



**UNIVERSIDAD DE SEVILLA**

Facultad de Química  
Departamento de Química Inorgánica

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

Instituto de Investigaciones Químicas  
Departamento de Química Inorgánica

Nuevos ligandos fosforados voluminosos y sus complejos mono- y dinucleares de platino: síntesis, propiedades y estudios computacionales.

**María Moreno Alcaide**

**Tesis Doctoral**

**Sevilla 2023**



**Nuevos ligandos fosforados voluminosos y sus  
complejos mono- y dinucleares de platino: síntesis,  
propiedades y estudios computacionales.**

**María Moreno Alcaide**

*Trabajo presentado para aspirar al  
título de Doctora en Química*

*y dirigido por:*

**Dr. Joaquín López-Serrano**  
*(Profesor Titular)*

**Dr. Riccardo Peloso**  
*(Profesor Titular)*

Departamento de Química Inorgánica  
Universidad de Sevilla

*Sevilla, 2023*



# TABLA DE CONTENIDOS

Abreviaturas	1
Relación de compuestos	4
Resumen	10
<b>Capítulo I.</b>	
1. INTRODUCCIÓN	14
1.1. Parámetros estéricos	18
1.2. Ligandos fosforados	20
1.2.1. Fosfinas voluminosas (PR <sub>3</sub> )	20
1.2.2. Ligandos fosforados con enlaces P-heteroátomos	24
1.3. Objetivos	26
2. MATERIALES Y MÉTODOS	27
2.1. Parámetros estéricos	27
2.2. Parámetros electrónicos	30
2.3. Ligandos fosforados	32
2.4. Detalles computacionales	34
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	36
3.1. Análisis de parámetros electrónicos	46
3.1.1. Cálculo de la constante de acoplamiento <sup>1</sup> J <sub>P-Se</sub>	46
3.1.2. Parámetro electrónico de Tolman (TEP)	50
3.2. Ligandos terfenilo en la química de los elementos de los grupos principales	52
3.2.1. Grupo terfenilo como estabilizador de complejos con germanio	52
3.2.2. Detalles computacionales	58
3.2.3. Discusión de los resultados	59
4. CONCLUSIONES	70

## Capítulo II.

1. INTRODUCCIÓN	73
1.1. Fosfonitos y otros ligandos fosforados derivados de la benzamida, $\text{PhC(=O)NHPR}_2$	75
1.2. Complejos de platino estabilizados por ligandos fosfina	79
1.2.1. Complejos de $\text{Pt}^{\text{II}}$ coordinativamente insaturados	79
1.2.2. Complejos ciclometalados de $\text{Pt}^{\text{II}}$	82
1.2.3. Complejos de $\text{Pt}^0$	85
1.3. Objetivos	93
2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	94
2.1. Síntesis de ligandos fosfonito y derivados de la benzamida	94
2.2. Complejos de $\text{Pt}^{\text{II}}$ con los ligandos L1-L6	100
2.2.1. Síntesis y caracterización de complejos ciclometalados de $\text{Pt}^{\text{II}}$	100
2.2.2. Síntesis y caracterización de complejos neutros neutros de $\text{Pt}^{\text{II}}$ tricoordinados	114
2.2.3. Síntesis y caracterización de complejos neutros neutros de $\text{Pt}^{\text{II}}$ bis(fosfonito)	125
2.3. Complejos de $\text{Pt}^0$ estabilizados por los ligandos fosfonito L1-L6. Síntesis, caracterización y reactividad	130
2.3.1. Síntesis y caracterización de complejos de $\text{Pt}^0$ estabilizados por los ligandos fosfonito L1-L3	130
2.3.1.1. Estudio computacional de la formación de los complejos 10 y 11	136
2.3.2. Síntesis, caracterización y estudio de complejos de $\text{Pt}^0$ estabilizados con L5	141
2.3.2.1. Síntesis de complejos $\text{Pt}^0$ -olefinas	162
2.3.3. Síntesis y reactividad de complejos de $\text{Pt}^{\text{II}}$ derivados de $[\text{Pt}_2(\text{L5})_2]$ (12)	171
2.3.4. Síntesis y caracterización de complejos de $\text{Pt}^0$ estabilizados L6	197
2.4. Estabilización de complejos con ligandos derivados de la benzamida	205

3. CONCLUSIONES	207
4. PARTE EXPERIMENTAL	209
4.1. Detalles computacionales	209
4.2. Consideraciones generales	210
4.3. Síntesis y caracterización de nuevos ligandos fosfonitos	211
4.4. Síntesis y caracterización de nuevos complejos de Pt <sup>II</sup> y Pt <sup>0</sup> con ligandos fosfonitos	219

## ABREVIATURAS

R <sup>F</sup>	2,6-difluorofenilo
R <sup>NO<sub>2</sub></sup>	4-nitrofenilo
R <sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>	2,6-dimetil-4-nitrofenilo
Me	metilo, -CH <sub>3</sub>
Et	etilo, -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<sup>i</sup> Pr	isopropilo -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<sup>t</sup> Bu	tert-butilo, -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Cyp	ciclopentilo, -C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>
Cy	ciclohexilo, -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
Ph	fenilo, -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Ar	arilo
Tf	triflilo, trifluorometansulfonilo -S(O) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
Xyl	xililo (2,6-dimetilfenilo)
Mes	mesitilo (2,4,6-trimetilfenilo)
Dipp	2,6-diisopropilfenilo
Tripp	2,4,6-triisopropilfenilo
Dtbp	3,5-di- <i>tert</i> -butilfenilo
Ar'	terfenilo (2,6-diarilfenilo)
Ar <sup>Tripp<sub>2</sub></sup>	2,6-bis(2,4,6-triisopropilfenil)fenilo
Ar <sup>Dipp<sub>2</sub></sup>	2,6-bis(2,6-diisopropilfenil)fenilo
Ar <sup>Xyl<sub>2</sub></sup>	2,6-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo
L, L'	Ligando neutro donador de 2 e <sup>-</sup>
NHC	carbeno N-heterociclico
TEP	Parámetro electrónico de Tolman
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
cod	1,5-ciclooctadieno
THF	tetrahidrofurano, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
TMS	Trimetilsililo, -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Tol	tolueno
TS	estado de transición
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
IR	infrarrojo
TCA	ángulo de cono de Tolman
% V <sub>bur</sub>	porcentaje de volumen enterrado
Ω	ángulo sólido



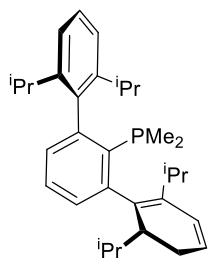
ECA  
SMD  
ECP  
AIM

ángulo de cono equivalente  
modelo de solvatación continuo basado en la densidad  
potencial asociado a los electrones del núcleo  
teoría de Átomos en Moléculas

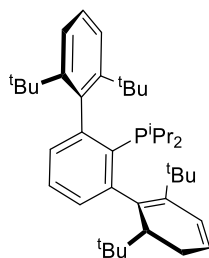
## Abreviaturas RMN

RMN	resonancia magnética nuclear
$\delta$	desplazamiento químico
ppm	partes por millón
COSY	espectroscopía de correlación homonuclear
HSQC	coherencia heteronuclear cuántica sencilla
HMQC	coherencia heteronuclear cuántica múltiple
s	singlete
d	doblete
t	triplete
q	cuartete
quint	quintuplete
m	multiplete
br	(señal) ancha
${}^nJ_{AB}$	constante de acoplamiento escalar entre dos núcleos A y B separados por n enlaces
$-d_n$	n átomos de D en la molécula (ej. benceno- $d_6$ )

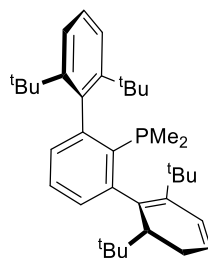
## RELACIÓN DE COMPUESTOS (Capítulo I)



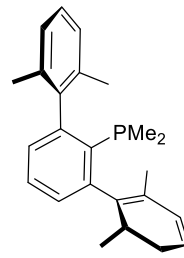
P1



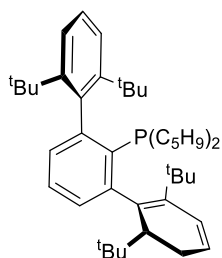
P2



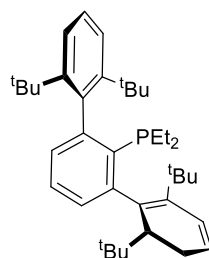
P3



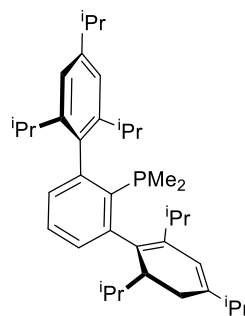
P4



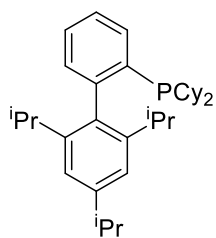
P5



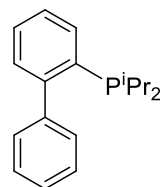
P6



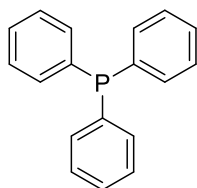
P7



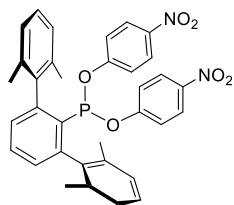
Jhon Phos



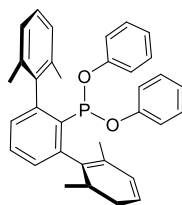
X-Phos



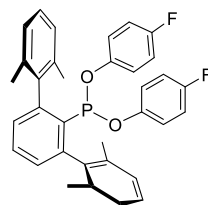
PMe3



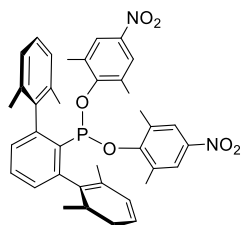
L1



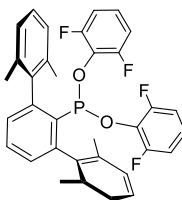
L2



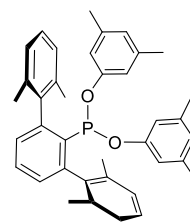
L3



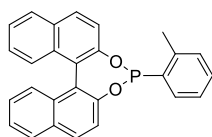
L4



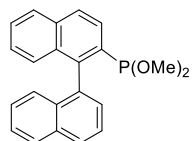
L5



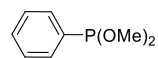
L6



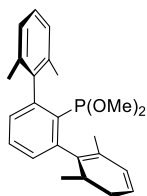
L7



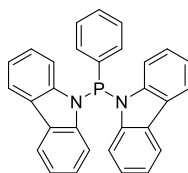
L8



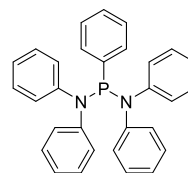
L9



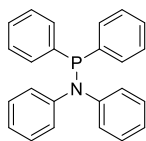
L10



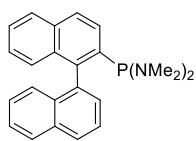
L11



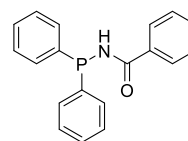
L12



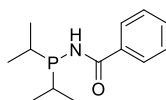
L13



L14



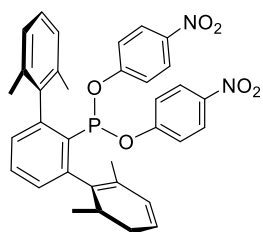
L15



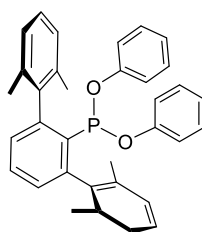
L16

# RELACIÓN DE COMPUESTOS (Capítulo II)

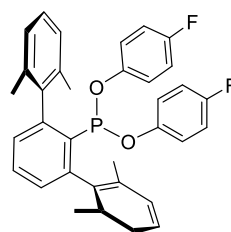
## Ligandos



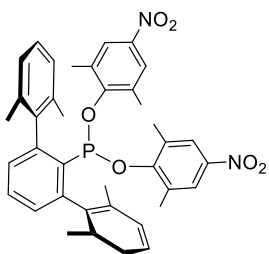
L1



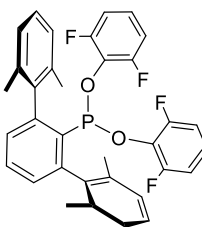
L2



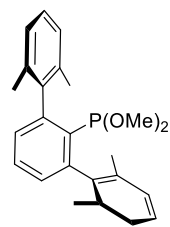
L3



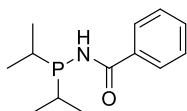
L4



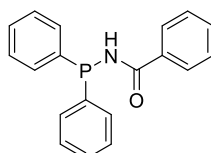
L5



L6

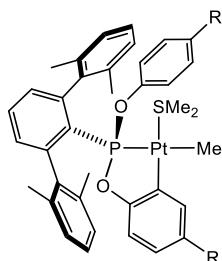


L7

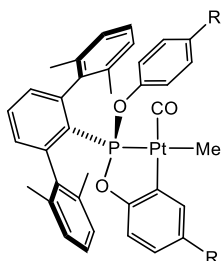


L8

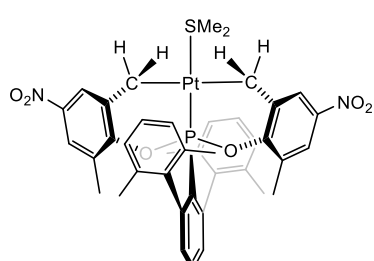
## Complejos de Pt



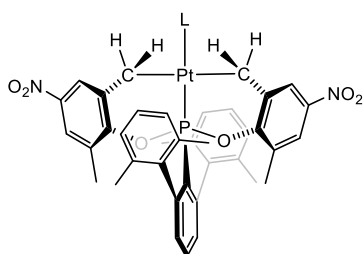
R = H, **1**; R = NO<sub>2</sub>, **2**; R = F, **3**



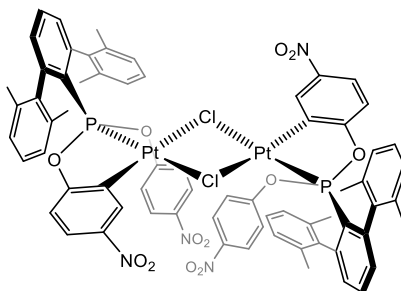
R = H, **1-CO**; R = NO<sub>2</sub>, **2-CO**; R = F, **3-CO**



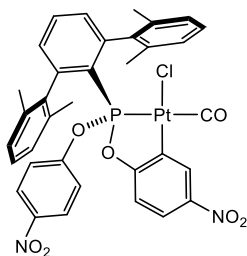
**4**



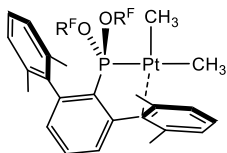
L = CO: **4-CO**  
L = PPh<sub>3</sub>: **4-PPh<sub>3</sub>**



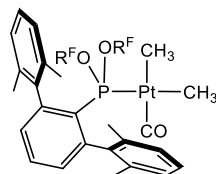
**5**



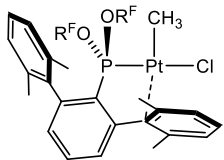
**5-CO**



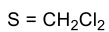
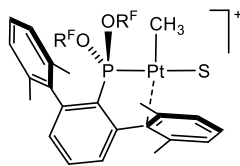
**6**



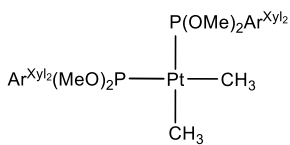
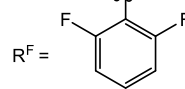
**6-CO**



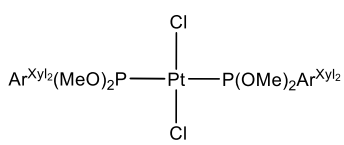
6a



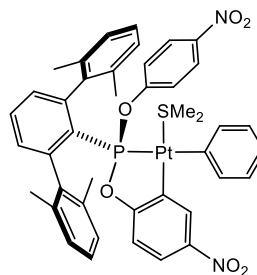
7



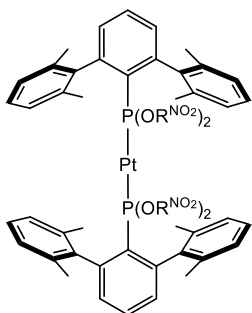
8



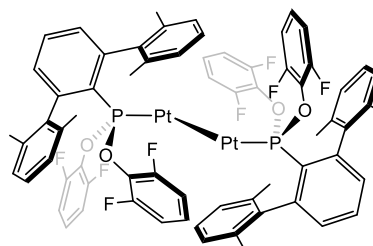
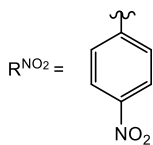
9



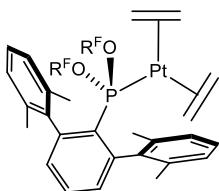
10



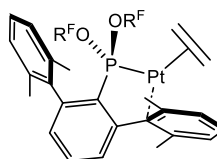
11



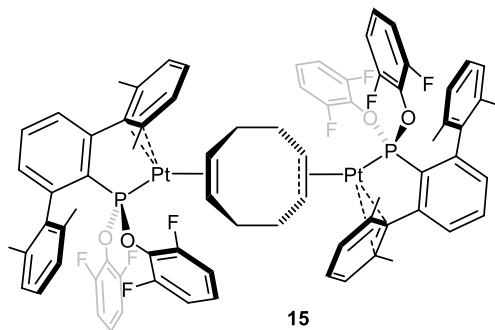
12



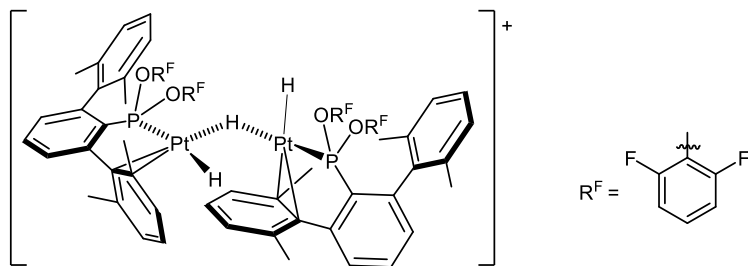
13



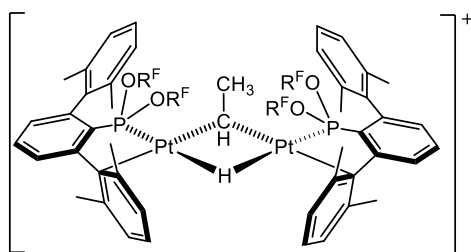
14



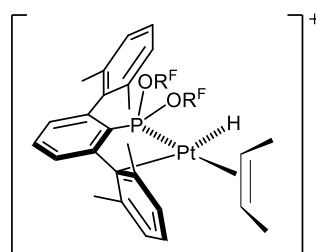
15



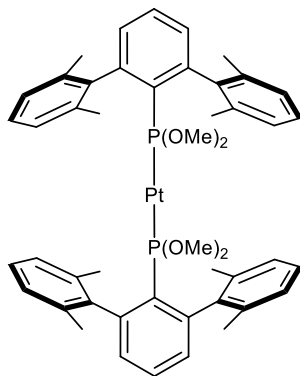
16



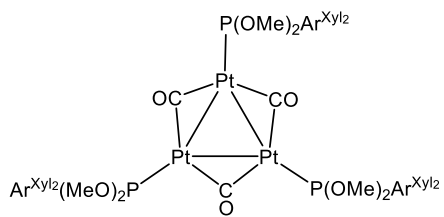
17



18



19



20



## RESUMEN

Esta tesis doctoral tiene como hilo conductor los ligandos fosforados con sustituyentes voluminosos, tratando de la síntesis de varias familias de estos ligandos, de sus complejos (principalmente de platino) y de la reactividad específica que les confieren. Junto con un enfoque típicamente experimental, se han empleado métodos computacionales para la evaluación de las propiedades estéricas de los ligandos y para la interpretación de los mecanismos de algunas de las reacciones observadas y del enlace en los complejos más inusuales. La tesis se divide en dos capítulos estructurados cada uno en tres partes: introducción, materiales y métodos y discusión de resultados.

El capítulo I describe en primer lugar un estudio computacional de las propiedades estéricas de diferentes ligandos fosforados, protagonizado por las dialquil terfenilfosfinas, una familia de compuestos a los que nuestro grupo de investigación ha dedicado varios años de trabajo, y ampliado a otros ligandos fosforados voluminosos sustituidos con grupos terfenilo, los terfenilfosfonitos. La síntesis, reactividad y caracterización de éstos se expondrán en el capítulo II. En este primer capítulo también se incluye una segunda sección con un estudio teórico sobre la influencia del grupo terfenilo en la química de un elemento perteneciente al grupo principales como es el germanio.

Existe una gran variedad de parámetros experimentales y computacionales que buscan entender las propiedades estéricas y electrónicas de los diferentes tipos de ligandos y, particularmente, de los ligandos fosforados con  $P^{III}$ . La evaluación de estos parámetros experimentales presenta ciertas limitaciones (solubilidad, inestabilidad...) a la hora de aplicarlos a nuevos ligandos. Es por eso que en este trabajo se ha seleccionado una serie de descriptores que aprovechan las técnicas computacionales para poder evaluar las propiedades de los ligandos de forma rápida y eficiente: ángulo de cono de Tolman (TCA), volumen enterrado ( $\%V_{bur}$ ) y ángulo sólido (ECA).

En el capítulo II se describe la síntesis y caracterización de una variedad de nuevos ligandos fosfonito ( $R'P(OR)_2$ ) y amidofosfina ( $R'PNHCOR$ ). Para su elección, se partió del supuesto de que sus propiedades electrónicas

conferirían a sus compuestos una reactividad diferente a la de sus análogos con fosfinas ya estudiados en nuestro grupo de investigación. Utilizando los precursores  $\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)_2$  y  $\text{PtCl}_2$  se han sintetizado una serie de complejos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  estabilizados por los ligandos mencionados y se ha estudiado su reactividad. De esta forma, y comparando los resultados con los obtenidos con las dialquil terfenilfosfinas, en este capítulo se muestra como los ligandos fosfonito con un grupo terfenilo inducen una reactividad a sus complejos de platino muy distinta a la de sus análogos con fosfinas, debido a su menor basicidad y diferentes propiedades estéricas, de acuerdo con los resultados del capítulo I.

Son muchos los ejemplos en los que el uso de complejos de coordinación con platino como centro metálico en la química organometálica y en catálisis, este metal da lugar a transformaciones de interés. Particularmente, los complejos  $\text{Pt}^0$  juegan un papel importante en numerosas reacciones catalíticas conocidas hasta ahora. La alta reactividad de estos compuestos, que puede verse reflejada en su inestabilidad, sumada a la complejidad que requieren las rutas llevadas a cabo para su síntesis hacen que en la actualidad la optimización de síntesis de nuevas especies de  $\text{Pt}^0$  sea aún un reto. Teniendo en cuenta esto, en esta tesis se ha trabajado también en la optimización de varias rutas sintéticas para la obtención de diferentes especies de  $\text{Pt}^0$  estabilizadas con ligandos fosfonito, además de estudiar la reactividad de estos complejos mediante su reacción con moléculas pequeñas, como  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y diferentes alquenos y alquinos. Los resultados de estas investigaciones se exponen en el capítulo II.

## **CAPÍTULO I**

---



## 1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades estéricas y electrónicas de los ligandos han sido sujeto de numerosos estudios ya que su comprensión es fundamental para predecir las propiedades y la reactividad de los complejos metálicos que forman, sobre todo en el área de la catálisis homogénea. Esos cambios de las propiedades de los catalizadores (rendimientos, selectividad...) se pueden contextualizar estableciendo su relación con descriptores estéricos y electrónicos de las propiedades de los ligandos, y tales modelos pueden llevarnos al descubrimiento, optimización y diseño de nuevos catalizadores.

Dentro del enorme abanico de ligandos que existen, las fosfinas terciarias ( $\text{PR}_3$ ) juegan un papel fundamental en la estabilización de compuestos de coordinación y organometálicos, y en la determinación de su reactividad, incluyendo sus propiedades catalíticas. La síntesis y el estudio de complejos con ligandos fosfina ha llevado a su uso en numerosas aplicaciones de gran interés, fundamentalmente en catálisis, como son las reacciones de acoplamiento cruzado,<sup>1</sup> la hidrogenación de olefinas<sup>2</sup> o en la estabilización de una amplia gama de estados de oxidación de metales. También juegan un papel crucial en la introducción de elementos de quiralidad en las moléculas y su aplicación en catálisis asimétrica.<sup>3</sup> Todo lo anterior, el papel clave en la química organometálica y en la catálisis homogénea de las fosfinas, ocurre en gran medida gracias a la posibilidad de modificar sus propiedades electrónicas y estéricas cambiando la naturaleza de sus sustituyentes R.<sup>4</sup> Tanto la variación de las capacidades donadoras oceptoras de los sustituyentes (por ejemplo, al cambiar un enlace P–C por un P–O o por

---

<sup>1</sup> Van Leeuwen, P. W. N. M. *Homogeneous Catalysis*, Springer Netherlands: Dordrecht, **2004**.

<sup>2</sup> Birch, A. J.; Williamson, D. H. *Organic Reactions*, **2011**, 1–186.

<sup>3</sup> a) Knowles, W. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998–2007; b) Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2008–2022.

<sup>4</sup> a) Pignolet, L. H., *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, Springer US: Boston, MA, **1983**; b) Cabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, **2005**.

un P–N)<sup>5</sup> como el aumento o disminución del volumen de los mismos afectarán a la estabilización y al estado de oxidación del centro metálico.

En las últimas décadas numerosos métodos cuantitativos han sido desarrollados para evaluar las propiedades anteriormente mencionadas.<sup>6</sup> Estos métodos utilizan herramientas que permiten crear modelos moleculares y tener en cuenta las diferentes interacciones entre los átomos.<sup>7</sup> La química computacional es fundamental para estos fines ya que permite acortar tiempos y reducir costos a la hora de realizar una investigación. La combinación de las herramientas experimentales con las computacionales permite dilucidar posibles mecanismos de reacción, la optimización y diseño de nuevos catalizadores y conocer en profundidad las diferentes propiedades moleculares de los ligandos y los complejos que forman.

Un área de investigación que ha sido particularmente receptiva a estas nuevas técnicas es el campo de la catálisis homogénea. En un primer momento, estos modelos se utilizaron para comprender mejor los datos experimentales, a menudo utilizando modelos simplificados de las moléculas para reducir el costo computacional. Es la aparición de la teoría funcional de la densidad (DFT) la que abrió la puerta a la utilización de modelos útiles y realistas en reacciones más complejas.<sup>8</sup> Ahora que, debido al aumento de potencia de los centros de cálculo, se puede modelar sin apenas simplificaciones estructurales, el siguiente paso lógico es utilizar estos modelos para optimizar e intentar predecir reacciones más allá de lo que permiten los enfoques puramente experimentales. Es por ello que la combinación de estos enfoques con el uso de descriptores adecuados para adaptarse a modelos estadísticos ha ido cobrando importancia y, aunque la catálisis homogénea aún no es tan

---

<sup>5</sup>Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Phosphorus(III)Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, **2012**.

<sup>6</sup> a) Sperger, T.; Sanhueza, I. A.; Kalvet, I.; Schoenebeck, F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9532–9586; b) Sperger, T.; Sanhueza, I. A.; Schoenebeck, F. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1311–1319; c) Sameera, W. M. C.; Maeda, S.; Morokuma, K. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 763–773.

<sup>7</sup> Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Inorganic Chemistry*, **1994**.

<sup>8</sup> a) Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 289–320; b) Geerlings, P.; de Profijt, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793–1874; c) Ziegler, Tom. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 651–667.

rica en datos para enfoques basados en “Big data”<sup>9</sup> o machine learnig,<sup>10</sup> cada vez son más los estudios que utilizan la información que aportan estos descriptores. Un ejemplo reciente del uso de descriptores estéricos y electrónicos de ligandos de P<sup>III</sup> es el trabajo del Dr. Matthew S. Sigman, que en 2021 publicó una base de datos con descriptores de más de 1500 ligandos fosforados que han entrenado a modelos de machine learning para predecir las propiedades de 300000 nuevos ligandos.<sup>11</sup>

Dado el creciente interés y la importancia de ampliar estas bases de datos para futuras aplicaciones, en este trabajo se ha querido llevar a cabo un estudio computacional sobre las propiedades esteroelectrónicas de diferentes fosfinas terciarias con distintos grupos P–C, P–O y P–N: fosfinas, fosfinitos, fosfonitos, aminofosfinas y ligandos fosforados derivados de la acetamida (**Figura 1**) como los que más adelante o de forma paralela se han ido empleando en el laboratorio. Se han evaluado en primer lugar las propiedades estéricas y electrónicas de algunos ligandos fosforados ya descritos en la literatura para calibrar los métodos que posteriormente se han aplicado a los nuevos ligandos sintetizados, expuestos en el segundo capítulo de esta tesis.

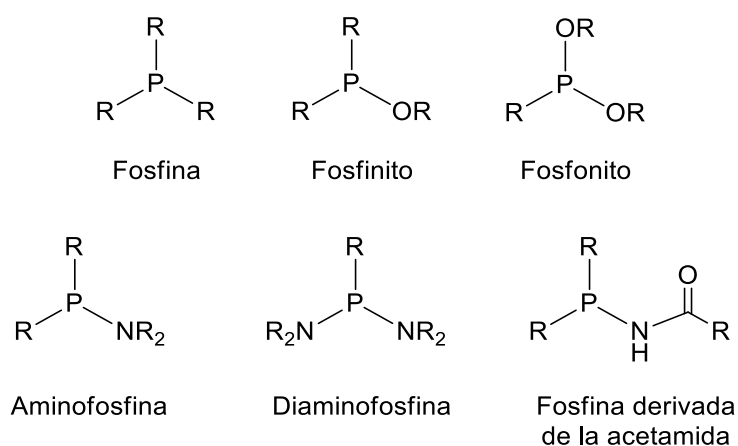
Hay que tener en cuenta que los efectos estéricos pueden tener importantes consecuencias electrónicas y viceversa. Por ejemplo, si se aumenta el tamaño de los sustituyentes y por ende los ángulos M–P–R que forman con el centro metálico en sus complejos, disminuirá el carácter s del par solitario del fósforo y de manera similar, si modificamos la electronegatividad de los sustituyentes, se verán afectados a las distancias y los ángulos de enlace. Por tanto, los efectos electrónicos y estéricos están intrínsecamente relacionados y son difíciles de separar por completo.

<sup>9</sup> a) Szymkuć, S.; Gajewska, E. P.; Klucznik, T.; Molga, K.; Dittwald, P.; Startek, M.; Bajczyk, M.; Grzybowski, B. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5904–5937; b) Grzybowski, B. A.; Bishop, K. J. M.; Kowalczyk, B.; Wilmer, C. E. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 31–36; c) Gibb, B. C. *Nat Chem.* **2013**, *5*, 248–249.

<sup>10</sup> a) von Lilienfeld, O. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Edition* **2018**, *57*, 4164–4169; b) Coley, C. W.; Green, W. H.; Jensen, K. F. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1281–1289; c) Janet, J. P.; Chan, L.; Kulik, H. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1064–1071; d) Yada, A.; Nagata, K.; Ando, Y.; Matsumura, T.; Ichinoseki, S.; Sato, K. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 284–287.

<sup>11</sup> Gensch, T.; Gomes, G. dos P.; Friederich, P.; Peters, E.; Gaudin, T.; Pollice, R.; Jorner, K.; Nigam, A.; Lindner D’Addario, M.; S. Sigman, M.; Aspuru-Guzik, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1205–1217.

