I) salts was investigated. **18** reacts with Tl(acac) in CH_2Cl_2 to yield $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\text{acac})]$ (**42**) (Scheme II. 64).



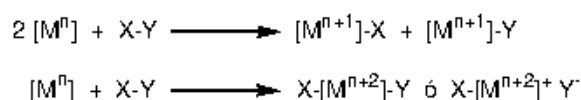
Scheme II. 64. Reaction of **18** with Tl(acac).

Unsuccessful attempts to make the aryl ligand act as a pincer were made. Addition of AgClO_4 to a CH_2Cl_2 suspension of **18** leads to the precipitation of AgBr . According to the ^1H NMR data, a mixture of products is obtained. However, no product containing a pincer ligand was detected. Attempts to isolate the products by precipitation with Et_2O led to decomposition. Analogous reactions were attempted starting from complexes **30**, **32** or **35** but, in all cases, complex mixtures of fluxional products were obtained and the products could not be separated or identified.

III. ORTHO-DINITROARYL PLATINUM(IV) COMPLEXES.

III.1. Introduction.

The oxidative addition reaction is currently the method of choice to synthesize aryl platinum(IV) complexes. The addition of the substrate X-Y to a metal center (M) leads to an increase in the coordination number of the complex due to the formation of two new bonds, M-X and M-Y (Scheme III. 1). The presence of auxillary ligands with strong electron-donating properties favors this process, since they stabilize high oxidation states.^[188]



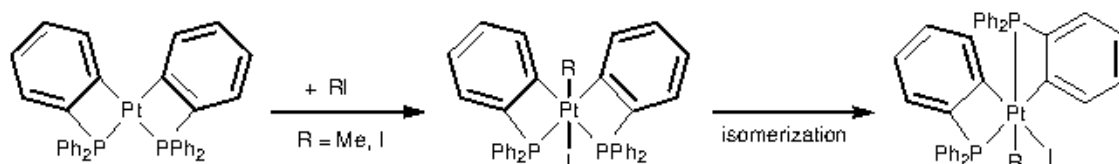
Scheme III. 1

Both one and two-electron oxidative addition reactions are known. Several types of mechanisms are proposed for the oxidative addition reaction. For instance, oxidative addition by free-radical generation (nonchain and chain mechanisms), by three-centers *cis* addition and bimolecular (S_N2 type) oxidative addition. Minor changes in the nature of the metal, substrate, and/or ligands often dramatically alter the pathway of the addition process.^[189]

A wide range of substrates can undergo oxidative addition reactions and they can be classified into three categories. Class A substrates are nonpolar or of low polarity (e.g., H_2 , R_3Si-H , and $R-H$), class B reagents are electrophilic (e.g., $H-X$, X_2 , and $R-X$), and class C substrates retain bonding between the two added fragments (e.g., cyclopropane, epoxides and other strained rings).^[190] The most general synthetic method to obtain aryl platinum(IV) complexes is by oxidative addition of class B reagents to platinum(II) complexes.

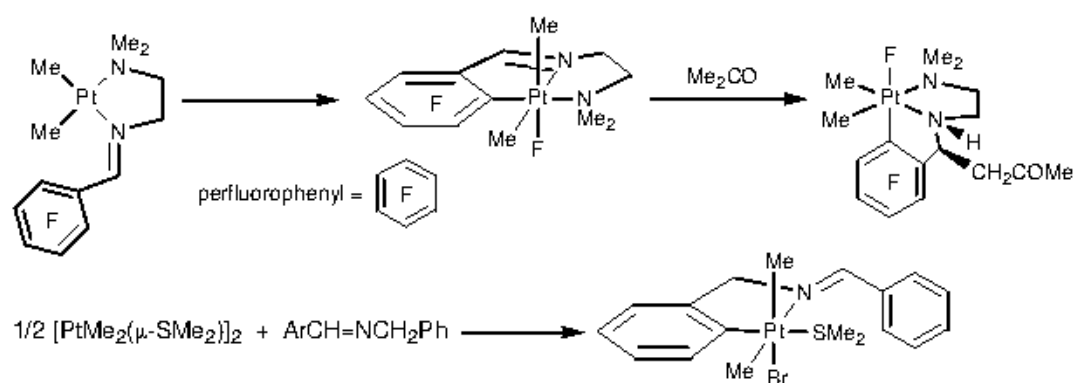
Most of the aryl platinum(IV) complexes have been prepared by oxidative addition of halogen or alkyl halides to aryl platinum(II) complexes.^[3, 66, 79, 126, 129, 189, 191-210] Halogens commonly react with platinum(II) complexes by *trans* oxidative addition, following a S_N2 mechanism.^[79, 129, 189, 194, 195, 199, 207, 208] Subsequent isomerization of the platinum(IV) can occur, in some cases, to produce the thermodynamically favoured *cis* isomer.^[79, 189, 194, 195, 202, 203, 206, 207, 210] Primary alkyl halides such as MeI react in a S_N2 -type manner, whereas bulkier analogues such as iPrI react through radical chain

pathways. However, in some cases, both pathways can be followed.^[189] The *cis* addition product of the alkyl halide can be formed by a *cis* oxidative addition pathway, or by *trans* oxidative addition with subsequent isomerization of the platinum(IV) product to the thermodynamically more stable *cis* isomer.^[189] An example of *trans* oxidative addition of MeI or I₂ with subsequent isomerization is illustrated in Scheme III. 2.^[79]



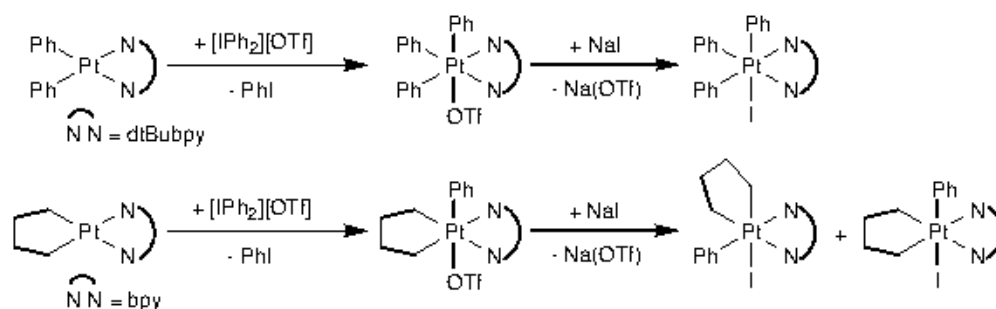
Scheme III. 2. *Trans* oxidative addition of RI (R = Me, I) to platinum(II) followed by *cis* isomerization.

However, very few examples of aryl platinum(IV) complexes prepared by oxidative addition of aryl halides to platinum(II) derivatives have been described.^[121, 124, 126, 211-217] Those aryl halides contain *ortho* substituents which are able to coordinate to the metal center, giving an intramolecular oxidative addition (Scheme III. 3).



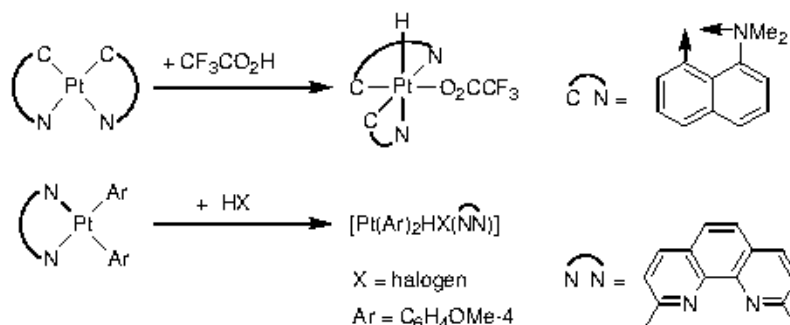
Scheme III. 3. Examples of oxidative addition of aryl halides to platinum(II) species.

Iodine(III) compounds of the type [IAr₂]⁺[X]⁻ are also used for oxidation reactions towards platinum(II) complexes by transfer of both Ar⁺ and X⁻ groups.^[218, 219] (Scheme III. 4)



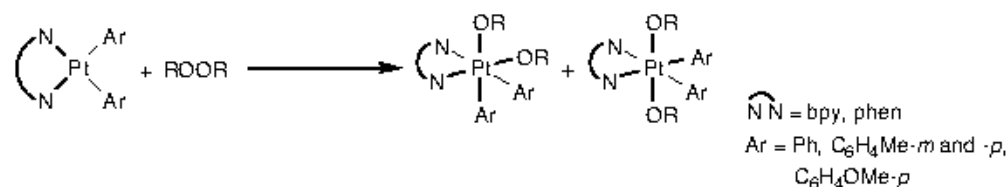
Scheme III. 4. Oxidative addition of Ar⁺ and X⁻ to platinum(II) complexes using [IPh₂](OTf) as reagent.

Although treatment of organometallic platinum(II) complexes with acids usually leads to Pt-C bond cleavage, some examples of oxidative addition of the acids are also known (Scheme III. 5).^[142, 189] These complexes are considered as intermediates in protonolysis reactions and usually undergo reductive elimination with C-H bond formation.



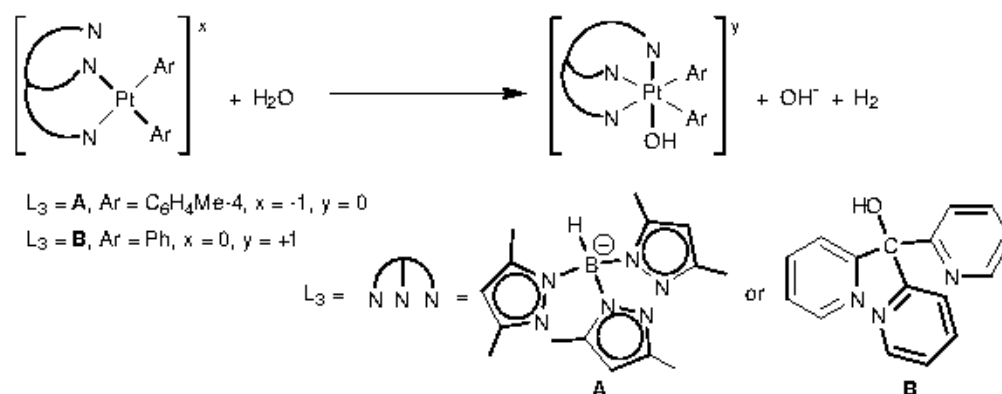
Scheme III. 5. Oxidative addition of acids to platinum(II).

Peroxides can also add oxidatively to aryl platinum(II) complexes (Scheme III. 6).^[220, 221]



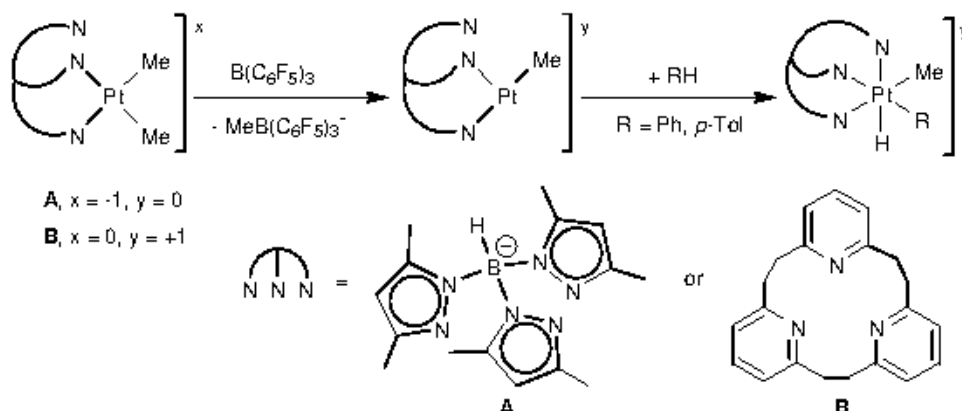
Scheme III. 6. Oxidative addition of peroxides to platinum(II).

Canty and co-workers have reported the oxidative addition of water to aryl platinum(II) complexes containing tridentate ligands of the type (py)₃COH and (pz)₃BH^[192, 222, 223] (Scheme III. 7).



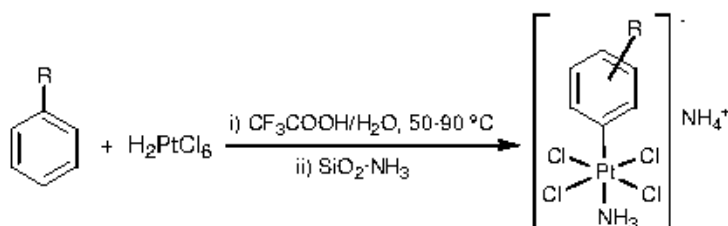
Scheme III. 7. Oxidative addition of water to platinum(II) complexes containing tridentate nitrogen donor ligands.

Oxidative addition of C-H bonds to platinum(II) complexes has been reported^[142, 224] and some examples are shown in Scheme III. 8.

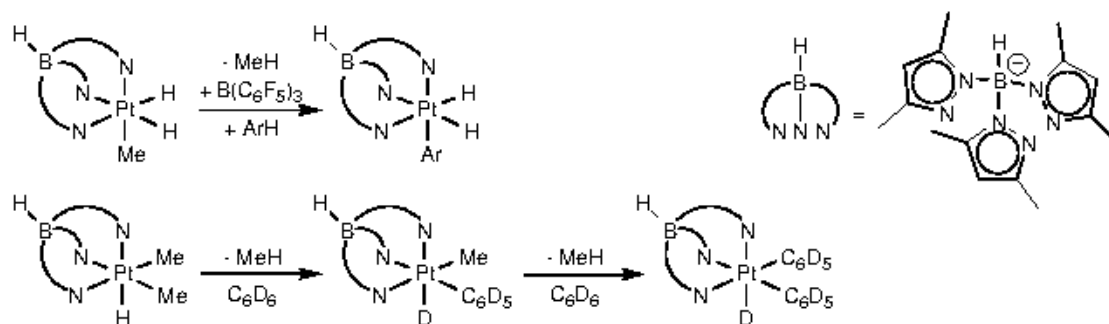


Scheme III. 8. Oxidative addition of benzene or toluene to platinum(II) complexes containing tridentate nitrogen donor ligands.

Apart from oxidative addition to platinum(II) complexes, another method to synthesize aryl platinum(IV) complexes is arene metallation or activation of C-H bond of arene using other platinum(IV) complexes as precursors.^[225-227] Some examples are illustrated in Scheme III. 9 and III. 10.



Scheme III. 9. C-H activation of arenes using platinum(IV) complexes as precursors.



Scheme III. 10. C-H activation of arenes using platinum(IV) complexes as precursors.

In the Cambridge Crystallographic Data Base, 70 X-ray structures of aryl platinum(IV) complexes are reported. 46 of them correspond to monoaryl, 24 to diaryl,

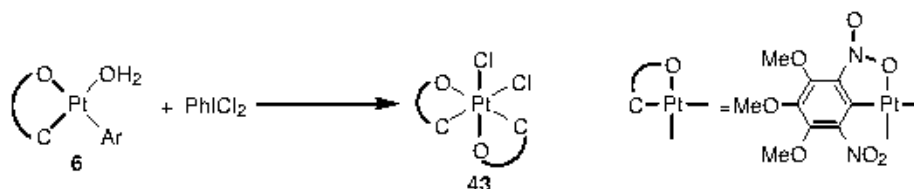
1 to triaryl and 3 to tetraaryl complexes.^[228] In 56 of them, more than one carbon donor ligand co-exists in the molecule and, except in four of them, all carbon donor ligands are in mutually *cis* disposition. Three of the four crystal structures displaying *trans* arrangement of the carbon donor ligands, are tetraaryl platinum(IV) complexes, therefore, at least two of the four aryl ligands are forced to be in *trans* position. The structure left is that of complex [Pt(Bz)(Ph)(dtBubpy)(^tBuNC)(SnB₁₁H₁₁)] showing the benzyl and isocyanide ligands to be in *trans*. This complex is formed by three carbon donor ligands and one tin donor ligand, all of them species with a high *trans* influence. Therefore, from the structural data it could be concluded that, as far as possible, carbon donor ligands avoid to be in *trans* position in platinum(IV) complexes.

In the following section, the preparation of aryl platinum(IV) complexes and their reactivity towards various reagents will be described.

III.2. Results and discussion.

Oxidative addition reactions: preparation of Pt(IV) complexes

The reaction of a CHCl₃ solution of **6** in the presence of PhICl₂, in 1:1 molar ratio, leads to the oxidative addition of chlorine to yield regioselectively [Pt(κ^2 -Ar)₂Cl₂] (**43**) (Scheme III. 11). Its X-ray structure reveals that **43** exists as a mixture of both enantiomers of OC-6-32-[Pt(κ^2 -Ar)₂Cl₂] (Figure V. 40). Products resulting from the *trans* oxidative addition of chlorine are not observed (Figure III. 1), which could be due to the high steric hindrance exerted by both non-coordinated nitro groups in the *cis* diaryl complex or, in other case, to the strong *trans* influence of both aryl groups.



Scheme III. 11. Synthesis of **43**.

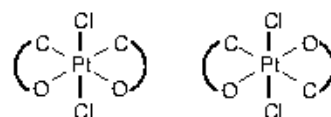
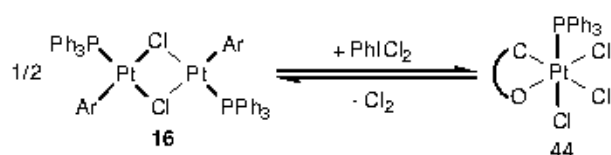


Figure III. 1. Possible structures of *trans* oxidative addition of chloride.

Several attempts of oxidative addition of MeI to **6** were performed in various reaction conditions* but, in all cases, mixtures of fluxional products were obtained. These species could not be either separated or undoubtedly identified.[†]

Oxidative addition reactions have also been performed with the monoaryl derivatives *trans*-[Pt(κ^1 -Ar)PPh₃(μ -Cl)]₂ (**16**) and [Pt(κ^2 -Ar)(μ -X)]₂ [X = Cl (**17**) and Br (**18**)]. When PhICl₂ is added to a CH₂Cl₂ suspension of **16**, regioselective oxidative addition of chlorine is observed to give only one isomer of the complex [Pt(κ^2 -Ar)Cl₃(PPh₃)] (**44**) (Scheme III. 12) which, in accordance with the ¹J_{PtP} value is the *fac* one [see Chapter V, section V.2, *Platinum(IV) complexes*]. **44** is stable at room temperature in the solid state but in CH₂Cl₂ solution, it reduces to the starting material with chlorine loss.



Scheme III. 12. Preparation of **44**.

Attempts of oxidatively add MeI to **16**,[‡] were unsuccessful, since the starting material was always the only stable species detected by NMR spectroscopy.

Reactions of complexes **17** and **18** with PhICl₂ and Br₂, respectively, yielded mixtures of unidentified products.

Reactivity of the platinum(IV) complexes

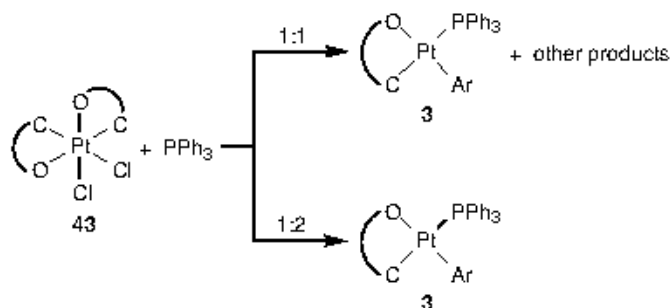
The reactivity of [Pt(κ^2 -Ar)₂Cl₂] (**43**) towards PPh₃, AsPh₃ and SbPh₃ was investigated. Reaction in the presence of PPh₃ (1:1) yields a mixture in which **3** was

* Reaction conditions: a) acetone, room temperature, three days: decomposition to give ArH and other non-identified products; b) CH₂Cl₂, room temperature, 1 day: practically no reaction takes place; c) CH₂Cl₂, 100 °C in a Carius tube, different reaction times (1 h, 9 h, 20 h, 37 h, 72 h): mixture of addition oxidative products which composition changes with the reaction time; d) toluene, 100 °C in a Carius tube, 1 h or 8 h: mixtures or addition oxidative products plus decomposition products such ArH and platinum metal.

[†] The elemental analysis of these mixtures agreed with a composition such [Pt(κ^2 -Ar)₂(Me)I] and the ¹H NMR spectras show, at least, two singlets with platinum satellites that could be assigned to methyl groups, which two-bonds Pt-CH₃ coupling constant is about 70 Hz. These ²J_{R(IV)-CH₃ values have been reported for methyl groups in *trans* to I.^[229] The signal number assigned to the protons of the OMe groups change with the temperature, increasing considerably as temperature is going down. Attempts of recording the ¹³C(¹H) NMR spectra of some of these mixture has been made but after one day running it was not possible to see the ¹J_{R-Me}.}

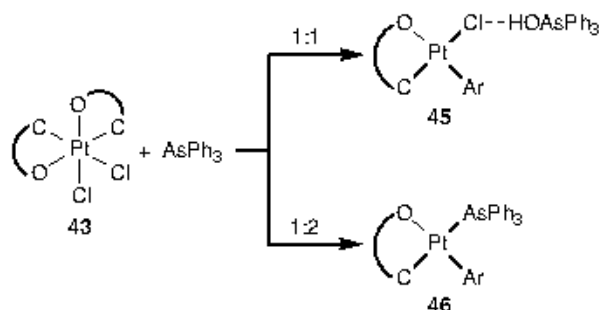
[‡] Reaction conditions: CH₂Cl₂, room temperature or 40 °C in a Carius tube, 2 days; CH₂Cl₂, 80 °C or 100 °C in a Carius tube, 8 h and 14 h, respectively.

identified (Scheme III. 13). If the molar ratio is 1:2, complex **3** is isolated (Scheme III. 13) in 65% yield. This yield is lower than that obtained starting from **2** (96%) (Scheme II. 26).



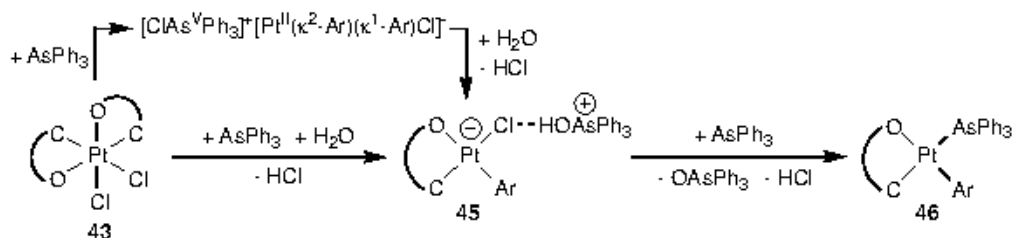
Scheme III. 13. Reactivity of **43** toward PPh_3 .

43 reacts with AsPh_3 (1:1) to yield $[\text{Ph}_3\text{AsOH}]_{\text{cis}}\text{-}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}]$ (**45**) (Scheme III. 14). When the molar ratio used is 1:2, complex $\text{cis-}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{AsPh}_3)]$ (**46**) is obtained.



Scheme III. 14. Reactivity of **43** toward AsPh_3 .

A possible mechanism for the reaction of **43** in the presence of AsPh_3 is described in Scheme III. 15. This route is not the best one for the preparation of **46**, since starting from **2** or **6**, the product would be obtained more easily by avoiding the formation of OAsPh_3 .



Scheme III. 15. Possible steps of the reaction of **43** with AsPh_3 .

Hypothetically, the reactions with PPh_3 could follow the same pathway and a complex analogous to **45**, with a phosphonium cation, would then be formed (Scheme III. 13). In this reaction complex **3** is formed, even if only one equivalent of PPh_3 is used. This could be explained by a change in the reaction kinetics when AsPh_3 is replaced by PPh_3 . In the presence of phosphine, substitution of the chloro ligand could be faster than the reduction step whereas, in the case of AsPh_3 , the substitution step would be the rate limiting one.

When SbPh_3 is added to a CH_2Cl_2 solution of **43**, in 1:1 molar ratio, no reaction takes place. SbPh_3 is either not able to displace the oxygen of the chelated aryl ligand, or to reduce the complex **43**.

Aiming at creating vacant coordination sites at the platinum centre in order to facilitate the pincer coordination of the aryl ligand, **43** was reacted with AgClO_4 , in 1:2 molar ratio. However, the product obtained was $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**47**) which was isolated as a mixture of two isomers in 1:4 molar ratio (Scheme III. 16). In concordance with the ^1H NMR data recorded at different temperatures and ruling out the configurations where the aryl ligands are situated in *trans* position, the possible isomers of **47** are described in Figure III. 2 [see Chapter V, section V.2, *Platinum(IV) complexes*]. Furthermore, an equilibrium between the isomers is observed as the ^1H NMR spectra shows that the proportion of both stereoisomers evolves towards a single isomer (the major one) when the temperature is lowered. A possible interconversion pathway between the isomers could be through previous dissociation of the aqua ligand, yielding a square pyramidal intermediate which could isomerize to a trigonal bipyramidal intermediate with subsequent recoordination of the aqua ligand (Figure III. 3).



Scheme III. 16. Synthesis of **47**.

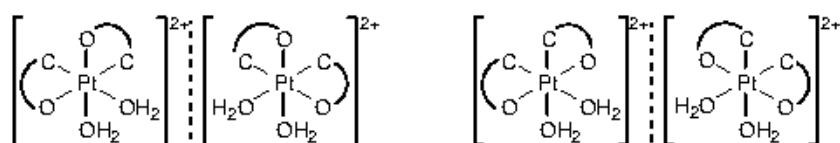


Figure III. 2. Suggested stereoisomer of the cation of the complex **47**.

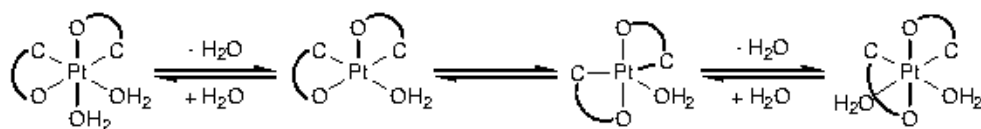
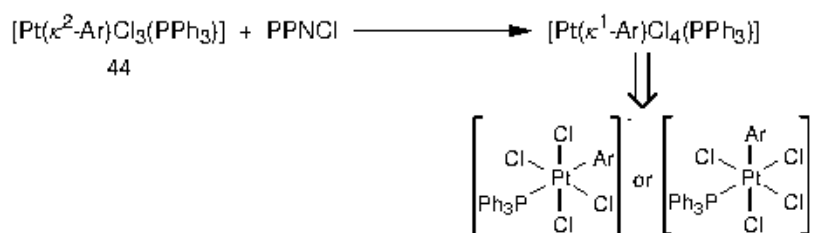


Figure III. 3. Possible isomerization mechanism.

Elimination of a chloro ligand in **44** was attempted by reacting with AgClO_4 , $\text{Tl}(\text{OTf})$ or $\text{Tl}(\text{acac})$ (1:1), but all these reactions led to the formation of **16**. When bpy is added to a CH_2Cl_2 suspension of **44** (even in a large excess) no reaction occurs, even when NaClO_4 is added in order to facilitate the displacement of the chloro ligand.

By reaction of $(\text{PPN})\text{Cl}$ with **44** in CH_2Cl_2 , a product is isolated which elemental analysis is in agreement with the formulation $\text{PPN}[\text{Pt}(\text{Ar})\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)]$ (Scheme III. 17). The ^1H NMR spectra[§] could correspond to a mixture of both isomers according to the formulation given earlier. The IR spectra is also in agreement with this hypothesis with the detection of bands that could be assigned to Pt-Cl stretching vibrations. However, the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum** shows two resonances with platinum satellites, and both Pt-P coupling constants are very similar and could correspond to a $^1J_{\text{PtP}}$ arising from phosphorous being *trans* to chloro.^[230-233] This is not consistent with the different nature of the ligands *trans* to PPh_3 in one of the isomers. Thus, according to the available data no structure can be drawn undoubtedly and the mixture could not be separated.



Scheme III. 17

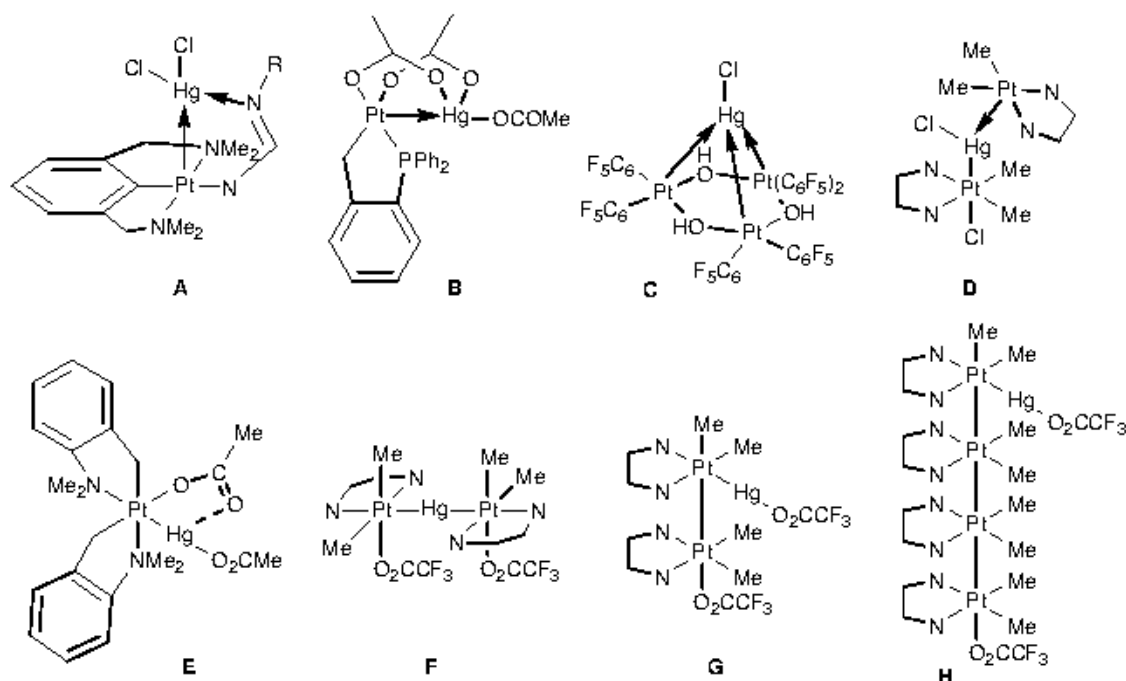
[§] ^1H NMR (400.91 MHz, CDCl_3 , δ): 7.88-7.33 (m, 45 H, Ph), 3.87 (s, 3 H, OMe), 3.77 (s, 3 H, OMe), 3.76 (s, 6 H, OMe), 3.54 (s, 6 H, OMe).

** ^{31}P NMR (162.29 MHz, CDCl_3 , δ): 21.26 (s, PPN), 2.52 (s, PPh_3 , $^1J_{\text{PtP}} = 2313$ Hz), 2.13 (s, PPh_3 , $^1J_{\text{PtP}} = 2310$ Hz).

IV. REACTIONS WITH MERCURY COMPOUNDS: COMPLEXES CONTAINING PLATINUM-MERCURY BONDS.

IV.1. Introduction.

There is a continuing interest in the study of the properties and chemistry of complexes containing Pt-Metal bonds.^[116, 234-248] Electron rich platinum(II) complexes can react with mercury(II) compounds, HgX_2 ($\text{X} = \text{halide, carboxylate and NO}_3$) to give adducts containing $\text{Pt} \rightarrow \text{Hg}$ donor-acceptor bonds^[235-239, 241, 243, 248-253] (A, B, C, Scheme IV. 1), or products containing PtX(HgX) fragments resulting from oxidative addition reactions^[234, 241-245, 247-249, 254-262] (E, F, G, H). Puddephatt and co-workers synthesized asymmetric complexes of the type $[\text{PtMe}_2\text{X(HgX)(dtBubpy)}\{\text{PtMe}_2(\text{dtBubpy})\}]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, CF}_3\text{CO}_2$), which were shown to contain both covalent and donor-acceptor Pt-Hg bonds in the solid state (D).^[263]



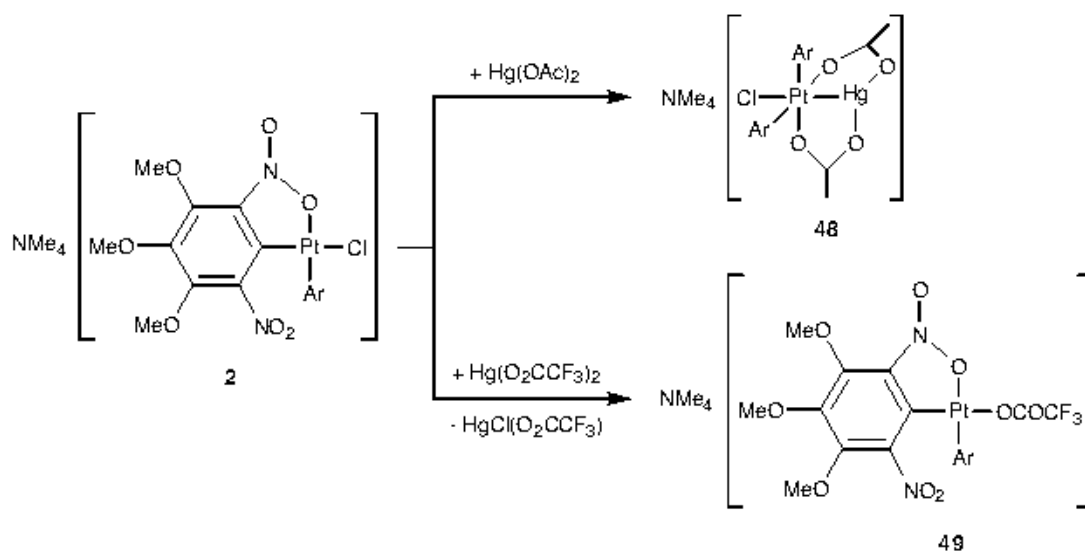
Scheme IV. 1. Some examples of organo platinum complexes containing Pt-Hg bonds.

These complexes are important as examples of heterobimetallic complexes containing metal-metal bonds, and as intermediates in reactions leading to transmetalation or ligand exchange^[236, 245-247, 264] or oxidation-reduction reactions^[243, 244, 247, 265, 266] (Scheme IV. 2). Some of the most interesting compounds are those

IV.2. Results and discussion.

Reactions of the diaryl platinum(II) complexes with mercury(II) carboxylates

For the synthesis of Pt→Hg complexes in which the Pt center acts as a donor atom, anionic platinum complexes are suitable precursors. For this purpose, we chose the anionic complex **2** and reacted it with $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CR})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3$) with different results. Thus, while the reaction of **2** with $[\text{Hg}(\text{OAc})_2]$ (1:1) gave the complex $\text{Me}_4\text{N}[\text{Hg}(\mu\text{-OAc})_2\{\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})_2\text{Cl}\}]$ (**48**) (Scheme IV. 4), that with $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$ (1:1) proceeded with substitution of chloro by carboxylate to give $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$ (**49**) and $[\text{HgCl}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$. Complex **2** also reacts with $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CAR})_2]$, to yield $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{O}_2\text{CAR})]$ although it could not be isolated analytically pure. From the reaction of **2** with $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_2]$, only complex mixtures of unidentified products were obtained.

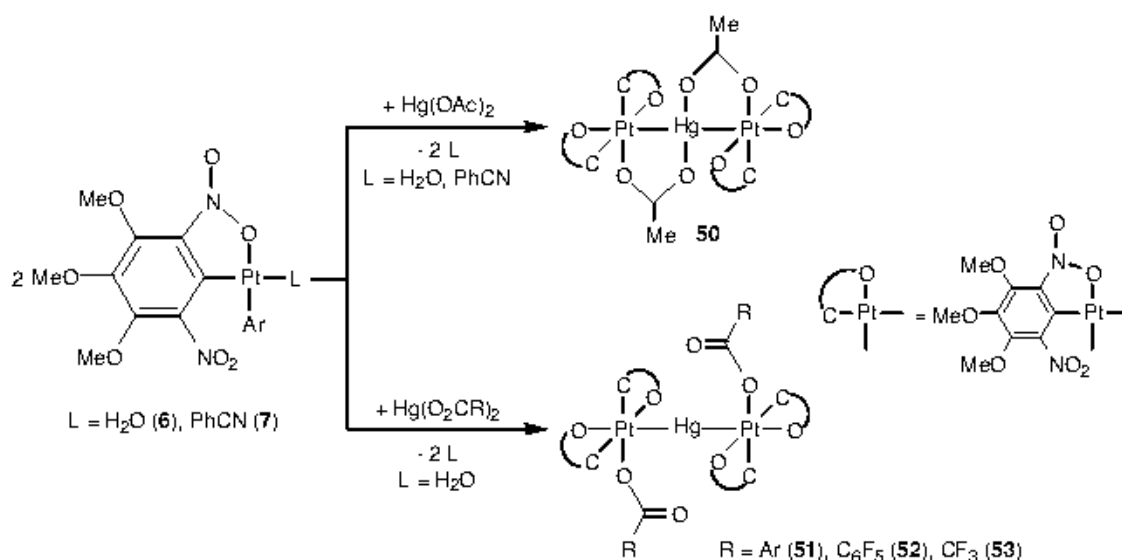


Scheme IV. 4. Reactivity of **2** towards $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ and $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$.

When a mixture of **6** and $[\text{Hg}(\text{OAc})_2]$ (2:1) in CH_2Cl_2 was stirred at room temperature for 1 h, oxidative addition occurred giving $[\text{Hg}(\mu\text{-OAc})_2\{\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})_2\}_2]$ (**50**) in good yield (88%) (Scheme IV. 5). Complex **50** can also be obtained by reacting **7** and $[\text{Hg}(\text{OAc})_2]$ (2:1) in CH_2Cl_2 , but in a moderate yield (30%). The reactions of **6** with $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CR})_2]$ in 2:1 ($\text{R} = \text{Ar}, \text{C}_6\text{F}_5$) or 1:1 ($\text{R} = \text{CF}_3$) molar ratio at room temperature proceed with the formation of $[\text{Hg}\{\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})_2(\text{O}_2\text{CR})\}_2]$ [$\text{R} = \text{Ar}$ (**51**), C_6F_5 (**52**), CF_3 (**53**)] (Scheme IV. 5), which are obtained from their solutions as air-stable solids. The

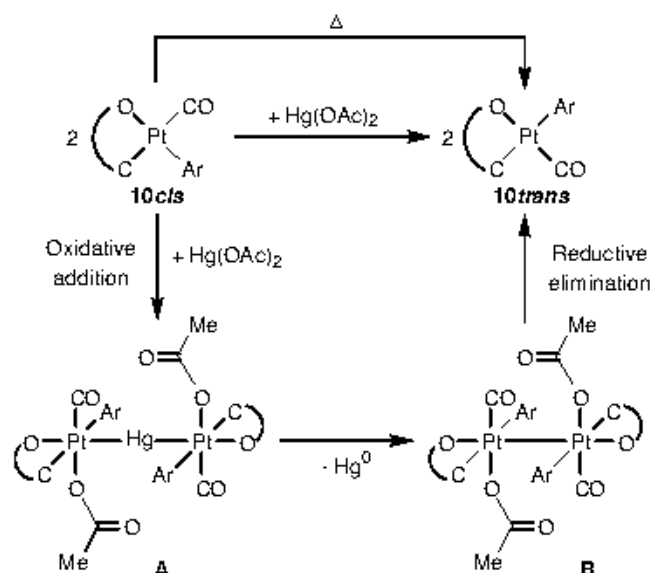
reaction of **6** with $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$ in 2:1 molar ratio proceeds with the formation of a complex mixture of **53** plus other non identified products.

Although **50-53** are air stable in the solid state, in CH_2Cl_2 solution, they are only moderately stable at room temperature, and acetone solutions of complex **50-53** decompose into a complex mixture of products.



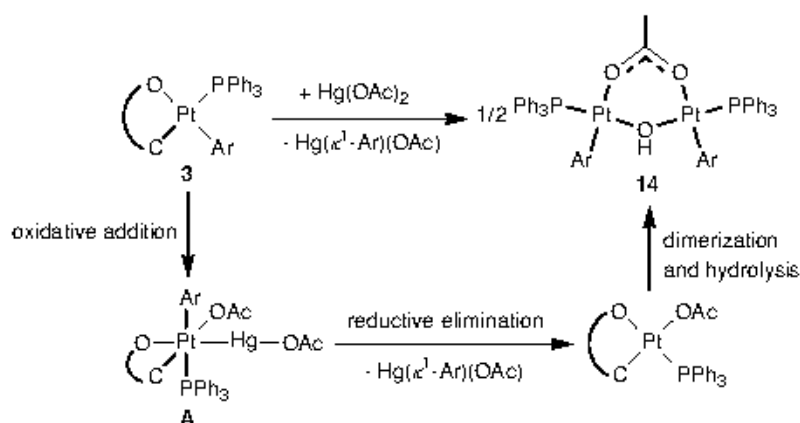
Scheme IV. 5. Synthesis of complexes containing the Pt-Hg-Pt moiety.

Reaction of $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ with *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{CO})]$ (**10cis**) in CH_2Cl_2 , in 1:2 molar ratio, leads to isomerization of the platinum complex to give **10trans**, and metallic mercury (Scheme IV. 6). As described in Chapter II, isomerization of **10cis** also takes place by heating it. The isomerization process could go through an oxidative addition of $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ to the platinum complex to give an intermediate of the type A (Scheme IV. 6), followed by metallic mercury elimination, which could lead to B, which, in turn, would evolve to **10trans**. Oxidation of platinum(II) complexes by mercury(II) compounds has been previously reported to give platinum(III) or (IV) species.^[247, 265, 266]



Scheme IV. 6. Possible isomerization mechanism of **10cis** by treatment with $\text{Hg}(\text{OAc})_2$.

