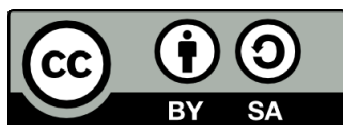




UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

**Síntesi i estudi de compostos trinuclears  
amb l'esquelet metàl·lic M-Hg-Pt en què M és Pt,  
Mo, W, Mn, Fe, Co**

Immaculada Torra i Bitlloch



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- Compartitqual 4.0. Espanya de Creative Commons**.

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - Compartitqual 4.0. España de Creative Commons**.

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0. Spain License**.



SÍNTESI I ESTUDI DE COMPOSTOS  
TRINUCLEARS AMB L'ESQUELET  
METÀLLIC M-Hg-Pt EN QUÈ M  
ÉS Pt, Mo, W, Mn, Fe i Co

Memòria presentada a la Facultat  
de Química de la Universitat de  
Barcelona, per a aspirar al grau  
de Doctor en Química, per  
Immaculada Torra i Bitlloch.



ORIOI ROSSELL I ALFONSO, Professor Titular  
de Química Inorgànica de la Universitat de  
Barcelona.

CERTIFICA: que el treball "Síntesi i  
estudi de compostos trinuclears amb l'esquelet  
metàllic M-Hg-Pt en què M és Pt, Mo, W, Mn,  
Fe i Co" que presenta Immaculada Torra i Bitlloch  
per a aspirar al grau de Doctor en Química, ha  
estat realitzat sota la meva direcció en el  
Departament de Química Inorgànica d'aquesta  
Facultat.



Barcelona, octubre de 1985

El meu agraïment:

Al Dr. Oriol Rossell que ha dirigit i supervisat constantment la present Tesi i hi ha aportat l'ambient d'optimisme imprescindible per a avançar cap a l'obtenció de resultats experimentals.

Al Dr. Miquel Seco que amb la seva constant col·laboració m'ha ajudat a clarificar molts aspectes d'aquest treball.

Al Dr. Xavier Solans per la determinació de les estructures cristal·lines que han contribuït a confirmar els resultats experimentals.

A en Joan Badia per la correcció lingüística de l'original.

Als meus pares, a través dels quals, he après a valorar i a estimar la feina de cada dia.

A tots els companys de Departament i a totes aquelles persones que d'una manera o altra han col·laborat en aquest treball.



Index

	Pag.
1- Introducció	1
2- Antecedents bibliogràfics	10
2.1- Reaccions de substitució	13
2.2- Reaccions d'addició oxidant	17
2.3- Reaccions de condensació	28
2.4- Altres mètodes de síntesi	29
3- Preparació i caracterització de compostos trimetal- lics amb l'esquelet Pt-Hg-Pt	37
3.1- Espectroscòpia IR	43
Bandes de la trifenilfosfina	44
Bandes del policlorofenil	48
3.2- Espectroscòpia RMN de $^{31}\text{P}$	55
3.3- Estructura cristal.lina del compost $\left  (\text{PPh}_3)_2 (2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{Pt} \right _2 \text{Hg}$	86
3.4- Intents de preparació de compostos asimètrics del tipus $\left  (\text{PPh}_3)_2 \text{RPt-Hg-PtR}' (\text{PPh}_3)_2 \right $	93
4- Preparació i caracterització de compostos tri- metà.llics amb l'esquelet M-Hg-Pt on M=Mo i W	97
4.1- Espectroscòpia IR	101
Bandes del carbonil	101
Bandes del ciclopentadienil	104

4.2-	Espectroscòpia RMN de $^{31}\text{P}$	104
4.3-	Espectroscòpia RMN de $^1\text{H}$	110
4.4-	Estructura cristal·lina del compost $ \text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2 $	115
5-	Preparació i caracterització de compostos trimetàl·lics amb l'esquelet M-Hg-Pt on M = Mn, Fe i Co	121
5.1-	Espectroscòpia IR	125
5.2-	Espectroscòpia RMN de $^{31}\text{P}$	129
5.3-	Espectroscòpia RMN de $^1\text{H}$	133
5.4-	Intents de preparació de compostos amb enllaç M-Pt (M = Mn, Fe i Co) a partir de trimetàl·lics	138
6-	Intents infructuosos	143
6.1-	Intents de preparació de compostos dinuclears amb Pt i Au	144
6.2-	Intents de preparació de compostos dinuclears amb enllaç M-Pt on M = Mo, W, Fe, Mn i Co	156
7-	Part experimental	162
7.1-	Preparació del $ \text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2 $	163
7.2-	Preparació dels compostos del tipus $\text{HgR}_2$	163
7.3-	Preparació de $\text{Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$	164
7.4-	Preparació de compostos de fórmula general $ \text{(PPh}_3)_2\text{RPt} _2\text{Hg}$ amb	

R = 2,3,4-, 2,4,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ;	
2,3,5,6-C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub> i C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	165
7.5- Preparació de Na M(CO) <sub>3</sub> Cp .2 DME	
amb M = Mo i W	166
7.6- Preparació del (C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> )HgCl	167
7.7- Preparació dels compostos	
Cp(CO) <sub>3</sub> M-Hg(C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> )  amb M=Mo i W	167
7.8- Preparació dels compostos	
(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> )Pt-Hg-M(CO) <sub>3</sub> Cp	
amb M = Mo i W	168
7.9- Preparació del Na Co(CO) <sub>4</sub>   i	
del Na Mn(CO) <sub>5</sub>	168
7.10- Preparació del Hg Co(CO) <sub>4</sub>   <sub>2</sub> i	
del Hg Mn(CO) <sub>5</sub>   <sub>2</sub>	169
7.11- Preparació del  CpFe(CO) <sub>2</sub>   <sub>2</sub>	170
7.12- Preparació del Na FeCp(CO) <sub>2</sub>   i	
del Hg FeCp(CO) <sub>2</sub>   <sub>2</sub>	171
7.13- Preparació dels compostos	
(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> )Pt-Hg-Mn(CO) <sub>5</sub>  ,	
(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> )Pt-Hg-Co(CO) <sub>4</sub>   i	
(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> )Pt-Hg-FeCp(CO) <sub>2</sub>  .	171
7.14- Preparació del	
(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ClPtμ-(2,4-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )AuPPh <sub>3</sub>	172
7.15- Preparació del	
(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ClNiμ-(2,3,4,5-C <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> )AuPPh <sub>3</sub>	172

7.16- Anàlisi dels productes obtinguts	173
7.17- Espectres IR	173
7.18- Espectres RMN de $^{31}\text{P}$ i de $^1\text{H}$	174
7.19- Determinació de les estructures cristal.lines	175
8- Conclusions	176
9- Bibliografia	184

## Introducci6

L'interés pels compostos amb unions directes metall-metall és ja, força antic. La determinació d'un enllaç mercuri-mercuri en l'ió mercuri(I) que es presenta en forma dímera ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ), fou el primer exemple d'una espècie química amb un enllaç intermetàl·lic. Aquest fet no va ser confirmat estructuralment fins molts anys després en estudiar els compostos  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  (1-3).

Altres exemples interessants en els quals s'han detectat enllaços M-M són els compostos de fórmula  $\text{M}_6\text{Cl}_{14}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  on M = Nb i Ta (4). Aquests, però, eren casos aïllats en el món de la química pel fet que els mitjans de què es disposava, feien difícil posar de manifest un enllaç intermetàl·lic.

A partir dels anys seixanta, es produeix un gran desenvolupament de tècniques físiques que permeten de comprovar la presència d'un enllaç metall-metall. Es tracta principalment de la difracció de raigs-X i de la ressonància magnètica nuclear (RMN), que és aplicable a diversos nuclis. Això fa que aquesta àrea de la química experimenti un creixement espectacular, de manera que són nombrosos els compostos d'aquest tipus que ja avui dia es coneixen.

L'interés d'aquests complexos és doble. D'un costat, des d'un punt de vista econòmic tenen una gran aplicació en diferents processos industrials (fotografia, dispositius elèctrics, etc.) Amb tot, la principal aplicació d'aquests compostos a la indústria és la seva utilitat com a catalitzadors. De l'altre, des d'un punt de vista teòric, han obligat a revisar les teories de l'enllaç que en molts casos resultaven insuficients.

De l'estudi de gran quantitat de processos catalítics es dedueix que, quan es treballa en fase heterogènia, els catalitzadors solen ser molt actius, però són poc selectius. En canvi, la catàlisi homogènia permet una major selectivitat de les reaccions, però l'activitat i la temperatura de treball són més baixes.

La importància dels clusters metàl·lics rau en la possibilitat d'utilitzar combinacions metàl·liques adients que permetin de salvar el buit que hi ha entre els dos tipus de catàlisi convencional: l'homogènia i l'heterogènia. D'aquesta manera s'aconseguiria combinar l'alta selectivitat associada als sistemes homogenis amb l'elevada activitat pròpia de la catàlisi heterogènia.

Els clusters metàl·lics, quan s'utilitzen en fase homogènia, milloren l'activitat dels processos respecte a catalitzadors mononuclears i, en alguns casos, són capaços fins i tot d'afavorir transformacions que no es produeixen



quan el catalitzador conté un sol nucli metàl·lic.

En la catàlisi heterogènia els clusters metàl·lics poden actuar depositant-se sobre el suport, i, en ser sotmesos posteriorment a reaccions de pèrdua de lligands, es converteixen en una font de partícules metàl·liques altament disperses. La capacitat catalítica d'aquestes partícules és superior a la dels suports metàl·lics que s'utilitzen tradicionalment en catàlisi. Aquest fet és conseqüència d'un altre: poder aconseguir partícules de mida més petita.

La selecció d'un determinat cluster per a un procés de catàlisi, va lligada directament a la mateixa naturalesa de l'enllaç M-M, així com a les reaccions que poden donar els lligands. Malgrat tot, s'han observat una sèrie de regularitats en els clusters metàl·lics, especialment en els que contenen lligands carbonil.

En aquests clusters s'observa que l'energia de l'enllaç M-M augmenta en passar de la primera a la tercera sèrie de transició, mentre que les energies de l'enllaç M-CO són perfectament comparables. Així doncs, el  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  reacciona amb alquens a  $80^\circ\text{C}$  per a donar el complex  $[(\eta^2\text{-alquè})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ , que és capaç d'iniciar la isomerització catalítica dels alquens. Aquesta reacció exigeix el trencament de l'enllaç Fe-Fe que hi ha en el cluster. En canvi, el compost anàleg d'osmi  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  no reacciona amb alquens a temperatures moderades i, quan es força el procés a temperatures

més altes, es produeix el trencament de l'enllaç Os-CO, però no es trenca l'enllaç Os-Os (5).

La possibilitat d'utilització de clusters metàl·lics en catàlisi exigeix, però, un aprofundiment en el coneixement de les reaccions que es produeixen sobre el cluster, com és ara la substitució de lligands, l'addició oxidant, l'eliminació reductora, la inserció o les reaccions redox. Els avenços fets en aquest camp dels compostos amb enllaços metall-metall van dirigits en aquest sentit. La primera dificultat, però, és ja la preparació del cluster desitjat tal com es discutirà més endavant. No hi ha mètodes generals de síntesi que permetin d'obtenir qualsevol cluster. Sovint, cal conèixer molt bé les característiques químiques dels diferents fragments metàl·lics que constitueixen el cluster per a dissenyar-ne la síntesi.

El segon punt d'interés dels compostos amb enllaç metall-metall rau en l'aspecte teòric. La gran varietat de compostos que es conèixen, tant en relació al nombre de metalls com a la geometria que adopten, fa que no hi hagi encara una teoria satisfactòria per a explicar la naturalesa de l'enllaç en els clusters.

Els clusters més senzills, en què els esquelets metàl·lics prenen formes geomètriques simples com són el triangle, tetràedre, el prisma trigonal o el cub, poden ser explicats de manera més o menys satisfactòria mitjançant la

teoria clàssica de l'enllaç per un parell d'electrons localitzat entre dos centres. En canvi, les estructures més complexes, amb empaquetaments més compactes, recorden més la distribució de les xarxes purament metàl·liques. En aquest cas, la interpretació de l'enllaç mitjançant dos centres que comparteixen dos electrons, ja no és vàlida.

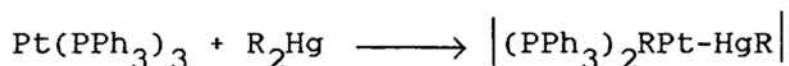
Cal destacar aquí, els intents realitzats per Wade (6) i més recentment per Mingos (7) per tal de justificar i en ocasions preveure la forma dels clusters més senzills, tant de metalls dels grups principals com del bloc de transició. Aquests models són molt simples i no sempre construïts sobre bases teòriques, si bé els resultats que s'obtenen són molt interessants.

Darrerament, ha adquirit també molta importància, el model desenvolupat per Hoffmann (8) en el qual s'explica l'enllaç en el cluster començant per desglosar-lo en els diferents fragments metàl·lics que el constitueixen. El compost final es considera format per la interacció entre aquestes agrupacions  $ML_n$ . Primer s'estudia l'enllaç M-L de cada grup i això permet de saber quins són els orbitals més externs disponibles per a formar l'enllaç M-M, anomenats orbitals frontera. El coneixement de la forma i la simetria d'aquests orbitals, així com del nombre d'electrons que contenen, permet d'explicar la formació de l'enllaç M-M. La semblança d'aquests orbitals frontera de fragments diferents, permet

de justificar les relacions que s'estableixen entre clusters diferents, malgrat tenir una constitució distinta.

Amb la finalitat de contribuir al coneixement dels compostos amb enllaç M-M, en aquest Departament es va iniciar cap a l'any 1980, una línia d'investigació dedicada a la preparació i caracterització de compostos intermetàl·lics.

Inicialment, els estudis es van centrar en els compostos dimetàl·lics amb unions Pt-Hg que pertanyessin, però, al camp de la química organometàl·lica. Aquests compostos es van preparar per una reacció d'addició oxidant d'un derivat mercuríic  $\text{HgR}_2$  sobre un compost de Pt(0). El procés en qüestió (9) es pot representar per:



i permetia d'ampliar la sèrie de compostos preparats per Sokolov (10) com a aplicació de la reacció utilitzada per Nyholm (11) per a preparar el primer compost amb enllaç Pt-Hg.

La utilització de derivats mercurians asimètrics com és ara  $\text{RHgR}'$  (12) o  $\text{ClHgR}$  (13) on tant R com R' són grups orgànics, ha permès avaluar la facilitat de formació i l'estabilitat dels compostos dimetàl·lics preparats.

Seguint la mateixa reacció plantejada per Nyholm, es va pensar en la possibilitat d'ampliar-la al camp

de la química organometàl·lica pel cas que els metalls fossin platí i or. D'aquí en resulta la preparació de compostos dinuclears que no sempre presenten un enllaç directe entre els dos metalls (14) i (15).

Posteriorment, s'han preparat també altres compostos organometàl·lics amb enllaç directe entre dos metalls. Els resultats han estat bons per a compostos amb unions Ir-Hg (16) i Mo-Hg i W-Hg (17).

Per tal de continuar en aquesta línia d'investigació i tenint present que en els compostos  $|(PPh_3)_2RPt-HgR|$  encara hi queda un enllaç Hg-C potencialment reactiu, enfront de la inserció d'un nou grup " $Pt(PPh_3)_2$ ", en aquest treball es va plantejar la possibilitat d'obtenir compostos trimetàl·lics del tipus  $|(PPh_3)_2RPt|_2Hg$  per reacció dels dimetàl·lics  $|(PPh_3)_2RPt-HgR|$  i del compost de Pt(0)  $|Pt(CH_2=CH_2)(PPh_3)_2|$ . Els grups orgànics utilitzats han estat els policlorofenils  $R = 2,3,4-$  i  $2,4,6-C_6H_2Cl_3$ ;  $2,3,5,6-C_6HCl_4$  i  $C_6Cl_5$ , ja que en treballs anteriors s'havia observat la importància que aquest grup fos electronegatiu i amb substituents voluminosos en posició orto, per a estabilitzar l'enllaç intermetàl·lic.

En obtenir resultats positius en aquests intents, es va pensar d'ampliar aquesta reacció partint de compostos dimetàl·lics de fórmula general  $|Cp(CO)_3M-Hg(C_6Cl_5)|$ , en què

M és Mo i W. Per aquest mètode s'obtenen compostos trimetàl·lics amb una cadena de tres àtoms diferents, que responen a la fórmula  $\left| \text{Cp}(\text{CO})_3\text{M-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2 \right|$  essent M = Mo i W.

El fet que no es poguessin obtenir compostos dimetàl·lics anàlegs amb enllaç M-Hg on M és Mn, Fe o Co, va fer necessari utilitzar una altra via de síntesi per preparar cadenes trimetàl·liques amb la seqüència M-Hg-Pt en què M és Mn, Fe i Co. El procés consisteix en una reacció d'intercanvi de lligands entre els compostos simètrics  $m_2\text{Hg}$  en què m és  $\left| \text{Mn}(\text{CO})_5 \right|$ ,  $\left| \text{FeCp}(\text{CO})_2 \right|$  i  $\left| \text{Co}(\text{CO})_4 \right|$  i el trimetàl·lic també simètric  $\left| (\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{Pt} \right|_2\text{Hg}$  preparat en el decurs d'aquest treball. Aquest fet destaca la importància de la preparació d'aquests compostos trimetàl·lics simètrics amb la seqüència Pt-Hg-Pt.

L'assoliment de resultats positius en aquest sentit deixa obertes una sèrie de possibilitats de síntesi de compostos amb cadenes metàl·liques, que permetrà continuar investigant els factors que més afecten la seva estabilitat.

**Antecedents bibliogràfics**

La presència d'un enllaç metall-metall, no és un fet exclusiu de compostos organometàl·lics. Ara bé, atès que la seva formació requereix estats d'oxidació baixos pels metalls, la majoria dels compostos amb enllaços intermetàl·lics són estabilitzats per lligands com el CO i les fosfines i en general per lligands de tipus  $\pi$ -àcid. La capacitat d'aquests grups per disminuir la densitat electrònica acumulada sobre l'esquelet metàl·lic, contribueix a l'estabilització del compost.

Des d'un punt de vista estructural, es poden distingir dos grans blocs de compostos que contenen enllaços directes entre nuclis metàl·lics. El primer, constituït pels que donen estructures polièdriques tancades i que s'anomenen clusters; i el segon, format per aquells compostos que contenen agrupacions lineals. Aquests darrers acostumen a ser di o trimetàl·lics, malgrat que hi ha també agrupacions lineals més llargues. Se'ls sol denominar compostos oligomèrics. Entre els compostos amb unions metàl·liques d'aquests últims tipus, podem distingir els que tenen enllaços metall-metall simples dels que presenten enllaços múltiples. Per exemple, en el  $[(CO)_2(\pi-(CH_3)_5C_5)Cr]_2$  (18) hi ha un enllaç triple  $Cr \equiv Cr$ ; i en el  $[Re_2Cl_8]^{2-}$  (19), la unió entre



els dos àtoms de reni és quàdruple.

La preparació de compostos que continguin dos o més centres metàl·lics iguals o diferents, s'ha fet sovint mitjançant reaccions en les quals l'atzar ha jugat un paper molt important. Normalment els reactius, que poden ser una gran varietat de compostos diferents, són sotmesos a condicions tèrmiques o fotoquímiques més o menys enèrgiques. L'anàlisi dels productes de la reacció posa de manifest la presència del nou producte preparat.

Malgrat aquesta component aleatòria, s'han pogut preparar així, compostos de gran importància i de gran aplicació. A mesura que ha anat augmentant la quantitat de productes preparats i s'ha plantejat la preparació d'un compost determinat, s'ha fet necessària la sistematització d'un conjunt de vies sintètiques.

La classificació dels diferents mètodes de síntesi s'ha fet tenint present només el tipus de reacció que es produeix. Un determinat procés pot ser útil tant per a la preparació d'un cluster metàl·lic com per a obtenir un compost di o polinuclear de cadena oberta.

Hi ha molts mètodes de preparació de compostos amb enllaç metall-metall; però, sense pretendre ser exhaustius, comentarem a continuació els que són més generals. En la descripció d'aquests mètodes preparatius, sempre que sigui possible, agafarem exemples en què els metalls siguin el platí o el mercuri, ja que aquests són els metalls que bàsicament hem emprat en la realització d'aquest treball.

## 2.1- REACCIONS DE SUBSTITUCIÓ

S'anomenen també reaccions de metàtesi. Consisteixen a reemplaçar un o més lligands d'un complex, generalment d'un metall de transició, per un o més fragments metàl·lics.

Aquest és el mètode utilitzat per C. E. Coffey i col.laboradors (20), per preparar per exemple compostos amb enllaç M-Au on M = Mn, Fe o Co. La reacció general és:



on  $\text{M}^- = \left| \text{Mn}(\text{CO})_5 \right|^-$ ,  $\left| \text{Fe}(\text{CO})_4 \right|^{2-}$  i  $\left| \text{Co}(\text{CO})_4 \right|^-$ .

El mecanisme general de les reaccions de metàtesi no és ben conegut; però tenint en compte la gran quantitat de reactius diferents que s'acostumen a fer servir, no és fàcil que hi hagi un camí de reacció únic.

S'ha observat, però, que aquest procés és afavorit normalment, quan el lligand que es substitueix és aniònic i quan el fragment metàl·lic que s'hi introdueix també ho és. El fet que hi hagi pocs compostos dimetàl·lics estables amb lligands halògens, que són fàcilment substituïbles, fa que sigui difícil obtenir compostos polinuclears seguint aquest mètode de síntesi.

Les reaccions de metàtesi han estat tradicionalment el camí més utilitzat per a preparar compostos polinuclears

derivats del mercuri. La reacció seguida per W. Hieber (21) per a preparar el  $\left| \text{Hg Mn}(\text{CO})_5 \right|_2$  indica que és factible la preparació de compostos trimetàl·lics simètrics en un procés de metàtesi:

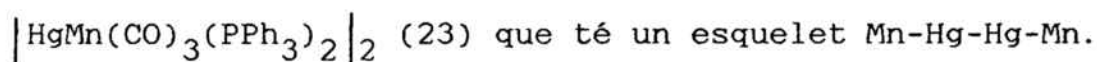


Una reacció anàloga permet d'obtenir compostos que també són simètrics, però que contenen altres lligands estabilitzadors a més a més del carbonil (22):



on R = OPh.

Quan R = Ph, s'ha pogut aïllar un compost simètric amb una cadena de quatre àtoms metàl·lics. És el



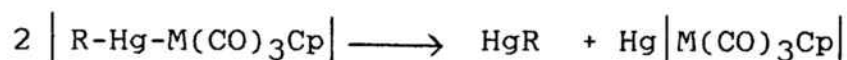
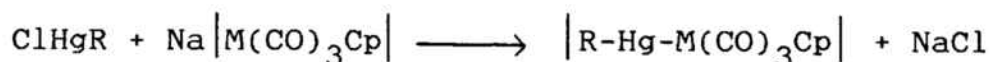
En el cas que el mercurià de partida tingui una posició de coordinació bloquejada, la reacció de metàtesi porta a la formació de compostos bimetàl·lics. Això es produeix en el cas que un dels lligands és un grup policlorofenil amb dos clors en posició orto (17).



on M = Mo o W, R = 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, 2,3,5,6-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> i Cp = π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

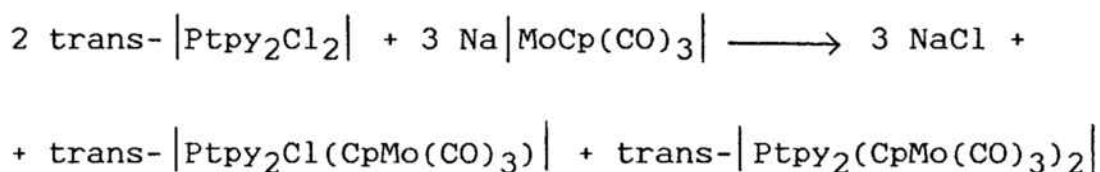
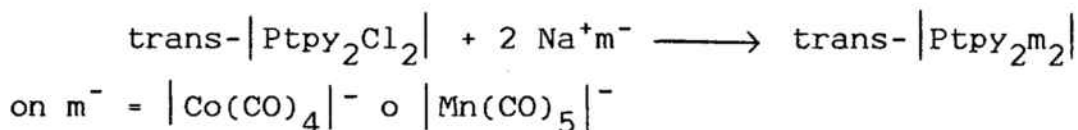
En canvi, si només hi ha un clor en posició orto, el compost dinuclear no és estable i es produeix una reacció

posterior de simetrització:



on M = Mo i W i R = 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, 2,3,4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> i 2,3,4,5-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>

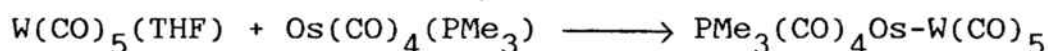
La reacció de metàtesi és utilitzada per Dehand i col.laboradors (24) i (25) per a preparar compostos amb l'esquelet M-Pt-M on M = Co, Mn o Mo. La reacció és:



S'ha observat que la reacció també es produeix quan el lligand estabilitzador del complex de platí de partida és una piridina substituïda (26), isonitril (27), (28) o bé carbonil (29).

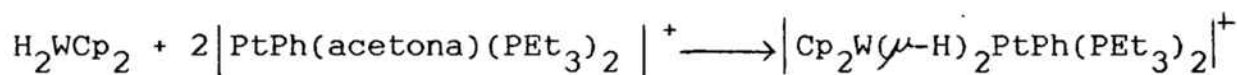
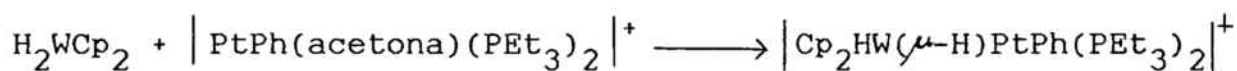
En canvi, no ha estat possible la preparació de compostos anàlegs estabilitzats per fosfines. En tots els casos s'obtenen clusters homo o heteronuclears com per exemple Pt<sub>3</sub> (30), Pt<sub>5</sub> (31), Pt<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> (30), Pt<sub>3</sub>Co<sub>2</sub> (32), Pt<sub>2</sub>M<sub>2</sub> amb M = Mo o W (33) i Pt<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub> (34).

També pot produir-se una reacció de metàtesi quan un lligand ric en electrons cedeix densitat electrònica a un complex metàl·lic susceptible de perdre un lligand neutre. Aquest és el cas de la preparació del compost amb un enllaç W-Os (35) segons la reacció:



El procés s'interpreta com una reacció àcid-base de Lewis i l'estudi del producte final indica la presència d'un enllaç Os-W sense grups pont, encara que és una mica més llarg que el que s'ha mesurat en altres compostos.

De vegades, l'enllaç entre els dos metalls es veu reforçat per la presència de grups pont. Són les anomenades reaccions assistides. Un exemple el tenim en la reacció entre  $\text{H}_2\text{WCp}_2$  i l'espècie catiónica  $|\text{PtPh}(\text{acetona})(\text{PEt}_3)_2|^+$ , que dóna un compost bimetàl·lic amb hidrògens pont entre el tungstè i el platí. Segons la proporció dels reactius es pot aconseguir un producte que tingui dos hidrògens pont o bé que només en tingui un (36):



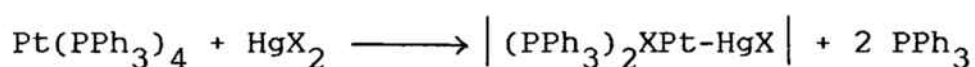
La distància entre els dos àtoms metàl·lics és força

més curta en el compost que conté dos àtoms d'hidrogen pont en comparança amb el que només en té un.

## 2.2- REACCIONS D'ADDICIÓ OXIDANT

Aquestes reaccions es basen en l'addició d'un fragment metàl·lic a un compost en què l'àtom central és generalment un metall de transició amb configuració  $d^8$  o  $d^{10}$  i té estat d'oxidació baix, normalment zero o u. Com a conseqüència, hi ha un augment de l'estat d'oxidació formal del metall central, així com del seu nombre de coordinació.

Aquest procediment va permetre a Nyholm (11) d'obtenir el primer compost amb enllaç Pt-Hg mitjançant la reacció següent:



on X = Cl o I.

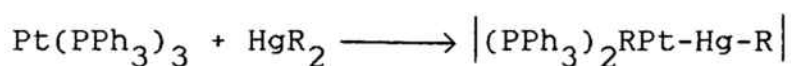
El compost obtingut és poc estable, ja que en solució va perdent mercuri progressivament.

L'ampliació d'aquest procés al camp de la química organometàl·lica va ser realitzada per Sokolov i col·laboradors (10) l'any 1975. La reacció havia estat dissenyada per preparar compostos organometàl·lics de platí (37) amb grups orgànics units al platí per un enllaç  $\sigma$ .

En alguns casos, però, s'ha aïllat i caracteritzat

l'intermedi dimetàl·lic. L'originalitat del mètode consisteix a emprar derivats orgànics del tipus  $\text{HgR}_2$  en lloc d'halurs de mercuri  $\text{HgX}_2$ .

La reacció és doncs:



on  $\text{R} = \text{CF}_3$  (10) o  $\text{C}_6\text{F}_5$  (38)

El fet que s'hagin pogut aïllar els compostos dimetàl·lics amb aquest derivats fluorats, es pot explicar per l'elevada electronegativitat d'aquests grups enfront dels seus anàlegs metil i fenil. Quan es fa la reacció amb  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , s'obté l'organometàl·lic de platí(II)

$| \text{Pt} (\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PPh}_3)_2 |$  i mercuri metàl·lic, però no es detecta la formació del dinuclear.

Sembla, però, que aquesta no és l'única causa de l'estabilitat d'aquests compostos dimetàl·lics. Quan es compara la reacció de  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  amb  $\text{RHg-Cl}$  per diferents derivats arílics, s'observa que quan  $\text{R}$  és el mesitil, es forma un compost dimetàl·lic estable de fórmula

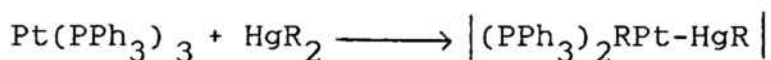
$|(\text{PPh}_3)_2\text{ClPt-Hg(mesitil)}|$ . En canvi, quan el grup orgànic és el p-tolil es deposa mercuri metàl·lic instantàniament.

Aquest fet cal atribuir-lo a l'impediment estèric dels grups metil del mesitil, que són situats en posició orto respecte a l'enllaç  $\text{Pt-Hg}$ . La presència d'aquests grups blo-

queja les posicions d'atac a l'enllaç intermetàl·lic, i n'impedeix el trencament.

Aquests dos fets són presents en el derivat de pentafluorofenil, que és més estable que el dimetàl·lic on  $R = CF_3$ ; i aquest ho és molt més que el derivat halogenat preparat per Nyholm.

Posteriorment, en aquest Departament, s'ha confirmat la importància d'aquests fets en preparar diversos derivats dimetàl·lics amb enllaç Pt-Hg, estabilitzats per grups policlorofenil (39). La reacció es pot escriure:



on  $R = 2,5-C_6H_3Cl_2$ ; 2,3,4- i 2,4,6- $C_6H_2Cl_3$ ; 2,3,4,5-, 2,3,4,6- i 2,3,5,6- $C_6HCl_4$  i  $C_6Cl_5$ .

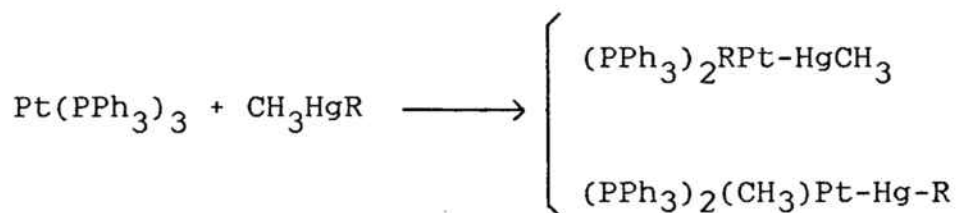
Quan aquests compostos es tracten amb xilè a ebullició per poder obtenir el derivat organometàl·lic de fórmula  $(PPh_3)_2PtR_2$ , només s'aconsegueixen resultats positius en els casos en què  $R = 2,5-C_6H_3Cl_2$ ; 2,3,4- $C_6H_2Cl_3$  i el 2,3,4,5- $C_6HCl_4$ . La resta de productes bimetàl·lics, romanen inalterats després d'aquest tractament.

Aquests resultats confirmen les valoracions fetes per Sokolov i col.laboradors respecte a l'estabilitat d'aquests compostos. En tots els casos es pot aïllar l'intermedi dinuclear, ja que tots els grups orgànics utilitzats són d'elevada electronegativitat i contenen substituents vo-



luminosos en posició orto que bloquegen l'atac a l'enllaç intermetàl·lic. Quan es forcen les condicions de reacció per provocar la desmercuriació, només s'aconsegueix en aquells grups orgànics que tenen un sol substituent en posició orto respecte a l'enllaç Pt-Hg i que, per tant, són els menys protegits respecte al trencament.

Per a completar l'estudi anterior es va plantejar la preparació de compostos dimetàl·lics amb dos grups orgànics diferents. La reacció es va fer entre  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  i  $\text{CH}_3\text{HgR}$  i, en principi, podia portar a la formació de dos productes diferents:



Els grups R utilitzats van ser  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  i  $2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$  i l'estudi del dimetàl·lic obtingut indica que en tots dos casos el grup orgànic transferit al platí és el metil.

Mentre el derivat amb  $\text{R} = 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$  desmercuria donant l'organometàl·lic de platí(II):

$|(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)\text{Pt}|$  per tractament amb xilè a reflux, el compost dimetàl·lic amb  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  roman inalterat. Això indica que, perquè un dimetàl·lic amb dos grups orgànics

diferents R i R' sigui estable respecte a la desmercuriació, cal que el grup que té dos substituents voluminosos en posició orto, sigui unit al mercuri.

La sèrie de compostos de fórmula general

$[(PPh_3)_2RPt-HgR']$ , ha estat ampliada en un treball posterior (12) en els casos en què R = CH<sub>3</sub> i R' = 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, 2,3,4- i 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>; 2,3,4,5-, 2,3,4,6- i 2,3,5,6-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub> i C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>; R = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> i R' = 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>; 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>; R = 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl i R' = o-tolil.

S'ha confirmat que no és possible aïllar cap compost bimetàl·lic que no tingui unit a l'àtom de mercuri un grup orgànic amb algun substituent voluminos en posició orto. Aquesta és la raó per la qual no s'han pogut aïllar els compostos  $[(PPh_3)_2RPt-Hg(C_6H_5)]$  quan R = o-tolil o 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>.

En base als resultats obtinguts, es pot establir una gradació de la facilitat amb què un grup orgànic inicialment unit al mercuri, pot ser transferit al platí durant la formació del dimetàl·lic. L'ordre observat és el següent: alquil > 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl > o-tolil > fenil.

Cal destacar que tots els compostos citats fins aquí tenen una configuració cis, que ha estat confirmada especialment per l'espectroscòpia RMN de <sup>31</sup>P.

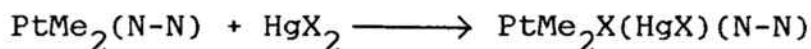
Des d'un punt de vista preparatiu, Akhtar i Clark (40) varen observar que la substitució del Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> per

$|\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2|$  com a reactiu de síntesi, dóna també resultats satisfactoris. El fet que aquest reactiu perdi  $\text{C}_2\text{H}_4$ , que és volàtil, durant la reacció, fa que no quedi en el medi cap producte que pugui interferir en la caracterització del producte final. En canvi, el  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  cedeix fosfina lliure al medi i cal eliminar-la abans d'identificar el producte preparat.

Quan es proposa la reacció entre el  $|\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2|$  i derivats organomercúrics del tipus  $\text{ClHgR}$ , s'observa la formació de compostos de fórmula general  $|\text{(PPh}_3)_2\text{ClPt-Hg-R}|$  on  $\text{R} = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ;  $2,3,5,6\text{-}$  i  $2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$  i  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  (13).

En tots aquests casos, el grup transferit al platí és el clor, mentre que el grup orgànic que conté àtoms de clor en posició orto, es manté unit al mercuri. La comparança amb els productes descrits anteriorment permet de situar el clor per davant dels grups alquil quant a la facilitat per a ser transferit al platí. L'estudi d'aquests compostos per RMN de  $^{31}\text{P}$  indica en tots ells una configuració trans en lloc de la cis observada per la resta de productes.

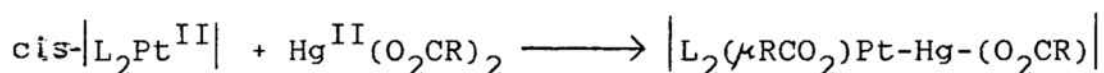
L'addició oxidant a complexos de platí ha estat utilitzada també per Kuyper (41) per a preparar compostos amb enllaç  $\text{Pt-M}$  essent  $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$  i  $\text{Hg}$ , estabilitzats per lligands nitrogenats bidentats. En el cas en què  $\text{M} = \text{Hg}$ , la reacció es pot escriure:



on (N-N) = 2,2'-bipiridil i X = O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> o O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub> i quan  
(N-N) = Ph<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>phen, X = Cl, Br, I, O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> o O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>.

El compost que en resulta és el primer que s'ha descrit a la bibliografia amb un enllaç directe entre el mercuri i un platí tetravalent. La reacció d'addició oxidant s'ha produït aquí en posició cis i per RMN de <sup>1</sup>H, s'ha pogut comprovar que els grups metil romanen units al platí i que, per tant, no hi ha hagut transferència d'aquests grups des del platí al mercuri, tal com s'obté en utilitzar PtMe<sub>2</sub>(PPhMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

L'estabilitat de compostos bimetàl·lics amb enllaç Pt-Hg i que contenen lligands nitrogenats ha estat estudiada per G. van Koten i col.laboradors (42) en la reacció:



on L = 2-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> i 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> i on R = CH<sub>3</sub> o i-Pr.

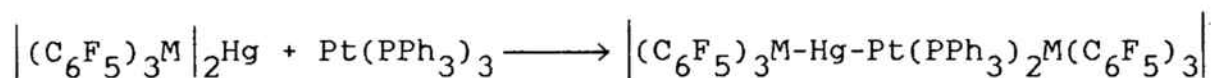
El fet que s'hagin escollits aquests lligands amb àtoms de nitrogen donadors d'electrons, es justifica per la facilitat que tenen per a donar anells de cinc baules en els quals participa l'àtom de platí; aquest fet contribueix a l'estabilització del producte. L'estructura cristal·lina del compost anterior en què R = CH<sub>3</sub> i L = 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, confirma l'existència d'un enllaç directe Pt-Hg.

La reacció d'addició oxidant sobre un compost de Pt(0) com el  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ , pot ser considerada formalment com la inserció d'un fragment " $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ " a un enllaç Hg-C del grup orgànic.

Perquè es produeixi una inserció, cal primerament que un dels reactius tingui capacitat per a formar dos enllaços. Aquest fet s'ha observat especialment per olefines i carbens. Des de fa uns anys, però, s'ha observat una gran similitud entre els fragments  $\text{ML}_2$  on  $\text{M} = \text{Pd}$  o  $\text{Pt}$  i  $\text{L}$  és un lligand neutre, i els carbens pel que fa al comportament químic. La naturalesa del lligand  $\text{L}$ , determina el caràcter nucleòfil o electròfil de l'espècie  $\text{ML}_2$ . Quan  $\text{L}$  és una trialquil o triarilfosfina el fragment  $\text{ML}_2$  és marcadament donador d'electrons. D'altra banda, les espècies  $\text{RHgX}$  tenen una afinitat electrònica elevada, fins i tot més elevada que els corresponents halurs d'alquil.

Aquesta idea va suggerir la possibilitat d'inserció d'un fragment " $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ " a un enllaç Hg-Ge o Hg-Sn amb la finalitat d'obtenir cadenes amb quatre àtoms metàl·lics units per enllaç  $\sigma$  (43) i (44).

La reacció es pot escriure:

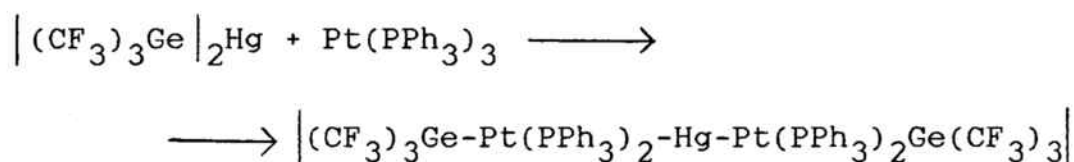


on  $\text{M} = \text{Sn}$  o  $\text{Ge}$ . La reacció es produeix en condicions molt

suaus a temperatura ambient i en benzè.

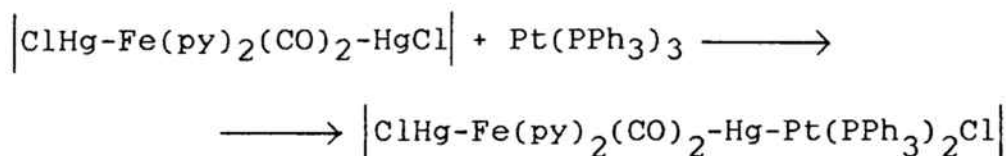
Malgrat tot, la inserció de dos fragments  $ML_2$  a dos enllaços Hg-M, només s'havia aconseguit quan aquests enllaços eren en posicions molt extremes d'una cadena. Aquest és el cas de la inserció a  $|R_3Ge-Hg-GeR_2-GeR_2-Hg-GeR_3|$ , que dóna el  $|R_3Ge-PtL_2-Hg-GeR_2-GeR_2-Hg-PtL_2-GeR_3|$ , on  $R = C_6F_5$  i  $L = PPh_3$  (45) que és la cadena més llarga coneguda fins al moment, que conté tres metalls diferents.