Sin embargo, se puede realizar una separación práctica y útil de las propiedades estéricas de las fosfinas terciarias consideradas en este trabajo a través de los parámetros que se exponen a continuación.<sup>12</sup>



**Figura 1.** Esquema de los diferentes ligandos contemplados en este estudio.

<sup>12</sup>Durand, D. J.; Fey, N. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6561–6594.



## 1.1. Parámetros estéricos

La búsqueda de buenas relaciones lineales entre uno o pocos parámetros estéricos y electrónicos y datos experimentales persigue un objetivo claro: una visualización sencilla para facilitar la identificación de las tendencias y poderlas aplicar a la predicción del resultado de las reacciones.<sup>10c,10d</sup>

Son las publicaciones de Tolman de la década de 1970 las que marcan el comienzo del uso de descriptores individuales de los ligandos unidos al P para racionalizar las propiedades de sus complejos metálicos.<sup>13</sup> En un trabajo que fue pionero, Tolman recopiló las medidas de espectros de infrarrojos (IR) en una familia de complejos tetraédricos de Ni<sup>0</sup> ([Ni(CO)<sub>3</sub>L]) con una amplia gama de fosfinas terciarias y describió por primera vez una medida estérica de los ligandos.

El primer descriptor, derivado de estas medidas de IR, se conoce comúnmente como parámetro electrónico de Tolman (TEP), y relacionaba la capacidad donadora de las fosfinas con la frecuencia de tensión del enlace CO. Un segundo descriptor, que relaciona el tamaño de la fosfina con el cono de revolución que genera, se conoce como ángulo de cono de Tolman (TCA). Ambos descriptores continúan influyendo enormemente en la elección del ligando de un sistema,<sup>14</sup> así como inspirando el desarrollo de descriptores teóricos alternativos, como los que se desarrollan a continuación.<sup>15</sup> Se puede encontrar una descripción detallada de estos parámetros y los que se mencionan a continuación en la sección Materiales y métodos.

Debido a que las propiedades estéricas de los carbenos N-heterocíclicos no eran correctamente descritas por los ángulos de cono de Tolman a causa de su naturaleza más bidimensional, se definió un nuevo descriptor estérico denominado porcentaje de volumen enterrado, %V<sub>bur</sub>.<sup>16</sup> Posteriormente el uso de este parámetro se extendió también a fosfinas y carbenos.<sup>17</sup>

<sup>13</sup> Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2953–2956.

<sup>14</sup> Fey, N.; Orpen, A. G.; Harvey, J. N. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 704–722.

<sup>15</sup> a) Perrin, L.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Loch, J.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5806–5811; b) Cooney, K. D.; Cundari, T. R.; Hoffman, N. W.; Pittard, K. A.; Temple, M. D.; Zhao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4318–4324.

<sup>16</sup> Poater, A.; Cosenza, B.; Correa, A.; Giudice, S.; Ragone, F.; Scarano, V.; Cavallo, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *13*, 1759–1766.

<sup>17</sup> Clavier, H.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 841.

Este descriptor determina qué porcentaje de una esfera centrada en el metal está ocupada por el ligando. Aunque este se ve afectado por la distancia metal-ligando y por el radio de la esfera, trabajos anteriores demuestran que presenta una alta correlación con los ángulos de cono.<sup>17</sup>

Varios grupos de investigación han aplicado con éxito este descriptor en el análisis de ligandos fosforados de biarilo tipo Buchwald.<sup>18</sup> Otro ejemplo del uso de este descriptor es su aplicación para evaluar los efectos estéricos de varios ligandos fosfina y carbeno en las barreras de energía para la reacción de boracarboxilación del estireno catalizada por cobre.<sup>19</sup>

Más recientemente han surgido nuevas correcciones y ajustes que hacen que la información extraída del ángulo de cono se adapte a los distintos ligandos.<sup>20</sup> El ángulo de cono de Tolman es fácil de calcular para ligandos simétricos PR<sub>3</sub>, ya que su eje está en la dirección de la media de los tres vectores definidos por los enlaces P–R. Sin embargo, para ligandos asimétricos este cálculo debe ser refinado ya que surgen dificultades cuando los radios de las esferas son desiguales (sustituyentes R diferentes) o cuando los enlaces P–R no están dispuestos simétricamente en torno al eje M–P. Además, se ha observado en anteriores estudios que incluso las fosfinas voluminosas simétricamente sustituidas pueden mostrar conformaciones asimétricas, no quedando del todo bien definido su volumen utilizando el TCA.<sup>21</sup>

Es por esto por lo que surge un descriptor estérico alternativo, aunque estrechamente relacionado: el ángulo sólido,  $\Omega$ . Este parámetro se describe como el área de la sombra proyectada por un ligando sobre una esfera que tiene el átomo de metal de transición en el centro<sup>21,22</sup> y surge como solución general para todas las conformaciones geométricas.

<sup>18</sup> a) Kendall, A. J.; Zakharov, L. N.; Tyler, D. R. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3079–3090; b) Diebolt, O.; Fortman, G. C.; Clavier, H.; Slawin, A. M. Z.; Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Nolan, S. P. *Organometallics*. **2011**, *30*, 1668–1676.

<sup>19</sup> Lv, X.; Wu, Y.-B.; Lu, G. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 5049–5054.

<sup>20</sup> a) Petitjean, M. *C. R. Chim.* **2015**, *18*, 678–684; b) Petitjean, M. M. <http://Petitjeanmichel.Free.Fr/Itoweb.Petitjean.Freeware.Html>. **2018**.

<sup>21</sup> Immirzi, A.; Musco, A. *Inorganica Chim. Acta.* **1977**, *25*, 41–42.

<sup>22</sup> Bilbrey, J. A.; Allen, W. D. *Annu. Rep. Comput. Chem.* **2013**, *9*, 3–23.

Es aplicable tanto a complejos metálicos como a ligandos individuales y, dado que en nuestro trabajo se utilizan fosfinas voluminosas, se ha incluido en el estudio.

## 1.2. Ligandos fosforados

Además de su utilidad experimental, los ligandos fosforados han sido sujeto de numerosos estudios sobre sus propiedades estéricas y electrónicas utilizando una gran amplia gama de descriptores calculados, lo que implica un entorno fértil para estudios basados en datos en este campo.<sup>23</sup> Entre estos estudios, se pueden destacar los trabajos de los grupos de Matthew S. Sigman y Abigail G. Doyle en los que se exponen los efectos de los ligandos fosfina en catálisis con oro, paladio o níquel.<sup>24</sup>

### 1.2.1. Fosfinas voluminosas (PR<sub>3</sub>)

Como se comenta anteriormente, gracias a la posibilidad de modular las propiedades del ligando cambiando los sustituyentes unidos al fósforo, las fosfinas terciarias se han convertido en uno de los ligandos más versátiles hasta el momento.

Esto ha dado lugar al desarrollo de numerosas fosfinas terciarias con diversas características electrónicas y estéricas, destacando entre ellas las fosfinas voluminosas. Estas últimas pueden estabilizar complejos metálicos insaturados como, por ejemplo, los intermedios de las reacciones catalizadas por metales o especies muy reactivas y por tanto poco estables en ausencia de estos ligandos (**Figura 2**).<sup>25</sup>

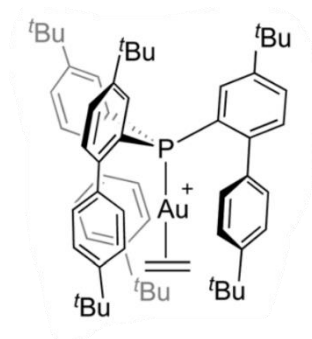
Por otra parte, hay que tener en cuenta que el volumen elevado de estos ligandos puede llegar a dificultar tanto la formación de los complejos como el desarrollo de la reactividad de los mismos.<sup>26</sup>

---

<sup>23</sup> a) Franke, R.; Selent, D.; Börner, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675–5732; b) Fey, N. *Chem. Cent. J.* **2015**, *9*, 38. c) Jover, J.; Fey, N. *Chem. Asian. J.* **2014**, *9*, 1714–1723.

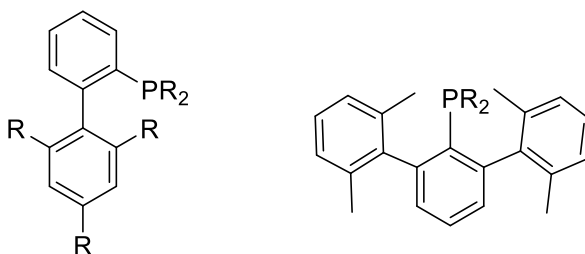
<sup>24</sup> a) Christian, A. H.; Niemeyer, Z. L.; Sigman, M. S.; Toste, F. D. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3973–3978; b) Niemeyer, Z. L.; Milo, A.; Hickey, D. P.; Sigman, M. S. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 610–617; c) Wu, K.; Doyle, A. G. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 779–784.

<sup>25</sup> Navarro, M.; Alférez, M. G.; de Sousa, M.; Miranda-Pizarro, J.; Campos, J. *ACS. Catal.* **2022**, *12*, 4227–4241.



**Figura 2.** Estabilización de un aducto de Au<sup>I</sup> con etileno por parte de una fosfina muy voluminosa.

Entre las fosfinas voluminosas cabe destacar las dialquil biaril fosfinas (PR<sub>2</sub>Ar'), desarrolladas por el grupo de Buchwald, que se han convertido en ligandos esenciales en una amplia gama de transformaciones químicas, como las reacciones catalíticas de formación de enlaces C–H, C–N y C–C.<sup>27</sup> Otras fosfinas voluminosas que destacaremos en este trabajo son aquellas con un grupo terfenilo como sustituyente (**Figura 3**).

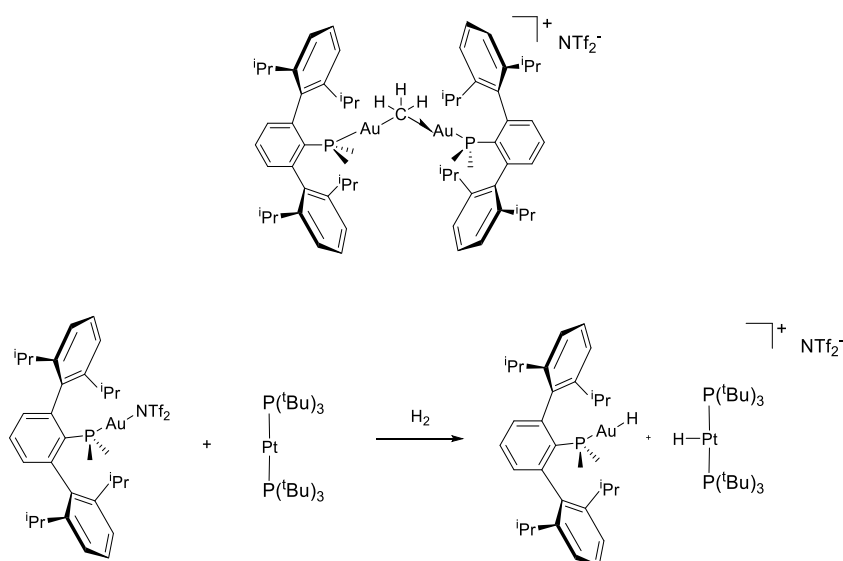


**Figura 3.** Ejemplo de estructuras de dialquil biaril fosfinas (izquierda) y dialquilterfenil fosfinas (derecha).

<sup>26</sup> a) Gildenast, H.; Garg, F.; Englert, U. *Eur. J. Chem.* **2022**, 28; b) Navarro, M.; Miranda-Pizarro, J.; Moreno, J. J.; Navarro-Gilabert, C.; Fernández, I.; Campos, J. *Chem. Comm.* **2021**, 57, 9280–9283.

<sup>27</sup> a) Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 27–50; b) Martin, R.; Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1461–1473; c) Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6338–6361.

Los ligandos terfenilo poseen propiedades estéricas que permiten, entre otras cosas, estabilizar compuestos con múltiples enlaces metal-metal<sup>28</sup> o utilizarlos como sustituyentes en una gran variedad de bases de Lewis.<sup>29</sup> Estas aplicaciones se pueden extrapolar a los ligandos fosfinas con un sustituyente terfenilo. Ejemplo de ello son la estabilización del primer complejo bimetálico simétrico de Au<sup>I</sup> con puente alquilo,<sup>30</sup> la formación del primer par de Lewis Frustrado formado únicamente por metales de transición como átomos donador y aceptor de un par de electrones,<sup>31</sup> o su utilización como ligandos en la síntesis de complejos metálicos coordinativamente insaturados y estables (**Figura 4**).<sup>32</sup>



**Figura 4.** Ejemplos bibliográficos del uso de terfenilfosfinas en la estabilización de complejos (arriba) y en la química de pares frustrados de Lewis (abajo).<sup>30,33</sup>

<sup>28</sup> Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettingner, J. C.; Long, G. J.; Power, P. P. *Science*. **2005**, *310*, 844–847.

<sup>29</sup> a) Gerber, L. C. H.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Takase, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18142–18144; b) Barnett, B. R.; Neville, M. L.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7195–7199.

<sup>30</sup> Espada, M. F.; Campos, J.; López-Serrano, J.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15379–15384.

<sup>31</sup> Campos, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2944–2947.

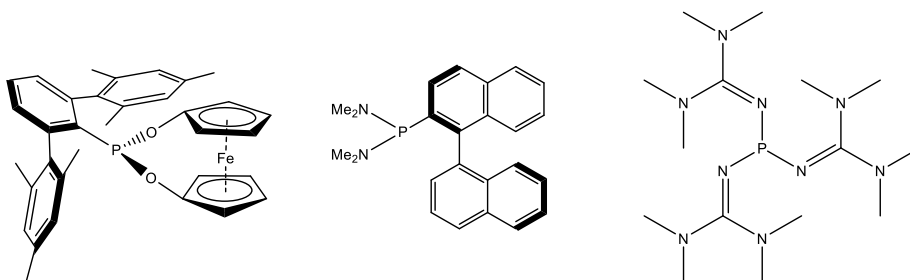
<sup>32</sup> a) Marín, M.; Moreno, J. J.; Alcaide, M. M.; Álvarez, E.; López-Serrano, J.; Campos, J.; Nicasio, M. C.; Carmona, E. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *896*, 120–128; b) Moreno, J. J.; Espada, M. F.; Campos, J.; López-Serrano, J.; Macgregor, S. A.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2205–2210.



## 1.2.2. Ligandos fosforados con enlaces P-heteroátomos (PO<sub>x</sub>-PN<sub>x</sub>)

Además de fosfinas voluminosas, en este estudio se han incluido ligandos en el que el átomo de fósforo se une a dos o más heteroátomos: oxígeno (fosfinitos y fosfonitos) o nitrógeno (fosforaminas y fosfinas derivadas de la acetamida). El interés de estos ligandos radica en las propiedades que los heteroátomos le confieren al enlace P–M, pudiendo no solo modelar sus capacidades  $\sigma$ -donadoras, sino también las propiedades estéricas.

En general, los ligandos tipo PR<sub>3</sub> son débiles aceptores  $\pi$ . Sin embargo, esta propiedad puede variar considerablemente dependiendo de la naturaleza de los enlaces R. Los sustituyentes alcóxidos o dialquilamino le confieren al ligando una mayor acidez  $\pi$ . Este tipo de fosfinas han proporcionado buenos resultados en transformaciones complejas como la hidrogenación asimétrica de olefinas<sup>35</sup> o el desarrollo de ligandos para la síntesis de catalizadores metálicos utilizados en la hidrosililación del estireno,<sup>36</sup> entre otros ejemplos (**Figura 6**).



**Figura 6.** Ligandos P-heteroátomos utilizados con éxito en diferentes procesos catalíticos.<sup>36,37</sup>

<sup>35</sup> Bell, S.; Wüstenberg, B.; Kaiser, S.; Menges, F.; Netscher, T.; Pfaltz, A. *Science*. **2006**, *311*, 642–644.

<sup>36</sup> Ficks, A.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Higham, L. J. *Organomet. Chem.* **2014**, *33*, 6319–6329.

Más específicamente, los ligandos tipo fosfina-fosfito (P–OP) juegan un papel importante en la catálisis de hidrogenación enantioselectiva. Al tener dos átomos de fósforo con propiedades diferentes, pueden coordinarse de distintas formas, confiriéndole a los complejos metálicos que forman propiedades características.

Los fosfonitos (P(OR)<sub>2</sub>R'), por otro lado, presentan mejores capacidades aceptoras  $\pi$  y menor basicidad del par solitario del átomo de fósforo que las fosfinas análogas, siendo estas propiedades especialmente convenientes para estabilizar complejos con metales con bajo estado de oxidación y además pueden utilizarse en catálisis, como por ejemplo en la hidroaminación de alquinos.<sup>37</sup> En contraste con los anteriores, las fosfinas muy ricas en electrones o muy básicas han mostrado una alta reactividad con moléculas pequeñas inertes como CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>O<sup>38</sup> y se han utilizado con éxito en la química de coordinación y en catálisis.

En este trabajo, se han aplicado los parámetros descritos anteriormente (TCA, %V<sub>bur</sub>, %G) al estudio de las propiedades estéricas y electrónicas de una muestra representativa de los distintos tipos de ligandos fosforados mencionados anteriormente, con el objetivo final de poder aplicar estos resultados para entender la reactividad de los complejos metálicos estabilizados por dichas especies. A modo de ejemplo concreto, y como se describirá y discutirá más adelante, en esta tesis se van a comparar resultados experimentales obtenidos con complejos de ligandos fosfito con sustituyentes terfenilo y resultados anteriores con ligandos fosfina análogos.

---

<sup>37</sup> Deck, E.; Wagner, H. E.; Paradies, J.; Breher, F. *Chem. Comm.* **2019**, 55, 5323–5326.

<sup>38</sup> Buß, F.; Röthel, M. B.; Werra, J. A.; Rotering, P.; Wilm, L. F. B.; Daniliuc, C. G.; Löwe, P.; Dielmann, F. *Eur. J. Chem.* **2021**, 28.



### 1.3. Objetivos

Así, los objetivos específicos del presente capítulo de son los siguientes:

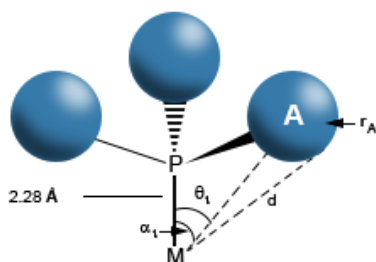
- Estudio computacional de las propiedades estéricas de diferentes ligandos fosforados, protagonizado por las dialquil terfenilfosfinas y ampliado a otros ligandos fosforados voluminosos sustituidos con grupos terfenilo, los terfenilfosfonitos.
- Uso de una serie de descriptores computacionales para evaluar las propiedades de los ligandos y establecer correlaciones entre ellos: ángulo de cono de Tolman (TCA), volumen enterrado ( $\%V_{bur}$ ) y ángulo sólido (ECA).
- Estudio teórico sobre la influencia del grupo terfenilo en la química de un elemento perteneciente al grupo principales como es el germanio.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Parámetros estéricos

Los parámetros estéricos de las diferentes fosfinas terciarias nos aportan información valiosa sobre el impedimento estérico en torno al centro metálico debido a la disposición adquirida por los sustituyentes del fósforo.<sup>39</sup> Los descriptores estéricos utilizados en este trabajo son: el ángulo de cono de Tolman (TCA), el porcentaje de volumen enterrado (%V<sub>bur</sub>) y el porcentaje de la esfera de coordinación protegida por el ligando (%G).

El ángulo de cono de Tolman (TCA) se define como el ángulo del vértice de un cono cilíndrico centrado a 2.28 Å del átomo de fósforo y que toca al átomo más externo de la molécula. Los ángulos cónicos se pueden calcular a partir de coordenadas estructurales, incluyendo geometrías optimizadas mediante modelado molecular, por ejemplo, mediante DFT. Smith y Coville han descrito un método simple para su cálculo.<sup>40</sup>



$$\theta = \alpha + \frac{180}{\pi} \operatorname{asen}\left(\frac{r_A}{d}\right)$$

Ecuación 1

$$\theta = \frac{2}{3} \sum_i \theta_i$$

Ecuación 2

Figura 7. Definición del ángulo de cono de Tolman.

<sup>39</sup> Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.

<sup>40</sup> Smith, J. M.; Coville, N. J. *Organomet. Chem.* **2001**, *20*, 1210-121.

Si observamos la **Figura 7**,  $\theta_i$  representa cada semiángulo del cono, correspondiente a cada sustituyente del fósforo. El parámetro  $d$  es la distancia entre el centro metálico y el átomo A en el extremo del cono, el ángulo  $\alpha$  es el formado por la unión P–M–A y  $r_A$  es el radio de van der Waals de A. La media de los ángulos de cono se determina mediante la **Ecuación 2** mostrada en la figura.

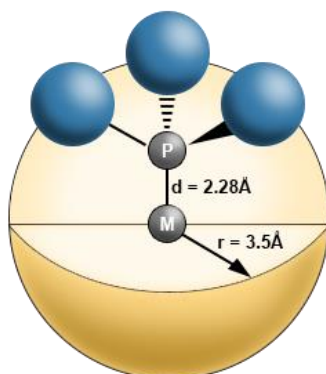
Aunque el TCA es un método muy utilizado para estudiar las propiedades estéricas de un ligando, hay que tener presente que posee cierto error al no tener en cuenta de forma explícita las diferentes conformaciones de los ligandos a la hora de medir el ángulo de cono. Por este motivo, el método funciona mejor para ligandos pequeños que con sustituyentes más voluminosos. Debido a que nuestro estudio incluye ligandos con un gran volumen, se ha utilizado como descriptor adicional el porcentaje de volumen enterrado.

El  $\%V_{\text{bur}}$  de un ligando es, por definición, es el porcentaje que este ocupa dentro de una esfera de radio de 3.5 Å centrada en el átomo metálico y con una distancia P–M de 2.28 Å. Porcentajes altos de volumen enterrado pueden indicar centros metálicos muy protegidos, lo que afectaría notablemente a la reactividad de los complejos. Aunque el TCA y el  $\%V_{\text{bur}}$  puedan confundirse, este último es más sensible al impedimento estérico del ligando cerca del centro metálico, ya que el TCA mide un cono esférico que encierra a todos los ligandos, independientemente de su distancia con respecto al metal. Para calcular los valores de  $\%V_{\text{bur}}$  en esta tesis se ha usado una aplicación web, implementada por Cavallo y colaboradores, SambVca 2.1,<sup>41</sup> que se ha actualizado y ampliado para incluir mapas estéricos topográficos más recientemente.<sup>42</sup>

<sup>41</sup> Cavallo, L.; Scarano, V.; Ragone, F.; Giudice, S.; Correa, A.; Cosenza, B.; Poater, A. <https://www.Molnac.Unisa.It/OMtools/SambVca-Manual.html>.

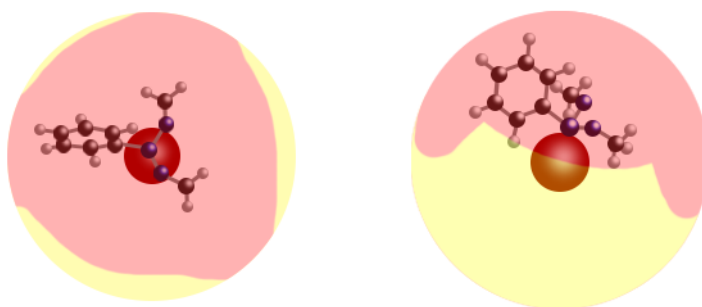
<sup>42</sup> a) Falivene, L.; Credendino, R.; Poater, A.; Petta, A.; Serra, L.; Oliva, R.; Scarano, V.; Cavallo, L. *Organomet. Chem.* **2016**, *35*, 2286–2293;

b) <https://www.molnac.unisa.it/OMtools/sambvca.php>.



**Figura 8.** Definición de porcentaje de volumen enterrado ( $\% V_{bur}$ ).

El último descriptor estérico utilizado,  $\%G$ , calcula el porcentaje de la superficie de la esfera de coordinación del metal que queda cubierto por la sombra proyectada por un ligando al ser iluminado este por una fuente de luz situada en el centro de la esfera. Esto da una idea de la superficie de la esfera de coordinación del metal protegido por un ligando dado.<sup>21</sup> Para comparar diferentes ligandos en distintos sistemas, el ligando se coloca a una distancia convencional del metal de  $2.28 \text{ \AA}$ . A partir de este parámetro, que está íntimamente relacionado con el  $\% V_{bur}$ , se puede calcular un “ángulo sólido equivalente asociado” (ECA).<sup>12</sup>



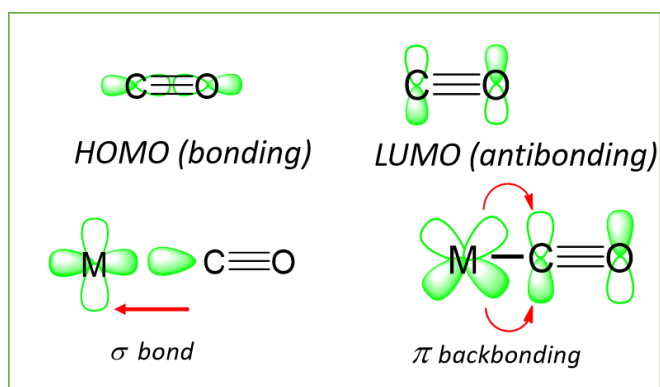
**Figura 9.** Ejemplos de  $\%G$ . La zona rosa representa el  $\%G$  o la zona protegida por el ligando en un complejo metálico siendo el centro de la esfera el metal.

Tanto el valor de  $\%G$  como su ángulo sólido equivalente se pueden obtener utilizando el programa Solid-G.<sup>43</sup>

## 2.2. Parámetros electrónicos

Entre los parámetros electrónicos disponibles en la bibliografía, en este trabajo se ha utilizado la constante de acoplamiento escalar  ${}^1J_{P-Se}$  de los derivados de seleniuro ( $SePR_3$ ) de los ligandos estudiados. Además, este parámetro se ha correlacionado con las frecuencias tensión C–O,  $\nu(CO)$ , de los ligandos CO en los espectros de infrarrojo de sus complejos metálicos. Este tipo de frecuencias en los carbonilos de Ni del tipo  $[Ni(CO)_3L]$  se han utilizado para definir el parámetro electrónico de Tolman.

Tolman propuso que la frecuencia de tensión del carbonilo de los complejos de Ni pudiera utilizarse para evaluar la capacidad donadora  $\sigma$  de los ligandos fosforados (L),<sup>39,44</sup> ya que estas se ven afectadas por la retrodonación del metal al carbonilo, observándose los valores más pequeños en aquellos donde la retrodonación es mayor. Es decir, a mayor capacidad donadora del ligando L, más densidad electrónica cede el metal a los orbitales antienlazantes  $\pi$  de los ligandos CO en el complejo, fortaleciendo el enlace M–C, pero debilitando el enlace CO, lo que se refleja en una menor frecuencia de vibración (**Figura 10**).<sup>45</sup>



**Figura 10.** Efecto del ligando en el enlace M–C y CO.

<sup>43</sup> Guzei, I. A.; Wendt, M. *Dalton. trans.* **2006**, 33, 3991.

<sup>44</sup> Coll, D. S.; Vidal, A. B.; Rodríguez, J. A.; Ocando-Mavárez, E.; Añez, R.; Sierralta, A. *Inorganica Chim. Acta.* **2015**, 436, 163–168.

<sup>45</sup> Nelson, D. J.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6723.

La investigación de H. Crabtree y P. Nolan, obteniendo los parámetros electrónicos de Tolman (TEP) a partir de complejos de rodio e iridio con carbonilos correlacionando su  $\nu(\text{CO})$  promedio con los de los correspondientes complejos de Ni, proporcionó una regresión lineal cuya ecuación se puede utilizar para estimar los TEP de nuevos ligandos de fósforo sin requerir de la síntesis de carbonilos de Ni, a evitar por su elevada toxicidad.<sup>45,46</sup> La ecuación utilizada se expone en la **Figura 11**.

$$\text{TEP} = 0.722 \cdot [\nu_{\text{promedio}}(\text{CO})] + 593 \text{ cm}^{-1}$$

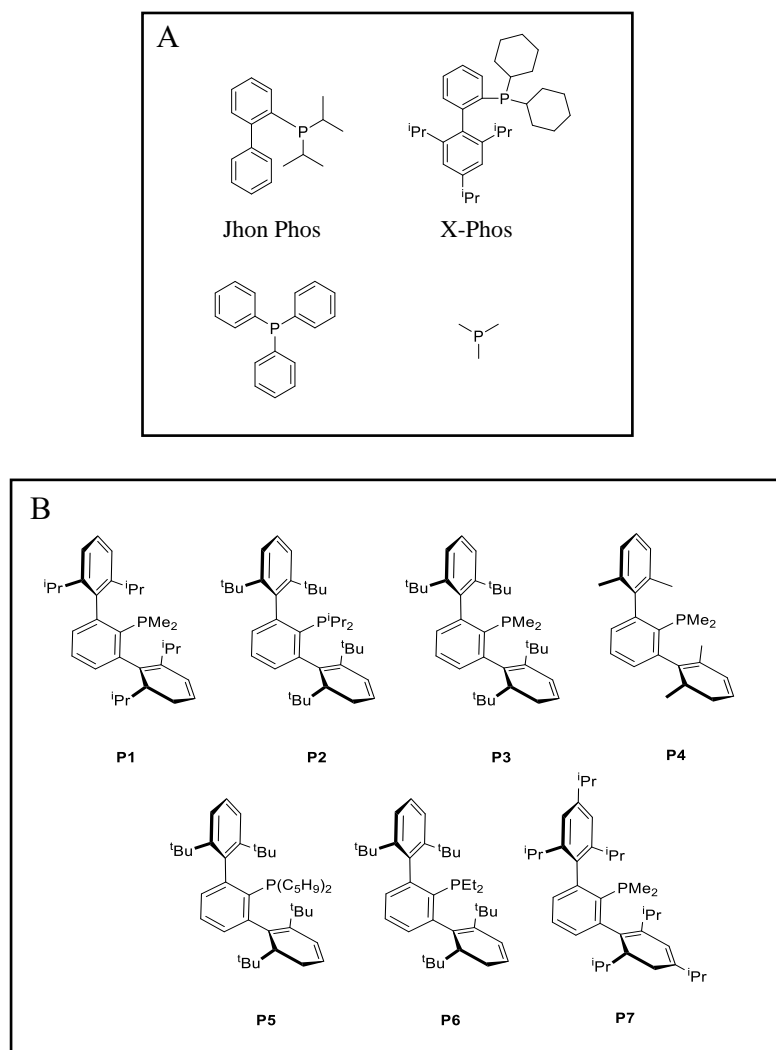
**Figura 11.** Ecuación utilizada para el cálculo del TEP.

---

<sup>46</sup> Chianese, A. R.; Li, Xingwei.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organomet. Chem.* **2003**, *22*, 1663–1667.