On the other hand, when $\text{cis-}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{PPh}_3)]$ (**3**) reacts with $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, a mixture of $\text{cis-}[\{\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{PPh}_3)\}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})]$ (**14**) and $[\text{HgAr}(\text{OAc})]$ is obtained, as previously described in Chapter II (Scheme II. 39). Transmetalation is the preferred reaction route when platinum complexes containing soft ligands such as phosphines react with mercury(II) salts as the electrophilic reagent.^[243, 245, 246, 264] The reaction could go through an intermediate containing a Pt-Hg bond, but such species has not been isolated. At early reaction time, the only products detected by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy were **3**, **14** and $[\text{HgAr}(\text{OAc})]$. The reaction pathway could involve oxidative addition and reductive elimination reactions, the rate-determining step being the former (Scheme IV. 7).

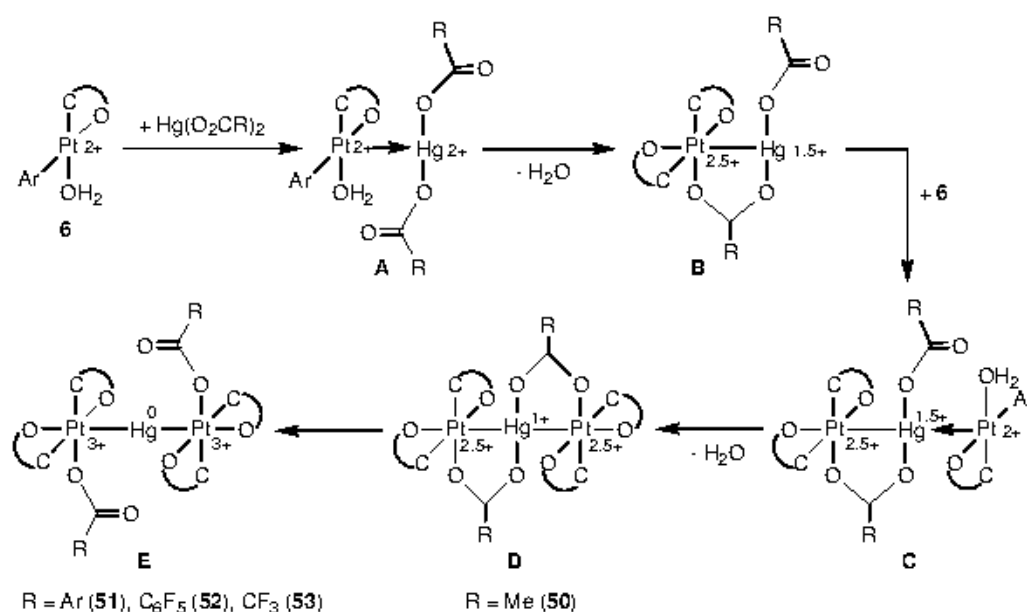


Scheme IV. 7. Possible transmetalation mechanism of one aryl ligand from the platinum(II) complex to the mercury salt.

Therefore, depending on the nature of the reagent used, reactions of mercury(II) carboxylates with diaryl platinum(II) complexes can lead to the formation of Pt-Hg bonds, ligand exchange between both metallic centers, transmetallation of the aryl group from platinum to mercury and isomerization of the platinum complex.

Proposed reaction mechanisms for the oxidative addition of mercury carboxylates to diaryl platinum(II) complexes

A concerted mechanism for the *cis* oxidative addition of Hg(II) salts to platinum(II) complexes has been previously suggested.^[241, 243, 244, 247] Starting from complex **6**, we propose the reaction pathway shown in Scheme IV. 8.



Scheme IV. 8. Suggested mechanism for the reaction of **6** with Hg(O₂CR)₂.

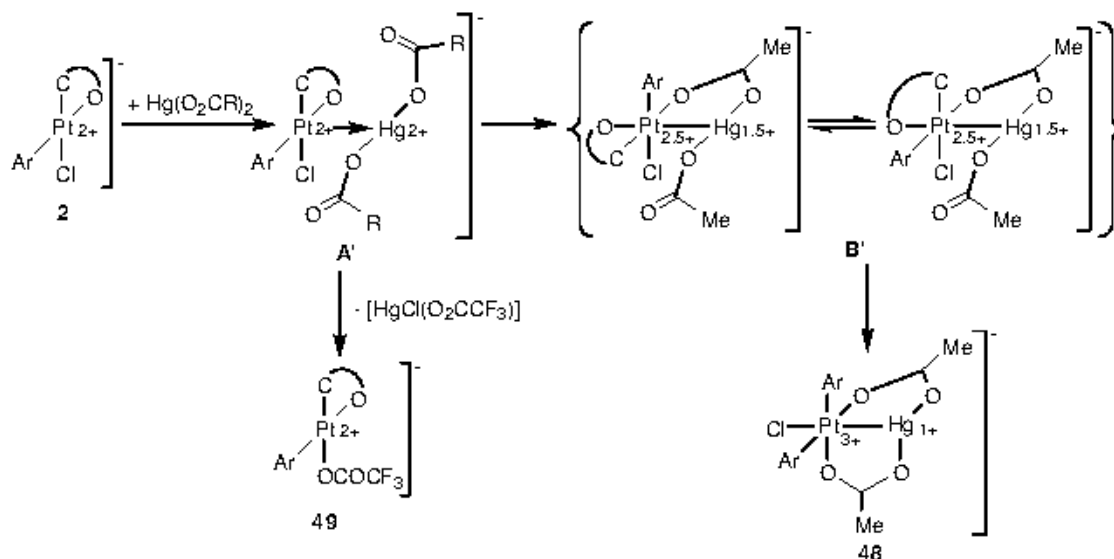
The first step involves the formation of a Pt→Hg bond between the filled d₂₂ orbital of the platinum atom and an empty orbital of the mercury atom (A), with the Pt atom in a square pyramidal coordination and both metals in +2 formal oxidation state. Complexes with Pt→Hg donor-acceptor bonds have been isolated, and/or postulated as intermediates during the formation of Pt-Hg compounds.^[236-239, 243, 248-251] The displacement of the aqua ligand by a carboxylato ligand establishes a bridge between the Pt and Hg atoms, leading to the intermediate B, containing a covalent Pt-Hg bond. The platinum centre in 2.5^{*} formal oxidation state goes from a square pyramidal

* The formal oxidation state of Pt or Hg in the heteronuclear complexes has been calculated using the equations $FOS_M = -[\sum q_l + (1/2)\sum q_b]$, where q_l are the charges of the ligands only bonded to M, q_b are the

coordination geometry to octahedral, concomitant with the change of coordination of the κ^1 -Ar ligand to κ^2 -Ar. In such an intermediate, the mercury atom is still sufficiently electrophilic to form a new Pt→Hg donor-acceptor bond with a second molecule of **6** to form **C**. Some complexes of type **C**, described as examples of an “arrested” oxidative addition, have been recently isolated.^[248, 263] The intermediate **D** results from a new sequence of aqua ligand replacement, carboxylato ligand bridging, and change of coordination of a κ^1 -Ar to κ^2 -Ar ligand. Complex **50** is an example of such an intermediate. The last step is the transfer of carboxylato ligands to platinum to give **E**. Complexes **51**, **52** and **53** are examples of the intermediate **E**. This transfer is due to the low charge of Hg in the intermediate **D** and to the low nucleophilic character of the carboxylato ligands when R = Ar, C₆F₅, CF₃. The isolation of the intermediate **D** (**50**) could be explained as a result of the greater nucleophilic character of the acetato ligand. The intramolecular Hg---OC(O)R contacts in **51** and **53** (Figures V. 44 and V. 45, respectively) suggest an intermediate situation between **D** and **E** in the solid state of these complexes.

For the reaction between the anionic complex **2** and [Hg(OAc)₂], a similar mechanism could be proposed (Scheme IV. 9). Formation of a Pt→Hg donor-acceptor bond to give the adduct **A'** is also expected in this case. The second step could be the formation of one acetato bridge between Pt and Hg with the concomitant change of platinum atom geometry to give **B'**. When the trifluoroacetate salt was used, the bridge with this less nucleophilic carboxylate was not favored and substitution of the chloro ligand by trifluoroacetato was preferred yielding **49**. Finally, the intermediate **B'** could evolve to complex **48** after formation of a second carboxylato bridge, which would require to place the chloro ligand *trans* to the Hg atom to allow the complex to reach an octahedral geometry.

charges of all ligands bridging M with other metal centers, except in the anionic complex **48**, where it is calculated using $FOS_M = -[\sum q_t + (1/2)\sum q_b] - 1$.

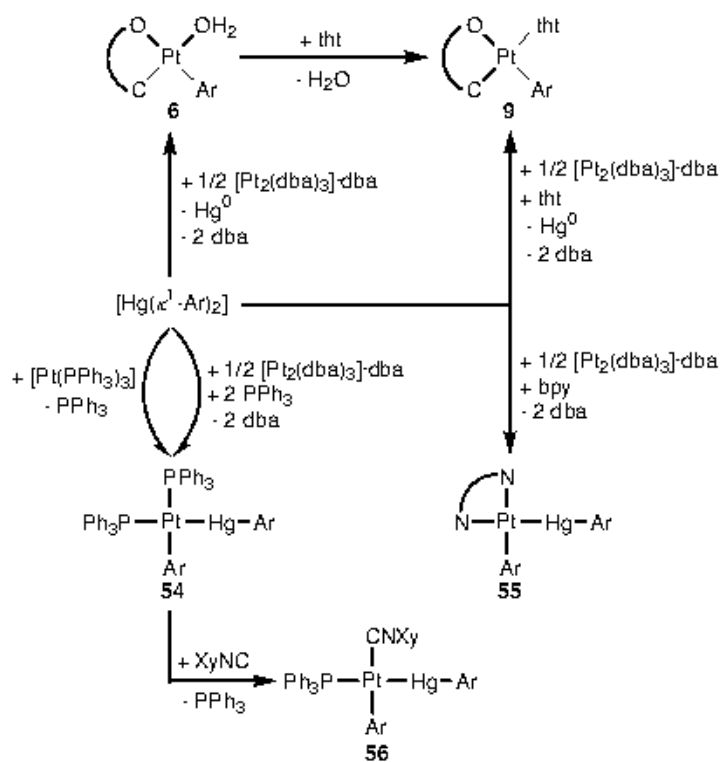


Scheme IV. 9. Proposed mechanism for the reaction of **2** in the presence of $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CR})_2$.

Reactions of $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ with platinum(0) complexes

The synthesis of Pt-Hg complexes was also carried out by oxidative addition of organomercurials to Pt(0) complexes.^[4, 259, 260, 268-270] In some cases, the resulting Pt-Hg complexes decompose to give organoplatinum complexes.^[4, 267] During our investigation we have observed both behaviors. Thus, when a mixture of $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$, $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{dba}$, and tht in a 1:1:8 molar ratio was stirred in toluene at room temperature for 20 h, a redox transmetalation reaction occurred to yield $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{tht})]$ (**9**). The same complex was previously prepared by reacting **6** with tht (Scheme IV. 10). Similarly, refluxing a toluene solution of $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ and $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{dba}$ in 1:1 molar ratio for 1 h yielded a solution containing **6**. However, the same reaction in the presence of PPh_3 , in 1:1:2 molar ratio, gave the Pt-Hg derivative *cis*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\{\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**54**) as an air-stable yellow solid in moderate yield (61%). Complex **54** was obtained in good yield (90%) by reacting $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$ with $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$. All complexes homologous to **54** were prepared following the later method, so they are of the general formula $[\text{Pt}(\text{R})(\text{HgR})(\text{PPh}_3)_2]$.^[268-270] We also prepared Pt-Hg compounds with other neutral ligands by reacting $[\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})_2]$, $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{dba}$, and bpy in 1:1.3:1.6 molar ratio to give $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\{\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})\}(\text{bpy})]$ (**55**) or by reacting complex **54** with XyNC (1:1) to afford *SP-4-2*- $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\{\text{Hg}(\kappa^1\text{-Ar})\}(\text{CNXy})(\text{PPh}_3)]$ (**56**). It should be noted that if an excess of XyNC was used, a mixture of unidentified products was obtained.

54-56 are stable at room temperature in the solid state, but slowly decompose in CDCl_3 solution.



Scheme IV. 10. Synthesis of complexes containing Pt-Hg bonds: oxidative addition of organomercurials to platinum(0) complexes.

V. CHARACTERIZATION OF THE ORTHO-DINITROARYL PLATINUM COMPLEXES.

The complexes prepared have been characterized by elemental analysis, infrared (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and, in some cases, by single-crystal X-ray diffraction. The molar conductivity in solution has been measured for the ionic complexes.

In the following sections, the most outstanding structural features of the new compounds will be discussed. The complete data for each particular complex can be found in the Experimental Part.

V.1. Single-crystal X-ray diffraction.

All the crystal structures described in this section have been determined by single-crystal X-ray diffraction, by Prof. Dr. Peter G. Jones (*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Germany*). In order to discuss them, they have been classified in three sections: platinum(II) complexes, platinum(IV) complexes and complexes containing Pt-Hg bonds. In the last section, structural data of the aryl ligands will be discussed.

Platinum(II) complexes

Most of the structures resolved by X-ray diffraction correspond to ortho-dinitroaryl platinum(II) complexes. They can be classified in eight different types: *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L], *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)X], *trans*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L], *cis*-[Pt(κ^1 -Ar)₂LL²], *trans*-[Pt(κ^1 -Ar)₂LL²], [Pt₂(κ^1 -Ar)₂(μ -X)(μ -Y)L₂], [Pt(κ^2 -Ar)XY] and [Pt(κ^1 -Ar)XYZ]. Each type will be discussed separately although the bond lengths involved in *trans*-influence effects will be compared all together in the last section.

Complexes of the types cis-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L] and cis-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)X]: **1** (Figure V. 1), **3** (Figure V. 2), **6**·Et₂O (Figure V. 3), **6**·CH₂Cl₂ (Figure V. 4), **8** (Figure V. 5), **10cis** (a and b) (Figure V. 6), **45** (Figure V. 7), **46** (Figure V. 8) and **49** (Figure V. 9).

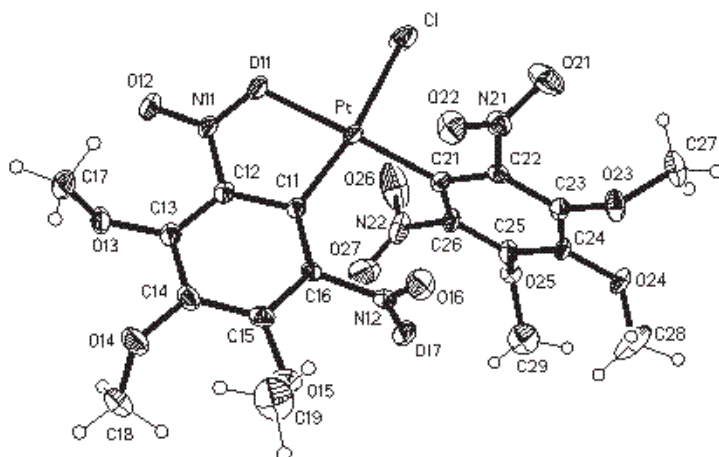


Figure V. 1. Ellipsoid representation of the molecular structure of the anion of **1** (30% probability level).

Table V. 1. Selected crystallographic data of **1**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	1.978(5)	C(11)-Pt-C(21)	99.92(19)
Pt-C(21)	1.985(4)	C(11)-Pt-O(11)	80.10(17)
Pt-O(11)	2.088(3)	C(21)-Pt-Cl	89.16(14)
Pt-Cl	2.3367(16)	O(11)-Pt-Cl	91.20(11)
		C(21)-Pt-O(11)	175.13(17)
		C(11)-Pt-Cl	170.06(14)

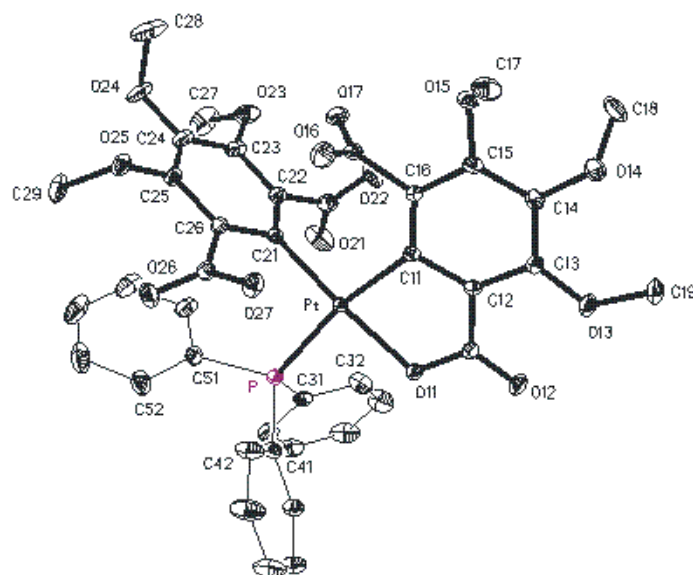


Figure V. 2. Ellipsoid representation of the molecular structure of **3** (30% probability level).

Table V. 2. Selected crystallographic data of **3**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	2.045(2)	C(11)-Pt-C(21)	98.83(8)
Pt-C(21)	1.997(2)	C(11)-Pt-O(11)	79.18(7)
Pt-O(11)	2.0789(14)	C(21)-Pt-P	92.20(6)
Pt-P	2.3074(6)	O(11)-Pt-P	90.12(4)
		C(21)-Pt-O(11)	174.02(7)
		C(11)-Pt-P	168.61(6)

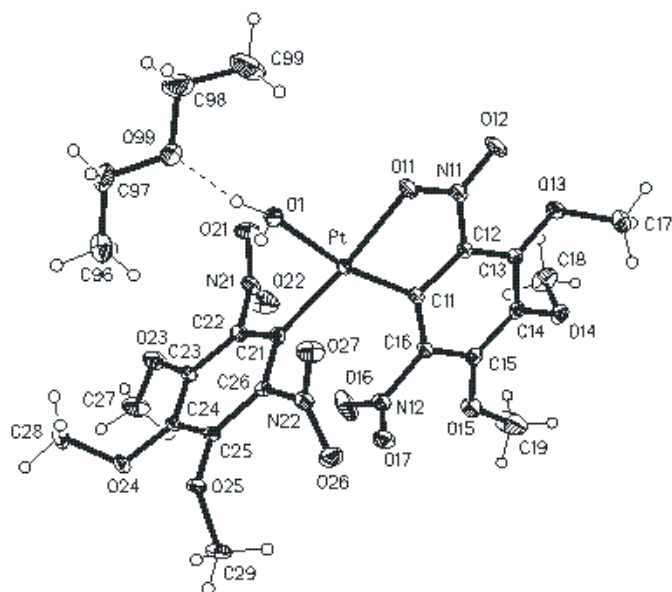


Figure V. 3. Ellipsoid representation of the molecular structure of **6**·Et₂O (30% probability level).

Table V. 3. Selected crystallographic data of **6**·Et₂O.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	1.966(4)	C(11)-Pt-C(21)	102.94(17)
Pt-C(21)	1.988(4)	C(11)-Pt-O(11)	80.43(15)
Pt-O(11)	2.067(3)	C(21)-Pt-O(1)	88.15(15)
Pt-O(1)	2.112(3)	O(11)-Pt-O(1)	88.44(13)
		C(21)-Pt-O(11)	175.25(14)
		C(11)-Pt-O(1)	168.86(15)

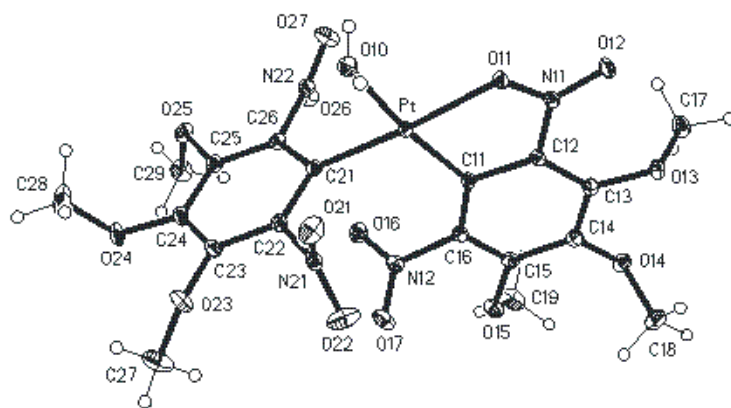


Figure V. 4. Ellipsoid representation of the molecular structure of **6**·CH₂Cl₂ (30% probability level). The CH₂Cl₂ solvent molecule has been omitted for clarity.

Table V. 4. Selected crystallographic data of **6**·CH₂Cl₂.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	1.969(3)	C(11)-Pt-C(21)	102.30(11)
Pt-C(21)	1.986(3)	C(11)-Pt-O(11)	80.89(9)
Pt-O(11)	2.0737(19)	C(21)-Pt-O(10)	87.18(10)
Pt-O(10)	2.147(2)	O(11)-Pt-O(10)	89.84(8)
		C(21)-Pt-O(11)	175.89(9)
		C(11)-Pt-O(10)	169.64(10)

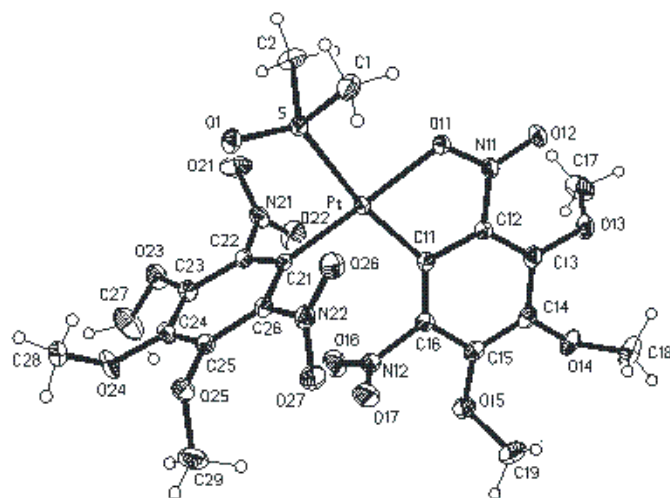


Figure V. 5. Ellipsoid representation of the molecular structure of **8** (50% probability level).

Table V. 5. Selected crystallographic data of **8**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	2.032(3)	C(11)-Pt-C(21)	101.61(10)
Pt-C(21)	1.999(2)	C(11)-Pt-O(11)	79.74(9)
Pt-O(11)	2.0770(18)	C(21)-Pt-S	87.96(7)
Pt-S	2.2930(6)	O(11)-Pt-S	90.70(5)
		C(21)-Pt-O(11)	178.57(8)
		C(11)-Pt-S	170.44(7)

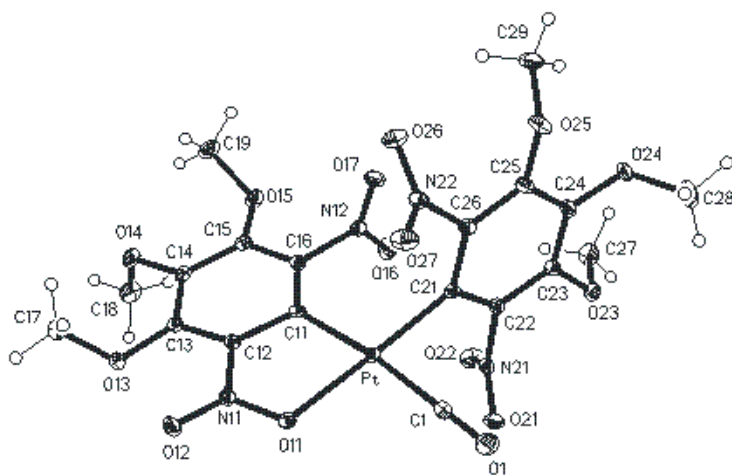


Figure V. 6. Ellipsoid representation of the molecular structure of **10cis** (30% probability level).

Table V. 6. Selected crystallographic data of: a) **10cis**-CH₂Cl₂, b) **10cis**·1/2 *n*-hexane.

	Bond lengths (Å)		Angles (deg)		
	a	b	a	b	
Pt-C(11)	2.033(3)	2.0397(18)	C(11)-Pt-C(21)	100.32(12)	99.52(7)
Pt-C(21)	2.009(3)	2.0069(18)	C(11)-Pt-O(11)	79.74(10)	79.68(6)
Pt-O(11)	2.079(2)	2.0747(13)	C(21)-Pt-C(1)	85.66(13)	85.42(8)
Pt-C(1)	1.937(3)	1.939(2)	O(11)-Pt-C(1)	94.43(11)	95.47(7)
			C(21)-Pt-O(11)	177.35(10)	176.36(6)
			C(11)-Pt-C(1)	173.33(12)	174.82(7)
			O(1)-C(1)-Pt	178.0(3)	175.95(19)

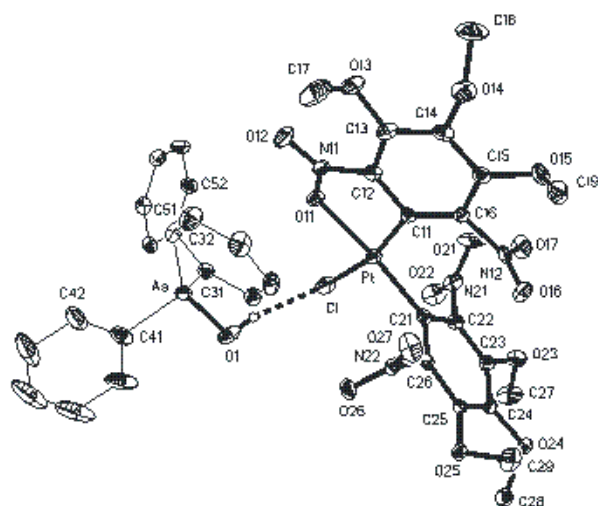


Figure V. 7. Ellipsoid representation of the molecular structure of **45** (30% probability level).

Table V. 7. Selected crystallographic data of **45**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	1.994(4)	C(11)-Pt-C(21)	101.53(17)
Pt-C(21)	1.991(3)	C(11)-Pt-O(11)	80.56(13)
Pt-O(11)	2.080(3)	C(21)-Pt-Cl	90.63(13)
Pt-Cl	2.3513(10)	O(11)-Pt-Cl	87.52(8)
		C(21)-Pt-O(11)	174.62(13)
		C(11)-Pt-Cl	167.65(11)

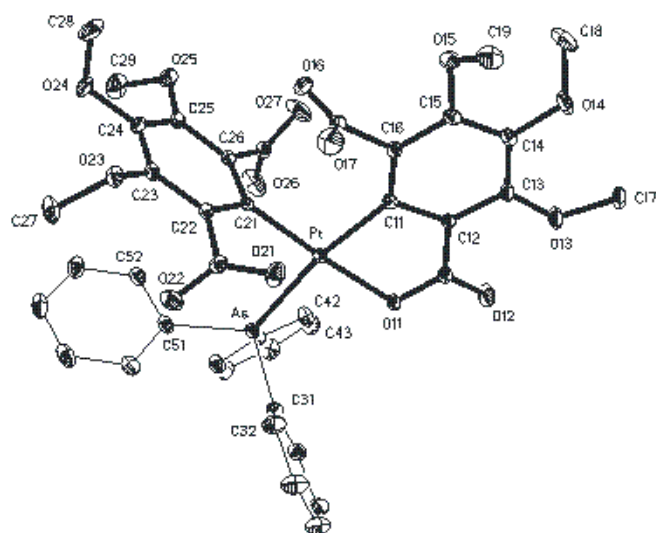


Figure V. 8. Ellipsoid representation of the molecular structure of **46** (30% probability level).

Table V. 8. Selected crystallographic data of **46**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	2.029(2)	C(11)-Pt-C(21)	99.58(8)
Pt-C(21)	1.990(2)	C(11)-Pt-O(11)	79.31(7)
Pt-O(11)	2.0780(15)	C(21)-Pt-As	90.00(6)
Pt-As	2.4154(3)	O(11)-Pt-As	91.36(4)
		C(21)-Pt-O(11)	174.31(7)
		C(11)-Pt-As	170.18(6)

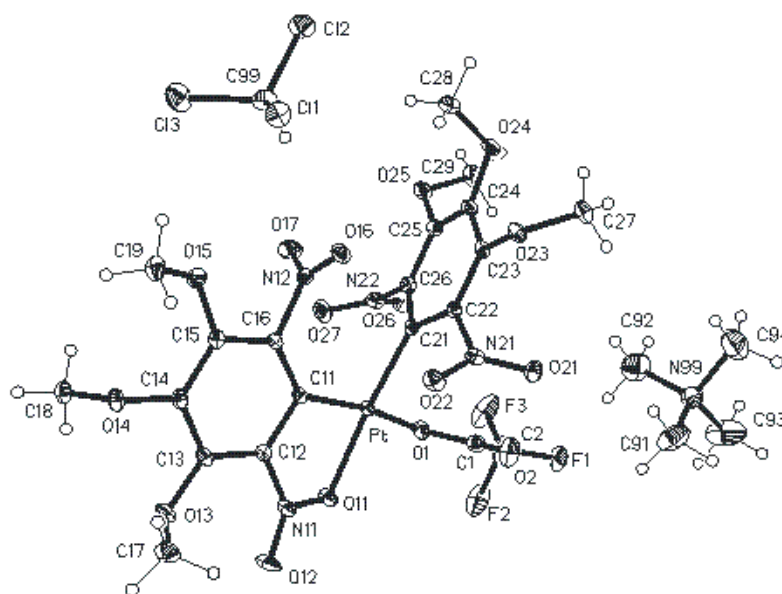


Figure V. 9. Ellipsoid representation of the molecular structure of **49**·CHCl₃ (30% probability level).

Table V. 9. Selected crystallographic data of **49**·CHCl₃.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	1.973(2)	C(11)-Pt-C(21)	100.02(8)
Pt-C(21)	1.983(2)	C(11)-Pt-O(11)	80.52(7)
Pt-O(11)	2.0843(15)	C(21)-Pt-O(1)	88.82(7)
Pt-O(1)	2.0774(16)	O(11)-Pt-O(1)	91.37(6)
		C(21)-Pt-O(11)	174.15(7)
		C(11)-Pt-O(1)	168.91(7)

All of the structures show an approximately square planar coordination around the platinum atom, with the κ^2 -Ar chelating ligands in the coordination plane and the monocoordinated κ^1 -Ar ones approximately perpendicular. The C(κ^2 -Ar)-Pt-C(κ^1 -Ar) angles are significantly wider than 90° [98.83(8)°-102.94(17)°, see Tables V. 1-V. 9], presumably resulting from the steric repulsion between the non-coordinated nitro group from κ^2 -Ar ligand and the κ^1 -Ar ligand. Associated with this is also the narrow bite of the chelating ligand, the C(κ^2 -Ar)-Pt-O angles being significantly smaller than 90° [79.18(7)°-80.89(9)°].

Both the Pt-C(κ^1 -Ar) [1.983(2)-2.009(3) Å] and Pt-O(NO) [2.088(3)-2.067(3) Å] bond distances show very small variation within the different complexes as expected in view of their identical mutually *trans* disposition. However, Pt-C(κ^2 -Ar) bond lengths have a wider range of variation [2.045(2)-1.966(4) Å], undoubtedly as a consequence of the different *trans* influence of the ligands *trans* to them (see section of *trans* influence).

Despite the only difference between the ionic species **1** and **45** (Figures V. 1 and V. 7, respectively) is the cation, the Pt-Cl bond length in complex **45** is significantly longer than in complex **1**. The weakening of the Pt-Cl bond in **45** could be attributed to the hydrogen bond between the cation HOAsPh₃ and the chloro ligand.

Complexes $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ and $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ show the aqua ligand bonded *trans* to the C(11) atom of the chelating Ar ligand. A search of the Cambridge Structural Data Base reveals 23 crystal structures of organometallic aqua platinum complexes. All of them are monoaqua derivatives, and most contain the water molecule *trans* to a carbon donor ligand. A recent review about aqua palladium complexes shows up the same trend.^[272] The bond distances and angles for complexes $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ and $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ are similar. The only exception is the Pt-OH₂ distance, which is significantly longer in $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [2.147(2) Å] than in $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [2.112(3) Å], likely due to the different hydrogen bonds the aqua ligand establishes in each complex. In $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, the water molecule forms a short^[273] hydrogen bond with the Et₂O molecule [H(02)⋯O(99) 1.79(4) Å, O(1)⋯O(99) 2.663(5) Å, O(1)-H(02)⋯O(99) 168(5)°] and a longer^[273] hydrogen bond to the *m*-O(25)-Me of the κ^1 -Ar ligand of a different molecule [H(01)⋯O(25) 2.06(4) Å, O(1)⋯O(25) 2.830(4) Å, O(1)-H(01)⋯O(25) 146(5)°; acceptor operator (-x+2, -y+2, -z+2)], thus forming inversion-related pairs of units $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (Figure V. 10).

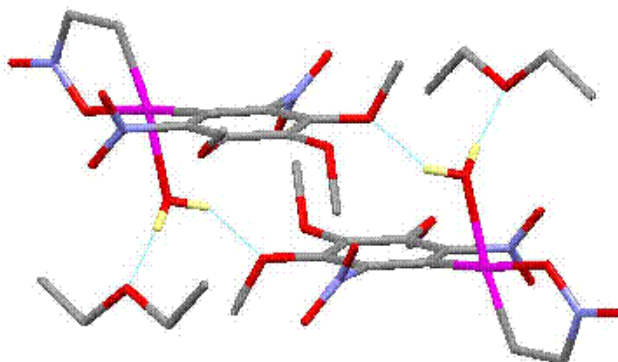


Figure V. 10. A simplified packing view of complex $6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Part of the κ^2 -Ar ligands and the hydrogen atoms, except the one from the water, have been omitted for clarity.

In $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ the water molecule bridges two molecules, establishing two hydrogen bonds with oxygen atoms of two *m*-OMe groups of the same κ^2 -Ar ligand (but via different operators; Figure V. 11). The hydrogen bonding parameters for O(1)-H(01)⋯O(13) (-x, -y+1, -z+1) are H(01)⋯O(13) 2.13(3) Å, O(1)⋯O(13) 2.838(3) Å, O(1)-H(01)⋯O(13) 168(6)°; and for O(1)-H(02)⋯O(15) (x, y + 1, z) are H(02)⋯O(15) 2.24(3) Å, O(1)⋯O(15) 2.933(3) Å, O(1)-H(02)⋯O(15) 164(4)°, forming ribbons of molecules parallel to the short *y* axis at *z* ≈ 0.5 (Figure V. 12).

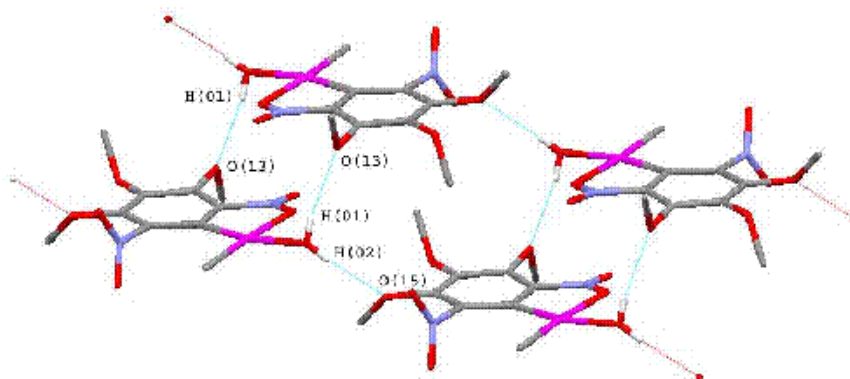


Figure V. 11. A simplified packing view of $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, κ^1 -Ar ligands and hydrogen atoms, except the ones from the water, have been omitted for clarity.

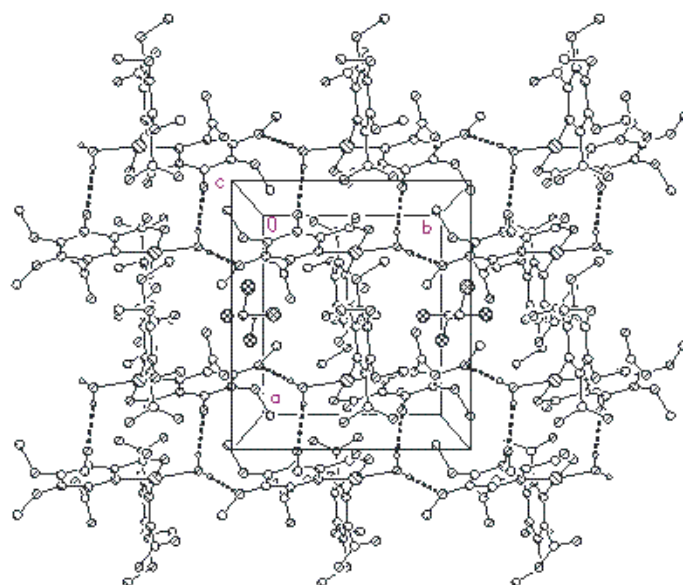


Figure V. 12. Packing view showing the O-H...O hydrogen bonds (broken lines) in $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

As expected, all these compounds also display a considerable number of “weak” hydrogen bonds of the form C-H...O.

Complexes of the type trans-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L]. Crystals apparently suitable for a X-ray crystallographic study were obtained for **12trans**. Although a complete crystallographic analysis was not possible, the composition and the position of the ligands were established with certainty.

Complexes of the type cis-[Pt(κ^1 -Ar)₂LL']: **11cis** (Figure V. 13) and **13cis** (Figure V. 14). The platinum atom environment in both structures is square planar slightly distorted and both aryl ligands are approximately perpendicular to the coordination plane, so the steric repulsion is minimized. C(κ^1 -Ar)-Pt-C(κ^1 -Ar) angles

are closer to 90° (see Tables V. 10 and V. 11) than in complexes cis -[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L] and cis -[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)X], probably because of the absence of the repulsion previously mentioned, between the non-coordinated nitro group in the κ^2 -Ar ligand and the κ^1 -Ar ligand.

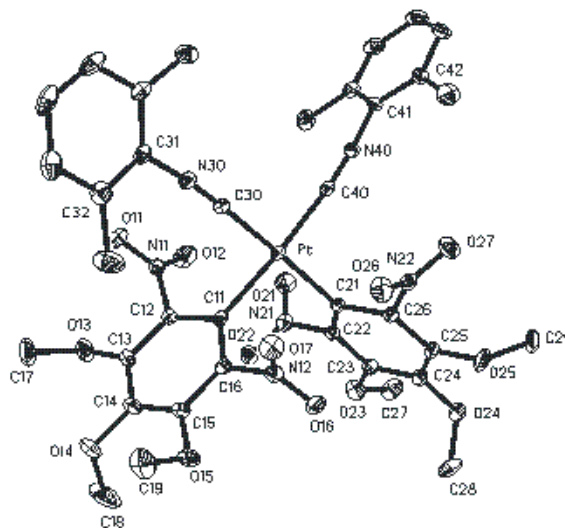


Figure V. 13. Ellipsoid representation of the molecular structure of **11cis** (30% probability level).

Table V. 10. Selected crystallographic data of **11cis**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	2.071(2)	C(11)-Pt-C(21)	91.82(8)
Pt-C(21)	2.062(2)	C(11)-Pt-C(30)	86.01(8)
Pt-C(30)	1.961(2)	C(21)-Pt-C(40)	89.76(8)
Pt-C(40)	1.969(2)	C(30)-Pt-C(40)	93.27(9)
		C(21)-Pt-C(30)	172.35(8)
		C(11)-Pt-C(40)	173.04(9)

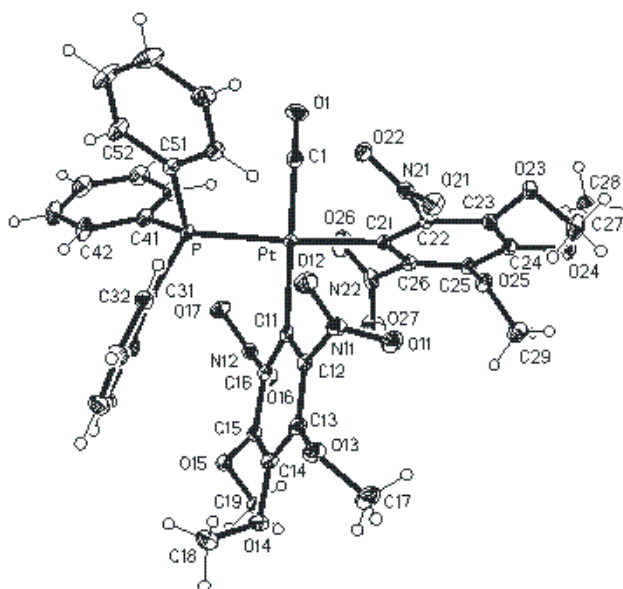


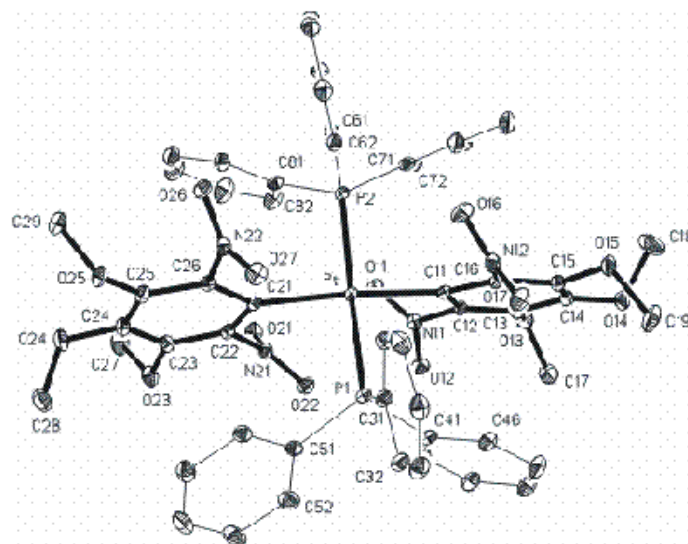
Figure V. 14. Ellipsoid representation of the molecular structure of **13cis** (30% probability level).