Quan el treball desenvolupat en el decurs d'aquesta memòria estava ja en fase de conclusió ha estat publicada la preparació i caracterització d'un compost pentametàl·lic resultant de la doble inserció de fragments " $PtL_2$ " a enllaços Hg-Ge consecutius. La reacció és:

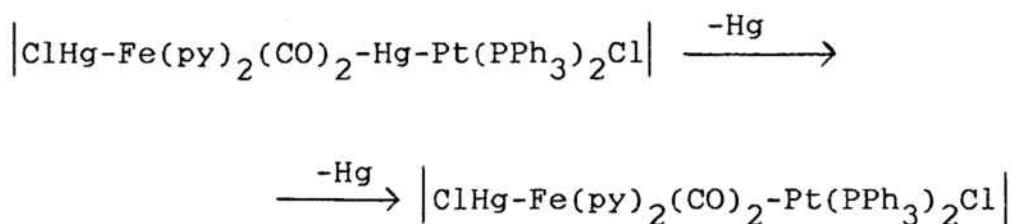


i s'ha aconseguit només quan  $R = CF_3$  (46).

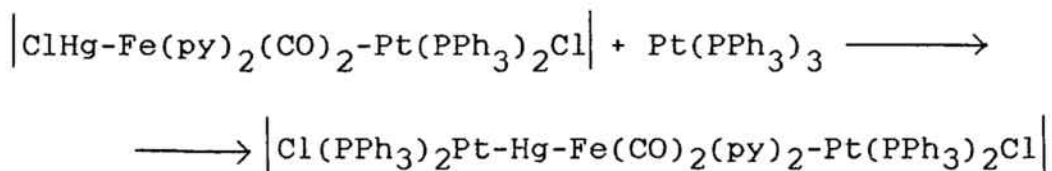
La inserció de  $Pt(PPh_3)_2$  també es produeix a l'enllaç Hg-Cl del compost trimetàl·lic  $|ClHg-Fe(py)_2(CO)_2-HgCl|$  amb l'esquelet Hg-Fe-Hg (47). La reacció és:



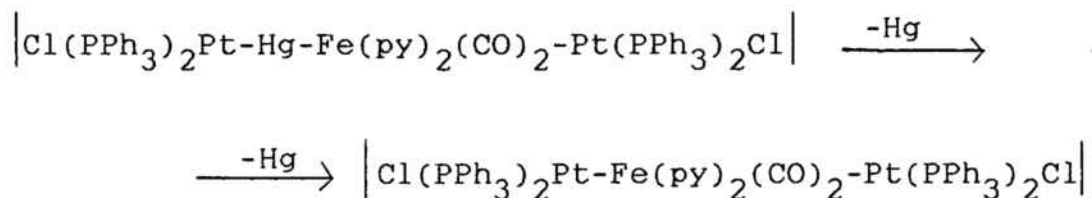
Aquest compost, però, només és estable a baixes temperatures, ja que a temperatura ambient desmercuria i dóna el compost trimetàl·lic amb la seqüència Hg-Fe-Pt:



L'enllaç Cl-Hg, present encara en aquest compost, fa pensar que es pugui produir una nova inserció de Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> per a donar un tetrametàl·lic amb l'esquelet Pt-Hg-Fe-Pt, estable també només a temperatures baixes:



A temperatura ambient, es produeix la desmercuriació i s'obté finalment un trimetàl·lic simètric amb l'esquelet Pt-Fe-Pt:

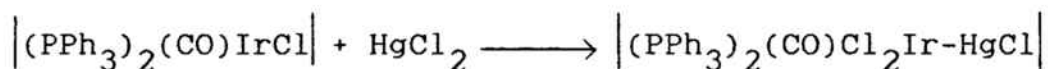


Així doncs, aquests derivats carbonílics de ferro amb enllaços Fe-Hg, es comporten de manera semblant als de-

rivats organomercúrics del tipus R-Hg-X enfront del  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ .

Mitjançant reaccions d'addició oxidant, s'han preparat també compostos amb enllaç Rh-Hg (48) o Ir-Hg (49).

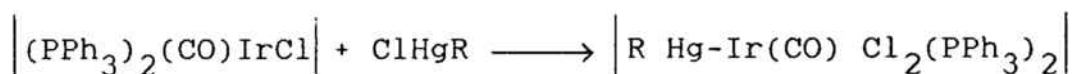
En aquest darrer cas, s'ha observat que si el compost dime-tàl·lic es prepara per la reacció d'addició oxidant:



el rendiment és gairebé quantitatiu. En canvi, s'obté només amb un rendiment del 30% aproximadament, quan es prepara per reacció del  $\text{HgCl}_2$  amb el compost hexacoordinat d'iridi(III)  $\left| (\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}_2\text{Ir}^{\text{H}} \right|$ .

Durant la reacció d'addició oxidant, l'iridi passa d'una coordinació plano-quadrada a octaèdrica; mentre que el seu estat d'oxidació formal passa de +1 a +3. L'addició de  $\text{HgCl}_2$  es produeix en posició trans.

Quan la reacció es produeix amb un derivat organomercúric del tipus  $\text{ClHgR}$ , s'obtenen compostos organometàl·lics dinuclears amb enllaç Ir-Hg (16). La reacció és:



on R = 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ; 2,3,4- i 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ;  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  i  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ .



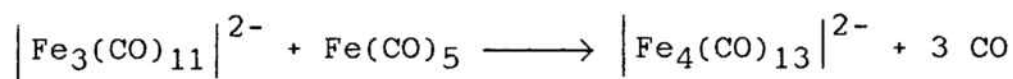
### 2.3- REACCIONS DE CONDENSACIÓ

Aquestes reaccions consisteixen a obtenir compostos amb diferents centres metàl·lics a partir de dues o més espècies metàl·liques i impliquen generalment la pèrdua d'una molècula petita com  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , ...

L'avantatge d'aquest mètode preparatiu és el fet que no es produeix fàcilment la reacció inversa, especialment quan s'han format compostos volàtils en la reacció. Normalment es treballa en condicions suaus, però l'inconvenient principal és la disponibilitat dels reactius. Aquest poden ser inestables, especialment si són derivats de metalls de la primera sèria de transició.

Aquestes reaccions han estat molt estudiades per P. Chini (50) especialment pel que fa referència als clusters carbonílics. S'ha observat que la condensació redox permet seguir etapa per etapa el creixement del cluster i dóna rendiments gairebé quantitius.

El primer exemple de condensació redox és descrit per Hieber i Schubert l'any 1965 (51). La reacció estudiada és:



Sembla probable que la primera etapa de la reacció és una transferència redox que provoca la formació de  $|\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}|^-$  i  $|\text{Fe}(\text{CO})_5|^-$ , que són espècies altament reactives i inicien el procés de condensació. Durant la formació de l'espècie condensada, no hi ha un augment de càrrega, però sí que hi ha un augment del nombre d'àtoms sobre els quals aquesta càrrega pot deslocalitzar-se. Aquesta facilitat en la deslocalització afavoreix el procés de condensació.

Les condensacions redox són processos endotèrmics. Durant la reacció es produeix el trencament d'enllaços M-L i la formació de nous enllaços M-M. L'avaluació de l'energia per aquests enllaços, indica que és més gran per M-L que per M-M. D'altra banda, la formació de CO gasós durant la reacció, provoca un augment de l'entropia del procés.

#### 2.4- ALTRES MÈTODES DE SÍNTESI

Darrerament s'han desenvolupat una sèrie de reaccions de síntesi de clusters metàl·lics, basades en diverses estratègies encaminades directament a l'obtenció d'un producte determinat.

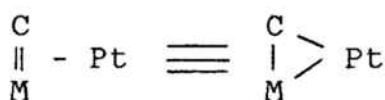
Un d'aquests mètodes és el desenvolupat per Stone, en base a les relacions isolobars estudiades per R. B. Woodward i R. Hoffmann i actualitzades per aquest darrer pel que fa

a complexos metàl·lics (8).

Dos grups es consideren isolobars quan tenen propietats de simetria semblants, energia aproximada i forma similar, així com el mateix nombre d'orbitals frontera i, a més a més, el nombre d'electrons que contenen també és similar.

L'estudi dels orbitals frontera d'alguns fragments metàl·lics ha permès d'establir relacions entre el comportament d'aquests fragments i el d'alguns grups orgànics. Partint d'aquestes relacions, es poden dissenyar síntesis de complexos polinuclears de manera similar a com es programen les síntesis de compostos orgànics. Algunes d'aquestes relacions isolobars són estudiades per Stone (52).

Altres relacions entre el comportament de compostos orgànics i el de complexos metàl·lics ja havien estat suggerides pel mateix Stone (53). L'analogia entre els enllaços múltiples entre àtoms de carboni, ja siguin dobles o triples, amb els mateixos enllaços entre nuclis metàl·lics, així com amb els compostos M-carbè i M-carbí, va permetre la preparació de compostos amb diferents nuclis metàl·lics amb les estructures de ciclopropà o de ciclopropè. La comparança realitzada s'indica en el següent esquema:



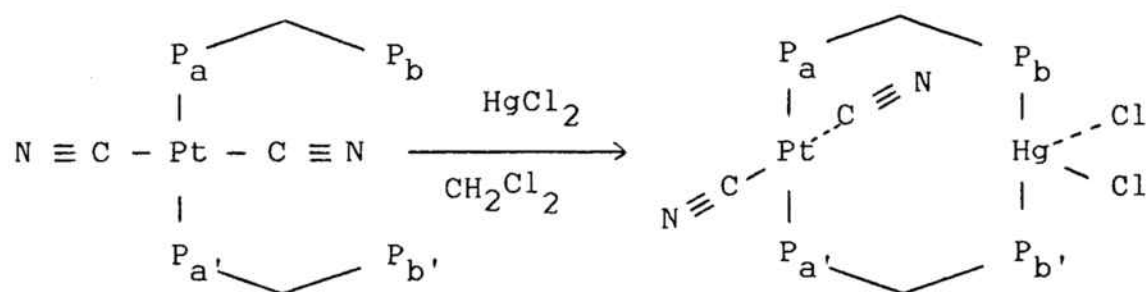
Les relacions isolobars entre diferents grups han servit a vegades per determinar l'estructura d'un compost. Per exemple, en un treball recent realitzat per P. Braunstein i col.laboradors (54) la substitució d'un hidrogen pont del complex tetrametàl·lic  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni-Os}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9]$  per un grup  $[\text{M-PPh}_3]^+$  on M és Au o Cu, permet d'obtenir el cluster pentametàl·lic  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni-Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-MPPh}_3)(\text{CO})_9]$ . La determinació de l'estructura cristal·lina del compost pentanuclear quan M = Au, ha permès de localitzar en el primer compost la posició de l'hidrogen que no havia estat detectada per difracció de raigs X. Malgrat tot, quan el complex conté dos o més grups  $[\text{AuPPh}_3]^+$ , les prediccions del seu comportament són més difícils perquè poden establir-se enllaços Au-Au.

B. L. Shaw i col.laboradors (55) han desenvolupat

una altra estratègia basada en la utilització de la 1,2-difosfinametà (dppm) com a lligand per a obtenir compostos bimetal·lics.

En el decurs dels estudis realitzats per aquests autors, es va observar que la dppm és un bon lligand per estabilitzar compostos homonuclears amb enllaç M-M; però les síntesis realitzades per aquests compostos, normalment no eren adaptables a compostos heteronuclears. La síntesi d'aquests darrers compostos s'ha aconseguit per reacció del  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\eta'\text{-dppm})_2]$  on R = Me, Ph o p-tolil o del  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{CN})_2(\eta'\text{-dppm})_2]$  amb complexos de metalls de transició amb configuració  $d^6$  o  $d^8$  tals com Ir(I), Ir(III), W(0), Ag(I), Au(I), Hg(II) o Cd(II). En molts d'aquests casos, la interacció entre el platí i l'altre metall es produeix a través d'un anell de vuit baules.

Com a exemple, hom pot veure el compost preparat amb platí i mercuri com a nuclis metàl·lics.



Si bé aquests autors preparen un compost dinuclear

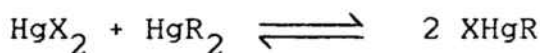
amb platí i plata, no hi ha entre ells un enllaç directe. Fins fa molt poc (56) no s'ha descrit el primer compost heteronuclear que té un enllaç Pt-Ag que no és estabilitzat per grups pont. El compost respon a la fórmula

$[(C_4H_8S)(C_6F_5)_3Pt-AgP(C_6H_5)_3]$  i s'atribueix l'estat d'oxidació +2 al platí i +1 a la plata.

Hi ha, per descomptat, altres mètodes per a obtenir compostos amb enllaç M-M; però la seva generalitat és més limitada, per la qual cosa no els discutim aquí.

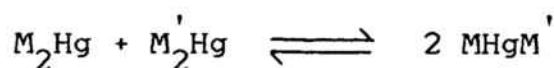
Cal destacar, però, que hi ha alguns mètodes sintètics que són gairebé específics dels compostos de mercuri. Els més importants són l'intercanvi de lligands i la inserció de mercuri a un enllaç M-M. Ambdós mètodes seran discutits a continuació.

La reacció d'intercanvi de lligands entre derivats orgànics de mercuri és coneguda des de fa molt temps. El procés general es planteja com un equilibri:



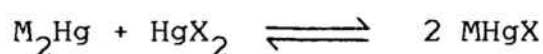
que pot desplaçar-se cap a la dreta o cap a l'esquerra en funció de la naturalesa del grup orgànic.

Quan X i R són fragments metàl·lics la reacció es pot escriure:



L'estudi d'aquest procés per diferents trimetàl·lics simètrics, va portar Bonati i col.laboradors (57) a la conclusió que quan els dos fragments metàl·lics són molt diferents com és el cas de  $M = Co(CO)_3(PBu_3^n)$  i  $M' = CpMo(CO)_3$ , l'equilibri anterior és molt desplaçat cap a l'esquerra i pràcticament no s'observa la formació de compost mixt. En canvi, quan els dos fragments metàl·lics són més iguals com  $M = CpMo(CO)_3$  i  $M' = CpFe(CO)_2$  l'equilibri és desplaçat cap a la dreta i dóna quantitats elevades de mercurià mixt.

Aquests resultats descrits per Bonati estan en contradicció amb els que obtenen M. J. Mays i J. D. Robb (58). Utilitzant la mateixa reacció, s'han preparat compostos mixtos del tipus M-HgX:

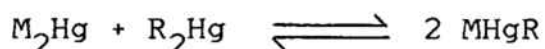


on  $M = |CpMo(CO)_3|$ ,  $|CpW(CO)_3|$  i  $|CpFe(CO)_2|$  i  $X = Cl, Br, I$  o  $SCN$ .

La reacció es produeix gairebé instantàniament a temperatura ambient, malgrat que els dos grups units al mercuri siguin francament diferents. L'equilibri s'assoleix molt més ràpidament que per als derivats organomercúrics.

Els mateixos autors han estat incapaços de preparar compostos asimètrics amb un grup orgànic unit al mercuri,

és a dir, amb la seqüència M-Hg-C. Així, la reacció que teòricament podria plantejar-se com:



on  $M = \left| CpMo(CO)_3 \right|$  i  $\left| CpW(CO)_3 \right|$  i  $R = CH_3$  o  $Ph$ , no ha donat resultats positius ni a temperatura ambient ni a  $100^\circ C$ .

L'estudi de les reaccions de redistribució de lligands s'ha estès als compostos en què el mercuri es troba unit a fragments polinuclears (59).

Els derivats de mercuri també poden obtenir-se per la inserció de mercuri metàl·lic a enllaços M-X o M-M donant compostos di i trimetàl·lics respectivament. Aquesta reacció ha permès, per exemple, la preparació d'un compost amb enllaç Fe-Hg (60). El procés és el següent:



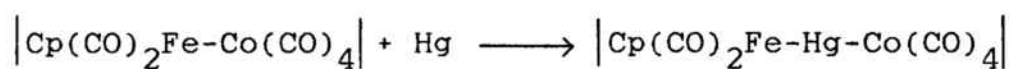
La inserció de mercuri a un enllaç M-M homonuclear porta a la formació d'un trimetàl·lic simètric com és el cas de (61):



Mitjançant aquesta reacció es poden preparar tam-



bé derivats trimetàl·lics asimètrics. Així, per exemple, la inserció de mercuri a un dimetàl·lic heteronuclear amb enllaç Fe-Co dóna el trimetàl·lic amb l'esquelet Fe-Hg-Co (62):



Cal destacar que aquest compost pot obtenir-se també per una reacció d'intercanvi de lligands partint dels derivats trimetàl·lics simètrics (58).

Preparació i caracterització  
de compostos trimetàl·lics  
amb l'esquelet Pt-Hg-Pt

Tal com ja s'ha comentat en el capítol anterior, la preparació de compostos amb enllaç Pt-Hg, va ser descrita inicialment per Nyholm, com una reacció d'addició oxidant i ampliada al camp dels organometàl·lics per Sokolov i col·laboradors.

La reacció general és:

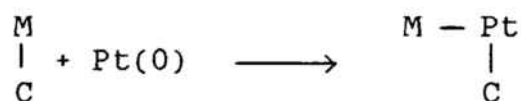


i pot interpretar-se també com una reacció d'inserció del fragment " $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ " a l'enllaç Hg-R.

En resumir els resultats obtinguts fins aquí, caldria destacar que quan el derivat de mercuri no és simètric, la inserció es produeix majoritàriament a l'enllaç Hg-X o Hg-R més afavorit, tenint present que la facilitat per a la reacció en funció del grup unit al mercuri, segueix l'ordre: clor > alquil > fenil ortosubstituït > fenil (12) i (13).

En tots els casos, en resulta una transferència d'un grup X o R del mercuri al platí. Això fa que aquestes reaccions puguin interpretar-se segons el model dissenyat per Stone. Si l'esquema inicialment plantejat per a un

enllaç M-carbè i M-carbí, s'amplia al cas M-R on R és unit al metall per un enllaç  $\sigma$ , es pot escriure:



Només en el primer cas, la transferència del grup orgànic des del metall al platí és completa, ja que hi és unit per un enllaç  $\sigma$ . En els altres dos casos, es pot dir que el grup R és "en ruta" del metall cap al platí. A més a més, cal destacar que no és possible la formació, en la primera equació, d'un compost cíclic amb un grup orgànic unit per un enllaç  $\sigma$  simultàniament als dos metalls.

El fet que la inserció del platí(0) en un derivat  $\text{RHgR}'$  es produeixi en un o altre enllaç  $\text{Hg-C}$ , depèn només de la facilitat de migració del grup orgànic indicada anteriorment.

De l'examen de l'equació inicial:



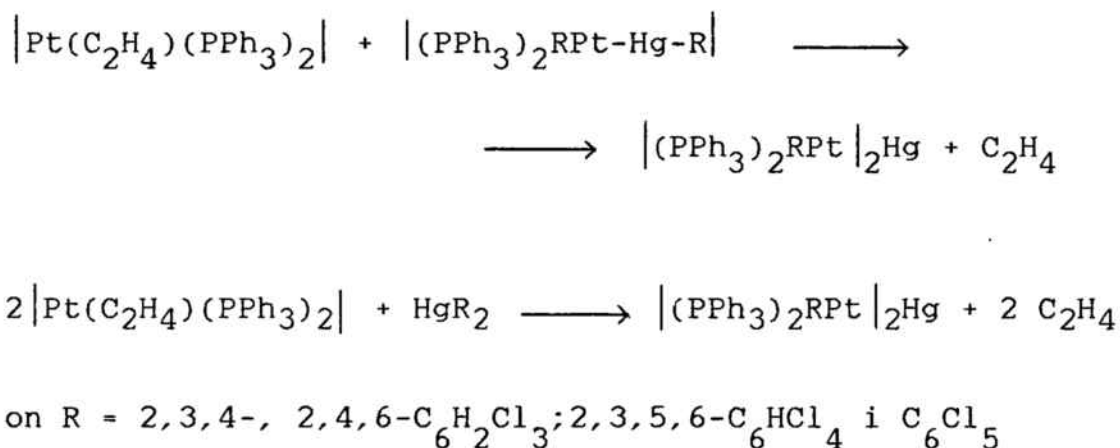
es pot veure que hi ha encara un enllaç Hg-C on es podria introduir un altre fragment "Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>", si és que no ha quedat desactivat per l'entrada d'una primera agrupació "Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>". Això és el que es produeix en el compost |Hg Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>|<sub>2</sub>, on la reacció amb Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, permet només l'entrada d'una unitat "Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>", que desactiva l'altre enllaç Hg-Ge cara a una nova inserció.

Aquest, però, no ha estat el nostre cas, en què l'acció d'un compost de Pt(0) sobre un derivat organomercúric simètric HgR<sub>2</sub>, ha permès la doble inserció i ha donat els compostos trimetàl·lics amb l'esquelet Pt-Hg-Pt.

Per a la preparació d'aquests compostos es pot utilitzar com a producte de partida el Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> o bé el |Pt(H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>|. Ambdós productes subministren al medi el fragment "Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>" i donen resultats satisfactoris en la reacció d'inserció. És preferible, però, la utilització del derivat etilènic pel fet que, d'una banda, és més reactiu, i, de l'altra, el lligand C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> que es desprèn de la reacció, és volàtil i no interfereix en la caracterització del producte final. En canvi, el Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> cedeix fosfina lliure al medi que pot impurificar el producte obtingut.

Els compostos trimetàl·lics amb la seqüència Pt-Hg-Pt poden ser preparats per l'acció de Pt(0) sobre el

compost bimetal·lic amb enllaç Pt-Hg, on encara resta un enllaç Hg-C; o bé, directament, per l'acció de Pt(0) sobre el mercuri simètric de fórmula general HgR<sub>2</sub>. Les reaccions que representen aquests processos són:



Òbviament, la manipulació és més senzilla en el darrer cas pel fet que és un procés en una sola etapa. Això fa que aquest hagi estat el camí seguit per a obtenir els compostos trimetal·lics.

La reacció es fa en toluè, sota corrent de nitrogen tot mantenint la solució a reflux durant dues hores. El reflux afavoreix el despreniment d'etilè, de manera que no queda al medi cap producte que pugui emascarar el compost preparat. El rendiment de la reacció és del 90% aproximadament.

Tots els compostos preparats són sòlids de color

groc-ataronjat, estables a l'aire, tant en sòlid com en solució. Són molt poc solubles en dissolvents orgànics com benzè, toluè o acetona i descomponen per l'acció de dissolvents clorats com el diclorometà. Descomponen lentament per l'acció de la llum solar, i donen mercuri metàl·lic i altres productes de descomposició.

Quan el producte s'obté d'una solució benzènica, el sòlid reté dissolvent a la seva estructura, tal com ho prova la comparança dels resultats de les anàlisis elementals per al producte  $[(PPh_3)_2(2,4,6-C_6H_2Cl_3)Pt]_2Hg$ , separat d'una solució benzènica o d'una solució d'acetona:

	%C	%H
Valors teòrics	50,4	3,2
Solució d'acetona	50,6	3,3
Solució benzènica	55,5	3,8

Aquest resultat ha estat confirmat posteriorment amb la determinació de l'estructura cristal·lina d'aquest compost separat d'una solució benzènica, on es confirma la presència de benzè a la cel·la elemental.

Els resultats de les anàlisis elementals i punt de fusió per a tots els compostos preparats són els que

s'indiquen a continuació:

TAULA-1 Compostos  $|(PPh_3)_2RPt|_2Hg$

R	%C (teòric)	%H (teòric)	Pf (°C)
2,3,4-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	50,9 (50,4)	3,3 (3,2)	196-8 (descompon)
2,4,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	50,6 (50,4)	3,3 (3,2)	214-6 (descompon)
2,3,5,6-C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub>	48,8 (48,7)	3,2 (3,0)	209-11 (descompon)
C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	47,7 (47,1)	2,9 (2,8)	202-3 (descompon)

Aquests productes han estat caracteritzats també, per espectroscòpia IR i RMN de <sup>31</sup>P. S'ha determinat, a més a més, l'estructura cristal·lina del compost trimetàl·lic on R = 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.

### 3.1- ESPECTROSCÒPIA IR

Els espectres IR i molt especialment els Raman, han estat de gran interès, fins als anys 70, per a atribuir la presència d'un enllaç M-M, ja que les bandes que correspo-



nen a aquesta vibració, acostumen a ser fortes. El problema principal que es planteja, però, és que, en molts casos, el compost amb enllaç M-M descompon per l'acció de la radiació i pot portar a una assignació incorrecta de les bandes.

L'estudi per IR dels compostos amb esquelet Pt-Hg-Pt preparats aquí, té per finalitat comprovar la presència dels lligands fosfina i policlorofenil coordinats als nuclis metàl·lics. Els espectres s'han enregistrat en la zona 4000-250  $\text{cm}^{-1}$ , en estat sòlid i en pastilla de KBr.

La coordinació del lligand a un metall pot posar-se de manifest per un canvi en la posició i intensitat de les bandes de vibració del lligand en passar de lliure a coordinat; o bé per la presència de noves bandes com a conseqüència de la vibració M-L.

En els compostos preparats aquí, les bandes que corresponen a les vibracions M-L no són fàcilment detectables i, per tant, l'estudi espectroscòpic es basa fonamentalment a comprovar la coordinació del lligand al metall pel canvi de posició i d'intensitat de les freqüències de vibració pròpies del lligand.

#### Bandes de la trifenilfosfina

L'any 1956, Whiffen (63) va realitzar un estudi dels espectres IR de diferents benzens substituïts  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$

on  $X = F, Cl, Br$  o  $I$ . En aquests espectres, s'observen bandes que corresponen a les vibracions  $\nu(C-C)$ ,  $\nu(C-H)$ , a deformacions del pla i altres que depenen fonamentalment de quin sigui el grup  $X$ . Aquestes últimes són les anomenades vibracions  $X$ -sensibles i les trobem a freqüències més baixes a mesura que l'halogen és més pesat.

Deacon i Green (64) i (65), estudien la posició d'aquestes bandes per  $X = P$  i observen que, quan la trifenil fosfina és coordinada, hi ha un augment de la intensitat de les bandes  $X$ -sensibles i, normalment, un desplaçament cap a freqüències més altes. Això constitueix una prova de la coordinació de la fosfina al metall.

Les bandes que augmenten més d'intensitat respecte a les veïnes, són les situades a 1100, 520-500 i 430-420  $cm^{-1}$  i s'observa una nova banda aproximadament a 700  $cm^{-1}$ . Cal destacar que aquesta darrera banda, en la trifenilfosfina lliure, és emmascarada per una banda molt intensa situada a 690  $cm^{-1}$  i que respon a una vibració fora del pla de l'anell. Quan la trifenilfosfina és coordinada, aquesta banda és perfectament visible.

Un estudi detallat de les bandes de la trifenilfosfina permet d'atribuir-les a diferents vibracions. Primerament, les bandes corresponents a les vibracions d'stretching dels enllaços  $C-H$  i  $C-C$ , representades per  $\nu(C-H)$  i  $\nu(C-C)$ , es troben situades a les zones

3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  i 1600-1300  $\text{cm}^{-1}$  respectivament. Les deformacions dels enllaços C-H fora del pla, representades per  $\beta(\text{C-H})$  i per  $\gamma(\text{C-H})$ , es situen a les zones 1300-1100  $\text{cm}^{-1}$  i 990-740  $\text{cm}^{-1}$ . Cap a 1000  $\text{cm}^{-1}$  s'hi localitza la vibració de l'anell i, finalment, poden assignar-se les bandes X-sensibles descrites anteriorment.

La posició i intensitat de les bandes per als compostos amb esquelet Pt-Hg-Pt preparats en aquest treball, s'indiquen a la Taula-2.

Aquestes bandes coincideixen, a grans trets, amb les dades bibliogràfiques referents als compostos bimetàl·lics  $\left|(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}\right|$  (9). En ambdós casos, el grup trifenilfosfina es troba unit al platí.

TAULA-2

Posició( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensitat	Assignació
3080-3060	feble	$\nu$ (C-H)
1590	feble	$\nu$ (C-C)
1580	feble	$\nu$ (C-C)
1485	molt forta	$\nu$ (C-C)
1440	molt forta	$\nu$ (C-C)
1185	feble	$\beta$ (C-H)
1160	molt feble	$\beta$ (C-H)
1100	molt forta	X-sensible
1075	molt forta	$\beta$ (C-H)
1030	mitjana	$\beta$ (C-H)
1000	feble	anell
850	molt feble	$\gamma$ (C-H)
745	molt forta	$\gamma$ (C-H)
695	molt forta	X-sensible
620	feble	$\delta$ (C-C)
535-515	molt forta	X-sensible
485	molt forta	X-sensible
440-430	feble	X-sensible

### Bandes del policlorofenil

L'estudi vibracional dels diferents grups policlorofenil ha estat realitzat en diverses ocasions. Les assignacions fetes per aquests grups presenten només petites vibracions de posició o intensitat, segons el tipus de compost estudiat (67-69).

En els productes preparats en el present treball, un cop assignades les bandes de la trifenilfosfina, la resta poden atribuir-se al derivat clorat. En alguns casos, però, hi ha bandes del policlorofenil que coincideixen amb les de la trifenilfosfina. Això fa que, en superposar-se, augmenti la intensitat i que si la freqüència de vibració no és exactament la mateixa, surtin com una espatlla d'altres bandes.

La posició i intensitat de les bandes observades per aquests compostos són a la Taula-3.

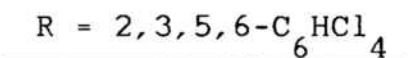
Les bandes senyalades mitjançant \* són solapades amb les de la trifenilfosfina i fa que la seva intensitat en pugui resultar alterada.

TAULA-3

Posició (cm <sup>-1</sup> )	Intensitat
1130	molt forta
1320	forta
1290	feble
1235	feble
1160	feble
845	mitjana *
670	forta
620	feble
535	espatlla



Posició (cm <sup>-1</sup> )	Intensitat
1530	mitjana
1370	feble
1360	feble
1310	mitjana
1250	molt feble
1160	mitjana *
1050	mitjana
840	feble *
650	mitjana



TAULA-3 (Cont.)

Posició (cm <sup>-1</sup> )	Intensitat	
1560	feble	
1520	mitjana	
1380	mitjana	
1350	mitjana	
1250	feble-mitjana	
1160	mitjana	<u>R = 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub></u>
1130	feble-mitjana	
850	mitjana *	
810	forta	
780	forta	

Posició (cm <sup>-1</sup> )	Intensitat	
1420	forta	
1340	mitjana	
1310	molt feble	
1240	feble	
1190	espatlla	<u>R = 2,3,4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub></u>
1160	feble *	
800	mitjana	
750	mitjana *	
535	espatlla	

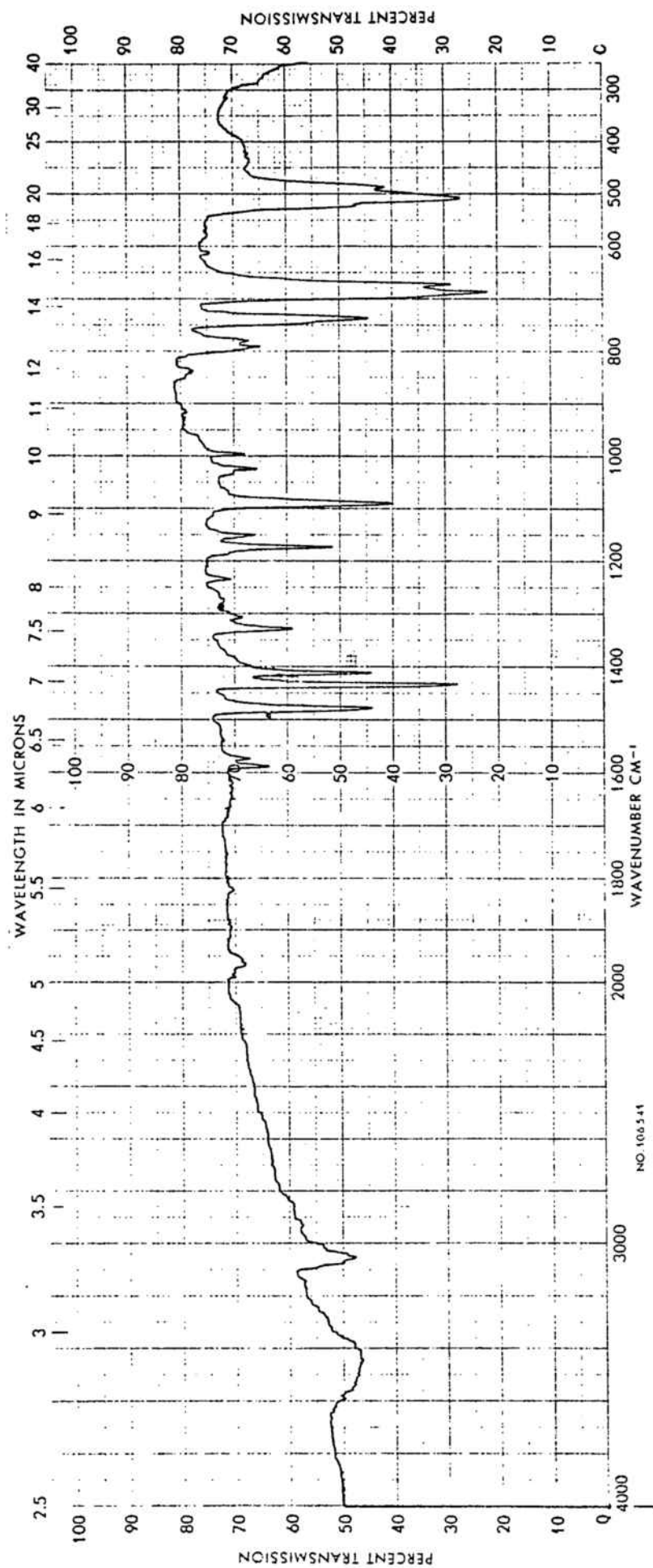


Fig. 1-  $(PPh_3)_2(2,3,4-C_6H_2Cl_3)PtI_2Hg$



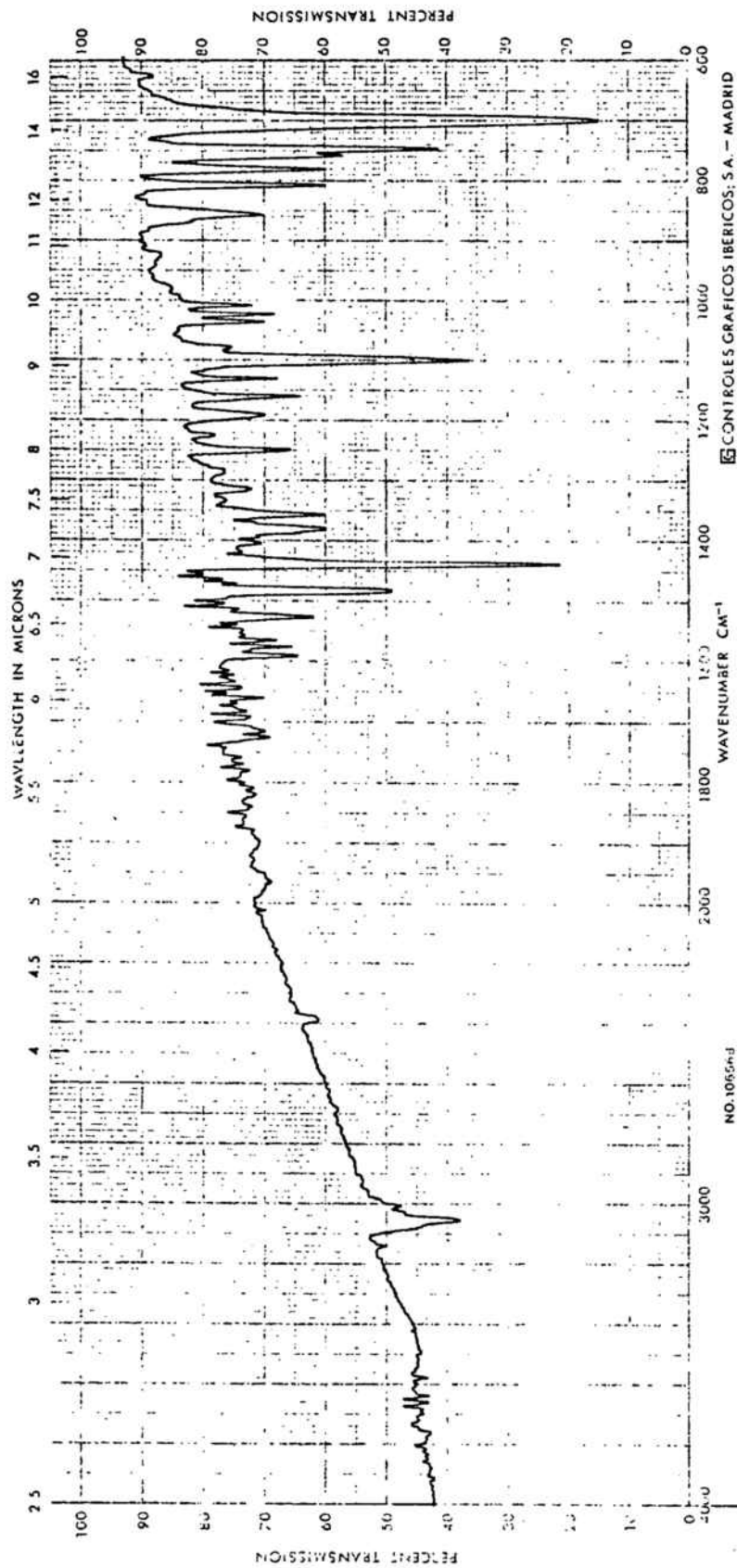


Fig. 2- | (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(2,4,6-Cl<sub>3</sub>)Pt | <sub>2</sub>Hg

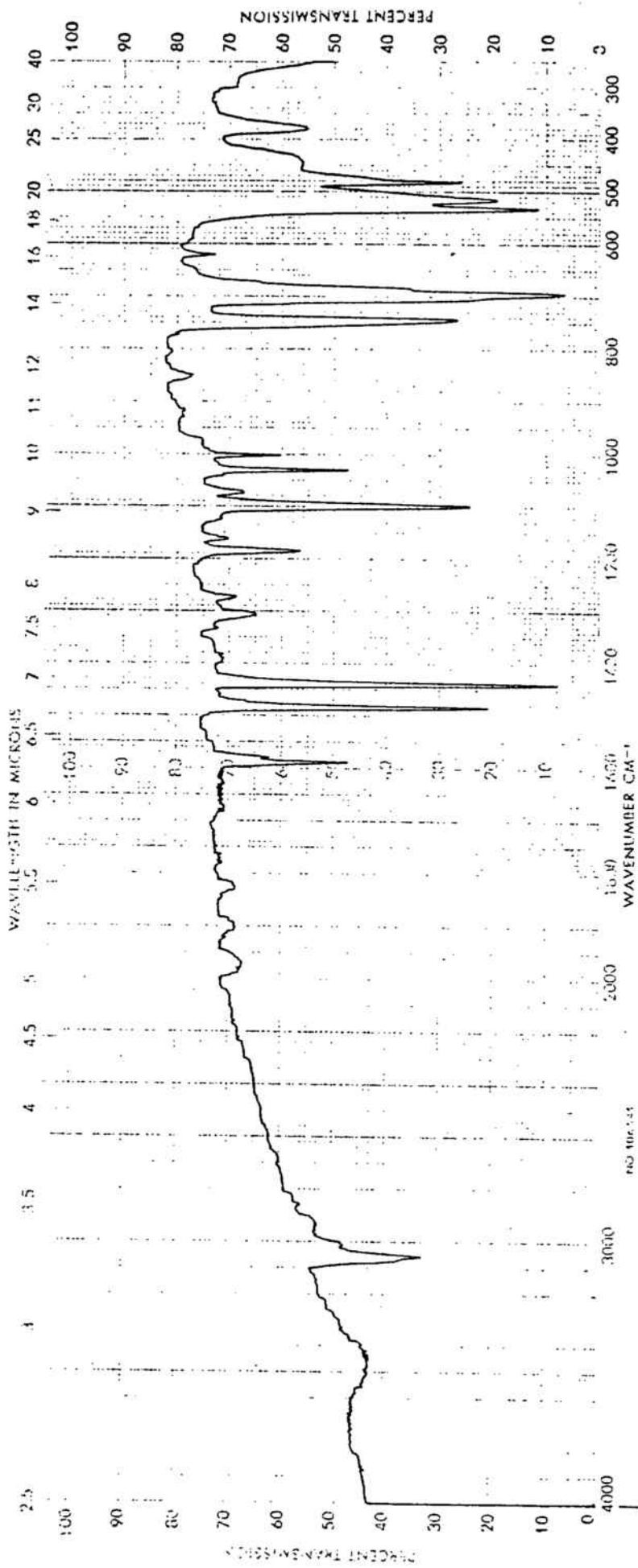


Fig. 3-  $(\text{PPh}_3)_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)\text{Pt}_2\text{Hg}$

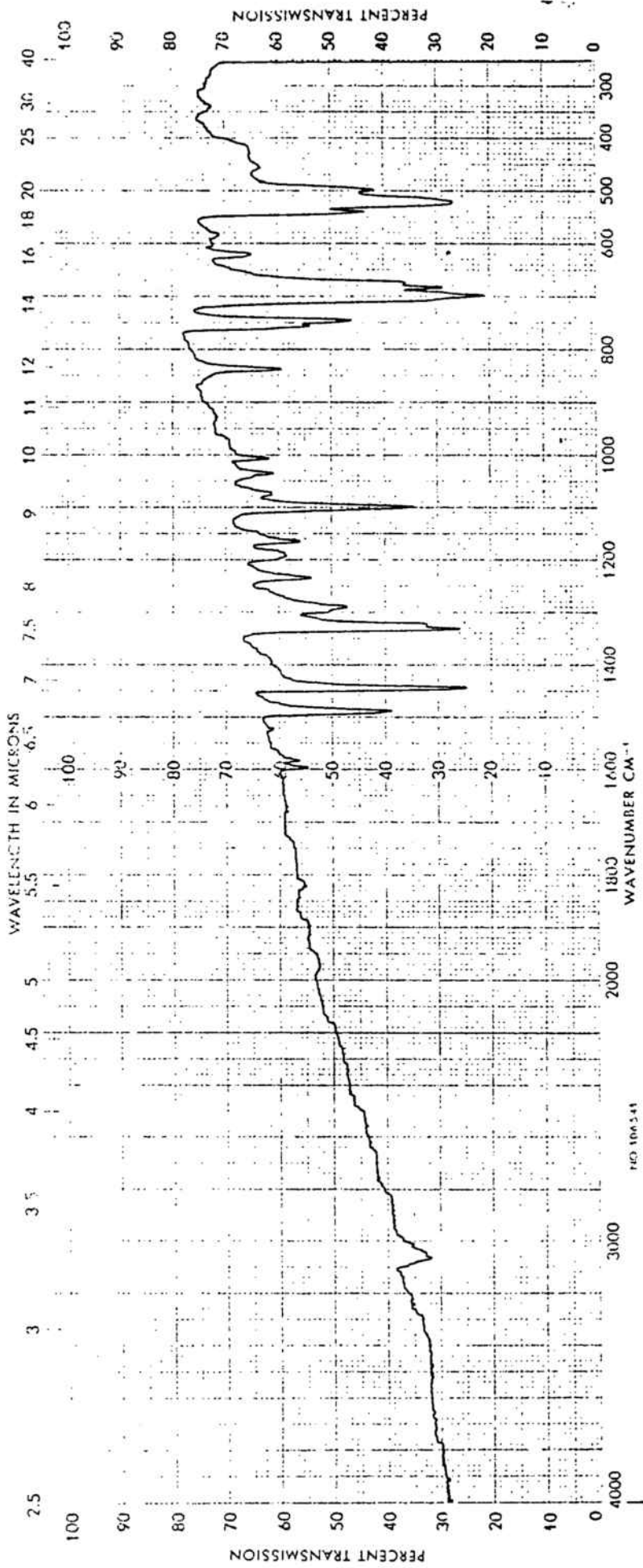


Fig. 4- | (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)Pt|<sub>2</sub>Hg

### 3.2- ESPECTROSCÒPIA RMN DE $^{31}\text{P}$

És una tècnica molt útil per a caracteritzar compostos organometàl·lics amb enllaços metall-metall perquè com se sap una part important de nuclis metàl·lics són magnèticament actius. Per tant, la RMN complementa pràcticament sempre la informació obtinguda mitjançant altres tècniques en especial la difracció de raigs X. El nuclis més utilitzats són  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^{31}\text{P}$ .