## 2.3. Ligandos fosforados

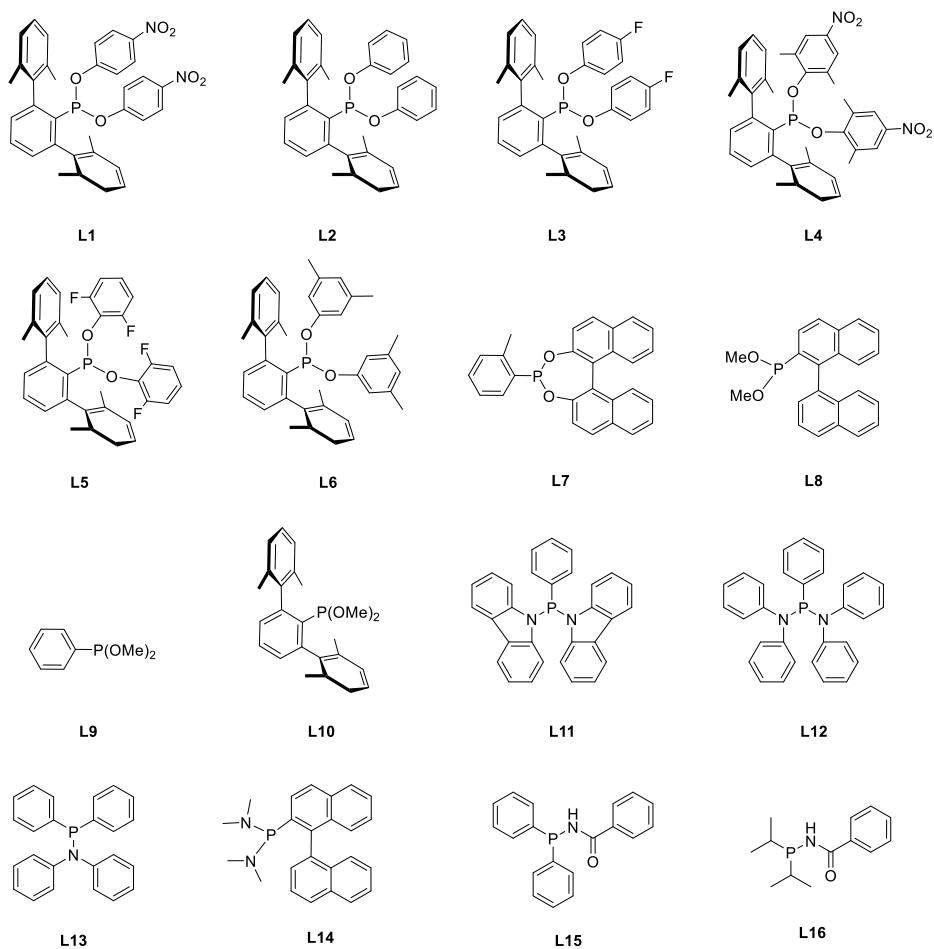
En este estudio de las propiedades esteroelectrónicas se han incluido fosfinas ( $\text{PR}_3$ ) conocidas de la bibliografía (**Figura 12A**)<sup>47</sup> además de fosfinas con un sustituyente terfenilo sintetizadas y estudiadas previamente en nuestro grupo (**Figura 12B**).<sup>32a</sup>



**Figura 12.** Fosfinas utilizadas en el estudio.<sup>47,32a</sup>

<sup>47</sup>Durand, D. J.; Fey, N. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6561–6594.

Los ligandos con enlace P-heteroátomos utilizados en este estudio se exponen en a **Figura 13**. Incluye los sintetizados durante esta tesis (**L1-L6, L10 y L15-L16**) y otros ya descritos en la bibliografía (**L7-L14**).



**Figura 13.** Fosfinas P-heteroátomo utilizadas en el estudio.



## 2.4. Detalles computacionales

Las geometrías de los ligandos fosforados y sus seleniuros se optimizaron en fase gaseosa sin restricciones geométricas mediante DFT con el programa Gaussian 09.<sup>48</sup> El funcional utilizado para estos cálculos ha sido  $\omega$ B97XD<sup>49</sup> junto con el conjunto de funciones de base 6-31g(d,p)<sup>50</sup> para los átomos C, H, O, N, P, Se y F. El funcional citado tiene en cuenta las interacciones dispersivas que son esenciales para describir correctamente la estructura de moléculas voluminosas.<sup>51</sup>

Para el cálculo de los parámetros TCA, %  $V_{\text{bur}}$ , ECA y %G, a cada geometría optimizadas mediante DFT se le añadió un punto focal a una distancia de 2.28 Å del átomo de fósforo, valor comúnmente empleado en la bibliografía, que corresponde a una distancia promedio de las distancias P–M. La colocación del punto focal se realizó con el programa Gaussview 5.0.<sup>52</sup>

Los volúmenes enterrados se calcularon con la aplicación web SambVca 2.0.<sup>41,42b</sup> Para calcular el Parámetro de Apantallamiento Normalizado G (porcentaje de esfera apantallada por un ligando, L, para una distancia del metal-L de 2.28 Å) y su ángulo de cono equivalente (ECA) se utilizó el programa Solid-G.<sup>43</sup>

<sup>48</sup> Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, G. A.; Petersson, H.; Nakatsuji, X. L.; Caricato, M.; Marenich, J. B.; Janesko, B. G.; Mennucci, R. G.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 09. Wallingford CT 2016.

<sup>49</sup> Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 084106.

<sup>50</sup> Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. J. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257–2261.

<sup>51</sup> Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787–1799.

<sup>52</sup> Dennington, R.; Keith, T. A.; Millam, J. GaussView, Version 5. 2016.

El Parámetro Electrónico de Tolman se calculó a partir del promedio de las frecuencias de vibración de tensión  $\nu(\text{CO})$  de sus complejos tipo  $[\text{IrCl}(\text{CO})_2\text{L}]$ . Estas frecuencias, se calcularon mediante análisis vibracional de las geometrías optimizadas usando Gaussian 09. Para el cálculo del TEP se emplearon correlaciones obtenidas entre las frecuencias medidas mediante espectroscopia infrarroja para derivados del tipo  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$  (**Figura 11**) y los complejos del tipo citado anteriormente como se describe en la introducción.<sup>45,46</sup>

### 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con el propósito de estudiar la influencia estérica de los sustituyentes del átomo de fósforo en los ligandos fosforados anteriormente citados, se han estudiado los descriptores %  $V_{bur}$ , TCA y % G para los ligandos indicados anteriormente obteniendo los resultados que se exponen en la **Tabla 1** (ligandos P-heteroátomos) y en la **Tabla 2** (ligandos PR):

Ligando	V% (2.28)	TCA (2.28)	%G
<b>L1</b>	59.7	218.1	57.2
<b>L2</b>	58.7	220.6	56.2
<b>L3</b>	59.5	215.1	55.9
<b>L4</b>	55.3	226.5	68.2
<b>L5</b>	49.7	179.5	48.5
<b>L6</b>	49.1	210.8	50.3
<b>L7</b>	28.3	132.6	28.6
<b>L8</b>	37.6	176.1	37.3
<b>L9</b>	27.9	141.8	26.7
<b>L10</b>	51.6	191.7	48.6
<b>L11</b>	39.8	179.4	37.3
<b>L12</b>	39.2	176.1	39.0
<b>L13</b>	34.0	152.4	32.4
<b>L14</b>	31.8	148.2	31.3
<b>L15</b>	29.6	133.2	27.8
<b>L16</b>	29.5	143.3	29.8

**Tabla 1.** Valores calculados de V%, TCA(°) y %G de los **L1-L16**.

Al observar la **Tabla 1**, podemos ver que en general todos los ligandos estudiados que contienen un enlace P-heteroátomo presentan valores de TCA altos, comparados con los ligandos fosfina de la bibliografía (**Tabla 2**), destacando los ligandos **L1-L4**, **L6** y **L10** de tipo fosfonito con un sustituyente terfenilo. El ligando **L7**, que también pertenece al grupo de

los fosfonitos, presenta los valores de TCA y %V<sub>bur</sub> más pequeños de este grupo, al tener los sustituyentes más voluminosos unidos a los átomos de oxígeno en lugar de al átomo de fósforo, provocando un menor impedimento estérico.

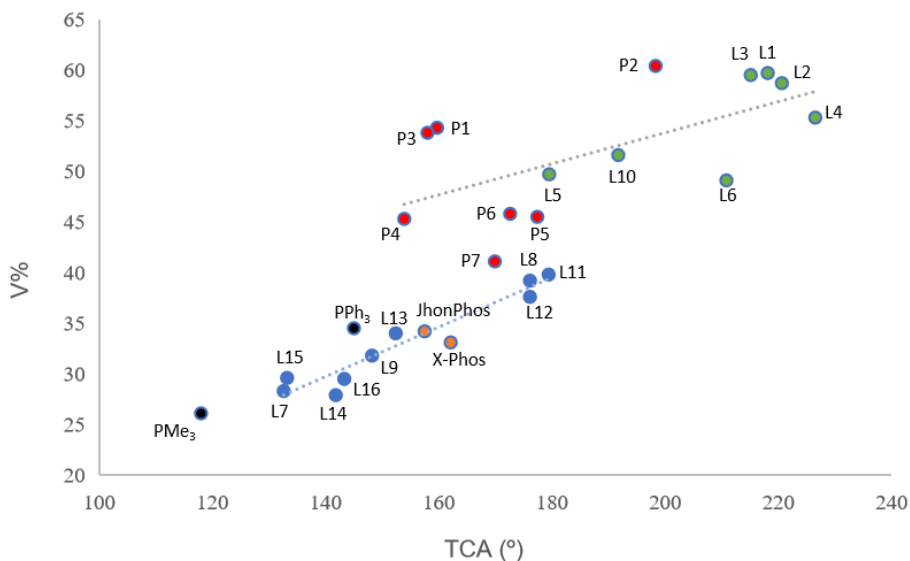
Se observa también que todos los ligandos PX (ligandos sin grupo terfenilo) presentan valores de %V<sub>bur</sub> y TCA mayores que el ligando PMe<sub>3</sub>, siendo las fosfinas derivadas de la acetamida, **L15** y **L16**, y el fosfonito **L9** los que presentan valores de %V<sub>bur</sub> menores (si se excluye PMe<sub>3</sub>), aunque sus valores de TCA siguen siendo superiores, al igual que se observa para el resto de los ligandos P-heteroátomo. Por otro lado, de entre los ligandos PX solo **L11** y **L12** presentan un mayor %V<sub>bur</sub> que el ligando PPh<sub>3</sub> y las fosfinas de biarilo (**X-Phos** y **JhonPhos**).

Ligando	V% (2.28)	TCA (2.28)	%G
<b>PMe<sub>2</sub>Ar<sup>Dipp</sup><sub>2</sub> (P1)</b>	54.3	159.7	54.4
<b>PiPr<sub>2</sub>Ar<sup>Dtbp</sup><sub>2</sub> (P2)</b>	60.4	198.3	56.5
<b>PMe<sub>2</sub>Ar<sup>Dtbp</sup><sub>2</sub> (P3)</b>	53.8	158.0	51.5
<b>PMe<sub>2</sub>Ar<sup>Xyl</sup><sub>2</sub> (P4)</b>	45.3	153.9	45.6
<b>PCy<sub>2</sub>Ar<sup>Dtbp</sup><sub>2</sub> (P5)</b>	45.5	177.4	46.4
<b>PEt<sub>2</sub>Ar<sup>Dtbp</sup><sub>2</sub> (P6)</b>	45.8	172.6	47.7
<b>PMe<sub>2</sub>Ar<sup>Tripp</sup><sub>2</sub> (P7)</b>	41.1	169.9	47.4
<b>Jhon Phos</b>	34.2	157.5	33.8
<b>X-Phos</b>	33.1	162.1	35.3
<b>PPh<sub>3</sub></b>	34.5	145.0	-
<b>PMe<sub>3</sub></b>	26.1	118.0	-

**Tabla 2.** Valores calculados de V%, TCA (°) y %G de los ligandos **P1-P7** y ligandos de la bibliografía.

Observando los datos se puede concluir que los ligandos que poseen un grupo terfenilo son los más voluminosos. Sin embargo, los ligandos fosfina y fosfonito dan distintos resultados dependiendo del descriptor empleado, como discutiremos a continuación.

Así, para una mejor comprensión de la información extraída de las tablas, en la **Figura 14** se han representado los valores de  $\%V_{\text{bur}}$  vs TCA para los diferentes ligandos fosforados comentados arriba: biarilfosfinas,  $\text{PMe}_3$  y  $\text{PPh}_3$ , PX y fosfinas con grupo terfenilo (PR y PO).

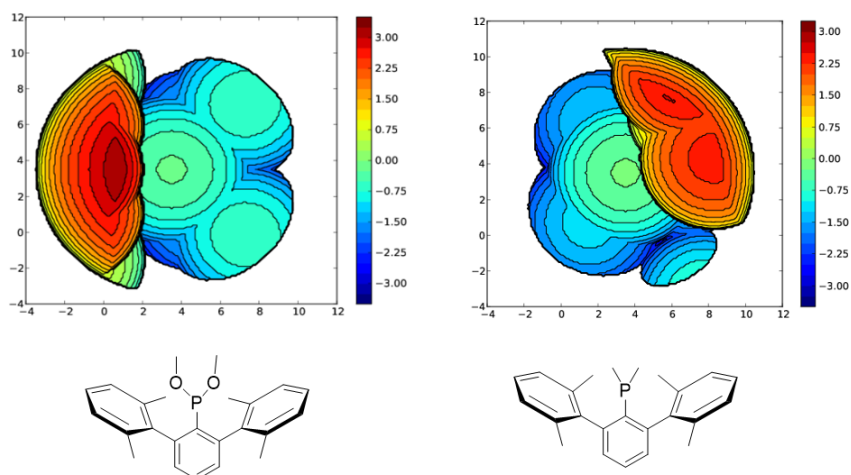


**Figura 14.**  $\%V_{\text{bur}}$  frente a TCA. Representadas las fosfinas con sustituyente terfenilo (rojo), las fosfinas de biarilo (naranja), ligandos con enlace P-heteroátomos (azul), en negro las fosfinas  $\text{PPh}_3$  y  $\text{PMe}_3$  y los fosfonitos con grupo terfenilo (verde). La recta de regresión obtenida para los ligandos PX tiene un valor de  $R^2 = 0.935$ .

Aunque existe una buena correlación entre el  $\%V_{\text{bur}}$  y el TCA en los ligandos PX ( $R^2 = 0.935$ ), se puede observar en la figura cómo estos dos descriptores se comportan, en general, de manera diferente para los distintos tipos de ligandos fosforados. Así, las fosfinas con grupo terfenilo ( $\text{Pn}$ ) presentan un mayor  $\%V_{\text{bur}}$  que el esperado a partir de los resultados de los ligandos PX con valores similares de TCA, si bien la correlación entre ambos parámetros en los ligandos  $\text{Pn}$  resulta peor que en el caso anterior. Esto puede interpretarse como que en estos ligandos con sustituyentes terfenilo la presión estérica de los sustituyentes del fósforo se “siente” más próxima al centro metálico, y por lo tanto estos ligandos ofrecen mayor protección estérica cerca del metal. Además, cabe recalcar que esta protección vendría dada sobre todo por el grupo terfenilo presente tanto en las fosfinas como en los fosfonitos, siendo

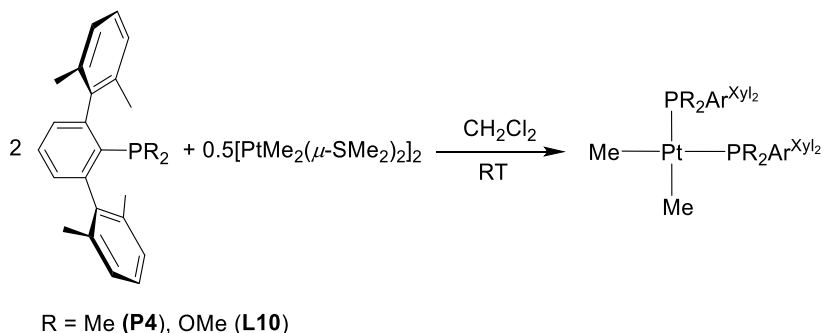
menor el efecto de los sustituyentes R en el valor del  $\%V_{\text{bur}}$  ( $\%V_{\text{bur}} \text{ArPR}_2 \approx \%V_{\text{bur}} \text{ArP(OR)}_2$ ).

En cualquier caso, el grupo con valores mayores de TCA y  $\%V_{\text{bur}}$  corresponde a los ligandos PO con un grupo terfenilo, lo que indica que la presencia de los sustituyentes OR, más o menos voluminosos unidos al fósforo sí afecta, principalmente, a los valores de TCA. Por ejemplo, si se comparan los valores de los parámetros estéricos de la fosfina  $\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{Xyl}}$  y su fosfonito homólogo  $\text{P(OMe)}_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$  (**P4** y **L10**) se observa que el valor de  $\%V_{\text{bur}}$  es mayor para el fosfonito (51.6 vs 45.3); los mapas estéricos de las dos especies se muestran en la **Figura 15**. Estas diferencias en sus propiedades estéricas podrían justificar en parte las diferencias en la reactividad de los complejos metálicos formados por cada uno de los ligandos, como se verá en el capítulo II, y que aquí adelantamos con dos ejemplos.



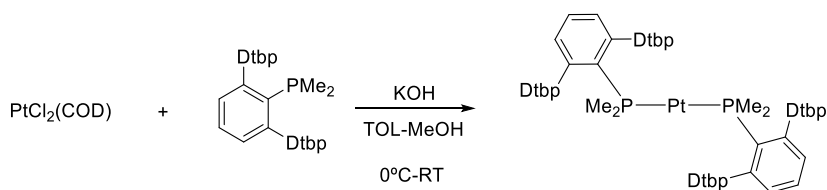
**Figura 15.** Mapas estéricos correspondientes a los ligandos **L10** (izquierda) y **P4** (derecha). El código de colores indica el  $\%V_{\text{bur}}$  localizado (azul poco elevado, rojo muy elevado).

Por una parte, si comparamos los resultados experimentales obtenidos en las reacciones de los ligandos **P4** y **L10** con el precursor  $\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)_2$  en las mismas condiciones, observamos resultados análogos: la formación de dos complejos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  estabilizados con dos unidades de cada ligando y dos grupos metilos unidos al metal (**Esquema 1**).



**Esquema 1.** Esquema de reacción de los ligandos **L10** y **P4** con un precursor de Pt<sup>II</sup> en las mismas condiciones.<sup>53</sup>

Esto refleja que el tamaño de los fosfonitos no es el único factor determinante para la formación de complejos metálicos análogos a los sintetizados a partir de sus fosfinas análogas. Por otra parte, al comparar el comportamiento de ambos ligandos a la hora de estabilizar un centro metálico con bajo estado de oxidación, como es el Pt<sup>0</sup>, las diferencias se hacen notables: así, en el caso del fosfonito **L10**, la formación de una especie de Pt<sup>0</sup> estabilizada por dos ligandos es posible y se estudia en profundidad en el capítulo II de este trabajo. En cambio, con las fosfinas de terfenilo, esta especie debe ser estabilizada por un ligando más voluminoso que el análogo **P4** (**Esquema 2**). Es por ello por lo que la síntesis de la especie correspondiente se lleva cabo utilizando la fosfina de terfenilo **P3**,<sup>54</sup> que presenta un % V<sub>bur</sub> próximo al de **L10** (53.8 vs 51.6).

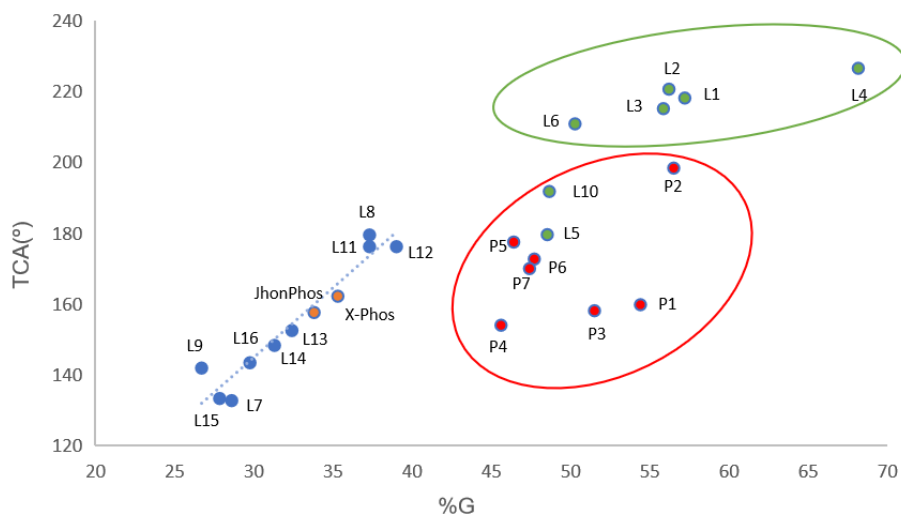


**Esquema 2.** Estabilización de un complejo de Pt<sup>0</sup> por parte de la fosfina de terfenilo **P3**.<sup>54</sup>

<sup>53</sup> Ortega Moreno, L. *Synthesis, Structure and Some Catalytic Applications of Platinum Complexes with Terphenyl Phosphine Ligands*, Universidad de Sevilla, **2016**.

<sup>54</sup> Martín, M. T.; Marín, M.; Rama, R. J.; Álvarez, E.; Maya, C.; Molina, F.; Nicasio, M. C. *Chem. Comm.* **2021**, *57*, 3083–3086.

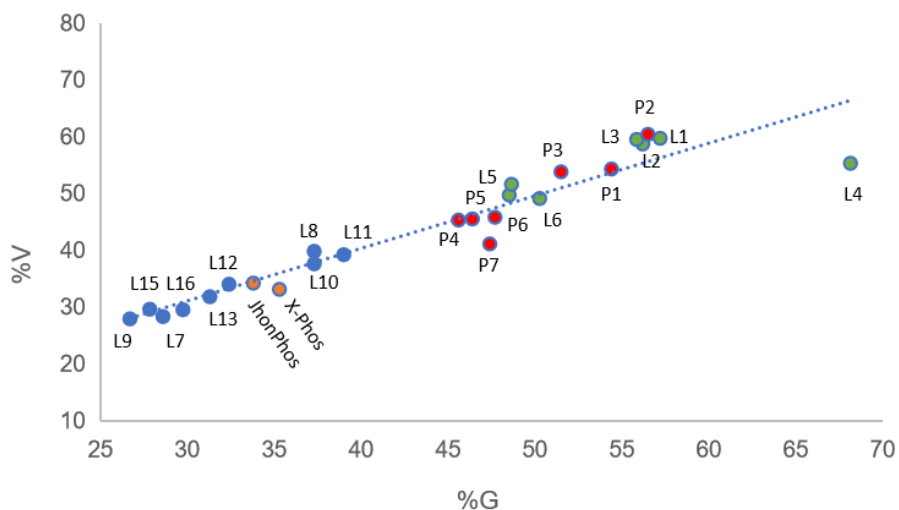
Volviendo al análisis de los resultados del cálculo de los descriptores estéricos, al representar TCA vs %G (**Figura 16**) se obtiene nuevamente una buena correlación para los ligandos con enlaces P-heteroátomos sin terfenilo ( $R^2 = 0.922$ ). Los ligandos con un grupo terfenilo presentan un %G significativamente mayor para valores similares de TCA que los anteriores. Los fosfonitos, como ya hemos discutido, son los que muestran mayores valores de TCA, debido a los sustituyentes voluminoso OR. Esto podría justificar en parte la gran diferencia de reactividad observada entre sus complejos de Pt, cuya estructura y reactividad es muy diferente a la de los complejos sintetizados con el resto de los ligandos fosfonitos, tal y como se mostrará en el siguiente capítulo.



**Figura 16.** TCA frente a %G. Representadas las fosfinas con sustituyente terfenilo (rojo), las fosfinas de biarilo (naranja), ligandos con enlace P-heteroátomos (azul) y los fosfonitos con grupo terfenilo (verde). La ecuación de la recta corresponde a los ligandos PX ( $R^2 = 0.922$ ).

Por otro lado, podemos ver como el porcentaje de esfera de coordinación apantallada, %G, sí da una buena correlación con  $\%V_{bur}$  para todos los ligandos fosforados de este estudio (**Figura 17**) y por lo tanto, la combinación de ambos descriptores no es útil para discriminar entre los efectos estéricos de ligandos fosforados cerca y lejos del metal ( $R^2 = 0.907$ ).





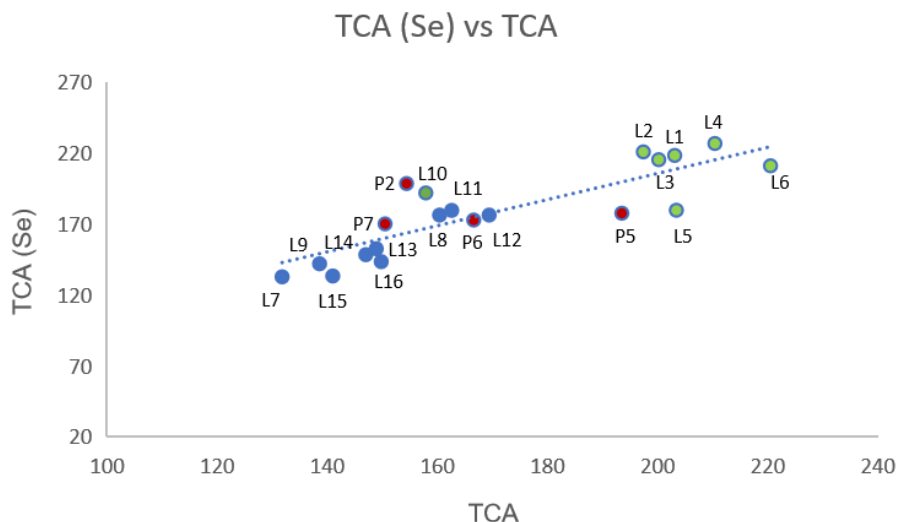
**Figura 17.** %  $V_{bur}$  frente a %G. Representadas las fosfinas con sustituyente terfenilo (rojo), las fosfinas de biarilo (naranja), ligandos con enlace P-heteroátomos (azul) y los fosfonitos con grupo terfenilo (verde). La recta de regresión corresponde a los ligandos PX ( $R^2 = 0.907$ ).

Además de los datos expuestos hasta ahora, se calcularon los mismos parámetros estéricos para las geometrías optimizadas de los seleniuros derivados de los ligandos fosforados que se comentan brevemente a continuación para completar la discusión anterior (**Tabla 3**). En este caso se emplea un modelo donde el átomo de selenio hace las veces del metal en los complejos de estos ligandos.

Ligando	V% (2.28)	TCA (2.28)
SeL1	45.3	203.1
SeL2	46.5	197.4
SeL3	44.6	200.2
SeL4	52.5	210.4
SeL5	48.8	203.4
SeL6	45.7	220.5
SeL7	28.1	131.8
SeL8	32.4	160.4
SeL9	28.6	138.6
SeL10	39.6	157.9
SeL11	34.4	162.6
SeL12	38.4	169.4
SeL13	33.6	148.9
SeL14	32.2	147.0
SeL15	29.4	141.0
SeL16	29.1	149.8
<b>PMe<sub>2</sub>Ar<sup>Dtbp<sub>2</sub></sup> (P2)</b>	43.1	154.4
<b>PCy<sub>2</sub>Ar<sup>Dtbp<sub>2</sub></sup> (P5)</b>	46.7	193.5
<b>SePEt<sub>2</sub>Ar<sup>Dtbp<sub>2</sub></sup> (P6)</b>	45.5	166.6
<b>PMe<sub>2</sub>Ar<sup>Tripp<sub>2</sub></sup> (P7)</b>	41.5	150.5

**Tabla 3.** Valores calculados de V% y TCA de los seleniuros de los ligandos **L1-L16**, **P2** y **P5-P7**.

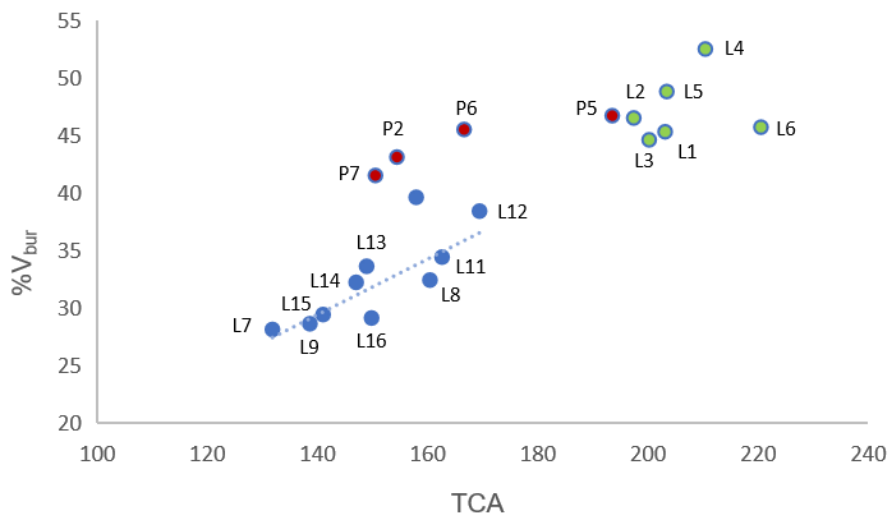
En los derivados con selenio, los ligandos fosfonitos con grupo terfenilo vuelven a ser los que presentan un valor de TCA mayor para valores de %V<sub>bur</sub> similares a los de otros ligandos. De los ligandos PX, es el **L12**, con dos enlaces P–N el que presenta un mayor TCA (TCA = 169.4) y el que menor el **L7** (TCA = 131.8). Estos valores se aproximan bastante a los obtenidos para los ligandos libres, al igual que ocurre en la mayoría de los casos, tal como muestran las correlaciones de la **Figura 18**.



**Figura 18.** TCA de seleniuros frente a TCA de los ligandos PX (azul), fosfinas con grupo terfenilo (rojo) y fosfonitos con grupo terfenilo (verde). La recta punteada incluye todos los ligandos ( $R^2 = 0.704$ ).

Aunque la correlación obtenida para los ligandos PX ( $R^2 = 0.875$ ) no es muy mala, podemos observar que al incluir los ligandos con grupos terfenilo el acuerdo es peor que antes (**Figura 18**). Esto se debe a que hay varios seleniuros que se salen de la tendencia, como son **L5** y **P5**. Por ejemplo, en el caso del seleniuro de la fosfina de terfenilo **P5**, se observa que cuando el ligando se encuentra unido al selenio presenta un TCA mayor, debido a la repulsión estérica entre los anillos y entre estos y el átomo de selenio, causando que los anillos se alejen del mismo.

El mismo efecto estérico causado por el átomo de selenio sobre los sustituyentes del fósforo de los seleniuros de los ligandos PX puede justificar la baja correlación encontrada ( $R^2 = 0.771$ ) entre sus valores de  $\%V_{bur}$  y TCA (**Figura 19**). No obstante, como hemos anticipado, las tendencias observadas son similares a las obtenidas para los ligandos libres: las especies con grupo terfenilo muestran, en general, valores mayores de  $\%V_{bur}$  en relación a sus valores de TCA que los esperados a partir de la tendencia con las fosfinas sin terfenilo.



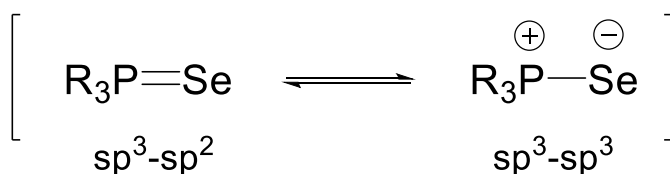
**Figura 19.** %V<sub>bur</sub> frente a TCA. Representadas los seleniuros de las fosfinas con sustituyente terfenilo (rojo), ligandos con enlace P-heteroátomos (azul) y los fosfonitos con grupo terfenilo (verde).