Table V. 11. Selected crystallographic data of **13cis**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	2.0867(19)	C(11)-Pt-C(21)	92.47(7)
Pt-C(21)	2.0964(17)	C(11)-Pt-P	90.47(5)
Pt-C(1)	1.909(2)	C(21)-Pt-C(1)	86.90(7)
Pt-P	2.3303(4)	C(1)-Pt-P	90.58(6)
		C(21)-Pt-P	172.70(5)
		C(11)-Pt-C(1)	176.36(7)

Complexes of the type $trans-[Pt(\kappa^1-Ar)_2LL']$: **4trans** (Figure V. 15), **11trans** (Figure V. 16) and **13trans** (Figure V. 17).

In the three structures, the platinum atom is in a slightly distorted square planar environment, with both aryl ligands approximately perpendicular to the coordination plane. The Pt-C(κ^1 -Ar) bond lengths [in the range 2.079(2)-2.094(2) Å] are similar in all the three structures. As expected, the difference between the Pt-C(κ^1 -Ar) bond lengths of each complex is no significant, the same as the difference between both Pt-CNXY bond distances in complex **11trans**. However, the difference between both Pt-P bond lengths in complex **4trans** is significant [2.3397(7), 2.3267(7) Å], in spite of both phosphine ligands being mutually *trans*. This fact could be related to packing forces and/or intermolecular contacts.

**Figure V. 15.** Ellipsoid representation of the molecular structure of **4trans** (30% probability level).**Table V. 12.** Selected crystallographic data of **4trans**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	2.089(2)	C(11)-Pt-P(1)	89.42(7)
Pt-C(21)	2.094(2)	C(21)-Pt-P(1)	90.83(7)
Pt-P(1)	2.3397(7)	C(11)-Pt-P(2)	89.92(7)
Pt-P(2)	2.3267(7)	C(21)-Pt-P(2)	90.81(7)
		C(11)-Pt-C(21)	167.96(9)
		P(1)-Pt-P(2)	175.19(2)

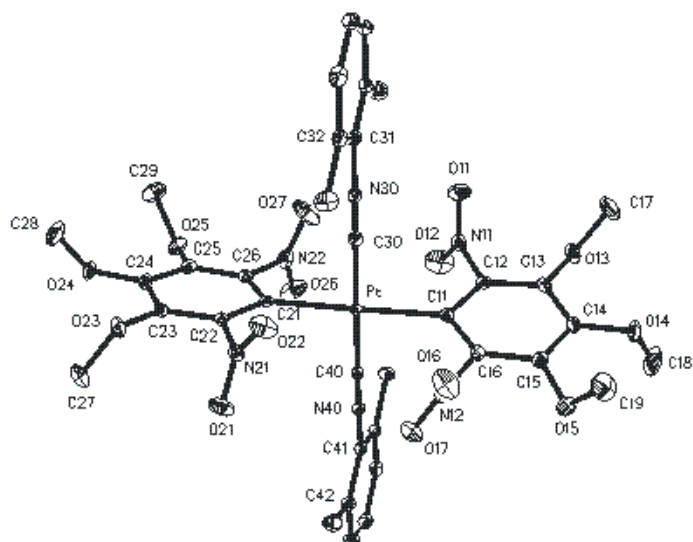


Figure V. 16. Ellipsoid representation of the molecular structure of **11trans** (30% probability level).

Table V. 13. Selected crystallographic data of **11trans**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	2.079(2)	C(11)-Pt-C(30)	90.27(9)
Pt-C(21)	2.081(2)	C(21)-Pt-C(30)	89.29(9)
Pt-C(30)	1.954(3)	C(11)-Pt-C(40)	89.38(9)
Pt-C(40)	1.951(2)	C(21)-Pt-C(40)	91.02(9)
		C(11)-Pt-C(21)	178.45(8)
		C(30)-Pt-C(40)	177.97(9)

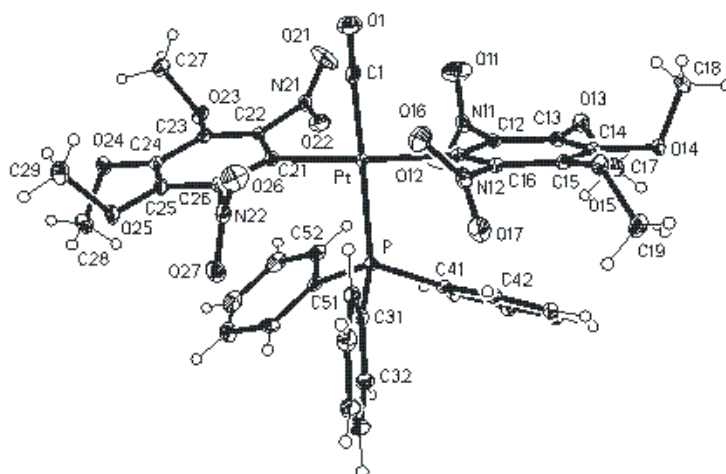


Figure V. 17. Ellipsoid representation of the molecular structure of **13trans** (30% probability level).

Table V. 14. Selected crystallographic data of **13trans**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	2.088(4)	C(11)-Pt-C(1)	89.55(19)
Pt-C(21)	2.087(4)	C(21)-Pt-C(1)	89.40(19)
Pt-C(1)	1.935(5)	C(11)-Pt-P	90.55(12)
Pt-P	2.3312(12)	C(21)-Pt-P	91.39(13)
		C(11)-Pt-C(21)	170.79(18)
		C(1)-Pt-P	174.32(18)

Complexes of the type $[Pt_2(\kappa^1-Ar)_2(\mu-X)(\mu-Y)L_2]$: **14** (Figure V. 18), **15** (Figure V. 19), **37** (Figure V. 20) and **38** (Figure V. 21). Crystals apparently suitable for an X-ray crystallographic study were also obtained for **16**. Although a complete crystallographic analysis was not possible, the composition and the position of the ligands were established with certainty, proving the complex to be *trans*.

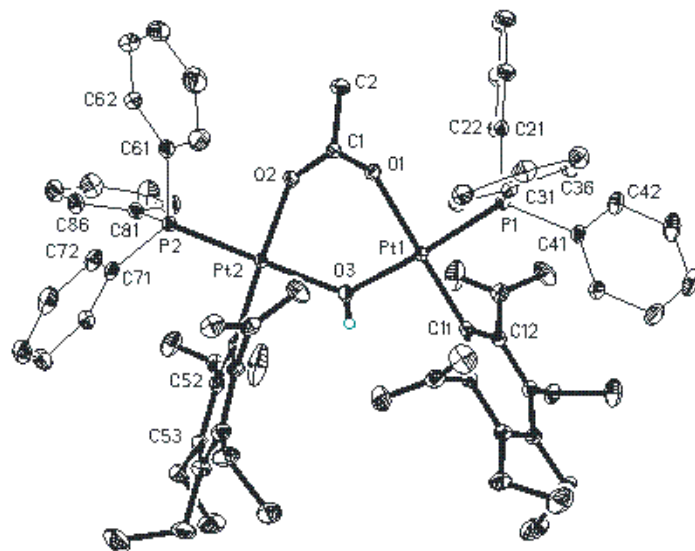
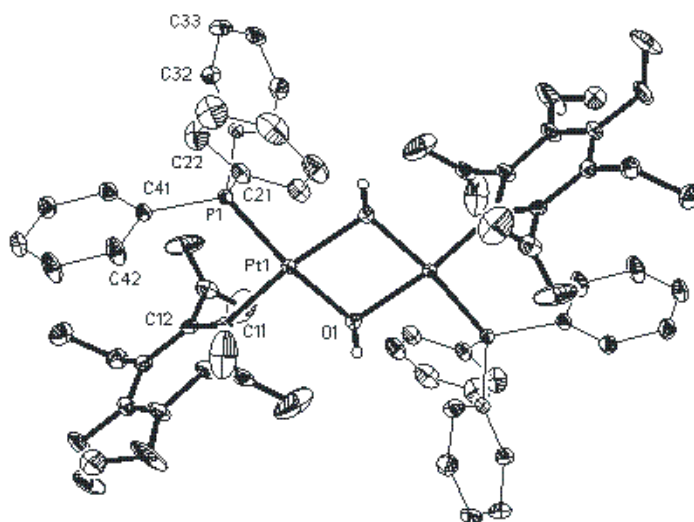


Figure V. 18. Ellipsoid representation of the molecular structure of **14** (50% probability level).

Table V. 15. Selected crystallographic data of **14**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt(1)-C(11)	1.984(3)	C(11)-Pt(1)-O(3)	89.84(10)
Pt(1)-O(3)	2.063(2)	C(11)-Pt(1)-P(1)	94.06(8)
Pt(1)-O(1)	2.1162(19)	O(1)-Pt(1)-P(1)	85.84(6)
Pt(1)-P(1)	2.2192(7)	O(1)-Pt(1)-O(3)	90.20(8)
Pt(2)-C(51)	1.985(3)	C(11)-Pt(1)-O(1)	178.20(10)
Pt(2)-O(3)	2.069(2)	O(3)-Pt(1)-P(1)	175.58(7)
Pt(2)-O(2)	2.0890(19)	C(51)-Pt(2)-O(3)	89.35(10)
Pt(2)-P(2)	2.2069(7)	C(51)-Pt(2)-P(2)	92.47(8)
O(1)-C(1)	1.271(3)	O(2)-Pt(2)-P(2)	90.09(6)
O(2)-C(1)	1.254(3)	O(2)-Pt(2)-O(3)	87.98(9)
		C(51)-Pt(2)-O(2)	176.83(10)
		O(3)-Pt(2)-P(2)	175.97(7)
		Pt(1)-O(3)-Pt(2)	120.04(11)

Figure V. 19. Ellipsoid representation of the molecular structure of **15** (50% probability level).Table V. 16. Selected crystallographic data of **15**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt(1)-C(11)	1.983(3)	C(11)-Pt(1)-O(1)	94.07(12)
Pt(1)-O(1)	2.067(3)	C(11)-Pt(1)-P(1)	92.69(10)
Pt(1)-O(1)#1†	2.087(3)	O(1)-Pt(1)-O(1)#1†	78.24(11)
Pt(1)-P(1)	2.2085(9)	O(1)#1†-Pt(1)-P(1)	95.07(8)
Pt(1)-Pt(1)#1†	3.2228(4)	C(11)-Pt(1)-O(1)#1†	171.93(12)
O(1)-Pt(1)#1†	2.087(3)	O(1)-Pt(1)-P(1)	173.04(8)
Pt(2)-C(11')	1.994(3)	C(11)-Pt(1)-Pt(1)#1†	133.37(10)
Pt(2)-O(2)#2†	2.081(3)	O(1)-Pt(1)-Pt(1)#1†	39.35(8)
Pt(2)-O(2)	2.095(3)	O(1)#1†-Pt(1)-Pt(1)#1†	38.90(7)
Pt(2)-P(2)	2.2137(9)	P(1)-Pt(1)-Pt(1)#1†	133.94(2)
Pt(2)-Pt(2)#2†	3.2161(3)	C(11')-Pt(2)-O(2)#2†	92.43(11)
O(2)-Pt(2)#2†	2.081(3)	C(11')-Pt(2)-P(2)	93.42(9)
		O(2)#2†-Pt(2)-O(2)	79.27(11)
		O(2)-Pt(2)-P(2)	94.89(7)
		C(11')-Pt(2)-O(2)	171.70(11)
		O(2)#2†-Pt(2)-P(2)	173.94(7)
		C(11')-Pt(2)-Pt(2)#2†	132.23(9)
		O(2)#2†-Pt(2)-Pt(2)#2†	39.80(7)
		O(2)-Pt(2)-Pt(2)#2†	39.47(7)
		P(2)-Pt(2)-Pt(2)#2†	134.34(2)

† #1 -x+1, -y+1, -z+1 y #2 -x, -y+1, -z (symmetry transformations used to generate equivalent atoms)

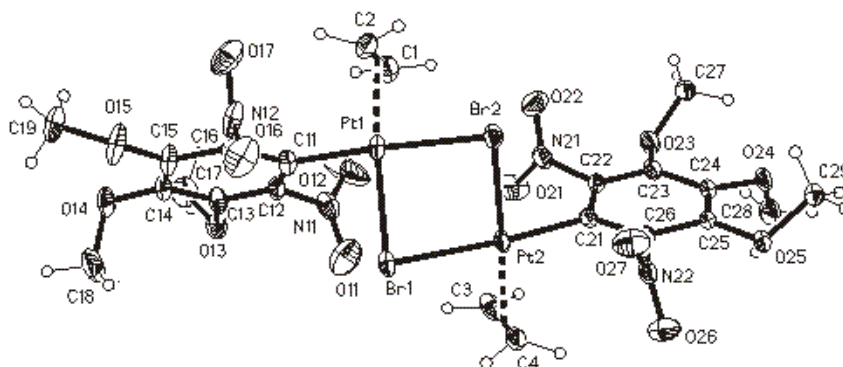
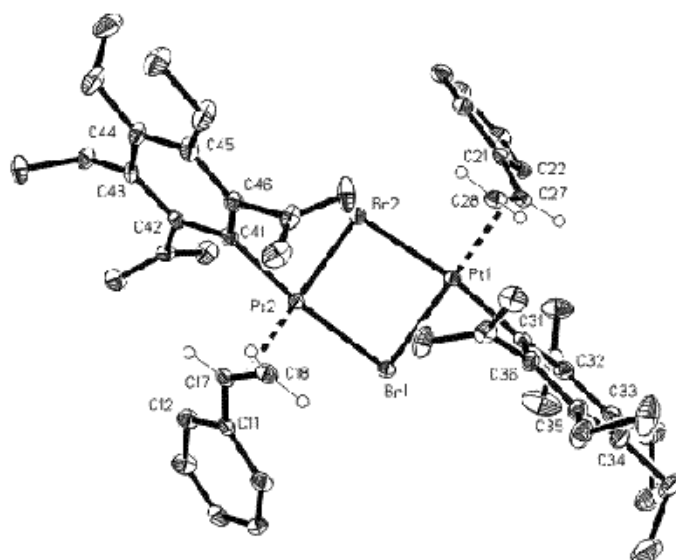
Figure V. 20. Ellipsoid representation of the molecular structure of **37** (30% probability level).

Table V. 17. Selected crystallographic data of **37**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt(1)-C(11)	2.010(5)	C(11)-Pt(1)-C(2)	92.5(2)
Pt(1)-C(2)	2.147(6)	C(11)-Pt(1)-C(1)	90.7(2)
Pt(1)-C(1)	2.154(6)	C(1)-Pt(1)-C(2)	37.1(2)
Pt(1)-Br(1)	2.4740(6)	C(11)-Pt(1)-Br(1)	90.88(17)
Pt(1)-Br(2)	2.5387(6)	C(2)-Pt(1)-Br(2)	90.73(17)
Pt(2)-C(21)	2.008(5)	C(1)-Pt(1)-Br(2)	92.97(18)
Pt(2)-C(4)	2.147(6)	Br(1)-Pt(1)-Br(2)	85.57(2)
Pt(2)-C(3)	2.150(6)	C(11)-Pt(1)-Br(2)	176.28(16)
Pt(2)-Br(2)	2.4457(6)	C(2)-Pt(1)-Br(1)	167.31(18)
Pt(2)-Br(1)	2.5446(6)	C(1)-Pt(1)-Br(1)	155.12(19)
C(1)-C(2)	1.368(9)	C(21)-Pt(2)-C(4)	92.2(2)
C(3)-C(4)	1.356(10)	C(21)-Pt(2)-C(3)	90.8(2)
		C(4)-Pt(2)-C(3)	36.8(3)
		C(21)-Pt(2)-Br(2)	90.11(15)
		C(4)-Pt(2)-Br(1)	91.79(18)
		C(3)-Pt(2)-Br(1)	92.33(17)
		Br(2)-Pt(2)-Br(1)	86.03(2)
		C(21)-Pt(2)-Br(1)	175.97(15)
		C(4)-Pt(2)-Br(2)	165.0(2)
		C(3)-Pt(2)-Br(2)	158.0(2)
		Pt(1)-Br(1)-Pt(2)	80.786(18)
		Pt(2)-Br(2)-Pt(1)	81.447(17)

**Figure V. 21.** Ellipsoid representation of the molecular structure of **38** (30% probability level).

In all these dimers, each of the platinum atoms is in a slightly distorted square-planar environment and the angle between the two coordination planes depends on the bridging ligands. Thus, in **14**, containing both OH and AcO bridging ligands, the coordination planes form an angle of approximately 133° (Figure V. 22), while for **15**, in which both bridging ligands are OH, the coordination plane is the same for both platinum atoms, and in **37** and **38**, where all bridging ligands are Br, the angles between the coordination planes are approximately 125° and 129° , respectively.

Table V. 18. Selected crystallographic data of 38.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt(1)-C(31)	2.007(5)	C(31)-Pt(1)-C(28)	91.52(19)
Pt(1)-C(28)	2.138(5)	C(31)-Pt(1)-C(27)	92.37(19)
Pt(1)-C(27)	2.213(5)	C(28)-Pt(1)-C(27)	37.27(18)
Pt(1)-Br(1)	2.4659(6)	C(31)-Pt(1)-Br(1)	88.71(13)
Pt(1)-Br(2)	2.5486(6)	C(28)-Pt(1)-Br(2)	94.67(15)
Pt(2)-C(41)	2.005(5)	C(27)-Pt(1)-Br(2)	95.52(14)
Pt(2)-C(18)	2.128(5)	Br(1)-Pt(1)-Br(2)	83.85(2)
Pt(2)-C(17)	2.189(5)	C(31)-Pt(1)-Br(2)	172.10(13)
Pt(2)-Br(2)	2.4695(6)	C(28)-Pt(1)-Br(1)	161.20(14)
Pt(2)-Br(1)	2.5401(6)	C(27)-Pt(1)-Br(1)	161.50(13)
C(17)-C(18)	1.386(7)	C(41)-Pt(2)-C(18)	92.6(2)
C(27)-C(28)	1.392(7)	C(41)-Pt(2)-C(17)	88.34(19)
		C(18)-Pt(2)-C(17)	37.42(19)
		C(41)-Pt(2)-Br(2)	90.12(13)
		C(18)-Pt(2)-Br(1)	91.81(16)
		C(17)-Pt(2)-Br(1)	98.24(14)
		Br(2)-Pt(2)-Br(1)	83.96(2)
		C(41)-Pt(2)-Br(1)	173.25(13)
		C(18)-Pt(2)-Br(2)	158.58(14)
		C(17)-Pt(2)-Br(2)	164.00(14)
		Pt(1)-Br(1)-Pt(2)	82.34(2)
		Pt(2)-Br(2)-Pt(1)	82.09(2)

A recent search in the Cambridge Crystallographic Data Base reports two other crystal structures of platinum dimers containing both carboxylate and OH bridging ligands, $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-carboxylate})(\mu\text{-OH})]$ (carboxylate = acetate, glycolate) and the angles between the coordination planes are 104.5° and 107.0° , respectively.^[274] The wider interplanar angle found in **14** is probably a consequence of the higher steric hindrance of the terminal ligands.

Bimetallic complexes of the type $[\text{L}_2\text{M}(\mu\text{-XR}_n)_2\text{ML}_2]$ ($n = 0\text{-}2$, $\text{M} = \text{d}^8$ metal) show a wide variety of bending angles between the coordination planes of the two metal atoms. A qualitative analysis of the known structures reveals that most of the X-bridged compounds present a planar structure, whereas for the XR and XR_2 bridges the bent compounds are relatively common. In general, the structures are either practically planar (angles larger than 160°) or strongly bent (angles smaller than 150°), but intermediate bending is practically inexistent.^[275] Lledós, Álvarez and co-workers published *ab initio* theoretical studies about the geometry preferences of these type of complexes, based on the idea that metal...metal bonds or weak interactions would be the driving forces for the bending of the structures. The mentioned forces would be modulated by the nature of the metal atom, the terminal ligands, and the bridging atoms. These studies allowed them to establish a few rules for the structural choice between planar or bent structures.^[275-277] The tendency to form bent structures increases with the size of the metal and, regarding the bridging ligands X, in the series: $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ or $\text{O} < \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$.^[275] In the matter of complexes **37** and **38** the bent structure could be

avored by the Br bridging ligand since they usually give this type of structures. In complexes containing XR bridging ligands, apart from the factors already mentioned, the choice of molecular geometry was found to result from the conformational preference of the bridging atoms and different steric or hydrogen bonding interactions implicating the terminal ligands and the substituents at the bridging atoms.^[276] The structure of 15 is planar as expected for OH bridges, although some bent structures containing OH bridges are also known.

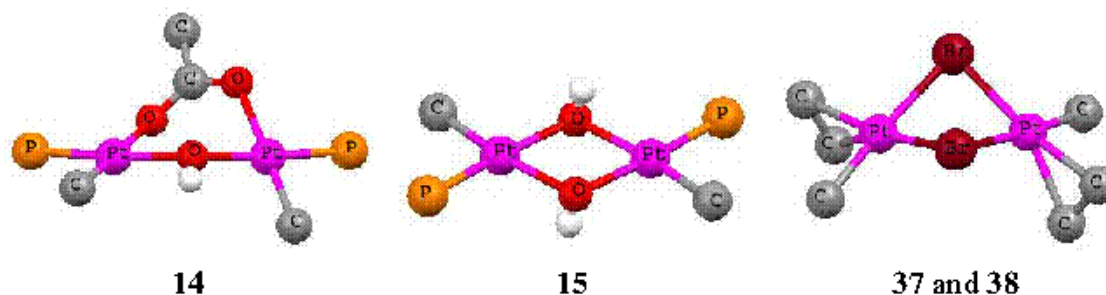


Figure V. 22. Representation of the layout of the coordination planes of the platinum centres in the different dimers.

The aryl ligands adopt a mutually *cis* disposition in 14, where the bridging ligands are different, while in all the remaining complexes they are in *trans*, in which both bridging ligands are equal.

In 14, the environments of both platinum atoms are not equivalent, due to the fact that the Pt(1)-O(1) [2.1162(19) Å] and Pt(1)-P(1) [2.2192(7) Å] bond lengths are significantly longer than Pt(2)-O(2) [2.0890(19) Å] and Pt(2)-P(2) [2.2069(7) Å], respectively, although the other bonds distances are similar (Figure V. 18, Table V. 15). These differences could be related to packing effects since the ligands in *trans* to the mentioned bonds are the same, and no significant difference exists between the C-O bond distances of the bridging acetate ligand.

On the contrary, each molecule of 15 is centrosymmetric. The unit cell is formed by two molecules of the complex that differ only in the Pt-Pt bond lengths (Table V. 16).

As in 14, the environments of both platinum atoms of the dimers 37 and 38 are different. As it would be expected for platinum(II) complexes, olefin ligands are situated nearly perpendicular to the platinum coordination plane and in 38, the phenyl substituent is on the opposite side of the aryl group bound to the same platinum centre, probably because of the less steric repulsions between both ligands. No significant difference is found between C=C bond lengths of the ethylene molecule in 37 [1.368(9) and 1.356(10) Å] and in free ethylene [1.337(2) Å],^[278] so no perceptible elongation upon coordination is observed. This structural feature denotes that little π -back donation

to the π^* olefin orbitals occurs. In **38**, the C=C bond lengths [1.386(7) and 1.392(7) Å] are slightly larger than in free styrene [1.317 Å],^[279] according to what is commonly observed upon coordination of olefins to platinum(II) complexes.^[3] Furthermore, both Pt-C_{styrene} bond lengths are significantly different, as expected when the substituents bound to either end of the olefin have significantly different electronic or steric effects.^[3]

Complexes of the type [Pt(κ^2 -Ar)XY]: **30** (Figure V. 23) and **42** (Figure V. 24). In both complexes, the platinum atom is in a slightly distorted square-planar environment. As in complexes of the type *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L] and *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)X], the C(κ^2 -Ar)-Pt-L_{cis} (L_{cis} = *cis* ligand) angles are significantly wider than 90° [100.1(3)°, 95.78(13)°], probably as consequence of the higher steric hindrance of the non-coordinated nitro group, and the narrow bite of the chelating ligand [80.7(2)° and 81.42(13)°].

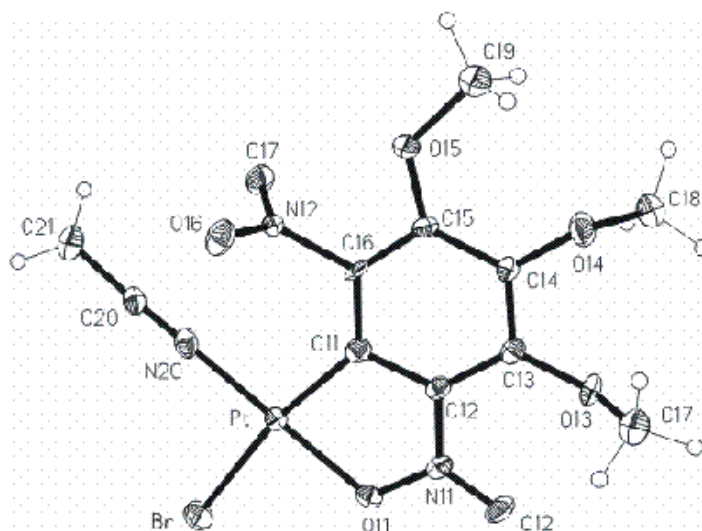


Figure V. 23. Ellipsoid representation of the molecular structure of **30** (50% probability level).

Table V. 19. Selected crystallographic data of **30**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	1.983(7)	C(11)-Pt-O(11)	80.7(2)
Pt-O(11)	1.990(4)	N(20)-Pt-C(11)	100.1(3)
Pt-N(20)	1.950(5)	N(20)-Pt-Br	89.69(19)
Pt-Br	2.4629(8)	O(11)-Pt-Br	89.49(15)
		C(11)-Pt-Br	170.19(17)
		N(20)-Pt-O(11)	177.5(2)

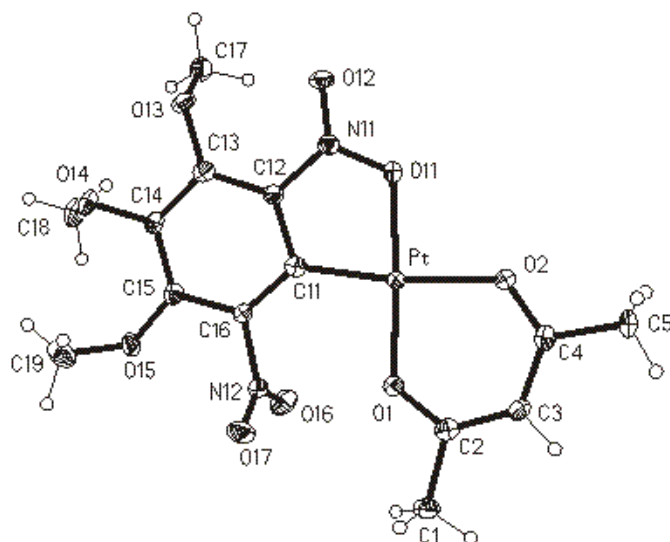


Figure V. 24. Ellipsoid representation of the molecular structure of **42** (50% probability level).

Table V. 20. Selected crystallographic data of **42**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	1.957(4)	C(11)-Pt-O(11)	81.42(13)
Pt-O(11)	1.999(3)	C(11)-Pt-O(1)	95.78(13)
Pt-O(1)	1.964(3)	O(1)-Pt-O(2)	92.10(11)
Pt-O(2)	2.041(3)	O(11)-Pt-O(2)	90.63(11)
		C(11)-Pt-O(2)	171.96(13)
		O(1)-Pt-O(11)	176.19(12)

Complexes of the type $[Pt(\kappa^1-Ar)XYZ]$: **21** (Figure V. 25), **22** (Figure V. 26), **26** (Figure V. 27), **28** (Figure V. 28), **29** (Figure V. 29) and **40** (Figure V. 30). The geometry of **24** (Figure V. 31) has also been determined although a complete crystallographic analysis was not possible.

All these structures show a slightly distorted square-planar coordination around the platinum atom, the aryl ligands being nearly perpendicular to the coordination plane. The most distorted is complex **40** (Figure V. 30, Table V. 26), due probably to the narrow bite of norbornadiene ligand $[65.63(8)^\circ]$.

In complex **21**, both Pt-P bond distances $[2.3127(10), 2.3294(11) \text{ \AA}]$ are significantly different in spite of both bonds being mutually *trans*, like in complex **4trans**. This fact could be due to packing effects.

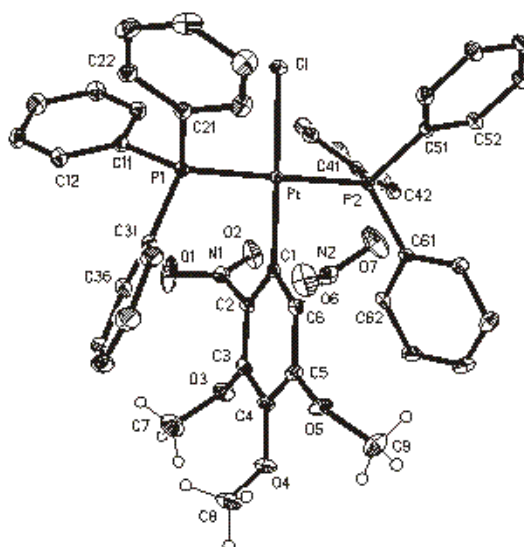


Figure V. 25. Ellipsoid representation of the molecular structure of **21** (30% probability level).

Table V. 21. Selected crystallographic data of **21**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(1)	2.005(4)	C(1)-Pt-P(1)	91.07(11)
Pt-P(1)	2.3127(10)	C(1)-Pt-P(2)	89.91(11)
Pt-P(2)	2.3294(11)	P(1)-Pt-Cl	88.10(4)
Pt-Cl	2.3781(10)	P(2)-Pt-Cl	90.92(4)
		C(1)-Pt-Cl	179.17(11)
		P(1)-Pt-P(2)	178.87(3)

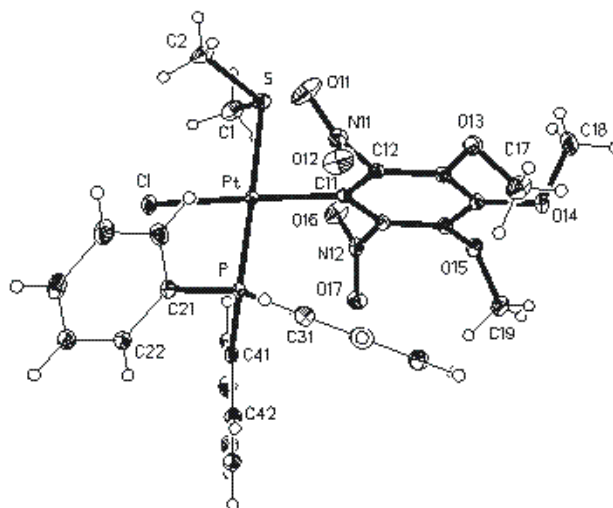


Figure V. 26. Ellipsoid representation of the molecular structure of **22** (50% probability level).

Table V. 22. Selected crystallographic data of **22**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	2.0131(16)	C(11)-Pt-P	93.12(4)
Pt-P	2.2591(4)	C(11)-Pt-S	87.39(4)
Pt-S	2.3571(4)	P-Pt-Cl	88.102(16)
Pt-Cl	2.3584(4)	S-Pt-Cl	91.980(17)
		C(11)-Pt-Cl	173.80(5)
		P-Pt-S	174.437(15)

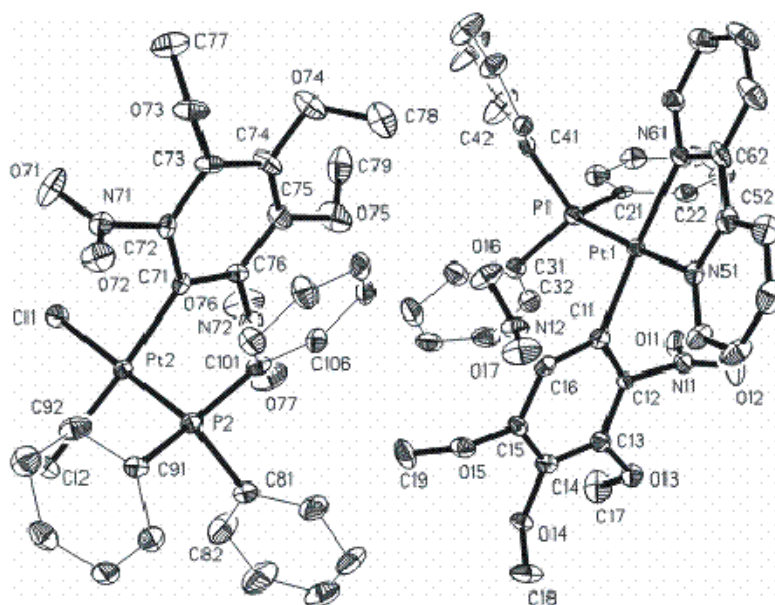


Figure V. 27. Ellipsoid representation of the molecular structure of **26** (50% probability level).

Table V. 23. Selected crystallographic data of **26**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt(1)-C(11)	2.003(7)	C(11)-Pt(1)-N(51)	93.9(2)
Pt(1)-N(51)	2.061(5)	C(11)-Pt(1)-N(61)	172.9(2)
Pt(1)-N(61)	2.093(5)	N(51)-Pt(1)-N(61)	79.0(2)
Pt(1)-P(1)	2.2589(18)	C(11)-Pt(1)-P(1)	89.41(18)
Pt(2)-C(71)	2.000(7)	N(51)-Pt(1)-P(1)	174.88(15)
Pt(2)-P(2)	2.2246(18)	N(61)-Pt(1)-P(1)	97.61(17)
Pt(2)-Cl(1)	2.3449(17)	C(71)-Pt(2)-P(2)	92.32(18)
Pt(2)-Cl(2)	2.3858(16)	C(71)-Pt(2)-Cl(1)	87.31(18)
		P(2)-Pt(2)-Cl(1)	179.62(7)
		C(71)-Pt(2)-Cl(2)	176.16(18)
		P(2)-Pt(2)-Cl(2)	90.97(6)
		Cl(1)-Pt(2)-Cl(2)	89.39(6)

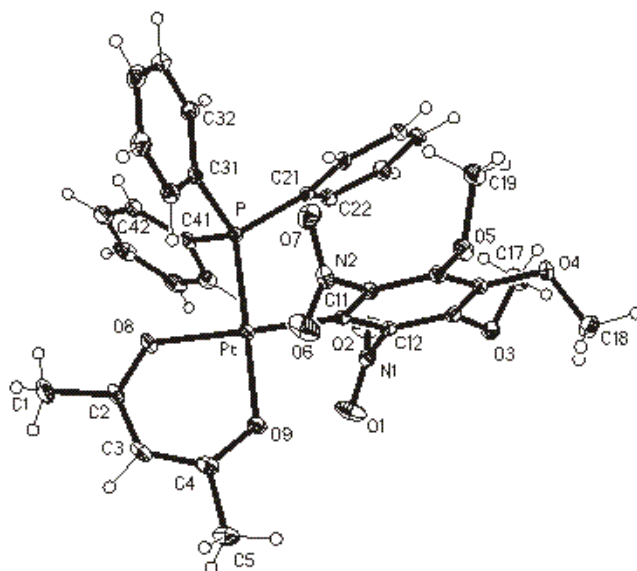
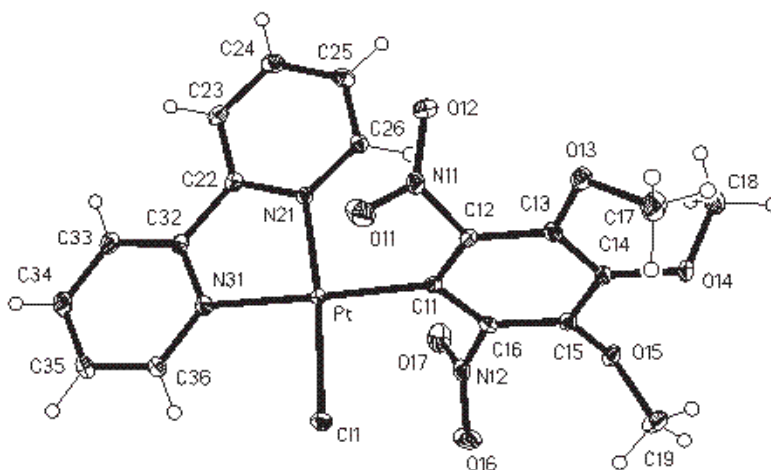


Figure V. 28. Ellipsoid representation of the molecular structure of **28** (50% probability level).

Table V. 24. Selected crystallographic data of **28**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	1.996(2)	C(11)-Pt-O(9)	88.53(8)
Pt-O(8)	2.0533(17)	O(8)-Pt-O(9)	91.90(7)
Pt-O(9)	2.0549(16)	C(11)-Pt-P	92.46(6)
Pt-P	2.2232(6)	O(8)-Pt-P	87.14(5)
		C(11)-Pt-O(8)	177.14(8)
		O(9)-Pt-P	178.94(6)

**Figure V. 29.** Ellipsoid representation of the molecular structure of **29** (30% probability level).**Table V. 25.** Selected crystallographic data of **29**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	2.013(3)	N(21)-Pt-C(11)	96.72(10)
Pt-N(21)	2.009(2)	N(21)-Pt-N(31)	80.33(10)
Pt-N(31)	2.069(2)	C(11)-Pt-N(31)	176.34(10)
Pt-Cl(1)	2.2929(8)	N(21)-Pt-Cl(1)	174.45(7)
		C(11)-Pt-Cl(1)	88.83(8)
		N(31)-Pt-Cl(1)	94.14(7)

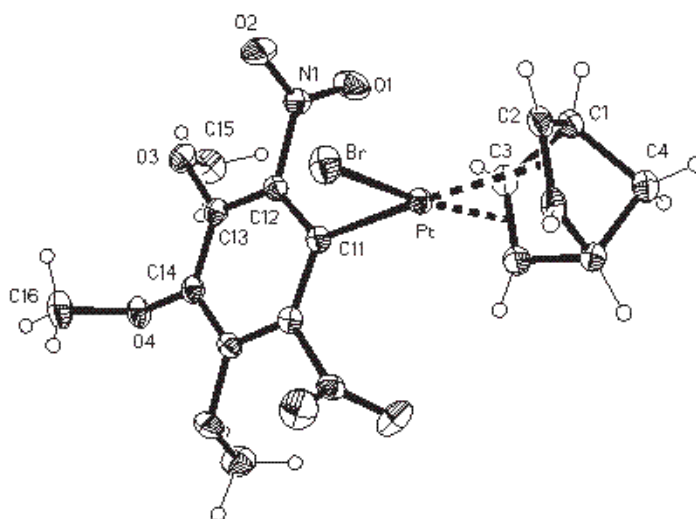
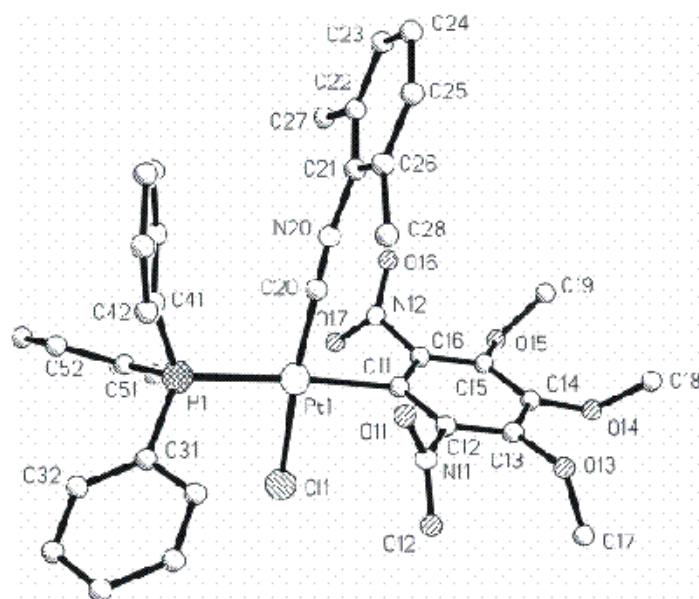
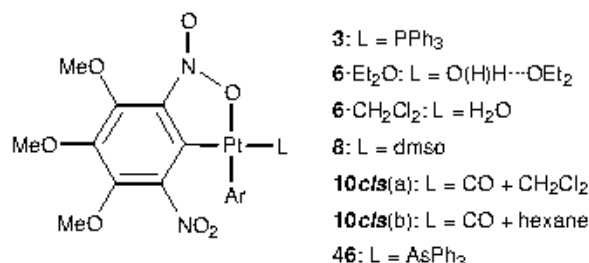
**Figure V. 30.** Ellipsoid representation of the molecular structure of **40** (50% probability level).

Table V. 26. Selected crystallographic data of **40**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	2.034(3)	C(11)-Pt-C(3)#1	100.23(9)
Pt-C(3)#1	2.165(2)	C(11)-Pt-C(3)	100.23(9)
Pt-C(3)	2.165(2)	C(3)#1-Pt-C(3)	37.56(11)
Pt-C(2)#1	2.252(2)	C(11)-Pt-C(2)#1	159.96(7)
Pt-C(2)	2.252(2)	C(3)#1-Pt-C(2)#1	65.63(8)
Pt-Br	2.4138(3)	C(3)-Pt-C(2)#1	77.45(8)
		C(11)-Pt-C(2)	159.96(7)
		C(3)#1-Pt-C(2)	77.45(8)
		C(3)-Pt-C(2)	65.63(8)
		C(2)#1-Pt-C(2)	35.32(11)
		C(11)-Pt-Br	90.66(8)
		C(3)#1-Pt-Br	158.10(6)
		C(3)-Pt-Br	158.10(5)
		C(2)#1-Pt-Br	98.54(6)
		C(2)-Pt-Br	98.54(6)

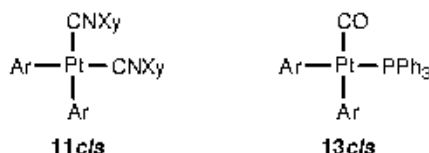
Figure V. 31. Representation of the molecular structure of **24**.