A continuació, farem una descripció molt breu de l'ús que es fa d'aquesta tècnica actualment.

Per començar, es pot dir que l'espectroscòpia RMN de  $^1\text{H}$ , té una importància fonamental a l'hora de determinar la presència de lligands hidrur. Normalment, aquests grups no poden ésser detectats per difracció de raigs X i la difracció de neutrons no és encara una tècnica a l'abast de qualsevol grup d'investigació. La RMN permet la identificació d'aquests lligands i subministra a més a més informació sobre el seu entorn.

L'estudi de diversos compostos heteronuclears per RMN indica que el desplaçament químic  $\delta$  per als lligands hidrur, es situa generalment entre -5 i -3,5 ppm, és a dir a camps francament alts. Per a compostos d'estructura semblant aquest desplaçament només canvia en algunes parts per milió.

De la comparança de les dades obtingudes per RMN de  $^1\text{H}$  per un compost desconegut, amb les d'un compost perfectament caracteritzat, en alguns casos podem deduir-ne l'estructura.

Cal tenir present, però, que els compostos poli-nuclears solen ser fluxionals a temperatura ambient i, per tant, cal assegurar-se que la informació obtinguda de la RMN correspon a l'espectre estàtic.

L'espectroscòpia RMN de  $^{13}\text{C}$  és molt utilitzada en compostos heteronuclears amb lligands carbonil. S'ha observat (70) que la ressonància dels carbonils pont, apareix a camps més baixos que pels carbonils terminals del mateix cluster. A més a més, la posició del senyal obtingut per un lligand carbonil depèn de la densitat electrònica present sobre el metall. Això fa que es pugui establir una relació entre les posicions dels lligands CO en compostos amb el mateix metall i, de la comparança, se'n pugui deduir tant el nombre com el tipus de lligands carbonil presents en un compost desconegut.

La RMN de  $^{31}\text{P}$  s'utilitza molt per a caracteritzar compostos que continguin lligands fosforats. En aquest cas, la relació entre el desplaçament químic i l'entorn químic de l'àtom de fòsfor no és tan clara com per al  $^1\text{H}$  i el  $^{13}\text{C}$ . De tota manera, dóna informació estructural especialment per als compostos en que el metall central té isòtops magnèticament actius com és el cas de Pt, Rh, Sn, ... Llavors, la

informació estructural, és deduïda del valor de la constant d'acoblament  $J_{P-M}$  que tal com veurem més endavant, és la que depèn més directament de l'entorn químic de l'àtom de fòsfor.

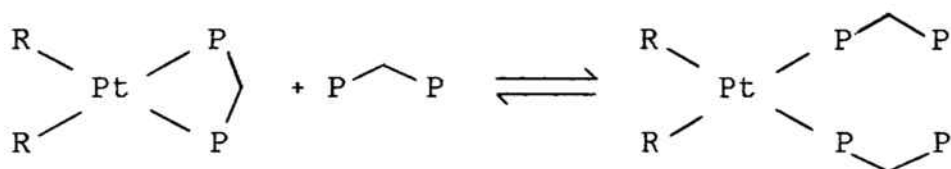
Moltes de les dades recollides per a compostos de metalls de transició que continguin lligands fosfina, han estat resumides per Pregosin i Kunz (71), si bé des de 1979 ençà, el nombre de treballs realitzats en aquest camp ha experimentat un creixement enorme i el resum anterior és utilitzat sovint com a punt de partida d'un estudi de RMN.

La RMN de  $^{31}\text{P}$  ha estat decisiva a l'hora de determinar l'estructura i comportament dinàmic en solució de compostos polinuclears amb lligands fosfina. Així, l'estudi de la RMN de  $^{31}\text{P}$  per al compost  $|(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{HgGePh}_3)(\text{GePh}_3)|$ , realitzat per Grishin i col.laboradors (72), indica que a baixes temperatures ( $-40^\circ\text{C}$ ) el compost és cis. En canvi, en augmentar la temperatura hi ha un ràpid intercanvi de les fosfines, de manera que a l'espectre a  $60^\circ\text{C}$  hi ha un únic senyal. Les constants d'acoblament  $^1J_{\text{Pt-P}}$  i  $^2J_{\text{Hg-P}}$  són les mitjanes de les dues constants inicials.

La tècnica de RMN no és aplicable només als nuclis de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  o  $^{31}\text{P}$  citats fins aquí, sinó que s'han realitzat també espectres de RMN amb altres nuclis com és ara  $^{195}\text{Pt}$  i  $^{199}\text{Hg}$ . D'aquesta manera, la determinació de l'estructura del compost tetrametàl·lic anterior, que conté l'esquelet

Ge-Pt-Hg-Ge, s'ha fet en base als espectres de RMN de  $^{31}\text{P}$ ,  $^{195}\text{Pt}$  i  $^{199}\text{Hg}$ .

L'enregistrament d'espectres RMN ha estat utilitzat sovint per a seguir processos d'isomerització o fins i tot per a mesurar constants d'equilibri. Aquest és el cas del procés:



on  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$  representa la difenilfosfinometà (dppm) i  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CMe}_3$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{P-tolil}$ ,  $1\text{-naftil}$ ,  $o\text{-tolil}$  i  $\text{C}_6\text{F}_5$ , que ha estat seguit per RMN i ha permès de mesurar les diferents constants d'equilibri (55-e). El coneixement d'aquestes constants ha estat fonamental per a desplaçar l'equilibri i afavorir la formació de compostos amb enllaç  $\text{M-M}'$  estabilitzats per dppm.

Els compostos preparats en el decurs d'aquest treball han estat caracteritzats per espectroscòpia RMN de  $^{31}\text{P}$  i en alguns casos la informació s'ha completat amb la RMN de  $^1\text{H}$ . És per això que ens centrarem especialment en l'aplicació d'aquesta tècnica al nucli de fòsfor.

Els paràmetres que es poden extreure d'un espectre de RMN i que subministren més informació sobre el compost són

el desplaçament químic  $\delta$ , i sobretot la constant d'acoblament  $J_{M-P}$ , en el cas que el fòsfor es trobi unit a un metall magnèticament actiu com en els compostos que analitzarem aquí.

Cal destacar que els desplaçaments químic que s'observen per a la RMN de  $^{31}\text{P}$ , es troben en un marge molt ampli de valors, si ho comparem amb els que s'obtenen per a altres nuclis, especialment per al  $^1\text{H}$ . Això permet de distingir amb certa facilitat, molècules que siguin molt similars. Malgrat tot, els desplaçaments químic depenen de molts factors, com és ara la temperatura, el dissolvent utilitzat, els efectes del camp elèctric, les contribucions paramagnètica i diamagnètica del mateix nucli de fòsfor, etc.

Si bé tots aquests factors són importants no es coneix ben bé quina és la contribució de cada un d'ells al valor del desplaçament químic. Després d'estudiar gran quantitat de compostos, van Wazer i col.laboradors (73) van establir que l'angle C-P-C de la fosfina és un factor clau en el desplaçament químic.

De tota manera, la posició del senyal corresponent al fòsfor pot resultar molt alterada per altres factors com la naturalesa del metall mateix i de la resta dels lligands presents a la molècula. Per exemple, en comparar l'espectre



del  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{PR}_3)_2]$  amb el  $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ , s'observa que el desplaçament químic del primer compost és situat a camps més alts que el del compost cis; mentre que quan es comparen els mateixos espectres pel cas en què M és Pt, la posició dels senyals s'inverteix.

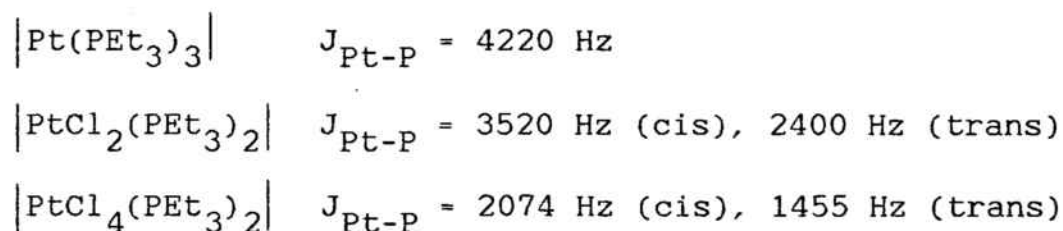
Així doncs, el desplaçament químic d'un àtom de fòsfor en un complex depèn de quin sigui el lligand fosfina al qual pertany, de quins siguin els altres lligands presents a la molècula, així com de la seva posició relativa i finalment, de la naturalesa del metall al qual es troba unit.

Tots aquests factors intervenen també en l'obtenció d'un determinat valor de constant d'acoblament  $J_{\text{M-P}}$  si M és magnèticament actiu. En intentar buscar relacions entre el seu valor i l'entorn químic, s'ha observat que depèn fonamentalment de l'estat d'oxidació del metall al qual és unit, de quin és el lligand situat en posició trans respecte a l'àtom de fòsfor considerat i del tipus de lligand al qual pertany aquest fòsfor. Si el lligand fosforat és polidentat, actuant com a quelat o no, el valor de J depèn també de la llargada de la cadena.

Pel què fa a la influència de l'estat d'oxidació del metall central, les dades de què es disposa, indiquen que el valor de la constant d'acoblament, augmenta en disminuir l'estat d'oxidació del metall. Aquest fet s'interpreta, encara que no d'una manera molt estricta, per un

augment del caràcter s de l'enllaç M-P a mesura que augmenta la densitat electrònica localitzada sobre el metall.

Així per exemple (71):



El valor de la constant d'acoblament s'ha relacionat també amb la llargada de l'enllaç Pt-P. S'observa que, quan l'estat d'oxidació disminueix, el valor de J augmenta i la distància Pt-P és cada vegada més petita. Diversos valors trobats a la bibliografia (74) i (75) confirmen aquests resultats tant per al cas de trialquilfosfines com per a fosfines aríliques.

Hi ha casos, però, en què el valor de J no està d'acord amb les relacions indicades fins aquí. Per exemple, el complex  $\left| \text{Pt}(\text{PEt}_3)_4 \right|$  que té geometria tetraèdrica té  $J_{\text{Pt-P}} = 3740 \text{ Hz}$ , mentre que el complex  $\left| \text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \right|^{2+}$  és plano-quadrat i té una  $J_{\text{Pt-P}} = 2342 \text{ Hz}$  (76). El primer compost té el metall central en estat d'oxidació zero; mentre que en el segon compost aquest estat d'oxidació és 2+ cosa que fa pensar que les relacions observades fins aquí són correctes. En canvi, ambdós compostos tenen un 25% de caràcter s en l'enllaç Pt-P. Això sembla indicar que el

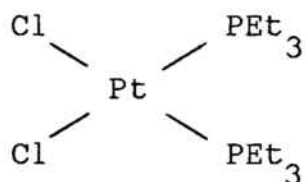
percentatge de caràcter s de l'enllaç no és l'única causa de les variacions del valor de la constant d'acoblament.

La naturalesa i la posició relativa de la resta de lligands presents a la molècula, afecta també el valor de J. Els valors obtinguts per a compostos de fórmula general  $[(PPh_3)_2LPt-Hg(C_6Cl_5)]ClO_4$  on L = py,  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ -picolina, 2,4-lutidina i  $\gamma$ -colidina, indiquen que la constant d'acoblament augmenta en augmentar la basicitat de l'amina (77), ja que això contribueix a augmentar la densitat electrònica sobre el metall.

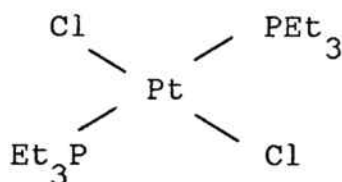
És especialment important, però, conèixer la naturalesa del lligand situat en posició trans respecte al fòsfor estudiat. La capacitat que un determinat lligand L té per a afectar alguns paràmetres físics (llargada d'enllaç, freqüència de vibració, etc) de l'enllaç metall-lligand situat en posició trans en un complex plano-quadrat, és el que es coneix amb el nom d'influència trans. Aquest efecte és especialment destacable en complexos de platí. Si el lligand situat en posició trans respecte a L és un grup fosforat, com més elevada és la influència trans de L, més afectarà la densitat electrònica sobre l'enllaç Pt-P i això es traduirà en una disminució de la constant d'acoblament  $J_{Pt-P}$  i un augment de la distància d'enllaç.

Per exemple, en el compost citat abans,  $[PtCl_2(PEt_3)_2]$ , si comparem els isòmers cis i trans,

veiem que per al primer  $J_{\text{Pt-P}} = 3520 \text{ Hz}$ ; mentre que per al segon  $J_{\text{Pt-P}} = 2400 \text{ Hz}$ . Els complexos són:

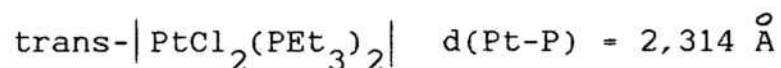
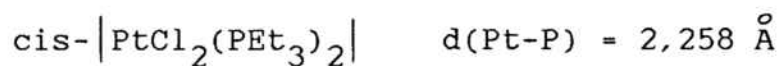


cis



trans

Els àtoms de fòsfor del primer isòmer estan situats en trans al clor; mentre que en l'isòmer trans un fòsfor té una fosfina en trans. Segons la gradació observada (78) la fosfina té una influència trans més acusada que no el clor i, per tant, en l'isòmer trans, l'enllaç Pt-P és més feble i la constant d'acoblament observada és menor que en l'isòmer cis. Això es tradueix també en un canvi de valor de les distàncies d'enllaç Pt-P. Les dades citades a la bibliografia (79) confirmen aquestes previsions:



Finalment, el darrer efecte que cal considerar és el tipus de lligand fosforat que s'estudia. D'un costat la

naturalesa del lligand té relació directa amb la facilitat d'acumular densitat electrònica sobre l'enllaç Pt-P. Aquesta facilitat va lligada al caràcter s del parell d'electrons lliure de la fosfina que són els que participen a l'enllaç. D'altre costat quan el lligand fosforat és polidentat i actua com a quelat, s'observa un augment de la constant d'acoblament quan la cadena conté quatre àtoms. Això es justifica per l'elevada estabilitat dels anells de cinc baules, que s'obtenen al quelar-se el lligand.

De la consideració de tots els factors citats fins aquí que afecten els valors tant del desplaçament químic ( $\delta$ ) com de les constants d'acoblament (J) per a un determinat compost, s'intenta de deduir-ne i/o justificar-ne l'estructura.

Durant la preparació dels compostos que són objecte d'estudi aquí, s'ha treballat només amb la trifenilfosfina com a lligand fosforat. No s'escau, doncs, realitzar estudis comparatius que considerin la naturalesa pròpia del lligand.

Els centres metàl·lics presents en aquests compostos són Pt i Hg. Ambdós tenen nuclis magnèticament actius (amb més o menys percentatge); i, per tant, caldrà deduir i discutir els valors de les constants d'acoblament  $J_{Pt-P}$  i  $J_{Hg-P}$ . Partint de la informació publicada a la bibliografia i que ja s'ha discutit en els antecedents bibliogràfics,

la formació dels compostos que s'han preparat aquí, s'interpreta com una doble inserció del fragment "Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>" al derivat organomercúric HgR<sub>2</sub>. Això vol dir que cal esperar que el composts trimetàl·lic preparat tingui una cadena amb la seqüència Pt-Hg-Pt. D'aquesta manera, s'hauran de mesurar les constants d'acoblament  $^1J_{\text{Pt-P}}$  i  $^2J_{\text{Hg-P}}$ . Finalment, de l'espectre RMN se n'ha de poder deduir la configuració cis o trans de les fosfines en el compost. La naturalesa del grup R s'ha de traduir en un canvi en els valors de J, especialment si aquest grup es troba en posició trans respecte a un grup PPh<sub>3</sub>, cosa que succeirà si el compost té configuració cis.

El platí té un isòtop magnèticament actiu  $^{195}\text{Pt}$ , amb una abundància del 33,7% i amb spin nuclear  $I = \frac{1}{2}$ . L'isòtop magnèticament actiu del mercuri, el  $^{199}\text{Hg}$ , té una abundància del 16,8% i un spin nuclear  $I = \frac{1}{2}$ . És previsible, doncs, que puguin observar-se les constants d'acoblament  $^1J_{\text{Pt-P}}$  i  $^2J_{\text{Hg-P}}$ , encara que aquesta darrera sigui molt més feble perquè l'abundància de nucli actiu és menor i d'una magnitud també més petita car es troba a dos enllaços del fòsfor estudiat.

En la cadena trimetàl·lica Pt-Hg-Pt, podem esperar diversos isotopòmers que contribuïran a l'espectre general en funció del percentatge de nucli actiu que continguin. Si marquem amb un asterisc (\*) el nucli magnèticament actiu,

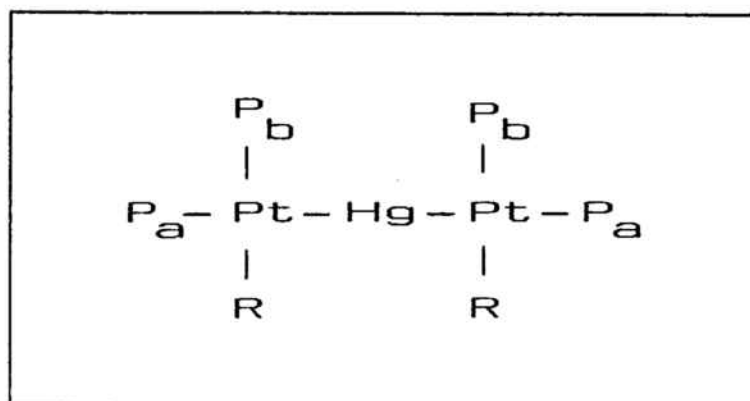
el percentatge dels diferents isotopòmers és:

Pt-Hg-Pt	36,57%	(forma A)
Pt*-Hg-Pt	} 37,18%	(forma B)
Pt-Hg-Pt*		
Pt*-Hg-Pt*	9,45%	(forma C)
Pt*-Hg*-Pt	} 7,51%	(forma D)
Pt-Hg*-Pt*		
Pt-Hg*-Pt	7,38%	(forma E)
Pt*-Hg*-Pt*	1,91%	(forma F)

La superposició dels espectres de cada forma, ha de donar l'espectre resultant del compost. L'estudi detallat de l'espectre RMN, el farem per al compost en què R és  $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ .

Una primera observació dels espectres obtinguts per a aquest compost indica que hi ha dos senyals perfectament diferenciats en el seu valor de desplaçament químic. Això vol dir que els dos àtoms de fòsfor no són equivalents i que, per tant, cal pensar en una configuració cis, tal com es pot veure a la Fig. 6.

L'estructura del compost serà doncs:



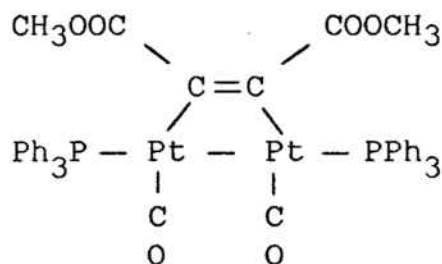
L'analogia entre aquests compostos i els dinuclears de fórmula general  $|(PPh_3)_2RPt-HgR|$  que també tenen configuració cis, fa pensar que el senyal situat a camps més baixos és el que correspon al fòsfor designat per  $P_a$ , per tant,  $\delta_a > \delta_b$ . La comprovació d'aquesta assignació es podrà fer quan es coneguin les dades de  ${}^2J_{Hg-P}$ , ja que segons consta a la bibliografia (80), el valor d'aquesta constant quan el fòsfor és en trans al mercuri és molt més gran (unes deu vegades més) que la mateixa constant pel fòsfor en cis. Una primera visió de l'espectre no permet en aquests moments de determinar amb exactitud aquests valors, fins que s'hagin pogut atribuir tots els senyals observats.

L'isotopòmer indicat a la forma A correspon a un sistema d'spin AA'MM'. L'espectre d'aquesta forma consta de dos senyals intensos situats a  $\delta_a = 44,2$  ppm i  $\delta_b = 25,8$  ppm. L'única constant d'acoblament que podria ser mesurable aquí és  $J_{P-P'}$ , ja que aquests són els dos únics nuclis magnèticament actius presents a la molècula. Aquesta constant,



però, és molt petita (0-3 Hz), potser pel fet que passa per un nucli de platí que no és actiu i és pràcticament inapreciable. Les dues formes que constitueixen l'isotòpomer B tenen un sol àtom de platí magnèticament actiu. La conseqüència immediata és que els dos àtoms de fòsfor anomenats  $P_a$  ara ja no són magnèticament equivalents i cal distingir-los per la notació AA'. El mateix passa amb els fòsfors  $P_b$ , els quals, com que són força diferents magnèticament als anteriors, cal indicar-los com a MM'. Finalment, el nucli de platí actiu, molt diferent dels anteriors, es representa per X. Així, el sistema d'spin és AA'MM'X i dóna un espectre de segon ordre que no és interpretable a partir de l'observació directa.

L'anàlisi d'aquest espectre no pot ser gaire diferent de la realitzada pel compost  $|\text{Pt}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{OOC}=\text{CCOCH}_3)|$  descrit a la bibliografia per Y. Saito i col.laboradors (81). L'estructura del compost és la següent:

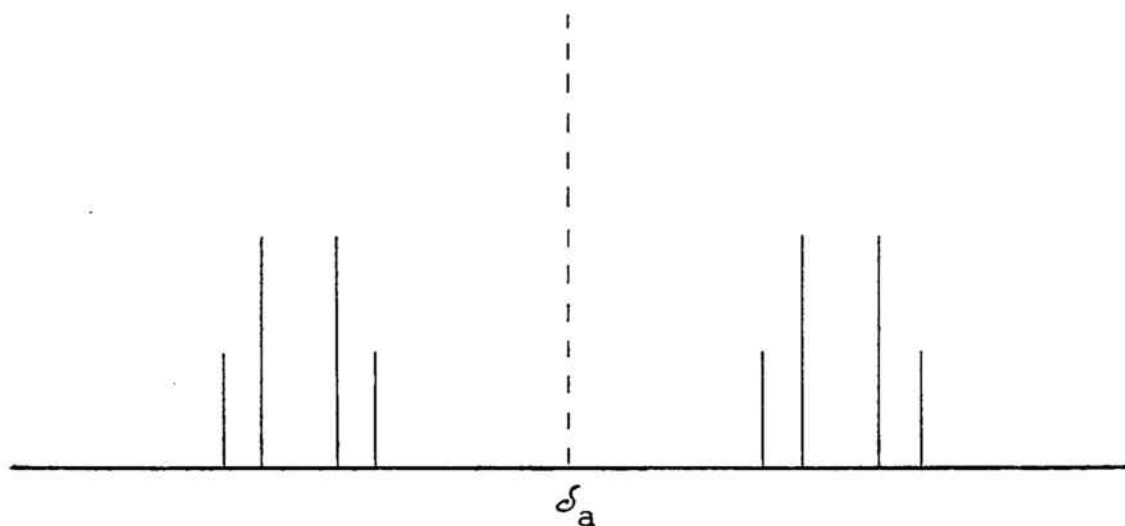


L'espectre RMN de  $^{31}\text{P}$  per a aquest compost és la superposició dels espectres que corresponen als tres isotopòmers:

Pt-Pt	43,96%
Pt*-Pt	} 44,68%
Pt-Pt*	
Pt*-Pt*	11,36%

El primer isotopòmer dóna un únic senyal a s'espectre ja que els dos àtoms de fòsfor són equivalents per simetria i, a més a més, ho són magnèticament.

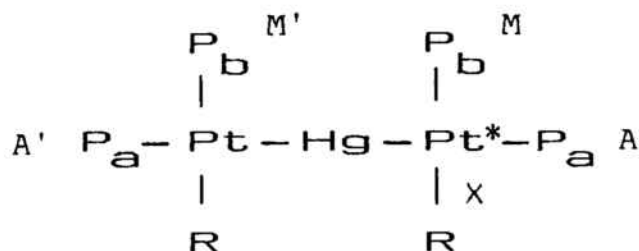
El subespectre atribuïble a l'isotopòmer en què hi ha un sol àtom de platí actiu i que correspon a un sistema d'spin AA'X, consta d'un conjunt de dos quadruplets centrats respecte a la posició de  $\delta_a$ , tal com s'indica a la figura.



Aquest espectre ha estat reproduït mitjançant la simulació espectral amb les dades següents:  $\delta = 19,5$  ppm,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2409$  Hz,  $^1J_{\text{Pt-Pt}} = 786$  Hz,  $^2J_{\text{Pt-P}} = 783$  Hz i  $^3J_{\text{P-P}} = 163$  Hz.

La cadena  $\text{Ph}_3\text{P-Pt-Pt-PPh}_3$  és similar a la seqüència  $\text{Ph}_3\text{P-Pt-Hg-Pt-PPh}_3$  dels productes descrits aquí. Per això cal esperar que els compostos trimetàl·lics tinguin un espectre anàleg per a l'isotòpomer B, que té un sol nucli de platí actiu. La presència del mercuri no és previsible que aportï alteracions, ja que en aquest isotòpomer no és magnèticament actiu.

Això ens permet explicar, doncs, els senyals que cal esperar per la part AA' del sistema d'spin AA'MM'X. Per als dos fòsfors  $\text{P}_b$  que constitueixen la part MM' d'aquest sistema, cal esperar-ne tres senyals:

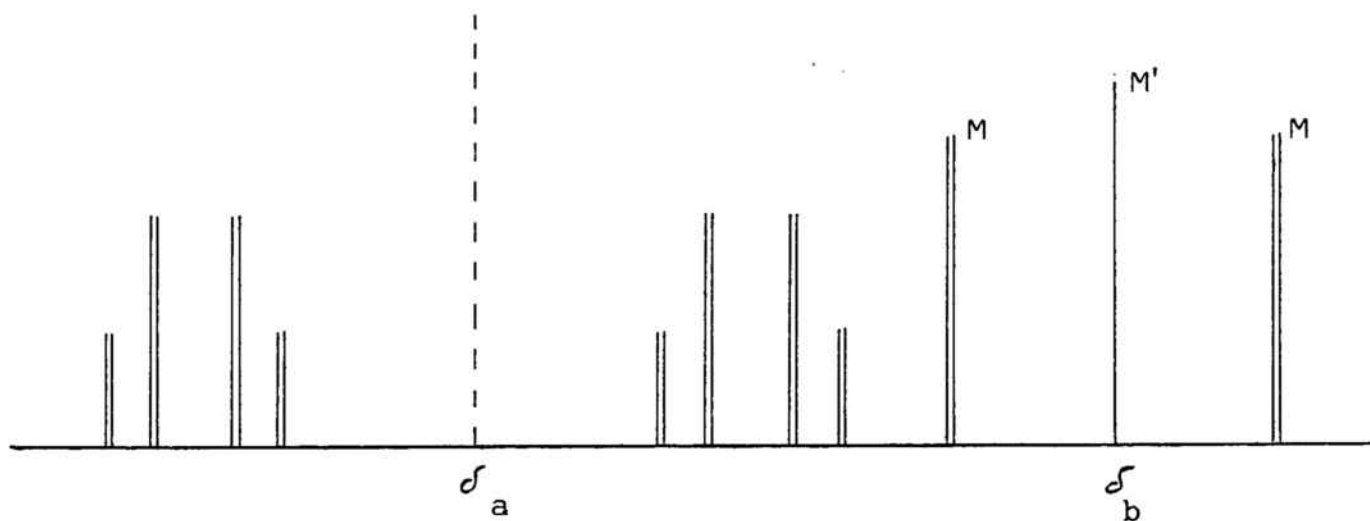


El fòsfor unit a l'àtom de platí que no és actiu (M') dóna un senyal situat a la mateixa posició que l'isoto-

pòmer A ( $\delta_b$ ). En canvi, el fòsfor unit al platí actiu (M) s'acobla amb el metall i el senyal inicial es desdobra en dos, en funció del valor de la constant  $J_{Pt-P_b}$ . Aquest valor és mesurable directament de l'espectre i el seu valor oscil·la de 2688 a 2980 Hz en funció del grup R.

La constant d'acoblament  ${}^2J_{P_{A'}-P_{M'}}$ , no és observable perquè, igual que a l'isotopòmer A, és molt petita. En canvi, l'acoblament entre M i A és més gran potser pel fet que es produeix a través d'un àtom de platí que és magnèticament actiu. El valor d'aquesta constant  ${}^2J_{P_M-P_A}$  és de 8 Hz aproximadament i és la responsable que tots els senyals constituents del sistema AA' i els dos senyals corresponents a M surtin en forma de doblet. Perquè el fòsfor M' s'acobli amb A a través d'un nucli actiu, cal sobrepassar quatre enllaços, cosa que fa que aquest acoblament no sigui apreciable pel senyal corresponent a M'.

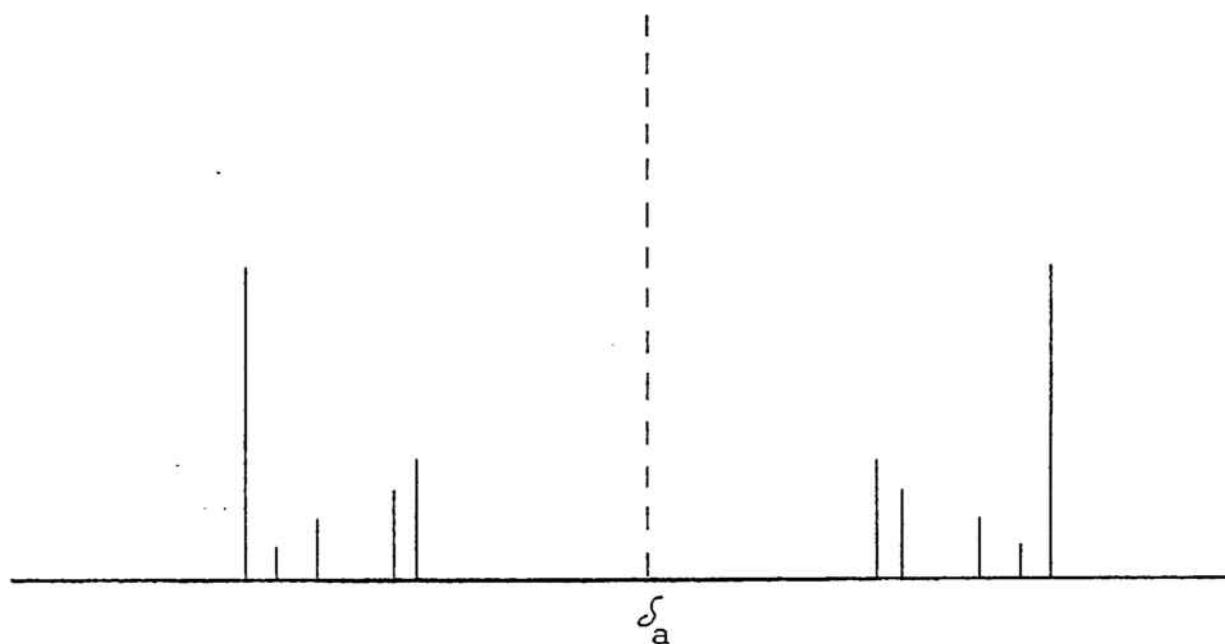
Així, l'espectre que cal esperar per a l'isotopòmer B del compost trimetàl·lic és el següent:



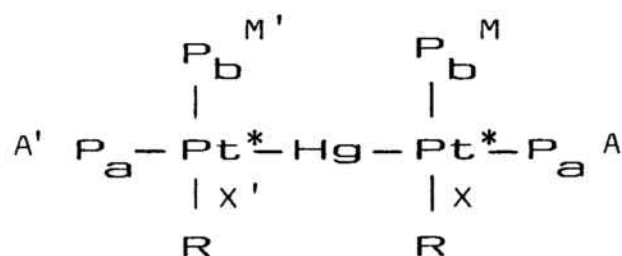
Cal destacar que la intensitat del senyal corresponent al fòsfor M' no és mesurable perquè coincideix amb el senyal que a l'espectre dona l'isotòpomer A. Aquesta és, però, la causa per la qual la intensitat del senyal a  $\delta_b$  de l'espectre global sigui superior a la del senyal situat a  $\delta_a$ . Això confirma que l'atribució dels fòsfors del tipus P<sub>b</sub> al senyal que surt a camps més alts, és correcte.

La intensitat de tots aquests senyals indicats és inferior a la que s'observa per a l'isotòpomer A, tot i que l'abundància de l'isotòpomer B és superior. Aquesta disminució d'intensitats és conseqüència dels diversos acoblaments que es produeixen entre nuclis magnèticament actius que produeixen desdoblaments successius.

L'isotòpomer corresponent a la forma C, té dos nuclis de platí magnèticament actius. Per això, és comparable al sistema Ph<sub>3</sub>P-Pt\*-Pt\*-PPh<sub>3</sub> descrit per Saito i col·laboradors (81). Aquesta forma, que té una abundància del 11,36% és un sistema d'spin AA'XX', perquè hi ha dos àtoms de fòsfor no equivalents i dos àtoms de platí que tampoc en són, però que són molt diferents als nuclis anteriors. L'espectre corresponent a aquest sistema d'spin és també de segon ordre i segons aquests autors és format per un conjunt de deu senyals d'acord amb l'esquema següent:



Si, com abans, fem la comparança amb l'isotopòmer C dels compostos trimetàl·lics, cal esperar que aquests senyals s'obtinguin per als fòsfors  $P_a$  que magnèticament són un sistema AA'. L'esquema de les assignacions per al compost trimetàl·lic és:



Per als fòsfors de tipus  $P_b$ , cal esperar un doblet centrat a  $\delta_b$ , ja que ara tots dos àtoms són units a platí magnèticament actiu. Per això es desdoblen amb una constant d'acoblament que correspon a  ${}^1J_{P_b-Pt}$ .

El sistema d'spin és ara AA'MM'XX' i això vol dir que, un cop assignats els senyals a les parts AA' i MM', s'ha de poder deduir el valor de la constant d'acoblament  ${}^2J_{Pt-Pt}$ . Dissortadament, però, la baixa solubilitat d'aquests productes, així com la petita abundància d'aquest isotopòmer, fa que en enregistrar l'espectre, d'aquests deu senyals corresponents al bloc AA', només siguin observables els dos senyals més extrems, que són també els més intensos.

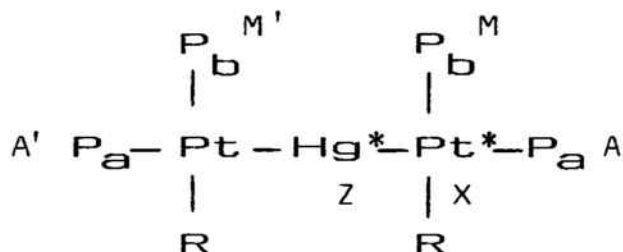
Aquest fet porta també ambigüitat a l'hora de fer la simulació de l'espectre. En introduir diferents valors de constant d'acoblament, els espectres que es dibuixen mantenen els senyals més intensos en posicions quasi fixes. En canvi, els altres vuit senyals canvien de posició; però, en ser tan poc intenses, no se'n pot avaluar correctament la disposició.

En aquest isotopòmer, totes les constants d'acoblament P-P passen per nuclis de platí magnèticament actius i, per tant, totes són observables. Això fa que tot l'espectre previst s'obtingui en forma de doblets.

La baixa abundància d'aquest isotopòmer, juntament

amb els successius desdoblaments dels diferents senyals com a conseqüència dels acoblaments, fa que les intensitats siguin molt baixes, especialment per la part AA'. Tal com ja s'ha indicat, només s'observen els senyals més externs i encara són molt febles. Els senyals corresponents a la part MM' són més intensos perquè no són tan desdoblats i es sumen als d'altres isotòpomers.

L'isotòpomer indicat com a forma D conté un platí i el mercuri com a nuclis magnèticament actius. La disposició de la molècula és:



Hi ha quatre tipus de nuclis diferents i dos d'ells es troben encara en dues formes magnèticament no equivalents. El sistema d'spin s'hauria de representar com AA'MM'XZ, i és de complexitat molt elevada. Atès que l'abundància d'aquesta forma és baixa (7,51%), amb els desdoblaments que cal esperar com a conseqüència dels successius acoblaments, és previsible que en resultin senyals d'una intensitat tan



petita que no siguin apreciables a l'espectre.

La forma que hem anomenat E només conté un àtom de mercuri magnèticament actiu. Com que la molècula és simètrica i el mercuri es troba al mig, els dos fòsfors de tipus  $P_a$  són magnèticament equivalents. També ho són els dos fòsfors  $P_b$ , però no ho són  $P_a$  i  $P_b$  entre ells. El sistema d'spin és AA'MM'Z i ha de respondre a un doblet centrat a  $\delta_a$  que permeti mesurar  ${}^2J_{\text{Hg-P}_a}$  i un altre doblet centrat a  $\delta_b$  d'on calcularem  ${}^2J_{\text{Hg-P}_b}$ . La constant d'acoblament  ${}^2J_{\text{P-P}}$  continua essent molt petita perquè els dos àtoms de platí són iguals i no són magnèticament actius. Això fa que els valors de les constants  ${}^2J_{\text{Hg-P}_a}$  i  ${}^2J_{\text{Hg-P}_b}$ , ja puguin mesurar-se directament de l'espectre global perquè no són alterades per altres acoblaments.

Els valors mesurats per a aquestes constants oscil·len entre 200 i 218 Hz per a  ${}^2J_{\text{Hg-P}_b}$  i entre 1870 i 1905 Hz per a  ${}^2J_{\text{Hg-P}_a}$  per als diferents compostos estudiats. El fet que  ${}^2J_{\text{Hg-P}_a}$  sigui molt més gran (gairebé deu vegades més) que  ${}^2J_{\text{Hg-P}_b}$ , confirma el fet que els fòsfors de tipus  $P_a$  són els que es troben en trans respecte al mercuri i que, per tant, els correspon un desplaçament químic més elevat.