### 3.1. Análisis de parámetros electrónicos

#### 3.1.1. Cálculo de la constante de acoplamiento $^1J_{P-Se}$

Además del estudio de las propiedades estéricas de los seleniuros de los ligandos fosforados, se han calculado sus constantes de acoplamiento escalar,  $^1J_{P-Se}$ . Estas constantes están relacionadas con la capacidad donadora  $\sigma$  del ligando unido al átomo de selenio. Valores pequeños de esta constante suelen estar relacionados con fosfinas donadoras, aunque hay que tener en cuenta los efectos de otros factores externos como el disolvente o los efectos estéricos del propio ligando.<sup>34b</sup>

El acoplamiento escalar entre átomos depende principalmente de la interacción entre los espines nucleares y los electrones circundantes para transferir la polarización de un núcleo a sus átomos vecinos. Estas interacciones se incrementan con el carácter s de los orbitales involucrados en los enlaces. Dado que el enlace P–Se en los seleniuros de fósforo puede representarse mediante dos híbridos de resonancia, como se muestra en la **Figura 20**, una mejor aptitud donadora por parte de la fosfina se ve reflejada en una mayor contribución del orbital híbrido  $sp^3$  y, por lo tanto, valores absolutos comparativamente más pequeños de  $^1J_{P-Se}$ .

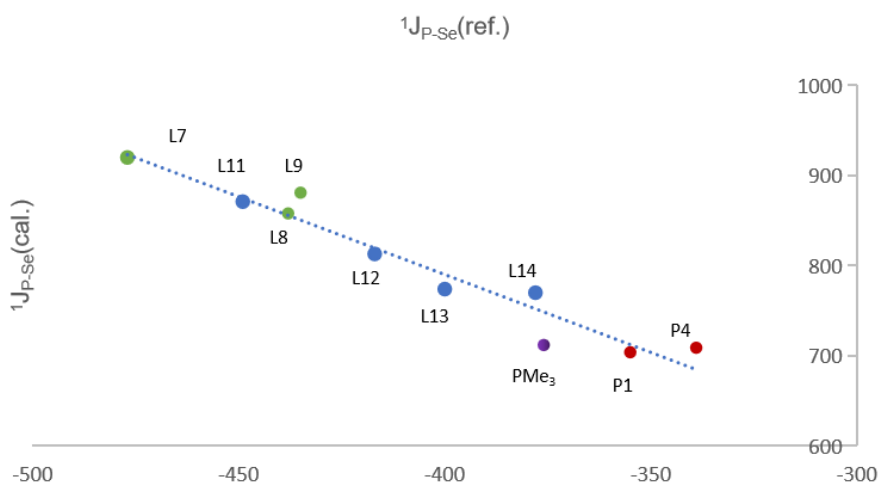


**Figura 20.** Formas resonantes de los seleniuros de fósforo.

Para llevar a cabo este estudio se han utilizado inicialmente ligandos fosforados cuyas constantes de acoplamiento ya habían sido estudiadas experimentalmente para comprobar que existe una buena correlación entre las  $^1J_{P-Se}$  experimentales y las calculadas. Los resultados se muestran en la **Tabla 4** y la **Figura 21**.

	$J_{\text{calc}}$	$J_{\text{expt}}$
<b>SeL7</b>	-477	920 <sup>a</sup>
<b>SeL8</b>	-438	858 <sup>b</sup>
<b>SeL9</b>	-435	881 <sup>c</sup>
<b>SeL11</b>	-449	871 <sup>d</sup>
<b>SeL12</b>	-417	813 <sup>d</sup>
<b>SeL13</b>	-400	774 <sup>d</sup>
<b>SeL14</b>	-378	770 <sup>b</sup>
<b>SeL15</b>	-376	712 <sup>e</sup>
<b>SeL16</b>	-355	704 <sup>e</sup>
<b>SeP1</b>	-339	709 <sup>e</sup>
<b>SeP4</b>	-477	920 <sup>e</sup>

**Tabla 4.** Constantes de acoplamiento escalar,  $^1J_{\text{P-Se}}$  calculadas por métodos computacionales frente a las constantes de acoplamiento escalar,  $^1J_{\text{P-Se}}$  en disolvente obtenidas de la bibliografía. <sup>a</sup> Obtenido de la ref.<sup>55</sup> <sup>b</sup> Obtenido de la ref.<sup>36</sup> <sup>c</sup> Obtenido de la ref.<sup>56</sup> <sup>d</sup> Obtenido de la ref.<sup>57</sup> <sup>e</sup> Obtenido de la ref.<sup>32a</sup>



**Figura 21.**  $^1J_{\text{P-Se}}$  calculada frente a  $^1J_{\text{P-Se}}$  experimental. Representados los seleniuros de las fosfinas con sustituyente terfenilo (rojo), ligandos con enlace P-heteroátomos (azul) y los fosfonitos con un grupo terfenilo (verde). La ecuación de la recta obtenida es  $y = -1.7272x + 99.25$  ( $R^2 = 0.936$ ).

El estudio de los parámetros de RMN de los seleniuros de los ligandos fosforados ha sido realizado mediante el método GIAO. Las constantes de acoplamiento spin-spin recogidas en la **Tabla 4** y la **Figura 21** son constantes independientes de los isótopos calculadas según el programa Gaussian 09. Tal y como se observa, la tendencia calculada coincide con la observada experimentalmente: los ligandos fosforados de este estudio que presentan enlace P-heteroátomo tienen valores absolutos de  $^1J_{P-Se}$  relativamente mayores que la  $PMe_3$ . Esto es indicativo de ligandos con peor capacidad  $\sigma$ -donadora y está de acuerdo con la tendencia esperada:<sup>58</sup>



La tendencia propuesta está de acuerdo con el modelo más comúnmente aceptado de enlace entre los ligandos  $P^{III}$ -dadores y los metales de transición, según el cual el enlace consta de dos contribuciones: por una parte, la donación- $\sigma$  desde el par solitario localizado en el átomo de fósforo y por otra la retrodonación- $\pi$  desde orbitales  $d$  llenos del metal hacia orbitales moleculares vacíos del ligando.

Así, la presencia de sustituyentes electronegativos en el fósforo disminuye la energía tanto del par solitario del fósforo (HOMO del ligando) como de sus orbitales vacíos que aceptan densidad electrónica del metal (LUMO del ligando), lo cual hace más difícil la donación- $\sigma$  desde el ligando, pero facilita el solapamiento de su LUMO con los orbitales  $d$  llenos del metal, incrementando el carácter  $\pi$ -aceptor.<sup>59</sup>

Por último, si comparamos los valores obtenidos para todos los ligandos expuestos en este trabajo utilizando la recta de regresión obtenida en la **Figura 21**, se observa claramente que las fosfinas  $PR_2Ar$  presentan valores absolutos de  $^1J_{P-Se}$  más pequeños que la  $PMe_3$ , mientras que los ligandos fosfonitos,  $P(OR)_2Ar$ , presentan en general, valores más altos, de acuerdo con su esperada peor capacidad donadora  $\sigma$  (**Figura 22**).

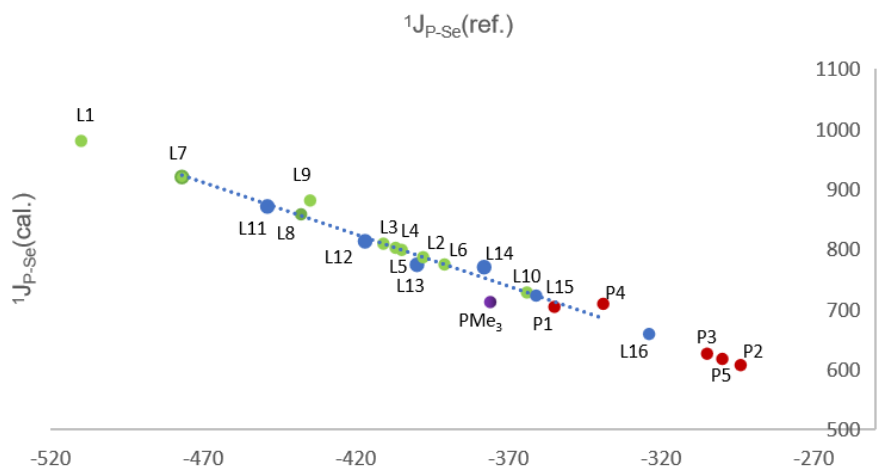
<sup>55</sup> Kuwabara, K.; Maekawa, Y.; Minoura, M.; Murai, T. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1375–1379.

<sup>56</sup> Krawczyk, E.; Skowrońska, A.; Michalski, J. *Dalton Trans.* **2002**, *23*, 4471–4478.

<sup>57</sup> Jiang, H.; Jia, L.; Li, Y.; Liu, S.; Chen, R.; Jin, L.; Jin, J.; Zheng, C.; Fan, Q.; Huang, W. *Chem. Comm.* **2018**, *54*, 2926–2929.

<sup>58</sup> Winter, M. J. *D-Block Chemistry*, 2nd Ed.; Oxford, Oxford University Press., **2015**.

<sup>59</sup> Cabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; **2005**.



**Figura 22.** Representación de los valores de  $^1J_{P-Se}$  independiente de los isótopos calculadas para los seleniuros de las fosfinas con sustituyente terfenilo (rojo), ligandos con enlace P-heteroátomos (azul) y los fosfonitos con grupo terfenilo (verde), frente a los valores de  $^1J_{P-Se}$  esperados de acuerdo con la ecuación de la **Figura 21**.



### 3.1.2. Parámetro electrónico de Tolman (TEP)

El último parámetro calculado en este estudio para analizar la capacidad donadora de los ligandos descritos fue el parámetro electrónico de Tolman (TEP). El cálculo de este parámetro se lleva a cabo a partir del promedio de las frecuencias de vibración de tensión de los carbonilos en complejos del tipo *cis*-[IrCl(CO)<sub>2</sub>L], correlacionándolos con los valores que se obtendrían en los correspondientes complejos del tipo [Ni(CO)<sub>3</sub>L] mediante la ecuación mostrada en la **Figura 11**, tal y como se indica en la introducción de esta sección. Así, las frecuencias de vibración de tensión de los enlaces C-O en los complejos *cis*-[IrCl(CO)<sub>2</sub>L], generan dos bandas de vibración, una de ellas la denominaremos tensión *simétrica* y la otra tensión *asimétrica*. Los valores de las  $\nu(\text{CO})$  y del parámetro electrónico de Tolman (TEP) se recogen en las **Tablas 5 y 6**.

IrCl(CO) <sub>2</sub> L	$\nu(\text{CO})_{\text{sym}}$	$\nu(\text{CO})_{\text{asym}}$	TEP
<b>L1</b>	2208	2122	2156.1
<b>L2</b>	2199	2119	2151.8
<b>L3</b>	2203	2120	2153.6
<b>L4</b>	2205	2117	2153.2
<b>L5</b>	2201	2113	2150.3
<b>L6</b>	2197	2117	2150.3
<b>L7</b>	2205	2130	2157.9
<b>L8</b>	2201	2110	2149.3
<b>L9</b>	2204	2122	2154.7
<b>L10</b>	2199	2117	2151.1
<b>L11</b>	2206	2119	2154.3
<b>L12</b>	2196	2107	2146.4
<b>L13</b>	2196	2108	2146.7
<b>L14</b>	2195	2099	2143.1
<b>L15</b>	2199	2121	2152.5
<b>L16</b>	2204	2110	2150.3

**Tabla 5.** Frecuencias de vibración y TEP de complejos tipo *cis*-[IrCl(CO)<sub>2</sub>L] con los ligandos **L1-L16**.

IrCl(CO) <sub>2</sub> L	v(CO) <sub>sym</sub>	v(CO) <sub>asym</sub>	TEP
<b>Ir·P1</b>	2188	2102	2141.7
<b>Ir·P2</b>	2178	2090	2133.7
<b>Ir·P3</b>	2183	2099	2138.8
<b>Ir·P4</b>	2187	2104	2142.0
<b>Ir·P5</b>	2192	2102	2143.1
<b>Ir·P6</b>	2192	2091	2139.2
<b>Ir·P7</b>	2186	2095	2138.4

**Tabla 6.** Frecuencias de vibración y TEP de complejos tipo cis-[IrCl(CO)<sub>2</sub>L] con los ligandos **P1-P7**.

Los valores de TEP mayores y, por tanto, que indican una peor capacidad donadora del ligando fosforado, corresponden a los complejos de Ir estabilizados por fosfonitos, lo que indica una fuerte influencia de los sustituyentes R del fósforo en las propiedades electrónicas del ligando.

Las fosfinas **P1-P7**, sin enlaces P-heteroátomo, muestran en términos generales valores de TEP más pequeños. Además, entre las fosfinas de terfenilo con mismos sustituyentes R, PMe<sub>2</sub>Ar<sup>?</sup>, se puede establecer que los ligandos se pueden ordenar de menor a mayor TEP según cambian los sustituyentes alquílicos de los grupos terfenilo:



Esto refleja la mayor o menor capacidad donadora de los sustituyentes del grupo terfenilo, y guarda una buena correlación con los datos experimentales de la bibliografía.<sup>32</sup>

## 3.2. Ligandos terfenilo en la química de los elementos de los grupos principales

Tal y como se ha discutido y mostrado en el estudio anterior, las propiedades estéricas que el grupo terfenilo aporta a los ligandos fosforados que lo contienen permiten a los complejos estabilizados por estos mostrar propiedades y reactividad características. Además, es concebible que se comporten como ligandos hemilábiles, mostrando diferentes modos de coordinación (**Figura 5**).

Entre las múltiples aplicaciones ya mencionadas en la introducción de esta tesis, se ha querido profundizar en el papel que ejerce el grupo terfenilo en la estabilización y reactividad de compuestos basados en elementos pesados del grupo 14, sintetizados en nuestro grupo de investigación, como ejemplo representativo la nueva química de los elementos de los grupos principales, debido al auge de su uso en el desarrollo de nuevos catalizadores.

### 3.2.1. Grupo terfenilo como estabilizador de complejos con germanio

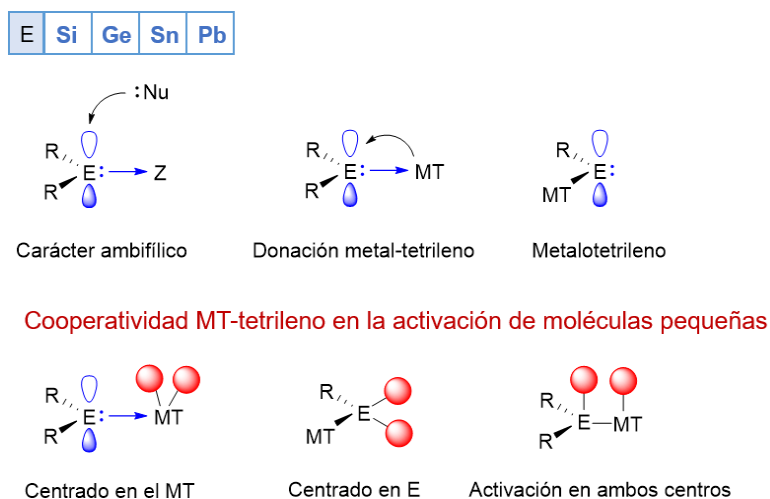
El estudio de la reactividad de los compuestos donde dos elementos o fragmentos moleculares cooperan, ya sea metales de transición y ligandos o se trate de cooperatividad entre dos centros metálicos, ha permitido llevar a cabo nuevas transformaciones que serían difíciles de conseguir gracias a una reactividad centrada en un solo átomo metálico. Así, en la búsqueda continua de nuevos y mejores catalizadores, los catalizadores con metales de transición han recibido mucha atención y han surgido alternativas muy interesantes para la catálisis homogénea.<sup>59</sup> Sin embargo, diferentes estudios han mostrado que la reactividad basada en estos metales también puede verse influenciada por otros factores: interacciones de la esfera de coordinación secundaria, reacciones redox basadas en ligandos...<sup>60</sup>

---

<sup>59</sup> a) Stradiotto, M., Rylan J. *Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis*. Lundgren, Eds. **2016**. b) Jutand, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2300–2347.

<sup>60</sup> a) Luca, O. R.; Crabtree, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440–1459. b) Khusnutdinova, J. R.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273.

Es por ello por lo que han surgido alternativas a este modelo de cooperación. Una alternativa emergente es el uso de elementos divalentes del grupo 14 más pesados que el carbono (tetrelenos pesados). Estos elementos han recibido mucha atención en los últimos años debido a su reactividad y a su gran potencial catalítico.<sup>61,62</sup> Su mayor tamaño y la naturaleza más difusa de sus orbitales p hace que estos tengan menos capacidad de formar orbitales híbridos. Esto hace que el orbital de valencia p vacío les confiera carácter electrofílico. Por otra parte, el par de electrones solitario de carácter principalmente s les proporciona basicidad de Lewis, confiriendo a sus compuestos naturaleza ambifílica. Hay que destacar que los enlaces entre metales de transición y tetrelenos dan como resultado una disminución de la distancia HOMO-LUMO del tetreleno, lo que aumenta su reactividad y además puede favorecer la reactividad basada en la cooperación metal de transición (MT)-tetreleno (E).

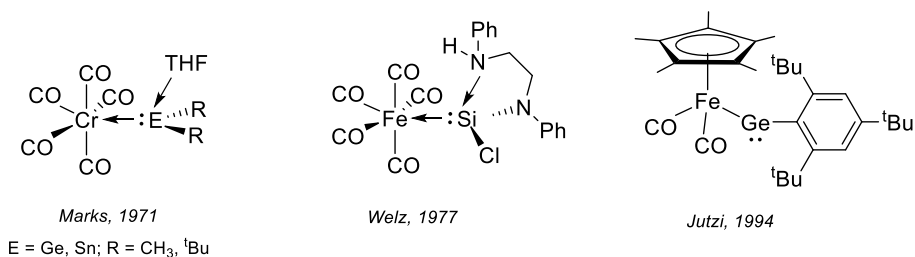


**Figura 23.** Esquema de propiedades de un complejo MT-E (arriba) y posibles modos de cooperatividad (abajo).

<sup>61</sup> Somerville, R. J.; Campos, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 34, 3488–3498.

<sup>62</sup> a) Power, P. P. *Nature*. **2010**, 463, 171–177. b) Martin, D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 389–399.

Los primeros complejos metal de transición-tetrileno aparecen descritos en la bibliografía en la década de los 70 y son el dialquilgermileno de cromo y dos diaquilestanilenos de cromo reportado por Marks y colaboradores en 1971.<sup>63</sup> En 1977, Welz reporta un complejo de dimetilsilileno de hierro.<sup>64</sup> Tras una década Jutzi y Leue publicaron el primer ejemplo de un metalogermileno con un enlace sencillo Fe–Ge<sup>65</sup> que no está estabilizado por una base (**Figura 24**).



**Figura 24.** Primeros ejemplos de complejos metal-tetrelenos y metalotetrelenos.

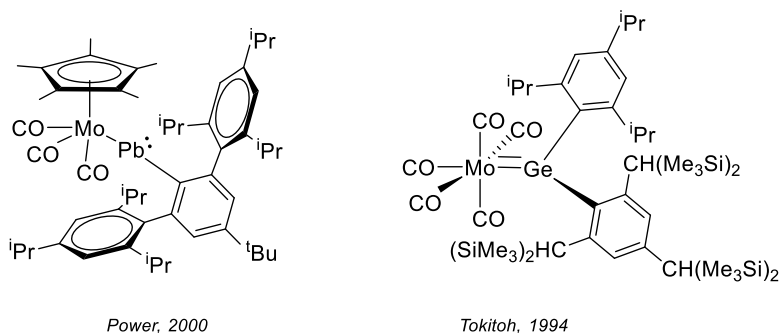
Sin embargo, la alta reactividad de estos complejos obstaculiza en numerosas ocasiones su aislamiento y suelen requerir de su estabilización mediante protección estérica. Esto se hace patente en los compuestos descritos por Tokitoh en 1994, utilizando grupos 2,4,6-tris[bis(trimetilsilil)metil]fenilo,<sup>66</sup> o por Jutzi con sustituyentes supermetilos, que han sentado una base para el desarrollo y la búsqueda de nuevos grupos capaces de estabilizar complejos de tipo R<sub>3</sub>E<sup>+</sup> (E = Si, Ge, Sn y Pb).

<sup>63</sup> Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 7090–7091.

<sup>64</sup> Schmidtchen, F. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, 16, 720–721.

<sup>65</sup> Jutzi, P.; Leue, C. *Organometallics*. **1994**, 13, 2898–2899.

<sup>66</sup> Tokitoh, N.; Manmaru, K.; Okazaki, R. *Organometallics*. **1994**, 13, 167–171.



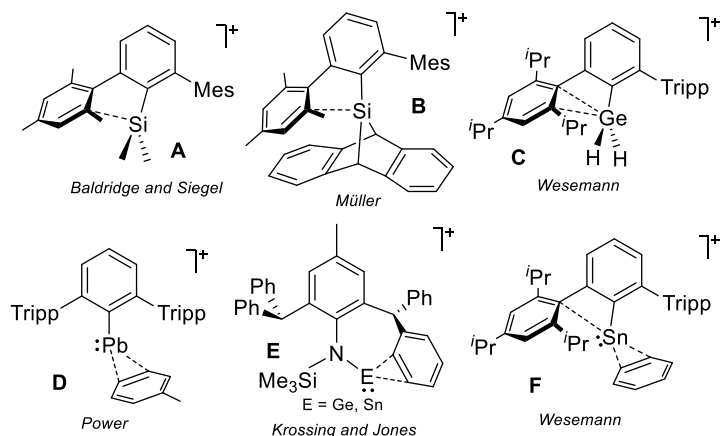
**Figura 25.** Ejemplos de sistemas MT-E estabilizados por grupos voluminosos.

En los diversos estudios sobre estabilización de estos sistemas, se ha puesto de manifiesto que las interacciones tipo  $\pi$  son fundamentales y permiten estabilizar tetrilenos altamente reactivos (**Figura 26**). En algunos casos, estas interacciones pueden evolucionar dando lugar a transformaciones inusuales que involucren a alguno de los anillos arilos laterales<sup>67</sup> o se pueden observar interacciones  $\pi$ -areno intramoleculares más débiles caracterizadas por interacciones  $E \cdots C_{\text{aryl}}$  más largas.<sup>68</sup> Varios estudios demuestran que este tipo de interacciones son cruciales para explicar las altas actividades de numerosos catalizadores con metales de transición, como por ejemplo los que llevan fosfinas de Buchwald,<sup>69</sup> por eso es necesario estudiar en profundidad la naturaleza de dichas interacciones, con el objetivo de desarrollar nuevos catalizadores con tetrilenos que sean activos en múltiples procesos.

<sup>67</sup> a) Engesser, T. A.; Lichtenthaler, M. R.; Schleep, M.; Krossing, I. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 789–899. b) Swamy, V. S. V. S. N.; Pal, S.; Khan, S.; Sen, S. S. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12903–12923.

<sup>68</sup> a) Tashkandi, N. Y.; Pavelka, L. C.; Caputo, C. A.; Boyle, P. D.; Power, P. P.; Baines, K. M. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 7226–7230. b) Cui, C.; Olmstead, M. M.; Fetting, J. C.; Spikes, G. H.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17530–17541. c) Cui, C.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5062–5063.

<sup>69</sup> Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27–50.



**Figura 26.** Ejemplos representativos de tetrlenos estabilizados por interacciones tipo  $\pi$  (Mes = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,4,6-Me<sub>3</sub>; Tripp = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,4,6-<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>).

Abundando los ejemplos donde fragmentos terfenilo tienen un papel importante, podemos citar la síntesis del primer “Galino” estabilizado por grupos terfenilo publicada por el grupo de Gregory H. Robinson en 1997.<sup>70</sup> El uso del ligando voluminoso (Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6(2,4,6-<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) permitió en este estudio estabilizar un triple enlace Ga≡Ga, altamente reactivo y hasta entonces demasiado inestable para aislarlo.

Tras este trabajo, en el mismo año, Power publica su complejo de Sn=Sn estabilizado por el mismo grupo terfenilo<sup>71</sup> y tras este, son varios sus trabajos en los que se ha conseguido estabilizar complejos con elementos del grupo 14 como Pb<sup>72</sup> o Ge<sup>73</sup> utilizando ligandos con un fragmento terfenilo (**Figura 25**).

Dada la capacidad estabilizadora de estos ligandos en sistemas con tetrlenos, se hace necesario comprender los factores que gobiernan estas interacciones. Es por ello por lo que en este trabajo se ha llevado a cabo un estudio computacional mediante DFT de la interacción Ge-areno en un sistema metal de transición-tetreleno de Au–Ge. Este sistema fue

<sup>70</sup> Su, J.; Li, X.-W.; Crittendon, R. C.; Robinson, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471–5472.

<sup>71</sup> Olmstead, M. M.; Simons, R. S.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11705–11706.

<sup>72</sup> Pu, L.; Power, P. P.; Boltes, I.; Herbst-Irmer, R. *Organometallics*. **2000**, *19*, 352–356.

<sup>73</sup> Stender, M.; Phillips, A. D.; Wright, R. J.; Power, P. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785–1787.

diseñado, sintetizado y caracterizado experimentalmente por la Dr. Sonia Bajo utilizando un fragmento de Au–P en el que el ligando fosforado es una fosfina de terfenilo ( $\text{PMe}_2\text{Ar}$ ,  $\text{Ar}^{\text{Dipp}^2}$ ) mencionada anteriormente.<sup>74</sup> El estudio de la interacción  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  nos aportará una descripción detallada del papel que juega el grupo terfenilo en las propiedades del enlace Au–Ge, ampliando así la información sobre el uso de este tipo de ligando voluminosos en la cooperatividad metal de transición-tetraleno.

---

<sup>74</sup> Bajo, S.; Alcaide, M. M.; López-Serrano, J.; Campos, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 26, 15519–15523.



### 3.2.2 Detalles computacionales

La optimización geométrica de las diferentes estructuras se llevó a cabo utilizando métodos DFT sin restricciones geométricas con el paquete de software Gaussian.<sup>48</sup> El funcional PBE0<sup>75</sup> fue el utilizado añadiendo correcciones empíricas para las interacciones dispersivas mediante el modelo D3 de Grimme-Becke-Johnson.<sup>76</sup> El conjunto de funciones de base 6-31g(d,p)<sup>50</sup> se utilizó para los átomos no metálicos y el átomo de Au fue descrito con las bases SDD y su potencial asociado para describir a los electrones internos o “electron core potential” (ECP).<sup>77</sup> Los efectos del disolvente se tuvieron en cuenta durante las optimizaciones mediante el modelo SMD.<sup>78</sup> El análisis de la función de onda mediante el modelo de Átomos en Moléculas (AIM) de Richard F.W. Bader<sup>79</sup> e realizó con el programa Multifwn<sup>80</sup> sobre la función de onda calculada, empleando las geometrías previamente optimizadas. El análisis de orbitales naturales de enlace o “Natural Bonding Orbitals” (NBO), se llevó a cabo con el programa NBO6.0.<sup>81</sup> Para los análisis AIM y NBO se recalcularon las funciones de onda de las especies optimizadas empleando funciones de base triple- $\zeta$ , def2-TZVP, que incluye el correspondiente ECP para Au.<sup>82</sup> El software de visualización CYLview se ha utilizado para crear algunas de las figuras.<sup>83</sup>

---

<sup>75</sup> Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.

<sup>76</sup> Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.

<sup>77</sup> Andrae, D.; H u ermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preu, H. *Theor. Chim. Acta.* **1990**, *77*, 123–141.

<sup>78</sup> Marenich, A. v.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B.* **2009**, *113*, 6378–6396.

<sup>79</sup> Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.

<sup>80</sup> Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.

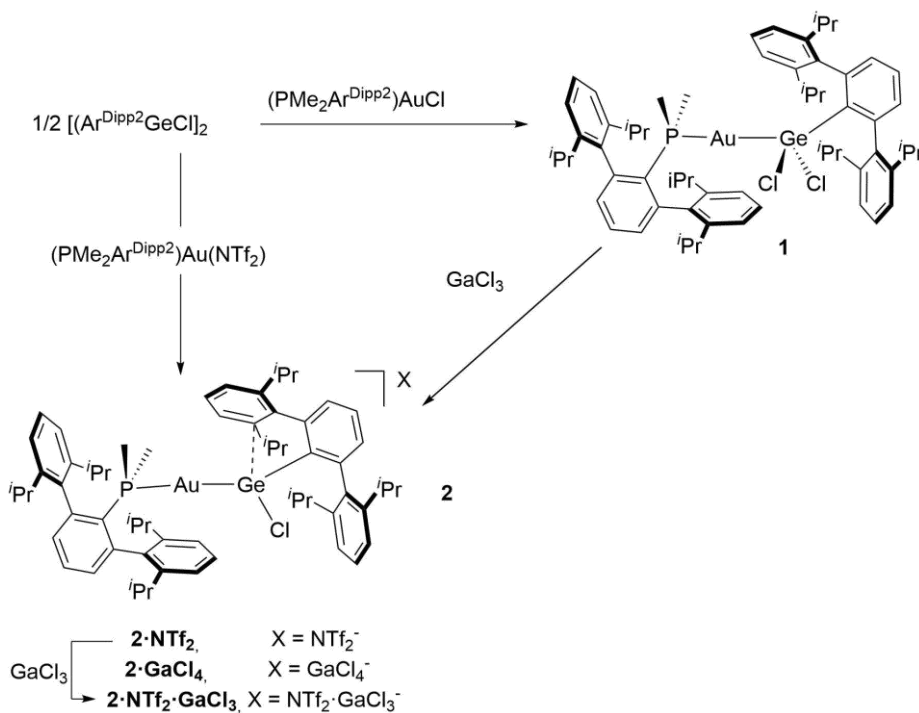
<sup>81</sup> Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437.

<sup>82</sup> Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.

<sup>83</sup> Legault, C. Y. CYLview, 1.0b. <http://www.cylview.org>; Université de Sherbrooke, **2009**.

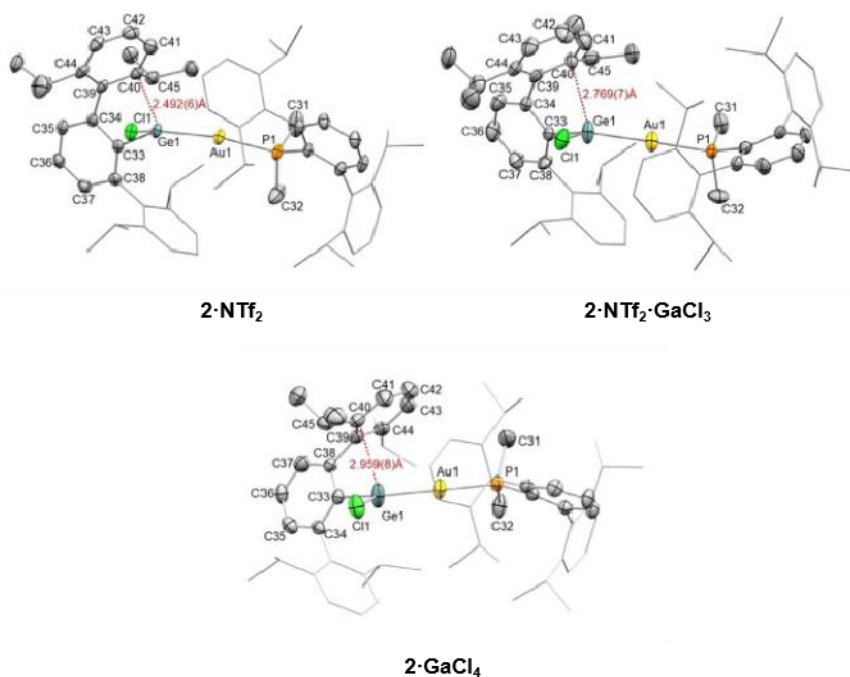
### 3.2.3. Discusión de resultados

El estudio experimental sobre la capacidad estabilizadora del grupo terfenilo en sistemas con tetrilenos, se ha centrado en sistemas con enlaces Au—Ge, que se sintetizaron a partir de la reacción entre un germileno neutro  $[\text{Ar}^{\text{Dipp}2}\text{GeCl}]_2$  ( $\text{Ar}^{\text{Dipp}2} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-iPr}_2)_2$ )<sup>84</sup> y un fragmento de oro catiónico del tipo  $[(\text{PR}_2\text{Ar}')\text{Au}]^{+33}$  ( $\text{Ar}' = \text{terfenilo}$ ) con el grupo  $\text{NTf}_2^-$  ( $\text{NTf}_2^- = [\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ ) como contraión<sup>74</sup> (**Esquema 3**). El producto de esta reacción contiene el catión  $2^+$ , que es una especie con un centro electrofílico de germanio que favorece su interacción con los anillos laterales del ligando terfenilo. Como se puede ver en la figura, el correspondiente complejo neutro **1**, obtenido por reacción entre  $[\text{Ar}^{\text{Dipp}2}\text{GeCl}]_2$  y el complejo de oro neutro  $[(\text{PR}_2\text{Ar}')\text{AuCl}]$  también puede dar lugar a  $2^+$  por abstracción de cloruro con  $\text{GaCl}_3$ . De esta forma se prepararon dos especies **2**, que se diferenciaban en el contraión:  $2 \cdot \text{NTf}_2^-$ , y  $2 \cdot \text{GaCl}_4^-$ . Además, el tratamiento del primero con  $\text{GaCl}_3$  condujo a la cristalización de una tercera especie  $2 \cdot \text{NTf}_2^- \cdot \text{GaCl}_3$ , que también contiene el catión  $2^+$ .