Trans influence. In complexes of the type cis -[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L], the Pt-C(κ^2 -Ar) bond lengths display a wide range of variation [2.045(2)-1.966(4) Å] due to the different kinds of ligands in *trans* position with respect to these bonds (Figure V. 32). As expected, the mentioned distance is longer in complexes **3**, **8**, **10cis** (a and b) and **46** [interval 2.045(2)-2.029(2) Å] than in **6-Et₂O** and **6-CH₂Cl₂** [1.969(3) and 1.966(4) Å]. This must be attributed to the aryl ligand being *trans* to ligands of high *trans* influence [PPh₃, CO, S(O)Me₂ or AsPh₃] in the former, or *trans* to H₂O in the latter. The values are consistent with the *trans* influence decreasing in the series: PPh₃ ~ CO ~ S(O)Me₂ > AsPh₃ > H₂O (Table V. 27).

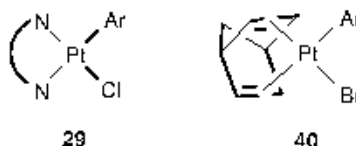
Figure V. 32. Complexes of the type *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L].Table V. 27. Pt-C(κ^2 -Ar) bond lengths (Å) in complexes *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L].

Complex	3	6·Et₂O	6·CH₂Cl₂	8	10cis(a)	10cis(b)	46
Pt-C(κ^2 -Ar)	2.045(2)	1.966(4)	1.969(3)	2.032(3)	2.033(3)	2.0397(18)	2.029(2)

The similar *trans* influences of PPh₃ and CO ligands which are higher than that of XyNC ligand is observed in complexes **11cis** and **13cis** (Figure V. 33). Each of them has two similar Pt-C(κ^1 -Ar) bond lengths [2.071(2), 2.062(2) Å in **11cis**, and 2.0867(19), 2.0964(17) Å in **13cis**], those in **13cis** being significantly larger than those in **11cis**.

Figure V. 33. Complexes **11cis** and **13cis**.

The higher *trans* influence of olefins with respect to N-donor ligands is apparent when **29** is compared with **40** (Figure V. 34), since the Pt-C(κ^1 -Ar) bond length in the former [2.013(3) Å] is significantly shorter than in the latter [2.034(3) Å].

Figure V. 34. Complexes **29** and **40**.

The higher *trans* influence of PPh₃ with respect to SMe₂ is shown by comparing the Pt-P bond lengths of **21** [2.3127(10), 2.3294(11) Å] and **22** [2.2591(4) Å] (Figure V. 35).

The higher *trans* influence of Cl with respect to O-donor ligands is also observed. Thus, the Pt-C(κ^1 -Ar) bond lengths in complexes **21** and **22** are slightly

longer [2.005(4), 2.0131(16) Å] than in complex **28** [1.996(2) Å], although the difference is significant only between complexes **22** and **28**.

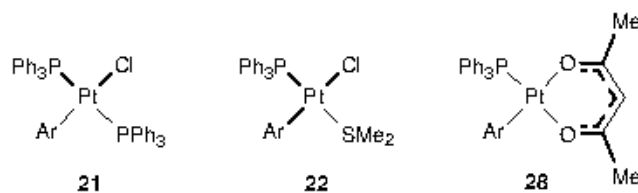


Figure V. 35. Complexes **21**, **22** and **28**.

The higher *trans* influence of the aryl ligand with respect to XyNC is apparent by comparing the Pt-C(κ^1 -Ar) bond distances in *cis* and *trans*-[Pt(κ^1 -Ar)₂(CNXy)₂] [**11cis**: 2.071(2)-2.062(2) Å and **11trans**: 2.079(2), 2.081(2) Å].

The aryl ligands appear to have higher *trans* influence than PPh₃, according to the bond distances in the ionic complex **26** (Figure V. 36). Thus, in the anion, the Pt-Cl bond length *trans* to the aryl group [2.3858(16) Å] is significantly longer than the one *trans* to PPh₃ [2.3449(17) Å] and, in the cation, the Pt-N bond length in *trans* position to the aryl group [2.093(5) Å] is significantly longer than that *trans* to PPh₃ [2.061(5) Å]. The same trend is observed in complex **15** (Figure V. 36) in which the Pt-OH bond lengths *trans* to PPh₃ [2.067(3), 2.081(3) Å] are slightly shorter than the ones *trans* to the aryl group [2.087(3), 2.095(3) Å], although this difference is significant only for one of the two different molecules in the unit cell. However, in complex **28** (Figure V. 34) the Pt-O bond lengths [2.0533(17), 2.0549(16) Å] are the same, despite the former being in *trans* position to an aryl group and the latter, to PPh₃.

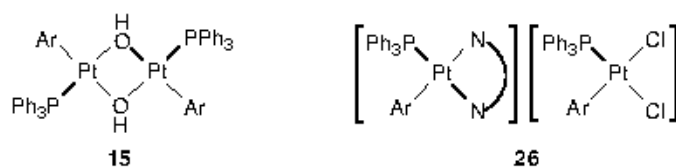


Figure V. 36. Complexes **15** and **26**.

The metal-ligand bond lengths in complexes **13cis** and **13trans** are similar (Figure V. 37) except for the Pt-CO one, which is longer in the *trans* isomer [1.935(5) Å] than in the *cis* [1.909(2) Å]. Since aryl groups seem to have higher *trans* influence than PPh₃, this difference could be due to a higher π -back bonding when the CO ligand is placed *trans* to the aryl group than to PPh₃. The Pt-CO bond length in complex **10cis** [1.937(3), 1.939(2) Å] is significantly longer than that in **13cis** [1.909(2) Å]. This difference could be due to a higher *trans* influence of κ^2 -Ar than κ^1 -Ar or/and to a

greater π -acceptor character of κ^2 -Ar ligand, since it is in the coordination plane, unlike κ^1 -Ar.

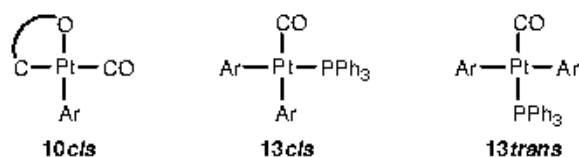


Figure V. 37. Complexes **10cis**, **13cis** and **13trans**.

The higher *trans* influence of aryl with respect to olefin ligands is evidenced by comparing the Pt-Br bond lengths in complexes **37** and **38**, since they are longer when they are *trans* to the aryl ligand [2.5387(6), 2.5446(6) Å in **37**; 2.5486(6), 2.5401(6) Å in **38**] than *trans* to an olefin ligand [2.4740(6), 2.4457(6) Å in **37**; 2.4659(6), 2.4695(6) Å in **38**] (Figure V. 38).

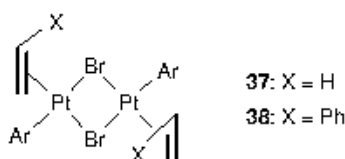


Figure V. 38. Complexes **37** and **38**.

As it would be expected, the aryl ligands show higher *trans* influence than Cl, Br, N-donor or O-donor ligands. Thus, in **29** (Figure V. 34) the Pt-N bond length *trans* to the aryl ligand [2.069(2) Å] is significantly longer than that *trans* to Cl [2.009(2) Å] and, in **40** (Figure V. 34), the Pt-olefin bond distance *trans* to the aryl group [2.252(2) Å] is larger than the one *trans* to Br [2.165(2) Å]. Comparing the Pt-O(NO) bond lengths in complexes of the type [Pt(κ^2 -Ar)XY] [1.990(4), **30**; 1.999(3) Å, **42**; Figure V. 39] with the homologous in complexes of the type *cis*-[Pt(κ^2 -Ar)(κ^1 -Ar)L] [3, 6-Et₂O, 6-CH₂Cl₂, **8**, **10cis** (a and b) and **46**; Figure V. 32] [range 2.088(3)-2.067(3) Å], it is observed that the latter are significantly longer, probably due to the higher *trans* influence of the aryl ligand with respect to the N- or O-donor ligands. It can be also observed in both Pt-O bond lengths of the acac ligand in **42**, that the one *trans* to carbon [2.041(3) Å] is significantly longer than that *trans* to oxygen [1.964(3) Å]. Similarly, the Pt-Cl bond lengths *trans* to the aryl ligand in **21** and **22** [2.3781(10), 2.3584(4) Å, respectively; Figure V. 35] are significantly longer than the one *trans* to a N-donor ligand in **29** [2.2929(8) Å; Figure V. 34].



Figure V. 39. Complexes **30** and **42**.

Platinum(IV) complexes

OC-6-32-[Pt(κ^2 -Ar)₂Cl₂]. The crystal structure of complex **43** (Figure V. 40) shows both enantiomers of the chiral stereoisomer *OC-6-32-[Pt(κ^2 -Ar)₂Cl₂]* in the unit cell. The platinum atom is in a slightly distorted octahedral geometry, with two chelating aryl ligands placed in mutually *cis* arrangement. The C(κ^2 -Ar)-Pt-O [81.18(16) $^\circ$ and 79.37(16) $^\circ$], C(κ^2 -Ar)-Pt-C(κ^2 -Ar) [103.41(19) $^\circ$] and C(11)-Pt-Cl(1) [101.52(14) $^\circ$] angles are significantly narrower or wider, respectively, than 90 $^\circ$, probably due to the narrow bite of the chelating ligand and the high steric hindrance of both non-coordinated nitro groups, respectively.

The Pt-C(κ^2 -Ar) bond length *trans* to Cl [2.039(5) Å] is significantly longer than the one *trans* to O [1.994(5) Å]; the Pt-O bond distance *trans* to the aryl ligand [2.099(3) Å] is significantly longer than that *trans* to Cl [2.035(3) Å] and the Pt-Cl bond length *trans* to the aryl ligand [2.3599(12) Å] is significantly longer than that *trans* to O [2.2842(13) Å]. These observations suggest a *trans* influence order: Ar > Cl > O.

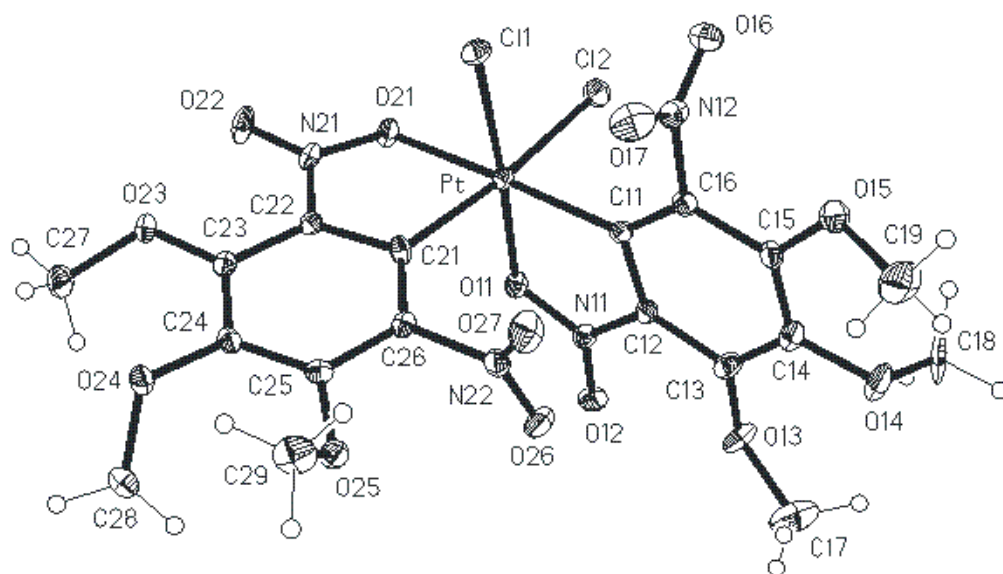


Figure V. 40. Ellipsoid representation of the molecular structure of **43** (30% probability level).

Table V. 28. Selected crystallographic data of **43**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	1.994(5)	C(11)-Pt-O(11)	81.18(16)
Pt-O(11)	2.035(3)	C(11)-Pt-C(21)	103.41(19)
Pt-C(21)	2.039(5)	O(11)-Pt-C(21)	89.66(17)
Pt-O(21)	2.099(3)	C(11)-Pt-O(21)	172.85(17)
Pt-Cl(1)	2.2842(13)	O(11)-Pt-O(21)	92.31(13)
Pt-Cl(2)	2.3599(12)	C(21)-Pt-O(21)	79.37(16)
		C(11)-Pt-Cl(1)	101.52(14)
		O(11)-Pt-Cl(1)	176.31(10)
		C(21)-Pt-Cl(1)	87.27(15)
		O(21)-Pt-Cl(1)	85.12(10)
		C(11)-Pt-Cl(2)	84.74(13)
		O(11)-Pt-Cl(2)	90.01(10)
		C(21)-Pt-Cl(2)	171.69(14)
		O(21)-Pt-Cl(2)	92.35(9)
		Cl(1)-Pt-Cl(2)	92.74(5)

Complexes containing Pt-Hg bonds

Complexes containing the trinuclear core [Pt-Hg-Pt]. Crystals apparently suitable for an X-ray crystallographic study were obtained for **50**. Although the structure shown in Figure V. 41 was established, a complete crystallographic analysis was not possible. Disorder in the organic ligands was so severe that, despite repeated attempts and data collection at low temperature, no satisfactory refinement was achieved. However, the composition and the position of the acetate ligands acting as bridges were established with certainty. The platinum centers are hexacoordinated and the aryl groups act as chelating ligands, with Pt-C(κ^2 -Ar) bonds mutually *cis*.

Complete crystallographic analysis was possible for complexes **51** and **53** (Figures V. 42 and V. 43, respectively). They can be regarded as containing two octahedra formed by two "Pt(κ^2 -Ar)₂(κ^1 -O₂CR)" fragments with a bridging Hg atom at a common apex. Both samples appeared optically to consist of only one type of crystal, but no specific search for other crystal types was carried out. The crystal selected for the study of complex **53** proved to be the centrosymmetric stereoisomer (*AC*), with a crystallographic inversion center at the mercury atom, whereas both halves of compound **51** display the same chirality (because of the crystallographic glide planes, both enantiomers are present and the compound is a racemate).

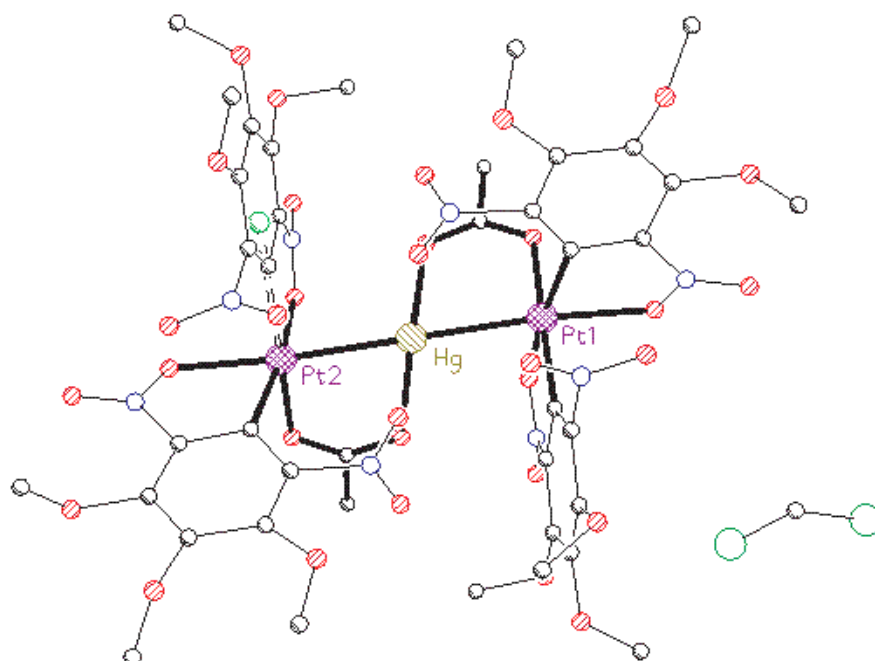


Figure V. 41. Representation of the molecular structure of **50**.

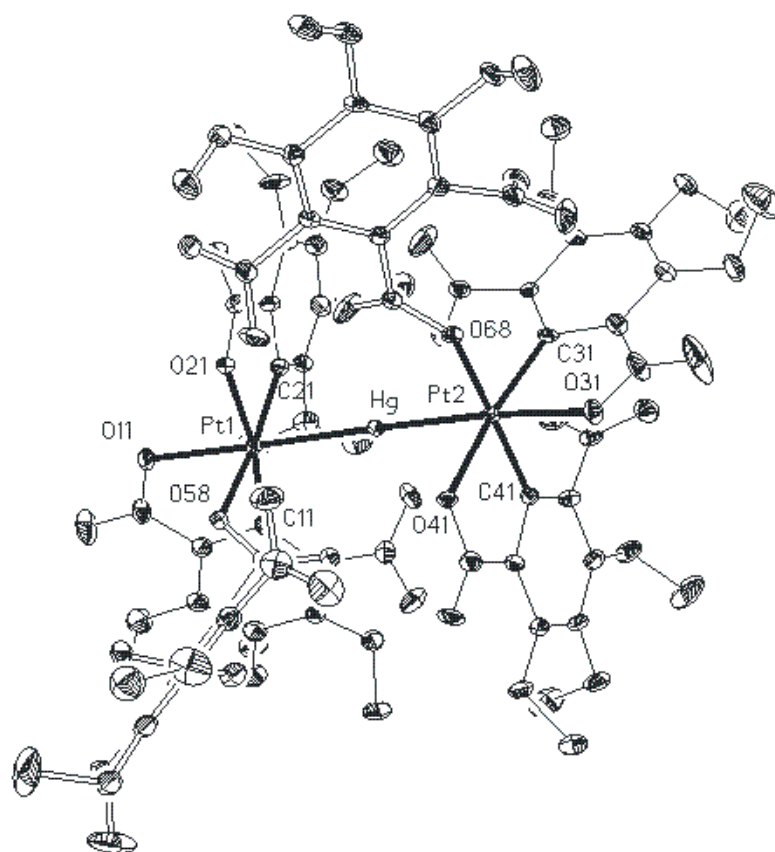
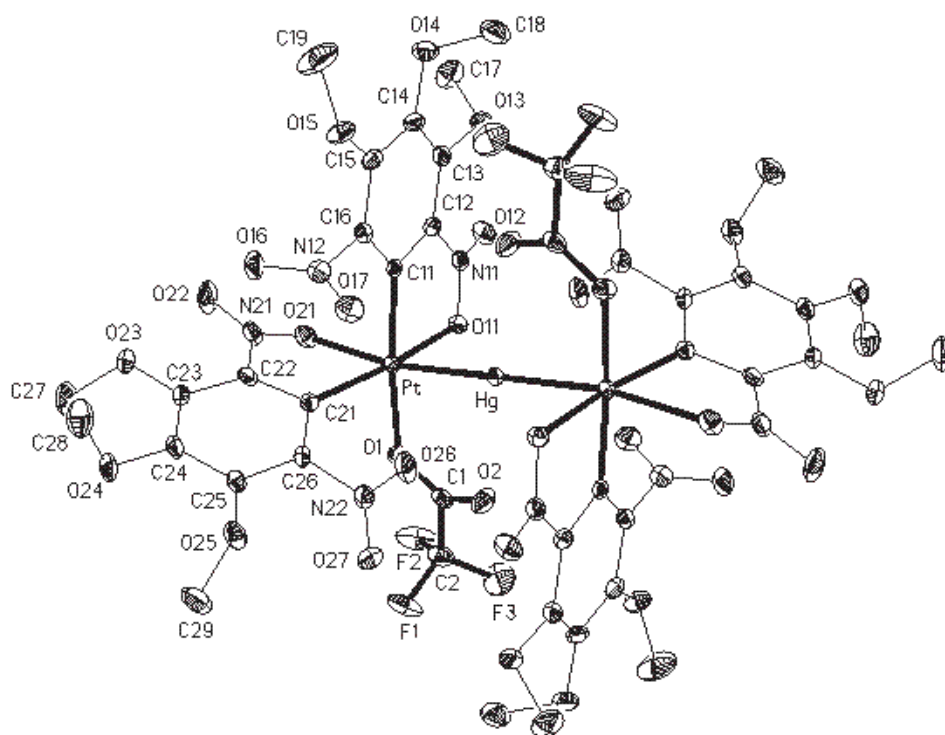


Figure V. 42. Ellipsoid representation of the molecular structure of **51** (50% probability level). Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

Table V. 29. Selected crystallographic data of **51**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)			
Hg-Pt(2)	2.5914(3)	Pt(2)-Hg-Pt(1)	170.471(11)	C(41)-Pt(2)-C(31)	100.0(2)
Hg-Pt(1)	2.6093(3)	C(21)-Pt(1)-C(11)	103.5(2)	C(41)-Pt(2)-O(41)	80.54(19)
Pt(1)-C(21)	2.013(5)	C(21)-Pt(1)-O(21)	80.24(19)	C(31)-Pt(2)-O(41)	169.86(19)
Pt(1)-C(11)	2.024(5)	C(11)-Pt(1)-O(21)	170.49(18)	C(41)-Pt(2)-O(68)	172.18(18)
Pt(1)-O(21)	2.068(4)	C(21)-Pt(1)-O(58)	171.08(19)	C(31)-Pt(2)-O(68)	85.69(17)
Pt(1)-O(58)	2.076(4)	C(11)-Pt(1)-O(58)	85.22(18)	O(41)-Pt(2)-O(68)	92.93(13)
Pt(1)-O(11)	2.253(4)	O(21)-Pt(1)-O(58)	90.87(15)	C(41)-Pt(2)-O(31)	91.80(19)
Pt(2)-C(41)	2.008(5)	C(21)-Pt(1)-O(11)	97.7(2)	C(31)-Pt(2)-O(31)	78.64(19)
Pt(2)-C(31)	2.011(5)	C(11)-Pt(1)-O(11)	77.57(18)	O(41)-Pt(2)-O(31)	91.23(15)
Pt(2)-O(41)	2.070(4)	O(21)-Pt(1)-O(11)	93.32(15)	O(68)-Pt(2)-O(31)	84.00(15)
Pt(2)-O(68)	2.078(3)	O(58)-Pt(1)-O(11)	81.99(15)	C(41)-Pt(2)-Hg	87.56(15)
Pt(2)-O(31)	2.255(4)	C(21)-Pt(1)-Hg	85.35(16)	C(31)-Pt(2)-Hg	107.98(16)
		C(11)-Pt(1)-Hg	107.18(15)	O(41)-Pt(2)-Hg	82.15(11)
		O(21)-Pt(1)-Hg	81.72(11)	O(68)-Pt(2)-Hg	95.84(10)
		O(58)-Pt(1)-Hg	94.13(11)	O(31)-Pt(2)-Hg	173.36(10)
		O(11)-Pt(1)-Hg	173.68(11)		

**Figure V. 43.** Ellipsoid representation of the molecular structure of **53** (30% probability level). Hydrogen atoms have been omitted for clarity

In both complexes the mercury has a linear or almost linear coordination [Pt-Hg-Pt = 170.471(11)° (**51**), 180° by symmetry (**53**)] and each Pt atom is displaced slightly from the center of its octahedron toward the Hg atom; the Pt deviations from the best equatorial planes are 0.090 and 0.133 Å for **51** and 0.124 Å for **53**.

Table V. 30. Selected crystallographic data of **53**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Hg-Pt	2.5898(2)	Pt-Hg-Pt#1	180.000(4)
Pt-C(11)	1.989(4)	Pt#1-Hg-O(26)	94.62(6)
Pt-C(21)	2.018(4)	Pt-Hg-O(26)	85.38(6)
Pt-O(11)	2.070(3)	Pt#1-Hg-O(2)	106.66(7)
Pt-O(1)	2.078(3)	Pt-Hg-O(2)	73.34(6)
Pt-O(21)	2.283(3)	O(26)-Hg-O(2)	74.10(11)
Hg-O(26)	2.830(3)	C(11)-Pt-C(21)	100.79(16)
Hg-O(2)	2.835(3)	C(11)-Pt-O(11)	80.53(14)
		C(21)-Pt-O(11)	168.53(13)
		C(11)-Pt-O(1)	169.84(13)
		C(21)-Pt-O(1)	88.74(14)
		O(11)-Pt-O(1)	89.43(11)
		C(11)-Pt-O(21)	89.64(13)
		C(21)-Pt-O(21)	77.03(13)
		O(11)-Pt-O(21)	91.62(10)
		O(1)-Pt-O(21)	89.07(11)
		C(11)-Pt-Hg	80.87(11)
		C(21)-Pt-Hg	105.31(11)
		O(11)-Pt-Hg	86.15(7)
		O(1)-Pt-Hg	100.15(8)
		O(21)-Pt-Hg	170.48(7)

The two Pt-Hg bond distances are somewhat different in complex **51** [2.6093(3), 2.5914(3) Å], although Hg is *trans* to the same ligand, and are slightly longer than that in **53** [2.5898(2) Å]. These Pt-Hg distances lie in the range reported in other complexes containing covalent Pt-Hg bonds (2.666-2.513 Å),^[234, 241, 243, 244, 248, 254-262] but they are shorter than those in other complexes in which a metal-metal bond was described as Pt→Hg donor-acceptor bond or could be thus formulated (2.835-2.650 Å),^[236-239, 248-251] or in higher nuclearity clusters (3.159-2.671 Å).^[280-290]

The aryl groups are bonded to platinum as chelating ligands and are mutually *cis*. The four Pt-C distances in **51** are not significantly different [range 2.024(5)-2.008(5) Å], but in **53**, they are slightly different [1.989(4), 2.018(4) Å]. The Pt-O bonds *trans* to the mercury atom are shorter in **51** [2.253(4), 2.255(4) Å] than those in **53** [2.283(3) Å] and both longer than the Pt-O bonds *trans* to the aryl group [2.068(4), 2.070(4) Å (**51**), 2.070(3) Å (**53**)], showing that the *trans* influence of the mercury atom is even stronger than that of the aryl ligand. This exceptionally large *trans* influence of Hg has been described previously.^[243, 262] In both complexes, the mercury atom makes four significant intramolecular Hg...O contacts [**51**: to O16, 2.714(4); O59 2.755(4); O69 2.800(4); O37 2.897(5) Å]; **53**: to O26, 2.830(3); O2 2.835(3) Å] with the oxygen atoms of two nitro and the two carboxylato ligands (Figures V. 44 and V. 45). These contacts (*cis* for **51** and *trans* for **53**) and the Hg-Pt bonds determine a distorted octahedral environment around the mercury atom. The carboxylato ligands in complex **50** form covalent Hg-O bonds.

The crystal structures of **51** and **53** have no precedent in the literature. A compound of composition $[\{\text{PtMe}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{tmeda})\}_2\text{Hg}]$ was studied by ^1H NMR, but no elemental analyses or other data were reported.^[247] More recently the synthesis of two Pt→Hg-Pt compounds, containing one covalent and one donor-acceptor Pt-Hg bond, has been reported.^[248, 263]

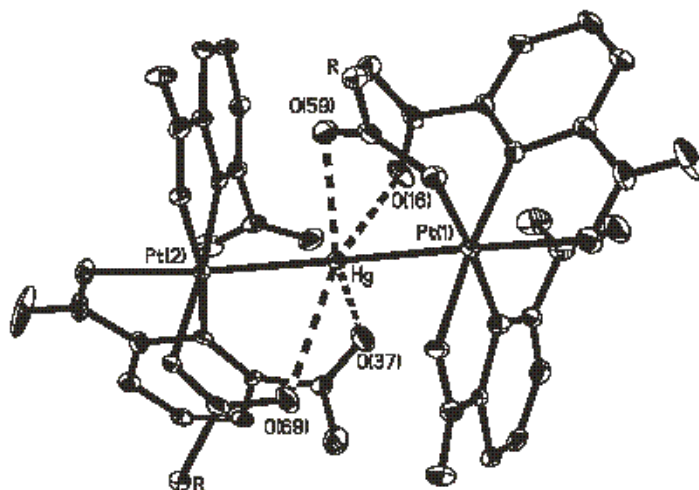


Figure V. 44. Hg...O contacts in complex **51**. OMe groups of aryl ligands and Ar substituent of carboxylate ligands have been omitted for clarity.

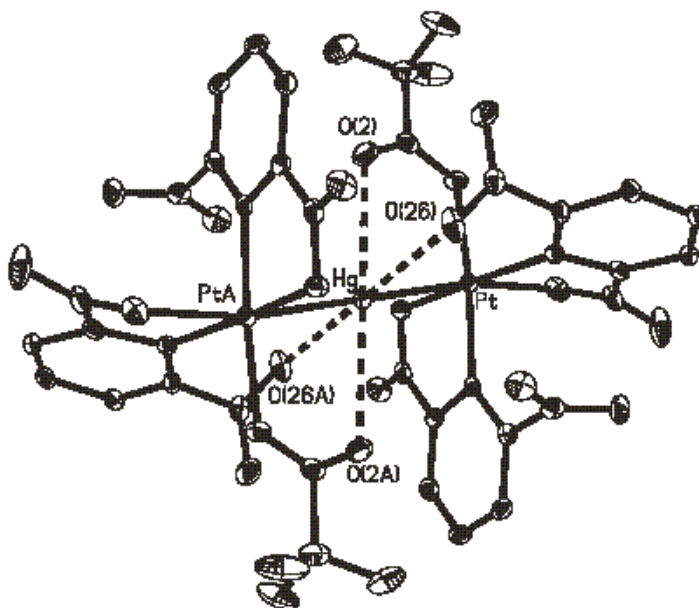
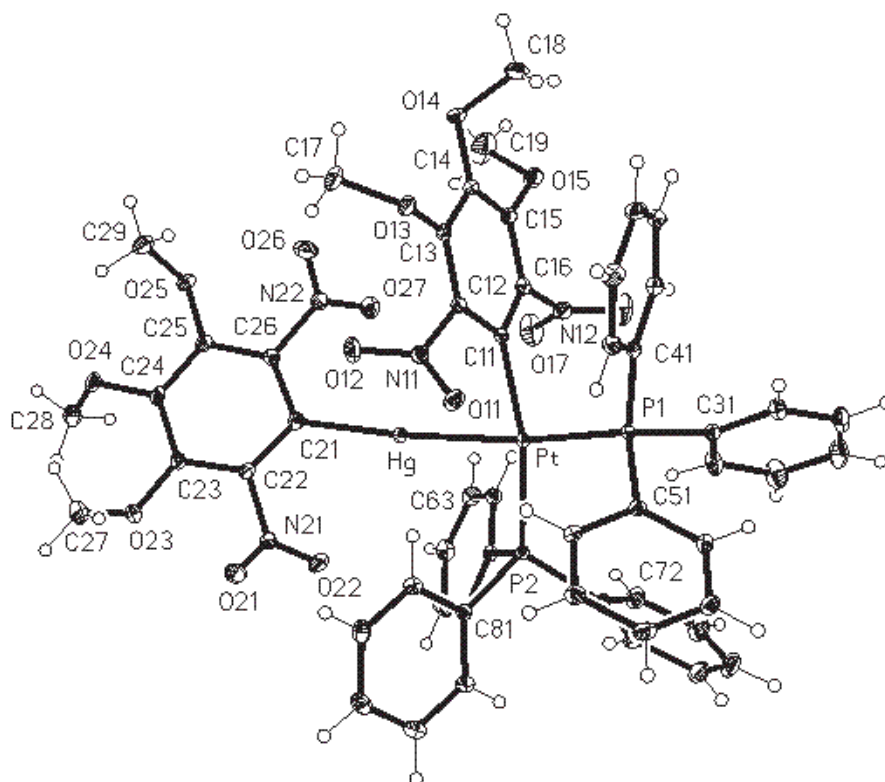


Figure V. 45. Hg...O contacts in complex **53**. OMe groups of aryl ligands have been omitted for clarity.

Dinuclear complex $cis-[Pt(\kappa^1-Ar)\{Hg(\kappa^1-Ar)\}(PPh_3)_2]$ (**54**). (Figure V. 46).Figure V. 46. Ellipsoid representation of the molecular structure of **54** (50% probability level).Table V. 31. Selected crystallographic data of **54**.

Bond lengths (Å)		Angles (deg)	
Pt-C(11)	2.062(2)	C(11)-Pt-P(2)	164.43(6)
Pt-P(2)	2.2923(6)	C(11)-Pt-P(1)	91.72(6)
Pt-P(1)	2.3248(6)	P(2)-Pt-P(1)	103.70(2)
Pt-Hg	2.57586(19)	C(11)-Pt-Hg	79.91(6)
Hg-C(21)	2.152(2)	P(2)-Pt-Hg	85.220(16)
		P(1)-Pt-Hg	167.392(15)
		C(21)-Hg-Pt	170.25(6)

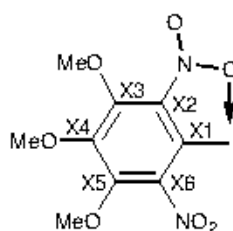
The molecule contains a distorted linear P(1)-Pt-Hg-C(21) arrangement. The P(2)-Pt-P(1) [103.70(2)°] and C(11)-Pt-Hg [79.91(6)°] angles deviate significantly from 90° as a result of the steric repulsion between the *cis* PPh₃ ligands. The Pt-P(1) bond distance [2.3248(6) Å] is longer than the Pt-P(2) length [2.2923(6) Å] because of the greater *trans* influence of Hg than the aryl ligand (see above). The Pt-C(11) bond length [2.062(2) Å] is longer than those observed in complexes **51** [2.008(5)-2.024(5) Å] and **53** [1.989(4) and 2.018(4) Å] in part due to the greater *trans* influence of PPh₃ than the O donor ligands and in part as a consequence of the lower formal oxidation state of the Pt atom in **54** (+1) than in **51** or **53** (+3). The Pt-Hg distance [2.57586(19) Å] in **54** is shorter than those observed in **51** [2.6093(3) and 2.5914(3) Å] and **53** [2.5898(2) Å], all

being in the range of Pt-Hg covalent bond lengths (2.666-2.513 Å).^[234, 241, 243, 244, 248, 254-262]

Structural data of the nitroaryl groups

In this section, we will discuss the structural parameters of the nitroaryl groups present in the above mentioned complexes. Only the C-C bond distances with standard deviations (σ) less than 0.006 Å will be taken into account. Thus, we will not discuss this parameter in complexes 26, 30, 37 and 51 with greater standard deviation.

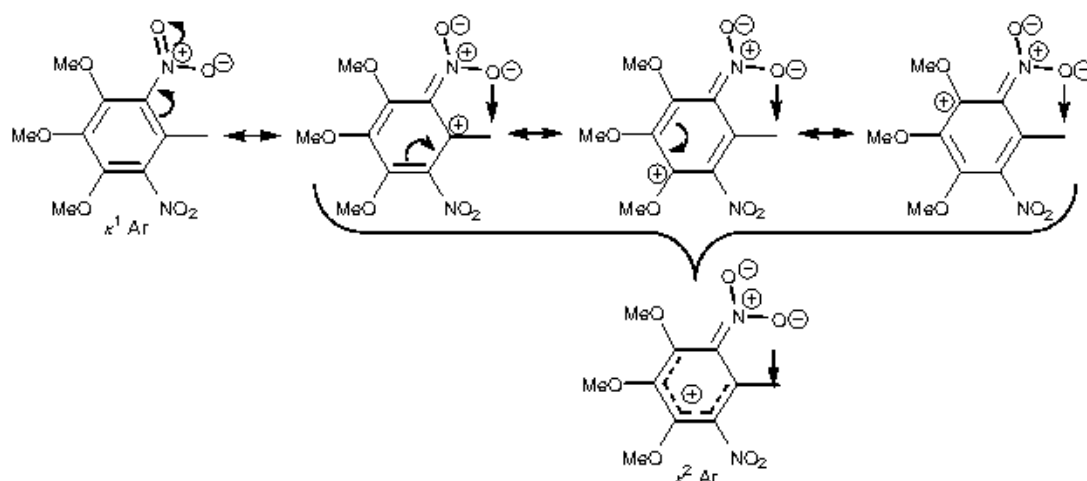
Despite the mesomeric effects produced by the nitro and methoxy groups, 26 of the 33 κ^1 -Ar ligands studied, do not display significant differences in the aromatic C-C bond distances. The remaining 7 κ^1 -Ar ligands displaying small although significant differences in some of the aromatic C-C distances, belong to complexes 3, **4trans**, **13cis**, 28, 45 and 54 and could indicate some -M effect contribution (see Table V. 32). However, in κ^2 -Ar it is observed an increase in the C(X1)-C(X2) and C(X2)-C(X3) distances (see Scheme V. 1) which are in the ranges 1.421(4)-1.400(5) and 1.431(3)-1.404(4) Å respectively (see Table V. 33), with respect to the remaining C(X3)-C(X4), C(X4)-C(X5), C(X5)-C(X6) and C(X1)-C(X6) distances, that are in the ranges 1.404(3)-1.373(6), 1.407(5)-1.389(3), 1.414(6)-1.392(4) and 1.391(4)-1.356(6) Å, respectively. The weakening of the C(X1)-C(X2) and C(X2)-C(X3) bonds in the κ^2 -Ar ligands is as expected for the -M effect of the N(O)O(Pt) group (Scheme V. 2), which is not observed for uncoordinated NO₂ groups in κ^1 -Ar ligands.



Scheme V. 1.

According to the resonance forms of the nitroaryl group (Scheme V. 2), all the κ^2 -Ar ligands show C-N(O)OPt bond lengths [1.442(5)-1.402(8) Å] significantly shorter than the C-NO₂ [1.492(7)-1.460(7) Å], the latter being approximately equal to the C-NO₂ ones [1.488(5)-1.458(7) Å] in κ^1 -Ar ligands (see Tables V. 34 and V. 35). Additionally, the coordination of the nitro group to platinum leads to an increase in the N-O(Pt) bond lengths [1.307(7)-1.245(6) Å] compared to the other N-O bond length [1.220(2)-1.199(7) Å] of the same nitro group which values are similar to those found in the non coordinated nitro groups [1.231(2)-1.153(7) Å].

V. Characterization of the ortho-dinitroaryl platinum complexes



Scheme V. 2. Possible resonant forms of the nitroaryl group.

Table V. 32. Selected C-C bond lengths (Å) of κ^1 -Ar ligands.

κ^1 -Ar	C(X1)- C(X2)	C(X2)- C(X3)	C(X3)- C(X4)	C(X4)- C(X5)	C(X5)- C(X6)	C(X6)- C(X1)
1	1.387(6)	1.402(6)	1.379(7)	1.381(7)	1.382(6)	1.381(6)
3	1.385(3)	1.388(3)	1.395(3)	1.384(3)	1.404(3)	1.405(3)
4trans	1.416(3)	1.394(3)	1.394(4)	1.388(4)	1.392(4)	1.394(3)
	1.411(3)	1.393(3)	1.395(4)	1.388(4)	1.396(3)	1.396(3)
6-Et₂O	1.388(6)	1.403(6)	1.400(6)	1.389(6)	1.394(6)	1.389(6)
6-CH₂Cl₂	1.392(4)	1.390(4)	1.400(4)	1.401(4)	1.403(4)	1.405(4)
8	1.391(3)	1.395(3)	1.398(4)	1.396(4)	1.399(3)	1.406(3)
10cis (a)	1.392(4)	1.395(4)	1.394(4)	1.397(5)	1.398(4)	1.405(4)
10cis (b)	1.399(3)	1.392(3)	1.396(3)	1.393(3)	1.393(2)	1.396(3)
11cis	1.393(3)	1.403(3)	1.387(3)	1.396(3)	1.395(3)	1.392(3)
	1.396(3)	1.404(3)	1.407(4)	1.392(4)	1.393(3)	1.401(3)
11trans	1.388(3)	1.394(3)	1.384(3)	1.392(3)	1.389(3)	1.393(3)
	1.387(3)	1.396(3)	1.399(3)	1.393(3)	1.391(3)	1.392(3)
13cis	1.398(2)	1.394(3)	1.394(3)	1.398(3)	1.406(3)	1.402(3)
	1.402(2)	1.404(2)	1.398(3)	1.394(3)	1.402(3)	1.386(2)
13trans	1.393(7)	1.401(7)	1.393(7)	1.395(7)	1.393(6)	1.389(6)
	1.396(6)	1.402(6)	1.397(7)	1.381(7)	1.398(6)	1.397(6)
14	1.407(4)	1.392(4)	1.399(4)	1.388(4)	1.391(4)	1.404(4)
	1.387(4)	1.392(4)	1.394(4)	1.395(4)	1.393(4)	1.401(4)
15	1.395(5)	1.383(5)	1.398(5)	1.398(5)	1.395(5)	1.390(5)
	1.394(5)	1.394(4)	1.394(5)	1.400(5)	1.388(4)	1.393(4)
21	1.406(5)	1.386(5)	1.385(6)	1.404(6)	1.384(5)	1.393(5)
22	1.396(2)	1.400(2)	1.399(2)	1.395(2)	1.388(2)	1.399(2)
26	1.420(9)	1.413(9)	1.393(9)	1.395(9)	1.383(8)	1.392(8)
	1.380(9)	1.441(9)	1.363(9)	1.410(9)	1.388(9)	1.391(8)
28	1.404(3)	1.394(3)	1.401(3)	1.397(3)	1.379(3)	1.397(3)
29	1.398(4)	1.397(4)	1.395(4)	1.399(4)	1.386(4)	1.392(4)
37	1.398(8)	1.399(7)	1.399(8)	1.383(8)	1.393(8)	1.393(7)
	1.380(7)	1.395(7)	1.401(7)	1.388(8)	1.413(7)	1.402(7)
38	1.392(6)	1.386(7)	1.397(7)	1.398(7)	1.377(6)	1.396(6)
	1.400(6)	1.374(6)	1.396(6)	1.401(6)	1.403(6)	1.383(6)
40	1.391(2)	1.387(3)	1.394(2)	1.394(2)	1.387(3)	1.391(2)
45	1.416(5)	1.385(6)	1.398(5)	1.387(5)	1.390(5)	1.373(5)
46	1.401(3)	1.394(3)	1.400(3)	1.394(3)	1.385(3)	1.392(3)
49	1.396(3)	1.396(3)	1.385(3)	1.396(3)	1.390(3)	1.402(3)
54	1.396(3)	1.394(3)	1.385(4)	1.397(4)	1.393(3)	1.397(3)
	1.382(3)	1.401(3)	1.400(3)	1.395(3)	1.398(3)	1.393(3)

Table V. 33. Selected C-C bond lengths (Å) of κ^2 -Ar ligands.