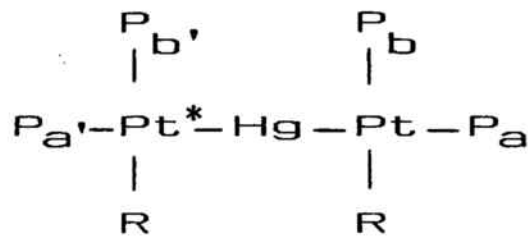
Els senyals corresponents a aquest isotopòmer no

són massa intensos, ja que l'abundància d'aquesta forma és només del 7,38%.

Finalment, caldria estudiar l'isotopòmer corresponent a la forma F, que conté els tres nuclis metàl·lics magnèticament actius. En aquesta forma, són possible diversos acoblaments i si hi afegim el fet que només participa en un 1,91% del total, és lògic pensar que els seus senyals no seran detectables a l'espectre.

Després de l'estudi de totes les formes que contribueixen a l'espectre final, veiem que som capaços de preveure quins són els senyals que han de sortir. Podem intuir també la seva posició i la seva intensitat relatives. Malgrat tot, fins aquí, només hem pogut deduir directament de l'espectre els valors de  $\delta_a$ ,  $\delta_b$ ,  $^1J_{Pt-P_b}$ ,  $^2J_{Hg-P_a}$ ,  $^2J_{Hg-P_b}$  i  $^2J_{P_a-P_b}$ . Per a poder obtenir la resta de dades, s'ha fet una simulació de l'espectre fent ús del programa PANIC del compost en què R és 2,4,6- $C_6H_2Cl_3$ . Utilitzant com a punt de partida algunes de les dades mesurades i després de diverses correccions, s'han pogut deduir la resta de constants d'acoblament.

Considerant les notacions indicades a l'esquema següent:



a continuació es mostren els valors de les constants d'acoblament obtinguts directament i els que s'ha obtingut de la simulació.

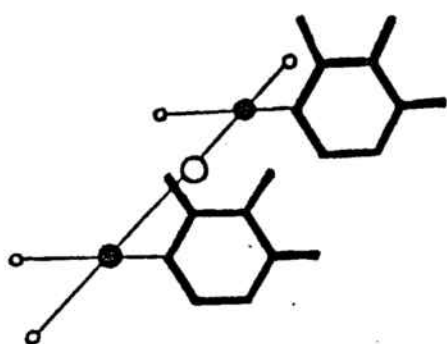
<u>per simulació</u>	<u>de l'espectre</u>
$^1J_{\text{P}_{a'}, -\text{Pt}} = 2129 \text{ Hz}$	$\delta_a = 44,2 \text{ ppm}$
$^3J_{\text{P}_a - \text{Pt}} = 524 \text{ Hz}$	$\delta_b = 25,8 \text{ ppm}$
$^3J_{\text{P}_b - \text{Pt}} \approx 0 \text{ Hz}$	$^1J_{\text{P}_b - \text{Pt}} = 2916 \text{ Hz}$
$^2J_{\text{P}_a - \text{P}_b} \approx 0 \text{ Hz}$	$^2J_{\text{P}_a - \text{Hg}} = 1905 \text{ Hz}$
$^4J_{\text{P}_a - \text{P}_{b'}} = 4,7 \text{ Hz}$	$^2J_{\text{P}_b - \text{Hg}} = 210 \text{ Hz}$
$^4J_{\text{P}_a - \text{P}_{a'}} = 108 \text{ Hz}$	$^2J_{\text{P}_a - \text{P}_b} = 8,5 \text{ Hz}$
$^4J_{\text{P}_{a'}, -\text{P}_b} \approx 0 \text{ Hz}$	
$^4J_{\text{P}_b - \text{P}_{b'}} \approx 0 \text{ Hz}$	

Els valors obtinguts per simulació indicats anteriorment, són els que han donat l'espectre que s'ajusta més al real.

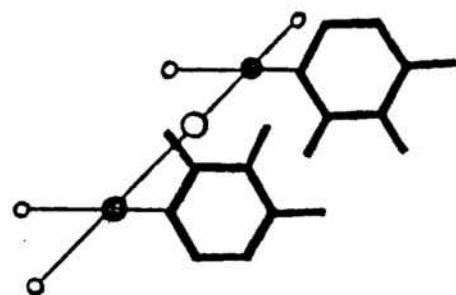
L'estudi de l'estructura cristal·lina del compost  $[(PPh_3)_2(2,4,6-C_6H_2Cl_3)Pt]_2Hg$ , indica que les dues fosfines estan en posició cis. La presència d'aquests dos grups voluminosos fa que hi hagi una deformació de la linealitat del compost, tal com es discutirà més endavant. Els dos grups orgànics tenen l'anell benzènic en un pla que és gairebé perpendicular al pla de coordinació dels àtoms de platí.

Tres dels quatre compostos preparats aquí tenen grups policlorofenil que són simètrics. És el cas del 2,4,6- $C_6H_2Cl_3$ , el 2,3,5,6- $C_6HCl_4$  i el  $C_6Cl_5$ . En canvi, el 2,3,4- $C_6H_2Cl_3$  no és simètric i això fa que els dos grups orgànics del compost puguin adoptar dues posicions relatives tot i estar situats en el mateix pla que els altres grups R (el que és perpendicular al pla de coordinació dels àtoms de platí). Aquestes dues posicions són perfectament diferenciables perquè, en tenir el compost una geometria tan forçada com a conseqüència de l'impediment estèric, fa que l'enllaç Pt-R no tingui gir lliure i les dues formes no siguin interconvertibles.

Els dos isòmers rotacionals són les anomenades formes sin i anti:



forma sin



forma anti

En estudiar l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}$  d'aquest compost, s'hi observen d'entrada dos grups de senyals perfectament diferenciats. Els dos grups són distingits a la Figura-5 per una marca ( $\circ$  o  $\bullet$ ); i, si analitzem cada sistema per separat, veurem que correspon perfectament als senyals indicats per als altres compostos. Només hi ha algun dels senyals del grup marcat per  $\bullet$  que no és apreciable perquè queda solapat per altres senyals de l'altre grup que són molt intenses.

El grup de senyals indicat per  $\bullet$  que és el que se situa a valors de  $\delta$  més elevats i que és el que dona senyals més intensos, s'ha atribuït a l'isòmer anti. El fet

que aquest isòmer sigui menys impedit estèricament, fa pensar que serà el més abundant en la mescla de les dues formes i, per tant, es lògic suposar que li corresponen els senyals més intensos.

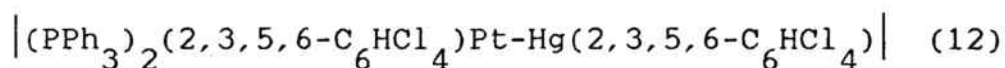
Fent ús d'aquest criteri, J. Sales i col.laboradors (82) han analitzat l'espectre del compost  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)_2\text{L}_2|$  on L és  $\text{PEt}_3$  i  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , en què s'observen també dos isòmers rotacionals.

Vegem ara la informació que subministra l'anàlisi de les constants d'acoblament deduïdes de la simulació de l'espectre del compost  $|\text{(PPh}_3)_2(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{Pt}|_2\text{Hg}$ .

Els valors de  $^1\text{J}_{\text{P}_a\text{-Pt}}$  i  $^1\text{J}_{\text{P}_b\text{-Pt}}$  de 2129 i 2916 Hz respectivament, són del mateix ordre d'altres constants citades a la bibliografia (71). El valor més gran per al fòsfor situat en trans al grup orgànic, també és concordant amb les dades obtingudes per compostos amb situacions semblants (9) i (12). Cal destacar, potser, que la diferència entre aquests dos valors és més acusada aquí que no pas en els compostos citats a la bibliografia.

Les constants d'acoblament amb el mercuri  $^2\text{J}_{\text{P}_a\text{-Hg}}$  i  $^2\text{J}_{\text{P}_b\text{-Hg}}$ , s'obtenen directament de l'observació de l'espectre. Això fa que siguin coneguts per a tots els compostos preparats. Els seus valors oscil·len entre 1870 i 1905 Hz per  $^2\text{J}_{\text{P}_a\text{-Hg}}$  i entre 200 i 218 Hz per  $^2\text{J}_{\text{P}_b\text{-Hg}}$  i

són considerablement més petits que els que s'han obtingut per al compost dinuclear :



En canvi, són del mateix ordre dels que s'han mesurat per als compostos cis- $\left| (\text{PPh}_3)_2 \text{R Pt-Hg R}' \right|$  en què R és metil o etil i R' és un policlorofenil (12).

La constant d'acoblament  ${}^2J_{\text{P}_a-\text{P}_b}$  és de 8 Hz aproximadament, valor que també és menor que els que es citen a la bibliografia (12).

El valor de  ${}^4J_{\text{P}_a-\text{P}_b}$  és pràcticament nul, ja que, malgrat que es produeix a través d'un nucli actiu, és un acoblament a quatre enllaços.

Els valors de  ${}^3J_{\text{P}_a-\text{Pt}} = 524 \text{ Hz}$  i  ${}^4J_{\text{P}_a-\text{P}_b} = 4,7 \text{ Hz}$  i  ${}^4J_{\text{P}_a-\text{P}_a} = 108 \text{ Hz}$ , no han pogut ser comparats amb altres valors semblants, ja que, en els compostos anàlegs que cita la bibliografia, no s'indiquen dades d'aquestes constants. Les dades deduïdes directament de l'espectre per als diferents compostos preparats aquí, es resumeixen a la Taula-4.

TAULA-4

R	$\delta_{P_a}$ (ppm)	$\delta_{P_b}$ (ppm)	$^1J_{P_b-Pt}$ (Hz)	$^2J_{P_a-Hg}$ (Hz)	$^2J_{P_b-Hg}$ (Hz)	$^2J_{P_a-P_b}$ (Hz)
2,3,4- $C_6H_2Cl_3$	40,2	21,5	2688	1880	218	8,2
2,4,6- $C_6H_2Cl_3$	44,2	25,8	2916	1905	210	8,5
2,3,5,6- $C_6HCl_4$	47,0	24,9	2980	1870	200	8,9
$C_6Cl_5$	45,5	22,4	2970	1875	205	8,3

Les dades indicades per R = 2,3,4- $C_6H_2Cl_3$  corresponen a l'isòmer anti.



RMN  $^{31}\text{P}$

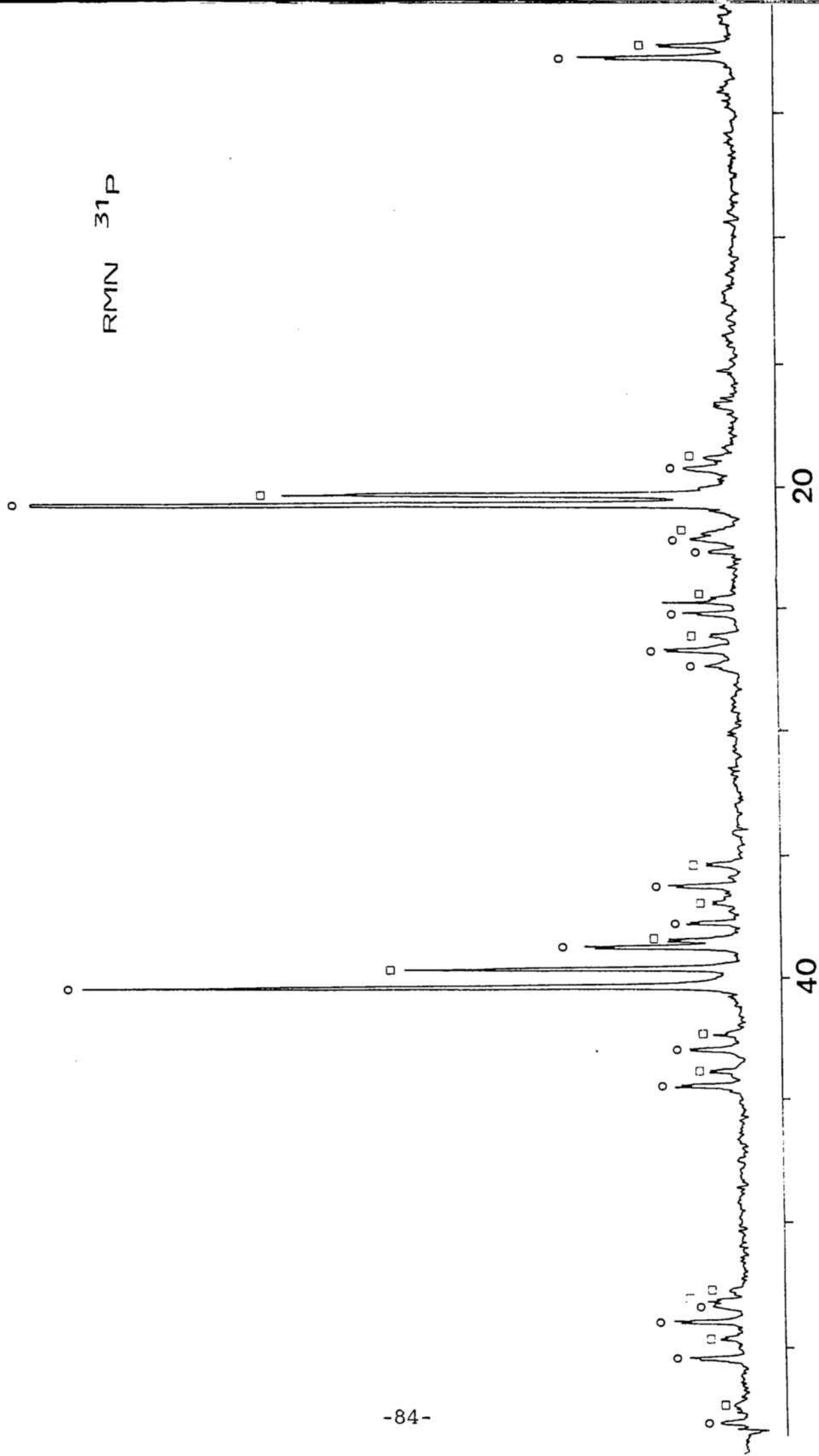


Fig. 5- |  $(\text{PPh}_3)_2(2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{Pt}|_2\text{Hg}$

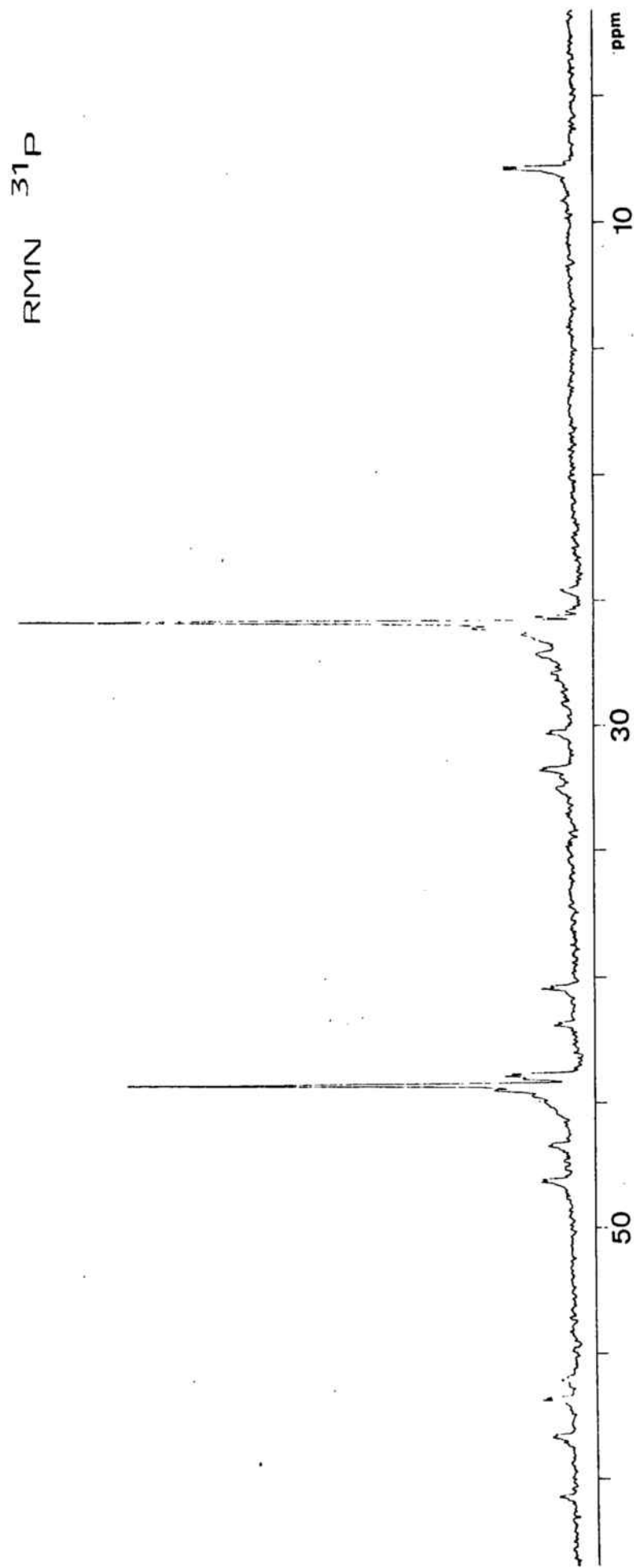
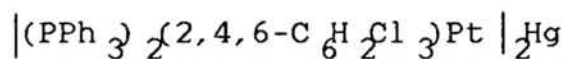


Fig. 6- |  $(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{Pt}|_2\text{Hg}$

### 3.3- ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL COMPOST:



La difracció de raigs-X i de neutrons per a un cristall únic són dues tècniques que permeten de determinar unívocament l'estructura d'un compost. Dóna informació de quins són els nuclis metàl·lics, el seu nombre i la seva posició relativa així com del nombre i tipus de lligands presents i dels seus entorns.

En els compostos di i polinuclears, hi ha un gran nombre de possibilitats de coordinació dels lligands, i no es pot donar per certa una determinada estructura fins que no s'ha completat el seu estudi. Aquesta és la raó per la qual hi ha un gran nombre d'estructures cristal·lines determinades per a compostos heteronuclears amb dos o més metalls.

La comparança de les dades obtingudes per a les distàncies d'enllaç M-M' en sèries de compostos anàlegs, permet de deduir una distància mitjana per a cada parella M-M'. Els resultats obtinguts indiquen que aquest valor disminueix en anar d'esquerra a dreta d'un període de la taula periòdica coincidint amb una disminució del radi atòmic. En canvi, la distància de l'enllaç M-M' augmenta en passar de la primera a la tercera sèrie de transició d'acord amb un augment del radi atòmic.

La difracció de raigs-X té, però, algunes limitacions, ja que és ben coneguda la dificultat per a localitzar àtoms lleugers com és el cas de l'hidrogen. Si bé aquesta localització seria possible mitjançant la difracció de neutrons, la utilització d'aquesta tècnica requereix l'ús d'equips molt especialitzats que no sempre són a l'abast de diferents grups de treball. Aleshores cal recórrer a estratègies indirectes que puguin posar de manifest la presència d'aquests grups petits. Tal com ja hem indicat anteriorment, l'estudi per difracció de raigs-X del compost  $|(n^5-C_5H_5)NiOs_3(\mu-H)_3(CO)_9|$  preparat per G. Shore (83) no ha permès de conèixer exactament la posició dels hidrògens fins que han estat substituïts pel grup  $|AuPPh_3|^+$ , amb el qual és isolobar (54).

La dificultat per a obtenir monocristalls en alguns compostos fa que no es pugui utilitzar aquesta tècnica tant com es voldria, per a determinar l'estructura dels nous compostos preparats.

Cal destacar, també, que el nombre i la posició dels lligands detectats per l'estructura cristal·lina han de ser confirmats per altres tècniques per tal d'assegurar que el compost estudiat és el producte majoritari en la caracterització.

Els cristalls de  $|(PPh_3)_2(2,4,6-C_6H_2Cl_3)Pt|_2Hg$ , s'han obtingut d'una solució benzènica per lenta evaporació

del dissolvent. Això fa que en la determinació de l'estructura s'hagi detectat la presència de quatre molècules de benzè. A partir dels resultats de les anàlisis elementals, ja s'havia observat que, quan el compost era separat d'una solució benzènica, la proporció de C i d'H era més elevada que la prevista teòricament i que es confirma quan el compost és separat d'una solució d'acetona. La localització d'aquestes molècules de benzè en l'estructura cristal·lina confirma aquests resultats.

El compost estudiat respon doncs a la fórmula  $[(PPh_3)_2(2,4,6-C_6H_2Cl_3)Pt]_2Hg \cdot 4 C_6H_6$ , i té una massa molecular  $M = 2313,3$  g/mol.

Els cristalls són del sistema monoclínic i, per tant, les tres arestes de la cel·la elemental són de llargada diferent. Dos dels seus angles,  $\alpha$  i  $\gamma$  són de  $90^\circ$  i  $\beta$  és de  $97,91^\circ$ . La resta de paràmetres de la cel·la elemental són:  $a = 31,922$ ;  $b = 15,348$  i  $c = 20,749 \text{ \AA}$ ;  $U = 1069 \text{ \AA}^3$  i  $Z = 4$ . El grup espacial és el  $C2/c$ .

L'estructura obtinguda es mostra a la Figura-7, i a la Taula-5 s'indiquen els valors més significatius de les distàncies i dels angles d'enllaç.

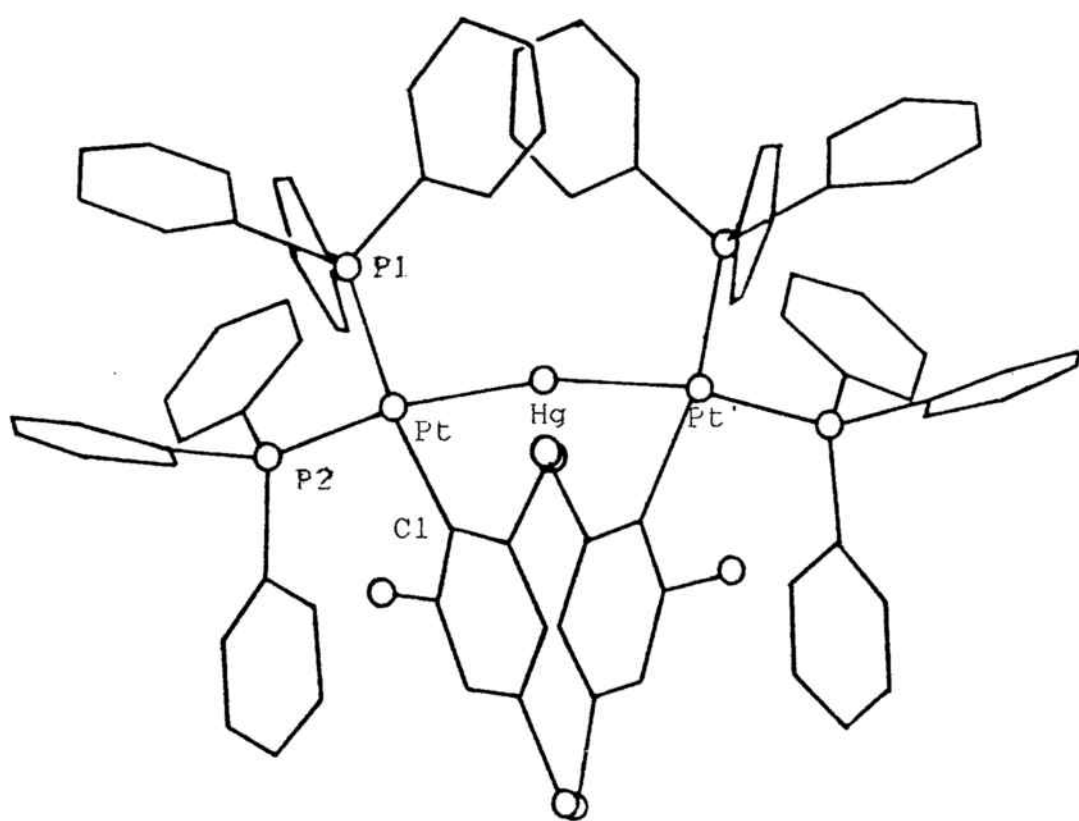
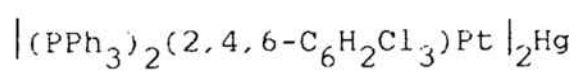


Fig. 7- Estructura cristal.lina del compost



TAULA-5

DADES ESTRUCTURALS

enllaç	distància (Å)
Pt-Hg	2,637(1)
Pt-P(1)	2,282(4)
Pt-P(2)	2,308(3)
Pt-C(1)	2,06(1)

angle	obertura (graus)
P(1)-Pt-Hg	89,3(1)
P(2)-Pt-Hg	169,0(1)
C(1)-Pt-Hg	77,6(3)
C(1)-Pt-P(1)	166,9(4)
C(1)-Pt-P(2)	91,9(4)
P(2)-Pt-P(1)	101,2(1)
Pt-Hg-Pt'	169,57(4)

Com a trets principals d'aquesta molècula cal destacar que presenta un esquelet trimetàl·lic amb la seqüència Pt-Hg-Pt. La coordinació quatre per als àtoms de

platí li confereix una geometria plano-quadrada, lleugerament distorsionada per la posició cis de les fosfines.

En el moment d'obtenir aquests resultats estructurals, el valor de la llargada de l'enllaç Pt-Hg de 2,637 Å era el més gran dels que es citaven a la bibliografia. Aquesta mateixa distància per al compost  $|\text{CF}_3\text{Hg-Pt}(\text{CF}_3)(\text{PPh}_3)_2|$  té un valor de 2,596 Å (84) i per al  $|\text{(PPh}_3)_2\text{BrPt-HgC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_{10}\text{H}_9|$  (àcid  $\alpha$ -bromobis(trifenilfofina)platímercurifenilacètic), val 2,499 Å (85). Aquestes dues distàncies són menors que la suma dels radis covalents, que és de 2,73 Å. Per a un compost polinuclear com és el cas del  $|\text{(C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge-Hg-Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{-Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_3|$ , la distància de l'enllaç Pt-Hg és de 2,617 Å (86). Paral·lelament a la publicació dels resultats obtinguts en aquest treball Bochkarev i col.laboradors (46) descriuen la preparació i caracterització d'un compost organometàl·lic polinuclear amb un esquelet constituït per una cadena de cinc centres metàl·lics amb la seqüència Ge-Pt-Hg-Pt-Ge. En determinar l'estructura cristal·lina d'aquest compost s'obtenen dues llargades Pt-Hg, que són de 2,630 i 2,665 Å. Aquests valors són del mateix ordre, i fins i tot superiors al que s'ha obtingut per al compost trimetàl·lic preparat aquí.

Generalment, el fet que s'observin distàncies més curtes que els valors previstos per a enllaços M-M', en què M és un metall del grup IIB i M' és un metall de transició, s'atribueix al fet que poden intervenir-hi



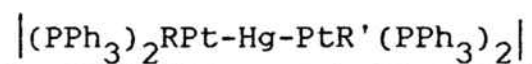
enllaços  $d_{\pi}-p_{\pi}$ , que augmenten la força de l'enllaç (87). En aquest cas, però, sembla que aquesta no és l'única causa.

Tal com indica l'estructura obtinguda el compost té una configuració cis. La proximitat de les dues fosfines, una de cada platí, de considerable volum, provoca un fort impediment estèric que podria causar l'allunyament dels dos àtoms de platí, del mercuri.

En estudiar els valors dels angles, s'observa que l'angle format pels tres metalls Pt-Hg-Pt és de  $169,57^\circ$ . Aquest valor s'allunya força de l'angle de  $180^\circ$  que caldria esperar en una coordinació dos del mercuri. Cal pensar, doncs, que l'impediment estèric creat per les dues fosfines veïnes provoca una distorsió de tota la molècula. Aquesta distorsió es tradueix en unes distàncies més grans de les previstes en els enllaços Pt-Hg i en una seqüència Pt-Hg-Pt que no és lineal, tal com es podria preveure teòricament.

Per a disminuir al màxim aquest impediment estèric, els dos anells de policlor, es situen de manera que el seu pla és més o menys perpendicular al pla de coordinació dels àtoms de platí.

### 3.4- INTENTS DE PREPARACIÓ DE COMPOSTOS ASIMÈTRICS DEL TIPUS



Durant la preparació de compostos trimetàl·lics amb l'esquelet Pt-Hg-Pt, no teniem proves definitives sobre la seva estructura. Malgrat que les anàlisis elementals eren concordants i que els espectres IR indicaven la presència de la trifenilfosfina i del grup policlorofenil coordinats, no es podia saber quina era la seqüència dels metalls a la cadena.

Els espectres RMN de  $^{31}\text{P}$  podien ser la prova definitiva per a deduir l'estructura dels compostos. Mitjançant els valors de constants d'acoblament amb el platí i el mercuri (ambdós amb isòtops magnèticament actius), es podria saber si les fosfines eren unides al platí o al mercuri, i en el primer cas saber si corresponien a una configuració cis o trans.

Dissortadament, en enregistrar els espectres RMN de  $^{31}\text{P}$ , es van obtenir espectres de segon ordre, que no permetien la seva interpretació directa per a deduir-ne l'estructura.

Per a poder salvar aquestes dificultats, es va pensar en la possibilitat de preparar compostos amb el mateix esquelet, però partint d'un mercurià asimètric. Era

previsible que la pèrdua de simetria del compost resultant portés a espectres RMN de  $^{31}\text{P}$  més senzills, de primer ordre, que poguessin ser interpretats fàcilment.

Amb aquesta finalitat es va assajar la preparació dels compostos trimetàl·lics asimètrics segons la reacció:

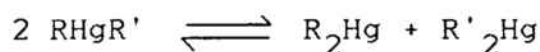


on  $\text{R} = \text{CH}_3$  i  $\text{Cl}$  i  $\text{R}' = \text{C}_6\text{Cl}_5$  i  $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ .

La reacció es va fer en les mateixes condicions que per a la preparació dels compostos simètrics; és a dir, en toluè sota un corrent de nitrogen durant dues hores a reflux. Al final s'obtenien uns productes de color groc-ataronjat del mateix aspecte que els compostos simètrics.

Els espectres RMN de  $^{31}\text{P}$  eren pràcticament idèntics als que s'obtenien per als compostos simètrics. Això va fer pensar que, de fet, els productes obtinguts en ambdós casos eren essencialment el mateix.

Els resultats no eren tampoc gaire sorprenents, ja que, s'havia observat (58) que, per a determinats mercurians asimètrics en què els dos fragments units al mercuri són molt semblants, s'afavoreix el procés de simetrització:



Si l'estructura prevista per a aquests compostos és la que té la seqüència Pt-Hg-Pt, els dos grups units al mercuri són dos fragments metàl·lics del tipus  $(PPh_3)_2RPt-$ . Aquests fragments en què R és Cl o  $CH_3$  i que R és  $C_6Cl_5$  o  $2,4,6-C_6H_2Cl_3$ , no són gaire diferents, la qual cosa podria justificar la reacció de simetrització observada.

Si s'ha produït la simetrització, l'espectre RMN de  $^{31}P$  del producte obtingut hauria de ser la superposició dels espectres dels dos compostos simètrics amb  $R = CH_3$  o Cl i  $R = C_6Cl_5$  o  $2,4,6-C_6H_2Cl_3$ . En canvi, el resultat obtingut és pràcticament idèntic al del policlor, indicant només la presència del derivat  $\left| (PPh_3)_2RPt \right|_2Hg$  quan R és  $C_6Cl_5$  o  $2,4,6-C_6H_2Cl_3$ .

El fet que no es detecti per RMN de  $^{31}P$  el compost simètric en què R és  $CH_3$  o Cl, no és gaire estrany si tenim present que ja, en discutir l'estabilitat de compostos dimetàl·lics amb enllaç Pt-Hg, s'havia observat que era necessari que el grup orgànic unit al mercuri fos força electronegatiu i/o amb substituents voluminosos en posició orto respecte a l'enllaç Pt-Hg de manera que poguessin protegir-lo. D'altra banda, la inserció a un compost del tipus  $\left| R_3Ge \right|_2Hg$  només s'ha aconseguit quan el grup orgànic R és molt electronegatiu com és el cas del  $CF_3$  (46).

Els grups utilitzats aquí,  $CH_3$  o Cl, no són prou electronegatius o prou voluminosos per a estabilitzar l'enllaç

Així doncs, aquests compostos no són estables, descomponen en solució i donen mercuri metàl·lic i altres productes de descomposició no caracteritzats. De tota manera, si la descomposició del producte va lligada a la pèrdua de mercuri metàl·lic podria ser que es formés un compost dinuclear amb enllaç directe Pt-Pt. L'existència d'aquest compost no ha estat confirmada i continua essent matèria d'estudi.

La presència d'aquests productes de descomposició ja ha estat detectada en finalitzar la reacció, ja que abans de separar els trimetàl·lics simètrics amb  $R = C_6Cl_5$  o  $2,4,6-C_6H_2Cl_3$ , és necessari filtrar per tal d'obtenir els productes nets. Això no era necessari quan s'intentava la formació de compostos simètrics partint d'un mercurià  $HgR_2$ .

L'obtenció d'aquests resultats sembla indicar ja la seqüència Pt-Hg-Pt per a tots aquests compostos ja que sinó no s'escau la reacció de simetrització. Malgrat tot, no es va donar per confirmada aquesta qüestió fins que es va fer la determinació de l'estructura cristal·lina del compost simètric  $|(PPh_3)_2RPt|_2Hg$  en què R és  $2,4,6-C_6H_2Cl_3$ . A partir d'aquí, i basant-nos en altres dades de la bibliografia, es van poder interpretar els espectres de segon ordre obtinguts.

Aquests resultats, però, ja s'han discutit anteriorment en aquesta memòria.

Preparació i caracterització  
de compostos trimetàl·lics  
amb l'esquelet M-Hg-Pt  
on M = Mo i W

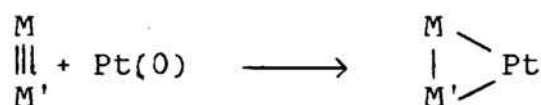
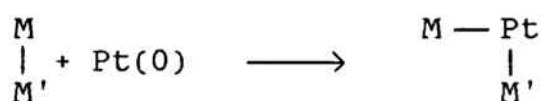
Tal com s'ha vist anteriorment, és possible la inserció de fragments "Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>" als dos enllaços Hg-C d'un derivat del tipus HgR<sub>2</sub>. L'èxit d'aquesta reacció va fer pensar en la possibilitat d'estendre-la per a preparar altres compostos trimetàl·lics.

Es tractava de partir de compostos en què hi hagués un grup RHg- unit a un element de transició, és a dir de compostos del tipus m-HgR. Es van agafar com a compostos de partida aquells en què m = Cp(CO)<sub>3</sub>Mo i Cp(CO)<sub>3</sub>W, i en ambdós casos R = C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>, que havien estat preparats recentment en aquest Departament (17).

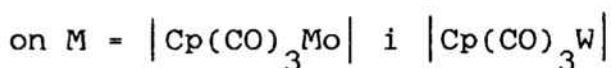
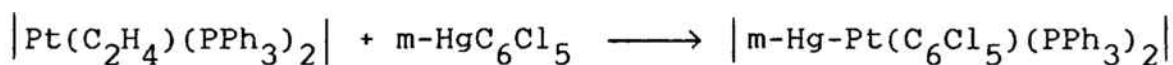
L'acció de  $\left| \text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2 \right|$  sobre els compostos m-Hg-C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> podria donar dos tipus de productes:  $\left| \text{m-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2 \right|$  o bé  $\left| \text{m-Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{-Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5) \right|$ , segons si la reacció d'inserció de Pt(0), es produís a l'enllaç Hg-C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> o bé al m-Hg.

En el primer cas, es produiria una inserció a l'enllaç Hg-R, que, de manera semblant a la preparació dels compostos trimetàl·lics amb l'esquelet Pt-Hg-Pt, es podria interpretar com una extensió de les reaccions d'inserció a enllaços metall-carbè i metall-carbí.

En el segon cas un raonament anàleg podria explicar la inserció a l'enllaç m-Hg. Anteriorment, s'havia establert ja la comparança entre els enllaços múltiples metall-carboni i metall-metall. Si aquesta similitud s'amplia als enllaços simples podrem escriure:



De fet, ni els espectres IR ni la RMN de  $^{31}\text{P}$  podrien confirmar una o altre formulació. Només la determinació de l'estructura per difracció de raigs-X pot mostrar sense ambigüitat per quin punt s'ha produït la inserció. Tal com veurem més endavant, aquesta tècnica indica que els productes formats són del tipus  $|\text{m-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2|$ , segons la reacció :





La reacció es fa en toluè i s'inicia a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  sota un corrent de nitrogen i en un flascó de tipus Schlenk. S'augmenta la temperatura progressivament fins a arribar a temperatura ambient i s'observa que la solució es torna de color groc. Un cop completada la reacció, al cap de pocs minuts, es concentra i se'n separa el compost trimetàl·lic amb un rendiment del 90% aproximadament.

Cal destacar que aquests són els primers compostos preparats amb esquelets Mo-Hg-Pt i W-Hg-Pt. Són sòlids, de color groc, estables a l'aire i poc solubles en dissolvents orgànics. La solució d'aquests productes en dissolvents clorats provoca la descomposició, amb separació de mercuri metàl·lic. També descomponen els productes, encara que de manera progressiva, quan són sotmesos a l'acció de la llum solar.

El resultat de les anàlisis elementals, així com els punts de fusió per als nous compostos preparats, s'indiquen a la Taula-6.

TAULA-6 Compostos $ \text{Cp}(\text{CO})_3 \text{M-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2 $			
M	%C (teòric)	%H (teòric)	Pf ( $^{\circ}\text{C}$ )
Mo	42,43 (42,45)	2,47 (2,49)	217-22 (descompon)
W	40,38 (39,96)	2,37 (2,34)	212-5 (descompon)

Els compostos han estat caracteritzats també per espectroscòpia IR i RMN de  $^{31}\text{P}$  i  $^1\text{H}$ , així com per l'estudi cristal·logràfic de  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

#### 4.1- ESPECTROSCÒPIA IR

L'estudi per espectroscòpia IR d'aquests compostos, ha de servir per a detectar la presència dels diferents lligands units al metall, els quals, en aquest cas, són: pentaclorofenil ( $\text{C}_6\text{Cl}_5$ ), trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), carbonil ( $\text{CO}$ ) i ciclopentadienil ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  Cp). Els dos primers ja han estat estudiats en el cas dels compostos amb la cadena Pt-Hg-Pt. La posició i la intensitat de les seves bandes concorda amb els resultats obtinguts en aquell cas. Cal destacar només que a  $845\text{ cm}^{-1}$  s'hi solapen les bandes corresponents als dos lligands, i això altera la intensitat prevista.

##### Bandes del carbonil

Les freqüències de vibració dels lligands carbonil en compostos polinuclears han estat objecte de molts estudis. L'espectroscòpia IR subministra informació respecte al nombre de centres metàl·lics units a un determinat lligand CO. Així, mentre els lligands carbonil units a un sol àtom metàl·lic (anomenats també lligands terminals) apareixen a la zona  $2100\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ , els grups CO que actuen de pont entre dos o tres centres metàl·lics surten a la zona  $1900\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ .

Cal destacar, però, que aquestes zones no són gaire estrictes i que sovint cal tenir molta precaució a assignar un carbonil situat a la zona fronterera entre les que hem citat. La càrrega i la naturalesa del complex pot afectar molt la posició de les bandes a l'IR; fer una assignació sense tenir presents aquestes dades, podria portar-nos a conclusions errònies.

Per a fer l'assignació de bandes de l'espectre, cal tenir molt present el medi en què s'ha enregistrat. Quan l'espectre es realitza en estat sòlid, es poden observar alguns desdoblaments de bandes com a conseqüència de les forces d'empaquetament "packing forces".

El lligand carbonil té orbitals  $\pi$ -buits que poden acollir densitat electrònica procedent del metall, i així ajuda a l'estabilització del complex. Aquesta és la raó per la qual aquests lligands estabilitzen sovint complexos amb metalls que es troben en estat d'oxidació baix (1,0 o -1).

La freqüència de vibració per a l'enllaç C-O ha estat molt estudiada per complexos hexacoordinats de metalls de transició de fórmula general  $[\text{ML}_x(\text{CO})_{6-x}]$  on  $L = \text{PPh}_3$  (88). En tots els casos s'observa la presència de bandes a la zona  $2100\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  aproximadament. La posició exacta de les bandes depèn molt del medi en què s'enregistra l'espectre, així com del tipus i la quantitat de lligands diferents del CO, presents en el complex. En alguns casos es produeix un des-

doblament de bandes, cosa que provoca que se n'observin un total de quatre.

Pel que fa als lligands diferents del CO presents en un complex metàl·lic, s'ha observat que com més electro-negatiu és el lligand, les freqüències de vibració  $\nu(\text{C-O})$  es desplacen cap a valors més alts. Si el lligand en qüestió és electronegatiu, atreu densitat electrònica del metall i disminueix així la capacitat d'aquest metall per a cedir densitat electrònica a l'orbital  $\pi^*$  del carbonil amb la qual cosa augmenta l'energia de l'enllaç C-O que vibra a freqüències més elevades.