**Esquema 3.** Sistema de Au-Ge utilizado en el estudio computacional.

Experimentalmente, se obtuvieron estructuras cristalinas de las especies anteriores observándose que, aunque las tres compartían el catión  $2^+$ , este mostraba una variación estructural característica en la distancia  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$ , entre el átomo de germanio y un átomo de carbono *orto* del sustituyente terfenilo que soporta: desde la situación encontrada para  $2\cdot\text{NTf}_2$ , con una distancia  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  de 2.492 Å, que hace presuponer la existencia de una interacción covalente, a la presencia de un átomo de Ge desprotegido, que parece no interactuar con el fragmento terfenilo en  $2\cdot\text{GaCl}_4$  ( $d_{\text{GeC}_{\text{aryl}}} = 2.959$  Å), pasando por un estado intermedio con una posible interacción  $\pi$  débil entre el terfenilo y el germanio ( $d_{\text{GeC}_{\text{aryl}}} = 2.769$  Å) en  $2\cdot\text{NTf}_2\cdot\text{GaCl}_3$  (Figura 27).

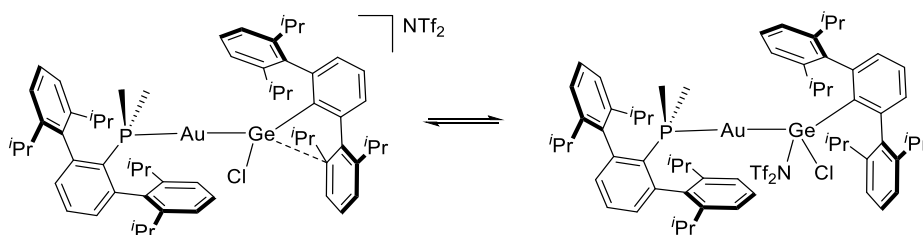


**Figura 27.** ORTEP de las estructuras sólidas del catión  $2^+$  en los complejos  $2\cdot\text{NTf}_2$ ,  $2\cdot\text{GaCl}_4$ ,  $2\cdot\text{NTf}_2\cdot\text{GaCl}_3$ . Distancias de enlace (Å)  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$ : 2.492(6), 2.959(8), 2.769(7).

<sup>84</sup> Pu, L.; Phillips, A. D.; Richards, A. F.; Stender, M.; Simons, R. S.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11626–11636.

El estudio computacional que se expone a continuación se inició con el objetivo inmediato de entender la interacción  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  en las tres situaciones descritas y apoyar los datos experimentales.

En un primer lugar, se llevó a cabo la optimización en benceno de la geométrica del catión  $2^+$  a partir de la estructura de difracción de rayos X obtenida para  $2\cdot\text{NTf}_2$ , dando lugar a una geometría  $2\text{s}^+$  con una distancia  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  de 2.40 Å, 0.09 Å más corta que el resultado experimental. Al llevar a cabo la optimización incluyendo el anión triflimidato se obtiene un par iónico esperado cuya formación a partir de los iones situados a una distancia infinita es exergónica ( $\Delta G = 17.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). En este caso, la interacción comentada se acortó aún más ( $d_{\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}} = 2.32 \text{ Å}$ ), evidenciando la influencia del contraíón en la geometría del catión. Para estudiar su influencia en este proceso se han estudiado dos posibilidades: el  $\text{NTf}_2^-$  está como contraíón o se encuentra coordinado al átomo de Ge, no observándose interacción entre el germanio y el anillo de terfenilo en el último caso (**Esquema 4**).

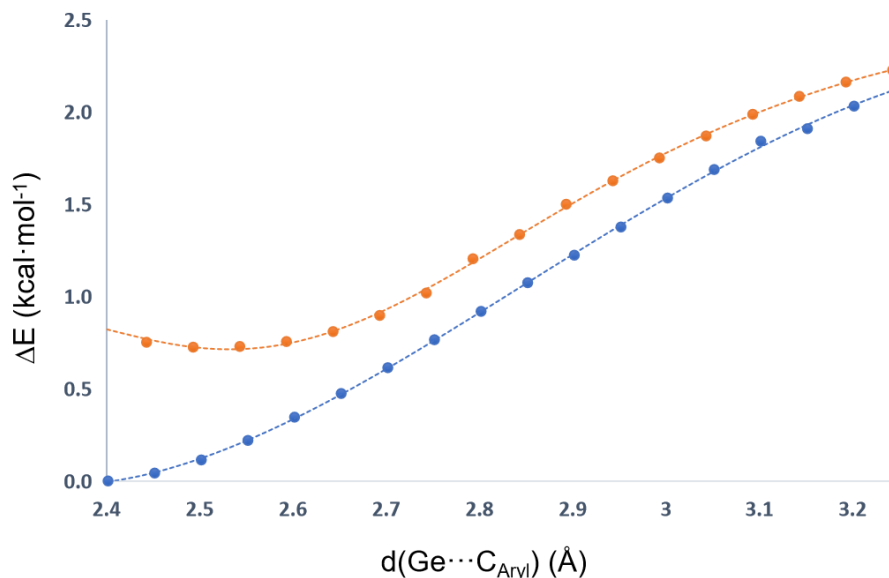


**Esquema 4.** Equilibrio en disolución de  $2\cdot\text{NTf}_2$

Los cálculos computacionales indican que la coordinación de este anión está favorecida energéticamente en  $1.02 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Siendo tan pequeña la diferencia de energía entre ambas especies, se puede presuponer que en disolución se produce la coordinación/descoordinación del contraíón con facilidad.

Cuando posteriormente se llevaron a cabo las optimizaciones de los cationes de las estructuras sólidas de  $2\cdot\text{NTf}_2\cdot\text{GaCl}_3$  y  $2\cdot\text{GaCl}_4$ , las distancias  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  colapsaron a valores significativamente más cortos que los experimentales. Debido a estos resultados se decidió barrer la superficie de energía potencial (PES) a lo largo de la coordenada definida por la distancia  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$ . Estos barridos o “scans” de la PES mostraron que existía un mínimo absoluto de energía allí donde la distancia  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  era cercana a la encontrada en  $2\cdot\text{NTf}_2$  y ningún mínimo local

en aquellas situaciones en las que la distancia  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  era más larga (Figura 28).



**Figura 28.** “Scans” de la superficie de energía potencial del catión  $2s^+$  a lo largo de la coordenada de la distancia  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$ .

En la **Figura 28** se muestran los resultados de dos “scans” realizados. La línea azul muestra la energía de las geometrías en función de la distancia  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  utilizando como punto de partida la geometría  $2s^+$ . La línea naranja, en cambio, corresponde a los resultados obtenidos utilizando como geometría de partida una estructura con distancias  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  más largas. Un resultado llamativo de estos barridos de la PES es que la distancia  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  más corta en el mínimo absoluto depende de la geometría inicial utilizada en el cálculo, lo que sugiere equilibrios sutiles entre interacciones atractivas y repulsivas dentro del catión. Además, las geometrías con distancias  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  más largas deben estar estabilizadas por interacciones intramoleculares, no consideradas en el estudio realizado para esta tesis.

Dado que los cálculos en los casos con distancia  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  intermedias y largas no convergían a mínimos locales cuando las geometrías se optimizaban sin restricciones, se llevaron a cabo nuevas optimizaciones de los cationes de las especies  $2\cdot\text{GaCl}_4$  y  $2\cdot\text{NTf}_2\cdot\text{GaCl}_3$ , pero fijando las distancias  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  en los valores experimentales de

cada uno (2.769 y 2.959 Å respectivamente). Las geometrías resultantes, **2i**<sup>+</sup> y **2l**<sup>+</sup>, presentaron energías de 0.99 y 2.27 kcal·mol<sup>-1</sup> con relación a **2s**<sup>+</sup> respectivamente. Estas pequeñas variaciones de energía indican que la interacción del anillo lateral del terfenilo con el átomo de Ge es relativamente débil y puede verse compensada en los sistemas experimentales por otras interacciones presentes en el estado sólido.

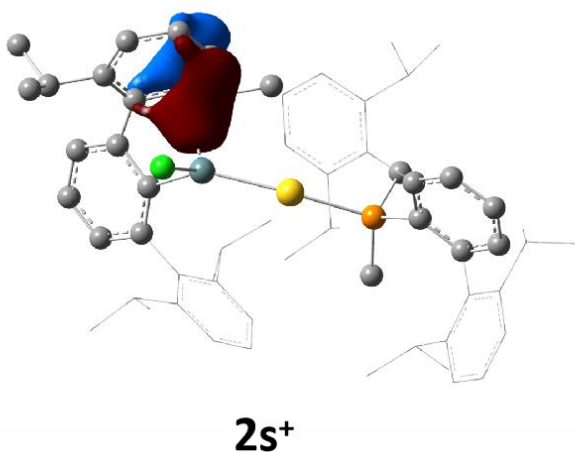
Con el objetivo de caracterizar el tipo de enlace o interacción presente en cada una de las estructuras obtenidas, se utilizaron las geometrías optimizadas **2s**<sup>+</sup>, **2i**<sup>+</sup> y **2l**<sup>+</sup> para llevar a cabo análisis de orbitales localizados (NBO) y de densidad electrónica (AIM).

Análisis NBO	NBO dador/ ocupación(e)	NBO aceptor/ ocupación	$\Delta E_{ij}$ kcal·mol <sup>-1</sup>	NLMO
<b>2s</b> <sup>+</sup>	<sup>1</sup> LP <sub>Ge</sub> (4s) / 1.50	<sup>2</sup> LV (s) Au / 0.81	350.5	23.64 % Au
	$\pi_{C=C}$ / 1.50	LV (4p) Ge / 0.33	44.6	8.27 % Ge
<b>2i</b> <sup>+</sup>	LP <sub>Ge</sub> (4s) / 1.62	$\sigma^*_{Au-P}$ / 0.42	223.8	14.09 % Au
	$\pi_{C=C}$ / 1.61	LV (4p) Ge / 0.30	17.87	4.17 % Ge
<b>2l</b> <sup>+</sup>	LP <sub>Ge</sub> (4s) / 1.62	$\sigma^*_{Au-P}$ / 0.46	220.0	14.14 % Au
	$\pi_{C=C}$ / 1.62	LV (4p) Ge / 0.29	9.59	2.06 % Ge

**Tabla 7.** Resultados relevantes del análisis NBO, incluidas las principales interacciones dador-aceptor. <sup>1</sup>Par solitario (Lone Pair), <sup>2</sup>Orbital “vacío” -parcialmente ocupado- localizado en un átomo (Lone Vacancy).

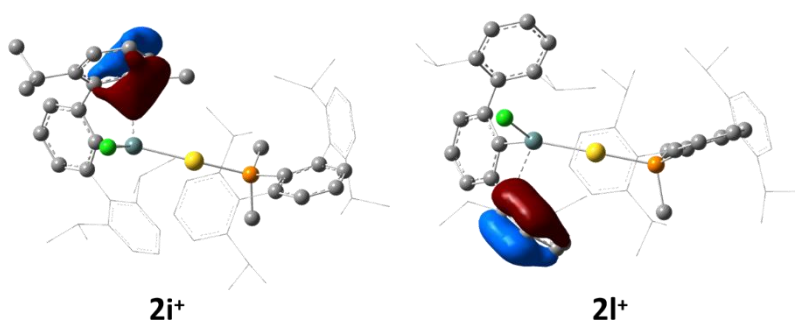
Los resultados obtenidos del análisis NBO se resumen en la **Tabla 7**. En este tipo de análisis, el esquema de localización pretende describir una estructura electrónica de las moléculas similar a los modelos de Lewis, que son más fáciles de interpretar que los orbitales moleculares deslocalizados. En los orbitales NBO la ocupación de los orbitales llenos, puede ser menor de 2e<sup>-</sup>, mientras que aparecen orbitales virtuales (“no Lewis”) parcialmente ocupados. Esto puede interpretarse como el resultado de interacciones dador-aceptor, e incluso se puede atribuir a estas energías de deslocalización ( $\Delta E_{ij}$ ), cuya suma puede entenderse como la diferencia de estabilidad entre la estructura electrónica “real” de la molécula y la estructura tipo-Lewis que resulta

del análisis NBO. Finalmente, el método permite también calcular varios tipos de orbitales localizados, además de los NBO, entre los que destacan los orbitales moleculares naturales localizados o NLMO, que están doblemente ocupados y se construyen por mezcla de los NBO con orbitales de otros átomos que participan en interacciones con los átomos entre los que se localiza el NBO. La comparación, visual incluso, entre los NBO y sus NLMO asociados, también permite entender procesos de deslocalización electrónica y explicar interacciones entre fragmentos moleculares distintas de los enlaces covalentes de dos o tres centros y dos electrones. Como se puede observar en nuestro caso, el complejo  $2s^+$  presenta una interacción  $\pi$  significativa desde el enlace C=C del arilo al germanio electrofílico ( $\Delta E_{ij} = 44.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), que se puede interpretar como el resultado de la deslocalización del orbital  $\pi_{C=C}$  del anillo lateral del terfenilo que se encuentra situado a menor distancia del germanio sobre un orbital vacío (LV o “lone vacancy”), con carácter mayormente p, localizado en este último. Esta deslocalización se puede observar gráficamente en la **Figura 29**, donde se representa el orbital molecular natural localizado (NLMO) relacionado con el orbital  $\pi_{C=C}$  antes mencionado. La deformación del orbital hacia el átomo de germanio es el resultado de que contiene un 8.3% de orbitales del germanio.

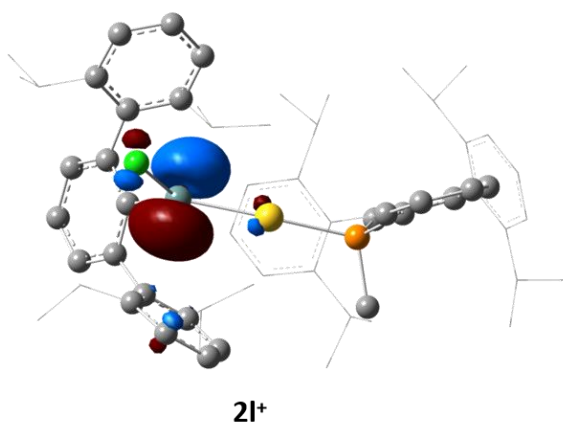


**Figura 29.** NLMO involucrado en la donación de electrones  $\pi_{C=C} \rightarrow p_{Ge}$  en  $2s^+$ .

Los NLMO correspondientes para los cationes  $2i^+$  y  $2l^+$  contienen un 4.2 y 2.1 % de orbitales del átomo de Ge, respectivamente (**Figura 30**), existiendo un buen acuerdo entre este grado de participación del germanio y las distancias  $Ge \cdots C_{aryl}$ , más cortas en cada caso. Por otra parte, el análisis de los orbitales moleculares deslocalizados, muestra como el LUMO de la especie  $2l^+$  es prácticamente un orbital p vacío localizado en el Ge, lo que es consistente con la descripción experimental del catión  $2 \cdot GaCl_4$  que contienen un átomo de Ge desprotegido, sin interacción electrónica con el anillo del terfenilo (**Figura 31**).



**Figura 30.** NLMOs involucrados en la donación de electrones  $\pi_{C=C} \rightarrow p_{Ge}$  en  $2i^+$  y  $2l^+$ .



**Figura 31.** LUMO del cation  $2l^+$ .



Los datos del análisis de la densidad electrónica calculada (AIM) para los cationes  $2^+$  (**Tabla 8**) reveló puntos críticos de enlace (bcps) y caminos de enlace que conectan los átomos de Ge y  $C_{aryl}$ , tal como se esperaba del análisis de las distancias, en el complejo  $2s^+$  ( $\rho_b = 0.049$  a.u.; **Figura 32**).

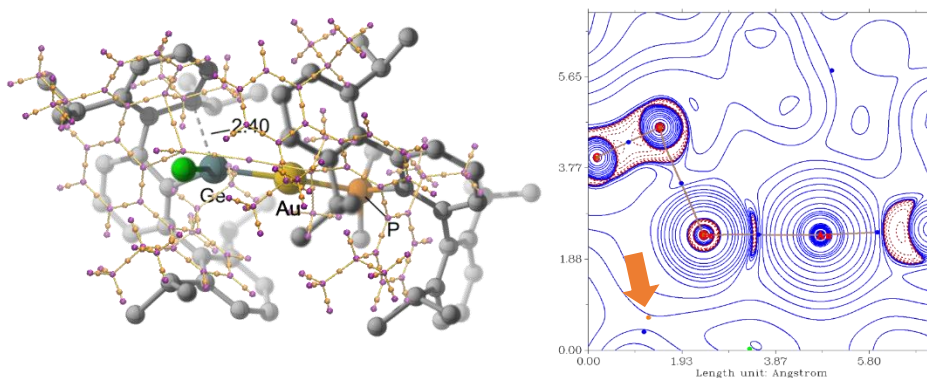
	Enlace/interacción	$\rho_b$	$\varepsilon_b$
$2s^+$	Au—Ge	0.0922	0.0138
	Ge $\cdots$ C <sub>aryl</sub>	0.0489	0.2744
$2i^+$	Au—Ge	0.0925	0.0096
	Ge $\cdots$ C <sub>aryl</sub>	0.0255	1.2729
$2l^+$	Au—Ge	0.0919	0.0155
	Ge $\cdots$ C <sub>aryl</sub>	-	-

**Tabla 8.** Indicadores AIM en bcps relevantes. Densidad electrónica  $\rho_b$  (e-bohr<sup>-3</sup>); elipticidad  $\varepsilon_b$ .

La existencia de BCP y caminos de enlace entre dos átomos se ha interpretado como una condición necesaria para que estos se consideren enlazados. En la literatura se utilizan varios indicadores basados en la densidad electrónica para caracterizar las interacciones interatómicas.<sup>74,85</sup> En la **Tabla 8** se muestran dos de ellos utilizados en este estudio, la densidad electrónica ( $\rho_b$ ) y la elipticidad ( $\varepsilon_b$ ). Las interacciones de capa cerrada también se caracterizan por densidades de electrones en los BCP,  $\rho_b$ , del orden de 0,01 a.u., al menos un orden de magnitud menor que en las interacciones de capa abierta. En cuanto a la elipticidad en el bcp, se define como  $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$ , donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son las curvaturas de la densidad electrónica perpendicular a la trayectoria del enlace en el bcp,  $\rho_b$ . Para enlaces cilíndricos, se espera que esta curvatura sea cero, ya que  $\lambda_1 = \lambda_2$ .

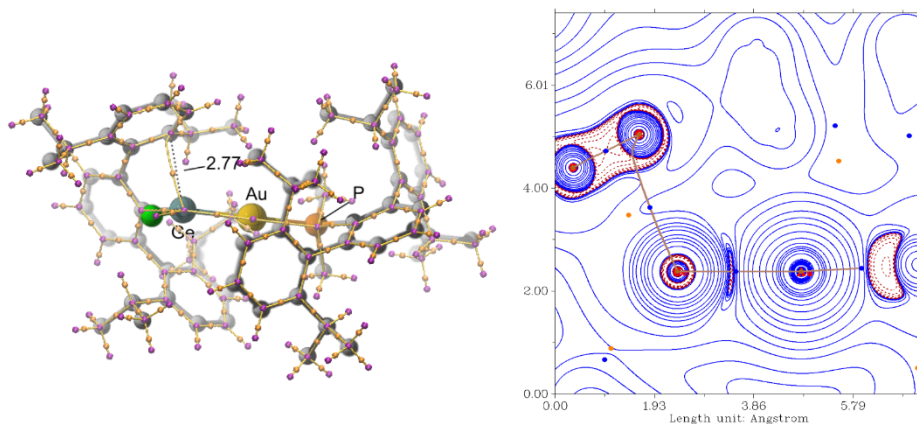
Los datos correspondientes al catión  $2i^+$ , el cual según su distancia experimental Ge $\cdots$ C<sub>aryl</sub> parecía presentar una débil interacción  $\pi$  entre ellos (confirmada por el análisis NBO), muestran densidad electrónica ( $\rho_b = 0.026$  a.u.) en el punto crítico de enlace Ge $\cdots$ C<sub>aryl</sub>, menor que la encontrada para  $2s^+$ , pero un valor mucho más alto para la elipticidad ( $\varepsilon_b=1.279$ ). Si se observa la **Figura 33**, un punto crítico de anillo (representado en naranja), como el que encontraría en el centro de

una molécula de benceno, está situado cerca del punto crítico de enlace  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$ , lo que hace que aumente la elipticidad.<sup>74</sup> Esta situación es característica de lo que se denomina un “escenario de catástrofe” e indica que estamos ante una geometría próxima a la bifurcación entre dos geometrías estables en términos topológicos.<sup>74</sup> Este escenario surge del alargamiento del enlace  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$ , que provoca que el punto crítico del enlace migre hasta el punto crítico del anillo. En el punto de coalescencia de ambos puntos críticos se encuentra la frontera entre las dos estructuras moleculares, una con una interacción  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$  y otra con un catión  $\text{Ge}$  desprotegido, confirmando que el catión  $2\mathbf{i}^+$  corresponde a una estructura intermedia entre  $2\mathbf{s}^+$  y  $2\mathbf{i}^+$ .



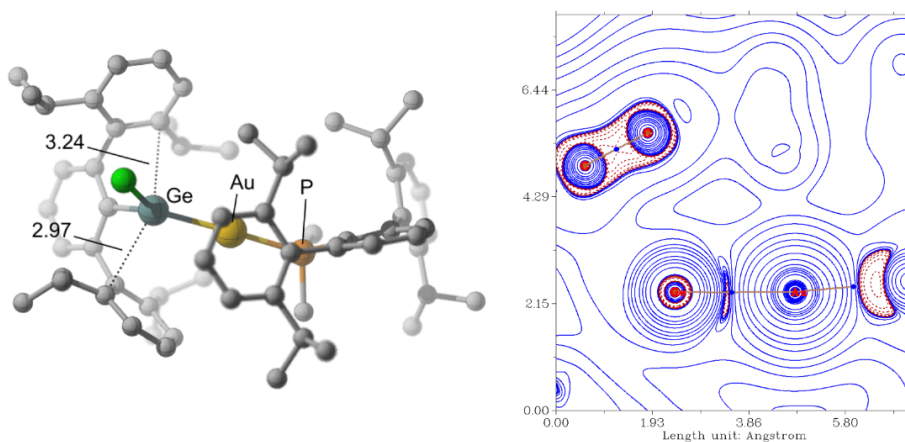
**Figura 32.** Izquierda: Geometría optimizada por DFT de  $2\mathbf{s}^+$  superpuesta sobre su gráfico molecular con los puntos críticos de enlace (bcps) con  $\rho > 0,02$  a.u. Derecha: bcps y caminos de enlace representativos en la densidad electrónica de  $2\mathbf{s}^+$  superpuestos sobre la Laplaciana en la densidad electrónica,  $\nabla^2\rho$ , en el plano Au1-Ge  $\text{C}_{\text{aryl}}$ .

<sup>85</sup> Popelier, P. L. A. *The QTAIM Perspective of Chemical Bonding. In The Chemical Bond.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2014**, 271–308.



**Figura 33.** Izquierda: Geometría optimizada por DFT de  $2i^+$  superpuesta sobre su gráfico molecular AIM con los puntos críticos de enlace (bcps) con  $\rho > 0,02$  a.u. Derecha: caminos de enlace representativos en la densidad electrónica de  $2i^+$  superpuestos sobre la Laplaciana en la densidad electrónica,  $\nabla^2\rho$ , en el plano Au1- Ge  $C_{aryl}$ .

Por último, tal y como cabía esperar, los resultados obtenidos para el catión  $2i^+$  indican que no existe punto crítico de enlace entre el Ge y el  $C_{aryl}$ , tal y como su estructura de rayos X parecía indicar (**Figura 34**).



**Figura 34.** Izquierda: Geometría optimizada por DFT de  $2i^+$  superpuesta sobre su gráfico molecular AIM con los puntos críticos de enlace (bcps) con  $\rho > 0,02$  a.u. Derecha: caminos de enlace representativos en la densidad electrónica de  $2i^+$  superpuestos sobre la Laplaciana en la densidad electrónica,  $\nabla^2\rho$ , en el plano Au1- Ge  $C_{aryl}$ .

En resumen, se ha llevado a cabo un estudio computacional sobre la capacidad estabilizadora del grupo terfenilo en sistemas con enlaces tetreleno—metal de transición. Concretamente, en sistemas con enlaces Au—Ge. Si bien el estudio no se ha centrado en el efecto estérico del ligando fosforado, los datos obtenidos demuestran que la capacidad del fragmento terfenilo de estabilizar especies insaturadas estableciendo interacciones no covalentes entre la densidad  $\pi$  de sus anillos laterales y otros fragmentos moleculares o átomos con carácter electrófilo. Estas interacciones son suficientemente débiles en este caso como para que se vean compensadas con otras, de naturaleza intramolecular en el estado sólido, que permiten que se haya podido aislar un "continuo" de conformaciones con distancias crecientes  $\text{Ge}\cdots\text{C}_{\text{aryl}}$ , desde  $2s^+$ , con una interacción significativa a  $2l^+$  donde no hay interacción.

## 4. CONCLUSIONES

Como conclusión, en este capítulo se muestra cómo el uso de métodos computacionales permite obtener diferentes parámetros estéricos y electrónicos de ligandos fosforados que pueden aportar información relevante sobre su reactividad. Además, los diferentes parámetros estéricos no proporcionan exactamente el mismo tipo de información, por lo tanto, se pueden encontrar diferentes tendencias utilizando %V<sub>bur</sub> y %G que permitan determinar dónde se concentra el impedimento estérico del ligando en relación con el metal.

Los resultados muestran como el grupo terfenilo, tanto de las fosfinas como de los fosfonitos, confiere a sus ligandos fosforados un gran volumen, cabe destacar que el impedimento estérico se concentra más cerca del metal que en el caso de otros ligandos fosforados voluminosos.

Los estudios de descriptores electrónicos indican, además, que los ligandos con enlaces P-heteroátomo tienen diferentes capacidades  $\sigma$  donadoras dependiendo del átomo unido al fósforo y nos permiten concluir en este caso que los ligandos de fósforo con enlaces P–N son menos donadores  $\sigma$  que las fosfinas con sustituyentes terfenilo. Sin embargo, tienen un mayor carácter donador que los ligandos con enlaces P–O. Teniendo en cuenta los datos recabados en este capítulo se puede concluir que la clasificación de capacidad de donadora  $\sigma$  de las fosfinas estudiadas está de acuerdo con:



Por último, se ha llevado a cabo un estudio sobre la influencia de un grupo terfenilo en la estabilización y aislamiento de distintas estructuras de un mismo complejo metal de transición-tetrileno con un enlace Au–Ge, siendo determinante la existencia de una interacción  $\pi$ -areno entre el ligando terfenilo y el orbital de valencia  $p$  del germanio.

## **CAPÍTULO II**

---



## 1. INTRODUCCIÓN

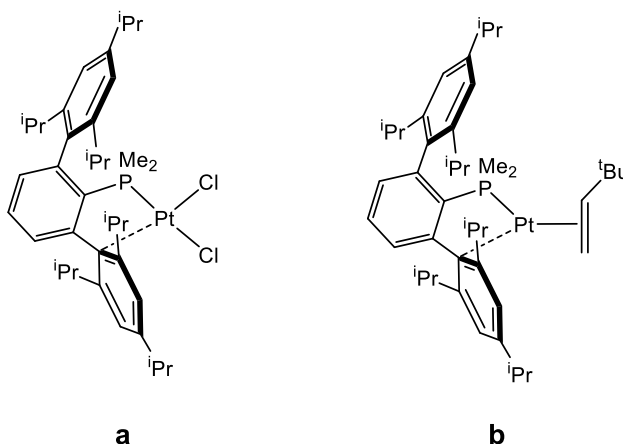
Las fosfinas y los otros ligandos del fósforo trivalente,  $PR_3$ , constituyen una de las clases de ligandos con mayor aplicación en la química de coordinación y organometálica, gracias, en gran medida, a la amplia posibilidad de modificación de sus propiedades estéricas y electrónicas definidas por los sustituyentes R. Aparte del valor evidente que estas características poseen en el área de la química inorgánica sintética, la estabilización de intermedios de reacción en catálisis homogénea o la inhibición de reacciones secundarias no deseadas pueden lograrse gracias a ligandos fosforados diseñados adecuadamente para los centros metálicos involucrados en dichos procesos. Por ejemplo, el uso de ligandos fosforados con un elevado impedimento estérico hace posible la estabilización de complejos metálicos coordinativamente y/o electrónicamente insaturados particularmente relevantes en catálisis.<sup>86</sup>

El interés de nuestro grupo de investigación en el desarrollo de nuevos complejos metálicos con ligandos fosforados voluminosos ha llevado a la obtención de una amplia variedad de fosfinas con sustituyentes terfenilo, que se han empleado para estabilizar compuestos organometálicos con estructuras y reactividad inusuales, como, por ejemplos, complejos coordinativamente insaturados de platino en los que las interacciones secundarias con los anillos laterales del grupo terfenilo ocupan una de las posiciones de coordinación alrededor del centro metálico (**Figura 1**).<sup>34b,87</sup> Las fosfinas voluminosas con sustituyentes bifenilo o terfenilo muestran, de hecho, la capacidad de actuar como ligandos hemilábiles, gracias a que la coordinación metal puede ocurrir a través del átomo de fósforo únicamente, pero también de forma bi- o polidentada mediante interacciones más débiles con uno o más átomos de carbono de un anillo aromático (**Figura 5**, capítulo I).<sup>34b, 88</sup>

<sup>86</sup> a) Casey, C. P.; Whiteker, G. T.; Melville, M. G.; Petrovich, L. M.; Gavney, J. A.; Powell, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535–5543; b) Shultz, L. H.; Tempel, D. J.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11539–11555; c) Straub, B.F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *11*, 7622.

<sup>87</sup> Ortega-Moreno, L.; Peloso, R.; Maya, C.; Suárez, A.; Carmona, E. *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 17008–17011.





**Figura 1.** Ejemplos complejos insaturados de Pt<sup>II</sup> (a) y Pt<sup>0</sup> (b) con terfenil fosfinas.<sup>34b, 88</sup>

En este trabajo se ha extendido la familia de ligandos fosforados voluminosos a una nueva clase de compuestos, los fosfonitos, en los que el átomo de fósforo se enlaza a un grupo terfenilo y a dos alcóxidos o arilóxidos (PAr'(OR)<sub>2</sub>). Asimismo, se han preparado nuevos ligandos derivados de la benzamida. Ambas clases de compuestos se caracterizan por la presencia de átomos electronegativos unidos al fósforo, que reducen su basicidad y carácter donador  $\sigma$ , mientras incrementan su capacidad aceptora  $\pi$  comparado con las fosfinas análogas. Por lo cual, el segundo capítulo de esta tesis doctoral trata de la síntesis y caracterización de algunos de los ligandos utilizados en el estudio computacional del capítulo primero, junto con su aplicación a la síntesis de nuevos complejos de Pt, permitiendo en su caso comparar las conclusiones teóricas con los datos experimentales.