κ^2 -Ar	C(X1)- C(X2)	C(X2)- C(X3)	C(X3)- C(X4)	C(X4)- C(X5)	C(X5)- C(X6)	C(X6)- C(X1)
1	1.420(6)	1.401(7)	1.389(7)	1.408(7)	1.402(7)	1.385(6)
3	1.420(3)	1.431(3)	1.404(3)	1.390(3)	1.400(3)	1.378(3)
6-Et₂O	1.411(6)	1.417(6)	1.401(6)	1.389(6)	1.414(6)	1.382(6)
6-CH₂Cl₂	1.421(4)	1.404(4)	1.396(4)	1.390(4)	1.392(4)	1.391(4)
8	1.420(3)	1.411(4)	1.396(4)	1.403(4)	1.405(4)	1.373(3)
10cis (a)	1.416(4)	1.410(4)	1.395(5)	1.403(4)	1.405(5)	1.381(4)
10cis (b)	1.410(2)	1.409(3)	1.397(3)	1.395(3)	1.408(3)	1.384(3)
30	1.410(8)	1.418(9)	1.396(9)	1.414(8)	1.368(9)	1.406(8)
42	1.416(5)	1.414(5)	1.390(5)	1.407(5)	1.392(5)	1.386(5)
43	1.420(6)	1.427(7)	1.383(7)	1.395(7)	1.408(7)	1.365(6)
	1.404(6)	1.419(6)	1.409(7)	1.369(7)	1.409(6)	1.356(6)
45	1.415(5)	1.414(5)	1.387(6)	1.397(6)	1.395(5)	1.384(5)
46	1.418(3)	1.426(3)	1.399(3)	1.389(3)	1.401(3)	1.377(3)
49	1.419(3)	1.408(3)	1.380(3)	1.406(3)	1.397(3)	1.389(3)
51	1.405(7)	1.412(7)	1.385(9)	1.392(8)	1.404(7)	1.378(8)
	1.410(7)	1.432(8)	1.386(9)	1.410(8)	1.391(7)	1.381(7)
	1.416(8)	1.420(7)	1.373(8)	1.373(8)	1.434(7)	1.355(7)
	1.414(7)	1.408(8)	1.400(8)	1.380(8)	1.413(7)	1.357(7)
53	1.418(5)	1.410(6)	1.374(6)	1.405(6)	1.411(6)	1.376(5)
	1.400(5)	1.407(5)	1.373(6)	1.399(6)	1.406(5)	1.367(5)

Table V. 34. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) of the NO₂ groups in κ^2 -Ar ligands.

κ^2 -Ar	(O)N-OPt	PtON-O	N-O	N-O	PtO(O)N-C	O ₂ N-C
1	1.274(5)	1.213(5)	1.210(5)	1.222(5)	1.430(6)	1.484(6)
3	1.300(2)	1.219(2)	1.213(3)	1.225(3)	1.424(3)	1.482(3)
6-Et₂O	1.291(5)	1.219(5)	1.215(5)	1.221(5)	1.412(6)	1.470(5)
6-CH₂Cl₂	1.288(3)	1.206(3)	1.220(3)	1.224(3)	1.435(4)	1.475(4)
8	1.291(3)	1.209(3)	1.220(3)	1.224(3)	1.433(3)	1.478(3)
10cis (a)	1.295(3)	1.206(3)	1.220(4)	1.225(3)	1.431(4)	1.476(4)
10cis (b)	1.294(2)	1.209(2)	1.220(2)	1.224(2)	1.428(2)	1.473(2)
30	1.307(7)	1.210(7)	1.213(7)	1.218(7)	1.402(8)	1.491(7)
42	1.303(4)	1.208(4)	1.218(5)	1.224(4)	1.425(5)	1.480(5)
43	1.306(5)	1.216(5)	1.217(6)	1.226(5)	1.407(6)	1.474(6)
	1.305(5)	1.202(5)	1.219(5)	1.222(5)	1.429(6)	1.488(6)
45	1.284(4)	1.201(4)	1.215(5)	1.224(5)	1.438(5)	1.476(5)
46	1.293(2)	1.214(2)	1.213(3)	1.225(3)	1.432(3)	1.477(3)
49	1.284(2)	1.220(2)	1.218(2)	1.221(2)	1.426(3)	1.486(3)
51	1.268(6)	1.203(6)	1.228(6)	1.230(7)	1.435(7)	1.469(7)
	1.301(6)	1.207(6)	1.203(7)	1.218(6)	1.426(7)	1.478(7)
	1.245(6)	1.199(7)	1.200(7)	1.209(6)	1.434(8)	1.460(7)
	1.290(6)	1.218(6)	1.208(6)	1.227(6)	1.427(7)	1.492(7)
53	1.295(4)	1.211(4)	1.220(4)	1.225(4)	1.421(5)	1.479(5)
	1.273(4)	1.209(4)	1.220(4)	1.222(5)	1.442(5)	1.481(5)

Table V. 35. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) of the NO₂ groups in κ^1 -Ar ligands.

κ^1 -Ar	N(1)-O	N(1)-O	N(2)-O	N(2)-O	O ₂ N(1)-C	O ₂ N(2)-C
1	1.215(5)	1.216(5)	1.185(7)	1.214(7)	1.468(6)	1.478(7)
3	1.209(3)	1.206(3)	1.226(2)	1.223(2)	1.482(3)	1.463(3)
4trans	1.228(3)	1.228(3)	1.225(3)	1.227(3)	1.475(3)	1.475(3)
	1.221(3)	1.230(3)	1.230(3)	1.224(3)	1.474(3)	1.481(3)
6-Et₂O	1.208(5)	1.201(5)	1.217(5)	1.229(5)	1.463(5)	1.468(5)
6-CH₂Cl₂	1.210(4)	1.220(3)	1.223(3)	1.227(3)	1.480(3)	1.468(4)
8	1.216(3)	1.224(3)	1.229(3)	1.233(3)	1.474(3)	1.465(3)
10cis (a)	1.221(4)	1.218(4)	1.225(4)	1.228(4)	1.481(4)	1.469(4)
10cis (b)	1.221(2)	1.227(2)	1.223(2)	1.224(2)	1.475(2)	1.479(2)
11cis	1.209(3)	1.228(3)	1.217(3)	1.230(3)	1.478(3)	1.477(3)
	1.225(3)	1.226(3)	1.213(3)	1.234(3)	1.477(3)	1.473(3)
11trans	1.200(3)	1.218(3)	1.206(3)	1.221(3)	1.475(3)	1.480(3)
	1.210(3)	1.218(3)	1.208(3)	1.222(3)	1.473(3)	1.479(3)
13cis	1.231(2)	1.226(2)	1.225(2)	1.2227(19)	1.472(2)	1.477(2)
	1.222(2)	1.2304(19)	1.219(3)	1.214(3)	1.470(2)	1.470(2)
13trans	1.199(6)	1.185(6)	1.223(6)	1.224(6)	1.478(6)	1.467(6)
	1.214(6)	1.203(6)	1.213(6)	1.216(6)	1.482(6)	1.472(6)
14	1.211(3)	1.212(3)	1.215(3)	1.225(3)	1.468(4)	1.467(4)
	1.193(4)	1.205(3)	1.226(3)	1.231(3)	1.478(4)	1.472(4)
15	1.184(4)	1.199(5)	1.179(5)	1.232(5)	1.474(5)	1.482(5)
	1.213(4)	1.230(4)	1.194(4)	1.219(5)	1.476(4)	1.472(5)
21	1.198(5)	1.207(5)	1.204(5)	1.226(5)	1.488(5)	1.484(5)
22	1.215(2)	1.218(2)	1.224(2)	1.225(2)	1.474(2)	1.472(2)
26	1.198(7)	1.206(7)	1.190(7)	1.213(7)	1.484(8)	1.471(8)
	1.217(7)	1.222(7)	1.203(7)	1.213(7)	1.463(8)	1.487(8)
28	1.207(3)	1.212(3)	1.221(3)	1.225(3)	1.468(3)	1.470(3)
29	1.222(3)	1.227(3)	1.222(3)	1.223(3)	1.466(4)	1.475(4)
37	1.153(7)	1.214(7)	1.208(6)	1.238(7)	1.458(7)	1.473(7)
	1.180(6)	1.213(6)	1.210(6)	1.218(6)	1.468(7)	1.463(7)
38	1.209(6)	1.206(6)	1.217(5)	1.225(5)	1.469(6)	1.468(6)
	1.221(5)	1.234(5)	1.208(5)	1.227(6)	1.473(6)	1.474(6)
40	1.213(2)	1.229(2)	1.213(2)	1.229(2)	1.483(2)	1.483(2)
45	1.223(5)	1.239(5)	1.213(4)	1.221(4)	1.472(5)	1.481(4)
46	1.224(2)	1.224(2)	1.213(3)	1.207(3)	1.468(3)	1.480(3)
49	1.223(2)	1.232(2)	1.225(3)	1.228(3)	1.476(3)	1.475(3)
54	1.226(2)	1.230(2)	1.215(3)	1.220(3)	1.470(3)	1.484(3)
	1.224(3)	1.227(3)	1.225(3)	1.218(3)	1.477(3)	1.473(3)

V.2. Nuclear magnetic resonance.

The new complexes have been characterized by ^1H NMR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and ^{19}F NMR, when these nuclei were present in the molecule, and by $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR in all cases except when complexes either were not stable or were in a dynamic equilibrium or in equilibrium with other species in solution (**4cis**, **6**, **14**, **31** and **49**) or when they were not soluble enough being necessary a recording time longer than 24 hours (**17**, **18**, **30**, **44** and **47**). Complexes containing Pt-Hg bonds were also studied by $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR.

In general, the NMR data are in agreement with suggested structures, except when complexes have a fluxional behaviour in solution or are in equilibrium with other species. In the ^1H NMR spectra, the signals assigned to the OMe protons of the aryl ligand appear in the range 4.35-3.52 ppm and usually adopt characteristic patterns depending on the coordination mode of the aryl ligand. Thus, when it is mono-coordinated two 1:2 signals are observed for the inequivalent *para* OMe and *meta* OMe groups. When the aryl ligand acts as a chelating ligand, three 1:1:1 singlets are observed since both *meta*-OMe groups stop being equivalent. In the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra, the OMe resonances follow the same pattern as the ^1H NMR, with the feature of the *meta*-OMe carbons appearing at higher chemical shift than the *para*-OMe ones, as it also happens in the free ligand (ArH). The *ipso* carbon of the aryl ligand usually appears more shielded than the rest of aryl carbons, as it happens also for the free ligand (ArH). On the other hand, when the Pt-C coupling constants can be observed, they usually follow the series: $^1J_{\text{Pt-C}_{ipso}} \gg ^3J_{\text{Pt-C}_{meta}} > ^2J_{\text{Pt-C}_{ortho}} \gg ^4J_{\text{Pt-C}_{para}}$

Platinum(II) complexes

^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of complexes of the type $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{X}]$ (X = anionic ligand) and $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{L}]$ (L = neutral ligand) show five singlets of relative intensities 2:1:1:1:1 assigned to OMe groups, as expected for complexes with two aryl ligands, one monocoordinated and the other chelating. The ^1H NMR spectrum of **45** shows only four singlets, assigned to the OMe groups. One of them is of intensity triple than the others indicating the accidental coincidence of two such resonances. The $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum confirms this hypothesis since it shows the five expected singlets. On the contrary, the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of complexes **3**, **8** and **9** show four singlets assigned to OMe groups while the corresponding ^1H NMR spectra show the five expected singlets, which is indicative of the accidental coincidence of two resonances in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra. However, in the ^1H NMR spectra of

complexes **6**, **10trans** and **12trans** only two signals of 2:1 relative intensities were observed for the OMe groups while three singlets appear in the spectrum of **49** (4:1:1) for these protons. It is due to the fluxional behaviour these complexes present in solution. A variable-temperature ^1H NMR study was performed for **6**·Et₂O in CDCl₃; at -30 °C it shows the expected five singlets for the MeO protons and two broad singlets for the H₂O protons (Figure V. 47). As the temperature is raised, the MeO singlets broaden, becoming two singlets at room temperature, and the two water signals also broaden, move upfield, and disappear at room temperature.

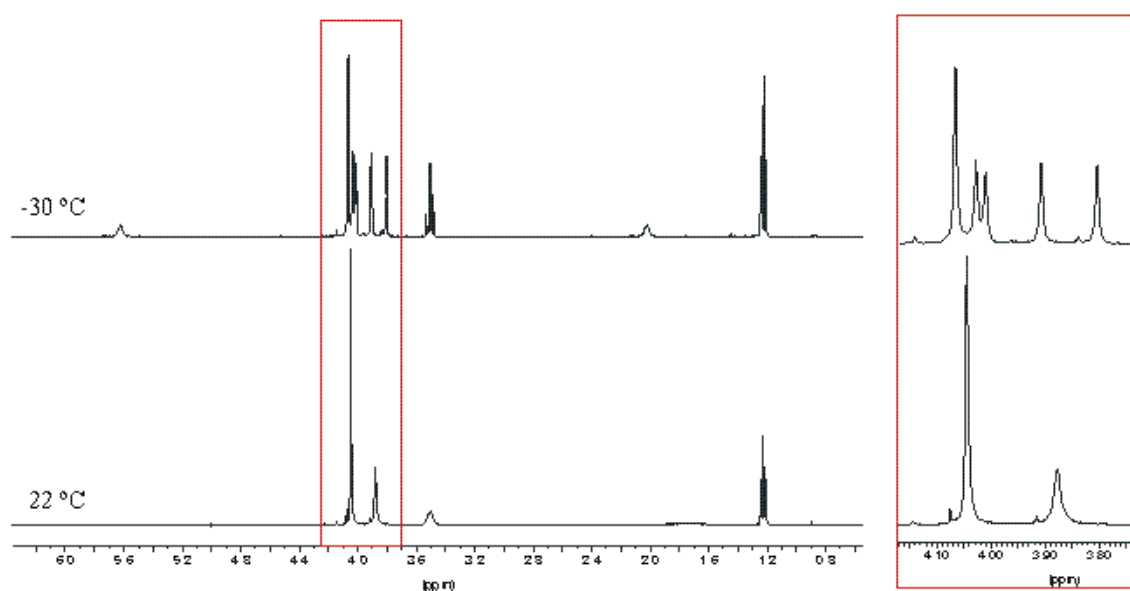
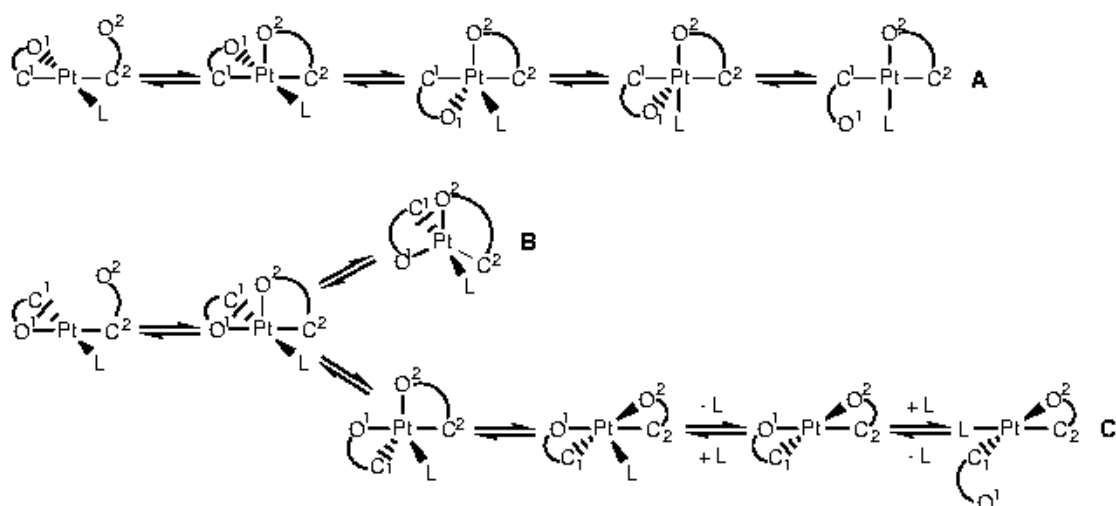


Figure V. 47. Variable temperature ^1H NMR (400.91 MHz) study of **6**·Et₂O in CDCl₃.

The low temperature ^1H NMR spectra of complexes **12trans** and **49** (-60 °C and -30 °C, respectively) also display the five expected singlets for the OMe groups. For complex **10trans**, its ^1H NMR spectrum does not resolve even at -90 °C, although the broadening of OMe resonances suggest a fluxional behaviour for this complex. Probably, at room temperature, all these complexes undergo a dynamic equilibrium where each aryl ligand is rapidly changing its coordination mode, $\kappa^2\text{-Ar} \leftrightarrow \kappa^1\text{-Ar}$ becoming equivalent, whereas at low temperatures the equilibrium slows down and the spectra show both different aryl groups, except in the case of **10trans**, where temperature falling does not make aryl coordination interchange slow enough in the NMR time scale. For **6**, a hydrogen bond (probably intramolecular) makes the water hydrogens inequivalent.

To explain the fluxional behaviour in solution of the complexes of the type $\text{trans-}[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\kappa^1\text{-Ar})\text{L}]$ [L = CO (**10trans**), X_yNC (**12trans**)] unlike their corresponding *cis* isomers, we propose the processes shown in Scheme V. 3. For the

trans isomers (equation A), the $\kappa^2\text{-Ar} \leftrightarrow \kappa^1\text{-Ar}$ interchange would occur through square-based pyramid and trigonal bipyramid intermediates with the result of coordination and decoordination of the nitro groups. However, for the *cis* complexes, the pentacoordinate intermediate would demand the coordination of the aryl ligand as $\kappa^2\text{-Ar}$ in the equatorial plane with a theoretic angle (120°) much wider than the one aryl group usually presents when it is chelating [range $81.42(13)\text{-}79.18(7)^\circ$] (equation B). Therefore, this pathway would not allow the $\kappa^2\text{-Ar} \leftrightarrow \kappa^1\text{-Ar}$ interchange for the *cis* isomers, since this intermediate would be unstable and would evolve to the starting complex by Pt-O² bond cleavage. However, for the *cis* isomers would exist an alternative route (equation C) which would allow the $\kappa^2\text{-Ar} \leftrightarrow \kappa^1\text{-Ar}$ interchange, although ligand L should dissociate easily. So only when the L ligand is weakly coordinate [L = H₂O (6), CF₃CO₂⁻ (49)] the *cis* complexes are fluxional.



Scheme V. 3. Possible fluxional equilibrium pathways that can take place in *trans* and *cis* bisaryl complexes.

The ¹H NMR spectrum of **4cis** in CDCl₃ shows seven singlets for the OMe protons of 1:1:1:2:1:2:4 relative intensity (Figure V. 48). Those five ones appearing at higher chemical shift are assigned to complex **3** and the two left (2:4 intensity ratio) correspond to complex **4cis**. So when **4cis** is dissolved in CDCl₃, a dissociation equilibrium occurs to give a mixture of **3**, **4cis** and PPh₃, where both complexes are found approximately in 1:1 molar ratio (Scheme V. 4). The ³¹P{¹H} NMR spectrum confirms this equilibrium, since one singlet with platinum satellites is observed for each complex, **3** and **4cis**, plus one broad signal assigned to free PPh₃. When PPh₃ is added to the mixture the equilibrium evolves, as expected, to the formation of **4cis**.

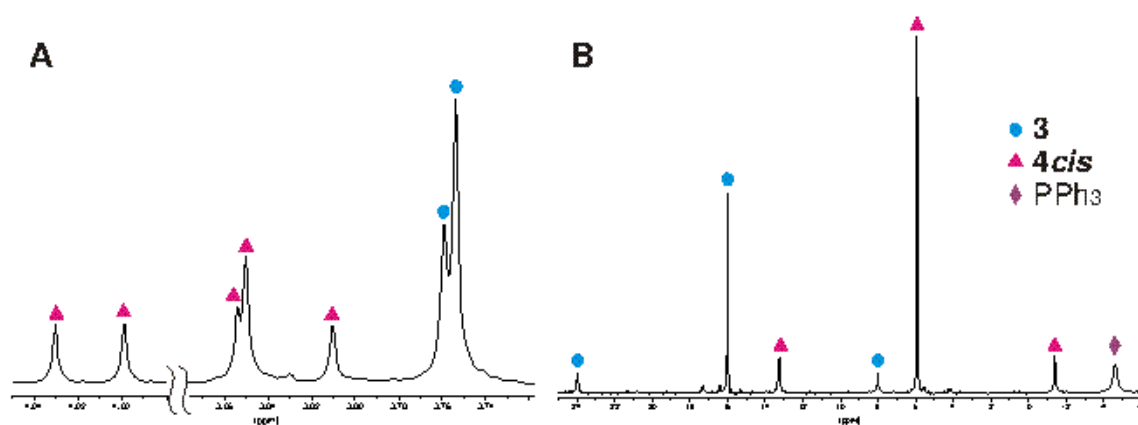
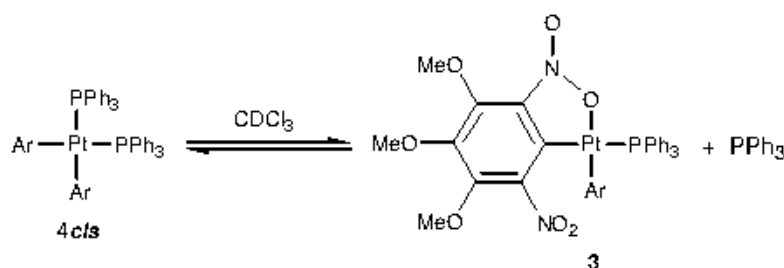


Figure V. 48. NMR spectra of **4cis** in CDCl_3 : A) ^1H (400.91 MHz) and B) ^{31}P (162.29 MHz).



Scheme V. 4. Dissociation equilibrium of **4cis** in solution.

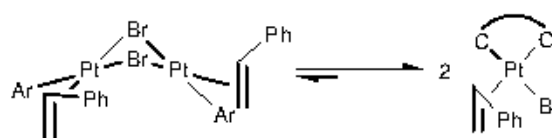
The ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of complexes of the type $[\text{Pt}_2(\kappa^1\text{-Ar})_2\text{L}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})]$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{anionic ligands}$), $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{XLL}']$ ($\text{L}, \text{L}' = \text{neutral ligands}$), $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})(\text{bpy})(\text{PPh}_3)]^+$ and $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)]$ display two signals (2:1 intensity ratio) assigned to OMe groups. Similarly, the ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the *cis-trans* mixtures of isomers, **33**, **35** and **36**, show four singlets, two for each isomer and the signals from each isomer maintain a 2:1 intensity ratio.

The ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **38** show, as major signals, three singlets of the same intensity assigned to OMe groups. This pattern could result from the hindered rotation of the mono-coordinated aryl ligand around Pt-C bond, giving rise to the inequivalence of the *meta* OMe groups due to the lack of symmetry plane (Figure V. 49). However, an equilibrium in solution between the monomer, with the aryl group bound as chelate, and the dimer species would be also possible (Scheme V. 5). The colour of **38** changing from pale pink in the solid state to red in solution, would agree with this hypothesis (see section V.5. Colour of the complexes). The ^1H NMR spectra of **37** and **41** are different from that of **38**. In the former, the resonances attributed to OMe groups appear as two couples of singlets of a 2:1 intensity ratio, due to the *cis* and *trans* isomers of $[\text{Pt}(\mu\text{-Br})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{ethylene})_2]$ (**37**) while in the latter they are shown as two singlets of 2:1 intensity ratio due to one only isomer of $[\text{Pt}(\mu\text{-Br})(\kappa^1\text{-Ar})(3\text{-hexyne})_2]$

(41). So it seems more likely that the NMR spectrum of **38** is due to the hindered rotation around the Pt-C bond, probably as a consequence of the high steric hindrance of the aryl ligand.



Figure V. 49.



Scheme V. 5. Possible behaviour of **38** in solution.

The olefin protons of the styrene ligand in **38** appear in the region of 6.30-2.21 ppm as two doublets, one for each of the CH₂ protons, plus one doublet of doublets for the other olefin proton. These resonances have a 1:1:1 intensity ratio and all of them are flanked by broad signals attributed to platinum satellites. In the same region three more sets of signals like the one described are observed, of much less intensity (approximately one tenth), which could correspond to the isomers of the major product (Figure V. 50). This ¹H NMR could be explained assuming the presence of isomers I-IV (see Scheme V. 6), all of them being planar and having the olefin Ph substituent in the opposite side to the aryl group, in order to minimize steric repulsions. Although II and III are chiral, in any case only one set of signals would be observed if both enantiomers were present. The crystal structure of **38** shows a bent conformation with an approximately 129° angle between both coordination planes, with the aryl ligands in *trans* disposition and olefins bearing its phenyl substituent on the opposite side of the aryl ligand and orientated toward the wider angle between both coordination planes (A, Scheme V. 7). According to some *ab initio* theoretical studies, the energy difference between planar or bent dimer structures is very small (≤ 10 Kcal/mol)^[275] so it seems reasonable that, in solution, the complex could be in a dynamic equilibrium which would make the bent isomers equivalent through a planar intermediate (Scheme V. 7) thus explaining the NMR.

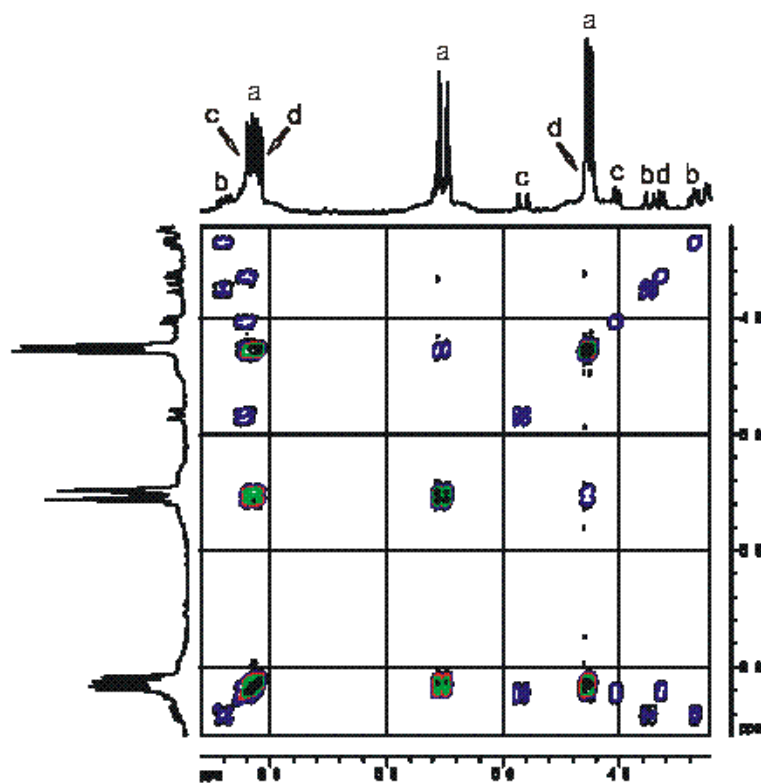
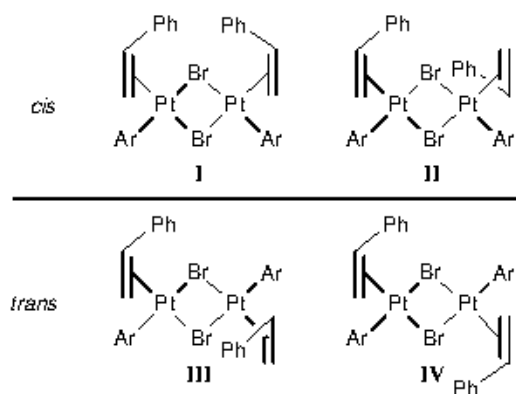
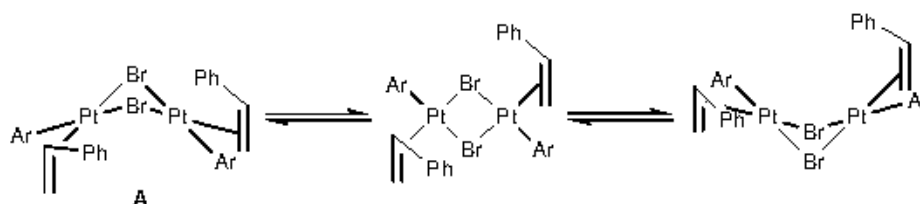


Figure V. 50. COSY of ^1H (400.91 MHz) of **38** in CDCl_3 ; a, b, c and d distinguish the four groups of signals found.



Scheme V. 6. Possible structures of **38** with the phenyl substituent of the olefin on the side opposite to the aryl ligand.



Scheme V. 7. Possible dynamic equilibrium of **38** in solution.

On the other hand, the olefin protons of the ethylene and styrene in complexes **37** and **38**, respectively, appear upfield shifted in comparison with the free olefins,* like it occurs with olefin carbon resonances. This fact is in agreement with the expected π -back bonding component of the metal-olefin bond. In **38**, *cis* and *trans* H-H coupling constants decrease on coordination, as it usually happens in olefin complexes, suggesting that the sp^2 hybridization of the carbon atoms of the free olefin has altered slightly towards sp^3 hybridization.^[3]

The ^1H NMR spectrum from **31** shows, apart from the signals corresponding to the *cis-trans* isomers of $[\text{Pt}(\text{Br})(\kappa^1\text{-Ar})(\text{NCMe})_2]$, three singlets with the same intensity and one singlet with platinum satellites assigned to OMe groups and MeCN ligand, respectively, of complex **30**, and a singlet assigned to free MeCN (Figure V. 51). This suggests that when **31** is dissolved in CDCl_3 an dissociation equilibrium takes place to give a mixture of **31** and **30** in 1:2.5:1.9 molar ratio (**31***cis* : **31***trans* : **30**) (Scheme V. 8). If MeCN is added the equilibrium evolves to the formation of **31**, as it would be expected.

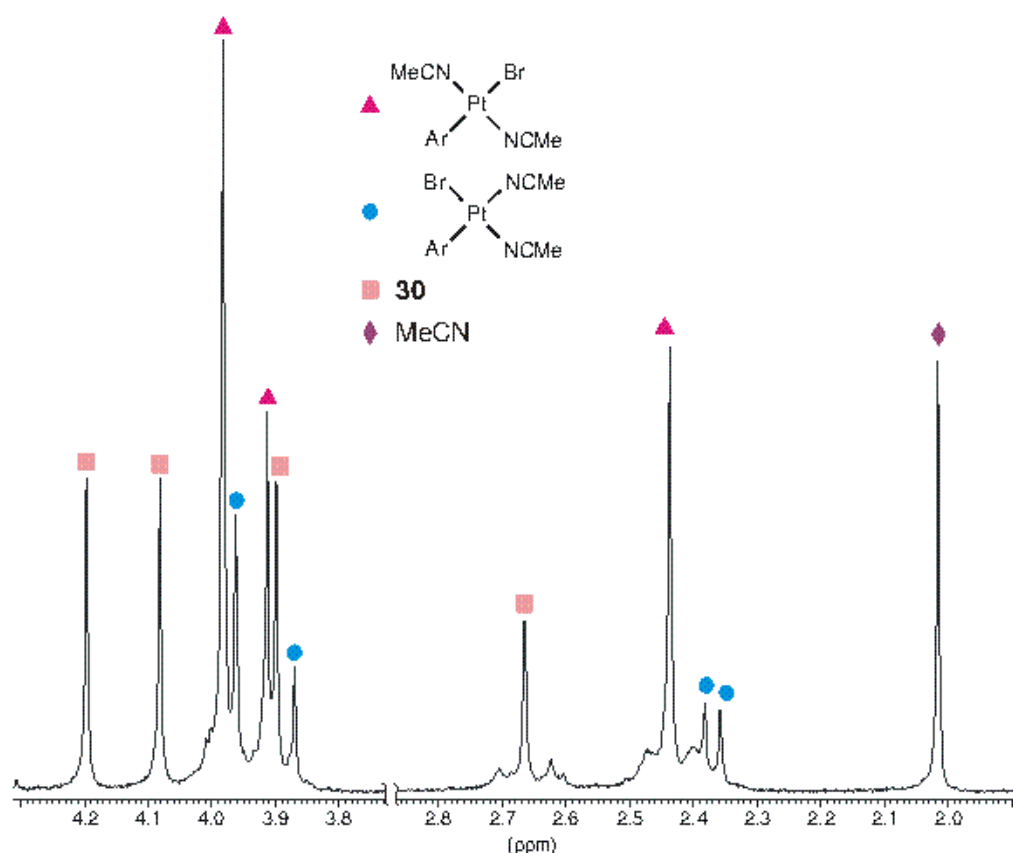
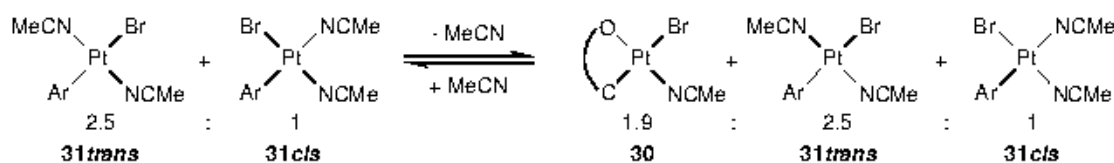


Figure V. 51. Selected regions of the ^1H NMR spectra (200 MHz) of **31** in CDCl_3 .

* Ethylene: ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 5.41 (s, 4 H), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , δ): 123 (s). Styrene: ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 7.50-7.10 (m, 5 H, Ph), 6.69 (dd, 1 H, H_{CPh} , $^3J_{\text{HHets}} = 11$ Hz, $^3J_{\text{HHtrans}} = 18$ Hz), 5.74 (dd, 1 H, $H_{\text{CH}_2\text{trans}}$, $^2J_{\text{HHgem}} = 1$ Hz, $^3J_{\text{HHtrans}} = 18$ Hz), 5.23 (dd, 1 H, $H_{\text{CH}_2\text{cis}}$, $^2J_{\text{HHgem}} = 1$ Hz, $^3J_{\text{HHets}} = 11$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , only olefin protons, δ): 126.24 (s, CHPh), 113.70 (s, CH_2).



Scheme V. 8. Dissociation equilibrium of **31** in CDCl_3 .

Complexes of the type $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-X})_2]$ ($\text{X} = \text{anionic ligand}$), $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})\text{BrL}]$ ($\text{L} = \text{neutral ligand}$) or $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\text{acac})]$ present a typical pattern of three singlets of the same intensity for the OMe protons. In the ^1H NMR spectrum of **17** or **18** in CDCl_3 , five singlets are observed, one of them of double intensity than the others. When the solvent is acetone- d_6 , only three singlets with the same intensity are observed for these protons. If the spectrum is measured at $-30\text{ }^\circ\text{C}$, six singlets appear three of them being of double intensity than the others and, at $-75\text{ }^\circ\text{C}$, the six singlets have all the same intensity (Figure V. 52). These data point out the existence of two non equivalent aryl groups that are bound as chelating ligands and are in equilibrium with each other. These observations would be in agreement with complexes $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})(\mu\text{-X})]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**17**), Br (**18**)] being mixtures of the *cis* and *trans* isomers. A possible interconversion pathway could be through a monomer intermediate, as it is illustrated in Scheme V. 9.

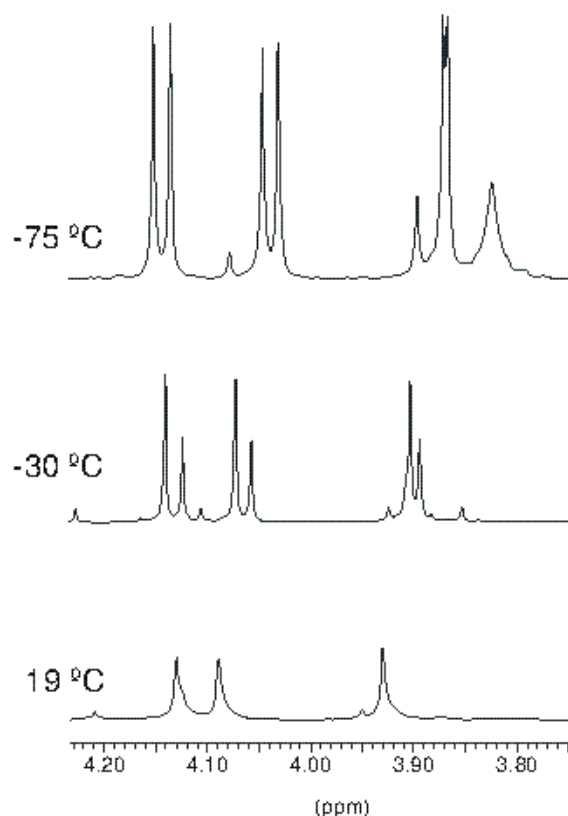
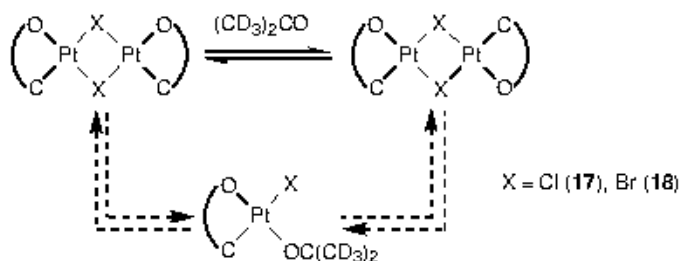


Figure V. 52. Variable temperature ^1H NMR (400 MHz) study of **17** in acetone- d_6 .



Scheme V. 9. Possible pathway of interconversion of the *cis-trans* isomers **17** and **18** in acetone- d_6 .

32 also undergoes a fluxional equilibrium in solution. At room temperature, the ^1H NMR spectrum shows two singlets of 2:1 relative intensity assigned to OMe groups, while at $-30\text{ }^\circ\text{C}$, three siglets with the same intensity are observed (Figure V. 53). Probably the fluxionality consists in a process in which the aryl ligand interchange the coordination mode, $\kappa^2\text{-Ar} \leftrightarrow \kappa^1\text{-Ar}$, thus making the *ortho* and *meta* positions equivalent. This interchange could occur through a dimer intermediate (Scheme V. 10).

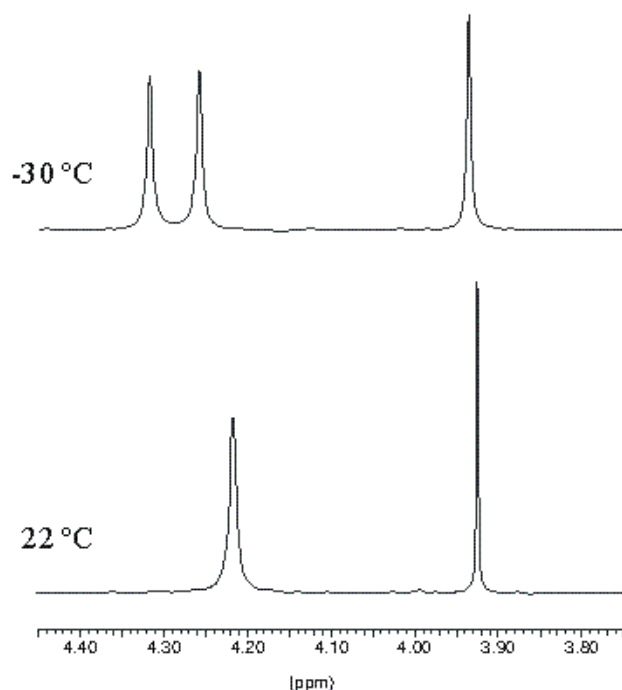
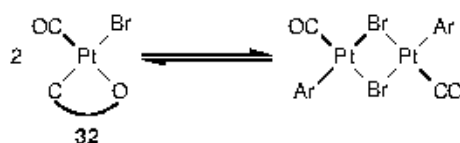


Figure V. 53. Variable temperature ^1H NMR (400 MHz) study of **32** in CDCl_3 .



Scheme V. 10. Possible dynamic equilibrium of **32** in solution.

The ^1H NMR spectrum of **34** shows three signals assigned to OMe groups. Two of them are broad, indicating a certain fluxional character (Figure V. 54). When the temperature is lowered, the signals become narrower and if temperature is increased, two signals of 2:1 relative intensity are observed, as it happens with the analogous complex **32** at room temperature. It seems likely that, in solution, both complexes are in dynamic equilibria the interconversion rate constant for **32** being greater than that for **34**.

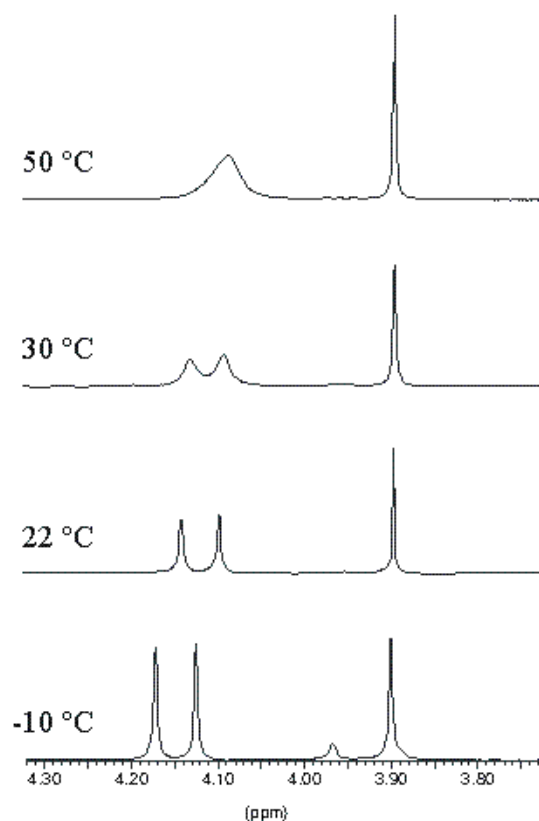
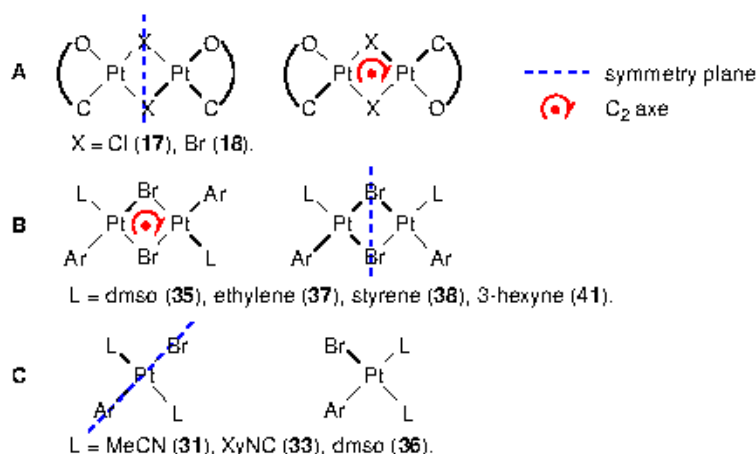


Figure V. 54. Variable temperature ^1H NMR (400 MHz) study of **34** in CDCl_3 .