En els compostos preparats en aquest treball, amb la seqüència M-Hg-Pt (M = Mo, W), les bandes corresponents a  $\nu(\text{C-O})$  apareixen un  $20 \text{ cm}^{-1}$  per sota dels valors obtinguts per als compostos bimetàl·lics precursors d'aquests (17). Aquest desplaçament cap a freqüències més baixes pot explicar-se pel fet que, unit directament el mercuri, s'hi troba un fragment " $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ " en lloc del grup R dels compostos bimetàl·lics. El fragment carbenoid " $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ " cedeix densitat electrònica a l'enllaç M-Hg, la qual cosa augmenta la possibilitat que aquesta densitat electrònica sigui cedida als orbitals  $\pi^*$  del lligand CO, i disminueix l'energia de l'enllaç C-O.

Les bandes corresponents al carbonil que s'observen en aquests compostos trimetàl·lics, es troben situades

a 1950 i 1860  $\text{cm}^{-1}$ , i són de gran intensitat.

### Bandes del ciclopentadienil

El grup ciclopentadienil pot unir-se al metall central mitjançant enllaç  $\sigma$  o enllaç  $\pi$ . Quan s'hi troba unit per un enllaç  $\pi$ , el nombre de bandes actives a l'IR és molt inferior al de les bandes observades quan l'enllaç entre el metall i el lligand és de tipus  $\sigma$ . La raó és un canvi de grup puntual de simetria local, ja que mentre en el primer cas el grup és el  $C_{5v}$ , en el segon, el grup de simetria és el  $C_s$ .

En la majoria dels casos, les bandes previstes queden solapades per altres bandes que corresponen a la resta de lligands, si bé les bandes situades a l'entorn de 800  $\text{cm}^{-1}$  són les més característiques per a identificar la presència del grup  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ .

Per als compostos trimetàl·lics preparats aquí, les bandes corresponents al ciclopentadienil surten a 820-810  $\text{cm}^{-1}$  i són poc intenses.

#### 4.2- ESPECTROSCÒPIA RMN DE $^{31}\text{P}$

La formació d'aquests compostos trimetàl·lics ha estat interpretada teòricament com una reacció d'inserció d'un fragment " $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ " a l'enllaç Hg-C que encara resta

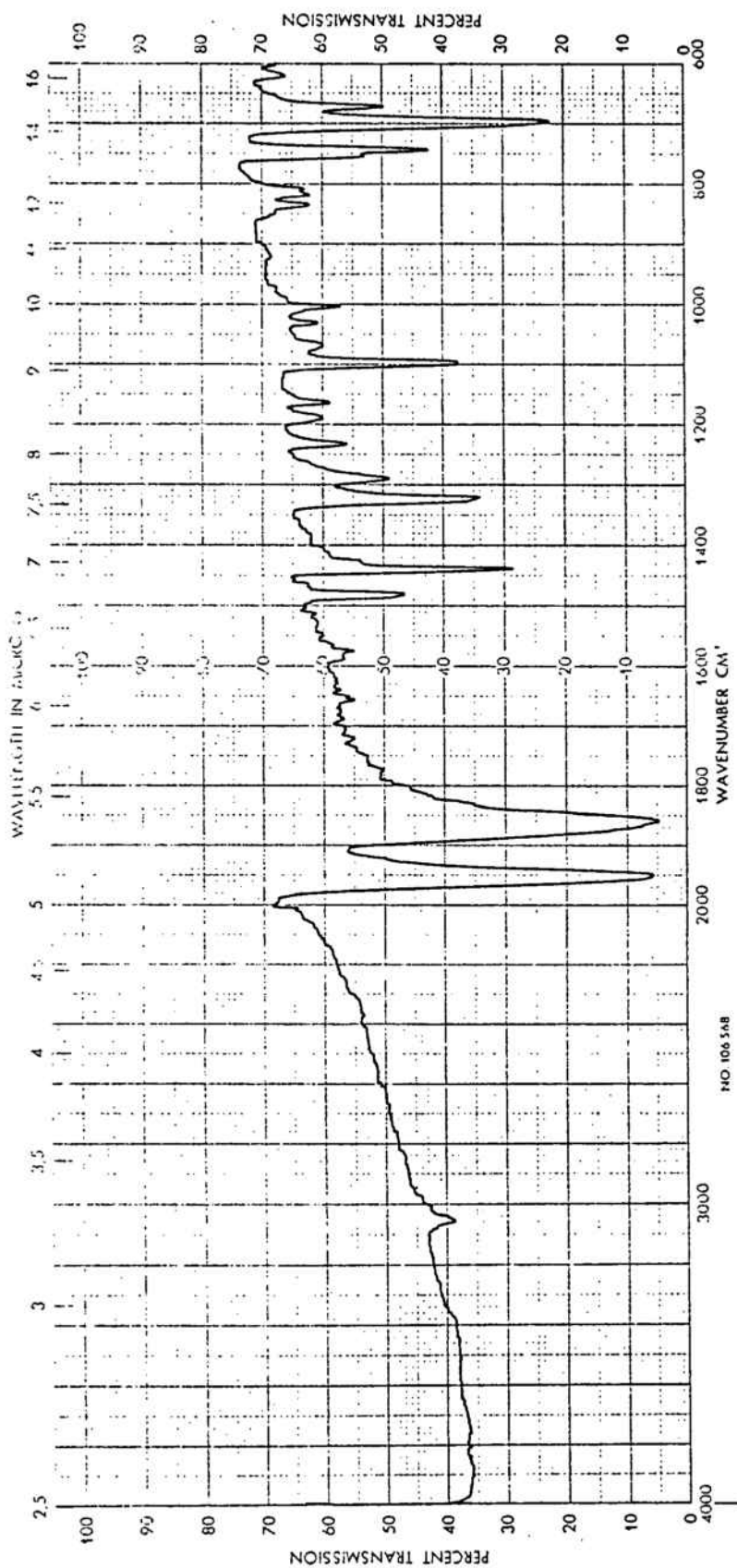


Fig. 8- |  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2$  |

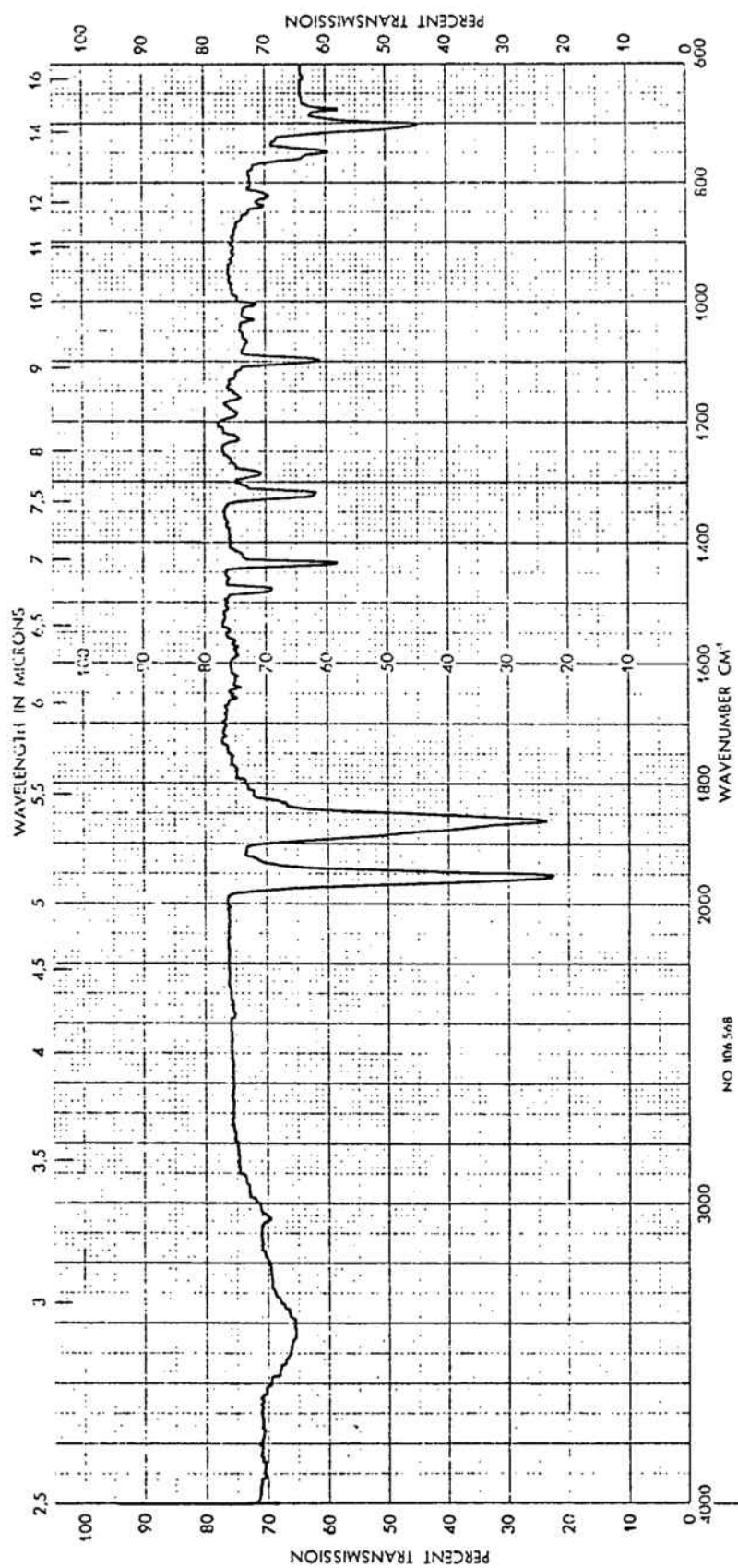
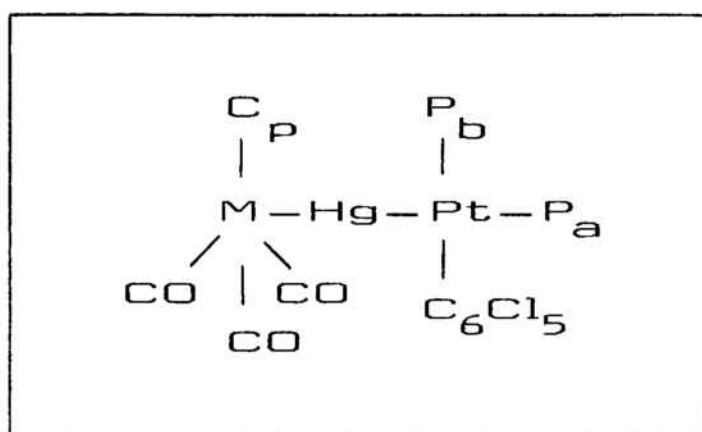


Fig. 9-  $\left| \text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2 \right|$

al compost dimetàl·lic  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{HgC}_6\text{Cl}_5]$ . És previsible, doncs, que el compost tingui una cadena amb la seqüència M-Pt-Hg i que les dues fosfines siguin unides a l'àtom de platí.

En aquest cas també, l'únic lligand fosforat present a la molècula és la trifenilfosfina i en tots dos compostos ha de ser unida al platí. De l'observació de l'espectre podem deduir la configuració del compost i les constants d'acoblament amb els altres dos nuclis magnèticament actius de la molècula, el platí i el mercuri.

Una primera visió dels espectres enregistrats posa de manifest la presència de dos grups de senyals. Això vol dir que hi ha dos tipus diferents de fòsfor que no són magnèticament equivalents. La configuració dels compostos serà, doncs, cis i l'esquema de la molècula és:



Els espectres s'han realitzat en solució de benzè



i utilitzant com a referència externa l'àcid fosfòric. Els desplaçaments químics mesurats són positius i creixents cap a l'esquerra des de l'origen de referència.

Per al compost en què M és Mo, les posicions dels senyals principals són a  $\delta_{P_a} = 41,8$  ppm i  $\delta_{P_b} = 17,4$  ppm. El fet que s'atribueixi el valor de desplaçament químic més elevat a l'àtom de fòsfor situat en posició trans respecte a la cadena metàl·lica, és justificat fonamentalment pels valors de constant d'acoblament  ${}^2J_{Hg-P}$  mesurats. L'any 1976, Kuyper i col.laboradors (80) van estudiar el compost  $|(PPh_3)_2(CO-DMT)ClIr-HgCl|$  en què  $DMT = CH_3N_3CH_3$ . L'anàlisi del seu espectre RMN de  ${}^{31}P$  va permetre de calcular els valors de les constants d'acoblament  ${}^2J_{Hg-P}$ . El compost tenia configuració cis i, per tant, van mesurar dues constants d'acoblament  ${}^2J_{Hg-P}$  de 397 i 3879 Hz. El valor més gran va ser assignat al fòsfor que es troba en posició trans respecte al mercuri, fet que va permetre assignar els valors de desplaçament químic observats.

Quan això va aplicar-se a l'estudi per RMN de  ${}^{31}P$  de compost bimetàl·lic de fórmula:  $|(PPh_3)_2(2,3,5,6-C_6HCl_4)Pt-Hg(2,3,5,6-C_6HCl_4)|$  (9), va resultar que al fòsfor en trans respecte al mercuri, li corresponia el senyal situat a camps més baixos. Els valors de desplaçament químic per a aquest compost eren  $\delta_{P_a} = 34,4$  ppm i  $\delta_{P_b} = 18,2$  ppm.

El valor de desplaçament químic observat per al  $P_a$  dels compostos preparats en aquest treball, és situat a camps més baixos que el que s'havia obtingut per al compost dinuclear. La posició del senyal corresponent a  $P_b$ , en canvi no és gaire diferent.

La constant d'acoblament  $^1J_{Pt-P}$  per als àtoms de fòsfor a i b són  $^1J_{Pt-P_a} = 2636$  Hz i  $^1J_{Pt-P_b} = 2720$  Hz.

Aquests valors són de l'ordre dels que s'han obtingut per al compost dinuclear citat anteriorment o per la cadena polinuclear  $|(PPh_3)_2Pt(HgGePh_3)(GePh_3)|$  (72). Les constants d'acoblament  $^2J_{Hg-P}$  són  $^2J_{Hg-P_a} = 2912$  Hz i  $^2J_{Hg-P_b} = 280$  Hz.

La constant per al fòsfor situat en trans al mercuri és deu vegades més gran que la que correspon al fòsfor en cis, tal com ja era previst a la bibliografia (80).

El fet que els dos fòsfors siguin situats en posició cis fa que pugui mesurar-se la constant d'acoblament entre ells a través de dos enllaços, és l'anomenada  $^2J_{P-P}$  i val 11 Hz. Aquest valor també es correspon amb altres dades donades a la bibliografia per a compostos anàlegs (72).

Les dades obtingudes per al compost on  $M = W$  són del mateix ordre:  $\delta_{P_a} = 44,3$  ppm i  $\delta_{P_b} = 17,1$  ppm. Com abans, el fòsfor  $P_a$  és el que es troba situat en trans respecte al mercuri i les constants d'acoblament són:  $^1J_{Pt-P_a} = 2610$  Hz i  $^1J_{Pt-P_b} = 2734$  Hz. Pel que fa a l'acoblament amb el mercuri

les constants són  ${}^2J_{\text{Hg-P}_a} = 2810 \text{ Hz}$  i  ${}^2J_{\text{Hg-P}_b} = 270 \text{ Hz}$ . També com abans, la constant  ${}^2J_{\text{Hg-P}}$  per al fòsfor en trans al mercuri és unes deu vegades més gran que per al fòsfor situat en posició cis.

TAULA-7 Dades de RMN  ${}^{31}\text{P}$  de  $|\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2|$

	M = Mo		M = W	
	P <sub>a</sub>	P <sub>b</sub>	P <sub>a</sub>	P <sub>b</sub>
$\delta$ (ppm)	41,8	17,4	44,3	17,1
${}^1J_{\text{Pt-P}}$ (Hz)	2636	2720	2610	2734
${}^2J_{\text{Hg-P}}$ (Hz)	2912	280	2810	270
${}^2J_{\text{P-P}}$ (Hz)		11		12

#### 4.3- ESPECTROSCÒPIA RMN DE ${}^1\text{H}$

Ambdós compostos tenen, unit al metall M un lligand ciclopentadienil. Aquest lligand pot ser estudiat per RMN de  ${}^1\text{H}$  i en ser unit per un enllaç  $\pi$  ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), cal esperar que doni un sol senyal.

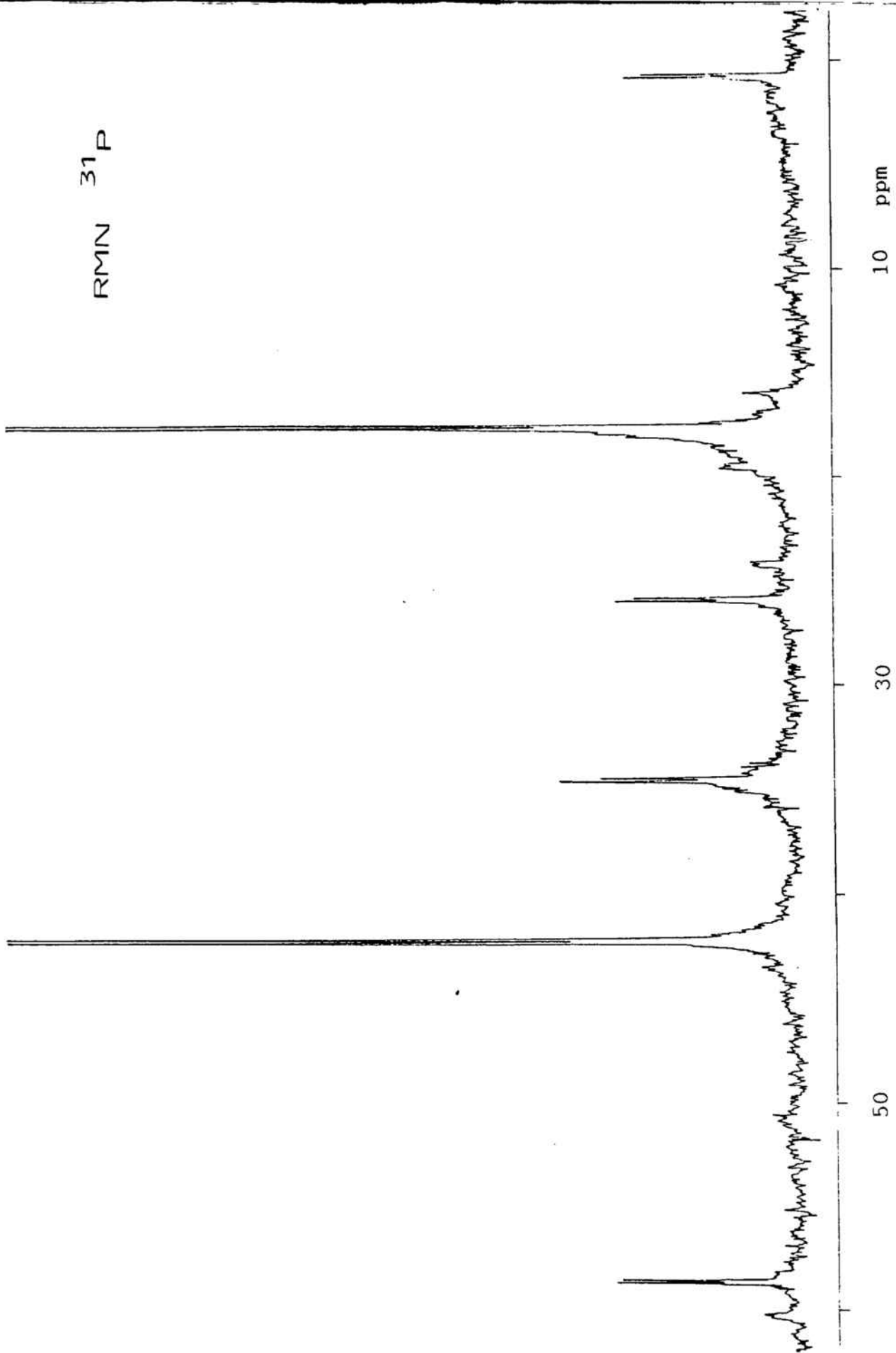


Fig. 10-  $|\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PPh}_3)_2|$

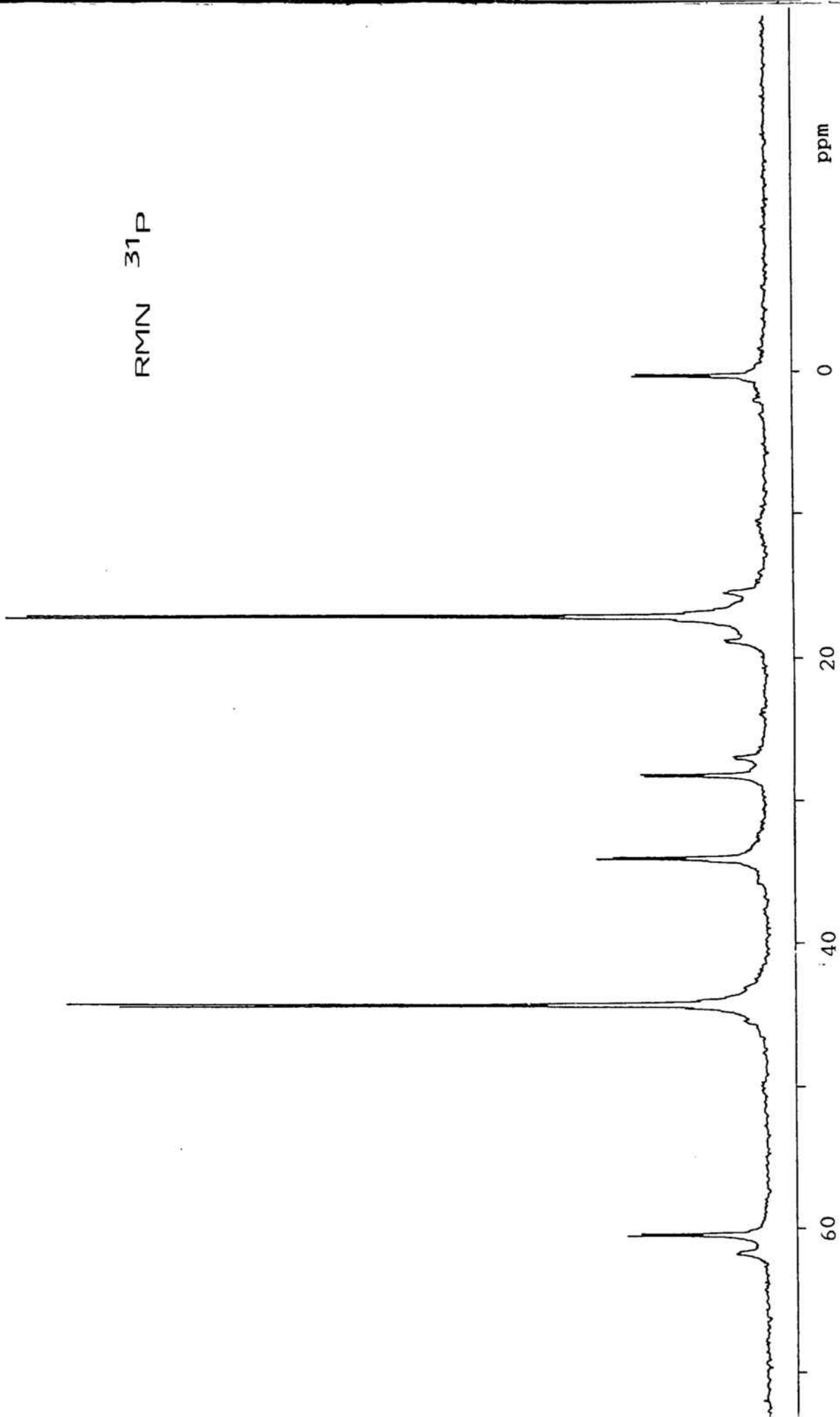


Fig. 11 |  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2$  |

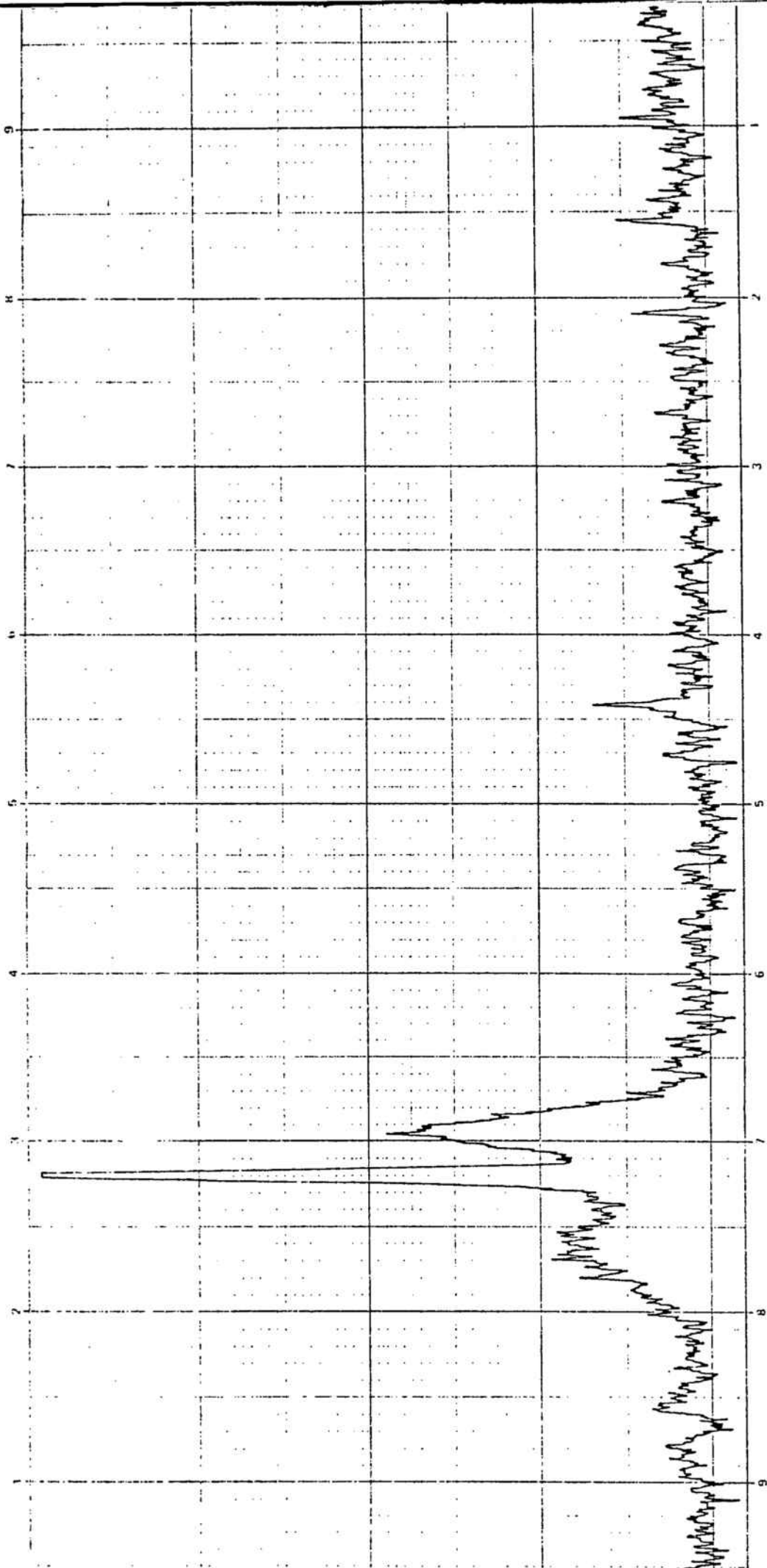
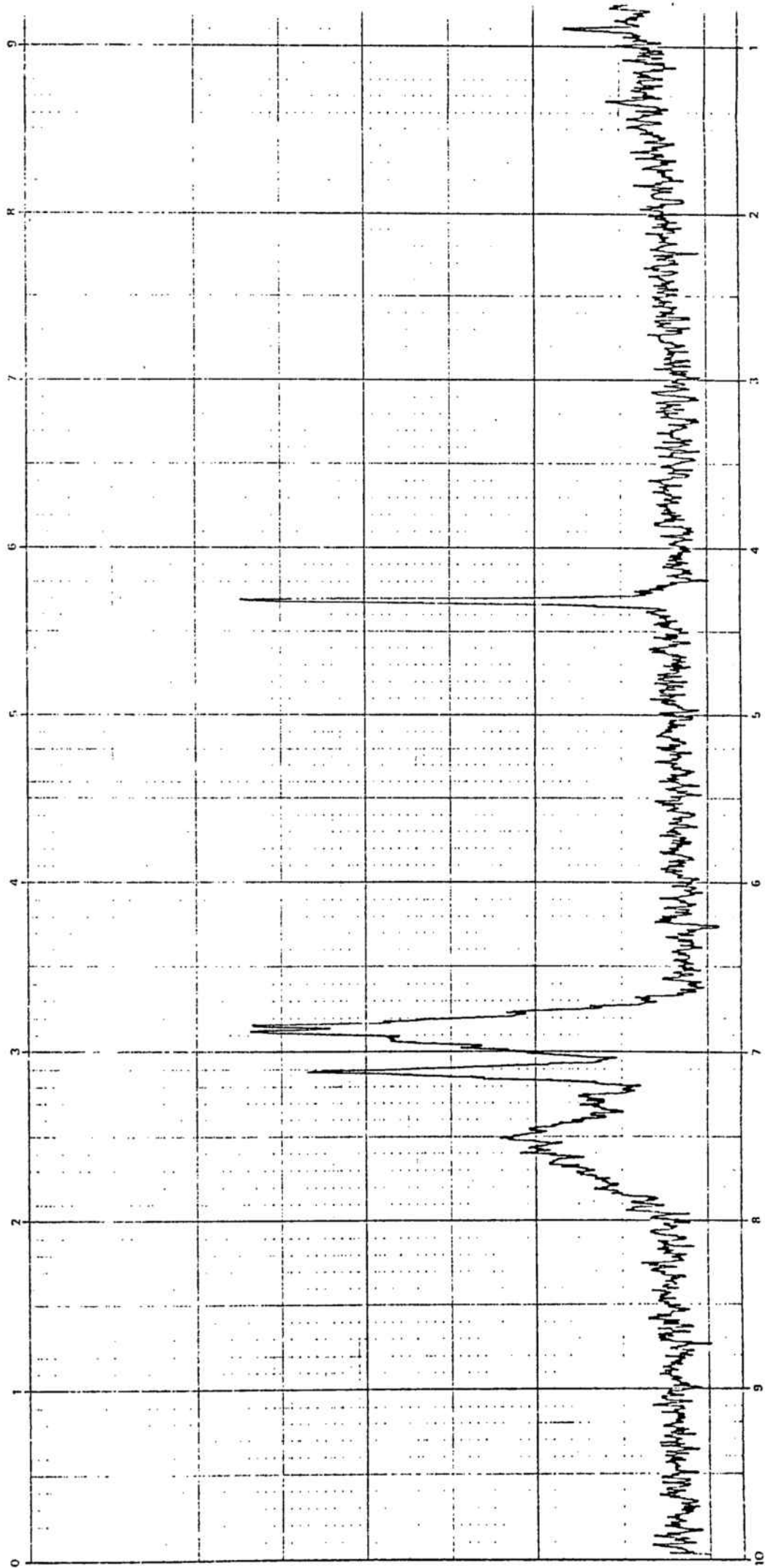


Fig. 12 |  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2$  |

RMN  $^1\text{H}$

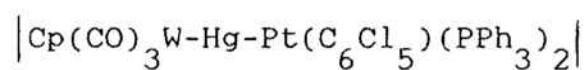


RMIN  $^1\text{H}$

Fig. 13-  $|\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PPh}_3)_2|$

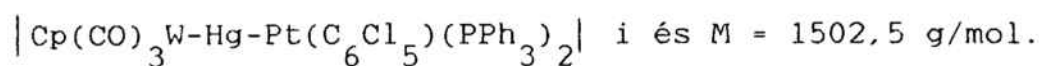
Segons la bibliografia, aquest senyal es situa a l'entorn de 4 ppm. En realitzar l'espectre RMN de  $^1\text{H}$  dels compostos en una mescla de  $\text{CDCl}_3$  i de  $\text{C}_6\text{D}_6$ , s'observa aquest senyal a  $\delta = 4,45$  ppm quan M és Mo i  $\delta = 4,40$  ppm si M és W.

#### 4.4- ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL COMPOST:



El compost cristal·litza en el sistema triclínic i, per tant, té els tres costats de la cel·la elemental de llargada diferent i els tres angles diferents. Pertany al grup espacial  $\text{P}\bar{1}$  i els paràmetres que defineixen la cel·la elemental són:  $a = 12,122$ ;  $b = 13,287$  i  $c = 18,961 \text{ \AA}$  i  $\alpha = 63,27^\circ$ ,  $\beta = 62,25^\circ$  i  $\gamma = 70,24^\circ$ ;  $U = 2434 \text{ \AA}^3$  i  $Z = 2$ . La densitat mesurada és de  $2,05 \text{ g/cm}^3$ .

El producte ha cristal·litzat a partir d'una solució benzènica, per lenta evaporació del dissolvent. A l'estructura cristal·lina no s'ha detectat la presència de molècules de dissolvent que hagin pogut quedar retingudes. La massa molecular del compost és, doncs, la que cal esperar per a la formulació donada; és a dir, per



L'estructura obtinguda es mostra a la Figura-14 i els valors més significatius de les distàncies i dels angles d'enllaç s'indiquen a la Taula-8.



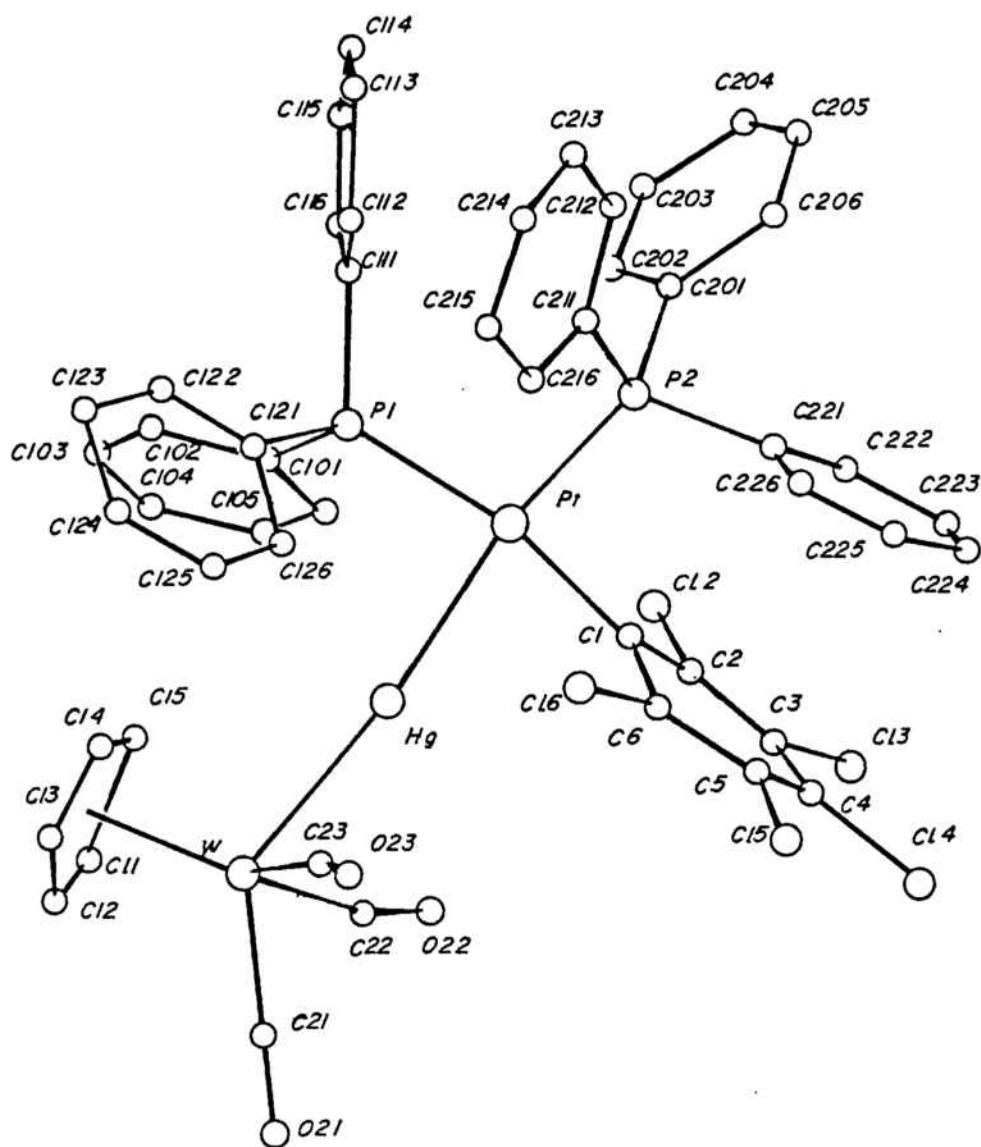


Fig. 14- Estructura cristal.lina del compost



TAULA-8 Dades estructurals

enllaç	distància (Å)	angle	obertura (graus)
Pt-Hg	2,572(1)	w-Hg-Pt	171,9(1)
Pt-P(1)	2,286(3)	Hg-Pt-P(1)	87,5(1)
Pt-P(2)	2,293(4)	Hg-Pt-P(2)	166,4(1)
Pt-C(1)	2,117(6)	Hg-Pt-C(1)	77,4(2)
W-Hg	2,755(1)	P(1)-Pt-P(2)	103,2(1)
W-C(21)	2,14(2)	Hg-W-C(21)	132,9(3)
w-C(22)	1,80(2)	Hg-W-C(22)	73,3(3)
W-C(23)	1,93(2)	Hg-W-C(23)	67,3(3)
W-C(Cp)	2,40(8)*	C(1)-Pt-P(1)	164,8(2)
		C(1)-Pt-P(2)	91,9(2)
		C(21)-W-C(22)	76,8(7)
		C(21)-W-C(23)	85,5(10)
		C(22)-W-C(23)	103,1(7)

\* mitjana de les distàncies entre el metall i els diferents àtoms de carboni del lligand.

La determinació d'aquesta estructura confirma que la cadena és W-Hg-Pt i que, per tant, la inserció del fragment "Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>" s'ha produït a l'enllaç Hg-C que encara resta en el compost dimetàl·lic. Totes les dades obtingudes fins aquí per IR o per RMN de <sup>31</sup>P, haurien pogut ser concordants també amb la seqüència W-Pt-Hg, mentre es respectés la configuració cis per a les fosfines detectada per RMN de <sup>31</sup>P.

L'estructura indica una coordinació plano-quadrada per al platí, la qual, com en els compostos amb l'esquelet Pt-Hg-Pt, pot ser lleugerament distorsionada per la presència dels dos grups voluminosos de les fosfines en posició cis. En canvi, la coordinació observada per al tungstè és la ja coneguda "piano stool" de quatre peus.

El valor de la distància d'enllaç Pt-Hg és de 2,572 Å i és més curta que la que s'havia observat per al compost trimetàl·lic simètric amb la seqüència Pt-Hg-Pt. Això pot explicar-se pel fet que, a l'entorn de l'àtom de tungstè, no hi ha grups tan voluminosos que puguin interferir estèricament amb els lligands units al platí. En el compost amb la cadena Pt-Hg-Pt, la presència de grups voluminosos a l'entorn dels dos àtoms de platí, podria justificar un allunyament d'aquests dos centres metàl·lics units al mercuri, la qual cosa es tradueix en distàncies Pt-Hg més elevades.

La distància W-Hg és la primera que s'ha determinat entre aquests dos metalls. El seu valor és de 2,755 Å mentre que la suma de radis covalents és de 2,789 Å (89).

Els valors de les distàncies C-O per als tres grups carbonil també són dintre dels marges esperats per a aquests lligands i que s'han mesurat en altres compostos.

Per a indicar la distància del grup ciclopentadienil a l'àtom de tungstè, s'ha agafat la mitjana dels valors de les diferents llargades W-C.

Pel què fa als angles, s'observa que l'angle format pel tres metalls W-Hg-Pt és de 171,9°. Aquest valor no s'allunya tant de la linealitat esperada com en el cas de la cadena Pt-Hg-Pt. Això pot explicar-se també pel fet que, aquí, hagin disminuït els impediments estèrics entre els lligands.

La distorsió de la geometria plano-quadrada a l'entorn del platí és confirmada pel fet que l'angle P(1)-Pt-P(2) sigui de 103,2°, mentre que el format per Hg-Pt-P(2) sigui de 166,4° i el Hg-Pt-P(1) de 87,5°. Tot això s'explica pel fet que les dues fosfines, que són els lligands més voluminosos, tendeixen a allunyar-se entre elles, fet que dóna una desviació de la linealitat esperada per la seqüència Hg-Pt-P(1). També és més tancat l'angle Hg-Pt-C(1), que és de 77,4°.

Els valors indicats per als tres angles W-C-O, corresponents als tres lligands carbonil, indiquen també que hi ha una lleugera desviació de la linealitat. Pel que fa als angles C-W-C amb els àtoms de carboni pertanyents als lligands carbonil, indiquen una distribució anàloga a l'observada en els fragments  $[\text{CpM}(\text{CO})_3\text{X}]$  on M és Cr, Mo o W (90) i (28).

Preparació i caracterització  
de compostos trimetàl·lics  
amb l'esquelet M-Hg-Pt  
on M = Mn, Fe i Co

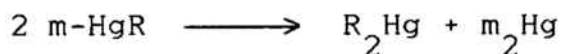
En un intent d'ampliar la sèrie de compostos preparats a altres metalls de transició, es va plantejar la síntesi de compostos trimetàl·lics amb cadenes M-Hg-Pt essent M = Mn, Fe i Co.