A continuación, se discutirán algunos aspectos de la química de los fosfonitos y de otros ligandos fosforados, haciendo especial hincapié en las diferencias encontradas con las fosfinas análogas y presentando algunos de los resultados más relevantes del uso de las terfenilfosfinas y de otros ligandos fosforados voluminosos en las últimas décadas, sobre todo en la química del platino.

<sup>88</sup> a) Braunstein, P.; Naud, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680–699. b) Werner, H. *Dalton Trans.* **2003**, *20*, 3829–3837.

## 1.1. Fosfonitos y otros ligandos fosforados derivados de la benzamida, $\text{PhC(=O)NHPR}_2$

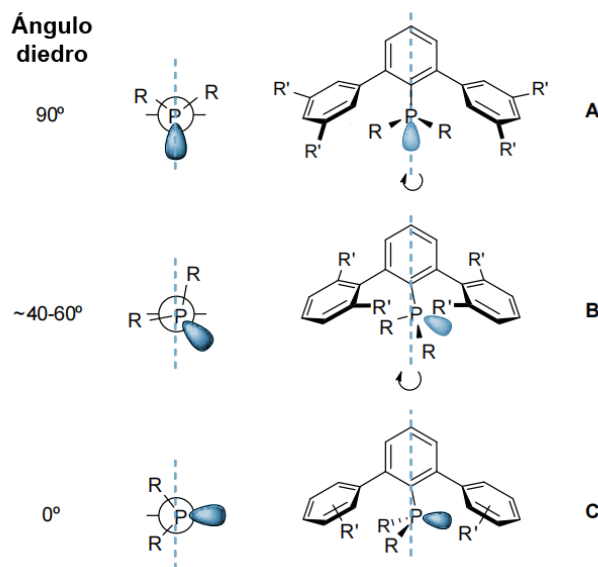
Varios estudios han demostrado que, en algunos procesos como, por ejemplo, la hidroformilación<sup>89</sup> y la hidrocianación,<sup>90</sup> la presencia de ligandos fosfito, fosfonito, o fosfinito confiere a los catalizadores basados en metales de transición mejores características en términos de reactividad y selectividad, comparado con los sistemas análogos con fosfinas. Para comprender las diferencias observadas es necesario examinar la naturaleza de los enlaces que se establecen entre los centros metálicos y los ligandos fosforados y, especialmente, de los orbitales de frontera de éstos últimos. Las fosfinas se consideran generalmente buenos donadores  $\sigma$  pero débiles aceptores  $\pi$ , mientras que los fosfonitos, como resultado de la presencia de átomos de oxígeno, son peores donadores  $\sigma$  y mejores aceptores  $\pi$ . Estas diferencias en la basicidad de los ligandos pueden producir variaciones importantes en las propiedades electrónicas y en la reactividad de los centros metálicos que estabilizan. Así, por ejemplo, un centro metálico unido a un ligando  $\text{PR}_3\text{-n(OR')}_n$  ( $n = 1\text{-}3$ ) presentaría un mayor carácter electrofílico y sufriría más fácilmente la sustitución de una molécula de CO coordinada por parte de un alqueno o un alquino, lo que evidentemente afectaría al ciclo catalítico de las susodichas transformaciones orgánicas.

Además de las propiedades electrónicas típicas de los fosfonitos y relacionadas esencialmente con los sustituyentes alcóxido o arilóxido, los ligandos fosfonito funcionalizados con grupos terfenilo voluminosos poseen las propiedades estéricas específicas analizadas en el capítulo I. Trabajos experimentales y teóricos realizados anteriormente en nuestro grupo de investigación, demostraron que las dialquil terfenilfosfinas pueden adoptar tres conformaciones en el estado sólido en función de las restricciones estéricas de los sustituyentes R unidos al átomo de fósforo y de las repulsiones entre el par solitario y el sistema  $\pi$  de los anillos laterales del terfenilo (**Figura 2**).<sup>32a,34b</sup> En la conformación **A**, el plano

<sup>89</sup> a) van Rooy, A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 69–73. b) Piet W. N. M. Leeuwen. *Homogeneous Catalysis*. Springer Netherlands: Dordrecht, **2004**, 139–174; c) Robert, T.; Abiri, Z.; Wassenaar, J.; Sandee, A. J.; Romanski, S.; Neudörfl, J.-M.; Schmalz, H.-G.; Reek, J. N. H. *Organometallics*. **2010**, *29*, 478–483.

<sup>90</sup> a) Falk, A.; Cavalieri, A.; Nichol, G. S.; Vogt, D.; Schmalz, H.-G. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 3317–3320; b) Sun, F.; Yang, C.; Ni, J.; Cheng, G.-J.; Fang, X. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4045–4050.

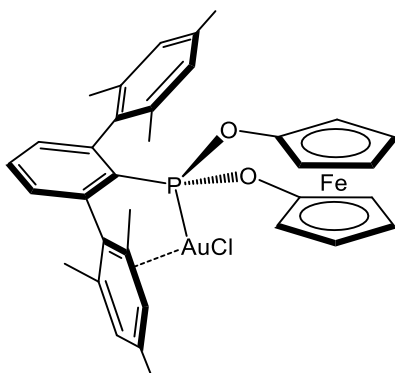
que contiene el eje del par solitario y el enlace P-C describe un ángulo de aproximadamente  $90^\circ$  con el plano del anillo central del terfenilo. Esta conformación es la preferente para las fosfinas menos voluminosas. En la conformación **B**, el ángulo entre los dos planos se encuentra en el rango  $40\text{-}60^\circ$ , mientras que, en la última conformación, **C**, se aproxima a  $0^\circ$ .



**Figura 2.** Diferentes conformaciones adoptadas por las terfenil fosfinas en el estado sólido.<sup>32a,34b,91</sup>

Para las fosfinas sustituidas con grupos R de elevado impedimento estérico (iPr, Cy, Cyp), esta última conformación es la predominante, posicionándose los radicales R por ambos lados del plano del anillo central, apuntando el par no enlazante a uno de los anillos laterales. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede obtener información sobre el modo de coordinación de estos ligandos. Para sustituyentes R pequeños, y un grupo terfenilo poco voluminoso, las tres conformaciones observadas son accesibles, por lo que se pueden esperar tanto el modo de coordinación clásico  $\kappa^1\text{-P}$  como los polidentados  $\kappa^1\text{-P}$ ,  $\eta^n\text{-C}_{\text{areno}}$ . En cambio, para la conformación **C**, típica de los ligandos más voluminosos, con el par solitario del fósforo apuntando a un anillo lateral, se favorece la formación de interacciones  $\text{M}\cdots\text{C}_{\text{arilo}}$  junto con el enlace covalente M-P.

Aunque en la bibliografía se describen numerosos complejos metálicos con ligandos fosfonitos y sus aplicaciones en procesos catalíticos de interés,<sup>92</sup> el único ejemplo de fosfonito funcionalizado con un grupo terfenilo fue publicado recientemente por Breher junto con su complejo de Au<sup>I</sup> utilizado como catalizador homogéneo en la hidroaminación de alquinos (**Figura 3**).<sup>37</sup>



**Figura 3.** Complejo de Au<sup>I</sup> con un ligando terfenil fosfonito.<sup>37</sup>

Otra clase de ligandos fosforados que se ha decidido estudiar en esta tesis doctoral es la de los derivados de la benzamida, con fórmula general Ph<sub>2</sub>(C=O)NHPR<sub>2</sub> en los que un fragmento PR<sub>2</sub> se enlaza al átomo de nitrógeno amídico.<sup>93</sup> Dicha familia de ligandos, que se pueden describir como híbridos bifuncionales hemilábiles, comparte analogías con la de los terfenilfosfonito en cuanto a su reducida basicidad en comparación con las fosfinas y también por la posibilidad de establecer interacciones de distinta naturaleza con el centro metálico. Los ligandos Ph<sub>2</sub>(C=O)NHPR<sub>2</sub> pueden de hecho coordinarse κ<sup>1</sup>-P o κ<sup>2</sup>-P,O tanto en forma neutra como aniónica, generándose esta última por desprotonación selectiva del grupo NH. Dada la distinta naturaleza electrónica de los

<sup>91</sup> Marín, M.; Moreno, J. J.; Navarro-Gilabert, C.; Álvarez, E.; Maya, C.; Peloso, R.; Nicasio, M. C.; Carmona, E. *Eur. J. Chem.*, **2019**, *25*, 260–272.

<sup>92</sup> a) Beilstein *J. Org. Chem.*, **2005**, *1*, 6; b) Martorell, A.; Naasz, R.; Feringa, B. L.; Pringle, P. G. *Tetrahedron Asymmetry.*, **2001**, *12*, 2497–2499; c) Lal, S.; McNally, J.; White, A. J. P.; Diez-González, S. *Organometallics.*, **2011**, *30*, 6225–6232.

<sup>93</sup> a) Braunstein, P.; Chauvin, Y.; Nähring, J.; DeCian, A.; Fischer, J.; Tiripicchio, A.; Ugozzoli, F. *Organometallics.*, **1996**, *15*, 5551–5567; b) Agostinho, M.; Rosa, V.; Avilés, T.; Welter, R.; Braunstein, P. *Dalton Trans.*, **2009**, *5*, 814–822; c) Oberbeckmann-Winter, N.; Braunstein, P.; Welter, R. *Organometallics.*, **2005**, *24*, 3149–3157.



## 1.2. Complejos de platino estabilizados por ligandos fosfina

Ya partir del siglo XIX y con interés creciente a lo largo del siglo pasado, los complejos de los metales de transición estabilizados por fosfinas ocupan un lugar importante en la química de coordinación, organometálica y en la catálisis homogénea.<sup>97</sup> En este contexto, cabe destacar el papel fundamental que han jugado los complejos de platino con ligandos fosforados en abrir nuevas e importantes áreas de investigación. A continuación, se presentará un resumen de los resultados más relevantes relacionados con la química de los compuestos de Pt<sup>II</sup> estabilizados por ligandos fosforados, sobre todo de tipo fosfina.

### 1.2.1. Complejos de Pt<sup>II</sup> coordinativamente insaturados

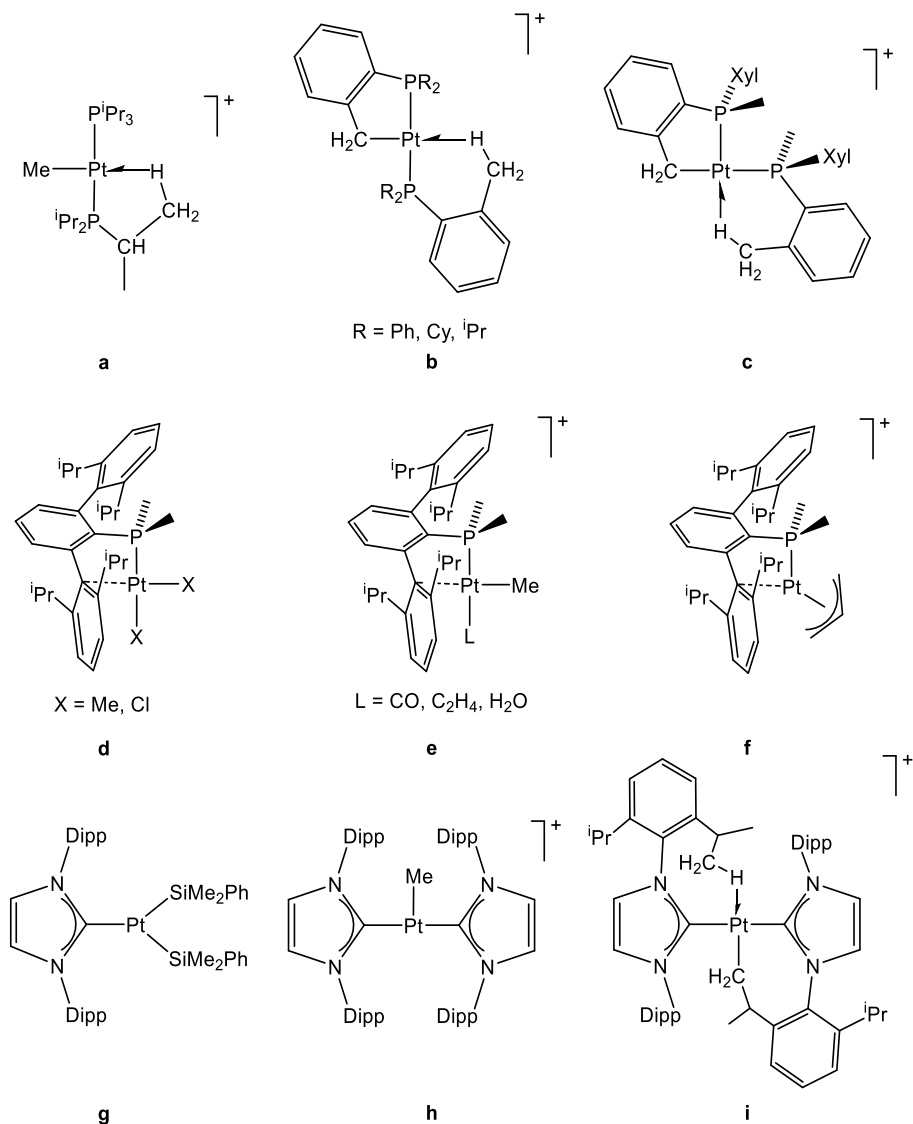
A diferencia del Ni<sup>II</sup>, cuyos complejos pueden presentar diversas geometrías y números de coordinación, la gran mayoría de los complejos de Pt<sup>II</sup> adoptan una geometría cuadrada plana con un recuento formal de 16 electrones.<sup>97d</sup> Sin embargo, especies insaturadas de 14 electrones de Pt<sup>II</sup> se han propuesto como intermedios en varias transformaciones estequiométricas y catalíticas,<sup>98</sup> como por ejemplo la  $\beta$ -eliminación de hidrógeno,<sup>99</sup> aunque en pocos casos han podido ser aisladas en forma de compuestos puros y térmicamente estables (**Figura 5**). Estas especies tricoordinadas suelen presentar una geometría en forma de T, aunque también existen raros ejemplos en el en forma de Y (**Figura 5: g**).<sup>100</sup>

<sup>96</sup> Ly, T. Q.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Polyhedron.*, **1999**, *18*, 1761–1766.

<sup>97</sup> a) Hofmann, A. W. *Chem. Eur.*, **1857**, *103*, 357–358; b) Holliday, A. K.; Nicholls, D. *Inorg.*, **1964**, *61*, 113; c) Chatt, J.; Mann, F. G. *J. Chem. Soc.*, **1939**, *139*, 610–615. d) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements, 2nd Edition.*, **1997**.

<sup>98</sup> a) Crosby, S. H.; Clarkson, G. J.; Rourke, J. P. *Organometallics.*, **2011**, *30*, 3603–3609; b) Ingleson, M. J.; Mahon, M. F.; Weller, A. S. *Chem. Commun.*, **2004**, *21*, 2398–2399; c) Owen, J. S.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2005–2016; d) Johansson, L.; Tilstet, M.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10846–10855.

<sup>99</sup> Romeo, R.; D'Amico, G.; Sicilia, E.; Russo, N.; Rizzato, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 5744–5755.



**Figura 5.** Ejemplos de complejos de Pt<sup>II</sup> tricoordinados o con interacciones no covalentes con ligandos fosfina o carbenos NHC. <sup>99-104</sup>

El uso de ligandos voluminosos, que dificultan la entrada de otros más pequeños en la esfera de coordinación del platino, confiriendo cierta estabilidad “cinética” a los complejos, resulta crucial en las estrategias sintéticas con estos compuestos. Esto no se limita a la química del Pt sino que se observa a menudo en los complejos de Pd<sup>II</sup> con fosfinas de Buchwald.<sup>105</sup> La mayoría de los complejos de Pt<sup>II</sup> en forma de T que se describen en la bibliografía muestran interacciones agósticas

relativamente estables, con grupos metilo pertenecientes a los sustituyentes de los propios ligandos fosfina (**Figura 5: a-c**) o carbeno NHC (**Figura 5: i**).

Las dialquil terfenilfosfinas son capaces de aportar protección estérica en complejos con vacantes de coordinación, pero también pueden establecer interacciones no-covalentes con el centro metálico insaturado a través de uno o más átomos de carbono de los anillos laterales del grupo terfenilo, con distancias típicas  $M \cdots C$  de 2.3-2.4 Å (**Figura 5: d-f**).

En cuanto a las rutas sintéticas, existen diversos métodos para la preparación de complejos de  $Pt^{II}$  coordinativamente insaturados. Algunos de estos métodos se han utilizado en este trabajo consisten, típicamente, en: *i*) la eliminación de un ligando haluro coordinado mediante reacción de metátesis con una sal alcalina de un contranión poco coordinante, como por ejemplo el bis(trifluorometil)fenil]borato sódico ( $NaBAR^F$ ); *ii*) la protonación de un grupo metilo o metileno coordinado mediante ácidos de Brønsted-Lowry; *iii*) o su eliminación con ácidos de Lewis como  $B(C_6F_5)_3$ .<sup>99-104</sup>

<sup>100</sup> Berthon-Gelloz, G.; de Bruin, B.; Tinant, B.; Markó, I. E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 3161–3164.

<sup>101</sup> a) Ortega-Moreno, L.; Peloso, R.; López-Serrano, J.; Iglesias-Sigüenza, J.; Maya, C.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 2772–2775; b) Troadec, T.; Tan, S.; Wedge, C. J.; Rourke, J. P.; Unwin, P. R.; Chaplin, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 3754–3757.

<sup>102</sup> Rivada-Whealaghan, O.; Donnadieu, B.; Maya, C.; Conejero, S. *Chem. Eur.*, **2010**, *16*, 10323–10326.

<sup>103</sup> a) Ingleson, M. J.; Mahon, M. F.; Weller, A. S. *Chem. Commun.*, **2004**, *21*, 2398–2399; b) Baratta, W.; Stoccoro, S.; Doppiu, A.; Herdtweck, E.; Zucca, A.; Rigo, P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 105–109.

<sup>104</sup> Campos, J.; Peloso, R.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 8255–8258.

<sup>105</sup> a) DeAngelis, A. J.; Gildner, P. G.; Chow, R.; Colacot, T. J. *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 6794–6813; b) Barder, T. E.; Walker, S. D.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4685–4696.



## 1.2.2 Complejos ciclometalados de Pt<sup>II</sup>

Los metalaciclos son una importante familia de complejos organometálicos.<sup>106</sup> La ciclometalación es el proceso en el que un enlace C—H, C—X (X = Cl, Br, I) o, en casos menos frecuentes C—E (C = N, O, F, P, S), localizado en la propia estructura molecular de un ligando coordinado, es activado gracias a la interacción con el centro metálico (M), llevando su rotura a la formación de un nuevo enlace C—M dentro de una estructura cíclica. Esta transformación, que es una manera sencilla de activar enlaces fuertes e inertes, representa un método sintético conveniente para la obtención de nuevos compuestos organometálicos versátiles, cuyas aplicaciones abarcan diferentes áreas de investigación como la catálisis,<sup>107</sup> la química médica<sup>108</sup> o la ciencia de los materiales.<sup>109</sup>

Dentro de esta familia de los metalaciclos, el uso de platinaciclos, y en particular aquellos que se obtienen como resultado de la metalación de fosfinas coordinadas, tienen aplicaciones especialmente relevantes en catálisis.<sup>179,180</sup><sup>110</sup> El grupo de Shaw fue pionero en estudiar el efecto del impedimento estérico en la formación de anillos metalacíclicos, contribuyendo de manera considerable al desarrollo de nuevos métodos de síntesis de complejos ciclometalados de platino.<sup>111</sup> Las fosfinas voluminosas sustituidas con grupos toliilo, <sup>t</sup>Bu y Xyl demostraron ser particularmente útiles en este proceso (**Figura 6**).

<sup>106</sup> a) Reichard, H.A.; Micalizio, G.C. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 573–589. b) Albrecht, M. *Chem Rev* **2010**, *110*, 576–623.

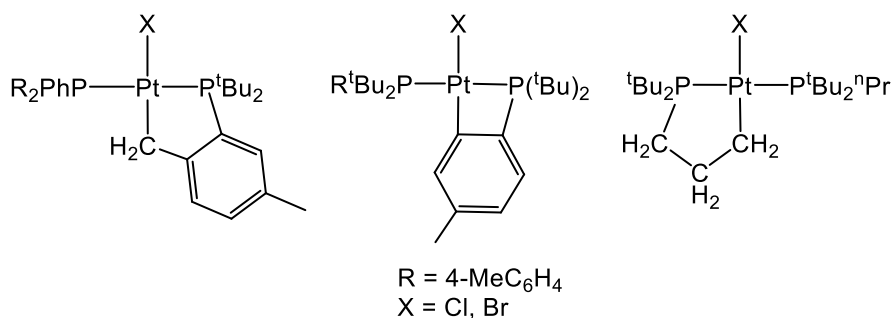
<sup>107</sup> a) Karami, K.; Haghighat, N. *Turk. J. Chem.* **2015**, *39*, 1199–1207; b) Feng, J.-J.; Chen, X.-F.; Shi, M.; Duan, W.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5562–5563; c) Bedford, R. B. *Chem. Commun.* **2003**, *15*, 1787–1796.

<sup>108</sup> Dyson, P. J. *Dalton Transactions.* **2006**, *16*, 1929.

<sup>109</sup> Dixon, I. M.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Flamigni, L.; Encinas, S.; Barigelletti, F. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 385–391.

<sup>110</sup> a) Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32*, 235–271; b) Bruce, M. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 73–86.

<sup>111</sup> a) Cheney, A. J.; Shaw, B. L. *Dalton Trans.* **1972**, *6*, 754–763; b) Cheney, A. J.; Mann, B. E.; Shaw, B. L.; Slade, R. M. *J. Chem. Soc.* **1971**, *0*, 3833–3842; c) Cheney, A. J.; Mann, B. E.; Shaw, B. L.; Slade, R. M. *J. Chem. Soc.* **1970**, *0*, 1176–1177.



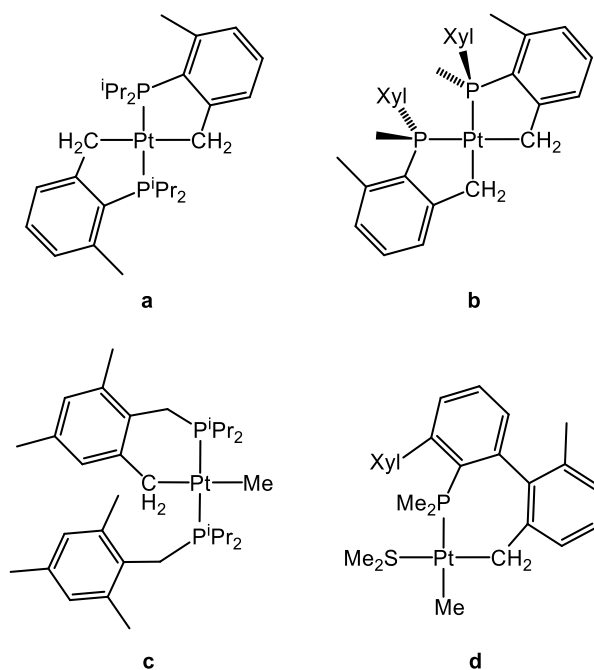
**Figura 6.** Metalaciclos de Pt<sup>II</sup> descritos por Shaw en los años '70 obtenidos por activación de enlaces C—H en ligandos fosfina coordinados.<sup>111</sup>

Este enfoque se ha mantenido en numerosas líneas de investigación para generar ligandos fosforados metalados.<sup>112</sup> Entre los ejemplos más recientes de platinaciclos de esta clase, se muestran en la **Figura 7** dos derivados de las fosfinas voluminosas P<sup>i</sup>PrXyl y PMeXyl<sub>2</sub> descritos por el grupo de Carmona, con anillos de cinco términos (**a** y **b**),<sup>104</sup> una estructura ciclometalada de seis miembros generada a partir del α<sup>2</sup>-(diisopropilfosfino)isodureno del grupo de Milstein (**c**)<sup>113</sup> y, finalmente, un complejo platinacíclico de siete miembros derivado de la metalación de una dimetil terfenilfosfina, también publicado por el grupo de Carmona (**d**).<sup>114</sup>

<sup>112</sup> a) Han, Y.-F.; Jin, G.-X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2799–2823; b) Forniés, J.; Martín, A.; Navarro, R.; Sicilia, V.; Villarroya, P. *Organometallics* **1996**, *15*, 1826–1833; c) Zucca, A.; Petretto, G. L.; Stoccoro, S.; Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Manassero, M.; Manassero, C.; Male, L.; Albinati, A. *Organometallics* **2006**, *25*, 2253–2265; d) Sano, M.; Nakamura, Y. *Dalton Trans.* **1991**, *3*, 417–424; e) Zucca, A.; Petretto, G. L.; Stoccoro, S.; Cinellu, M. A.; Manassero, M.; Manassero, C.; Minghetti, G. *Organometallics* **2009**, *28*, 2150–2159.

<sup>113</sup> Van der Boom, M. E.; Liou, S.-Y.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Organometallics* **1996**, *15*, 2562–2568.

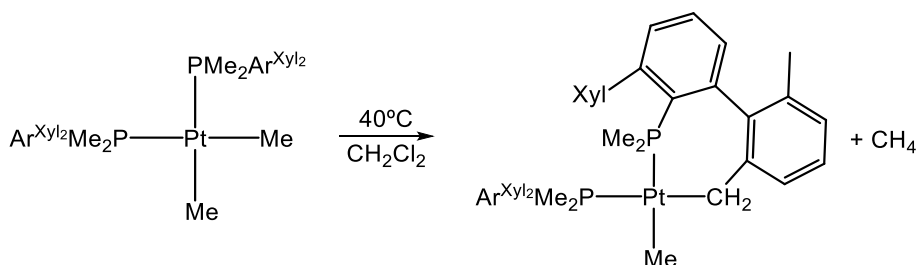
<sup>114</sup> Campos, J.; Ortega-Moreno, L.; Conejero, S.; Peloso, R.; López-Serrano, J.; Maya, C.; Carmona, E. *J. Chem. Eur.* **2015**, *21*, 8883–8896.



**Figura 7.** Ejemplos de metalaciclos de Pt<sup>II</sup> de cinco (**a**, **b**),<sup>114</sup>seis (**c**)<sup>113</sup> y siete (**d**)<sup>114</sup> miembros generados a partir de fosfinas voluminosas.

Este último complejo pone de manifiesto la posible generación de metalaciclos de siete miembros a través de la activación de enlaces  $\zeta$ -C-H. Tal y como se muestra en el **Esquema 1**, el complejo *cis*-PtMe<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ar<sup>Xyl</sup>)<sub>2</sub> experimenta una ciclometalación en condiciones suaves, (40°C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), dando lugar también a un platina-ciclo de siete miembros con eliminación de metano, de acuerdo con que la existencia de enlaces Pt-metilo facilita considerablemente la reacción de ciclometalación, siendo evidentemente favorable el factor entrópico.<sup>112b,113,115</sup>

<sup>115</sup> Marrone, A.; Re, N.; Romeo, R. *Organometallics*. **2008**, *27*, 2215–2222.



**Esquema 1.** Formación de una estructura metalacíclica de Pt<sup>II</sup> de siete miembros a partir de una dimetil terfenilfosfina coordinada.<sup>114</sup>

En el presente trabajo, el uso de ligandos fosfonito voluminosos abre nuevas posibilidades de formación de estructuras ciclometaladas de platino a las que se dedicará una parte considerable de este capítulo.

### 1.2.3. Complejos de Pt<sup>0</sup>

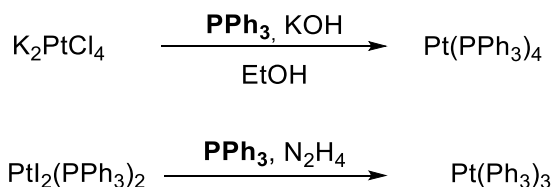
Los complejos de metales del grupo 10 en el estado de oxidación cero poseen una configuración electrónica  $nd^{10}$  y cuentan con cuatro orbitales vacíos disponibles,  $(n+1)s$  y tres  $(n+1)p$ , lo que limita a cuatro su número de coordinación más alto en ausencia de interacciones atractivas electrostática. De este modo, los complejos  $M^0$  de Ni, Pd, y Pt, presentan frecuentemente una geometría de coordinación tetraédrica, con un recuento formal de electrones de 18.<sup>116</sup> La estabilidad de estos compuestos se ve afectada positivamente por la retrodonación  $\pi$  metal-ligando que retira densidad electrónica del centro metálico  $d^{10}$  y eleva el orden formal del enlace metal-ligando. Dicho de otra manera, cuando un ligando poco donador  $\sigma$ , con orbitales bajos en energía vacíos, interactúa con orbitales  $d$  llenos no enlazantes del metal, los orbitales moleculares resultantes bajan en energía, estabilizando la especie que se forma.<sup>117</sup>

El primer compuesto de esta clase fue el níquel tetracarbonilo,  $Ni(CO)_4$ , sintetizado por Mond en 1890<sup>118</sup> mucho tiempo antes de que se pudiera estudiar y entender la naturaleza del enlace  $M-CO$ .<sup>119</sup> En las décadas de 1940 y 1950, la química de los metales cerivalentes se desarrolló considerablemente, como demuestran la preparación de los

<sup>116</sup> a) Mitchell, P. R.; Parish, R. *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 811; b) Tolman, C. A. *Chem Soc. Rev.* **1972**, *1*, 337.

<sup>117</sup> a) Wilkins, R. G. *Nature.* **1951**, *167*, 434–435. b) Chatt, J. *Nature.* **1950**, *165*, 637–638.

complejos aniónicos de Ni<sup>0</sup> y Pd<sup>0</sup>, K<sub>4</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>120</sup> y K<sub>4</sub>[Pd(CN)<sub>4</sub>]<sup>121</sup>,<sup>121</sup> y, sobre todo, los estudios de Malatesta y colaboradores,<sup>122</sup> a quienes se deben varios métodos de síntesis para la obtención de complejos de Pd<sup>0</sup> y Pt<sup>0</sup> con ligandos fosfina (**Esquema 2**).



**Esquema 2.** Complejos de Pt<sup>0</sup> sintetizados por Malatesta.<sup>122</sup>

Los complejos homolépticos M(PR<sub>3</sub>)<sub>4</sub> de los metales del grupo 10 con fosfinas terciarias pueden presentar estequiometría variable, con número de coordinación cuatro, tres e incluso dos.<sup>123</sup> Estas especies son una herramienta importante para la activación de moléculas pequeñas y juegan un papel fundamental en una gran variedad de reacciones gracias a su capacidad de sufrir reacciones de adición oxidante.<sup>124</sup> Además, se proponen como intermedios en varias transformaciones catalíticas que incluyen pasos de oxidación-reducción, como reacciones de acoplamiento cruzado o de activación de enlaces C–H.<sup>125</sup>

<sup>118</sup> Bhatt, V. *Metal Carbonyls. In Essentials of Coordination Chemistry*; Elsevier. **2016**, 191–236.

<sup>119</sup> Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3225–3237.

<sup>120</sup> Eastes, J. W.; Burgess, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1187–1189.

<sup>121</sup> Burbage, J. J.; Fernelius, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1484–1486.