In the *cis-trans* isomer mixtures of **17**, **18**, **35**, **37** and **38**, it is not possible to distinguish the signals corresponding to each isomer, since both would give the same spectrum (structure types **A** and **B**, Scheme V. 11), as it occurs with complex **41** (structure type **B**), for which we could not assign a specific geometry. However, in the *cis-trans* isomer mixtures **31**, **33** and **36** (structure type **C**) the signals can be easily assigned to each isomer since the auxiliary ligands (XyNC, MeCN or dmsO) show one or two signals attributable to their Me groups depending on the isomer *trans* or *cis*, respectively, and because of the different isomers ratio, it is possible to assign each of the signals.



Scheme V. 11.

The coupling constant between two directly bound nuclei depends, approximately, on the product of the gyromagnetic ratio of the nuclei, the s-character of the bonding hybrid orbital used in the bond, the electron density in the ns valence orbital at the nucleus and the singlet-triplet excitation energy. Although for two given nuclei, the coupling constant is considered to depend mainly on the s character of the hybrid bond orbital and this is related with the *trans* influence.^[229, 230] Thus, the $^1J_{PtP}$ values of the synthesised complexes indicate the following *trans* influence series: Ar > PPh₃ > CO > SMe₂ > O-donor > μ -Cl (Figure V. 55). With the exception of the chloro ligand, the position of the remaining ligands in this series coincides with other series previously established from different NMR data in which Cl is before O-donor ligands.^[229] The lower *trans* influence of the bridging chloro ligand in our complexes leads to the conclusion that the *trans* influence of μ -Cl is less than that of the terminal ligand.

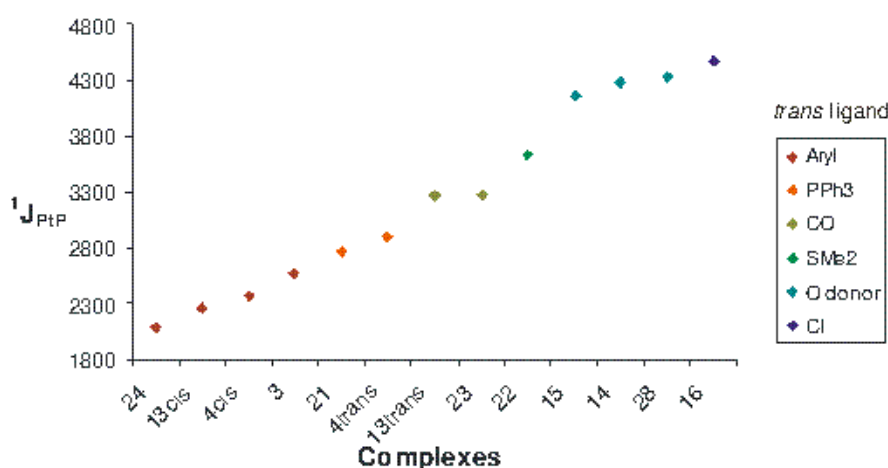


Figure V. 55. $^1J_{PtP}$ of neutral Pt(II) complexes. The colour is associated with the ligand which is in *trans* position to the Pt-P bond.

In complexes **10cis**, **10trans**, **11cis**, **11trans** and **12cis**, the $^1J_{\text{PtC(Ar)}}$ values increase as the *trans* influence of the ligand in *trans* decreases: Ar (640-680 Hz) < XyNC (880 Hz) < CO (977 Hz) < ON(O) (1115-1145 Hz). The same trend is observed in the $^1J_{\text{PtCO}}$ values of complexes **10** which is lower in the *cis* isomer (1251 Hz) than in the *trans* (2120 Hz).

Furthermore, the $^1J_{\text{PtP}}$ values have been very helpful to know the geometry of different complexes. Thus, for example, the reaction of **17** with PPh_3 in a 2:1 molar ratio gives a mixture where **16** and a small quantity of **21** are identified and another complex which $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum shows two doublets at δ 19.1 and δ 12.0 ($^2J_{\text{PP}} = 19$ Hz), with platinum satellites ($^1J_{\text{PtP}} = 2136$ Hz and $^1J_{\text{PtP}} = 3991$ Hz, respectively) (Figure V. 56). These data are indicative of the presence in the complex of two non equivalent phosphine ligands in mutually *cis* disposition. Moreover, the Pt-P coupling constants are similar to those found for Pt-P bonds *trans* to Ar and *trans* to Cl^[229, 230, 291] respectively, so they could be assigned to complex *cis*-[Pt(κ^1 -Ar)Cl(PPh_3)₂]. The ^1H NMR spectrum exhibits two singlets at δ 3.78 and δ 3.72 (2:1 intensity ratio), as it would be expected.

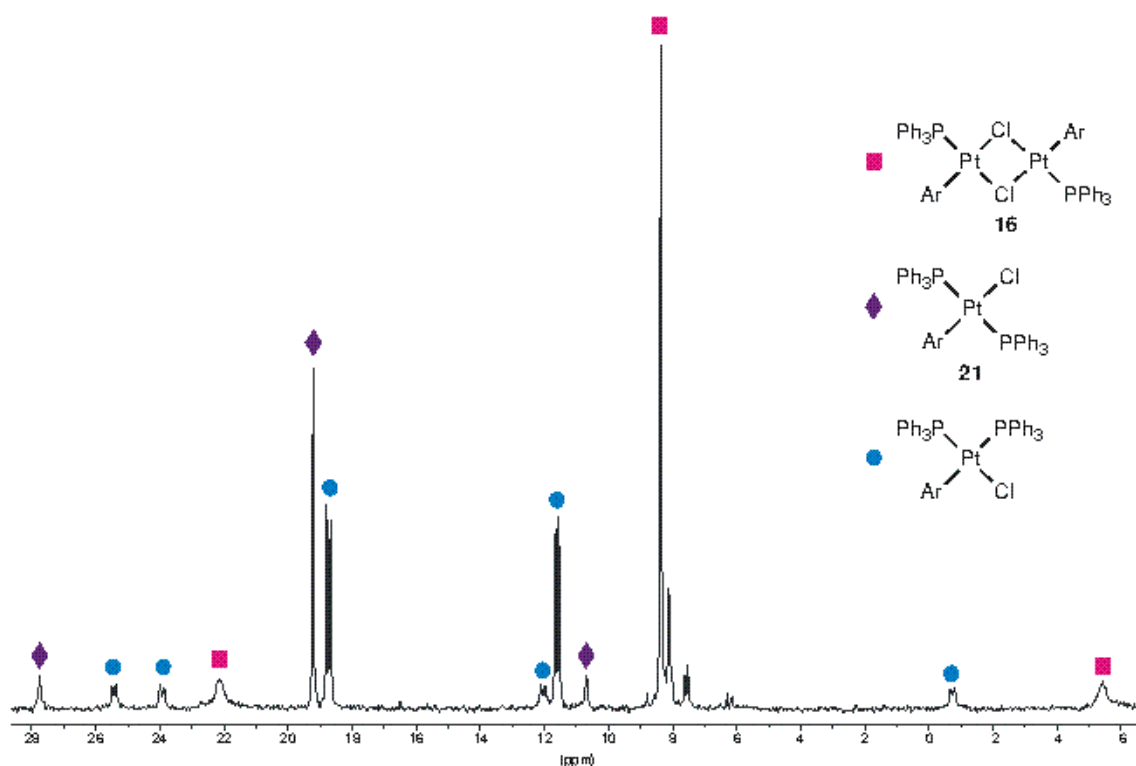


Figure V. 56. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.29 MHz) of the reaction of **17** with PPh_3 in CDCl_3 .

On the other hand, in the reaction of **16** with XyNC, where a mixture of the three possible isomers of complex $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})\text{Cl}(\text{CNXy})(\text{PPh}_3)]$ (**24**, A and B; Figure V. 57, Table V. 36) are obtained, it is possible to assign the resonances of each isomer based

on the differences in the $^1J_{\text{PtP}}$ values. As it was mentioned in Chapter II, when the reaction is followed by ^1H and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy, apart from the three isomers, the formation of an intermediate C is observed (Table V. 36) as the first product which evolves to the three mentioned isomers. In the proposed structure (Figure V. 57), the phosphine ligand is placed *trans* to the bridging chloro ligand, so it could be thought that $^1J_{\text{PtP}}$ should be similar to the one in **16**, although its lower value could be explained according to the different geometry of both complexes, since the hybrid orbitals of the intermediate (C) would have less s-character than that in the starting material and so the coupling constant should be smaller.

Table V. 36. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.29 MHz) data of the products of the reaction of **16** with XyNC in CDCl_3

Products	δ (ppm)	$^1J_{\text{Pt-P}}$ (Hz)	Ligand in <i>trans</i> position
24	16.01	2092	κ^1 -Ar
A	13.56	2466	XyNC
B	8.68	3791	Cl
C	14.6	3145	

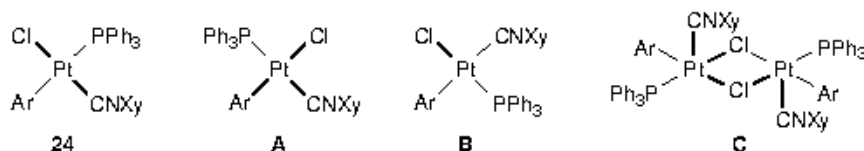


Figure V. 57. Suggested structures for the products in the reaction of **16** with XyNC.

Platinum (IV) complexes

The ^1H NMR spectrum of **43** shows six singlets of the same intensity, one for each OMe group, which is the expected pattern for the structure of **43** determined by X-ray diffraction (Figure V. 58).

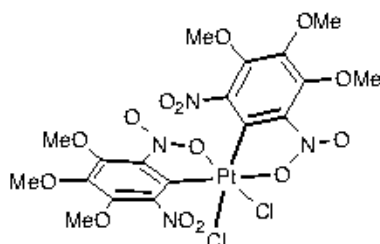


Figure V. 58. Structure of **43**.

In the ^1H NMR spectrum of **47**, eleven singlets assigned to OMe groups are observed that, according to their intensities, can be divided in two groups: one of six signals and other of five, with relative intensities approximately 4:1 (A, Figure V. 59). Although according to the integrals, one of the less intense signals could be overlapped with one of the higher intensity ones, so both groups would be formed by six singlets each. When the temperature is lowered, the number of the signals assigned to OMe groups is reduced to six of the same intensity plus a broad signal at δ 7.8 assigned to both protons of the aqua ligand. Taking into account the signals pattern of the ^1H NMR spectrum, isomers from **47** where the aqua ligand would be placed in *trans* could be ruled out (D and E, Scheme V. 12). From the three possible isomers left, the most energetically unfavourable structure would be the C enantiomers since they bear both aryl ligands in *trans* position. On the basis of the available data, the mentioned situation is practically unknown in platinum(IV) complexes and it is only attained when there is not any other possibility, as for example in tetraaryl complexes (see Chapter III, section III.1). Therefore, it seems reasonable to propose that both groups of signals in the ^1H NMR spectrum of **47** belong to the stereoisomers A and B. Furthermore, both isomers have to be in equilibrium, since at low temperatures only one of them is observed (Scheme V. 13).

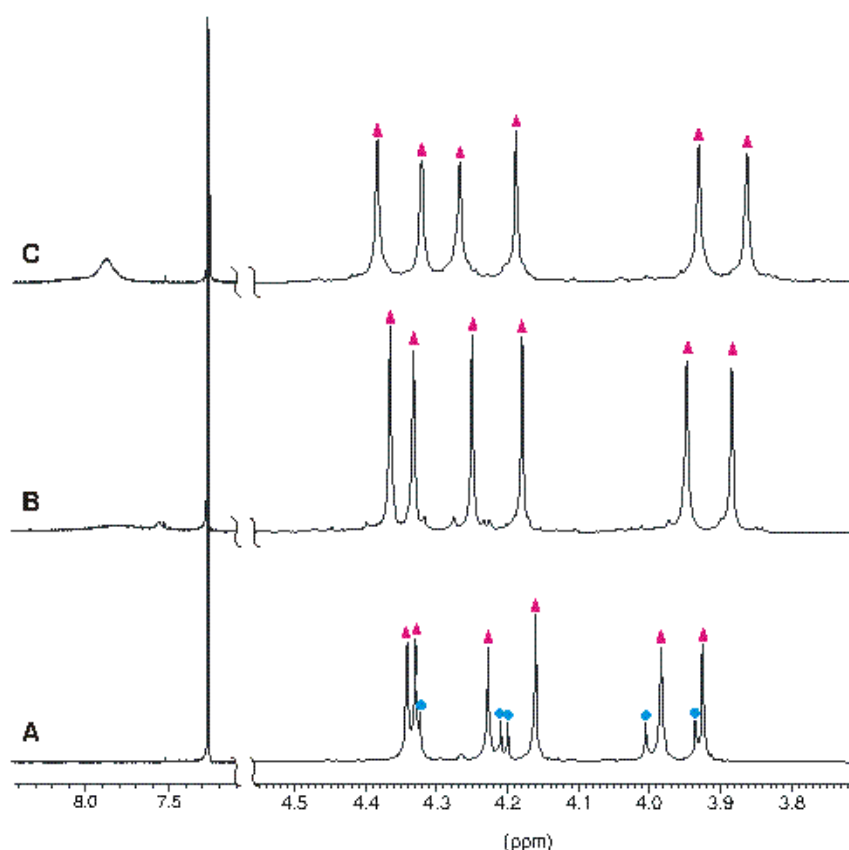
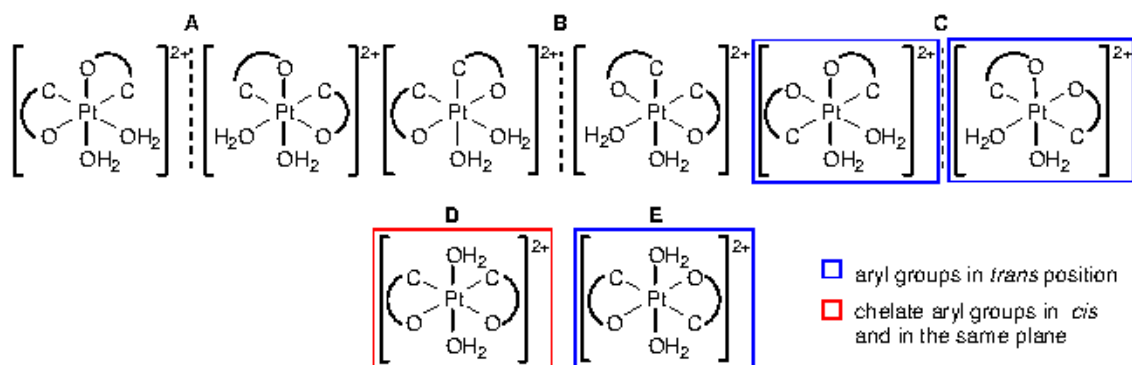
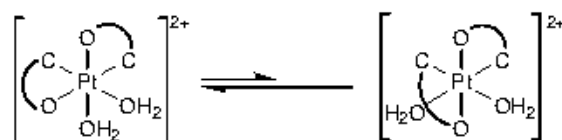
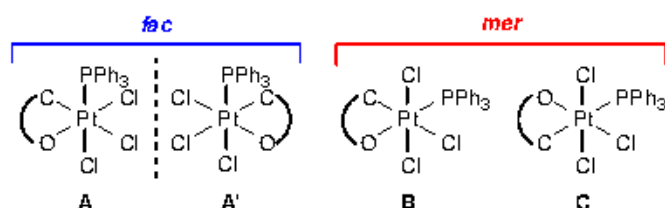


Figure V. 59. Variable temperature ^1H NMR (400 MHz) study of **47** in CDCl_3 : a) 22 °C, b) -30 °C, c) -50 °C.

Scheme V. 12. Possible estereoisomers of the **47** cation.Scheme V. 13. Equilibrium of **47** estereoisomers.

In the ^1H NMR spectrum of **44** three singlets with the same intensity appear which are assigned to OMe groups. Its $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum shows a singlet at δ 5.95 with platinum satellites, which $^1J_{\text{PtP}}$ value (2122 Hz) falls within the typical range for phosphine *trans* to chloro in platinum(IV) complexes.^[230-233] Therefore, from all possible isomers for complex **44**, *fac* enantiomers (A, A') are proposed (Figure V. 60).

Figure V. 60. Possible estereoisomers of **44**.

Complexes containing Pt-Hg bonds

The *cis* arrangement of the aryl groups in **48** is proposed on the basis of the geometry of all the other complexes. The ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of complex **48** show three singlets due to the *m*-MeO, *p*-MeO, and AcO groups in agreement with the presence of two equivalent κ^1 -Ar and κ^2 -AcO ligands. However, some resonances due to quaternary carbons of the aryl ligands appear as two broad signals in the region 145-150 ppm, suggesting some type of fluxional behavior (Figure V. 61). When the

temperature was decreased to $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, the resonances due to the methoxy protons appeared as a broad signal, but the methoxy carbon nuclei appear now as three signals, suggesting the conversion of the κ^1 -Ar ligands into two equivalent κ^2 -Ar ligands. In addition, the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR resonances due to Me and quaternary carbons of the AcO ligands were duplicated. This could suggest an equilibrium between the species $\text{Me}_4\text{N}[\text{Hg}(\mu\text{-OAc})_2\text{Pt}(\kappa^1\text{-Ar})_2\text{Cl}]$, $[\text{Hg}(\text{OAc})\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})_2\text{Cl}]$ and $[\text{Me}_4\text{N}](\text{OAc})$ in solution (Scheme V. 14), which is shifted to the left when the precipitating agent (Et_2O) is added. The pale salmon-pink colour of **48** in the solid state changes to red in CHCl_3 or CH_2Cl_2 solutions, which agrees with the existence of such an equilibrium (see section V.5 Colour of the complexes). However, the suggested structure for $[\text{Hg}(\text{OAc})\text{Pt}(\kappa^2\text{-Ar})_2\text{Cl}]$ according to the NMR data, would have a high steric congestion resulting from the two non coordinated nitro groups which would be in the same plane. Another possible explanation of the spectra could be that as temperature is lowering, rotation around the Pt-C bond is more hindered and in this manner, the *meta* OMe groups would stop being equivalents. The aryl groups would be perpendicular each other in order to minimize the steric repulsions, making the acetate ligands inequivalent.

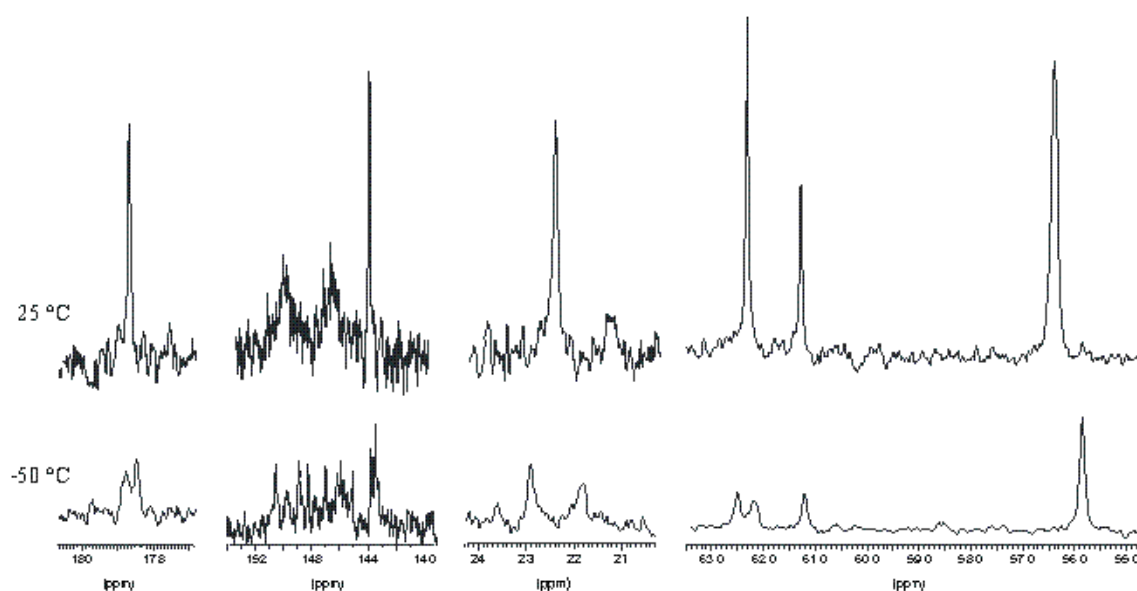
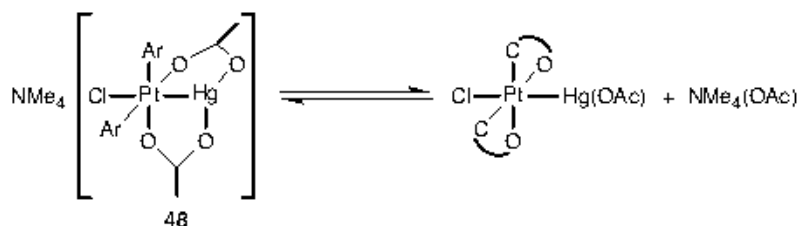


Figure V. 61. Variable temperature $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50.30 MHz) study of **48**.



Scheme V. 14. Equilibrium of **48** in CDCl_3 .

The $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **48** contains a broad singlet at -1917 ppm with satellites ($^1J_{\text{HgPt}} = 23600$ Hz). The chemical shift is similar to and the coupling constant smaller than those of other related dinuclear complexes ($\delta = -1981$ and -2250 ; $^1J_{\text{HgPt}} = 37610$ and 34520 Hz, respectively).^[248]

Because each Pt atom in complexes **50-53** is a chiral center (as indicated for the structures of **51** and **53**, Figures V. 42 and V. 43, respectively), a mixture of all stereoisomers (*CA* + *AA* + *CC*) in solution should show up to 12 MeO resonances in the ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra due to the κ^2 -Ar ligands. In addition, complexes **50** and **51** would show two and four resonances, respectively, due to the methyl groups of the AcO and ArCO₂ ligands. In solutions of complexes **50-52**, only the expected number of MeO resonances (^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR) for one stereoisomer were observed. However, the presence in complex **53** of 12 different MeO groups (^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR) reveals the presence of a mixture (approximately 2:1) of diastereoisomers. The two singlets showed in the ^{19}F NMR spectrum confirm the observation. While the $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **50-52** (range -1497 to -1549 ppm) show one singlet, that of **53** shows two very close singlets around -1470 ppm, in agreement with the presence of two diastereoisomers in 2:1 molar ratio. The resonances of complexes **51-53** show satellites due to Pt-Hg coupling, while in the $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of complex **50** satellites could not be detected, possibly because it is less soluble than complexes **51-53**. Complexes **51-53** exhibit a remarkable $^1J_{\text{HgPt}}$ coupling of 28040-26750 Hz, suggesting strong Pt-Hg bonding. As far as we are aware, only two larger Pt-Hg coupling constants have been reported (34520, 37610 Hz), corresponding to dinuclear formally $\text{Pt}^{3+}\text{-Hg}^+$ complexes,^[248] while most data reported are in the range 11010-1602 Hz and do not correspond to formally $\text{Pt}^{3+}\text{-Hg}^+$ complexes.^[238, 258, 261, 289, 290, 292-296]

The ^1H NMR spectra of complexes **54-56** show four different MeO groups, consistent with the presence of two different κ^1 -Ar ligands. The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **54** shows two doublets, each flanked by ^{195}Pt and ^{199}Hg satellites, indicating a *cis* arrangement of the PPh_3 ligands. The evidence for the linear $\text{Ph}_3\text{P-Pt-Hg}$ arrangement in **56** comes from the value of $^2J_{\text{HgP}}$ (3195 Hz), similar to $^2J_{\text{HgP}}$ (3325 Hz) for the P nucleus *trans* to Hg in **54** and greatly different from $^2J_{\text{HgP}}$ (291 Hz) corresponding to the P nucleus *cis* to Hg. The $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **54** shows a doublet of doublets, due to coupling to two different P nuclei ($^1J_{\text{PtP}} = 2530$ Hz, $^1J_{\text{PtP}} = 2647$ Hz), that of **55** a singlet and that of **56** a doublet ($^1J_{\text{PtP}} = 2373$ Hz) with the corresponding Hg satellites.

The values of $\delta(^{195}\text{Pt})$ follow the order **53** (δ -1470) > **52** (δ -1497) > **51** (δ -1529) > **50** (δ -1549) > **48** (δ -1917) >> **55** (δ -3333) >> **56** (δ -4432) > **54** (δ -4636), which correlates with the formal oxidation state for Pt, +3 (**51-53**) > +2.5 (**50**) >> +1 (**54-56**), with the exception of complex **48** (Pt^{+3}), the anionic nature of which could be the reason for its position behind **50** ($\text{Pt}^{+2.5}$), despite its higher formal oxidation state. As

chemical shifts reflect effective charges on metals, it seems that the formal oxidation states of Pt, such as we calculate them, are related to their effective charges. The sequence of $\delta(^{195}\text{Pt})$ values $55 \gg 56 > 54$ reflects the different nature of the ligands around the platinum nucleus. The order $\delta(^{195}\text{Pt-PR}_3) < \delta(^{195}\text{Pt-ligando donor de N})$ has been empirically established in a series of closely related chloro complexes.^[297]

Most reported $^1J_{\text{HgPt}}$ values are in the range 1600-11000 Hz, corresponding to complexes with weak Pt-Hg bonds or with coordination number at Pt ≤ 5 or with formal oxidation state for Pt $\leq +2$.^[238, 261, 289, 290, 293-296] Values as high as 34520 and 37610 Hz have been reported for octahedral complexes at Pt and linear at Hg with strong $\text{Pt}^{+3}\text{-Hg}^+$ bonds.^[248] The values of $^1J_{\text{HgPt}}$ in our complexes follow the order (in Hz) $53 (28040) > 52 (28026) > 51 (26750) > 55 (25828) > 48 (23600) \gg 56 (15004) > 54 (14945)$, which is very similar to that correlating the $\delta(^{195}\text{Pt})$ values. The $^1J_{\text{HgPt}}$ for Pt(I)-Hg(I) complexes have been reported in the literature only for cationic species, and the values are lower (11010-4322 Hz)^[258, 261, 296] than those in complexes 54-56. The smaller *trans* influence of bpy than that of PPh_3 in complexes 54 and 55 could be the reason for the greater value of its $^1J_{\text{HgPt}}$.

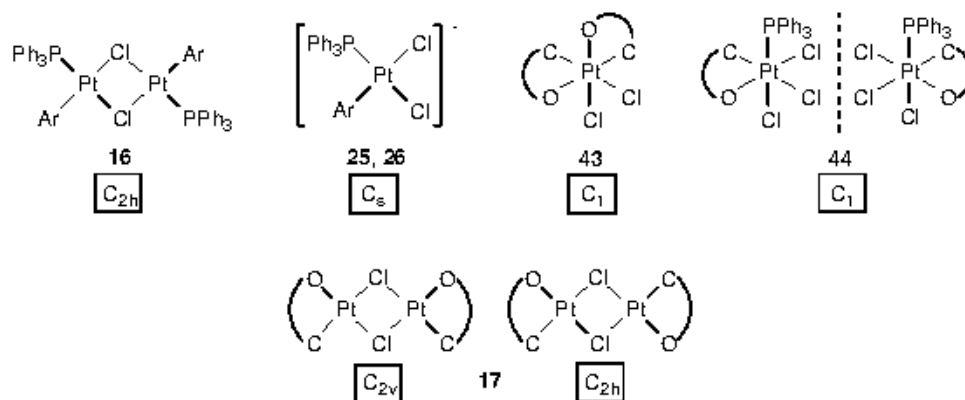
V.3. Infrared spectroscopy.

All complexes show very strong bands in the 1586-1500 cm^{-1} region corresponding to $\nu_{\text{asym}}(\text{NO}_2)$. A very strong band around 1368-1346 cm^{-1} and a medium intensity band in the 1310-1278 cm^{-1} region are assignable to $\nu_{\text{sym}}(\text{NO}_2)$ of the noncoordinated nitro groups. However, the absorption observed around 1250 cm^{-1} which is assigned to the coordinated nitro groups in cyclometallated nitroaryl derivatives,^[5, 9, 11-15, 26, 27] can not be assigned in our complexes since they display bands in this region whether the nitro groups are coordinated or not.

Additionally, the IR spectra of the synthesized nitroaryl complexes exhibit characteristic absorptions of other functional groups they contain. 25 presents the typical absorptions of the PPN cation around 1581, 1320-1220, 544 and 527 cm^{-1} . In the IR spectra of 6, 14, 15 and 47 absorptions in the 3640-3450 cm^{-1} region are observed, due to the H_2O [ν_{asym} and $\nu_{\text{sym}}(\text{OH}_2)$] or the OH ligands. Complexes with PPh_3 or AsPh_3 ligands show the typical absorptions of phenyl groups (1100 and 700 cm^{-1}), and $\nu(\text{M}^p\text{-Ph})$, and $\text{Ph-M}^p\text{-Ph}$ bending vibrations ($\text{M}^p = \text{P, As}$) at around 500 cm^{-1} .

1, 2, 21-24, 29, 45 and 48 present a band in the 346-293 cm^{-1} region assigned to $\nu(\text{PtCl})$. In agreement with their symmetry (Scheme V. 15), 16, 25, 26 and 43 exhibit two and 44, three bands in the 374-272 cm^{-1} region, attributed to Pt-Cl stretching modes. In the IR spectrum of the *cis-trans* mixture of isomers 17 only three bands at

338, 308 and 277 cm^{-1} are observed, assignable to $\nu(\text{PtCl})$, instead of the six expected, two for the *trans* isomer (C_{2h}) and four for the *cis* isomer (C_{2v}). This could be due to either the overlapping of the bands, or the shifting to lower frequencies. The mentioned absorptions are not observed in the analogous isomer mixture **18** containing bromo as the bridging ligand.



Scheme V. 15. Symmetry of complexes **16**, **25**, **26**, **43**, **44** and **17**.

In complexes **11cis**, **11trans**, **12cis**, **12trans**, **24**, **33**, **34** and **56** the $\nu(\text{CN})$ of the XyNC ligands appear in the 2200-2144 cm^{-1} region (Table V. 37), at higher frequency than in the free isocyanide. This fact is consistent with the better σ -donor than π -acceptor ability of isocyanide ligands. Furthermore, it is possible to distinguish the isomers **11cis** and **11trans** (C_{2v} and D_{2h} symmetry, respectively) by its IR spectrum. The *cis* isomer (**11cis**) with a C_{2v} symmetry has two $\nu(\text{CN})$ modes active in IR (A_1 and B_1) exhibiting two strong absorption bands at 2199 and 2179 cm^{-1} , while for the *trans* isomer (**11trans**) with D_{2h} symmetry, only the B_{2u} $\nu(\text{CN})$ mode is IR active, the corresponding band appearing at 2196 cm^{-1} (Figure V. 62).

Table V. 37. $\nu(\text{CN})$ (cm^{-1}).

Complex	11cis	11trans	12cis	12trans	24	33	34	56
$\nu(\text{CN})$	2199, 2179	2196	2188	2194	2188	2197	2200	2144

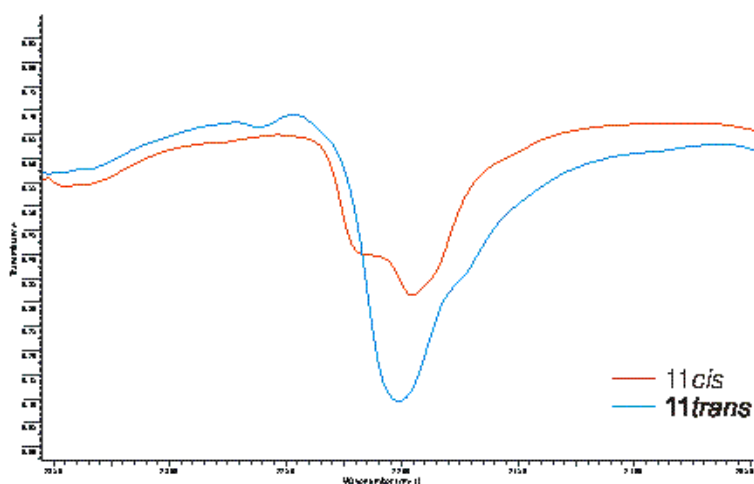


Figure V. 62. IR spectra of **11cis** and **11trans** (2350-2050 cm^{-1} region).

Complexes **10**, **13**, **23** and **32** display absorptions in the 2134-2100 cm^{-1} region, assigned to $\nu(\text{CO})$ (Table V. 38). The presence of two bands instead of the one expected in complexes **13trans** and **32** could be attributed to solid state effects. The $\nu(\text{CO})$ band in **10cis** is at higher frequency than in **10trans** as expected from the higher *trans* influence of aryl with respect to O-donor ligands. Comparing the $\nu(\text{CO})$ in the isomers **13cis** and **13trans**, it is also observed that Pt-CO bond is stronger when it is *trans* to an aryl ligand than to a phosphine ligand. It could be due to a decrease in the π -back donation when the phosphine ligand is located *trans* to CO. Indeed, in complex **23** where CO and PPh_3 ligands are mutually *trans*, the $\nu(\text{CO})$ band appears close to that shown by the free CO (2143 cm^{-1}). This is indicative of a very low contribution of the π -back donation to the bond and as consequence, a weak Pt-CO bond. This fact is reflected in the trend of this complex to undergo CO loss.

Table V. 38. $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}).

Complex	10cis	10trans	13cis	13trans	23	32
$\nu(\text{CO})$	2128	2106	2100	2122, 2114	2134	2124, 2116(shoulder)

From the IR spectra of some of the complexes, the coordination mode of the ligands could be deduced. Thus, **5** and **28** show a medium intensity absorption band at 452 cm^{-1} , and **42**, at 476 cm^{-1} , assigned to $\nu(\text{PtO})$,^[298] in agreement with the chelating coordination of the *acac* ligand. In the IR spectra of **49**, **51-53** show absorptions in the region 1647-1612 cm^{-1} corresponding to $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ of monocoordinated RCO_2^- ligands. However, complexes **14**, **48** and **50** which contains acetate ligand, does not show absorptions in the 1600-1700 cm^{-1} region, which indicates that mentioned ligand is not bound as terminal ligand.

Complexes **8**, **35** and **36** bearing the dmsO ligand exhibit a band in the 1138-1156 cm^{-1} region assigned to $\nu(\text{SO})$. This shifting to higher frequency with respect to the analogous band in the free ligand (1100-1055 cm^{-1})^[298] reveals that coordination of the dmsO in these complexes occurs through the S atom.

IR spectroscopy also makes it possible to know the ionic or covalent nature of the perchlorate group. While the former shows only one broad absorption at about 1100 cm^{-1} , covalent coordination would be indicated by the splitting of this band due to its symmetry decrease. In the IR spectrum of **47** several bands appear in the 1178-1094 cm^{-1} region assigned to the perchlorate, which is indicative of some symmetry decrease with respect to T_d which could be explained in terms of some hydrogen bonding interaction between the aqua ligand and the perchlorate anion in the solid state.^[272]

V.4. Elemental analysis and molar conductivity.

The C, H, N and S elemental analyses of the complexes described this work are in agreement with the proposed formulae. Complexes **47**, **14** and **29** crystallized with one molecule of Et_2O , two molecules of CH_2Cl_2 and one of CH_2Cl_2 respectively, as their elemental analyses show and is confirmed by their NMR spectra and crystal structures (**14** and **29**).

The molar conductivities in solution for the ionic complexes **2**, **5**, **27**, **47**, **48** and **49** are in agreement with their 1:1, or 1:2 electrolyte nature, according to the reference values given by Geary.^[299] (Table V. 39) However, the molar conductivities of complexes **1**, **25**, **26** and **45** are slightly lower than expected for 1:1 electrolytes. In the case of **45**, it could be due to some cation-anion hydrogen bond interaction in solution as it happens in the solid state (Figure V. 7). In any case, these deviations are usually observed in complexes containing ions of a greater volume than the ones used in Geary's study.

Table V. 39. Molar conductivities ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) of acetone solutions of the ionic complexes (concentration $\sim 5\cdot 10^{-4}$ M).

Complex	1	2	5	25	26	27	45	47	48	49
Λ_M	97	118	109	85	79	115	79	164	152	152

V.5. Colour of the complexes.

Nitroaryl groups have been used as chromophores in the design of sensitive colorimetric chemosensors for anions.^[300-302]

In agreement with previous observations,^[5] the intense colours (violet, red, orange, dark yellow or dark pink) of complexes **1-3**, **6-10**, **12**, **17**, **18**, **30**, **32**, **34**, **42-47** and **49-53** can be attributed to the presence of at least one chelating aryl ligand (κ^2 -Ar). These colours fade to pale yellow or pale pink for **4**, **5**, **11**, **13-16**, **20-29**, **31**, **33**, **35-41**, **48** and **54-56** where only monocoordinated aryl ligands (κ^1 -Ar) are present. This feature could be useful for the visual detection of the coordination mode of nitroaryl ligands.

VI. CONCLUSIONS

17. In this thesis, the first platinum complexes containing the aryl group $C_6(NO_2)_2-2,6-(OMe)_3$ are described. They are obtained through a transmetalation reaction from the corresponding diaryl mercurial $[HgAr_2]$ to the platinum(II) complexes $Q_2[Pt_2Cl_6]$ [$Q = P(CH_2Ph)Ph_2, NMe_4$] or $(NMe_4)_2[PtCl_4]$.
18. *cis*- $Me_4N[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)Cl]$ was used as the starting material in the syntheses of *cis* and *trans*-diaryl derivatives, where the aryl groups act as mono-coordinated or chelating ligands.
19. In our diaryl platinum(II) complexes, *cis* to *trans* isomerization processes occurs only when complexes contain at least three carbon-donor ligands, being, in this case, *trans* species thermodynamically more stable than their *cis* analogues. The stability of these complexes depends mainly on electronic factors and only when the *trans* influences of the ligands are similar, steric factors determine the geometry of the complex.
20. *cis*- and *trans*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)(CO)]$ complexes were used as precursors in the syntheses of diaryl complexes. In the presence of PPh_3 and $XyNC$, reactions occur with retention of the geometry of the starting material.
21. The decomposition of *cis*- and *trans*- $[Pt(\kappa^1-Ar)_2(PPh_3)_2]$ complexes, as well as *cis*- and *trans*- $[Pt(\kappa^1-Ar)_2(CO)(PPh_3)]$ yield *cis*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)(PPh_3)]$. The isomerization of complexes with *trans* geometry appears to be related to the high steric hindrance of the phosphine.
22. Complexes of the type *trans*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)L]$ are fluxional in solution, due to the interchange of the coordination mode of the aryl ligands $\kappa^2-Ar \leftrightarrow \kappa^1-Ar$. In complexes of the type *cis*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)L]$, this fluxional behaviour is observed only when the L ligand is an oxygen-donor. This fact could be due to the mechanism of the $\kappa^2-Ar \leftrightarrow \kappa^1-Ar$ interchange, being necessary the dissociation of the L ligand for the *cis* isomers and not for the *trans*.
23. Monoaryl platinum(II) derivatives were obtained by two procedures: transmetalation of *cis*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)(PPh_3)]$ to mercury(II) salts and protonolysis of *cis*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)(H_2O)]$.
24. Reactions of the monoaryl derivative *trans*- $[Pt(\kappa^1-Ar)(\mu-Cl)(PPh_3)]_2$ with different ligands were shown to yield a series of monoaryl platinum(II) complexes.
25. Mixtures of *cis* and *trans*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\mu-X)]_2$ [$X = Cl, Br$] isomers were used as a starting material for the synthesis of various types of monoaryl platinum(II) complexes.
26. By oxidation of the complexes *trans*- $[Pt(\kappa^1-Ar)(\mu-Cl)(PPh_3)]_2$ and *cis*- $[Pt(\kappa^2-Ar)(\kappa^1-Ar)(OH_2)]$ with $PhICl_2$, the mono and diaryl platinum(IV) complexes $[Pt(\kappa^2-$

$\text{Ar}]\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$ and $[\text{Pt}(\eta^2\text{-Ar})_2\text{Cl}_2]$ were respectively obtained. When the diaryl platinum(IV) complex reacts with PPh_3 or AsPh_3 , a reduction process occurs to yield diaryl platinum(II) complexes.