En principi es va pensar en la possibilitat que la via de reacció fos anàloga a la preparació dels derivats organometàl·lics trinuclears amb la seqüència M-Hg-Pt on M és Mo i W descrits anteriorment. Això requeria la preparació del derivat dimetàl·lic m-HgR. Dissortadament, però, aquesta preparació no ha estat possible, ja que la reacció d'obtenció va seguida immediatament de la descomposició del producte.

El procés de formació seria:



però instantàniament es produeix la descomposició del producte obtingut per a donar dos compostos simètrics:

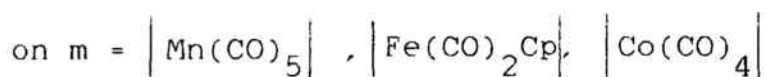
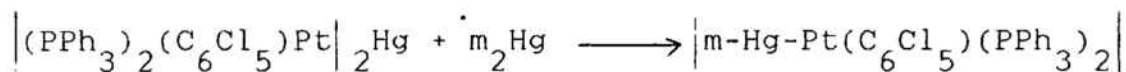


Quan aquesta preparació s'ha intentat amb

$m = |Mn(CO)_5|$ ,  $|Fe(CO)_2Cp|$  i  $|Co(CO)_4|$ , no s'ha aconseguit aïllar el dimetàl·lic, ni tan sols quan el grup orgànic té dos substituents voluminosos en posició orto com el cas del  $C_6Cl_5$ . Cal recordar que quan  $m = |Mo(CO)_3Cp|$  i  $|W(CO)_3Cp|$ , els compostos  $m-Hg-R$  només simetritzen si el grup R és pòc voluminós (17).

A la vista d'aquests resultats, s'ha pensat en la reacció d'intercanvi de lligands per a la preparació dels compostos trimetàl·lics. Ja s'ha comentat en el capítol d'antecedents bibliogràfics que aquest procés havia estat descrit per M. J. Mays (58) per a preparar compostos amb àtoms metàl·lics diferents del platí.

Així, la reacció de manera general es pot escriure:



Cal destacar que el compost  $|(PPh_3)_2(C_6Cl_5)Pt|_2Hg$  ha estat preparat per primera vegada en el decurs d'aquest



treball. Això fa que aquesta reacció pugui ser interpretada també com una aplicació dels trimetàl·lics simètrics, per la seva reactivitat, a l'obtenció d'altres trimetàl·lics.

La reacció comentada té, a la meua opinió, un notable interès, ja que permet d'obtenir racionalment complexos trimetàl·lics de platí, difícils d'aconseguir per altres mètodes. Cal recordar que l'absència de carbonil-platinats fa molt difícil la formació de cadenes metàl·liques amb un o més àtoms de platí.

La reacció es fa en toluè durant tres hores a 80 °C i un cop s'ha tornat a refredar a temperatura ambient, la solució es concentra i, en afegir-hi hexà, se'n separen els productes de color groc pàl·lid. Els compostos són estables a l'aire en estat sòlid, però descomponen en solució de toluè.

Els resultats de les anàlisis elementals i les temperatures de descomposició són les que s'indiquen:

---

TAULA-9      Compostos amb la seqüència M-Hg-Pt

---

M	%C (teòric)	%H (teòric)	Pf (°C)
Mn	40,9 (41,4)	2,0 (2,2)	223-5 °C dec.
Fe	43,9 (43,7)	2,4 (2,6)	205-7 °C dec.
Co	41,3 (41,2)	2,3 (2,3)	218-9 °C dec.

Els compostos preparats han estat caracteritzats també per espectroscòpia IR i RMN de  $^{31}\text{P}$ . Per al compost on  $M = \text{Fe}$ , s'ha enregistrat també l'espectre de RMN de  $^1\text{H}$ .

### 5.1- ESPECTROSCÒPIA IR

Com en el cas dels compostos M-Hg-Pt, on  $M = \text{Mo}$  i  $\text{W}$  estudiats anteriorment l'espectroscòpia IR ha de permetre identificar la presència de tots els lligands coordinats als nuclis metàl·lics. Així doncs, cal poder assignar les bandes de l'IR als lligands fosfina, pentaclorofenil, carbonil i ciclopentadienil; aquest últim només en el cas en què  $M = \text{Fe}$ .

Pel que fa a les bandes de la trifenilfosfina i al pentaclorofenil, la seva posició i intensitat és la que cal esperar.

Per al compost de ferro, s'observa la banda del ciclopentadienil a  $830\text{ cm}^{-1}$ . Les vibracions del carbonil s'observen com una banda molt intensa a  $1945\text{ cm}^{-1}$  i dues bandes més, també intenses, situades a  $1895$  i  $1880\text{ cm}^{-1}$ .

Per al compost de manganès, hi ha una banda intensa a  $2050\text{ cm}^{-1}$  i una altra de més forta i molt ampla centrada a  $1960\text{ cm}^{-1}$ . La banda situada a freqüències més altes pel compost de cobalt surt a  $2040\text{ cm}^{-1}$ , mentre que a freqüències més baixes es distingeixen dues bandes a  $1970$  i  $1950\text{ cm}^{-1}$ .

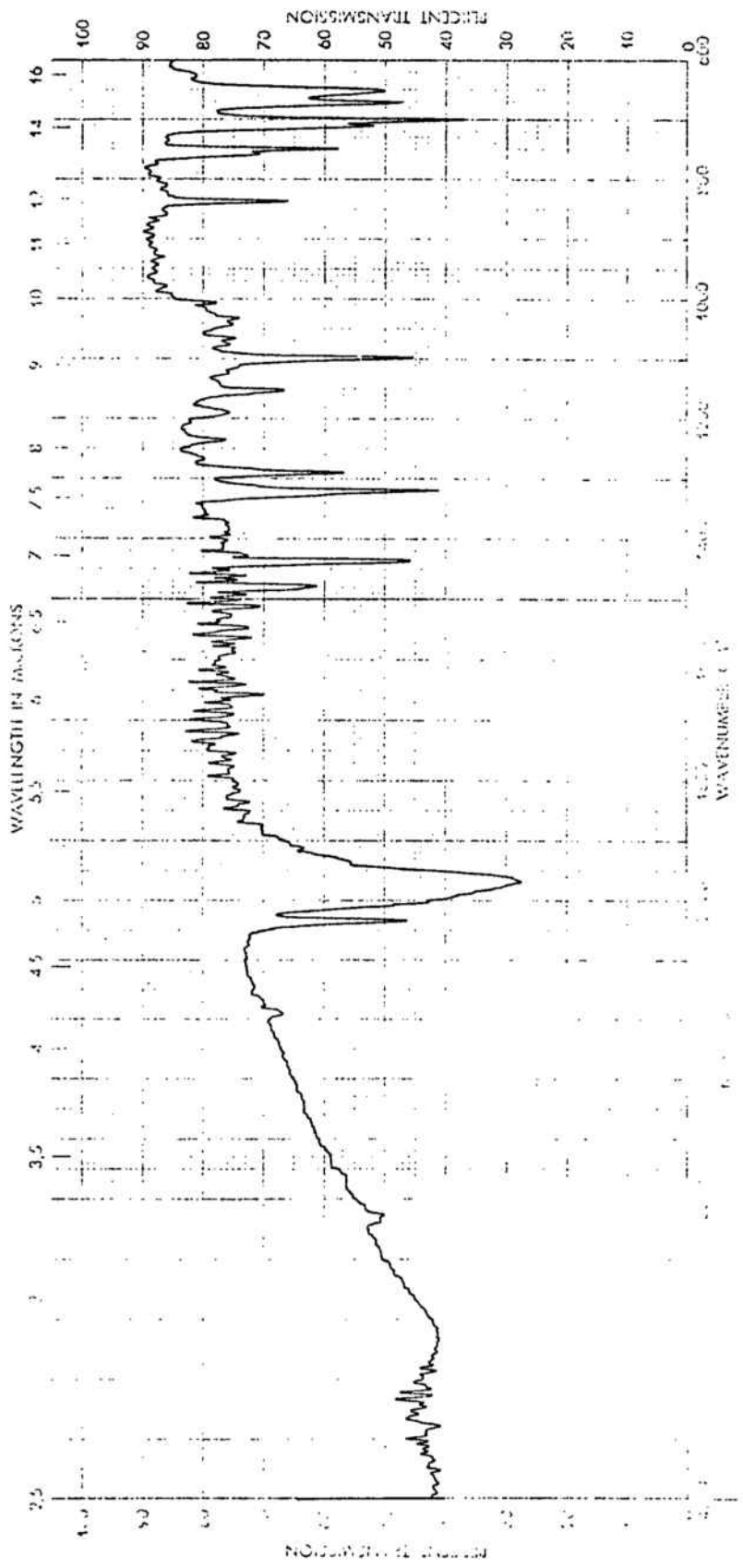


Fig. 15-  $(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{Pt-Hg-Mn}(\text{CO})_5$

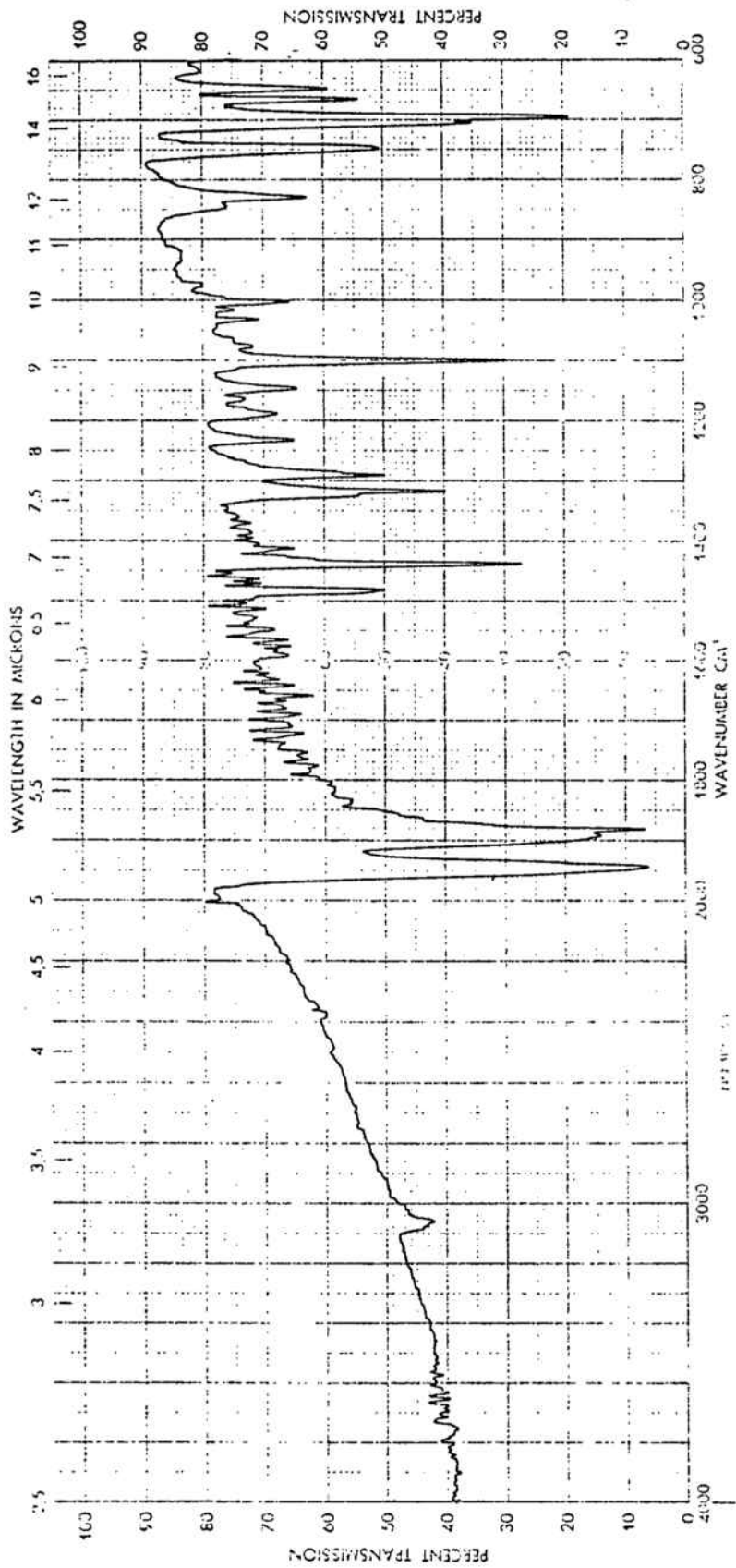


Fig. 16-  $(PPh_3)_2(C_6Cl_5)Pt-Hg-FeCp(CO)_2$

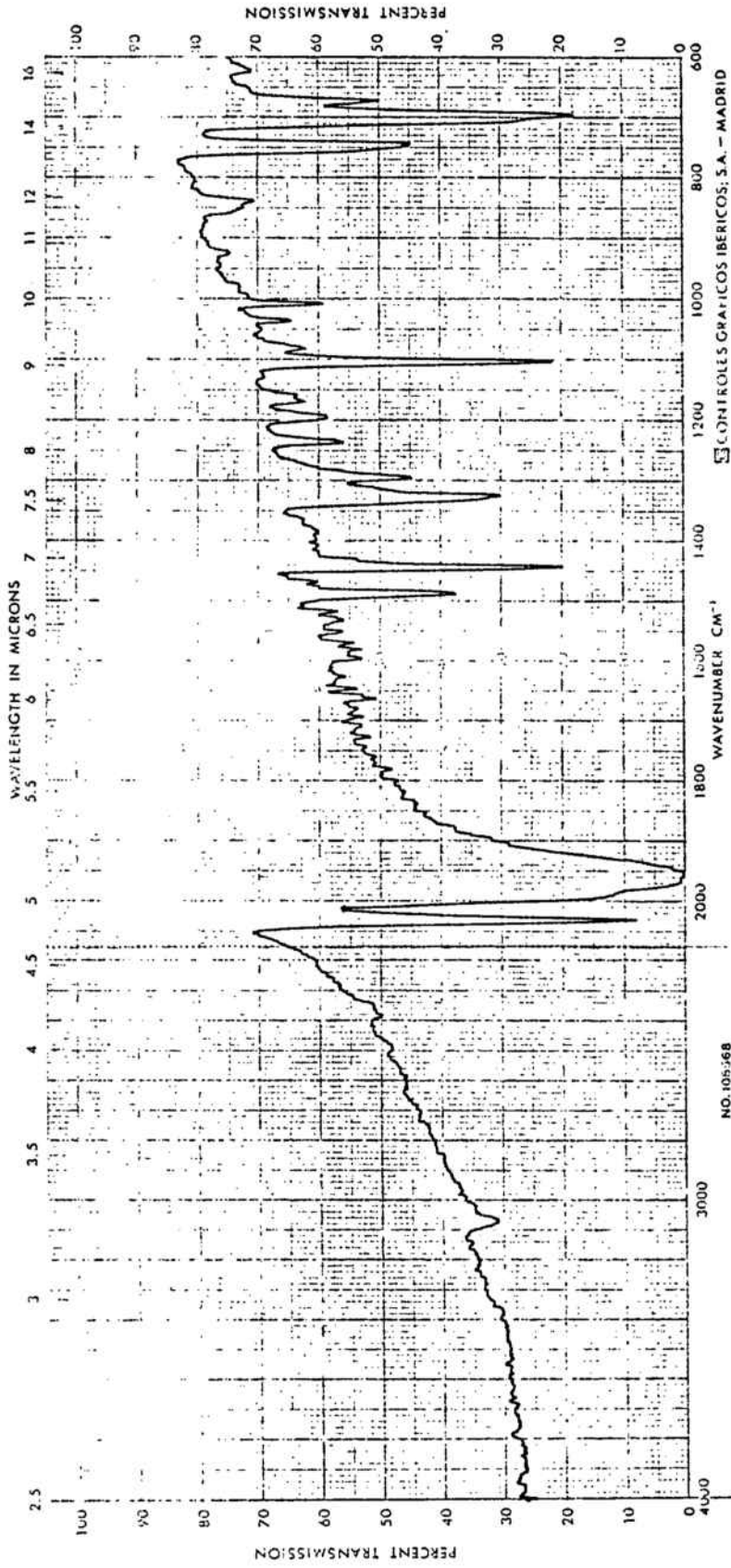


Fig. 17-  $(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{Pt-Hg-Co}(\text{CO})_4$

## 5.2- ESPECTROSCÒPIA RMN DE $^{31}\text{P}$

Com en els casos dels altres tipus de compostos estudiats, s'han enregistrat els espectres de RMN de  $^{31}\text{P}$  dels compostos preparats aquí. Tots els productes tenen la trifenilfosfina com a lligand fosforat i en tots els casos és unida al platí. En principi, la posició relativa de les dues fosfines pot correspondre a l'isòmer cis o al trans, i la interpretació de l'espectre, ha de permetre de deduir la configuració.

Els espectres s'han enregistrat en solució de toluè i utilitzant el trimetilfosfit ( $\text{P}(\text{OMe})_3$ ) com a referència.

Per als compostos amb la seqüència M-Hg-Pt on M = Fe o Mn, s'observa un únic senyal d'elevada intensitat, que indica així una configuració trans per a les fosfines, ja que, d'aquesta manera, els dos nuclis de fòsfor són perfectament equivalents. A l'espectre es detecten també els satèl.lits resultants de l'acoblament Pt-P i Hg-P, cosa que ha permès mesurar les constants d'acoblament  $^1J_{\text{Pt-P}}$  i  $^2J_{\text{Hg-P}}$ .

Les dades obtingudes són resumides a la Taula-10.

TAULA-10

M	(ppm)	$^1J_{\text{Pt-P}}$ (Hz)	$^2J_{\text{Hg-P}}$ (Hz)
Mn	-116,58	3050,8	347,1
Fe	-114,9	3060,0	332,0

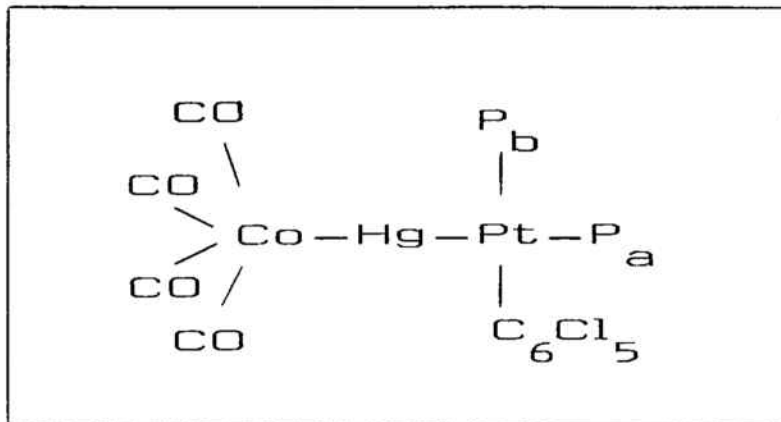
Els valors dels desplaçaments químics són mesurats agafant com a referència el trimetilfosfit que és  $(\text{P}(\text{OMe})_3)$ . Cal tenir present que el senyal corresponent a aquesta referència és situat a 141 ppm de l'àcid fosfòric. Així, els desplaçaments químics observats aquí, són del mateix ordre que els que s'han obtingut per a compostos dinuclears en la cadena Pt-Hg els quals també tenen configuració trans. Els compostos iònics de fórmula general  $[(\text{PPh}_3)_2\text{LPt-Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)]\text{ClO}_4$  en què L és una amina aromàtica (77), presenten uns desplaçaments químics situats entre 22 i 26 ppm mesurats respecte a l'àcid fosfòric. Això correspon a desplaçaments situats entre 115-119 ppm si es mesuren respecte al trimetilfosfit

Pel que fa a les constants d'acoblament  $^1J_{\text{Pt-P}}$ , els valors calculats aquí són 200-250 Hz superiors als que s'han mesurat per als compostos citats anteriorment. Aquest fet pot atribuir-se a què, en els compostos trimetàl·lics

preparats, un dels lligands units al platí és el fragment metàl·lic M-Hg- que pot alterar-ne les propietats respecte al -Hg-R, al qual es troba unit en el cas de compostos di-metàl·lics. Les constants d'acoblament  ${}^2J_{\text{Hg-Pt}}$  són també superiors, en 30-50 Hz a les que s'obtenen pel compostos dinuclears.

Sorprenentment, en realitzar l'espectre RMN de  ${}^{31}\text{P}$  per al compost on  $M = \text{Co}$ , s'obtenen dos grups de senyals clarament diferenciats. Ens indica que a la molècula hi ha dos àtoms de fòsfor que no són equivalents i que, per tant, la configuració de la molècula és cis.

La molècula estudiada és:



Els desplaçaments químics observats són:

$\delta_{\text{P}_a} = -114,8 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{P}_b} = -125,9 \text{ ppm}$  i indiquen que  $\delta_{\text{P}_a}$  és a camps més baixos que  $\delta_{\text{P}_b}$ . Cadascun d'aquests àtoms de fòsfor s'acobla amb un nucli de platí amb una constant



d'acoblament  $^1J_{\text{Pt-P}_a} = 2857 \text{ Hz}$  i  $^1J_{\text{Pt-P}_b} = 2561 \text{ Hz}$ . Aquests valors concorden amb altres constants d'acoblament mesurades per compostos dinuclears de fórmula general  $|(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}|$  (9); o bé polinuclears de cadena més llarga, com és el cas de  $|(\text{PPh}_3)_2\text{Pt-(HgGePh}_3)(\text{GePh}_3)|$  (3). El fòsfor situat en posició trans respecte a la cadena metàl·lica ( $\text{P}_a$ ), té una constant d'acoblament amb el platí més gran que el fòsfor  $\text{P}_b$ , cosa que confirma que el fragment metàl·lic té una influència trans menor que la del grup policlorofenil.

S'observa, també, la constant d'acoblament de cada fòsfor amb el mercuri:  $^2J_{\text{Hg-P}_a} = 3696 \text{ Hz}$  i  $^2J_{\text{Hg-P}_b} = 350 \text{ Hz}$ . Aquí també la constant d'acoblament del fòsfor situat en trans respecte al mercuri és considerablement més gran que la del fòsfor situat en cis. Aquest fet ja havia estat comprovat per complexos octaèdrics d'iridi (80).

Finalment, a l'espectre es pot apreciar el valor de la constant d'acoblament  $^2J_{\text{P-P}'}$ , ja que els dos àtoms de fòsfor no són equivalents. Aquest valor és de 11 Hz i es correspon també amb altres valors observats a la bibliografia (72).

RMN  $^{31}\text{P}$

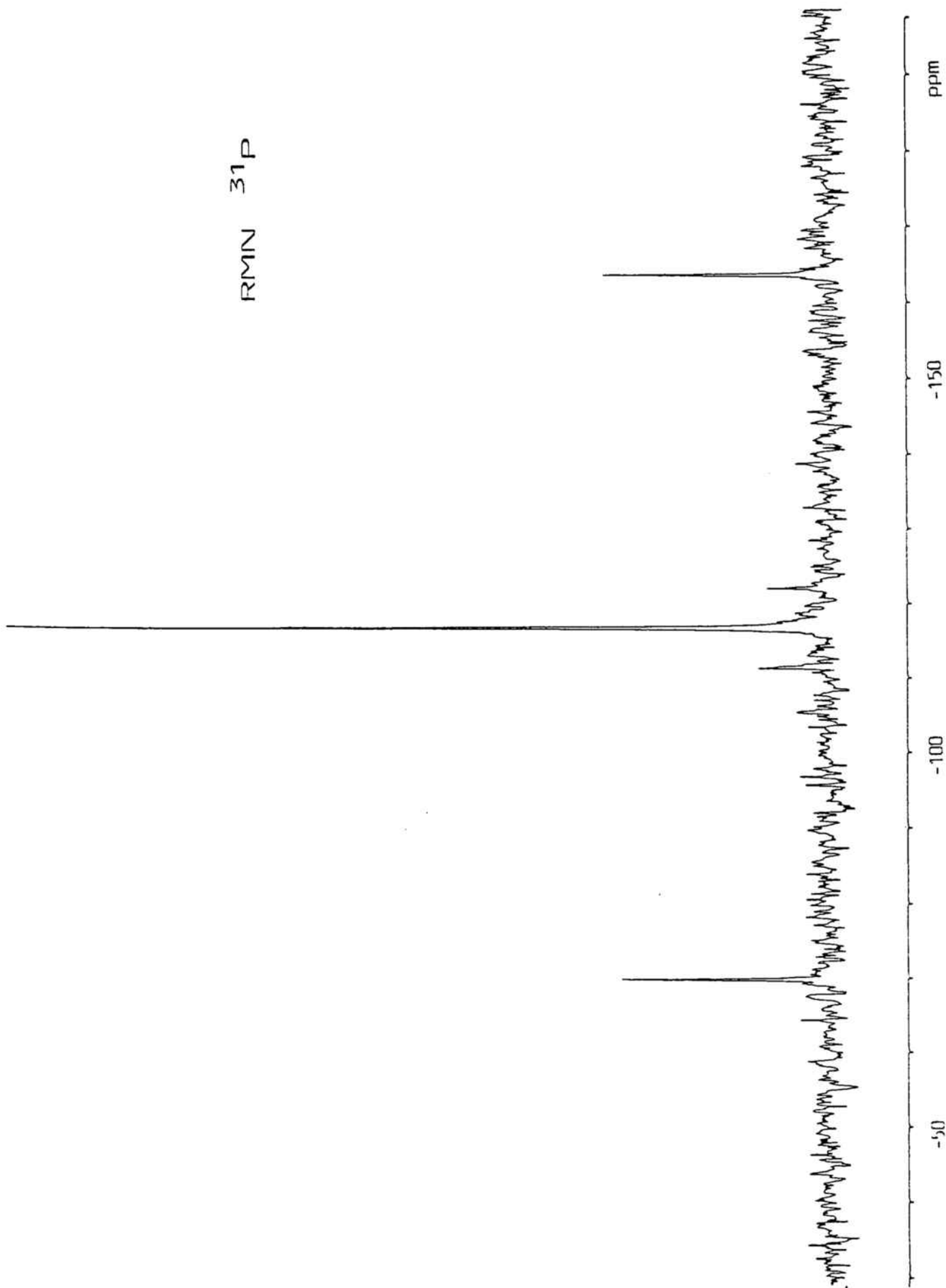


Fig. 18-  $(\text{PPh}_3)_5(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{Pt-Hg-Mn}(\text{CO})_5$

RMIN 31P

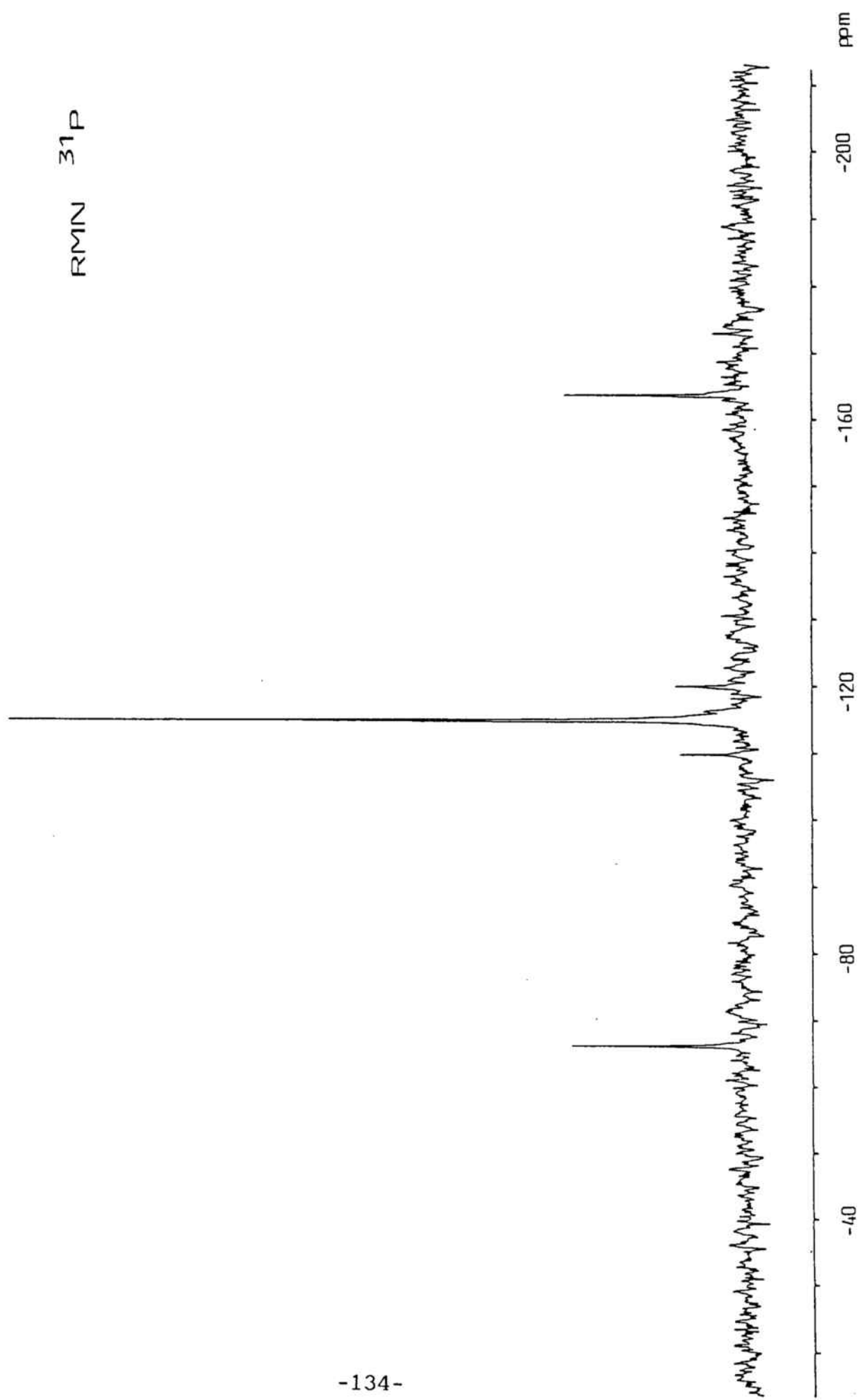


Fig. 19-  $(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{Pt-Hg-FeCp}(\text{CO})_2$

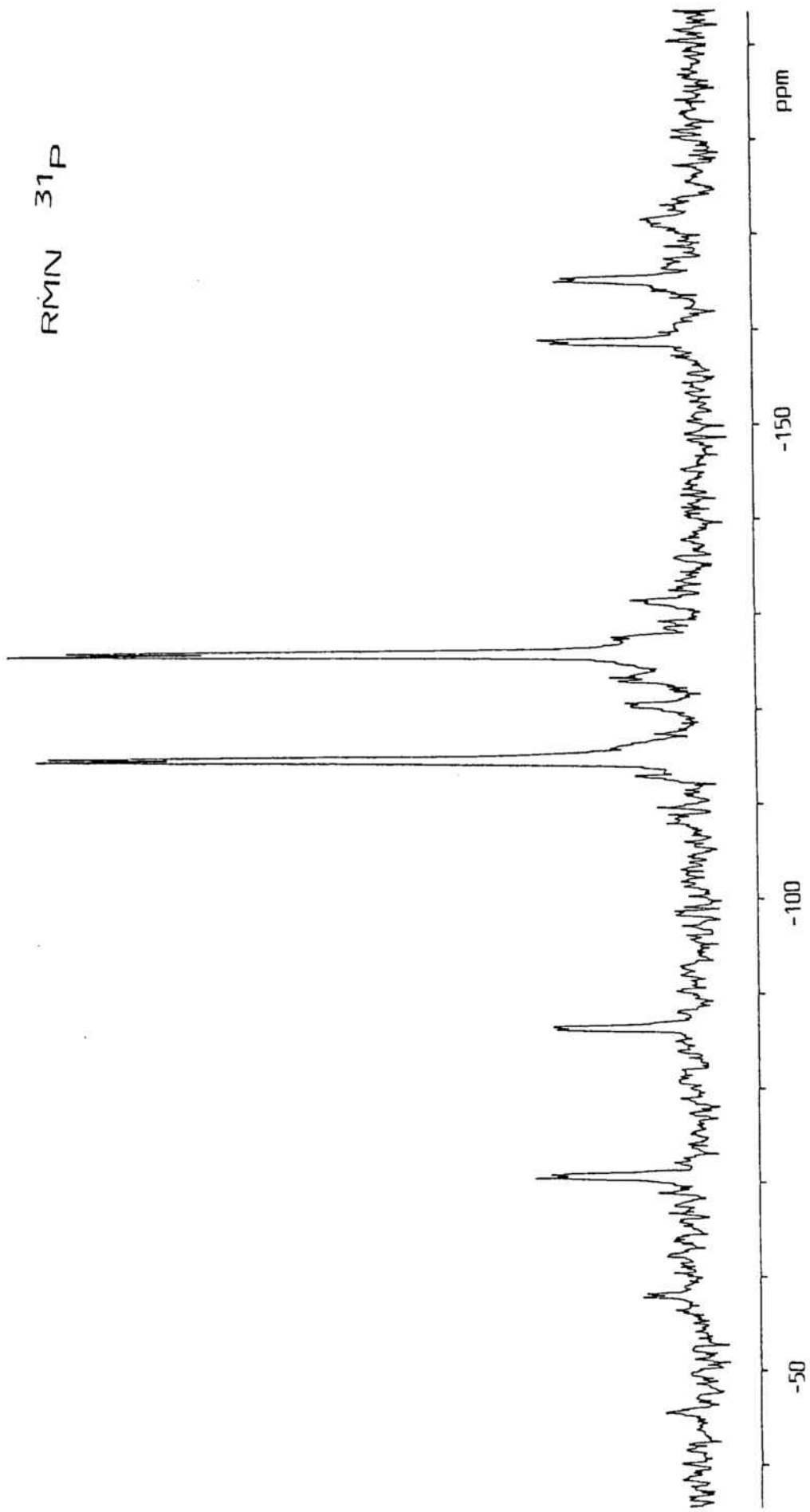


Fig. 20- | (PPh<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)Pt-Hg-Co(CO)<sub>4</sub> |

### 5.3- ESPECTROSCÒPIA RMN DE $^1\text{H}$

El compost que conté la seqüència Fe-Hg-Pt, pot ser analitzat també per espectroscòpia RMN de  $^1\text{H}$ , perquè hi ha un lligand ciclopentadienil. En enregistrar l'espectre, cal esperar que tots els protons del lligand  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ , siguin equivalents i que, per tant, hi hagi un únic senyal.

El senyal corresponent al  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  acostuma a sortir al voltant de 4 ppm. Per al compost trimetàl·lic preparat, l'espectre s'ha enregistrat en una solució de benzè deuterat ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) i el senyal que s'obté és situat a 3,7 ppm.

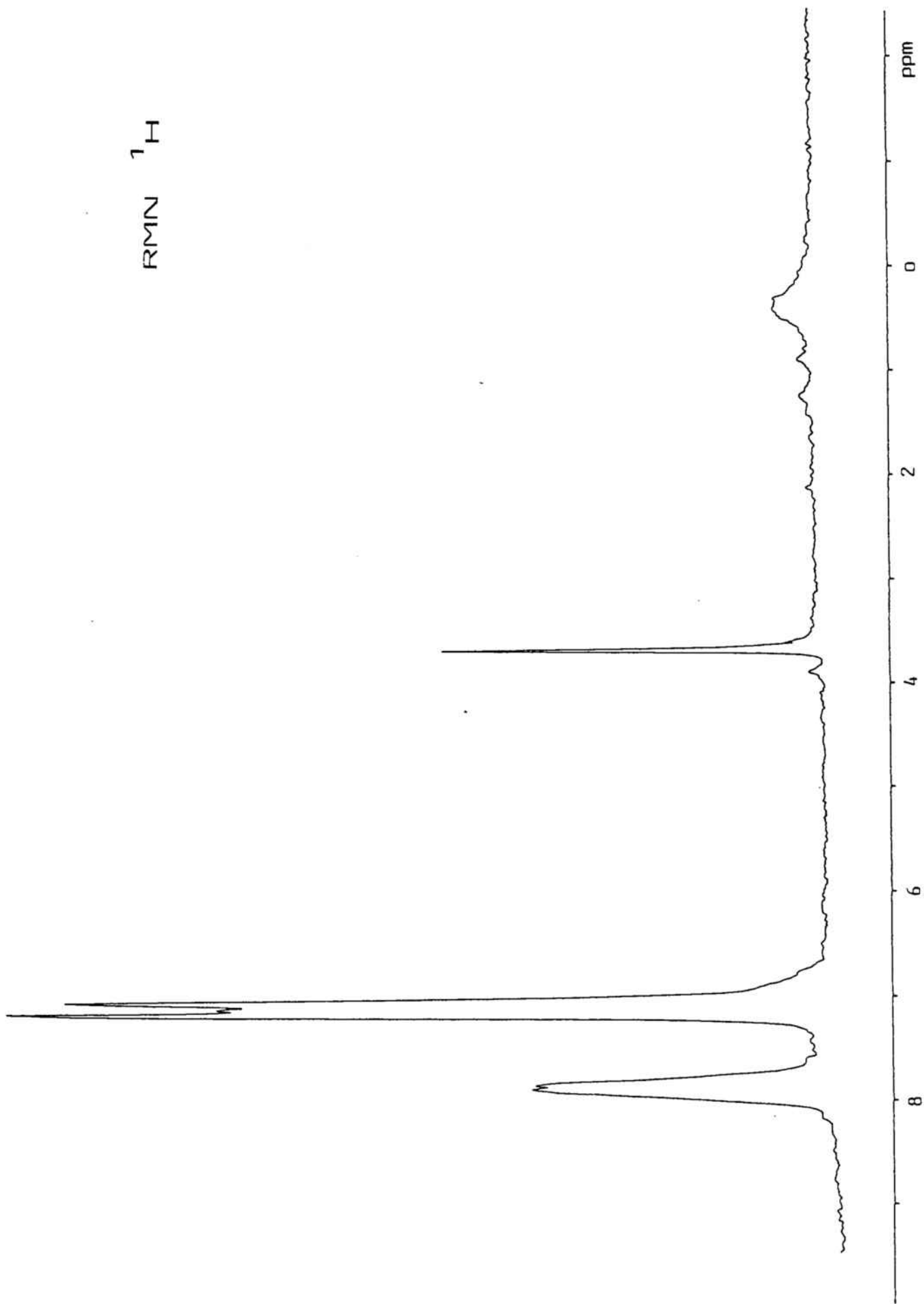


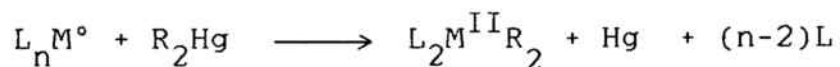
Fig. 21- |  $(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{Cl}_{15})\text{Pt-Hg-FeCp}(\text{CO})_2$  |

#### 5.4- INTENTS DE PREPARACIÓ DE COMPOSTOS M-Pt (M = Mn, Fe i Co)

##### A PARTIR DE TRIMETÀLLICS

El mercuri és pràcticament l'únic element de la Taula Periòdica capaç de separar-se del compost on es troba enllaçat, en la forma metàl·lica. El producte que s'obté és el resultat de la unió dels dos radicals que en el compost inicial eren units al mercuri.

Aquesta reacció, anomenada desmercuriació, ha estat utilitzada sovint per a obtenir compostos organometàl·lics de platí o de pal·ladi. La formació d'aquests compostos ha estat explicada per Sokolov i col·laboradors (37) com l'addició oxidant de  $RHgX$  o  $R_2Hg$  a un compost  $L_nM^0$  ( $M = Pt$  o  $Pd$ ) per a donar un intermedi bimetàl·lic que, per desmercuriació, porta a la formació dels organometàl·lics de platí o de pal·ladi. La reacció es pot escriure:



$n = 3, M = Pt; n = 4, M = Pd; L = PPh_3$

El procés pot estudiar-se també quan el mercurià no és simètric ( $RHgR'$ ).

Aquest mètode ha estat utilitzat per a preparar compostos organometàl·lics de platí(II) de fórmula general

$|\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2|$ , on R pot ser diversos policlorofenil derivats  
i  $|\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2|$  on R = 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ; 2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$  i  
2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$  i  $|\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2|$  on R = Me i R' =  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  i  
2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$  (9).

Altres estudis realitzats en aquest Departament  
(12) indiquen que la desmercuriació de compostos bimetàl-  
lics de fórmula general  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}']$  on R' = Ph i  
R = 2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  i 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ , porta a la formació d'una mes-  
cla de compostos  $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtR}_2]$ ,  $[(\text{PPh}_3)_2\text{R}'_2\text{Pt}]$  i  $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtRR}']$   
en què la darrera fórmula és la majoritària.

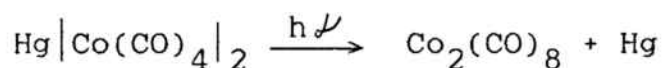
De l'anàlisi de tots aquests resultats, se'n de-  
dueix que quan els dos grups orgànics presents en el compost  
dimetàl·lic són iguals, es produeix la desmercuriació si  
aquest grup només té un substituent voluminós en posició  
orto respecte a l'enllaç Pt-Hg. En canvi, si el grup orgànic  
té dos substituents voluminosos en posició orto, el  
compost dinuclear es manté estable.