<sup>122</sup> Malatesta, L.; Cariello, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *468*, 2323.

<sup>123</sup> a) Otsuka, S.; Yoshida, T.; Matsumoto, M.; Nakatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5850–5858. b) Clark, H. C.; Goel, A. B.; Goel, R. G.; Goel, S. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3220–3225.

<sup>124</sup> a) Ugo, R. *Coord. Chem. Rev.* **1968**, *3*, 319–344; b) Zhong, H. A.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1378–1399.

<sup>125</sup> a) Almeida, L. D.; Wang, H.; Junge, K.; Cui, X.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 550–565; b) Lukin, R. Yu.; Kuchkaev, A. M.; Sukhov, A. V.; Bekmukhamedov, G. E.; Yakhvarov, D. G. *Polymers*. **2020**, *12*, 2174. c) Ananikov, V. P. *ACS Catal* **2015**, *5*, 1964–1971.

A pesar del interés intrínseco de este tipo de sustancias, pocas veces han sido aislados y caracterizados completamente ejemplos de ellas, dado que su estabilización precisa de ligandos voluminosos, que eviten geometrías más favorables y reduzcan así su insaturación electrónica y coordinativa.<sup>54</sup> Entre estos ligandos, cobran especial importancia las fosfinas con sustituyentes voluminosos, con el adamantilo,<sup>126</sup> el butilo terciario,<sup>127</sup> o las dialquil biarilfosfinas de Buchwald.<sup>27,128</sup> También hay que mencionar el papel fundamental que juegan los carbenos N-heterocíclicos (NHC), cuyas especies estabilizadas con  $M^0$  se han propuesto como catalizadores activos para diversas reacciones de formación de enlaces C–C o C–heteroátomo.<sup>129</sup>

Como se ha comentado con anterioridad, la existencia y reactividad de complejos de metales  $d^{10}$  que contienen fosfinas cobraron un gran interés tal y como muestra el trabajo de Malatesta y Ugo, que describieron la síntesis del primer complejo fosfina homoléptico de  $Pt^0$  con una geometría plana trigonal (**Esquema 3**).<sup>122,124a</sup> Más tarde, descritos por el mismo grupo de investigación, aparecen nuevos complejos de  $Pt^0$  con 16 electrones estabilizados con *tris*(*p*-clorofenil)fosfina y trifenilfosfito.<sup>122</sup> Curiosamente, estos últimos mostraban una mayor tendencia a producir complejos tricoordinados de  $Pt^0$  en comparación con la trifenilfosfina, que es más básica. Otros trabajos posteriores que describen rutas sintéticas para la preparación de este tipo de complejos son los de Yoshida, publicados en 1978.<sup>130</sup>

Estas primeras contribuciones demostraron que tanto la ruta de síntesis utilizada como el impedimento estérico del ligando afectan a la estequiometría de los compuestos  $ML_n$  resultantes, siendo posible obtener complejos de 16 o 14 electrones ( $n = 2$ ;  $n = 3$ ) utilizando ligandos más voluminosos o controlando cuidadosamente las condiciones de reacción.

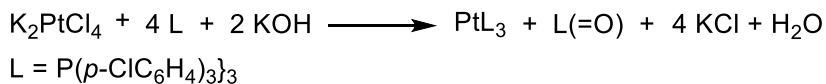
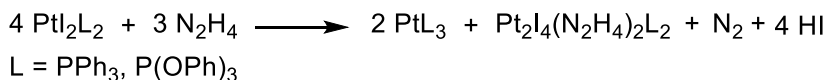
<sup>126</sup> Zapf, A.; Ehrentraut, A.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 4153–4155.

<sup>127</sup> a) Hartwig, J. F.; Kawatsura, M.; Hauck, S. I.; Shaughnessy, K. H.; Alcazar-Roman, L. M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5575–5580; b) Mann, G.; Incarvito, C.; Rheingold, A. L.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3224–3225; c) Shelby, Q.; Kataoka, N.; Mann, G.; Hartwig, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10718–10719.

<sup>128</sup> Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27–50.

<sup>129</sup> a) Proutiere, F.; Schoenebeck, F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8192–8195; b) Christmann, U.; Vilar, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 366–374; c) Hartwig, J. F.; Paul, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5373–5374.

<sup>130</sup> Otsuka, S.; Yoshida, T.; Matsumoto, M.; Nakatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 5850–5858.



**Esquema 3.** Síntesis de los primeros complejos de Pt<sup>0</sup> tricoordinados.<sup>122,124a</sup>

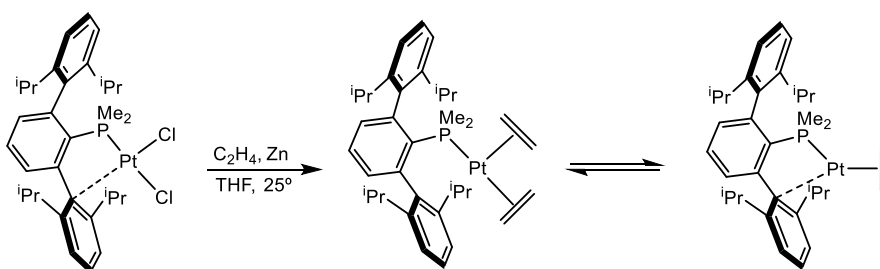
Junto a los complejos homolépticos de Pt<sup>0</sup> con ligandos fosfina y bajo número de coordinación, también se estudiaron y prepararon varias especies insaturadas de naturaleza heteroléptica, en la mayoría de los casos con ligandos CO, alqueno, o alquino.<sup>27,128,131</sup> Desde la década de los 60 hasta la actualidad, se han utilizado diferentes alquenos y alquinos para la síntesis de compuestos M(olefina)<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub> (M = Ni, Pd, Pt; L = ligando fosforado; n = 1, 2),<sup>132</sup> demostrándose que la introducción de grupos ricos en electrones aumenta la estabilidad de los complejos.<sup>133</sup> Por otro lado, a pesar de que los complejos tipo MP(olefina)<sub>2</sub> son menos comunes que los anteriormente comentados, la posibilidad de generar fragmentos de 12 electrones metal-ligando mediante la liberación de olefinas ha provocado interés en su síntesis.<sup>134</sup> Cabe destacar, por su relación con esta tesis, un trabajo más reciente del grupo de Carmona, en el que se describe la reducción de un complejo platino dicloruro terfenilfosfina con zinc metálico en presencia de etileno para generar el complejo de Pt(0) complejo de M(etileno)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ar<sup>Dipp</sup>)<sub>2</sub>, que experimenta una disociación reversible de etileno generando un nuevo complejo de 14 electrones (**Esquema 4**).<sup>88</sup>

<sup>131</sup> a) Andreu, M. G.; Zapf, A.; Beller, M. *Chem. Comm.*, **2000**, 24, 2475–2476; b) Birk, J. P.; Halpern, J.; Pickard, A. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 4491–4492; c) Rama, R. J.; Martín, M. T.; Peloso, R.; Nicasio, M. C. *Adv. Organomet. Chem.*, **2020**, 241–323.

<sup>132</sup> a) Glanville, J. O.; Stewart, J. M.; Grim, S. O. *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 7, 9-10; b) McGinney, J. A. *Dalton Trans.* **1974**, 10, 1038; c) Visser, J. P.; Schipperijn, A. J.; Lukas, J. *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 47, 433–438.

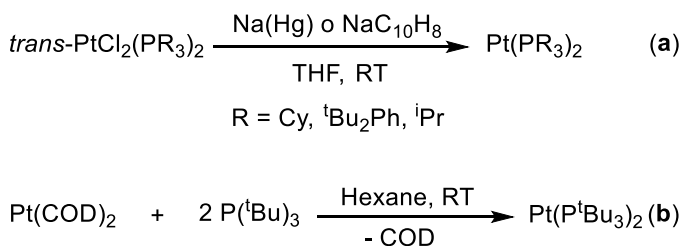
<sup>133</sup> a) Chatt, J.; Rowe, G.; Williams, A. *Proc. Chem. Soc.*, **1957**, 208; b) Allen, A. D.; Cook, C. D. *Can. J. Chem.*, **1964**, 42, 1063–1068.

<sup>134</sup> a) Harrison, N. C.; Murray, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A. *Dalton Trans.*, **1978**, 10, 1337; b) Berthon-Gelloz, G.; Schumers, J.-M.; Lucaccioni, F.; Tinant, B.; Wouters, J.; Markó, I. E. *Organometallics.*, **2007**, 26, 5731–5734.



**Esquema 4.** Síntesis de complejos de Pt<sup>0</sup> bis y mono etileno estabilizados por ligandos terfenilfosfina.<sup>88</sup>

El impedimento estérico de los ligandos es especialmente importante en la síntesis de complejos ML<sub>2</sub>, siendo las fosfinas muy voluminosas (P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> o P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>) las más adecuadas para la formación de especies dicoordinadas de 14 electrones. Aunque en la década de los 70 se describieron varios complejos de esta clase,<sup>54,130,131c,135</sup> para el platino esto fue posible sólo en unos pocos casos, destacando las contribuciones del Otsuka y sus colaboradores, quienes desarrollaron la síntesis de los compuestos Pt(PCy<sub>3</sub>), Pt(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>) y Pt(P<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>Ph) (**Esquema 5, a**), determinando además la estructura cristalina de éste último.<sup>130</sup> Posteriormente, el grupo de Stone propuso una ruta de síntesis alternativa para la obtención del complejo homoléptico Pt(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**Esquema 5, b**),<sup>136</sup> cuya estructura fue determinada posteriormente por Chieh.<sup>137</sup>



**Esquema 5.** Rutas sintéticas de complejos PtL<sub>2</sub>.<sup>130,136</sup>

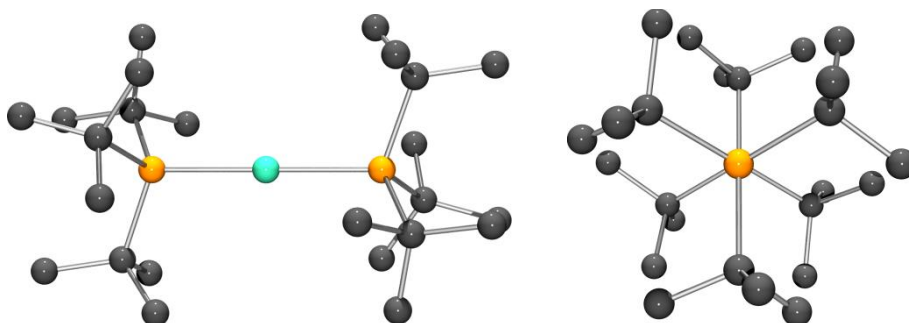
<sup>135</sup> a) Matsumoto, M.; Yoshioka, H.; Nakatsu, K.; Yoshida, T.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 3322–3324; b) Musco, A.; Kuran, W.; Silvani, A.; Anker, M. W. *J. Chem. Soc. Commun.*, **1973**, *24*, 938; c) Ugo, R.; Cariati, F.; la Monica, G. *Chem. Commun.*, **1966**, *23*, 868; d) Ugo, R.; la Monica, G.; Cariati, F.; Cenini, S.; Conti, F. *Inorg. Chim. Acta.*, **1970**, *4*, 390–394; e) Blake, D. M.; Nyman, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5359–5364.

<sup>136</sup> Green, M.; Howard, J. A.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A. *Chem. Commun.* **1975**, *1*, 3–4.

<sup>137</sup> Moynihan, K. J.; Chieh, C.; Goel, R. G. *Acta. Crystallogr. B.*, **1979**, *35*, 3060–3062.



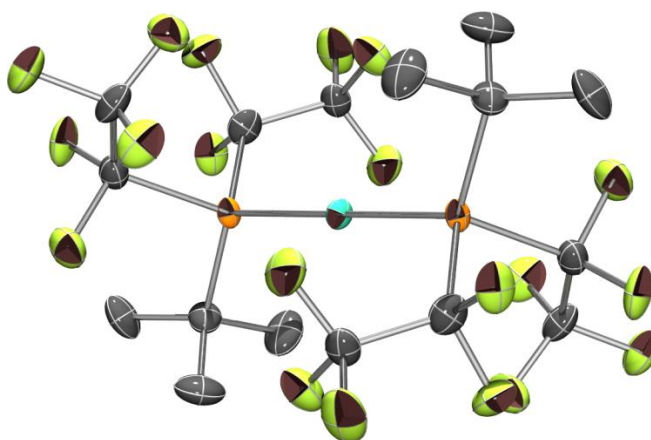
Este complejo presenta una geometría lineal en torno al centro metálico ( $P-Pt-P = 180^\circ$ ) con los sustituyentes de la fosfina adoptando una conformación alternada de acuerdo con el elevado impedimento estérico de los grupos butilo terciarios (**Figura 8**).



**Figura 8.** Estructura en el estado sólido de  $Pt(P^tBu_3)_2$ : vistas desde un plano paralelo (izquierda) y perpendicular (derecha) al eje  $P-Pt-P$  (Pt: turquesa; P: naranja; C: negro).<sup>137</sup>

Como ya se ha comentado, los estudios estructurales de especies  $PtL_2$  son escasos. En 2016, el grupo de Roddick describió la síntesis y caracterización por difracción de rayos X del complejo  $Pt\{P^tBu(C_2F_5)_2\}_2$  (**Figura 9**), obtenido por termólisis de  $PtPh_2(COD)$  en presencia de la fosfina.<sup>138</sup> Cabe destacar que en esta reacción la reducción del centro de  $Pt^{II}$  de ocurre gracias a la eliminación reductora de bifenilo a partir de los ligandos fenilo del precursor metálico.

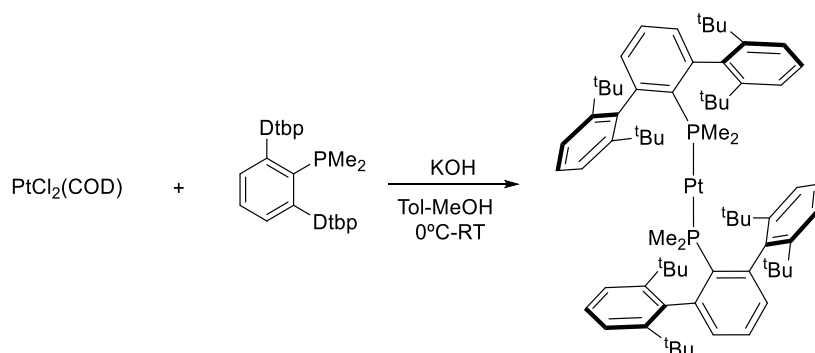
<sup>138</sup> Phelps, J.; Butikofer, J. L.; Thapaliya, B.; Gale, E.; Vowell, C. L.; Debnath, S.; Arulsamy, N.; Roddick, D. M. *Polyhedron*, **2016**, *116*, 197–203.



**Figura 9.** Diagrama Ortep de  $\text{Pt}\{\text{P}^t\text{Bu}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\}_2$  (Pt: turquesa; P: naranja; C: negro; F: verde).<sup>138</sup>

En el estado sólido, este complejo también muestra una geometría lineal. Sin embargo, sus distancias de enlace metal-ligando son ligeramente más pequeñas que las observadas para los complejos  $\text{PtL}_2$  sintetizados por Otsuka y Stone.<sup>130,136,137</sup> Este dato refleja el con el mayor carácter  $\pi$ -ácido de la fosfina perfluorada empleada por Roddick.

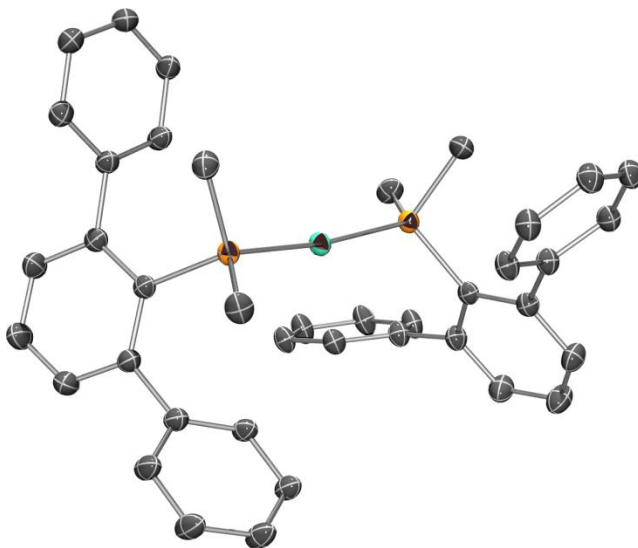
Por último, Nicasio y colaboradores han obtenido recientemente una serie de complejos  $\text{ML}_2$  de metales del grupo 10, utilizando fosfinas voluminosas sustituidas con grupos terfenilo (**Esquema 6**).<sup>54</sup>



**Esquema 6.** Síntesis del complejo  $\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{Dtbp}^2})_2$ .

A modo de ejemplo se muestra la estructura en estado sólido del complejo de Pt de la publicación citada, que presenta una geometría

lineal distorsionada, con un ángulo P–Pt–P de 172°, tal y como se observa en la **Figura 10**.



**Figura 10.** Diagrama Ortep de  $\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{Dtbp}^2})$  (Pt: turquesa; P: naranja; C: negro; F: verde).<sup>54</sup>

En este capítulo de la tesis se estudia la aplicación de los ligandos terfenilfosfonito y de algunos ligandos P,O derivados de la benzamida a la química de coordinación y organometálica del platino, siendo el principal objetivo de este trabajo experimental la preparación de nuevos complejos insaturados de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  y  $\text{Pt}^0$  de 14 electrones.

### 1.3. Objetivos

- Síntesis y caracterización de una variedad de nuevos ligandos fosfonito ( $R'P(OR)_2$ ) con un grupo voluminoso como el terfenilo ( $Ar^{Xyl}$ ) y nuevos ligandos derivados de la benzamida ( $R'PNHCOR$ ).
- Síntesis, caracterización y estudio de reactividad de una serie de complejos de  $Pt^{II}$  estabilizados por los ligandos mencionados.
- Análisis de los resultados obtenidos con los ligandos terfenilfosfonitos y de sus diferencias con los complejos estabilizados con sus fosfinas análogas.
- Optimización de varias rutas sintéticas para la obtención de diferentes especies de  $Pt^0$  estabilizados con ligandos fosfonito

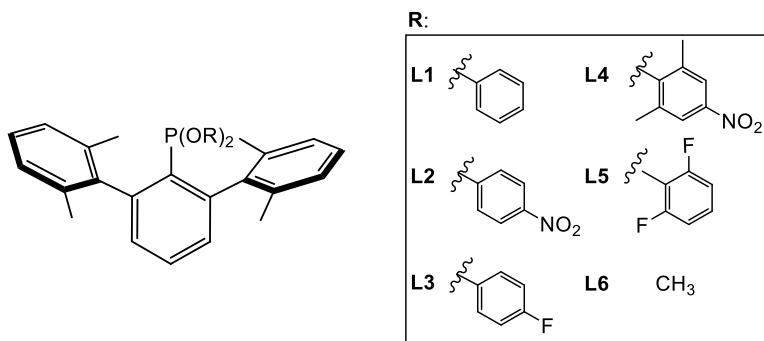
## 2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La primera sección de esta discusión se centra en la síntesis y caracterización de nuevos ligandos derivados de la benzamida y fosfonito, destacando estos últimos por su elevado impedimento estérico ya que contienen un fragmento terfenilo voluminoso ( $\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$ ) enlazado al átomo de fósforo. En esta sección se discutirán, además, la coordinación de estos ligandos al catión metálico  $\text{Pt}^{2+}$ , las propiedades de los complejos así generados y algunos aspectos de su reactividad.

### 2.1. Síntesis de ligandos fosfonito y derivados de la benzamida

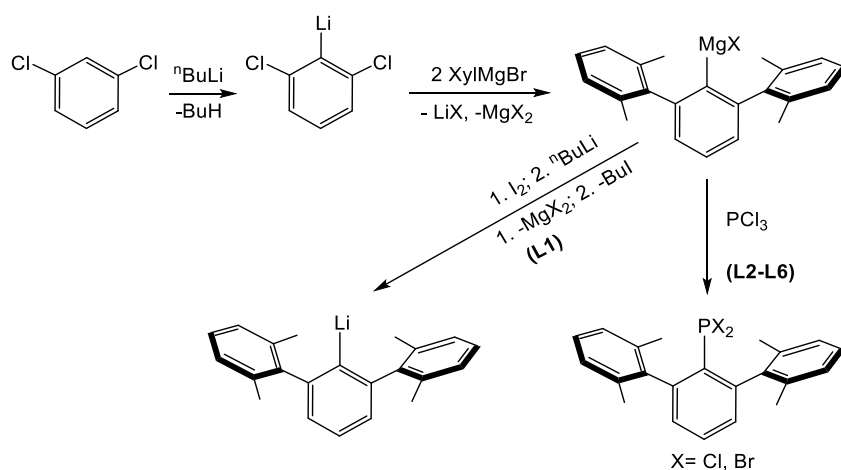
Dada la ya comentada experiencia previa de nuestro grupo de investigación en la síntesis y estudio de las terfenilfosfinas terciarias y la escasa información acerca de sus análogos con heteroátomos electronegativos unidos al átomo de fósforo,<sup>32</sup> este trabajo se ha dedicado primeramente a la preparación de una serie de ligandos terfenilfosfonito ( $\text{PAr}'(\text{OR})_2$ ) para un estudio comparativo aplicado especialmente a la química del platino.

Para la síntesis de los compuestos  $\text{PAr}'(\text{OR})_2$  (**Figura 11**) se ha utilizado el fragmento terfenilo que contiene grupos metilo en las posiciones *orto* de los anillos laterales ( $\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$ ), siguiendo dos rutas de síntesis diferentes: una para el ligando **L1** y otra para los ligandos **L2-L6**.



**Figura 11.** Ligandos **L1-L6**.

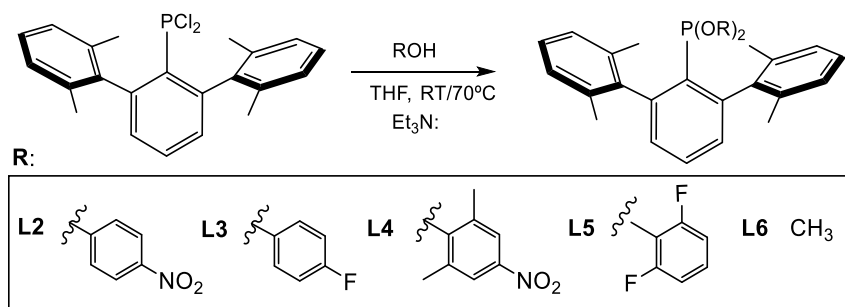
La síntesis del ligando **L1** se ha realizado a través de la reacción de metátesis a  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  entre el fosfito comercial  $\text{P}(\text{OPh})_3$  y el derivado de litio  $\text{LiAr}^{\text{Xyl}_2}$ , cuya preparación a partir del 1,3-diclorobenceno y del bromuro de 2,6-metilfenilmagnesio a través de un intermedio de tipo benzino fue descrita por Power (**Esquema 7**).<sup>139</sup> La aparición de una señal a 163.7 ppm en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de crudo de reacción del último paso de la síntesis indica la formación del ligando fosfonito  $\text{PAr}^{\text{Xyl}_2}(\text{OPh})_2$ , **L1**. La preparación de los ligandos **L2-L6** comienza con la síntesis de la dihalofosfina con el grupo  $\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$ , que se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento optimizado en nuestros laboratorios.<sup>32</sup>



**Esquema 7.** Síntesis del derivado de organolitio  $\text{LiAr}^{\text{Xyl}_2}$  y de las dihalofosfinas  $\text{PX}_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$ .

Una vez sintetizada la fosfina  $\text{PX}_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$  (realmente una mezcla de las tres posibles fosfinas con Br y Cl), se hace reaccionar con el fenol correspondiente, o con metanol en el caso de **L6**, en presencia de trietilamina (**Esquema 8**). Tras eliminar las sales de amonio terciario y las sustancias volátiles del medio de reacción, se obtienen los ligandos **L2-L6** en forma de sólidos incoloros o amarillos.

<sup>139</sup> Schiemenz, B.; Power, P. P. *Organometallics*. **1996**, *15*, 958–964.



Esquema 8. Síntesis de los ligandos L2-L6.

Los ligandos se han caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y por análisis elemental. Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  consisten en singletes entre 165-167 ppm para los ligandos L1-L3, apareciendo a campo más bajo las señales del ligando L4 (174 ppm), del ligando L6 con grupos metoxi unidos al átomo de fósforo (185 ppm) y la señal de L5, a 189 ppm, que presenta una multiplicidad característica de quintuplete ( $^4J_{\text{PF}} = 41$  Hz) debida al acoplamiento del núcleo de fósforo con los cuatro átomos de flúor equivalentes en las posiciones *orto* de los grupos fenóxido fluorados (Figura 12).

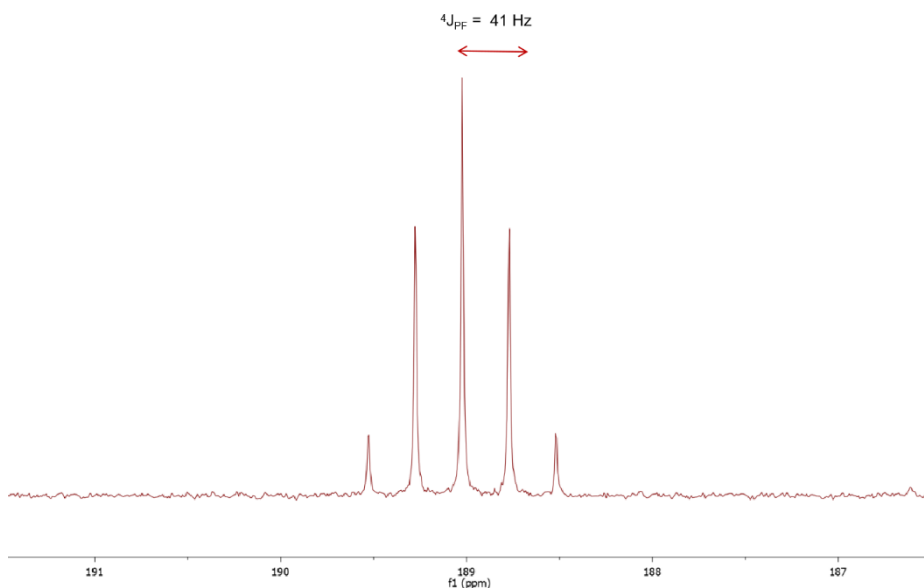
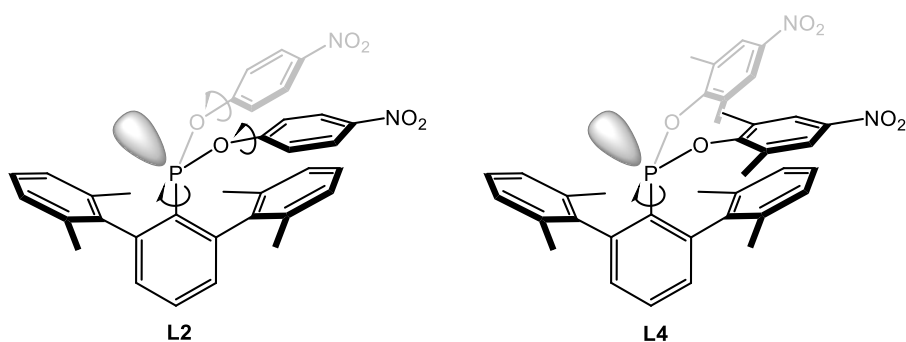


Figura 12. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del ligando L5 (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

La poca variación observada en los desplazamientos de las señales de **L1-L3** en RMN de  $^{31}\text{P}$  parecen sugerir que el cambio de los sustituyentes en posición *para* del anillo aromático no provoca cambios significativos en las propiedades electrónicas del fosfonito. En cambio, el ligando **L4** con sustituyentes metilo en la posición *orto* y el ligando **L6**, con grupos alquílicos en lugar de aromáticos, sí se diferencian del resto. Sin embargo, comparaciones de este tipo deberían tener en cuenta también los efectos estéricos que, al influenciar la hibridación del átomo de fósforo y así el carácter “s” de los orbitales involucrados en los enlaces, afectan de manera importante el desplazamiento químico del núcleo de  $^{31}\text{P}$ .

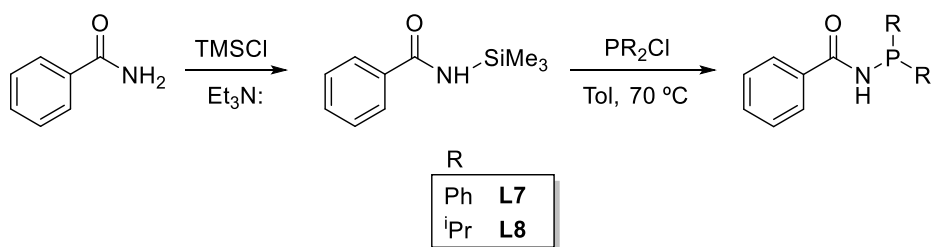
En los RMN de  $^1\text{H}$  los ligandos **L1-L6**, el fragmento terfenilo da lugar a un conjunto de señales que podrían racionalizarse por una aparente simetría  $\text{C}_{2v}$  con el eje  $\text{C}_2$  pasando a través del enlace P-C. De este modo, se observaría una única señal para los grupos metilos de los fragmentos de xililo y dos conjuntos de señales para los protones aromáticos (uno para los anillos laterales y uno para el central). Por otro lado, si comparamos los ligandos **L2** y **L4**, se observa que mientras que en el primero los protones en meta del grupo  $\text{R}^{\text{NO}_2}$  originan un solo doblete como en el 4-nitrofenol libre, la introducción de dos grupos metilo en las posiciones *orto* impide la rotación de los restos fenoxi en la escala de tiempo de RMN, lo que da como resultado dos señales claramente diferenciadas para los protones bencílicos del grupo  $\text{R}^{\text{NO}_2, \text{Me}}$ . En la **Figura 13** se muestran vistas esquemáticas de las estructuras moleculares de los dos ligandos, **L2** y **L4**, con sus rotaciones correspondientes, que explican la aparente simetría en disolución.



**Figura 13.** Vistas esquemáticas de las estructuras 3D de **L2** y **L4**. Las flechas curvas indican rotaciones rápidas que explican la aparente simetría observada en los experimentos de RMN.



Se ha llevado a cabo también la síntesis de dos ligandos fosforados derivados de la benzamida, de tipo P,O, con fórmulas  $\text{PhC(=O)NHPh}_2$ , **L7** y  $\text{PhC(=O)NH}^i\text{Pr}_2$ , **L8** (**Esquema 9**). Como se comentó en la *Introducción*, los ligandos bifuncionales P,O combinan en la misma molécula un átomo con carácter típicamente blando y otro con carácter duro, según la bien conocida clasificación de Pearson,<sup>140</sup> lo que les confiere un carácter potencialmente hemilábil.

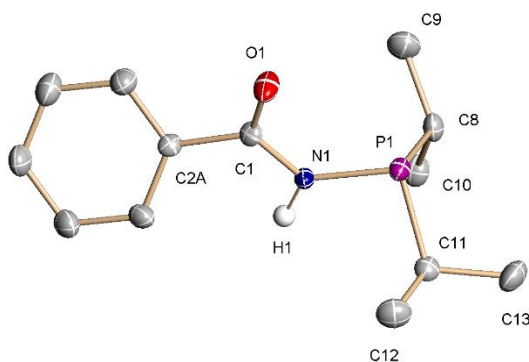


**Esquema 9.** Síntesis de los ligandos fosforados derivados de la benzamida **L7** y **L8**.

En el primer paso de su síntesis se prepara el derivado sililado de la benzamida,  $\text{PhC(=O)NHSiMe}_3$ ,<sup>141</sup> al que se añade posteriormente la correspondiente diclorofosfina,  $\text{PR}_2\text{Cl}$ , llegando así al producto deseado. Ambas sustancias se caracterizaron mediante RMN, mostrando en sus espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  una sola señal correspondiente al núcleo de fósforo a 24 ppm, para **L7**, y 48 ppm, para **L8**. Además, la evaporación lenta de una disolución de **L8** en Tolueno ha permitido la obtención de cristales adecuados para la determinación estructural en estado sólido mediante rayos X (**Figura 14**). Los cuatro átomos que constituyen el esqueleto principal de la estructura (P-N-C-O) se encuentran en el mismo plano, siendo el ángulo C-N-P de  $122.4^\circ$ , de acuerdo con la hibridación  $sp^2$  del átomo de nitrógeno.