27. The difficulty of the 3,4,5-trimethoxydinitrophenyl ligand to act as a pincer ligand in platinum complexes has been shown in this work by several unsuccessful attempts of synthesizing complexes containing the ligand in this coordination manner.
28. Reactions of mercury(II) carboxylates with diaryl platinum(II) complexes can lead to the formation of Pt-Hg bonds, ligand exchange between both metallic centers, transmetalation of the aryl group from platinum to mercury and isomerization of the platinum complex, depending on the nature of the reagent used. The mercury carboxylates oxidatively add to platinum(II) complexes to give trinuclear Pt-Hg-Pt complexes and dinuclear Pt-Hg complex.
29. Oxidative addition reactions of $[\text{HgAr}_2]$ to $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$ in the presence of neutral ligands yield dinuclear Pt-Hg complexes.
30. The crystal structures of 27 new complexes have been determined by X-ray diffraction. Structural analyses reveal that the coordinated nitro groups display a strong $-\text{M}$ effect which affects the bond lengths of the aryl ring.
31. Platinum(II) complexes containing at least one of the nitro groups coordinated to platinum show darker colours than those containing monocoordinated nitroaryl ligands. This feature could be useful for the visual detection of the coordination mode of nitroaryl ligands.
32. Some of the results described in this thesis were previously reported in the following papers:

J. Vicente, A. Arcas, M. D. Gálvez-López, P. G. Jones, *Organometallics* **2004**, *23*, 3521-3527.

J. Vicente, A. Arcas, M. D. Gálvez-López, P. G. Jones, *Organometallics* **2004**, *23*, 3528-3537.

VII. LITERATURE

- [1] N. Ono, *The Nitro Group in Organic Synthesis*, Weinheim, 2001
- [2] J. March, *Adv. Org. Chem.*, 3rd ed., New York, 1985
- [3] F. R. Hartley, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, U. K., 1982, pp. 471 and references therein.
- [4] V. I. Sokolov, O. A. Reutov, *Coord. Chem. Rev.* **1978**, 27, 89
- [5] J. Vicente, A. Arcas, M. A. Blasco, J. Lozano, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **1998**, 17, 5374
- [6] J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1655
- [7] J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, E. Molins, C. Miravittles, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 359, 127
- [8] J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, M. L. de Goicoechea, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 177, 247
- [9] J. Vicente, M. T. Chicote, J. Martín, M. Artigao, X. Solans, M. Font-Altaba, M. Aguilo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 141
- [10] J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *Organometallics* **1991**, 10, 3873
- [11] J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, E. Molins, C. Miravittles, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 441, 487
- [12] J. Vicente, M. T. Chicote, J. Martín, P. G. Jones, C. Fittschen, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2215
- [13] J. Vicente, M. T. Chicote, J. Martín, P. G. Jones, C. Fittschen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 881
- [14] J. Vicente, M. T. Chicote, P. González-Herrero, C. Grunwald, P. G. Jones, *Organometallics* **1997**, 16, 3381
- [15] J. Vicente, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1395
- [16] J. Vicente, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1301
- [17] J. Vicente, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 508, 53
- [18] J. Vicente, M. D. Bermúdez, J. Escribano, *Organometallics* **1991**, 10, 3380
- [19] J. Vicente, M. D. Bermúdez, J. Escribano, M. P. Carrillo, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3083
- [20] J. Vicente, M. D. Bermúdez, M. T. Chicote, M. J. Sánchez-Santano, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 381, 285
- [21] J. Vicente, A. Arcas, P. G. Jones, J. Lautner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 451
- [22] J. Vicente, A. Arcas, M. Mora, X. Solans, M. Font-Altaba, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 309, 369
- [23] J. Vicente, A. Arcas, M. T. Chicote, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 252, 257
- [24] J. Vicente, M. T. Chicote, A. Arcas, M. Artigao, R. Jiménez, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 123
- [25] J. Vicente, M. T. Chicote, A. Arcas, M. Artigao, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 65, L251

- [26] J. Vicente, J. A. Abad, F. J. Lahoz, F. J. Plou, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1459
- [27] J. Vicente, J. Martín, X. Solans, M. Font-Altaba, *Organometallics* **1989**, *8*, 357
- [28] J. Vicente, J. Martín, M. T. Chicote, X. Solans, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1004
- [29] J. Vicente, J. A. Abad, F. Teruel, J. García, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 233
- [30] See, for example: J. Vicente, J. A. Abad, B. Rink, F. S. Hernández, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **1997**, *16*, 5269 and references therein.
- [31] J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio, P. G. Jones, E. Bembenek, *Organometallics* **1993**, *12*, 4151
- [32] J. Vicente, J. A. Abad, K. F. Shaw, J. Gil-Rubio, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **1997**, *16*, 4557
- [33] See, for example: J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Ramírez de Arellano, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1839 and references therein.
- [34] J. Vicente, J. A. Abad, J. F. Gutierrez-Jugo, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2241
- [35] J. Vicente, J. A. Abad, R. Clemente, J. López-Serrano, M. C. Ramírez de Arellano, P. G. Jones, D. Bautista, *Organometallics* **2003**, *22*, 4248
- [36] G. Kobrich, P. Buck, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1412
- [37] P. Buck, G. Kobrich, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1420
- [38] I. Sapountzis, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1610
- [39] P. Fitton, E. A. Rick, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 287
- [40] W. Beck, K. Schorpp, K. H. Stetter, *Z. Naturforsch. B.* **1971**, *B 26*, 684
- [41] D. J. Li, B. P. Zhao, E. J. LaVoie, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2802 and references therein.
- [42] H. Matsumoto, K. Shono, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 145
- [43] D. Azarian, S. S. Dua, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, C55
- [44] H. Matsumoto, K. Yoshihiro, S. Nagashima, H. Watanabe, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 409
- [45] E. N. Izakovich, L. M. Kachapina, R. P. Shibaeva, M. L. Khidekel, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1983**, *6*, 1389. *Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 176020q.
- [46] G. R. Jackson, M. S. Frant, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5625
- [47] W. J. Klapproth, F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4461
- [48] G. R. Clark, C. E. L. Headford, W. R. Roper, L. J. Wright, V. P. D. Yap, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 261
- [49] A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1999**, *18*, 2813
- [50] R. A. Benkeser, P. E. Brumfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4770
- [51] J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2930
- [52] F. F. Said, D. G. Tuck, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 121
- [53] M. S. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 2238
- [54] H. A. Brune, M. Wiege, T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B.* **1984**, *39*, 359
- [55] B. Stapp, G. Schmidtberg, H. A. Brune, *Z. Naturforsch. B.* **1986**, *41*, 514
- [56] H. A. Brune, B. Stapp, G. Schmidtberg, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1845
- [57] P. Wiriyachitra, S. J. Falcone, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3957
- [58] I. Sapountzis, H. Dube, P. Knochel, *Adv. Synth. & Catal.* **2004**, *346*, 709
- [59] S. E. Collibee, J. X. Yu, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4453
- [60] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759

- [61] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750 and references therein.
- [62] C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 233
- [63] CSD version 5.26 (November 2004)
- [64] R. Usón, J. Forniés, F. Martínez, M. Tomás, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 888
- [65] R. Usón, J. Forniés, F. Martínez, M. Tomás, I. Reoyo, *Organometallics* **1983**, *2*, 1386
- [66] G. K. Anderson, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 9, 2nd ed. (Ed.: R. J. Puddephatt), Pergamon Press, New York, **1995**, p. 431 and references therein.
- [67] G. B. Deacon, P. R. Drago, D. Gobbels, M. S. Wickleder, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 811
- [68] D. C. Griffiths, D. I. MacTavish, N. A. H. Male, D. A. Tocher, G. B. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3373
- [69] M. Wiege, H. A. Brune, H. P. Klein, U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B.* **1982**, *37*, 718
- [70] H. A. Brune, G. Schmidtberg, M. Wiege, *Z. Naturforsch. B.* **1984**, *39*, 517
- [71] H. A. Brune, M. Wiege, T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B.* **1984**, *39*, 907
- [72] R. Baumgartner, G. Laube, G. Schmidtberg, H. A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 221
- [73] H. Tobita, H. Habazaki, H. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 797
- [74] K. A. Fallis, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics* **1993**, *12*, 2435
- [75] H. Jude, J. A. K. Bauer, W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 725
- [76] M. Q. Slagt, G. Rodríguez, M. M. P. Grutters, R. Gebbink, W. Klopper, L. W. Jenneskens, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1331
- [77] H. Jude, J. A. K. Bauer, W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2275
- [78] M. Albrecht, B. M. Kocks, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 271
- [79] M. A. Bennett, S. K. Bhargava, M. Z. Ke, A. C. Willis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3537
- [80] J. Ertl, T. Debaerdemaeker, H. A. Brune, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3860
- [81] H. A. Brune, J. Ertl, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 928
- [82] J. Ertl, D. Grafl, H. A. Brune, *Z. Naturforsch. B.* **1982**, *37*, 1082
- [83] H. A. Brune, J. Ertl, D. Grafl, G. Schmidtberg, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1141
- [84] U. Bayer, H. A. Brune, *Z. Naturforsch. B.* **1983**, *38*, 621
- [85] H. A. Brune, R. Hess, G. Schmidtberg, *Z. Naturforsch. B.* **1984**, *39*, 1772
- [86] H. A. Brune, R. Hess, G. Schmidtberg, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 429
- [87] H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, H. G. Alt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2803
- [88] W. D. Muller, H. A. Brune, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4347
- [89] W. D. Muller, G. Schmidtberg, H. A. Brune, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4653
- [90] H. A. Brune, R. Hess, G. Schmidtberg, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2011
- [91] T. Debaerdemaeker, H. P. Klein, M. Wiege, H. A. Brune, *Z. Naturforsch. B.* **1981**, *36*, 958
- [92] H. A. Brune, W. Schafer, K. H. Spohn, C. Weisemann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 367
- [93] R. Baumgartner, H. A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 379
- [94] O. F. Wendt, A. Oskarsson, J. G. Leipoldt, L. I. Elding, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4514

- [95] H. Palkovits, U. Ziegler, G. Schmidtberg, H. A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, 119
- [96] C. Eaborn, K. J. Odell, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 357
- [97] R. Usón, J. Vicente, J. A. Cirac, M. T. Chicote, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 198, 105
- [98] C. Weisemann, H. A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, 133
- [99] C. Weisemann, G. Schmidtberg, H. A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 365, 403
- [100] C. Weisemann, G. Schmidtberg, H. A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 362, 63
- [101] P. Kapoor, V. Y. Kukushkin, K. Lovqvist, A. Oskarsson, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 517, 71
- [102] N. Mintcheva, Y. Nishihara, M. Tanabe, K. Hirabayashi, A. Mori, K. Osakada, *Organometallics* **2001**, 20, 1243
- [103] H. Gilges, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 897
- [104] T. A. K. Alallaf, G. Butler, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 188, 335
- [105] T. Habereeder, H. Noth, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 525
- [106] L. B. Han, N. Choi, M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1795
- [107] K. Siegmann, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Organometallics* **1989**, 8, 2659
- [108] H. C. Clark, K. R. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 596
- [109] H. C. Clark, J. D. Ruddick, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1226
- [110] H. C. Clark, L. E. Manzer, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2699
- [111] A. J. Deeming, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1848
- [112] W. V. Konze, B. L. Scott, G. J. Kubas, *Chem. Commun.* **1999**, 1807
- [113] S. Numata, H. Kurosawa, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 259
- [114] S. Numata, R. Okawara, H. Kurosawa, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1737
- [115] A. Segnitz, E. Kelly, S. H. Taylor, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 124, 113
- [116] A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 222, 155
- [117] J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista, M. C. Ramírez de Arellano, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 164
- [118] I. Ara, J. Forniés, S. Ramos, M. Tomás, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2003**, 33, 1723
- [119] J. S. Fossey, C. J. Richards, *Organometallics* **2002**, 21, 5259
- [120] D. T. Song, Q. G. Wu, A. Hook, I. Kozin, S. N. Wang, *Organometallics* **2001**, 20, 4683
- [121] A. J. Canty, J. Patel, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 599, 195
- [122] T. Kanbara, K. Okada, T. Yamamoto, H. Ogawa, T. Inoue, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1860
- [123] T. Kanbara, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 688, 15
- [124] M. Crespo, M. Font-Bardia, X. Solans, *Organometallics* **2004**, 23, 1708
- [125] W. Lu, B. X. Mi, M. C. W. Chan, Z. Hui, C. M. Che, N. Y. Zhu, S. T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4958
- [126] O. López, M. Crespo, M. Font-Bardia, X. Solans, *Organometallics* **1997**, 16, 1233

- [127] M. E. van der Boom, H. B. Kraatz, L. Hassner, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1999**, *18*, 3873
- [128] M. E. van der Boom, H. B. Kraatz, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1996**, 2167
- [129] C. Gracia, G. Marco, R. Navarro, P. Romero, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics* **2003**, *22*, 4910
- [130] C. P. Newman, G. W. V. Cave, M. Wong, W. Errington, N. W. Alcock, J. P. Rourke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2678
- [131] M. D. Meijer, A. W. Kleij, B. S. Williams, D. Ellis, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2002**, *21*, 264
- [132] M. D. Meijer, A. W. Kleij, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 166
- [133] A. D. Ryabov, S. Otto, P. V. Samuleev, V. A. Polyakov, L. Alexandrova, G. M. Kazankov, S. Shova, M. Revenco, J. Lipkowski, M. H. Johansson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4286
- [134] A. Doppiu, G. Minghetti, M. A. Cinellu, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *Organometallics* **2001**, *20*, 1148
- [135] J. W. Slater, D. P. Lydon, N. W. Alcock, J. P. Rourke, *Organometallics* **2001**, *20*, 4418
- [136] L. R. Falvello, S. Fernandez, C. Larraz, R. Llusar, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics* **2001**, *20*, 1424
- [137] J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8870
- [138] H. A. Zhong, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1378
- [139] L. Johansson, O. B. Ryan, C. Romming, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6579
- [140] L. Johansson, M. Tilset, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10846
- [141] R. G. Peters, S. White, D. M. Roddick, *Organometallics* **1998**, *17*, 4493
- [142] R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 157 and references therein.
- [143] U. Fekl, K. I. Goldberg, *Adv. Inorg. Chem.* **2003**, *54*, 259
- [144] D. P. Gallasch, S. L. Woodhouse, L. M. Rendina, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1288
- [145] J. R. Gardiner, R. Clerac, F. P. Gabbai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3453
- [146] M. G. Crisp, S. M. Pyke, L. M. Rendina, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 222
- [147] J. Manna, C. J. Kuehl, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *Organometallics* **1997**, *16*, 1897
- [148] J. M. Brown, J. J. Pérez-Torrente, N. W. Alcock, *Organometallics* **1995**, *14*, 1195
- [149] E. F. Murphy, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3425
- [150] W. J. Hoogervorst, A. L. Koster, M. Lutz, A. L. Spek, C. J. Elsevier, *Organometallics* **2004**, *23*, 1161
- [151] W. J. Hoogervorst, C. J. Elsevier, M. Lutz, A. L. Spek, *Organometallics* **2001**, *20*, 4437
- [152] K. Q. Yu, H. Z. Li, E. J. Watson, K. L. Virkaitis, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Organometallics* **2001**, *20*, 3550
- [153] D. A. Vicic, W. D. Jones, *Organometallics* **1998**, *17*, 3411
- [154] B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2843

- [155] B. L. Edelbach, D. A. Vicic, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **1998**, *17*, 4784
- [156] C. Perthuisot, B. L. Edelbach, D. L. Zubris, N. Simhai, C. N. Iverson, C. Muller, T. Satoh, W. D. Jones, *J. Mol. Catal.* **2002**, *189*, 157
- [157] X. Zhang, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Organometallics* **1999**, *18*, 4887
- [158] N. Simhai, C. N. Iverson, B. L. Edelbach, W. D. Jones, *Organometallics* **2001**, *20*, 2759
- [159] M. A. Bennett, T. Dirnberger, D. C. R. Hockless, E. Wenger, A. C. Willis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 271
- [160] L. R. Falvello, J. Forniés, C. Fortunato, F. Durán, A. Martín, *Organometallics* **2002**, *21*, 2226
- [161] I. Ara, L. R. Falvello, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martín, F. Martínez, M. T. Moreno, *Organometallics* **1997**, *16*, 5392
- [162] R. Usón, J. Forniés, L. R. Falvello, M. Tomás, J. M. Cases, A. Martín, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7160
- [163] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, X. J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4145
- [164] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. Llusar, *Organometallics* **1988**, *7*, 2279
- [165] J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1959**, 4020
- [166] D. T. Rosevear, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5275
- [167] L. L. Costanzo, S. Giuffrida, R. Romeo, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *38*, 31
- [168] G. K. Anderson, R. J. Cross, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 185
- [169] G. Faraone, V. Ricevuto, R. Romeo, M. Trozzi, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1877
- [170] R. Romeo, D. Minniti, M. Trozzi, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1134
- [171] R. Romeo, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2040
- [172] R. Romeo, D. Minniti, S. Lanza, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2362
- [173] H. Kelm, W. J. Louw, D. A. Palmer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 843
- [174] W. J. Louw, R. Vaneldik, H. Kelm, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2878
- [175] R. Romeo, D. Minniti, S. Lanza, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3663
- [176] M. J. Blandamer, J. Burgess, R. Romeo, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L179
- [177] M. J. Blandamer, J. Burgess, D. Minniti, R. Romeo, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *96*, 129
- [178] G. Alibrandi, M. Cusumano, D. Minniti, L. M. Scolaro, R. Romeo, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 342
- [179] G. Alibrandi, L. M. Scolaro, R. Romeo, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4007
- [180] C. H. M. Amijs, G. P. M. van Klink, M. Lutz, A. L. Spek, v. K. G., *Organometallics* **2005**, *24*, 2944
- [181] R. Usón, J. Forniés, P. Espinet, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 353
- [182] J. R. Berenguer, J. Forniés, L. F. Martín, A. Martín, B. Menjón, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7265
- [183] A. Klein, T. Schurr, A. Knödler, D. Gudat, K. W. Klinkhammer, V. K. Jain, S. Zális, W. Kaim, *Organometallics* **2005**, *24*, 4125
- [184] J. N. Harvey, K. M. Heslop, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Chem. Commun.* **2003**, 278
- [185] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 712
- [186] G. B. Deacon, G. J. Farquharson, J. M. Miller, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 1013
- [187] A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, **1986**
- [188] R. H. Crabtree, *Química Organometálica de los Metales de Transición*, Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, **1997**

- [189] L. M. Rendina, R. J. Puddephatt, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1735
- [190] J. P. Collman, L. S. Hege dus, J. R. Norton, R. A. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2nd ed., University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**
- [191] C. R. Baar, H. A. Jenkins, J. J. Vittal, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1998**, *17*, 2805
- [192] A. J. Canty, S. D. Fritsche, H. Jin, J. Patel, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1997**, *16*, 2175
- [193] S. D. Perera, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 641
- [194] G. van Koten, J. Terheijden, J. A. M. van Beek, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, F. Muller, C. H. Stam, *Organometallics* **1990**, *9*, 903
- [195] E. Wehman, G. van Koten, C. T. Knaap, H. Ossor, M. Pfeffer, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4409
- [196] M. Rashidi, S. M. Nabavizadeh, A. Akbari, S. Habibzadeh, *Organometallics* **2005**, *24*, 2528
- [197] J. M. Casas, L. R. Falvello, J. Forniés, G. Mansilla, A. Martín, *Polyhedron* **1999**, *18*, 403
- [198] C. M. Anderson, M. Crespo, M. C. Jennings, A. J. Lough, G. Ferguson, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1991**, *10*, 2672
- [199] M. Ghedini, D. Pucci, A. Crispini, G. Barberio, *Organometallics* **1999**, *18*, 2116
- [200] T. Marx, L. Wesemann, S. Dehnen, *Organometallics* **2000**, *19*, 4653
- [201] T. Yagyu, Y. Suzaki, K. Osakada, *Organometallics* **2002**, *21*, 2088
- [202] G. S. Hanan, J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Organometallics* **1992**, *11*, 3063
- [203] G. S. Hanan, J. E. Kickham, S. J. Loeb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 893
- [204] J. Terheijden, G. van Koten, J. L. Debooy, H. J. C. Ubbels, C. H. Stam, *Organometallics* **1983**, *2*, 1882
- [205] S. Chattopadhyay, C. Sinha, P. Basu, A. Chakravorty, *Organometallics* **1991**, *10*, 1135
- [206] N. W. Alcock, K. H. Bryars, P. G. Pringle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1433
- [207] J. A. M. van Beek, G. van Koten, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, W. J. J. Smeets, P. van der Sluis, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 883
- [208] J. Ruiz, J. F. J. López, V. Rodríguez, J. Pérez, M. C. Ramírez de Arellano, G. López, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2683
- [209] J. M. Casas, A. Martín, J. Oliva, M. Tomas, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 291
- [210] J. Forniés, C. Fortuno, M. A. Gómez, B. Menjón, *Organometallics* **1993**, *12*, 4368
- [211] M. Font-Bardia, C. Gallego, M. Martínez, X. Solans, *Organometallics* **2002**, *21*, 3305
- [212] M. Crespo, M. Martínez, J. Sales, X. Solans, M. Font-Bardia, *Organometallics* **1992**, *11*, 1288
- [213] C. R. Baar, G. S. Hill, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1998**, *17*, 32
- [214] M. Crespo, M. Martínez, E. de Pablo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1231
- [215] M. Crespo, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 105
- [216] C. M. Anderson, M. Crespo, G. Ferguson, A. J. Lough, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1992**, *11*, 1177
- [217] S. W. Zhang, S. Takahashi, *Organometallics* **1998**, *17*, 4757

- [218] A. J. Canty, J. Patel, T. Rodemann, J. H. Ryan, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2004**, *23*, 3466
- [219] A. Bayler, A. J. Canty, J. H. Ryan, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 575
- [220] M. Rashidi, M. Nabavizadeh, R. Hakimelashi, S. Jamali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3430
- [221] G. B. Deacon, E. T. Lawrenz, T. W. Hambley, S. Rainone, L. K. Webster, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 205
- [222] A. J. Canty, S. D. Fritsche, H. Jin, R. T. Honeyman, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 281
- [223] A. J. Canty, R. T. Honeyman, A. S. Roberts, P. R. Traill, R. Colton, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, C8
- [224] D. D. Wick, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10235
- [225] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879
- [226] S. Reinartz, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **2001**, *20*, 1709
- [227] M. P. Jensen, D. D. Wick, S. Reinartz, P. S. White, J. L. Templeton, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8614
- [228] CSD version 5.26 (November 2004)
- [229] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335
- [230] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Vol. 16*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1979**
- [231] E. G. Hope, W. Levason, N. A. Powell, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *115*, 187
- [232] W. Oberhauser, C. Bachmann, T. Stampfl, P. Bruggeller, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 223
- [233] W. Oberhauser, T. Stampfl, C. Bachmann, R. Haid, C. Langes, H. Kopacka, K. H. Ongania, P. Bruggeller, *Polyhedron* **2000**, *19*, 913
- [234] S. A. Batten, J. C. Jeffery, P. L. Jones, D. F. Mullica, M. D. Rudd, E. L. Sappenfield, F. G. A. Stone, A. Wolf, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2570
- [235] I. Ara, J. Forniés, V. Sicilia, P. Villarroya, *Dalton Trans.* **2003**, 4238
- [236] I. Ara, L. R. Falvello, J. Forniés, V. Sicilia, P. Villarroya, *Organometallics* **2000**, *19*, 3091
- [237] L. R. Falvello, J. Forniés, A. Martín, R. Navarro, V. Sicilia, P. Villarroya, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6166
- [238] M. Krumm, E. Zangrando, L. Randaccio, S. Menzer, A. Danzmann, D. Holthenrich, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2183
- [239] A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *Organometallics* **1982**, *1*, 1066
- [240] A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *226*, 93
- [241] J. Forniés, A. Martín, V. Sicilia, P. Villarroya, *Organometallics* **2000**, *19*, 1107
- [242] A. J. Canty, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 406
- [243] A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2014
- [244] A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 469
- [245] J. K. Jawad, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *31*, L391
- [246] J. K. Jawad, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 892
- [247] J. Kuyper, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1458
- [248] M. C. Janzen, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1728

- [249] R. Usón, J. Forniés, L. R. Falvello, I. Ara, I. Usón, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 105
- [250] J. Muller, E. Zangrando, N. Pahlke, E. Freisinger, L. Randaccio, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 397
- [251] H. Rauter, I. Mutikainen, M. Blomberg, C. J. L. Lock, P. Amo-Ochoa, E. Freisinger, L. Randaccio, E. Zangrando, E. Chiarparin, B. Lippert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1296
- [252] M. S. Luth, E. Freisinger, F. Glahe, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5044
- [253] J. M. Casas, L. R. Falvello, J. Forniés, J. Gómez, A. Rueda, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 421
- [254] P. Braunstein, O. Rossell, M. Seco, I. Torra, X. Solans, C. Miravittles, *Organometallics* **1986**, *5*, 1113
- [255] M. N. Bochkarev, N. L. Ermolaev, L. N. Zakharov, Y. N. Safyanov, G. A. Razuvaev, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 289
- [256] T. Tanase, Y. Yamamoto, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, *15*, 1502
- [257] M. E. Cucciolito, F. Giordano, F. Ruffo, V. De Felice, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 251
- [258] C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, G. Scapacci, D. Dakternieks, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1686
- [259] P. Braunstein, M. Knorr, M. Strampfer, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Organometallics* **1994**, *13*, 3038
- [260] O. Rossell, M. Seco, I. Torra, X. Solans, M. Font-Altava, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, C63
- [261] W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2399
- [262] M. E. Cucciolito, F. Giordano, A. Panunzi, F. Ruffo, V. De Felice, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3421
- [263] M. C. Janzen, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1614
- [264] R. J. Puddephatt, P. J. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1219
- [265] J. Kuyper, K. Vrieze, *Trans. Met. Chem.* **1976**, *1*, 208
- [266] B. R. Steele, K. Vrieze, *Trans. Met. Chem.* **1977**, *2*, 169
- [267] V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, L. M. Anishche, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, C41
- [268] O. Rossell, J. Sales, M. Seco, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, 415
- [269] V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 299
- [270] V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *111*, C13
- [271] V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, C11
- [272] J. Vicente, A. Arcas, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1135
- [273] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 91
- [274] K. Sakai, M. Takeshita, Y. Tanaka, T. Ue, M. Yanagisawa, M. Kosaka, T. Tsubomura, M. Ato, T. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11353
- [275] G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Álvarez, P. Alemany, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 804
- [276] G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Álvarez, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1391
- [277] G. Aullón, A. Lledós, S. Álvarez, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 906
- [278] L. S. Bartell, E. A. Roth, Hollowel, Cd, K. Kuchitsu, J. E. Young, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2683

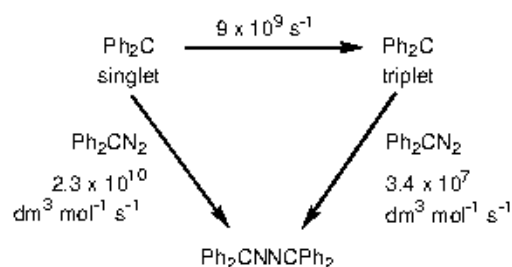
- [279] A. D. Bond, J. E. Davies, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, *57*, O1191
- [280] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, T. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2329
- [281] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *217*, 121
- [282] W. D. King, C. M. Lukehart, *J. Cluster Sci.* **1998**, *9*, 107
- [283] L. J. Hao, L. ManojlovicMuir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, G. J. Spivak, J. J. Vittal, D. Yufit, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *265*, 65
- [284] K. Wurst, J. Strahle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 239
- [285] N. G. Furmanova, V. V. Bashilov, S. S. Kurasov, N. K. Eremenko, V. I. Sokolov, *Kristallografiya* **1992**, *37*, 625
- [286] R. D. Adams, T. S. Barnard, J. E. Cortopassi, L. J. Zhang, *Organometallics* **1996**, *15*, 2664
- [287] G. Schoettel, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6400
- [288] L. J. Hao, J. L. Xiao, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, L. ManojlovicMuir, K. W. Muir, A. A. Torabi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 658
- [289] J. J. Bour, W. Van der Berg, P. P. J. Schlebos, R. P. F. Kanters, M. F. J. Schoondergang, W. P. Bosman, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. J. Steggerda, P. Van der Sluis, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2971
- [290] A. Albinati, K. H. Dahmen, F. Demartin, J. M. Forward, C. J. Longley, D. M. P. Mingos, L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2223
- [291] S. M. Cornet, K. B. Dillon, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, M. D. Roden, A. L. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3630
- [292] V. J. Catalano, M. A. Malwitz, B. C. Noll, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6553
- [293] L. J. Hao, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, *15*, 3115
- [294] K. H. Dahmen, D. Imhof, L. M. Venanzi, T. Gerfin, V. Gramlich, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 37
- [295] Y. K. Grishin, V. A. Roznyatovsky, Y. A. Ustynyuk, S. N. Titova, G. A. Domrachev, G. A. Razuvaev, *Polyhedron* **1983**, *2*, 895
- [296] A. Handler, P. Peringer, E. P. Muller, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, C23
- [297] P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 247
- [298] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York, **1986**
- [299] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81
- [300] D. Saravanakumar, N. Sengottuvelan, M. Kandaswamy, P. G. Aravindan, D. Velmurugan, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7255
- [301] R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419
- [302] C. Suksai, T. Tuntulani, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 192

APPENDIX 1: DIRECT REACTION OF PHOTOGENERATED DIARYLCARBENES AT SQUARE-PLANAR RHODIUM(I)

The work presented in this chapter has been carried out under the supervision of Prof. Dr. Robin N. Perutz, in the University of York, UK. This corresponds to the starting point of a more extensive work recently published in *Dalton Transactions*.^[1]

Introduction

Interest in the use of carbenes as ligands in organometallic chemistry has developed due to their high reactivity and their applications in organic synthesis and catalysis.^[2-4] Diazoalkanes of general formula R_2CN_2 undergo loss of N_2 upon photolysis and generate extremely reactive free carbenes. Photodissociation of dinitrogen may be achieved either by irradiation into the near UV absorption band or the visible ($n-\pi^*$) absorption band.^[5] Flash photolysis studies have allowed measurement of the rate constants for reaction of free carbenes with hydrocarbons in solution and have shown that steric and electronic factors can have an enormous effect on the carbene reactivity.^[6-10] In the case of dialkyl carbenes, reaction with solvent is so rapid that there is little chance for reaction with solutes. Diphenylcarbene decays in pure cyclohexane by pseudo first order kinetics ($k_{obs} = 5.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) at 300 K to form the diphenylmethyl radical by hydrogen abstraction from the solvent. It reacts with dissolved substrates such as alkenes, chloroform and tetrachloromethane in cyclohexane with second order rate constants of 10^5 to $10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Reaction of Ph_2C with other solvents containing aliphatic C-H bonds (*e.g.* toluene, THF) also yields the diphenyl methyl radical with similar, or greater, rate constants than for cyclohexane. Simple diarylcarbenes react competitively with their parent diazo compounds to yield the azine product $R_2C=NNCR_2$. In CH_3CN as solvent, this is the principal pathway for the decay of Ph_2C .^[11] The electronic state of the carbene is of great importance in understanding its reactivity. The reaction with diphenyldiazomethane takes place both from the initially formed singlet state and the triplet ground state (Scheme 1). The reaction of the triplet state is made possible by mixing of the spin states, albeit *ca.* 700 times slower than the singlet state.^[12] Triplet dimesityl carbene has a longer lifetime than diphenylcarbene (*ca.* 200 μs in cyclopentane at room temperature). Since the energy gap between the triplet and singlet state is large, this carbene does not react with dimesityldiazomethane, but the carbene dimerises to form tetramesitylethene.



Scheme 1. Reactivity of diphenylcarbene towards diphenyldiazomethane.

Exhaustive studies have been completed on the reaction rates of carbenes generated photochemically with organic substrates, but none encompassed the reactivity of such free carbenes towards transition metal complexes to yield carbene complexes.^[6-9, 13, 14] Although stable carbenes (*e.g.* N-heterocyclic carbenes)^[15, 16] react with transition metal centres to form carbene complexes, it is not clear whether simple diarylcarbenes will do the same. Recently, Werner and co-workers have shown that rhodium(I) phosphine carbene complexes are accessible *via* indirect synthesis. Treatment of $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Sb}^i\text{Pr}_3)_2]$ with diphenyldiazomethane Ph_2CN_2 gave $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{Sb}^i\text{Pr}_3)_2]$. Displacement of the stibine ligand by a phosphine leads to $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R}_3 = \text{Ph}_3, ^i\text{Pr}_3, ^i\text{Pr}_2\text{Ph}, ^i\text{PrPh}_2, \text{Ph}_2\text{Me}$).^[17-19] This work established a route to rhodium carbene complexes lacking stabilisation through hetero-atoms. Our strategy is to generate diarylcarbenes photochemically from diaryldiazomethane and react the resulting carbene with a transition metal substrate. If this methodology is to succeed, several conditions need to be fulfilled. First, the transition metal substrate must not react with diaryldiazomethane directly. Second, the absorption spectrum of the diaryldiazomethane must not overlap with that of the complex. Thirdly, the diarylcarbene must not react with the solvent more rapidly than with the substrate. In view of these requirements and the established work by Scaiano and Werner, we began our study with the reaction of photochemically generated free diphenylcarbene with the rhodium complex $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ in benzene.

Results

UV-Vis spectra, recorded in C_6H_6 , of the yellow $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ and the deep purple Ph_2CN_2 and ToI_2CN_2 are shown in Figure 1. A strong absorption band is seen at 298 and 364 nm for $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ and weaker broad bands at 516 nm and 535 nm for the $n-\pi^*$ bands of Ph_2CN_2 and ToI_2CN_2 , respectively. The wavelength gap between the absorption bands for the rhodium complex and the diaryl diazomethane allows the use of irradiation that targets the diaryldiazoalkane selectively.

Photochemistry of $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Tol}$) has been established with an excitation wavelength of 355 nm, but the complexes do not absorb in the region where we irradiate.^[20-26] As controls, we established that, neither of the two diazoalkanes exhibited any thermal reaction with the rhodium complex at room temperature.

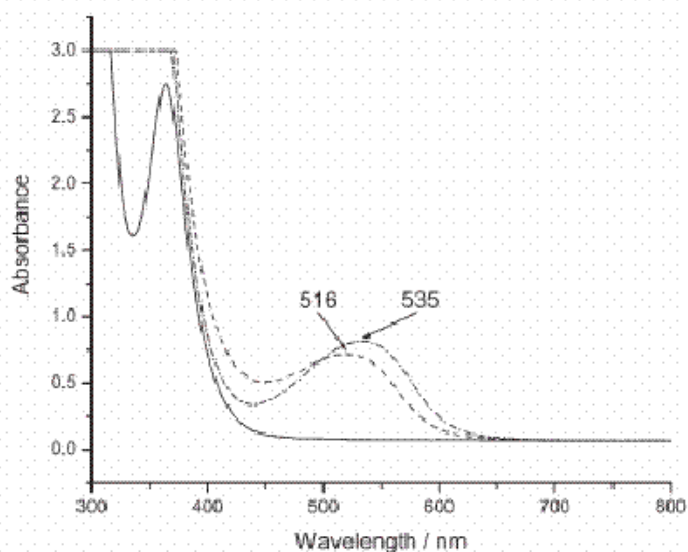
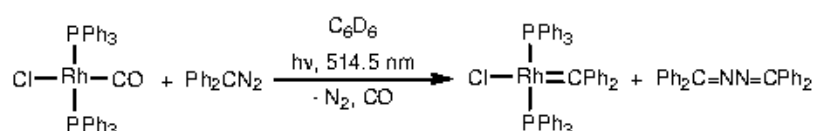


Figure 1. UV spectrum for $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ —, Ph_2CN_2 --, and Tol_2CN_2 -.- in C_6H_6 .

A mixture of Ph_2CN_2 and $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ in a C_6D_6 solution in an NMR tube equipped with a Young's tap was irradiated with a mercury arc equipped with a $\lambda > 455$ nm filter. The reaction was followed by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy and by IR spectroscopy. On photolysis, the deep purple colour of the diaryldiazoalkane gradually disappeared giving way to a yellow solution. The CO-stretching band of the rhodium complex also disappeared, but no new carbonyl species was observed. The ^{31}P NMR spectrum showed that the doublet due to $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ at $\delta 30.4$ ($J_{\text{RhP}} = 128$ Hz) was replaced by a new doublet at $\delta 19.8$ ($J_{\text{RhP}} = 182$ Hz). These results are consistent with formation of Werner's $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$.^[19] Initial experiments established that a 10-fold excess of diaryldiazomethane is required in order to achieve a good yield of the product. The azine, $\text{Ph}_2\text{CN}_2\text{CPh}_2$, is also formed by attack of the free carbene on the diazomethane in solution.^[12] The experiments showed that it is possible to produce $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ photochemically, but it is difficult to achieve complete conversion. Moreover at this photolysis wavelength, $[\{\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\}_2]$ is formed as a secondary product. Attempts to improve the product distribution by employing longer wavelength filters with the mercury arc were unsuccessful.

As an alternative method of improving the efficiency of photolysis, we replaced the mercury arc by a laser source. A C_6D_6 solution of $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ and Ph_2CN_2 was irradiated with an Ar^+ laser at 514.5 nm at a power of 260 mW. After 3 h, the

[RhCl(CO)(PPh₃)₂] is fully converted to [RhCl(CPh₂)(PPh₃)₂] which is the only product detected by ³¹P NMR spectroscopy (Table 1). The use of the laser was therefore shown to be of crucial importance in obtaining efficient and selective conversion to product. A ¹H-¹³C HMQC NMR experiment optimised for long range couplings (295 K, C₆D₆) showed a correlation between a ¹H signal centred at δ 7.06 and an unresolved ¹³C resonance at δ 363.0. Werner and co-workers reported a value of δ 342.0 for the chemical shift of the ¹³C carbene for [RhCl(CPh₂)(PPh₃)₂] in CD₂Cl₂.^[19] We therefore removed the C₆D₆ *in vacuo*, redissolved the solid in CD₂Cl₂ and obtained a broad signal at δ 342 for the ¹³C carbene resonance in the corresponding ¹H-¹³C correlation spectrum.



Scheme 2. Photochemical formation of [RhCl(CPh₂)(PPh₃)₂].

Discussion

Tremendous effort has been made to understand the reactivity of photochemically generated free carbenes in solution, but it seems that no study of their reactivity toward transition metal centres has been attempted. In contrast, the reactivity of stable carbenes is well documented.^[27-32] We have studied the reactivity of the square planar Rh(I) complex [RhCl(CO)(PPh₃)₂] towards diphenylcarbene anticipating initial formation of a 5-coordinate species. In reality, CO was lost during these reactions giving us a direct route to the complex [RhCl(CPh₂)(PPh₃)₂] that had been made previously through a multi-step method.^[19]

The use of laser irradiation allowed us to target the diaryldiazomethane selectively with no excitation of the rhodium complexes. In the next step, the photochemically generated free carbene attacks the 16-electron metal centre and the ligand L dissociates. Laser photolysis was required in order to prevent formation of unwanted rhodium products, especially [$\{\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}\}_2$], and achieve high yields.

This work was completed in the group of Prof. Robin N. Perutz. The study was later extended by members of this group and was reported by Schott and co-workers in 2004.^[1] A series of carbene complexes [RhCl(CR'₂)(PR₃)₂] (R = Ph, Tol, Me, R' = Ph and Tol) was synthesised through direct reaction of photochemically generated free diarylcarbene with [RhCl(CO)(PR₃)₂] and the reactivity of some of these complexes towards H₂, C₂H₄ and Et₃SiH has been investigated. These results demonstrated that the

reactivity of free diarylcarbenes towards transition metal centres in solution is sufficient to allow the synthesis of the corresponding transition metal carbene complexes.

Conclusion

We have shown that it is possible to access $[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ *via* direct attack of a photochemically generated carbene ligand at a 16-electron rhodium centre.

Later, this route was shown to offer a new pathway for the formation of rhodium carbene complexes from $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$.

Experimental

Rhodium complex. $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ was synthesised by literature procedures.^[33]

Hydrazones. $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NNH}_2$ was obtained from Aldrich. $\text{ToI}_2\text{C}=\text{NNH}_2$ was prepared using a slight modification to the method described in the literature.^[34] Hydrazine hydrate (2.8 ml) was added to a suspension of bis(4,4'-dimethylphenyl)ketone (2 g) in *n*-butanol (8 ml) and was refluxed for 18 h. After cooling, a white solid was precipitated which was filtered, washed with pentane (4 ml) and dried under vacuum (yield 1.97 g, 8.8 mmol, 92%).

Diazomethanes. The diaryldiazomethanes were synthesised from their respective hydrazones and HgO with a modified literature procedure.^[35] Diarylbenzophenone hydrazone (4 mmol) and HgO (4.5 mmol) in petroleum ether (10 mL) (bp 40–60 °C) were placed in a round bottom flask wrapped in aluminium foil equipped with a condenser. The solution was warmed to 50 °C and left for another 2 h at 50 °C. The colour of the solution changed rapidly from yellow to deep purple. The solution was cooled and filtered yielding a deep purple filtrate that was dried *in vacuo*. The product was obtained as a purple oil for diphenyldiazomethane, whereas a purple solid was obtained for the ditolyldiazomethane. Diphenyldiazomethane was purified by sublimation at room temperature, if necessary. Ditolyldiazomethane was purified by recrystallisation in the minimum amount of pentane at –20 °C. The compounds were protected from light at all stages and stored in the glove-box under N_2 to avoid decomposition. Diphenyldiazomethane was stored at –30 °C.

Spectroscopic and photochemical methods and data. NMR spectra were recorded on Bruker DRX400 and DSX400 spectrometers. ^1H spectra were referenced to $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ at δ 7.16. ^{13}C spectra were referenced to C_6D_6 at δ 128 and ^{31}P spectra relative to external H_3PO_4 . UV/vis spectra were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 7 spectrometer in cuvettes fitted with Young's taps. Samples were photolysed in an NMR tube equipped with a concentric Young's tap. Typical quantities of rhodium complex and diaryldiazomethane in an NMR tube were 2 and 12 mg, respectively. Conventional photolysis was carried out either with a xenon arc or mercury arc fitted with a water filter and a cut-off filter ($\lambda > 455$ nm, Schott). Laser photolysis was performed with an Ar^+ laser at 514.5 nm (Spectra Physics, 260 mW) that was focussed with a microscope lens and then converted to a vertical stripe of dimensions *ca.* 2×60 mm with a semi-convex cylindrical lens.

Table 1. NMR data recorded in C_6D_6 at 295 K.