Si els dos grups orgànics són diferents, el com-  
post desmercuria quan el grup orgànic unit al mercuri només  
té un substituent voluminós en posició orto o no en té cap;  
en canvi no desmercuria si hi ha dos grups en orto. Cal  
destacar, però, que en aquests casos s'obtenen diversos  
productes com a resultat de la pèrdua de mercuri i això  
fa pensar que aquest no és un bon mètode per a preparar  
compostos organometàl·lics de platí.



La desmercuriació per fotòlisi dels compostos  $|(PPh_3)_2BrPt-HgR|$  en solució benzènica indica que quan R = ciclopentil, la desmercuriació és molt ràpida, mentre que quan R = ciclohexil el compost és estable; i ho és molt més encara quan R=2-norbonil (91).

Quan s'estudia la desmercuriació en compostos trimetàl·lics, s'obté el compost bimetàl·lic amb enllaç M-M format per la unió dels dos fragments metàl·lics que inicialment eren units al mercuri. Aquest és el cas del compost  $Hg|Co(CO)_4|_2$  que, en ser sotmès a fotòlisi dóna mercuri metàl·lic i el carbonil de cobalt en forma dímera (92)



En alguns casos, quan els compostos són particularment estables, són necessàries condicions més extremes per a la desmercuriació. Aquest és el cas del compost que conté grups pentafluorofenilgermil units al mercuri

$|(C_6F_5)_3Ge-Hg-Pt(PPh_3)_2-Ge(C_6F_5)_3|$ , que només desmercúria per fotòlisi o per tractament amb àcid trifluoroacètic en calent (45).

A la vista d'aquests resultats, hem intentat preparar compostos dimetàl·lics heteronuclears per una reacció de desmercuriació. Per això, s'han utilitzat com a productes de partida els compostos trimetàl·lics amb la seqüència M-Hg-Pt on M és Mn, Fe i Co preparats en aquest treball.

Aquesta reacció s'ha realitzat mantenint el producte inicial en solució de toluè en un Schlenk i en atmosfera de nitrogen, a reflux durant unes quatre hores.

No s'observa cap canvi en la reacció tot i que s'ha prolongat diverses hores. En tots els casos, l'espectre RMN de  $^{31}\text{P}$  del producte separat és fonamentalment igual al del compost de partida.

Aquest resultat permet de considerar que en les condicions utilitzades el compost trimetàl·lic es manté inalterat.

L'acció de la llum visible ( $h\nu$ ), no ha permès d'obtenir resultats millors.

Així doncs, no s'ha aconseguit la formació de compostos dimetàl·lics heteronuclears amb enllaç M-Pt en què M és Mn, Fe o Co, fet que indica una elevada estabilitat per als compostos trimetàl·lics de partida. Es podria justificar si tenim present que tots aquests compostos contenen lligands carbonil capaços de disminuir la densitat electrònica sobre la cadena metàl·lica. A més a més, el grup orgànic utilitzat en tots els casos és el pentaclorofenil, que té una electronegativitat elevada i dos substituents clor en posició orto, de manera que es fa difícil el trencament de l'enllaç intermetàl·lic. L'efecte dels grups

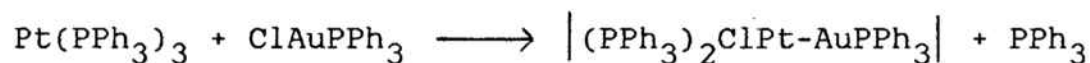
$C_6Cl_5$  seria més acusat en els compostos en què M és Mn o Fe, que no pas quan M és Co, perquè en els primers compostos el grup orgànic és en trans respecte a la seqüència metàl·lica

Intents infructuosos

## 6.1- INTENTS DE PREPARACIÓ DE COMPOSTOS DINUCLEARS AMB Pt i Au

Malgrat que aquests intents siguin discutits en un apartat tan avançat d'aquesta memòria, la seva realització correspon cronològicament a l'inici del treball.

En un primer moment, un dels objectius del treball era la preparació de compostos dimetàl·lics heteronuclears amb platí i or. El primer compost amb un enllaç entre aquests dos metalls havia estat preparat per Nyholm (11) l'any 1967, mitjançant l'addició de  $\text{ClAuPPh}_3$  sobre  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  segons la reacció:



Posteriorment, en aquest Departament, s'havia fet l'ampliació d'aquesta reacció al camp dels organometàl·lics (14).

Per a valorar i discutir les possibilitats de formació de compostos organometàl·lics amb platí i or, s'havien preparat dos compostos per una reacció d'addició del derivat  $\text{RAuPPh}_3$  sobre el compost de Pt(0),  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$ . Teòricament, l'addició havia de donar compostos de fórmula general  $|(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-AuPPh}_3|$  que, com en el cas dels compostos de mercuri ja descrits, pot interpretar-se també, com una inserció d'un fragment " $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ " a l'enllaç Au-C.

De manera sorprenent, però, en determinar l'estructura cristal·lina del compost obtingut quan R és  $C_6Cl_5$ , s'observa que el grup orgànic es troba fent de pont entre els dos metalls que ocupen posicions contigües a l'anell (15). Això indica que la inserció de Pt(0) no s'ha produït a l'enllaç M-C, tal com s'havia previst inicialment, sinó a l'enllaç C-Cl, situat en posició orto respecte a l'or.

La finalitat d'aquest treball era, en principi, ampliar la sèrie de compostos d'aquest tipus, poder valorar i discutir la seva facilitat de formació en funció dels substituents voluminosos presents en posició orto del grup orgànic i intentar la formació de compostos amb enllaç directe Pt-Au.

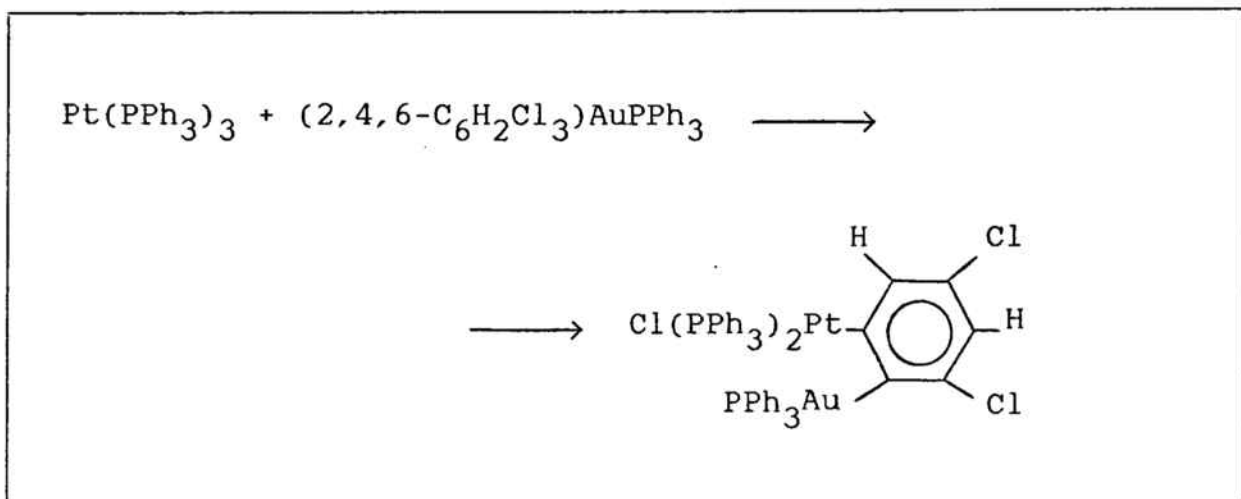
Amb els resultats obtinguts anteriorment, era previsible que es pogués obtenir un compost també amb el grup pont, quan R fos  $2,4,6-C_6H_2Cl_3$ . En canvi, quan R és Ph, no és fàcil que es produeixi la inserció a l'enllaç C-H que hi ha en posició orto, atesa la difícil activació ja coneguda d'aquest enllaç. Potser llavors, en no poder-se formar el compost amb el grup pont, estaria afavorida la inserció per l'enllaç Au-C i donaria un compost amb unió directa Pt-Au.

Entre aquests dos casos extrems, calia estudiar, per exemple, la reacció amb  $R = 2-C_6H_4Cl$  on només hi ha un enllaç C-Cl en posició orto. Podrien esperar-se aquí, les dues possibilitats de reacció en el cas que, en fer l'intent

amb R = Ph, s'hagués aconseguit la formació de l'enllaç Pt-Au.

La preparació del compost on R és 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, requereix la prèvia obtenció del derivat organometàl·lic d'or que s'ha preparat per primera vegada en el decurs d'aquesta tesi. La seva preparació es detalla en el capítol 7 que correspon a la part experimental.

La formació del compost dinuclear es fa d'acord amb l'equació:



La reacció es fa en benzè sota un corrent de nitrogen i es manté durant una hora a 50 °C aproximadament. Si s'escau fer fins a reflux, es provoca la descomposició del producte i s'observa la separació de residu metàl·lic. La solució de color grogós que s'obté, es filtra per tal

d'eliminar altres subproductes i, per l'addició d'hexà, s'aconsegueix la separació d'un producte blanc que correspon al  $[(PPh_3)_2ClPt\mu-(2,4-C_6H_2Cl_2)AuPPh_3]$ . El compost es recristal·litza en acetona/etanol. El rendiment del procés és del 35% aproximadament.

El punt de fusió és de 246-8 °C, tot i que s'enfosqueix des de 225 °C. El color blanc, com en el cas del  $[(PPh_3)_2ClPt\mu-(2,3,4,5-C_6Cl_4)AuPPh_3]$ , és ja indicatiu de compostos de Pt(II), a diferència dels complexos amb enllaç metall-metall, que solen ser acolorits. D'altra banda, l'elevat punt de fusió del producte final també apunta cap a la idea que el complex blanc és efectivament un arilderivat de platí i no un compost amb enllaç Pt-Au.

Les anàlisis elementals de carboni i hidrogen són: 53,06% de C (teòric 53,01%) i 3,6% d'H (teòric 3,48%). L'espectre IR indicat a la Figura-22 mostra la coordinació a un centre metàl·lic tant de la trifenilfosfina com del grup clorat.

L'espectre de RMN de  $^{31}P$  dona un senyal molt intens situat a -120,63 ppm respecte al trimetilfosfit  $(P(OMe)_3)$ , amb dos satèl·lits resultants de l'acoblament amb el platí que corresponen a una constant d'acoblament  $^1J_{Pt-P}$  de 3390 Hz. Aquesta distribució correspon a una configuració trans per a les fosfines. A més a més, a l'espectre i situat a -97,5 ppm s'hi veu un senyal lleugerament més ample que els anteriors



i que correspon a la fosfina unida a l'or. Aquest fet és conseqüència del moment quadrupolar de l'or. La inexistència de satèl.lits de platí per a aquest senyal descarta ja definitivament l'estructura alternativa amb enllaç directe entre el platí i l'or  $[(PPh_3)_2(2,4,6-C_6H_2Cl_3)Pt-AuPPh_3]$ .

El espectres IR i RMN de  $^{31}P$ , així com la resta de dades obtingudes per a aquest producte, són, doncs, perfectament comparables als resultats obtinguts prèviament quan R és  $C_6Cl_5$ .

Veient que es comprovaven els resultats esperats es va passar a preparar el derivat amb  $R = C_6H_5$ . La preparació del compost de partida és descrita a la bibliografia (93) per reacció del fenil-liti sobre el  $ClAuPPh_3$ . Un cop preparat el derivat organometàl.lic d'or, es va fer, com abans, la reacció d'addició sobre el Pt(0).

Quan la reacció es fa en les mateixes condicions que en el cas de  $R = C_6Cl_5$  o  $2,4,6-C_6H_2Cl_3$ , s'observa una ràpida descomposició del producte amb separació de residus metàl.lics. Si la reacció es fa en benzè, però a temperatura ambient sota un corrent de nitrogen, la solució, que inicialment és de color taronja, es va tornant progressivament més vermella. Al cap de quaranta-vuit hores de reacció, ja no s'observa cap canvi. Després de filtrar la solució, per a eliminar subproductes, s'hi afegeix hexà i quan

es deixa a baixa temperatura, en precipita un producte de color taronja de  $Pf = 126 \text{ }^\circ\text{C}$ .

L'espectre IR d'aquest compost té una banda molt intensa a  $840 \text{ cm}^{-1}$  que correspon a vibracions O-O (94). Això fa pensar que el producte obtingut és el peròxid de platí(II)  $|\text{PtO}_2(\text{PPh}_3)_2|$ , tot i que s'han pres totes les mesures per a evitar la presència d'oxigen a la solució que pugui provocar l'oxidació. Quan s'intenta aquesta reacció canviant el temps de reacció s'obté sempre el mateix resultat.

Tot indica que quan la inserció de Pt(0) no es pot produir en un enllaç C-H perquè aquest és poc activat, tampoc no es produeix en l'enllaç Au-C. És a dir, que no es tracta de dues vies alternatives, sinó que quan no hi ha la possibilitat de reacció per l'enllaç C-Cl en posició orto, la reacció entre R-AuPPh<sub>3</sub> i Pt(0) no es produeix.

Per a confirmar aquests resultats, calia fer la reacció en el cas en què R fos 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, ja que aquest té un únic grup clor en posició orto. Dissortadament, no s'ha aconseguit la preparació del producte de partida (2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)AuPPh<sub>3</sub>, ja que per l'acció del magnesià (2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)MgX sobre el ClAuPPh en diverses condicions, s'obtenen resines d'on no és possible aïllar el producte.

En no obtenir resultats que expliquin clarament com es produeix la reacció entre el Pt(0) i els diferents derivats RAuPPh<sub>3</sub>, s'ha intentat la reacció en altres grups

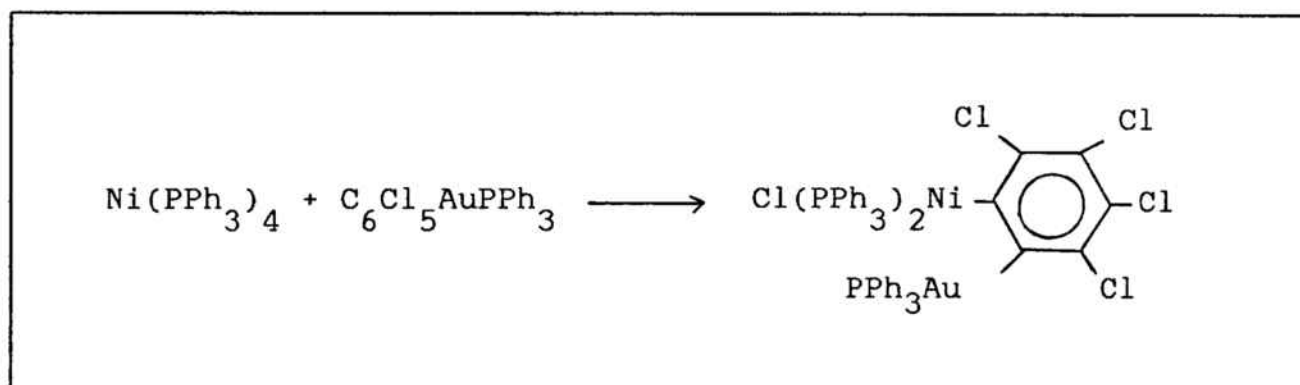
orgànics. Els grups estudiats són: R = o-tolil, p-tolil, mesitil, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl i 2,3- i 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. La dificultat de tots aquests assaigs s'ha trobat en la preparació dels derivats organometàl·lics d'or, que no s'ha aconseguit en cap cas. Malgrat tot, els intents realitzats han estat molt nombrosos, ja que s'han fet les reaccions via derivats lítics i via magnesiàns i, en cada cas, variant al màxim les condicions de reacció.

Així doncs, amb els resultats obtinguts fins aquí, només podem treure com a conclusió que quan R és el 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, el comportament de la reacció és anàleg al cas del C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> ja estudiat, que dona un compost amb el grup orgànic fent de pont entre els dos metalls. En canvi, quan el grup orgànic no té cap clor en posició orto, com és el cas del C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>AuPPh<sub>3</sub>, tampoc no és afavorida la inserció a l'enllaç Au-C per a donar el compost amb enllaç directe Pt-Au. En aquest cas, només es detecten productes de descomposició.

Va semblar interessant també, estudiar aquest tipus de reacció amb compostos de níquel a fi i efecte d'intentar l'obtenció bé de complexos amb unions Ni-Au aleshores desconeguts a la bibliografia, o bé de derivats en què, novament, grups policlorats actuarien de pont entre els àtoms de níquel i d'or. En primer lloc, es va assajar l'acció de níquel(0) Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> que en solució es dissocia donant Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, i fins i tot Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sobre el C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>AuPPh<sub>3</sub>.

La reacció s'estudià a fons per tal de millorar el rendiment del producte final. Tot i així aquest compost de fórmula  $[(PPh_3)_2ClNi \mu-(2,3,4,5-C_6Cl_4)AuPPh_3]$  s'obté amb uns rendiments extraordinàriament baixos (per dessota del 10%) i la reproductibilitat del mètode tampoc no és massa bona.

Aquests fets van aconsellar d'aturar de moment aquest estudi. El producte s'ha obtingut segons la reacció:



en benzè sota un corrent de nitrogen i a temperatura ambient durant una hora. El compost final és de color taronja i presenta unes bones anàlisis elementals: 55,86% C (teòric 55,74%), 3,72% H (teòric 3,51%) i 13,74% Cl (teòric 13,72%).

El punt de fusió és de 193-4°C i l'espectre IR recorda extraordinàriament al del compost anàleg amb platí

$[(PPh_3)_2ClPt \mu-(2,3,4,5-C_6Cl_4)AuPPh_3]$ . D'altra banda, l'espectre de RMN de  $^{31}P$  mostra un senyal situat a -125,4 ppm respecte al  $P(OMe)_3$  que correspon als fòsfors units al níquel i que és del doble d'intensitat, aproximadament, del senyal

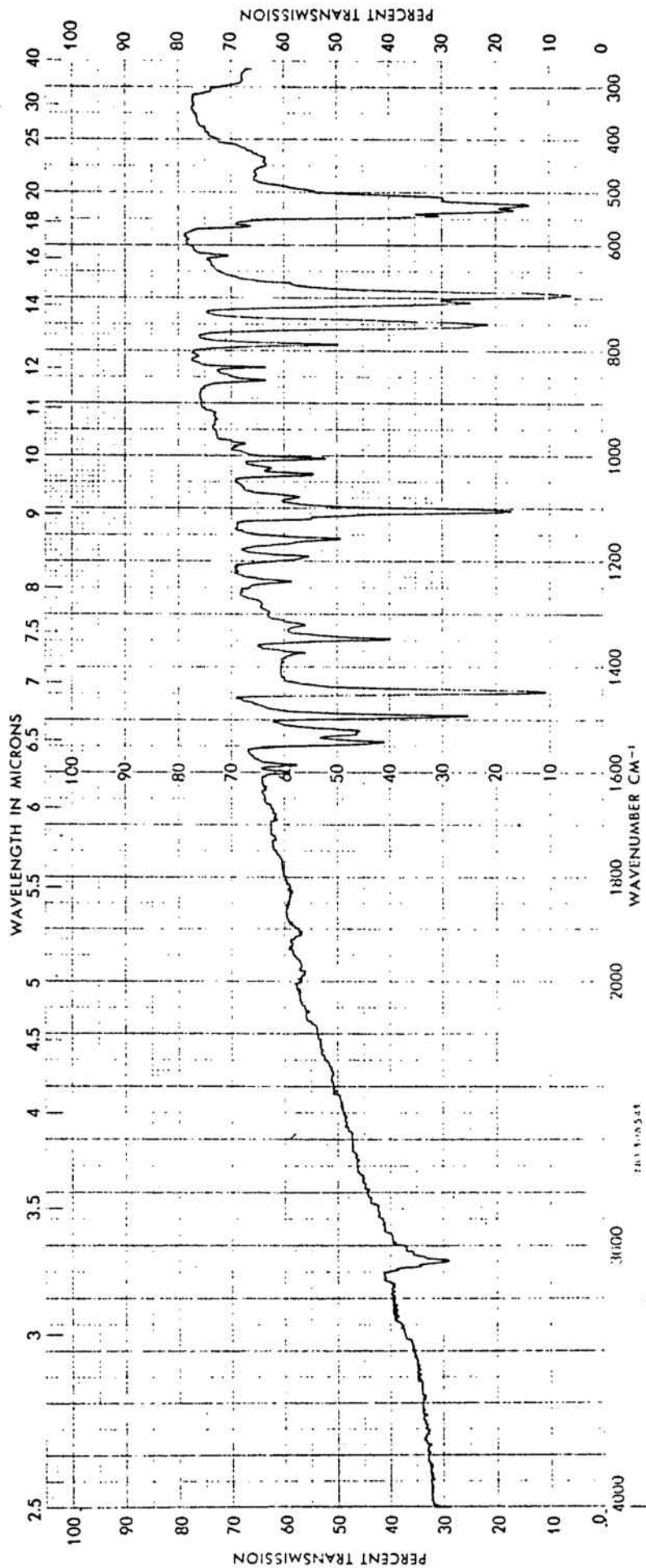


Fig. 22- | (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClPt μ-(2,4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)AuPPh<sub>3</sub> |

RMIN  $^{31}\text{P}$

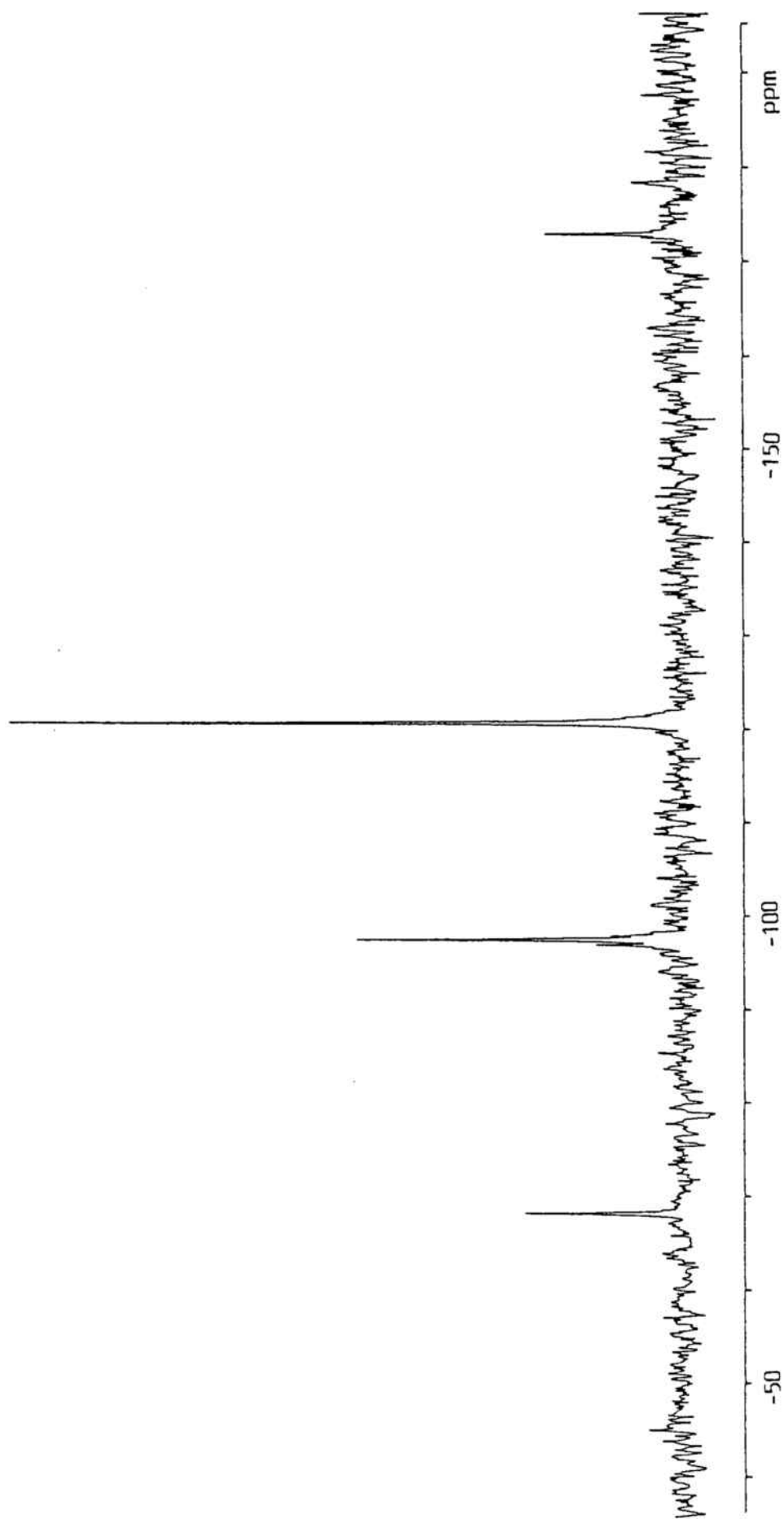


Fig. 23- |  $(\text{PPh}_3)_2\text{ClPt}(\mu-(2,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)\text{AuPPh}_3)$

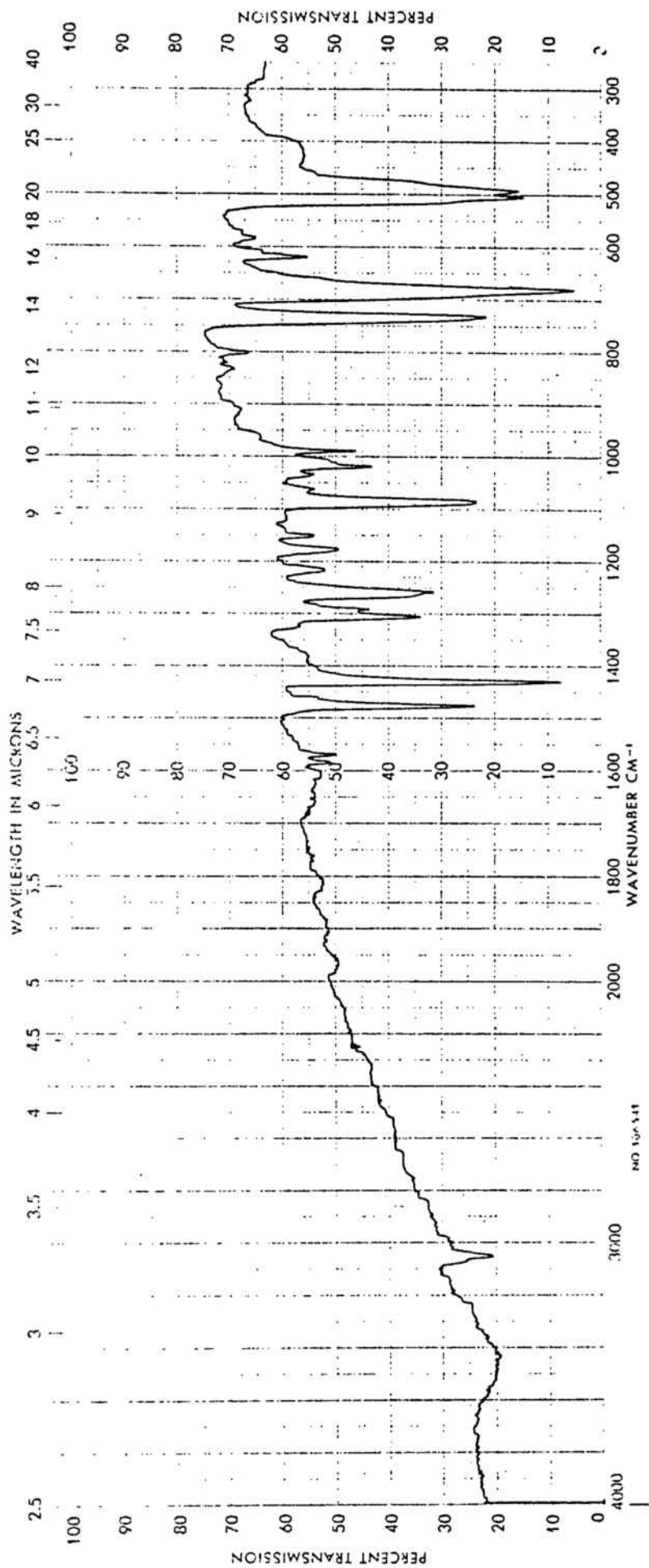


Fig. 24-  $[(PPh_3)_2ClNi-(C_6Cl_4)AuPPh_3]$

RMIN  $^{31}\text{P}$

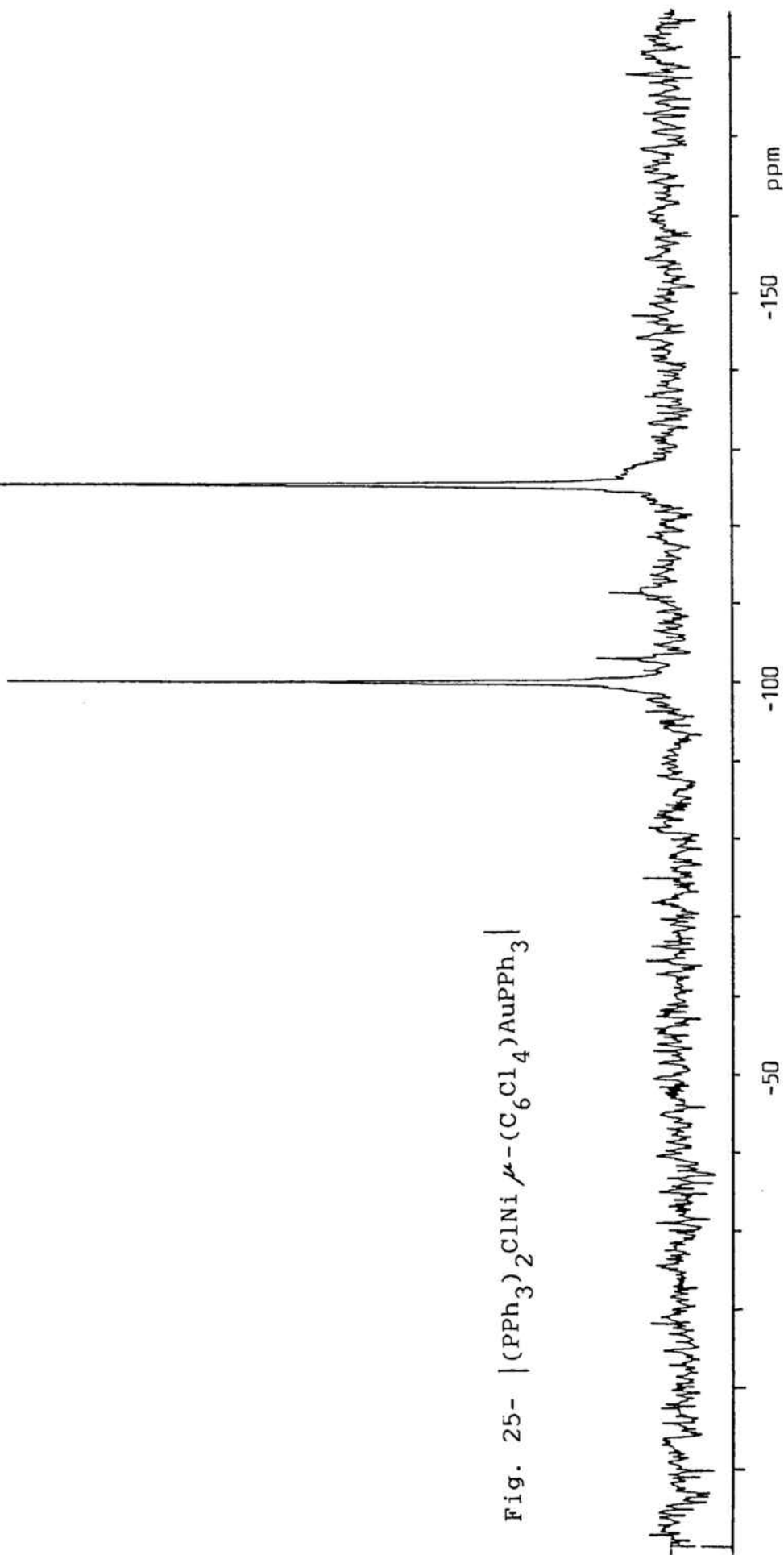


Fig. 25-  $(\text{PPh}_3)_2\text{ClNi}(\mu-(\text{C}_6\text{Cl}_4)\text{AuPPh}_3)_3$



situat a -99,8 ppm i que correspon al fòsfor unit a l'or. Això confirma una configuració trans per a les fosfines unides al níquel.

## 6.2- INTENTS DE PREPARACIÓ DE COMPOSTOS DINUCLEARS AMB

### ENLLAC M-Pt ON M = Mo, W, Fe, Mn i Co.

Amb la finalitat de preparar compostos bimetàl·lics amb enllaç M-M que fossin derivats del platí, es va assajar la reacció de substitució d'un grup halogen unit al platí per un anió carbonilat. La reacció es pot escriure:



on  $\text{m}^- = \left| \text{MoCp}(\text{CO})_3 \right|^-$ ,  $\left| \text{WCp}(\text{CO})_3 \right|^-$ ,  $\left| \text{Mn}(\text{CO})_5 \right|^-$ ,  $\left| \text{FeCp}(\text{CO})_2 \right|^-$  i  $\left| \text{Co}(\text{CO})_4 \right|^-$  i  $\text{X} = \text{Cl}$  o  $\text{I}$ .

Aquesta reacció havia estat estudiada per Braunstein i col.laboradors (95) quan  $\text{R} = \text{H}$  i  $\text{m}^- = \left| \text{MoCp}(\text{CO})_3 \right|^-$ . En aquest cas s'observa que el producte obtingut té les dues fosfines en posició cis. D'altra banda, la coordinació planoquadrada del platí, és molt distorsionada per la presència d'aquestes dues fosfines en posicions contigües i del grup  $\text{m}^-$  que també és molt voluminós. Aquest fet explicaria el

comportament dinàmic observat en solució per a aquest compost.

Més recentment, s'ha estudiat també, el comportament fluxional del compost dinuclear que s'obté per reacció de  $|\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2|$  amb el carbonilat de manganès  $\text{Na}|\text{Mn}(\text{CO})_5|$ .

El producte resultant respon a la fórmula

$|\text{(PEt}_3)_2\text{Pt}\mu\text{-(H)}\mu\text{-(CO)-Mn}(\text{CO})_5|$  i conté un enllaç directe Pt-Mn, que, a més a més, és estabilitzat per un grup H i per un grup CO que actuen de pont (96).

Amb la idea d'obtenir derivats organometàl·lics anàlegs i d'estudiar la seva possible fluxionalitat en solució, hem utilitzat aquesta reacció partint del compost de platí en què  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$  o  $\text{CH}_3$ . Aquests dos grups tenen un volum francament diferent i això fa preveure que puguin tenir un comportament diferent en aquesta reacció tenint present l'impediment estèric en el producte final. A més a més, els dos grups orgànics utilitzats tenen característiques electròniques diferents i això fa que puguin tenir comportament diferent davant la reacció de metàtesi.

Els primers intents varen consistir a investigar l'acció del carbonilat sòdic corresponent sobre el  $|\text{(PPh}_3)_2\text{ClRPt}|$  on  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$  o  $\text{CH}_3$ ; però la reacció no va donar resultats positius. La reacció s'inicia a temperatura molt baixa ( $-78^\circ\text{C}$ ) i es va augmentant progressivament fins a arribar a la temperatura ambient. Tot el procés es fa en un flascó de tipus Schlenk i en atmosfera de nitrogen. Al

final, però, no s'observa cap canvi de color i l'anàlisi dels productes obtinguts no indica la presència de compost dinuclear.

Preveient que l'entrada d'un grup  $m^-$  en una posició de coordinació del platí, pugui ser més difícil en el cas en què R és un grup orgànic, que no pas quan és l'hidrur, vàrem assajar la reacció modificant les condicions per forçar la substitució. Les condicions assajades foren:

- 1- Augmentar el temps de reacció des d'una hora, temps necessari per produir la substitució de l'hidrur, fins a quaranta-vuit hores.
- 2- Augmentar la temperatura de reacció fins a arribar en alguns casos a reflux.
- 3- Utilitzar com a dissolvent tetrahidrofurà (THF) o toluè, perquè en portar la reacció a reflux, permeten d'arribar a temperatures força diferents (66°C i 111°C respectivament). D'altra banda el fet que el THF tingui característiques donadores, podria afavorir el procés en cas que es tractés d'un mecanisme associatiu via solvòlisi.

En cap d'aquests casos, però, no s'ha pogut aïllar el compost dimetàl·lic, sinó que normalment s'obtenen productes de descomposició fruit de les condicions extremes utilitzades.

En valorar aquests resultats, cal tenir present que les reaccions de metàtesi d'un complex plano-quadrat,

del tipus  $|\text{MXRL}_2|$  s'ha considerat sovint que es produeixen per un mecanisme associatiu. L'etapa lenta del procés és l'entrada del nou lligand o en algun cas del dissolvent, per a donar una espècie pentacoordinada a la qual correspon una geometria de bipiràmide trigonal.

Però, Romeo i col.laboradors (97), en estudiar la reacció de substitució del brom pel iode en el compost  $|\text{PtBr}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)(\text{PPh}_3)_2|$ , arriben a la conclusió que el procés segueix un mecanisme dissociatiu. L'impediment estèric que creen els dos grups metil situats en posició orto en el mesitil, fa que el pas determinant de la velocitat de reacció sigui el trencament de l'enllaç Pt-Br, fet que provoca la formació d'una espècie de platí catiònica i tricoordinada.

Malgrat que aquestes espècies són poc freqüents han estat postulades en processos com és ara la inserció d'olefines a l'enllaç Pt-H (98) o en la descomposició tèrmica del  $|\text{Pt}(\text{n-Bu})_2(\text{PPh}_3)_2|$  (99).

L'existència d'aquestes espècies tricoordinades contradiu la regla dels 16 o 18 electrons anunciada per Tolman (100). Amb tot, Romeo i col.laboradors consideren que aquesta regla és qüestionable quan els lligands contenen grups aril, ja que aquests poden aportar densitat electrònica al nucli metàl·lic per a compensar la deficiència pròpia de la baixa coordinació.

Posteriorment Kelm i col.laboradors (101) realitzen un estudi cinètic de la mateixa reacció i contràriament als resultats indicats abans, proposen un mecanisme associatiu. Les seves conclusions es basen en el fet que s'obtenen valors negatius per als volums d'activació i que les constants del procés depenen del lligand entrant.

En altres estudis realitzats en aquest Departament (9), s'observa que la velocitat de substitució del clor per  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  o  $\text{CN}^-$  en els complexos de fórmula  $|\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2|$  on R és 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ , 2,3,4- i 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ; 2,3,4,5-, 2,3,4,6- i 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$  i  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ , varia força en funció de la naturalesa del grup orgànic, així com del dissolvent utilitzat (acetona i dimetilsulfòxid). S'ha pogut deduir que, si bé el volum del lligand orgànic és un factor que juga un paper important en el procés, no ho és d'una manera definitiva, doncs l'electronegativitat del grup R és també una característica que cal tenir present en les reaccions de metàtesi.

Nosaltres, però, pensem que el fracàs en la formació de complexos bimetal·lics del tipus  $|(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-m}|$  on m és  $|\text{MoCp}(\text{CO})_3|$ ,  $|\text{WCp}(\text{CO})_3|$ ,  $|\text{Mn}(\text{CO})_5|$ ,  $|\text{FeCp}(\text{CO})_2|$  i  $|\text{Co}(\text{CO})_4|$ , a partir de  $|\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2|$  on X és Cl o I, i dels carbonilats corresponents, és conseqüència del fort impediment estèric

que té l'àtom de platí coordinat a un grup tan voluminós com és la trifenilfosfina. Tampoc no podem oblidar la notable distorsió observada en el complex  $[\text{PtH}(\text{MoCp}(\text{CO})_3)(\text{PPh}_3)_2]$  (95).

Part experimental

### 7.1- PREPARACIÓ DEL $|\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2|$

El producte s'obté tal com indica la bibliografia (102). Es prepara una suspensió de 2g de cis- $|\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2|$  (2,5 mil.limols) en 25 ml d'etanol i 25 ml de diclorometà. La mescla es refreda fins a 10°C aproximadament i s'hi fa passar un corrent d'etilè, mentre s'agita constantment. Es deixa saturar la solució durant uns 15 min i després s'hi afegixen, de mica en mica, 0,60 g de  $\text{NaBH}_4$  (15,8 mil.limols) sòlid. A cada addició de tetrahidrurborat de sodi, la suspensió es torna groga i convé que abans de fer una nova addició, la solució hagi recuperat el color blanquinós inicial. La reacció es deixa completar durant mitja hora més, s'hi afegixen 110 ml d'etanol i s'observa la formació d'un precipitat blanquinós. Després de 5 min es filtra el producte i es renta successivament amb aigua, etanol i hexà. S'ha de mantenir l'atmosfera d'etilè fins al moment de filtrar. El rendiment del procés és del 93% i el punt de fusió és de 126-8 °C encara que el producte es torna vermell a partir de 120 °C.

### 7.2- PREPARACIÓ DELS COMPOSTOS DEL TIPUS $\text{HgR}_2$

Els compostos de fórmula general  $\text{HgR}_2$  on  
on  $\text{R} = 2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ;  $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$  i  $2,3,5,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ , s'han



preparat per reacció del trifluoroacetat de mercuri(II) i del policlorobenzè corresponent, tal com indiquen Bertino i col.laboradors (103).