Compounds	^1H (δ mult, J/Hz)	^{31}P (δ mult, J/Hz)	^{13}C (δ mult, J/Hz)
$[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$	7.87, m, PPh_3 ; 6.96, m, PPh_3	30.4, d, $J_{\text{P-Rh}}$ 128.0	
$[\text{RhCl}(\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$	7.80, m, PPh_3 ; 7.06, m, $\text{Rh}=\text{CPh}_2$	19.8, d, $J_{\text{P-Rh}}$ 181.7	363.0 (br)

Literature

- [1] S. B. Duckett, M. D. Gálvez-López, R. N. Perutz, D. Schott, *Dalton Trans.* **2004**, 2746
- [2] J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206, 237
- [3] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39
- [4] W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 1291
- [5] A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific, Oxford, **1991**
- [6] G. L. Closs, B. E. Rabinow, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8190
- [7] L. M. Hadel, M. S. Platz, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 283
- [8] D. Griller, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 283
- [9] D. Griller, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 198
- [10] S. T. Belt, C. Bohne, G. Charette, S. E. Sugamori, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2200
- [11] D. Griller, M. Majewski, W. G. McGimpsey, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1550
- [12] D. Griller, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Tetrahedron* **1985**, 41, 1525
- [13] M. B. Jones, V. M. Maloney, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2163
- [14] T. Bally, S. Matzinger, L. Truttman, M. S. Platz, A. Admasu, F. Gerson, A. Arnold, R. Schmidlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7007
- [15] J. A. Mata, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, M. Poyatos, E. Peris, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, 23, 1253
- [16] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T. L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2546

- [17] P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 1480
- [18] T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Organometallics* **2003**, *22*, 3004
- [19] H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1375
- [20] J. S. Bridgewater, B. Lee, S. Bernhard, J. R. Schoonover, P. C. Ford, *Organometallics* **1997**, *16*, 5592
- [21] J. S. Bridgewater, T. L. Netzel, J. R. Schoonover, S. M. Massick, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1466
- [22] G. P. Rosini, F. C. Liu, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, C. B. Li, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9256
- [23] G. P. Rosini, S. Soubra, M. Vixamar, S. Y. Wang, A. S. Goldman, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 41
- [24] G. P. Rosini, W. T. Boese, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9498
- [25] W. T. Boese, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 350
- [26] J. A. Maguire, W. T. Boese, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7088
- [27] Q. W. Yao, Y. L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 74
- [28] Y. D. Ma, C. Song, W. Jiang, G. P. Xue, J. F. Cannon, X. M. Wang, M. B. Andrus, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4635
- [29] F. J. Lalor, S. A. O'Neill, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 249
- [30] H. Rudler, C. Alvarez, B. Denise, A. Parlier, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 105
- [31] C. D. Abernethy, R. J. Baker, M. L. Cole, A. J. Davies, C. Jones, *Trans. Met. Chem.* **2003**, *28*, 296
- [32] W. J. Marshall, V. V. Grushin, *Organometallics* **2003**, *22*, 1591
- [33] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 79
- [34] B. P. Giri, G. Prasad, K. N. Mehrotra, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 1158
- [35] L. I. Smith, K. L. Howard, *Org. Synth.* **1955**, *3*, 351

APPENDIX 2: STUDY OF PLATINUM(II) INTERMEDIATES USING THE PARAHYDROGEN INDUCED POLARIZATION TECHNIQUE.

The work presented in this chapter was carried out under the supervision of Dr. Simon B. Duckett, in the University of York, UK.

Introduction

The hydrosilation reaction has been known for many decades and is optimally catalysed by platinum based systems. Karstedt's catalyst, $[\text{Pt}_2\{(\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$, has proved to be an ideal precursor in this reaction. In this project we have examined how Karstedt's catalyst behaves in the presence of various phosphines, a silane and *parahydrogen*. The aim was to detect and characterise reaction intermediates by NMR spectroscopy through the enhancements offered by *parahydrogen*.

The *ParaHydrogen Induced Polarisation* (PHIP) technique permits the detection of species at low concentration through enhancement of hydride signals.

Parahydrogen (*p*-H₂) is the name given to molecular hydrogen in the nuclear spin state $\alpha\beta - \beta\alpha$. This is one of the four possible nuclear spin states of H₂: $\alpha\alpha$, $\beta\beta$, $\alpha\beta + \beta\alpha$ and $\alpha\beta - \beta\alpha$. Of these, the former three (called "*orthohydrogen*") correspond to symmetric nuclear wavefunctions, whereas the latter ("*parahydrogen*") is antisymmetric. H₂ also exists in various rotational (*J*) states with very close energy levels and therefore, at room temperature, the ratio of the number of molecules in the odd and even rotational states is almost exactly the 3 : 1 value predicted on a purely statistical basis. At lower temperatures, the effect of the energy difference becomes more dramatic. The lowest energy state, which corresponds to the *para* form, is preferentially populated as the temperature is decreased. Therefore, the lower the temperature, the greater the percentage of *parahydrogen*: at 77 K, it is 51 % and at 20 K, it is virtually 100%. As the *ortho/para* interconversion process is symmetry forbidden, the establishment of an equilibrium normally takes a long time. However, the selection rule which restricts the interconversion of the spin isomers can readily be circumvented in the presence of paramagnetic material, such as Fe₂O₃. So, by cooling the hydrogen over Fe₂O₃ the equilibrium level of *para*-enrichment can be achieved much more rapidly.

In 1987, Bowers and Weitekamp predicted and subsequently demonstrated that enhancement of the proton resonances could be obtained from molecules formed by

addition of *parahydrogen*.^[1] Only the resonances for the two added hydrogen nuclei are enhanced, and enhancement is only observed if the two hydrogens are magnetically inequivalent.

If a dihydride complex formed by addition of H_2 and containing two mutually weakly coupled hydride ligands is placed in a magnetic field, it will give rise to four different energy levels: $\alpha\alpha$, $\beta\beta$, $\alpha\beta$ and $\beta\alpha$. If the H_2 added contains the normal room temperature 3 : 1 ratio of *ortho*- and *parahydrogen*, the four states will be populated according to Boltzmann statistics. This results in a very slight population difference which allows resonances to be observed (Figure 1.a). Unfortunately, since the energy differences between levels are small, the excess populations in the lower levels are also very small and the resulting resonances are very weak. The 75% of *orthohydrogen* will populate the $\alpha\alpha$ and $\beta\beta$ levels by 25% and the $\alpha\beta$ and $\beta\alpha$ levels by 12.5%, and the 25% of *parahydrogen* will provide additional 12.5% to the $\alpha\beta$ and $\beta\alpha$ levels. If the added H_2 contains a higher proportion of *parahydrogen* the populations of the $\alpha\beta$ and $\beta\alpha$ energy levels would be considerably greater than those of the $\alpha\alpha$ and $\beta\beta$ levels. This non-Boltzmann distribution leads to enhancement of the intensities of the resonances due to the four transitions originating from the $\alpha\beta$ and $\beta\alpha$ levels (Figure 1.b).

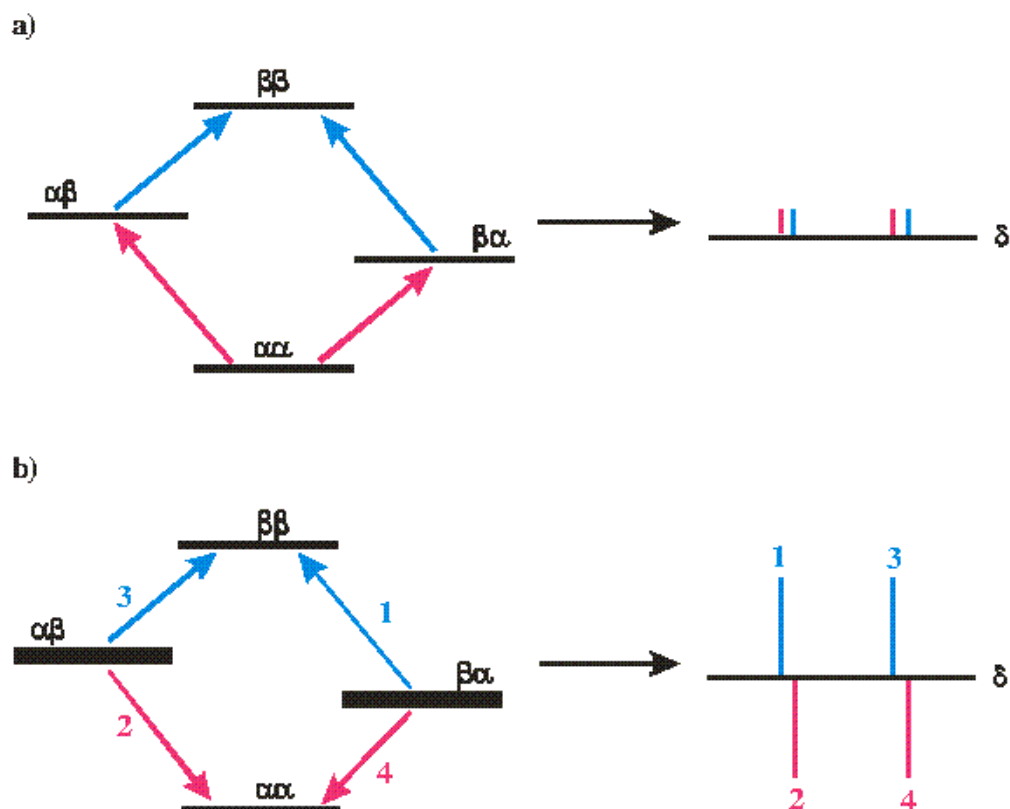


Figure 1. Energy level diagram for a 2 spin AX system. A and X are inequivalent and mutually coupled hydrogen nuclei. (a) In the case of “normal” H_2 , populations of the levels decrease slightly with increasing energy, and the four transitions appear as weak absorption peaks. (b) When *para*-enriched H_2 is used, the populations of the $\alpha\beta$ and $\beta\alpha$ levels are much greater than those of the $\alpha\alpha$ and $\beta\beta$ levels and the four transitions give rise to two strong absorption bands and two pairs of strong antiphase resonances.

Therefore, provided that addition of *para*hydrogen occurs faster than the protons relaxation, and that the product thus formed contains inequivalent hydrides, the resonances corresponding to the added hydrogen atoms are enhanced and show characteristic antiphase features. In addition, the detection of *p*-H₂-enhanced hydride signals requires that the H₂ addition proceeds in a spin correlated process *via* a diamagnetic intermediate. This phenomenon is called *Para*Hydrogen Induced Polarisation (PHIP). Combined with other NMR methods, in particular polarisation transfer experiments^[2] and two-dimensional NMR,^[3, 4] this technique permits the structural characterisation of transient species or materials present in extremely low concentrations.

Results and Discussion

When PCy₃ is added to a solution of Karstedt's catalyst in syloxane, complex [Pt{(CH₂=CHSiMe₂)₂O}PCy₃] (**1**) is obtained. It was previously described by Chandra and co-workers and it has been the starting material in our study.

We started studying the reaction of a mixture of the complex **1**, PCy₃ and HSiEt₃ in the presence of *p*-H₂. Thus, a 5 mm NMR tube was charged with a C₆D₆ solution of **1**, PCy₃ and HSiEt₃ in a 1:1:5 molar ratio. A ¹H NMR spectrum was then recorded and the expected signals for these species were readily detected. Subsequently 3 atm of *p*-H₂ were added into the tube and when a ¹H NMR spectrum was recorded at 295 K, a new hydride signals was observed at δ -3.8 as doublet of antiphase doublets and exhibited platinum satellites (¹J_{PtH} = 1046 Hz) (Figure 2). The antiphase separation was 11.6 Hz and the in phase separation was 194 Hz.

In order to determine whether a second hydride ligand was present in this species, a COSY spectrum was recorded, but no appropriate cross peaks could be detected. When an EXSY experiment was recorded, exchange into free H₂ was observed. When ¹H{³¹P} decoupled spectrum was recorded, this hydride signal was severely distorted and disappeared on full decoupling. This signal was therefore assigned as the *cis* isomer of [Pt(PCy₃)₂H₂] (**2**) (see Figure 3) with the hydride resonance arising from an [AA'XX'] spin system. Similar pattern was reported for *cis*-[Pt(PMe₃)₂H₂].^[5] The ³¹P and ¹⁹⁵Pt chemical shifts for this species were obtained *via* HMQC methods, at δ 43 and δ -5420 respectively. A simulation of the ¹H spectrum was performed using the gNMR package and permitted to obtain the value of the coupling constants: ²J_{HH} = 8 Hz, ²J_{Pt_{cis}H} = 20 Hz and ²J_{Pt_{trans}H} = 175 Hz.*

* Complete NMR data for all detected species described in this section are listed in the experimental part.

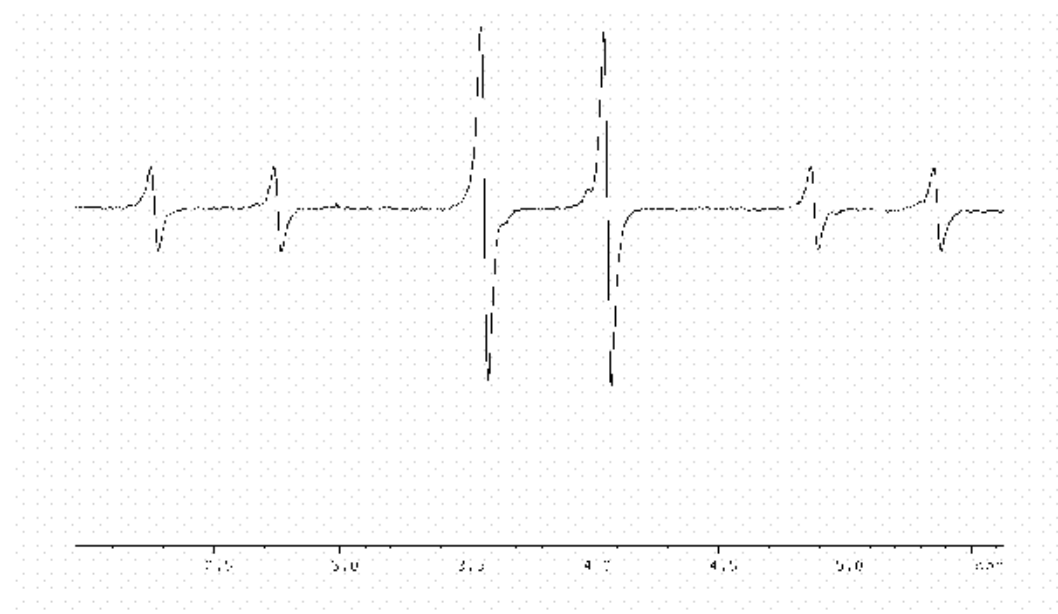


Figure 2: ^1H NMR of **2** at 295 K in C_6D_6 .

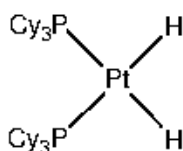


Figure 3: Proposed structure for **2**.

During the reaction, a non *p*- H_2 enhanced triplet hydride signal was also observed to slowly grow in intensity at δ -2.99 ($^2J_{\text{PtH}} = 17$ Hz, $^1J_{\text{PtH}} = 794$ Hz). This signal was readily assigned as the *trans* isomer of $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\text{H}_2]$ (**3**) by comparison with the literature values.^[6] The ^{195}Pt chemical shift for this species was obtained *via* ^1H - ^{195}Pt HMQC method, at δ -5480. This fact shows that reaction with hydrogen first yields the kinetic *cis* isomer which isomerise to the more stable *trans* isomer.

This reaction was also carried out in the presence of H_2SiEt_2 or HSiPh_3 and identical results were obtained. This indicated that the formation of these species is independent of the nature of the silane used and consequently, that no silyl ligand is present in these species. When the reaction was performed in the absence of silane, non *para*-hydrogen enhanced signals were detected and only the resonances corresponding to the complex *trans*- $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\text{H}_2]$ were observed. The role of the silane during these reactions was not completely determined but it is likely that hydrosilylation of the siloxane ligand occurs. This hypothesis is in agreement with other studies using Karstedt's catalyst where it is concluded that the vinylsiloxane ligands surrounding platinum are hydrosilylated away prior to further reactions.^[7]

When $p\text{-H}_2$ was added to a solution of **1** in C_6D_6 or CDCl_3 in absence of free phosphine, no $p\text{-H}_2$ enhanced signals were detected.

When the reaction temperature was raised above 313 K, signals corresponding to two new species were detected. A first set of hydride signals was detected at 313 K and when the temperature was raised up to 333 K, these resonances were found to quickly disappear and a new set of hydride resonances were then detected. At 323 K, both sets of signals were detected. When a ^1H NMR spectrum was recorded at 313 K two mutually coupled hydride signals were detected at δ -2.81 and δ -2.25 as a doublet of doublet of antiphase doublets ($^2J_{\text{HH}} = 6$ Hz) with platinum satellites ($^1J_{\text{PtH}} = 1047$ and 1006 Hz respectively) (see Figure 4).

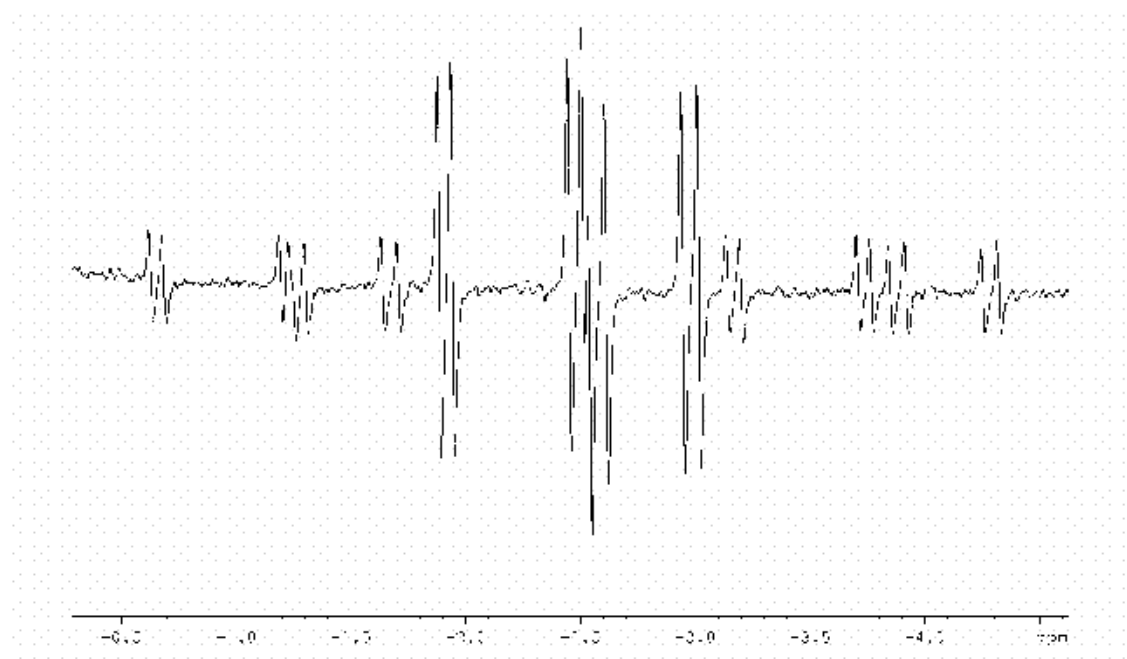


Figure 4: ^1H NMR spectrum of the reaction of **1**, PCy_3 and HSiEt_3 in the presence of $p\text{-H}_2$ at 313 K in C_6D_6 .

The ^{31}P chemical shifts were obtained *via* $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ HMQC spectroscopy at δ 44.8 and δ 180.3. Due to this large difference of ^{31}P chemical shifts, the multiplicity of these hydride signals was only reduced to antiphase doublet of doublets when an $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ spectrum was recorded with the decoupling centred on δ 40 with the hydride signal at δ -2.81 losing a *trans* coupling ($^2J_{\text{PH}} = 162$ Hz) and the hydride signal at δ -2.25 losing a *cis* coupling ($^2J_{\text{PH}} = 23$ Hz). When the decoupling was centred at δ 180, the multiplicity was also reduced but this time, the hydride signal at δ -2.81 was observed to lose a *cis* P-H coupling ($^2J_{\text{PH}} = 28$ Hz) while the hydride signal at δ -2.25 lost a *trans* coupling ($^2J_{\text{PH}} = 227$ Hz). Each ^{31}P resonance exhibited platinum satellites ($^1J_{\text{PtP}} = 2184$ and 2814 Hz respectively), confirming the coordination of the corresponding ligand to a

platinum centre. These data show that in this species, two hydride ligands are present and are both *cis* to a ^{31}P containing ligand and *trans* to another ligand of this type with the hydride at δ -2.81 being *trans* to the phosphorous at δ 180.3 and while the hydride at δ -2.25 is *trans* to the one at δ 44.8. The high field chemical shift of δ 180.3 suggests the presence of a OPCy_3 ligand or a bridging phosphido group between two platinum centres. The analogous reaction in the presence of OPCy_3 was carried out, but no *p*- H_2 enhanced signals were detected by ^1H NMR spectroscopy. It was therefore concluded that the signal at δ 180.3 could not be attributed to a OPCy_3 ligand. In the case of a bridging phosphido ligand, the presence of secondary satellites for the ^{31}P resonances would be expected to arise from a second ^{195}Pt centre. However, such a feature could not be detected in the corresponding ^1H - ^{31}P HMQC spectra. The low intensity of these satellites could explain this observation and further investigation would be needed in order to determine the exact nature of this species.

When the same sample was heated to 333 K, similarly enhanced hydride resonances were observed. An isomeric complex of the species detected at 313 K would match these data but further investigation would be required in order to confirm this hypothesis.

Similar reactions were carried out adding different free phosphines. Thus, a 5 mm NMR tube was charged with a C_6D_6 solution of **1** in the presence of one equivalent of PCy_2H and a 5-fold excess of HSiEt_3 . A ^1H NMR spectrum was recorded at 295 K and only the expected signals for these reactants were detected. When 3 atm of *p*- H_2 were added into the tube and a ^1H NMR spectrum recorded at 295 K, two mutually coupled hydride signals were detected at δ -2.50 and δ -2.28 as doublet of doublet of antiphase doublets ($^2J_{\text{HH}} = 8$ Hz) and exhibited platinum satellites ($^1J_{\text{PtH}} = 1017$ and 1113 Hz, respectively) (Figure 5). It was therefore concluded that a new platinum dihydride species had been formed and in order to determine the nature of the remaining couplings, a $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ spectrum was recorded. In this spectrum, the multiplicity of these hydride signals proved to be reduced to antiphase doublets, indicating that each hydride signal was coupled to two inequivalent phosphorus nuclei. The size of these splittings, 27 and 165 Hz for the hydride resonating at δ -2.5, and 23 and 176 Hz for the hydride resonating at δ -2.28, indicated that both hydrides were *trans* to a phosphine and *cis* to a second phosphine ligand. The corresponding ^{31}P chemical shifts were obtained via ^1H - ^{31}P HMQC technique at δ 42.5 and δ 25.9 and exhibited a doublet multiplicity ($^2J_{\text{PP}} = 22$ Hz). When a ^1H coupled ^{31}P INEPT spectrum was recorded, the resonance at δ 25.9 exhibited an extra splitting of 295 Hz that was attributed to a direct P-H coupling. This signal was subsequently assigned as a PHCy_2 ligand. The resonance at δ 42.5 did not exhibit such a splitting in this spectrum and was assigned as a PCy_3 ligand. The platinum satellites for both signals indicated a ^{31}P - ^{195}Pt coupling of 2043 Hz for the

resonance at δ 42.5 and 1897 Hz for the signal at δ 25.9. These data conclusively identified this product as *cis*-[Pt(PCy₃)(PCy₂H)H₂] (**4**) (Figure 6). The ¹⁹⁵Pt chemical shift of this species was detected in the corresponding ¹H-¹⁹⁵Pt HMQC spectrum at δ -5492 as a doublet of doublet due to couplings to both ³¹P nuclei of the phosphine ligands.

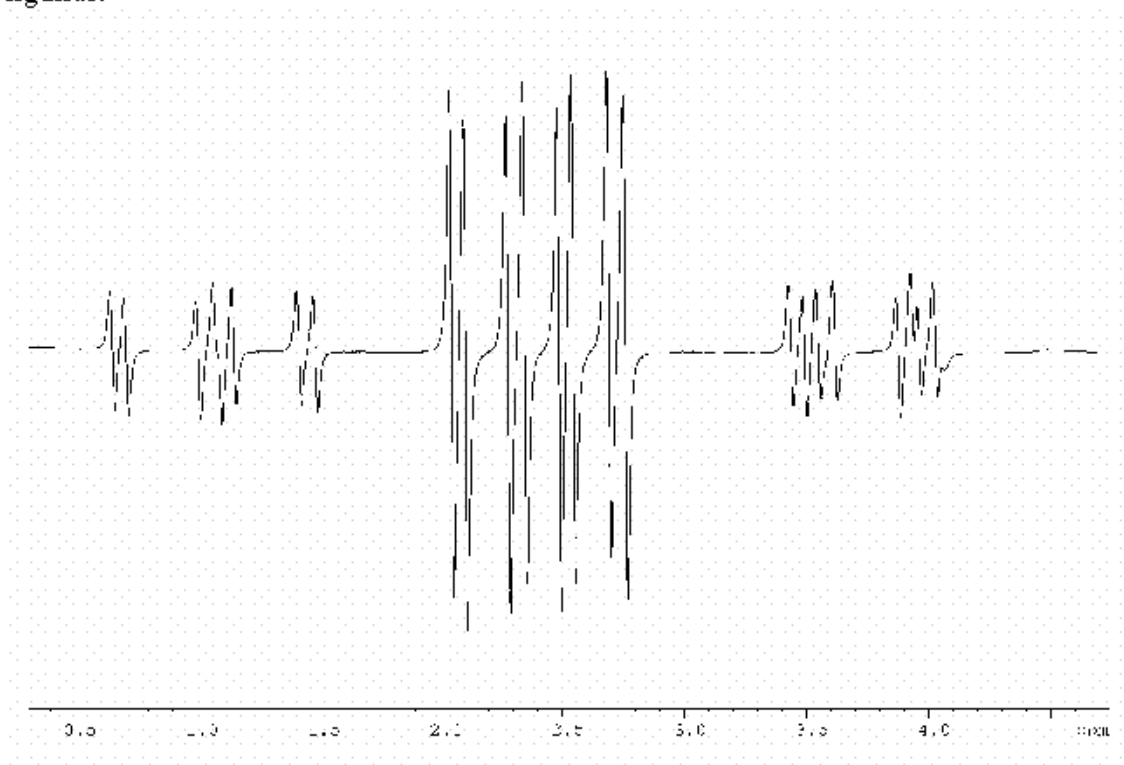


Figure 5: ¹H NMR of **4** at 295 K in C₆D₆.

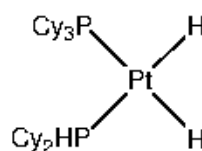


Figure 6: Proposed structure for **4**.

It should also be noted that, during the reaction, signals corresponding to the complex **3**. Other signals were also detected in the interval δ -1 to -7, but the low intensity of these resonances did not permit the characterisation of the corresponding products.

When the analogous reaction was carried out in the presence of PPh₃ at 265 K, similar *p*-H₂ enhanced hydride resonances were observed. The reaction product was identified as *cis*-[Pt(PCy₃)(PPh₃)H₂] (**5**). NMR data for this complex are listed in the experimental part. It should be noted that at higher temperatures, the broadness of the

hydride signals did not permit the observation of the ${}^2J_{\text{PtH}}$ couplings. However, at lower temperatures, these signals were observed to be much sharper. This observation indicated that this species was highly fluxional above 265 K.

Analogous reactions were also performed in the presence of HPPPh₂ and PMe₃, but no *p*-H₂ enhanced signals were detected in the corresponding ¹H NMR spectra. However, in the case of HPPPh₂, new hydride signals were detected. Before adding *p*-H₂, doublet of doublet of doublets at δ -4.64 ($J = 8, 24, 165$, ${}^1J_{\text{PtH}} = 853$ Hz) and a doublet of multiplets at δ -6.83 ($J = 152$ Hz, ${}^1J_{\text{PtH}} = 1042$ Hz) were observed, and after adding *p*-H₂, a weak *p*-H₂ enhanced signal at δ -3.8 as doublet of antiphase doublets with platinum satellites was also detected and attributed to the complex 2. The characterisation of the species that give the former hydride signal was not performed since the project was at this stage ending. In the case of PMe₃, signals corresponding to *trans*-[Pt(PCy₃)₂H₂] were again detected, as well as a weaker broad signal, non *p*-H₂ enhanced, at δ -2.25 with platinum satellites (${}^1J_{\text{PtH}} = 797$ Hz).

Following the experiments described, the rate constants and the activation parameters for intramolecular hydride exchange and the reductive elimination of hydrogen for the compounds 4 and 5 have been determined *via* EXSY techniques. The corresponding data are listed in the tables 1-4.

Table 1. Rates constants measured for the reductive elimination of H₂ and hydride interchange for complex 4.

Temperature (K)	Rate of exchange (calculated) (s ⁻¹)	
	Hydrogen elimination	hydride interchange
290	3.942	
285	4.004	5.634
278	4.617	4.173
274	3.397	4.520
269	2.705	3.473
263.67	1.834	2.666
258.4	1.791	2.132

Table 2. Activation parameters calculated for the reductive elimination of H₂ and hydride interchange for complex 4.

Activation parameters	
hydrogen elimination	hydride interchange
$\Delta S^\ddagger = -159.58 \pm 24.28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger = -161.80 \pm 18.01 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\Delta H^\ddagger = 20.53 \pm 6.61 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger = 19.46 \pm 4.89 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta G^\ddagger (300 \text{ K}) = 68.41 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger (300 \text{ K}) = 68.00 \text{ kJ mol}^{-1}$

Table 3. Rates constants measured for the reductive elimination of H₂ and hydride interchange for complex **5**.

Temperature (K)	Rate of exchange (calculated) (s ⁻¹)	
	hydrogen elimination	hydride interchange
229.56	3.676	4.240
234.89	6.500	5.650
240.22	8.722	6.422
245.55	7.533	7.915
250.88	9.384	9.271
256.21	12.470	11.406
261.54	12.899	14.204

Table 4. Activation parameters calculated the reductive elimination of H₂ and hydride interchange for complex **5**.

Activation parameters	
hydrogen elimination	hydride interchange
$\Delta S^\ddagger = -163.41 \pm 32.05 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger = -160.81 \pm 6.77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\Delta H^\ddagger = 15.30 \pm 7.85 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger = 16.02 \pm 1.66 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta G^\ddagger (300 \text{ K}) = 64.33 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger (300 \text{ K}) = 64.26 \text{ kJ mol}^{-1}$

These data show that both reductive elimination of H₂ and hydride interchange processes occur faster in the case of complex **5** than for complex **4**. However, the similarity of the calculated activation parameters for both complexes indicate that similar processes are responsible for the fluxional behaviour of these complexes.

The entropy of activation ΔS^\ddagger calculated for the reductive elimination of H₂ process is largely negative, which is unusual for a dissociative process. However, such a value suggests that this process is highly ordered and an associative mechanism involving coordination of the solvent as the reaction proceeds would fit the calculated data. However, further investigations remain to be performed in order to determine the exact pathway used for this process.

During this work, several *cis*-dihydrido-bis(phosphine)platinum(II) have been identified and characterised by multinuclear NMR spectroscopy. This type of complexes have already been studied and are of great interest because of their possible role as intermediates in homogeneous hydrogenation catalysis^[8] and are models for the behavior of hydrogen on a platinum surface. Such dihydride species, containing bulky tertiary phosphine ligands, have been previously prepared, and were found to be in a *trans* geometry when L is a monodentate ligand. The only known *cis* dihydride complexes of this type contain chelating diphosphine ligands.^[8, 9] In the absence of steric effects, the *cis* geometry should be electronically favored, since the *trans* influence of hydride is greater than that of phosphines.^[10] Thus, the dihydrides *cis*-[PtL₂H₂] (L = PMe₃ and PEt₃) have been already prepared.^[11]

Experimental

Unless otherwise stated, all syntheses and manipulations were carried out under inert atmosphere conditions, using standard Schlenk techniques (with vacuum up to 10^{-2} mbar, with N_2 as an inert atmosphere) or high vacuum techniques (10^{-4} mbar). Storage and manipulation of samples was carried out using standard glove box techniques, under atmosphere of N_2 , using an Alvic Scientific Gas Shield glove box, equipped with a freezer ($-32\text{ }^\circ\text{C}$), vacuum pump and N_2 purge facilities. The spectra described were recorded on Bruker DRX 400 and Bruker DSX 400 spectrometers (operating frequencies: ^1H 400.13 MHz, ^{13}C 100.62 MHz, ^{31}P 161.98 MHz, ^{195}Pt 85.89 MHz). ^1H NMR spectra were referenced to the resonance for the residual protio-solvent contained in the deuterated solvents using the following values: $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$, δ 7.15 and $\text{C}_6\text{D}_6\text{CD}_2\text{H}$, δ 2.09. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spectra were referenced using the following chemical shifts for the deuterated solvent: C_6D_6 , δ 128.0. One-dimensional $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spectra were generally acquired with a 3 s relaxation delay. The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spectra were referenced to external H_3PO_4 .

Synthesis of the starting material.

*Synthesis of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_2\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}\}(\text{PCy}_3)]$ (**1**).* This compound has been prepared modifying the method described by Chandra and co-workers.^[12] A solution of PCy_3 (206 mg, 0.73 mmol) in benzene (2 ml) was added to a solution of $[\text{Pt}\{(\eta\text{-ViMe}_2\text{Si})_2\text{O}\}]_2\{\mu(\eta\text{-ViMe}_2\text{Si})_2\text{O}\}$ in siloxane (0.2 ml, Voc. 467 g/l, 1.628 gr/cm^3). After 5 minutes stirring, the solution was concentrated. A precipitate formed and the suspension was filtrated and the solid was washed with hexane. 256 mg (0.91 mmol, yield = 55%) of **1** was obtained as a white solid.

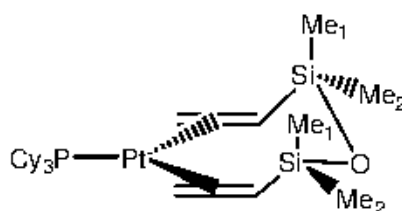
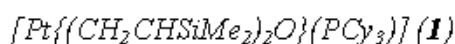
Reactions with *para*-hydrogen.

General procedure for NMR scale parahydrogen reactions.

All reactions were carried out in the presence of 1-5 equivalents of various phosphines (PCy_3 , PHCy_2 , PPh_2 , PPh_3 or PMe_3) and 5 equivalents of silane (HSiEt_3 , H_2SiEt_2 , HSiPh_3), with respect to the starting complex. Typically, a 5 mm NMR tube was charged with 1 to 10 mg of starting platinum complex and the appropriate amount of these substrates. To add the solvent, the sample was then placed into liquid nitrogen, and the deuterated solvent was condensed into the tube using high vacuum line techniques.

To add *para*-hydrogen, the solution containing the compound under study is first degassed and the *para*-hydrogen (typically 3 atm) is then introduced into the NMR tube fitted with a Young's tap. The sample is shaken immediately before being placed in the spectrometer to ensure the *para*-hydrogen is transferred from the gas phase into solution.

NMR data



^1H NMR (C_6D_6 , 295K):

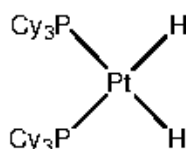
δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
2.93-2.43 (m, 6H)	alkene	-	
2.4-1.1 (m, 33H)	PCy ₃	-	
0.77 (s, 6H)	Si-Me	-	
0.44 (s, 6H)	Si-Me	-	

^{31}P NMR (C_6D_6 , 295K):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
28.8 (s)	PCy ₃	3514	$^1J_{\text{PP}}$

^{13}C NMR (C_6D_6 , 295K):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
45.9 (d)	CH ₂	6.8, 162	$^2J_{\text{PC}}$, $^1J_{\text{RC}}$
42.8 (d)	CH	11, 110	$^2J_{\text{PC}}$, $^1J_{\text{RC}}$
37.4 (d)	C _{ipso} (PCy ₃)	22, 33	$^1J_{\text{PC}}$, $^2J_{\text{RC}}$
30.6 (s)	C (PCy ₃)	21.5	J_{PC}
28.0 (d)	C (PCy ₃)	10.5	J_{PC}
27.2 (s)	C _{para} (PCy ₃)	-	-
2.2 (d)	Si-Me	1.2, 60	J_{PC} , $^1J_{\text{SiC}}$
-1.0 (s)	Si-Me	60	$^1J_{\text{SiC}}$

cis-[Pt(PCy₃)₂(H)₂] (**2**)¹H NMR (C₆D₆, 295 K):

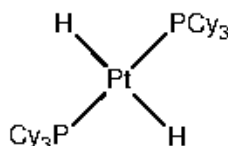
δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
-3.8 (second order, 2H)	Pt-H	8, -20, 175, 1046 ¹	² J _{HH} , ² J _{PctSH} , ² J _{PctansH} , ¹ J _{PtH}

³¹P NMR (C₆D₆, 295 K):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
43 (second order)	PCy ₃	2078	¹ J _{PtP}

¹⁹⁵Pt NMR (C₆D₆, 295 K):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
-5420 ⁴	Pt	-	-

trans-[Pt(PCy₃)₂(H)₂] (**3**)¹H NMR (C₆D₆, 295 K):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
-2.99 (t, 2H)	Pt-H	17, 794	² J _{PtH} , ¹ J _{PtH}

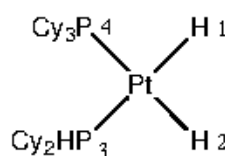
³¹P NMR (C₆D₆, 295 K):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
54.02 (s)	PCy ₃	2873	¹ J _{PtP}

¹⁹⁵Pt NMR (C₆D₆, 295 K):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
-5480 ⁵	Pt	-	-

¹ Coupling constants obtained by simulation of the spectrum.⁴ Multiplicity not resolved in the spectrum.⁵ Multiplicity not resolved in the spectrum.

cis-[Pt(PCy₃)(PHCy₂)(H)₂] (**4**)¹H NMR (C₆D₆, 295K):

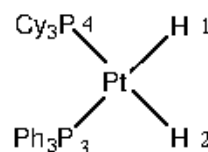
δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
-2.5 (ddd, 1H)	H2	8, 27, 165, 1017	² J _{HH} , ² J _{P3H} , ² J _{P4H} , ¹ J _{PtH}
-2.28 (ddd, 1H)	H1	8, 23, 176, 1113	² J _{HH} , ² J _{P4H} , ² J _{P3H} , ¹ J _{PtH}

³¹P NMR (C₆D₆, 295K):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
42.5 (d)	P4	22, 2043	² J _{P3} , ¹ J _{PtP}
25.9 (d)	P3	22, 295, 1897	² J _{P3} , ¹ J _{PtP} , ¹ J _{PtP}

¹⁹⁵Pt NMR (C₆D₆, 295K):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
-5492 (dd)	Pt	1893, 2051	¹ J _{PtP3} , ¹ J _{PtP4}

cis-[Pt(PCy₃)(PPh₃)(H)₂] (**5**)¹H NMR (toluene-d₈, 265K):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
-2.48 (dd, 1H)	H2	7, 25, 163, 1033	² J _{HH} , ² J _{P3H} , ² J _{P4H} , ¹ J _{PtH}
-3.22 (dd, 1H)	H1	7, 23, 177, 1153	² J _{HH} , ² J _{P4H} , ² J _{P3H} , ¹ J _{PtH}

³¹P NMR (toluene-d₈, 265K):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
32.7 (d)	P3	15, 2088	² J _{P3} , ¹ J _{PtP}
42.4 (d)	P4	15, 2072	² J _{P4} , ¹ J _{PtP}

¹⁹⁵Pt NMR (C₆D₆, 265K):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
-5430 (dd)	Pt	2072, 2088	¹ J _{PtP4} , ¹ J _{PtP3}

NMR data of the reaction of **1** with PCy₃, HSiEt₃ and parahydrogen at 313 K and 333 K.

Signals observed at 313 K:

¹H NMR (C₆D₆):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
-2.81 (ddd, 1H)	Pt-H ₁	6, 28, 162, 1047	J _{H₁H₂} , J _{Pt₁H₁} , J _{Pt₂H₁} , ¹ J _{Pt-H}
-2.25 (ddd, 1H)	Pt-H ₂	6, 23, 227, 1006	J _{H₁H₂} , J _{Pt₁H₂} , J _{Pt₂H₂} , ¹ J _{Pt-H}

³¹P NMR (C₆D₆):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
180.3 (d)	Pt-P ₁	2814	¹ J _{Pt-P}
44.8 (d)	Pt-P ₂	2184	¹ J _{Pt-P}

Signals observed at 333 K:

¹H NMR (C₆D₆):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
-2.63 (ddd, 1H)	Pt-H ₁	7, 24, 160, 1048	J _{H₁H₂} , J _{Pt₁H₁} , J _{Pt₂H₁} , ¹ J _{Pt-H}
-2.53 (ddd, 1H)	Pt-H ₂	7, 21, 269, 1016	J _{H₁H₂} , J _{Pt₁H₂} , J _{Pt₂H₂} , ¹ J _{Pt-H}

³¹P NMR (C₆D₆):

δ/ppm (multiplicity, area)	assignment	Coupling constant/Hz	assignment
150.3 (dd)	Pt-P ₁	22, 3433	² J _{Pt-P} , ¹ J _{Pt-P}
46.5 (dd)	Pt-P ₂	22, 2047	² J _{Pt-P} , ¹ J _{Pt-P}

Literature

- [1] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5541
- [2] S. B. Duckett, C. L. Newell, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1156
- [3] B. A. Messerle, C. J. Sleight, M. G. Partridge, S. B. Duckett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1429
- [4] S. B. Duckett, C. J. Sleight, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 71
- [5] D. L. Packett, W. C. Troglor, *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 1768
- [6] A. B. Goel, S. Goel, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L77
- [7] A. K. Roy, R. B. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9510

- [8] T. Yoshida, T. Yamagata, T. H. Tulip, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2063
- [9] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 365
- [10] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335
- [11] R. S. Paonessa, W. C. Troglor, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1138
- [12] G. Chandra, P. Y. Lo, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics* **1987**, *6*, 191