En un tub d'assaig es prepara una mescla sòlida de trifluoroacetat de mercuri(II) obtingut segons W. Shearer (104) i un excés de policlorobenzè i es manté durant algunes hores en un forn a temperatura elevada. Les condicions de reacció, així com els rendiments i els punts de fusió dels productes obtinguts són diferents per a cada policlor i s'indiquen a la mateixa bibliografia.

Al final de la reacció s'obté una massa que es refreda a temperatura ambient, es tritura i es tracta amb hexà per a eliminar-ne l'excés de policlorobenzè. De la massa que resta insoluble se n'obté l'organomercúric després de diverses extraccions amb xilè a reflux.

### 7.3- PREPARACIÓ DEL $\text{Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$

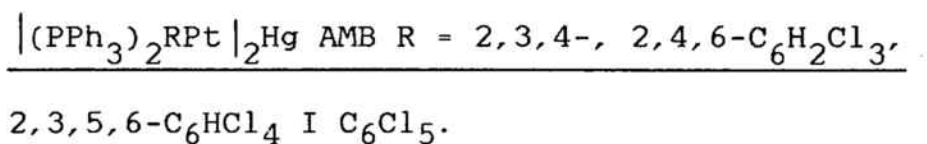
Aquest producte s'ha obtingut amb les modificacions introduïdes per M. Seco al mètode d'obtenció descrit prèviament (9).

Es prepara una solució de 5,7 g d'hexaclorobenzè (30 mil.limols) i 0,75 g de magnesi (30 mil.limols) en 40 ml de tetrahidrofurà (THF) i s'escalfa a l'agitador sota un

corrent de nitrogen. Quan s'arriba a la temperatura d'ebullició s'hi afegeix el bromur d'etilmagnesi que actua com a iniciador i que s'ha preparat amb bromur d'etil i magnesi en THF. Es deixa refredar mantenint, però, l'agitació durant una hora.

La solució d'halur de pentaclorofenilmagnesi s'afegeix de gota en gota sobre una dissolució de 2,7 g de clorur de mercuri(II) (10 mil.limols) en 10 ml de THF. Es forma un precipitat blanquinós que es filtra, es renta amb aigua calenta i, deprés de diverses extraccions amb xilè a reflux, s'obté l'organomercúric amb un rendiment del 60%.

#### 7.4- PREPARACIÓ DE COMPOSTOS DE FÓRMULA GENERAL



Aquests productes poden preparar-se per dos mètodes. El primer, i més senzill, consisteix a preparar una solució de 1,5 g de  $|\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2|$  (2 mil.limols) i 1 mil.limol de l'organomercúric  $\text{HgR}_2$  corresponent, en 20 ml de toluè. La mescla es manté a reflux sota un corrent de nitrogen durant dues hores i després es deixa refredar fins a temperatura ambient. S'observa la formació d'un precipitat groc-

ataronjat. La solució es concentra i el producte es renta amb acetona. El rendiment de la reacció és del 90%.

L'altre mètode consisteix en la reacció en toluè de 1 mil.limol de  $|\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2|$  (0,75 g) i 1 mil.limol de  $|\text{(PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}|$ , durant dues hores a reflux sota un corrent de nitrogen. Es deixa refredar fins a temperatura ambient i el tractament del producte es fa com en el cas anterior. El rendiment és del mateix ordre que en l'altre mètode.

El compost dimetàl·lic és preparat mantenint una mescla de 0,75 g de  $|\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2|$  (1 mil.limol) i 1 mil.limol de  $\text{HgR}_2$  en benzè sota corrent de nitrogen durant algunes hores. El temps de reacció depèn de quin sigui el grup R i va des de dues fins a vint-i-quatre hores. Es fa palès que la reacció s'ha completat quan la reacció adquireix color groc pàl·lid. El producte es recristal·litza en diclorometà/metanol i el rendiment és del 70-80 % aproximadament.

#### 7.5- PREPARACIÓ DE $\text{Na}|\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}| \cdot 2 \text{ DME}$ amb $\text{M} = \text{Mo I W}$ .

El procés es basa en el mètode seguit per Braunstein i col.laboradors (105).

A una suspensió en agitació de 29,1 mil.limols del

carbonil comercial  $M(\text{CO})_6$  (7,68 g si M és Mo i 10,24 g si M és W) en 120 ml de DME, s'hi afegixen 29,1 mil.limols (5,19 g) de NaCp.DME, preparat d'acord amb el mètode de Wrighton i col.laboradors (106). La mescla es deixa a reflux i en agitació durant vint-i-quatre hores; després es deixa refredar fins a temperatura ambient, i finalment es refreda fins a  $-76\text{ }^\circ\text{C}$ . Per l'addició de 400 ml de pentà, precipita un producte blanc que es filtra, es renta amb pentà i s'asseca. El rendiment del procés és del 90% aproximadament.

#### 7.6- PREPARACIÓ DEL $(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{HgCl}$

Aquest producte es prepara amb 1 mil.limol de  $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{Hg}$  i 1 mil.limol de clorur de mercuri(II) dissolts en 50 ml de xilè. La solució es manté a reflux durant algunes hores i el producte obtingut es recristal.litza en metanol.

#### 7.7- PREPARACIÓ DE COMPOSTOS $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)]$ ON M= Mo I W

En un flascó de tipus Schlenk i sota un corrent de nitrogen, es prepara una suspensió d'1 mil.limol de  $(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{HgCl}$  en THF a  $-76\text{ }^\circ\text{C}$ . A aquesta suspensió, s'hi afegix a poc a poc una solució de carbonilat de sodi (1 mil.limol) en THF. Al cap de pocs minuts, la solució s'evapora a sequetat i el producte obtingut es recristal.litza en

benzè/hexà. Els compostos preparats són de color blanc-groc i el rendiment de la reacció és del 70-80%.

#### 7.8- PREPARACIÓ DELS COMPOSTOS $[(PPh_3)_2(C_6Cl_5)Pt-Hg-M(CO)_3Cp]$

AMB M = Mo I W

La preparació es fa en un flascó de tipus Schlenk amb quantitats estequiomètriques de  $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$  i del bimetal·lic  $[Cp(CO)_3M-Hg(C_6Cl_5)]$ . La reacció es fa en toluè i s'inicia a  $-50^\circ C$ . Es va augmentant progressivament la temperatura fins a arribar a temperatura ambient. Al cap de pocs minuts, la solució agafa un color groc intens i, en concentrar se'n separa un sòlid d'aquest mateix color. El producte es filtra i es recristal·litza en toluè/hexà. El rendiment és del 90% aproximadament.

#### 7.9- PREPARACIÓ DEL $Na[Co(CO)_4]$ I DEL $Na[Mn(CO)_5]$

En un flascó de tipus Schlenk i sota un corrent de nitrogen, es prepara una amalgama de sodi i mercuri en un gran excés respecte a la quantitat teòricament prevista de carbonil. Per a preparar-la, es posa el mercuri en el flascó i s'hi va afegint el sodi metàl·lic en petites quantitats. A cada addició de sodi es produeix una petita explosió com a conseqüència d'una reacció violenta i, al final,

queda una mescla una mica pastosa. Quan s'ha format l'amalgama, s'hi afegeix tetrahidrofurà (THF) i es deixa agitar durant uns minuts. Després s'hi afegeix el carbonil metàl·lic comercial ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  o  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ) i es deixa agitant a temperatura ambient tota una nit. La solució final, que és pràcticament incolora, conté el carbonilat de sodi corresponent ( $\text{Na}|\text{Co}(\text{CO})_4|$  o  $\text{Na}|\text{Mn}(\text{CO})_5|$ ), obtingut amb un rendiment del 90% aproximadament.

#### 7.10- PREPARACIÓ DEL $\text{Hg}|\text{Co}(\text{CO})_4|_2$ I DEL $\text{Hg}|\text{Mn}(\text{CO})_5|_2$

En un matràs de fons rodó, que conté cianur de mercuri(II) ( $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ) en un 10% d'excés respecte a la quantitat de carbonilat de sodi preparat teòricament, s'hi afegeix, sota un corrent de nitrogen, la solució del carbonilat de sodi corresponent, prèviament filtrada amb l'ajut de celita. Al cap de pocs minuts la solució agafa un lleuger color grogós, es concentra i s'hi afegeix hexà per a precipitar el producte final. Els compostos tenen un color groc més o menys intens, segons quin sigui el carbonilat amb què es treballa i segons la forma com precipita el producte. El rendiment del procés és del 60% aproximadament.

## 7.11- PREPARACIÓ DEL $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$

Aquesta preparació s'ha fet tal com indica la bibliografia (107). En un matràs de fons rodó amb tres boques, s'introdueixen 14,6 g (70,5 mil·limols, 10 ml) de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  i 60 g (455 mil·limols, 64 ml) de dicitlopentadiè  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  de bona qualitat. En una de les boques del matràs s'hi col·loca el termòmetre, l'altra s'utilitza per a mantenir en tot moment un corrent de nitrogen i la darrera és connectada a un refrigerant que porta els vapors cedits en la reacció, a un flascó de seguretat donada l'elevada toxicitat del  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  i que és volàtil a la temperatura de la reacció.

La mescla de reacció es manté a  $135^\circ\text{C}$  durant vuit o deu hores. És important que la temperatura de reacció es mantingui en el marge de  $130\text{-}140^\circ\text{C}$ . Si la temperatura és inferior, la reacció es produeix en poca extensió, mentre que si és superior a  $140^\circ\text{C}$ , pot haver-hi descomposició i formar ferro metàl·lic finament dividit, que és pirofòric.

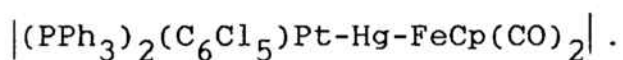
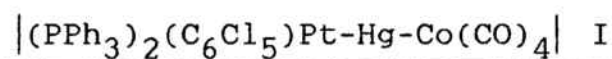
Passat aquest temps de reacció, la mescla es refreda a temperatura ambient i se'n separen uns cristalls de  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  de color vermell-violat, que es renten amb pentà i es purifiquen amb cloroform/hexà. El compost té un punt de fusió de  $194^\circ\text{C}$ .

7.12- PREPARACIÓ DEL  $\text{Na}|\text{FeCp}(\text{CO})_2|$  I DEL  $\text{Hg}|\text{FeCp}(\text{CO})_2|_2$

Partint del dímer  $|\text{CpFe}(\text{CO})_2|_2$  descrit anteriorment la preparació del carbonilat de sodi  $\text{Na}|\text{FeCp}(\text{CO})_2|$  es fa de manera anàloga a la que s'ha indicat per a preparar els carbonilats de cobalt i de manganès. El rendiment és també del 90% aproximadament.

La preparació del trimetàl·lic simètric  $\text{Hg}|\text{FeCp}(\text{CO})_2|_2$  es fa també pel mateix mètode que permet d'obtenir els trimetàl·lics de cobalt i de manganès  $\text{Hg}|\text{Co}(\text{CO})_4|_2$  i  $\text{Hg}|\text{Mn}(\text{CO})_5|_2$ . El rendiment és del 60% aproximadament.

7.13- PREPARACIÓ DELS COMPOSTOS  $|\text{(PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{Pt-Hg-Mn}(\text{CO})_5|$ ,



En un flascó de tipus Schlenk es col·loca 1 mil·limol de  $|\text{(PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{Pt}|_2\text{Hg}$  (2,14 g) i 1 mil·limol de  $\text{Hg}|\text{Mn}(\text{CO})_5|_2$ ,  $\text{Hg}|\text{Co}(\text{CO})_4|_2$  o  $\text{Hg}|\text{FeCp}(\text{CO})_2|_2$  en toluè. La mescla de reacció es manté a uns 80°C durant tres hores. Després de deixar refredar la solució a temperatura ambient, es concentra i el producte es precipita per l'addició d'hexà.



Els productes obtinguts són de color groc-pàl·lid i el rendiment del procés és d'un 90%.

7.14- PREPARACIÓ DEL  $|(PPh_3)_2ClPt \mu-(2,4-C_6H_2Cl_2)AuPPh_3|$

Per a preparar el compost dinuclear, ha estat necessari d'obtenir primer el derivat d'or.

La preparació del compost organometàl·lic d'or, es fa partint de 2,5 ml de clorur de benzil i 0,6 g de magnesi en 12 ml de THF. La reacció es realitza a temperatura ambient durant 30 minuts i s'observa una forta reacció. Després, s'afegeix 1,81 g de 1,3,5- $C_6H_3Cl_3$  (10 mil·limols) i es deixa durant mitja hora a reflux. La solució obtinguda, s'afegeix sobre 1,0 g de  $ClAuPPh_3$  (2 mil·limols). En concentrar la solució el producte es recristal·litza en benzè/hexà. El producte s'obté amb un rendiment del 30% aproximadament i té un punt de fusió de 178-181°C. L'espectre IR, indica la coordinació del grup orgànic i les anàlisis obtingudes 53,25% de C (teòric 53,01%), 3,62% d'H (teòric 3,48%) i 7,60% de Cl (teòric 7,82%) confirmen que s'ha obtingut el producte esperat.

La preparació del compost dimetàl·lic es fa partint de 0,75 g de  $|Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2|$  (1 mil·limol) i 0,64 g de

2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>AuPPh<sub>3</sub> (1 mil.limol).

Els reactius es dissolen en la mínima quantitat possible de benzè desoxigenat. La mescla es manté sota un corrent de nitrogen i s'escalfa durant una hora aproximadament a uns 50°C. Passat aquest temps es deixa refredar a temperatura ambient i s'observa la formació d'un residu metàl·lic. Un cop separat per filtració aquest residu, s'obté una solució de la qual, en afegir-hi hexà, precipita un producte blanc. El compost es recristal·litza en acetona/etanol i el rendiment de la reacció és del 35% aproximadament.

#### 7.15- PREPARACIÓ DEL $[(PPh_3)_2ClNi \mu-(2,3,4,5-C_6Cl_4)AuPPh_3]$

La preparació d'aquest compost és anàloga a l'anterior. Es parteix de 1,11 g de Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1 mil.limol) preparat tal com indica la bibliografia (109) i de 0,71 g de C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>AuPPh<sub>3</sub> (1 mil.limol) preparat també tal com indiquen Usón i col.laboradors (108). El rendiment del procés varia bastant, si bé en el millor dels casos no supera el 10%.

#### 7.16- ANÀLISI DELS PRODUCTES OBTINGUTS

Les anàlisis químiques elementals de carboni i hidrogen s'han fet a l'Institut de Química Bio-Orgànica del Centre d'Investigacions i Desenvolupament del Consell Supe-

rior d'Investigacions Científiques de Barcelona, amb un microanalitzador elemental Carlo Erba model 1106.

El contingut en halogen s'ha determinat pel mètode de Schöniger (110), que consisteix a cremar la mostra en atmosfera d'oxigen sobre una solució diluïda de disulfid de sodi. La solució es valora pel mètode de Wolhard.

#### 7.17- ESPECTRES IR

Els espectres IR s'han fet en un espectrofotòmetre Beckman IR-20A que permet d'estudiar la zona entre 4000 i 250  $\text{cm}^{-1}$ . Alguns dels espectres, però, s'han enregistrat en un espectrofotòmetre Beckman Acculab 4 en la zona 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ .

Els espectres s'han fet en estat sòlid, utilitzant com a medi de dispersió el bromur potàssic, seguint la tècnica estàndard.

#### 7.18- ESPECTRES RMN DE $^{31}\text{P}$ I DE $^1\text{H}$

Els espectres RMN de  $^{31}\text{P}$  en el cas dels compostos amb l'esquelet Pt-Hg-Pt, s'han enregistrat en solució de benzè en un equip Varian XL-200 FT, utilitzant com a referència externa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en un camp de 80,98 MHz.

Per a la resta de compostos preparats, els espectres RMN de  $^{31}\text{P}$  s'han enregistrat en un equip Bruker FT-80 SY.

En el cas dels compostos de fórmula general  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  on M és Mo o W, els espectres s'han fet en solució de benzè i utilitzant com a referència l'àcid fosfòric  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . En canvi, els espectres dels compostos  $[\text{m-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  on  $\text{m} = [\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  i  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$ , s'han enregistrat en solució de toluè, sota corrent de nitrogen per a evitar la descomposició i amb trimetilfosfit ( $\text{P}(\text{OMe})_3$ ) com a referència.

Els espectres RMN de  $^1\text{H}$  s'han fet tots en solució de benzè deuterat. Per als compostos de fórmula  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  on M = Mo i W, s'ha utilitzat un equip Varian XL-200 en un camp de 200,06 MHz, mentre que per al compost  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , l'equip utilitzat ha estat un Bruker FT-80 SY. En tots els casos s'ha fet servir tetrametilsilà (TMS) com a referència.

La simulació de l'espectre en el compost  $[(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{Pt}]_2\text{Hg}$  s'ha fet en un aparell Bruker FT-80 SY utilitzant el programa PANIC.

#### 7.19- DETERMINACIÓ DE LES ESTRUCTURES CRISTAL·LINES

La determinació de les estructures cristal·lines s'ha fet en el Departament de Cristal·lografia i Mineralogia de la Universitat de Barcelona, utilitzant un difractòmetre Philips PW-1100.

**Conclusions**

1- S'han preparat per primera vegada compostos organometàllics trinuclears amb l'esquelet Pt-Hg-Pt, de fórmula general  $[(PPh_3)_2RPt]_2Hg$  amb R = 2,3,4- i 2,4,6- $C_6H_2Cl_3$ , 2,3,5,6- $C_6HCl_4$  i  $C_6Cl_5$ , per reacció dels organomercúrics  $HgR_2$  sobre els compostos de Pt(0),  $Pt(PPh_3)_3$  o bé  $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$ . Els mateixos compostos es poden obtenir, amb rendiments igualment elevats també, fent reaccionar els derivats bimetal·lics  $[(PPh_3)_2RPt-HgR]$  amb qualsevol dels dos complexos de Pt(0).

Ambdues reaccions s'interpreten mitjançant la inserció de l'espècie carbenoid de 14 electrons " $Pt(PPh_3)_2$ " en l'enllaç Hg-C. S'ha establert una analogia entre aquest procés i les conegudes reaccions d'inserció de fragments tipus carbenoid en els enllaços metall-carbè i metall-carbí.

2- Els compostos anteriors han estat caracteritzats per les anàlisis elementals i per tècniques espectroscòpiques. L'espectroscòpia IR confirma la presència dels grups orgànics i de la fosfina coordinats als metalls. En analitzar els espectres de RMN de  $^{31}P$  d'aquestes espècies, s'ha posat de manifest l'existència dels isotopòmers:

A (36,57%), en el qual, l'esquelet és Pt-Hg-Pt (és a dir, sense cap àtom de platí magnèticament actiu), B (37,18%), que té l'esquelet amb un sol àtom de platí magnèticament actiu Pt-Hg-Pt\* i E (7,38%) on només és actiu el nucli de mercuri. Els altres isotopòmers no han estat detectats. Aquestes formes són C (9,45%), amb l'esquelet Pt\*-Hg-Pt\*, D (7,51%), en què hi ha un àtom de platí i un de mercuri actius magnèticament i F (1,91%) en el qual l'esquelet és Pt\*-Hg\*-Pt\* amb els tres nuclis metàl·lics magnèticament actius.

El subespectre de l'isotopòmer B del complex de fórmula  $|(PPh_3)_2RPt|_2Hg$  en què R és 2,4,6- $C_6H_2Cl_3$ , que correspon a un sistema d'spin AA'MM'X, ha estat simulat fent ús del programa PANIC i s'han obtingut les dades següents:  $\delta_a = 44,2$  ppm,  $\delta_b = 25,8$  ppm,  ${}^2J_{P_a-Hg} = 1905$  Hz,  ${}^2J_{P_b-Hg} = 210$  Hz,  ${}^2J_{P_b-Pt} = 2916$  Hz,  ${}^2J_{P_a-P_b} = 8,5$  Hz,  ${}^1J_{P_a,-Pt} = 2129$  Hz,  ${}^3J_{P_a-Pt} = 524$  Hz,  ${}^3J_{P_b-Pt} \approx 0$  Hz,  ${}^2J_{P_a-P_b} \approx 0$  Hz,  ${}^4J_{P_a-P_b'} = 4,7$  Hz,  ${}^4J_{P_a P_b'} = 108$  Hz,  ${}^4J_{P_a,-P_b} \approx 0$  Hz i  ${}^4J_{P_b-P_b'} \approx 0$  Hz. Els àtoms de fòsfor indicats per  $P_a$  i  $P_b'$ , són els que estan units al nucli de platí magnèticament actiu.

3- A causa de la asimetria del lligand 2,3,4- $C_6H_2Cl_3$  i de

la impossibilitat de rotació per raons estèriques d'aquests grups en el compost  $|(PPh_3)_2(2,3,4-C_6H_2Cl_3)Pt|_2Hg$  en solució es formen dos isòmers rotacionals: el sin i l'anti. Aquestes dues formes han estat perfectament detectades mitjançant la RMN de  $^{31}P$ .

4- La determinació de l'estructura cristal·lina del compost  $|(PPh_3)_2(2,4,6-C_6H_2Cl_3)_2Pt|_2Hg$ , indica que l'esquelet trimetàl·lic té la seqüència Pt-Hg-Pt on els metalls formen un angle de  $169,57^\circ$ . La coordinació quatre per als àtoms de platí li confereix una geometria plano-quadrada, lleugerament distorsionada per la presència de dues fosfines, que són grups voluminosos, en posició cis. Aquesta és també la causa que l'angle que formen els tres metalls s'allunyi força dels  $180^\circ$  que correspon a una disposició lineal, i que la llargada d'enllaç Pt-Hg de  $2,637 \text{ \AA}$  sigui de les més grans que es citen a la bibliografia.

5- No ha estat possible la preparació de compostos amb l'esquelet Pt-Hg-Pt amb dos grups orgànics diferents. Els intents realitzats amb  $R = CH_3$  o  $Cl$  i  $R' = C_6Cl_5$  i  $2,4,6-C_6H_2Cl_3$ , no permeten d'obtenir els compostos asimètrics esperats, de fórmula general  $|(PPh_3)_2R Pt-Hg-Pt R'(PPh_3)_2|$ . Aquests compostos simetritzen espontàniament per a donar els corresponents



$|(PPh_3)_2RPt|_2Hg$ , que tampoc no s'aïllen atesa la seva inestabilitat, i, els derivats simètrics  $|(PPh_3)_2R'Pt|_2Hg$  els quals si que han pogut ser detectats fàcilment amb les tècniques espectroscòpiques utilitzades. La facilitat per a la simetrització dels complexos trimetàl·lics asimètrics s'ha explicat, d'acord amb dades bibliogràfiques citades anteriorment per a processos similars, per la notable similitud dels fragments  $(PPh_3)_2RPt-$  i  $(PPh_3)_2R'Pt-$  que són units al mercuri.

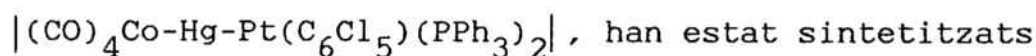
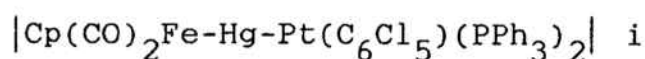
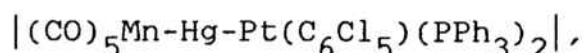
6- S'ha estudiat la reacció del  $|Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2|$  amb els complexos bimetàl·lics de fórmula  $|Cp(CO)_3M-Hg(C_6Cl_5)|$  en què M és Mo i W, per tal de provocar la inserció de la unitat " $Pt(PPh_3)_2$ " en l'enllaç Hg-C i d'obtenir espècies amb esquelets del tipus M-Hg-Pt, formats per tres àtoms diferents. El resultat ha estat l'obtenció, amb rendiments elevats, dels dos compostos  $|Cp(CO)_3Mo-Hg-Pt(C_6Cl_5)(PPh_3)_2|$  i  $|Cp(CO)_3W-Hg-Pt(C_6Cl_5)(PPh_3)_2|$ . En cap moment no s'ha observat com a reacció secundària la inserció del fragment " $Pt(PPh_3)_2$ " a l'enllaç M-Hg.

7- Els compostos  $|Cp(CO)_3M-Hg-Pt(C_6Cl_5)(PPh_3)_2|$  en què M és Mo i W, s'han caracteritzat per les anàlisis elementals i espectroscòpia IR i RMN. L'espectroscòpia IR confirma la coordinació dels lligands  $(PPh_3, CO, Cp$  i  $C_6Cl_5)$

als nuclis metàl·lics, mentre que la RMN de  $^1\text{H}$  assegura que la unió del ciclopentadienil és de tipus  $\pi$  i la RMN de  $^{31}\text{P}$  indica que les fosfines unides al platí presenten configuració cis.

- 8- La determinació de l'estructura cristal·lina per difracció de raigs-X del complex  $|\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  confirma que l'esquelet és W-Hg-Pt amb una angle entre aquests metalls de  $171,9^\circ$ , lleugerament distorsionat també, respecte al valor ideal de  $180^\circ$ . La coordinació del platí és plano-quadrada, distorsionada per la presència de les dues fosfines en posició cis. El tungstè mostra la coneguda disposició "piano stool" de quatre peus.
- 9- La llargada d'enllaç W-Hg determinada en el complex  $|\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-Hg-Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  i que és de  $2,755 \text{ \AA}$ , és la primera que es descriu a la bibliografia amb aquests dos metalls.
- 10- El mètode general per a obtenir els compostos trimetàl·lics amb l'esquelet M-Hg-Pt en què M és Pt, Mo i W descrits fins ara, no ha pogut ser aplicat als metalls Mn, Fe i Co, ja que els intents realitzats per a obtenir els bimetàl·lics corresponents  $m\text{-Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)$  essent  $m = |\text{Mn}(\text{CO})_5|$ ,  $|\text{FeCp}(\text{CO})_2|$  i  $|\text{Co}(\text{CO})_4|$ , han resultat infructuosos atesa la gran inestabilitat d'aquestes espècies.

11- De tota manera, però, els compostos



han estat sintetitzats amb bons rendiments, fent ús de la reacció d'asimetrització

entre el  $|(PPh_3)_2(C_6Cl_5)Pt|_2Hg$  i els corresponents

trimetàl·lics  $m_2Hg$  on  $m$  és  $|Mn(CO)_5|$ ,  $|FeCp(CO)_2|$  i  $|Co(CO)_4|$ .

12- L'estructura d'aquests compostos s'ha deduït per les anàlisis elementals, l'espectroscòpia IR, la qual confirma la coordinació de tots els grups als nuclis metàl·lics i la RMN. Per al compost en què  $M$  és Fe, la RMN de  $^1H$  indica la presència del ciclopentadienil. La RMN de  $^{31}P$  per als tres compostos confirma que en tots els casos les dues fosfines són unides al platí. Els compostos trimetàl·lics en què  $M$  és Mn i Fe tenen una configuració trans, mentre que quan el metall  $M$  és Co, la distribució de les fosfines és cis. Aquest darrer fet encara no ha pogut ser justificat.

13- S'ha intentat la inserció del fragment " $Pt(PPh_3)_2$ " fent ús de  $Pt(PPh_3)_3$  o de  $|Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2|$ , en l'enllaç C-Au del compost  $(2,4,6-C_6H_2Cl_3)AuPPh$ , que també s'ha preparat per primera vegada en el decurs d'aquesta tesi, amb la finalitat d'intentar obtenir un compost amb una unió platí-or. Però, per RMN de  $^{31}P$ , s'ha pogut deduir que el producte obtingut d'aquesta reacció és el

$|(PPh_3)_2ClPt \mu-(2,4-C_6H_2Cl_2)AuPPh_3|$ . És a dir, el fragment "Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>" s'ha inserit en l'enllaç C-Cl en orto de l'anell policlorofenil. La dificultat de preparar complexos del tipus RAuPPh<sub>3</sub> en els quals R no tingui àtoms de clor en posició orto, ha impedit de continuar estudiant els factors que fan possible la formació de complexos amb unió platí-or.

Anàlogament, l'acció de C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>AuPPh<sub>3</sub> sobre el complex de Ni(0), Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, no porta a la formació del compost amb una unió Ni-Au, sinó que provoca la formació del derivat bimetal·lic  $|(PPh_3)_2ClNi \mu-(2,3,4,5-C_6Cl_4)AuPPh_3|$  en què els àtoms de Ni i d'Au són units per un grup tetraclorofenil pont.

**Bibliografia**

- (1) R. J. Havinghurst  
J. Am. Chem. Soc. 48 (1926) 2113
- (2) D. Grdenic  
J. Chem. Soc. (1956) 1312, 1316
- (3) K. Brodersen, L. Kunkel  
Chem. Ber. 91 (1958) 2698
- (4) P. A. Vaughan, J. H. Sturdivant, L. Pauling  
J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 3477
- (5) E. L. Muetterties, M. J. Krause  
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 135
- (6) B. F. G. Johnson  
"Transition Metal Clusters" pag. 193  
Ed. Wiley New York (1980)
- (7) D. Michael, P. Mingos  
Acc. Chem. Rev. 17 (1984) 311
- (8) R. Hoffmann  
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (10) (1982) 711
- (9) M. Seco  
Tesi Doctoral Barcelona (1981)
- (10) V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, O. A. Reutov  
J. Organometal. Chem. 97 (1975) 299

- (11) A. J. Layton, R. S. Nyholm, G. A. Pneumaticakis,  
M. L. Tobe.  
Chem. Ind. (London) (1967) 465
- (12) M. Crespo, O. Rossell, J. Sales, M. Seco  
J. Organometal. Chem. 273 (1984) 415
- (13) J. Calvet, O. Rossell, M. Seco.  
Transition Metal Chem. 9 (1984) 208
- (14) O. Rossell, J. Sales  
Inorg. Chim. Acta 53 (1981) L 1
- (15) O. Rossell, J. Sales  
Inorg. Chim. Acta 64 (1981) L 43
- (16) O. Rossell, M. Seco  
Inorg. Chim. Acta 74 (1983) 119
- (17) O. Rossell, M. Seco, P. Braunstein  
J. Organometal. Chem. 273 (1984) 233
- (18) J. Potenza, P. Giordano, D. Mastropaolo, A. Efraty  
Inorg. Chem. 13 (1974) 2540
- (19) a) F. A. Cotton, N. F. Curtis, B. F. G. Johnson,  
W. A. Bobinson  
Inorg. Chem. 4 (1965) 326  
b) F. A. Cotton, G. B. Harris  
Inorg. Chem. 4 (1965) 330  
c) F. A. Cotton  
Inorg. Chem. 4 (1965) 334

- d) F. A. Cotton, E. Pedersen  
Inorg. Chem. 14 (1975) 383
- (20) C. E. Coffey, J. Lewis, R. S. Nyholm  
J. Chem. Soc. (1964) 1741
- (21) W. Hieber, W. Schropp  
Chem. Ber. 93 (1960) 455
- (22) W. Hieber, M. Höfler, J. Muschi  
Chem. Ber. 98 (1965) 311
- (23) W. Hieber, W. Klingshirn  
Z. anorg. und allgem Chem. 323 (1963) 292
- (24) R. G. Pearson, J. Dehand  
J. Organometal. Chem. 16 (1969) 485
- (25) P. Braunstein, J. Dehand  
J. Organometal. Chem. 24 (1970) 497
- (26) P. Braunstein, J. Dehand  
J. Organometal. Chem. 81 (1974) 123
- (27) J. P. Barbier, P. Braunstein  
J. Chem. Research (1978) 412
- (28) P. Braunstein, E. Keller, H. Vahrenkamp  
J. Organometal. Chem. 165 (1979) 233
- (29) P. Braunstein, D. Matt, O. Bars, D. Grandjean  
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18 (1979) 797
- (30) P. Braunstein, J. Dehand, J. F. Nennung  
J. Organometal. Chem. 92 (1975) 117



- (31) R. Bender, P. Braunstein, J. Fischer, L. Ricard, A. Mitschler  
Nouv. J. Chim. 5 (2) (1981) 81
- (32) J. P. Barbier, P. Braunstein, J. Fischer, L. Ricard  
Inorg. Chim. Acta 31 (1978) L 361
- (33) R. Bender, P. Braunstein, Y. Dusauroy, J. Protas  
J. Organometal. Chem. 172 (1979) C 51
- (34) R. Bender, P. Braunstein, J. M. Jud, Y. Dusauroy  
Inorg. Chem. 23 (1984) 4489
- (35) F. W. B. Einstein, T. Jones, P. K. Pomeroy, P. Rushman  
J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 2707
- (36) A. Albinati, R. Naegeli, A. Togni, L. M. Venanzi  
Organometallics 2 (1983) 926
- (37) V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, L. M. Anishchenko,  
O. A. Reutov  
J. Organometal. Chem. 71 (1974) C 41
- (38) V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, O. A. Reutov  
J. Organometal. Chem. 111 (1976) C 13
- (39) O. Rossell, J. Sales, M. Seco  
J. Organometal. Chem. 236 (1982) 415
- (40) M. Akhtar, M. C. Clark  
J. Organometal. Chem. 22 (1970) 233
- (41) J. Kuyper  
Inorg. Chem. 16 (1977) 2171  
Inorg. Chem. 17 (1978) 77

- Inorg. Chem. 17 (1978) 1459
- (42) A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze,  
A. L. Spek  
Inorg. Chem. 21 (1982) 2014
- (43) V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, O. A. Reutov,  
M. N. Bochkarev, L. P. Mayorova, G. A. Razuvaev  
J. Organometal. Chem. 112 (1976) C 47
- (44) M. N. Bochkarev, G. A. Razuvaev, C. P. Maiorova,  
N. P. Makarenko, V. I. Sokolov, V. V. Bashilov,  
O. A. Reutov  
J. Organometal. Chem. 131 (1977) 399
- (45) G. A. Razuvaev  
J. Organometal. Chem. 200 (1980) 243
- (46) M. N. Bochkarev, N. L. Ermolaev, L. N. Zakharov,  
Yu. N. Safyanov, G. A. Razuvaev, Yu. T. Struchkov  
J. Organometal. Chem. 270 (1984) 289
- (47) V. I. Sokolov, G. Z. Suleimanov  
Inorg. Chim. Acta 25 (1977) L 149
- (48) A. R. Sanger  
Can. J. Chem. 62 (1984) 822 i llurs referències
- (49) R. S. Nyholm, K. Vrieze  
J. Chem. Soc. (1965) 5337
- (50) P. Chini  
J. Organometal. Chem. 200 (1980) 37

- (51) W. Hieber, E. H. Schubert  
Z. anorg. und allgem Chem. 338 (1965) 32
- (52) F. G. A. Stone  
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 (2) (1984) 89
- (53) T. V. Ashworth, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone  
J. C. S. Chem. Commun. (1979) 42
- (54) P. Braunstein, J. Rosé, A. M. Manotti-Lanfredi,  
A. Tiripicchio, E. Sappa  
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984) 1843
- (55) a) P. G. Pringle, B. L. Shaw  
J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1982) 81  
b) D. M. Mc.Ewans, P. G. Pringle, B. L. Shaw  
J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1982) 859  
c) W. S. Mc. Donald, P. G. Pringle, B. L. Shaw  
J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1982) 861  
d) P. G. Pringle, B. L. Shaw  
J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1982) 956  
e) P. G. Pringle, B. L. Shaw  
J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1982) 1313
- (56) R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, F. A. Cotton,  
L. R. Falvello  
J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 2556
- (57) F. Bonati, S. Cenini, R. Ugo  
J. Chem. Soc. (A) (1967) 932

- (58) M. J. Mays, J. D. Robb  
J. Chem. Soc. (A) (1968) 329
- (59) J. A. Iggo, M. J. Mays  
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984) 643
- (60) A. N. Nesmeyanov, L. G. Makarova, V. N. Vinogradova  
Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim. (1969) 1398
- (61) P. Hackett, P. S. O' Neill, A. R. Manning  
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1974) 1625
- (62) S. V. Dighe, M. Orchin  
J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 3895
- (63) R. D. Whiffen  
S. Chem. Soc. (1956) 1350
- (64) G. B. Deacon, J. H. S. Green  
Chem. Ind. (1965) 1031
- (65) G. B. Deacon, J. H. S. Green  
Spectrochim. Acta 24 A (1968) 845
- (66) J. Casabó, J. M. Coronas, J. Sales  
Inorg. Chim. Acta 11 (1974) 5
- (67) R. J. Bertino, G. B. Deacon, F. B. Taylor  
Aust. J. Chem. 25 (1975) 1645
- (68) M. Anton, J. M. Coronas, J. Sales  
J. Organometal. Chem. 129 (1977) 249
- (69) J. Domenech  
Tesi Doctoral Barcelona (1981)

- (70) L. J. Todd, J. R. Wilkinson  
J. Organometal. Chem. 77 (1974) 1
- (71) P. S. Pregosin, R. W. Kunz  
"<sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine  
Complexes"  
Springer-Verlag Berlin (1979)
- (72) Yu. K. Grishin, V. A. Roznyatovsky, Yu. A. Ustynyuk,  
S. N. Titova, G. A. Domrachev, G. A. Razuvaev  
Polyhedron 2 (9) (1983) 895
- (73) J. H. Letcher, J. A. van Wazer  
J. Chem. Phys. 45 (1966) 2916  
J. Chem. Phys. 44 (1966) 815  
J. Chem. Phys. 45 (1966) 2926
- (74) G. G. Mather, A. Pidcock, G. J. N. Rapsey  
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1973) 2095
- (75) R. Mason, D. W. Meek  
Angew. Chem. 90 (1978) 195
- (76) A. Sen, J. Halpern  
J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 8337
- (77) J. Calvet  
Tesina de llicenciatura Barcelona (1984)
- (78) F. H. Allen, A. Pidcock, C. R. Waterhouse  
J. Chem. Soc. (A) (1970) 2087
- (79) P. B. Hitchcock, B. Jacobson, A. Pidcock  
J. Organometal. Chem. 136 (1977) 397

- (80) P. I. van Vliet, J. Kuyper, K. Vrieze  
J. Organometal. Chem. 122 (1976) 99
- (81) Y. Koie, S. Shinoda, Y. Saito  
Inorg. Chem. 20 (1981) 4408
- (82) J. Carvajal, G. Muller, J. Sales, X. Solans, C. Miravittles  
Organometallics 3 (7) (1984) 996
- (83) S. L. Shore, W. L. Hsu, C. R. Weisenberger, M. L. Caste,  
M. R. Churchill, C. Bueno.  
Organometallics 1 (1982) 1405
- (84) V. I. Sokolov, O. A. Reutov  
Coor. Chem. Rev. 27 (1978) 89
- (85) G. Z. Suleimanov, V. I. Sokolov, O. A. Reutov  
Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim. 27 (1978) 2837  
Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. Div. Chem. Sci. 27 (1978) 2536
- (86) T. N. Teplova, L. G. Kuzmina, Yu. T. Struchkov,  
V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, M. N. Bochkarev,  
L. P. Maiorova, P. V. Petrovski  
Koord. Khim. 6 (1980) 134
- (87) L. G. Kuzmino, Yu. T. Struchkov, V. V. Bashilov,  
V. I. Sokolov, O. A. Reutov  
Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim. 27 (1978) 621  
Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. Div. Chem. Sci. 27 (1978) 535
- (88) F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel  
J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 4432

- (89) Comprehensive Inorganic Chemistry  
Pergamon Press New York (1973)
- (90) C. Bueno, M. R. Churchill  
Inorg. Chem. 20 (1981) 2197
- (91) V. V. Bashilov, V. I. Sokolov, G. Z. Suleimanov,  
O. A. Reutov  
Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim. 26 (1977) 2562  
Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. Div. Chem. Sci. 26 (1977) 2373
- (92) D. Seyferth, R. J. Spohn  
J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 6192
- (93) E. G. Perevalova, T. V. Baukova, E. I. Gorynov,  
K. I. Grandberg  
Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim. 9 (1970) 2148  
Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. Div. Chem. Sci. 3 (1970) 2031
- (94) U. Belluco  
"Organometallic and Coordination Chemistry of  
Platinum"  
Academic Press New York (1974)
- (95) O. Bars, P. Braunstein  
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) 308
- (96) P. Braunstein, G. L. Geoffroy, B. Metz  
Nov. J. Chim. 9 (4) (1985) 221
- (97) R. Romeo, D. Minniti, M. Trozzi  
Inorg. Chem. 15 (1976) 1134

- (98) H. L. Clark, C. S. Wong  
J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 7213
- (99) G. M. Whitesides, J. F. Gaasch, E. R. Stedronsky  
J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 5258
- (100) C. A. Tolman  
Chem. Soc. Rev. 1 (1972) 337
- (101) R. van Eldik, D. A. Palmer, H. Kelm  
Inorg. Chem. 18 (1979) 572
- (102) U. Nagel  
Chem. Ber. 115 (1982) 1998
- (103) R. J. Bertino, G. B. Deacon, F. B. Taylor  
Aust. J. Chem. 25 (1972) 1645
- (104) D. A. Shearer, G. F. Wright  
Can. J. Chem. 33 (1955) 1002
- (105) R. Bender, P. Braunstein, J.M. Jud, Y. Dusausoy  
Inorg. Chem. 22 (1983) 3394
- (106) D. S. Ginley, C. R. Bock, M. S. Wrighton  
Inorg. Chim. Acta 23 (1977) 85
- (107) R. J. Angelici  
"Synthes and Technique in Inorganic Chemistry"  
W. B. Saunders Company (1977) p. 151
- (108) R. Usón, A. Laguna, J. Pardo  
Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem. 4 (1974) 499



- (109) M. Anton, G. Muller, J. Sales  
Transition Metal. Chem. 8 (1983) 79
- (110) W. Schöniger  
Microchim. Acta (1956) 859