<sup>140</sup> Bader, A.; Lindner, E. *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, *108*, 27–110.

<sup>141</sup> Blondiaux, E.; Cantat, T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9349–9352.



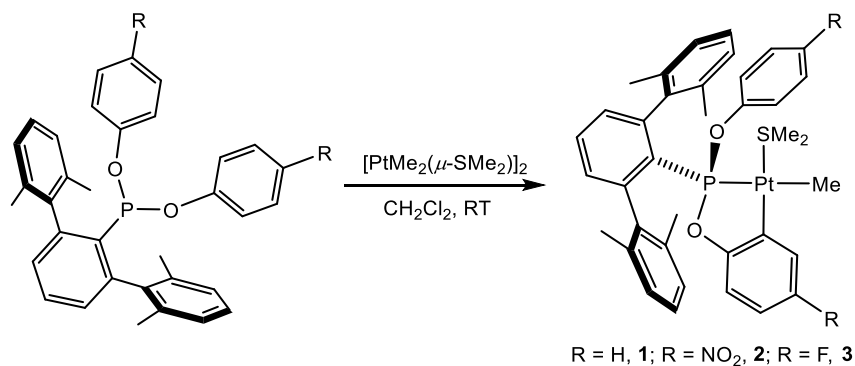
**Figura 14.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **3**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): P1–N1 1.735(4), P1–C8 1.850(5), P1–C11 1.830(5), O1–C1 1.231(6), N(1)–C(1)–C(2A) 117.1(5), C(1)–N(1)–P(1) 122.4(3).

Hay que destacar que en primera instancia se quiso preparar una variedad más amplia de este tipo de ligandos, aumentando el volumen de los sustituyentes e incluso incluir un grupo terfenilo. No obstante, los problemas de estabilidad durante la síntesis y la caracterización de los mismos, esto no se pudo llevar a término.

## 2.2. Complejos de Pt<sup>II</sup> con los ligandos L1-L6

### 2.2.1. Síntesis y caracterización de complejos ciclometalados de Pt<sup>II</sup>

Los ligandos **L1**, **L2** y **L3** reaccionan de manera selectiva, en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y a temperatura ambiente, con el precursor metálico [PtMe<sub>2</sub>(μ-SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>142</sup> en proporción 2:1 para dar lugar a los complejos ciclometalados **1**, **2** y **3**, respectivamente, con altos rendimientos (**Esquema 10**). La reacción transcurre mediante la rotura de los puentes SMe<sub>2</sub> presentes en el dímero metálico y la activación de un enlace C–H en la posición *orto* de los grupos fenóxido del ligando, liberándose una molécula de metano.



**Esquema 10.** Síntesis de los complejos **1**, **2** y **3**.

Aunque es conocido que la existencia de enlaces Pt-metilo favorecen considerablemente que se produzcan reacciones de ciclometalación,<sup>143</sup> este resultado fue algo inesperado, dadas las suaves condiciones de reacción empleadas. Los complejos **1**, **2** y **3** fueron caracterizados por análisis elemental, por espectroscopía de RMN y mediante difracción de rayos X.

<sup>142</sup> Hill, G. S.; Irwin, M. J.; Levy, C. J.; Rendina, L. M.; Puddephatt, R. J.; Andersen, R. A.; Mclean, L. *Inorg. Synth.*, **2007**, 32, 149–153.

<sup>143</sup> a) Van der Boom, M. E.; Liou, S.-Y.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Organometallics.*, **1996**, 15, 2562–2568; b) Roselló-Merino, M.; Rivada-Wheelaghan, O.; Ortuño, M.; Vidossich, P.; Díez, J.; Lledós, A.; Conejero, S. *Organometallics.*, **2014**, 33, 14, 3746–3756; c) Sano, M.; Nakamura, Y. *Dalton Trans.*, **1991**, 3, 417–424

Dado que los complejos **1**, **2** y **3** presentan características muy similares, se tomarán como ejemplo para la discusión de los resultados los datos espectroscópicos del complejo **2**. La **Tabla 1** recoge los valores de las constantes de acoplamiento  $^1J_{\text{PPt}}$  para los complejos **1-3** y de las bandas de absorción en IR asociadas a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}\equiv\text{O}$  de sus derivados carbonílicos, que se describirán a continuación.

Complejo	$^1J_{\text{PPt}}$ (Hz)	Complejo	$^1J_{\text{PPt}}$ (Hz)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>1</b>	2664	<b>1•CO</b>	2299	2060
<b>2</b>	2550	<b>2•CO</b>	2193	2077
<b>3</b>	2618	<b>3•CO</b>	2265	2062

**Tabla 1.** Algunos datos de caracterización de los complejos **1-3** y sus derivados carbonílicos.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **2** el grupo metilo unido al platino da lugar a un doblete con satélites por el acoplamiento con el núcleo de  $^{31}\text{P}$  y el de  $^{195}\text{Pt}$ , centrado en 0.4 ppm (**Figura 15**), con  $^3J_{\text{PH}} = 8.6$  Hz y  $^2J_{\text{PH}} = 65.0$  Hz. La señal de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  correspondiente aparece también en forma de doblete con satélites a 1.1 ppm con constantes de acoplamiento  $^2J_{\text{CP}} = 145$  Hz y  $^1J_{\text{CPt}} = 792$  Hz. Los doce protones bencílicos del grupo terfenilo resuenan a 2.2 y 2.0 ppm. Por el contrario, los grupos  $\text{CH}_3$  del dimetilsulfuro coordinado son equivalentes y muestran una constante de acoplamiento Pt–H a tres enlaces de 31.1 Hz. Otra de las señales características que confirman la formación de un complejo metalado es el doblete con satélites que aparece a  $\delta$  8.2 ppm, que corresponde al protón en posición *meta* del grupo 4-nitrofenoxido metalado ( $^4J_{\text{PH}} = 2.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 78.6$  Hz). Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **1**, **2** y **3** consisten en un único singlete con satélites de platino entre 160 y 170 ppm y con constantes de acoplamiento  $^1J_{\text{PPt}}$  en el rango 2500-2700 Hz.

La **Figura 16** muestra un diagrama ORTEP de la estructura molecular en el estado sólido del complejo **3**, que se logró cristalizar mediante difusión de pentano en una disolución del compuesto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $-20^\circ\text{C}$ . El átomo de platino se encuentra en un entorno plano cuadrado distorsionado con el ligando fosfonito adoptando la conformación B, según la descripción del apartado 1.1 (el ángulo diedro C–C–P–Pt mide aproximadamente  $50^\circ$ ). Las dos distancias Pt–C son de, aproximadamente 2.10 Å (metilo) y 2.03 Å (arilo), mientras el ángulo

P–Pt–Me es de  $172.73(6)^\circ$ , de acuerdo con la posición del metilo *trans* al átomo de fósforo.

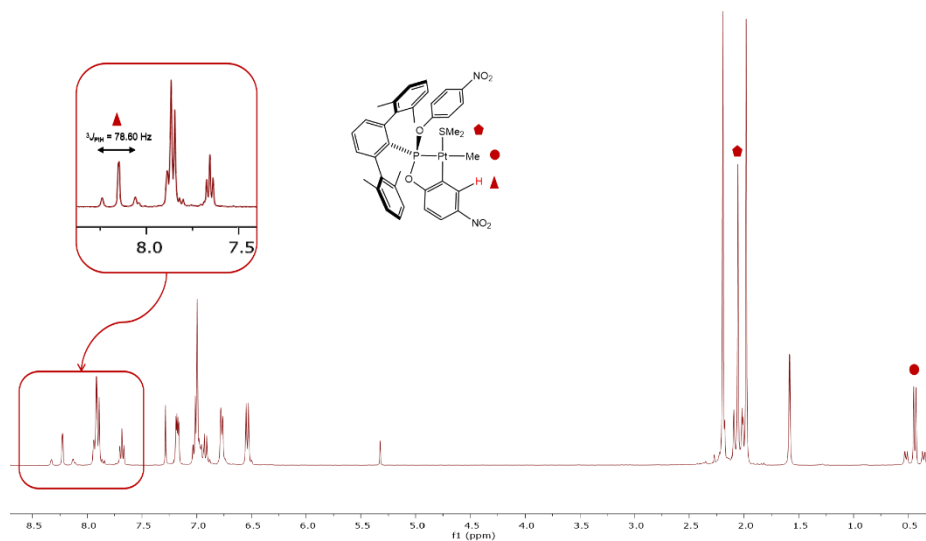


Figura 15. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **2** (400MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

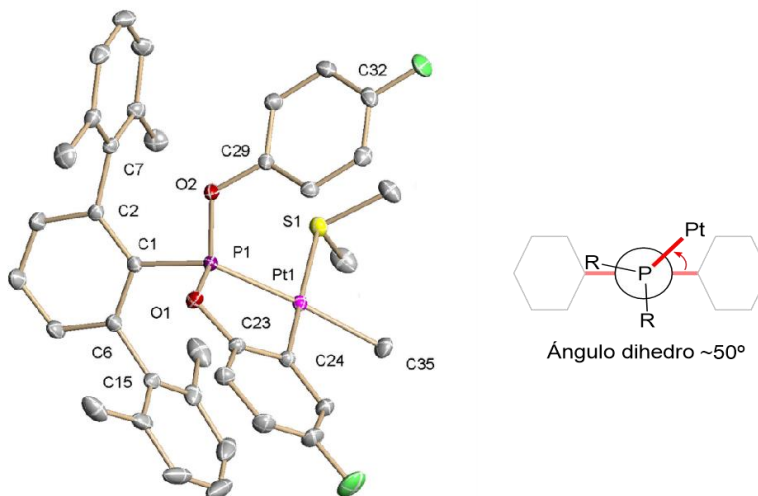
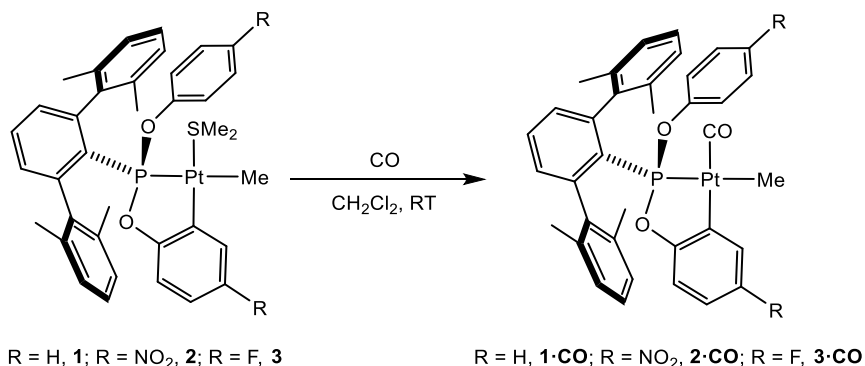


Figura 16. Diagrama ORTEP de la estructura en el estado sólido de **3**. Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ): Pt1–P1 2.236(4), Pt1–C35 2.098(2), Pt1–C24 2.029(2), Pt1–S1 2.362(5), C35–Pt1–S1 91.42(6), C24–Pt1–S1 171.34(5) S1–Pt1–P1 95.6(2), C35–Pt1–P1 172.73(6), C24–Pt1–P(1) 81.89(5), C24–Pt1–C35 90.88(8).

La reacción de los complejos **1**, **2** y **3** con CO en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 25 °C, dio lugar a la esperada formación de las especies **1·CO**, **2·CO** y **3·CO** por desplazamiento del ligando lábil SMe<sub>2</sub> (Esquema 11).



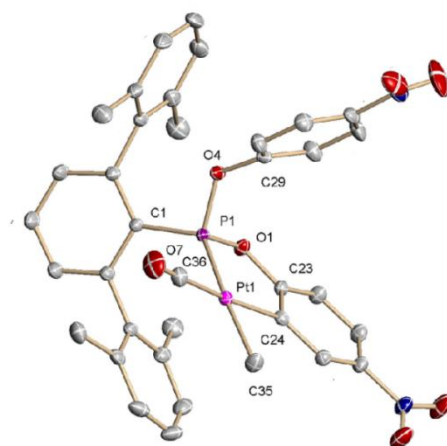
**Esquema 11.** Síntesis de los complejos **1·CO**, **2·CO** y **3·CO**.

En los espectros de IR de **1·CO**, **2·CO** y **3·CO** se observan unas fuertes banda de absorción a 2060, 2077 y 2062 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, debido a la vibración de tensión del enlace CO del ligando carbonilo. Los valores del número de onda obtenidos están en la región esperada para los complejos carbonílicos de Pt<sup>II</sup><sup>124b,144</sup> y, al compararlos con el del CO libre (2143 cm<sup>-1</sup>), se puede comprobar una disminución del valor debido a la retrodonación π en el enlace metal-ligando y a la consecuente debilitación del enlace C-O. La tendencia observada en dichos valores refleja el diferente poder electrón-atractor de los sustituyentes en la posición *para* del grupo fenóxido (H, F, NO<sub>2</sub>), especialmente en la comparación entre los complejos **1·CO** y **3·CO** y el complejo **2·CO**. La poca diferencia entre los valores de los dos primeros puede entenderse como una consecuencia de que el efecto inductivo del flúor no es suficientemente fuerte al estar en la posición *para*, por lo que las propiedades electrónicas de ambos ligandos son similares. Esto concuerda con otros datos como el desplazamiento químico de los protones en la posición cuatro del benceno y el fluorobenceno libres (δ7.34 vs 7.13), cuyos valores no difieren significativamente. En cambio, el considerable efecto mesomérico del grupo nitro en **2** afecta de manera apreciable a las

<sup>144</sup> a) Reinartz, S.; White, P. S.; Brookhart, M.; Templeton, J. L. *Organometallics.*, **2000**, *19*, 3854–3866. b) Martínez-Salvador, S.; Forniés, J.; Martín, A.; Menjón, B. *Eur. J. Chem.*, **2011**, *17*, 8085–8097.

propiedades del ligando y de complejo, con diferencias en la frecuencia de vibración del enlace CO de aproximadamente  $15\text{ cm}^{-1}$  respecto a **1** y **3**. Comparado con los complejos de partida **1**, **2**, y **3** (165, 169 y 165 ppm), las resonancias observadas en los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **1**·CO, **2**·CO y **3**·CO se ven poco desplazadas ( $\delta$  171, 174 y 170 ppm), sin embargo, las constantes  $^1J_{\text{PPt}}$  sí se ven reducidas considerablemente debido a la retrodonación Pt→CO, que debilita el enlace Pt–P, dando lugar a valores de 2299, 2193 y 2265 Hz para **1**·CO, **2**·CO y **3**·CO, respectivamente.

Mediante difusión lenta de pentano en frío en disoluciones del complejo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se pudieron obtener cristales del complejo **2**·CO adecuados para su caracterización mediante difracción de rayos X (**Figura 17**). Comparado con la estructura mostrada en la **Figura 16**, el entorno plano cuadrado se mantiene, con un ángulo diédrico C–C–P–Pt de  $40^\circ$  aproximadamente. El ángulo de enlace más pequeño en el centro metálico,  $80.86(6)^\circ$ , corresponde al anillo ciclometalado de cinco miembros, mientras que el mayor, de  $100^\circ$  aproximadamente, es el formado por el CO y el átomo de P.

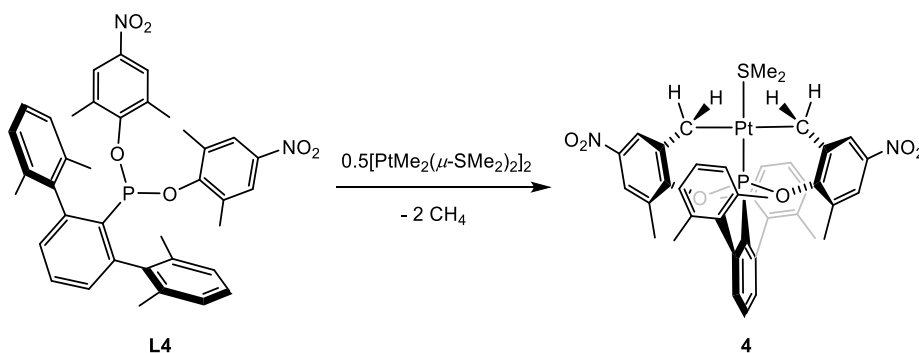


**Figura 17.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **2**·CO. Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ): Pt1–P1 2.264(8), Pt1–C36 1.901(2), Pt1–C24 2.054(2), Pt1–C35 2.126(3), C36–O7 1.126(3), P1–Pt1–C24  $80.86(6)$ , P1–Pt1–C35  $171.50(7)$ , C36–Pt1–C24  $174.67(9)$ , C24–Pt1–C35  $90.78(8)$ .

La tendencia de las tres distancias de enlace Pt–C concuerda con la esperada teniendo en cuenta de la hibridación del átomo de C involucrado en el enlace, es decir,  $\text{Pt-C}_{sp} < \text{Pt-C}_{sp^2} < \text{Pt-C}_{sp^3}$ . El enlace Pt1–C24, *trans* a la molécula de CO, presenta una distancia de  $2.05\text{ \AA}$ ,

más largo que el observado en la estructura del complejo **3**, de acuerdo a la mayor influencia *trans* del CO respecto al dimetilsulfuro.<sup>145</sup>

Dada la facilidad de ortometalación observada con los ligandos **L1-L3**, se quiso utilizar un ligando fosfonito con un grupo aromático con las posiciones *orto* ocupadas, comprobando así si se evitaba la ciclometalación. Por ello, se llevó a cabo la reacción del ligando **L4** con el precursor  $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)]_2$  a temperatura ambiente. Sin embargo, no se produjo reacción alguna, probablemente como consecuencia del alto impedimento estérico del fosfonito **L4**. No obstante, al cambiar las condiciones de reacción (THF, 60°C) (**Esquema 12**), se observó la formación de una nueva especie tras 48 horas. El nuevo complejo se aisló como un sólido estable al aire y se identificó como el complejo  $\text{Pt}^{\text{II}}$  bis-ciclometalado, **4**, que es el resultado de la activación C–H de dos grupos metilo de los anillos  $\text{Ph}^{\text{NO}_2, \text{Me}}$ , eliminándose metano y formándose dos nuevos enlaces  $\text{Pt}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  en disposición *trans*.

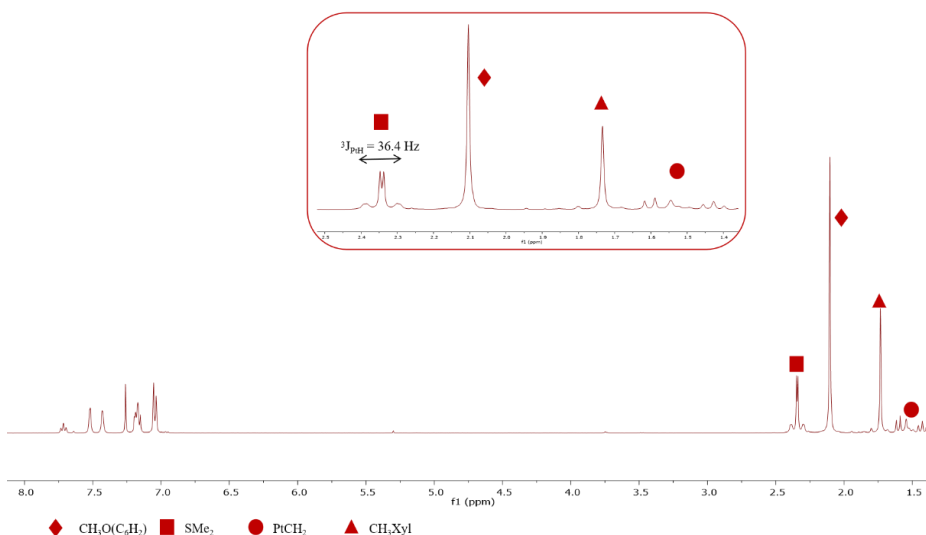


**Esquema 12.** Síntesis del complejo **4**.

Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  para el complejo **4** muestran un doblete con satélites a 2.34 ppm correspondiente a los protones del dimetilsulfuro coordinado ( $^3J_{\text{PH}} = 4.0 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{PtH}} = 36.4 \text{ Hz}$ ). La zona alifática muestra dos singletes a 2.10 y 1.73 que integran por 12H y 6H respectivamente, correspondientes a los metilos de los grupos xililo y a los metilos de los fenóxidos, respectivamente. Además, los cuatro protones diastereotópicos de metileno están acoplados con el núcleo  $^{31}\text{P}$ , constituyendo así sistemas de espín AMX de primer orden, lo que da lugar a un doblete ( $^2J_{\text{HH}} = 11.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HP}} \approx 0 \text{ Hz}$ ) y un triplete ( $^2J_{\text{HH}} \approx ^3J_{\text{HP}} = 11.5 \text{ Hz}$ ), ambos con satélites de  $^{195}\text{Pt}$  (**Figura 18**). El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra un singlete a 165.6 con satélites con una  $^1J_{\text{PPt}} = 6185$



Hz. Este valor de la constante de acoplamiento es bastante alto comparado con los valores que se esperan para complejos planos cuadrados de  $\text{Pt}^{\text{II}146}$  y con los valores observados para los complejos **1-3**.



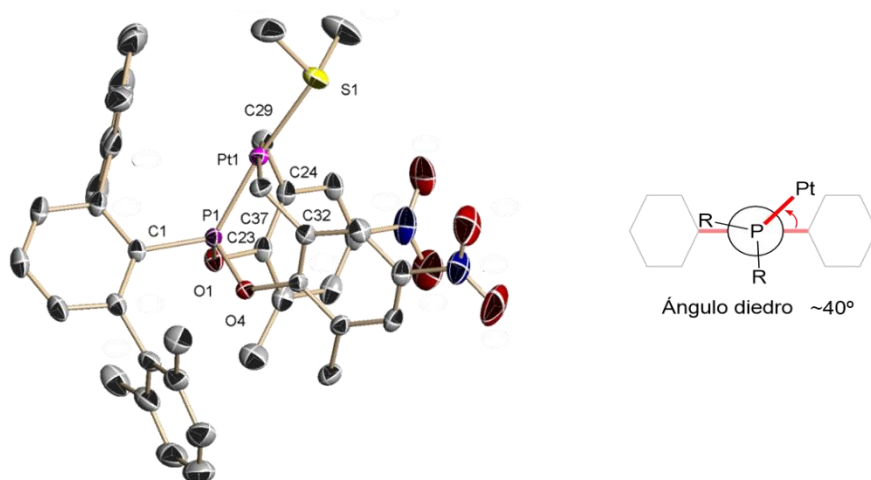
**Figura 18.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo **4** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

La hipótesis acerca de la estructura del complejo **4**, planteada a partir de los mencionados datos espectroscópicos fue confirmada gracias a la caracterización por difracción de rayos X de monocristal, que permitió determinar su estructura en el estado sólido (**Figura 19**). En ella se observa que el centro metálico presenta un entorno de coordinación plano cuadrado distorsionado, situándose el centro metálico 0.13 Å por encima del plano definido por los cuatro átomos unidos a él. La conformación adoptada por el ligando fosfonito es de nuevo del tipo B, con un ángulo diedro C–C–P–Pt de aproximadamente 40°, tal y como se representa en la **Figura 20**. La formación de dos enlaces Pt–CH<sub>2</sub> en disposición *trans*, genera dos anillos ciclometalados de seis miembros

<sup>145</sup> Cross, R. J.; Dalglish, I. G.; Smith, G. J.; *Dalton Trans.*, **1972**, 8, 992.

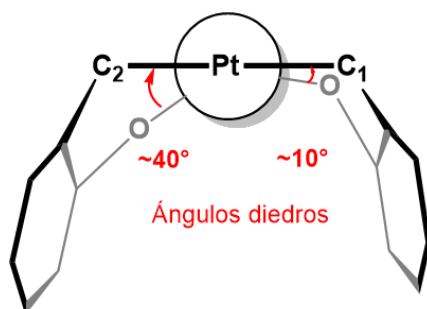
<sup>146</sup> Pidcock, A.; Richards, R. E.; Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.*, **1966**, 0, 1707–1710.

que adoptan una conformación parecida a la de “bote” del ciclohexano. Por su parte, el grupo terfenilo se dispone de manera que uno de los anillos laterales de xililo se acerca en posición apical al Pt, siendo la distancia entre el metal y los carbonos *ipso* y *orto* de dicho grupo de *ca.* 3.4 Å. La distancia P–Pt es de 2.15 Å, algo más corta de la que presentan los complejos metalados **1**, **2** y **3**, lo que está de acuerdo con la mayor constante de acoplamiento  $^1J_{Pt}$  de **4** comparada con las de **1-3**. La distancia Pt–S es de 2.34 Å, en posición *trans* al átomo de fósforo con un ángulo S1–Pt1–P1 de 169.74°.



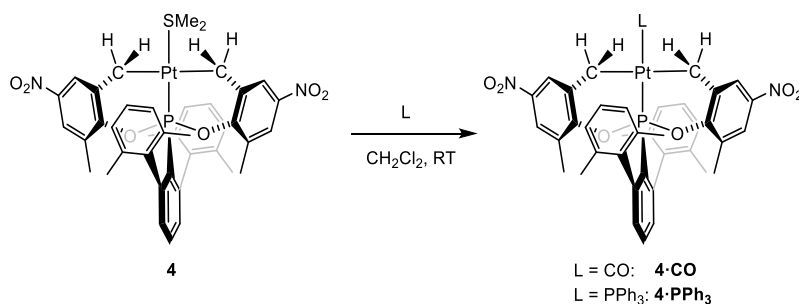
**Figura 19.** Diagrama ORTEP para la estructura en el estado sólido de **4** (izquierda). Esquema de la conformación adoptada por el ligando **L4** (derecha). Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Pt1–P1 2.152(8), Pt1–C37 2.154(3), Pt1–C29 2.120(3), Pt1–S1 2.339(1), C29–Pt1–P1 89.23(8), C29–Pt1–C37 169.88(1), C24–C29–Pt1 112.22(2), S1–Pt1–P1 169.74(3), S1–Pt1–C29 99.09(9).

Las dos distancias de enlace Pt–C son significativamente diferentes (aprox. 0.03 Å), probablemente como consecuencia de las diferentes conformaciones de los dos anillos de seis miembros a los que pertenecen. Tales conformaciones están, a su vez, influenciadas por el ángulo diedro que se muestra en la **Figura 20**, que obliga a uno de los dos enlaces P–O a una conformación *quasi*-eclipsada con el Pt–C2.



**Figura 20.** Esquema de las conformaciones de los dos anillos con los valores de los ángulos diedros O–P–Pt–C.

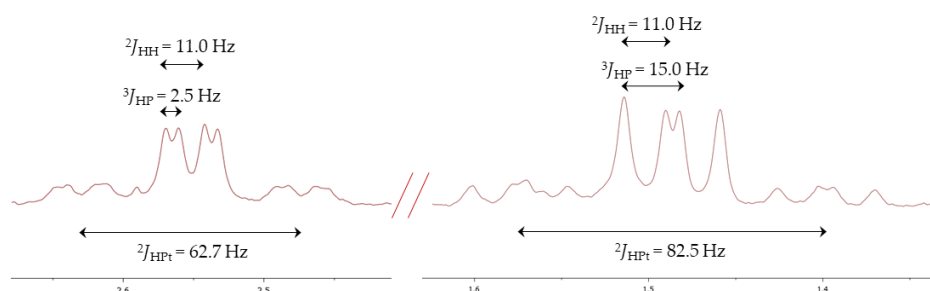
La labilidad del grupo  $\text{SMe}_2$  fue aprovechada para llevar a cabo su sustitución por  $\text{CO}$  y  $\text{PPh}_3$ , generando, así, los correspondientes aductos  $\mathbf{4}\cdot\text{CO}$  y  $\mathbf{4}\cdot\text{PPh}_3$ , respectivamente, en los que las bases de Lewis ocupan la posición *trans* al átomo de fósforo (**Esquema 13**).



**Esquema 13.** Síntesis de los aductos  $\mathbf{4}\cdot\text{CO}$  y  $\mathbf{4}\cdot\text{PPh}_3$ .

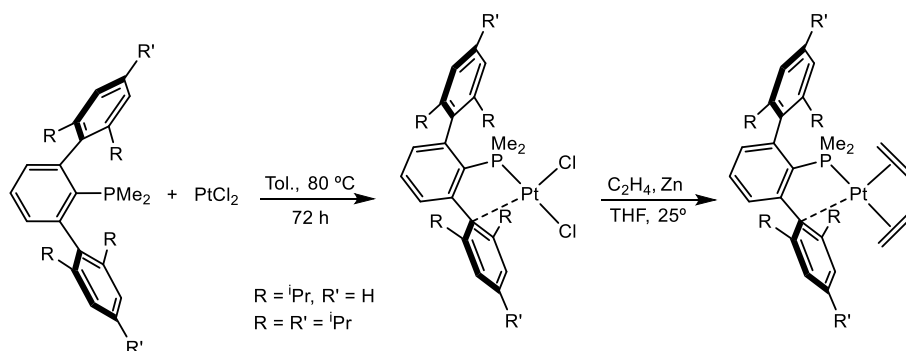
Ambos aductos fueron caracterizados por espectroscopía de RMN y  $\mathbf{4}\cdot\text{CO}$ , además, mediante IR. El complejo  $\mathbf{4}\cdot\text{CO}$  muestra en el espectro de  $^{31}\text{P}$  un singlete situado a 181.2 ppm con satélites, cuya constante  $^{31}\text{P}$ - $^{195}\text{Pt}$  es considerablemente menor que el complejo de partida ( $^1J_{\text{PPt}} = 5023 \text{ Hz}$ ). El valor inesperadamente alto de  $2140 \text{ cm}^{-1}$  encontrado para la vibración de estiramiento  $\text{C}\equiv\text{O}$  en el espectro de IR de  $\mathbf{4}\cdot\text{CO}$  coincide sustancialmente con el del  $\text{CO}$  libre ( $2143 \text{ cm}^{-1}$ ), lo que sugiere una contribución casi insignificante de la retrodonación  $\pi$  a el enlace  $\text{Pt}\text{--}\text{CO}$ . Este valor, además, supera en  $70 \text{ cm}^{-1}$  al encontrado en el complejo  $\mathbf{2}\cdot\text{CO}$ . Esta fuerte diferencia observada para dos carbonilos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  aparentemente similares se puede atribuir razonablemente a las

diferentes propiedades electrónicas del ligando *trans* al CO en cada complejo: un ligando arilo  $\sigma$  dador en **2**·CO y un ligando fosfonito poco donador, con sustituyentes nitro, en el caso de **4**·CO. Por otra parte, el complejo **4**·PPh<sub>3</sub> presenta dos átomos de fósforo inequivalentes en disposición *trans*, con una constante de acoplamiento a dos enlaces <sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P de 528 Hz en su espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, que producen un doblete a 180.8 (fosfonito) y otro a 24.8 (fosfina) ppm con <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> de 4876 y 3101 Hz, respectivamente. En **4**·PPh<sub>3</sub> los protones de los grupos metileno dan lugar a dos conjuntos de señales muy próximas a  $\delta$  1.63 y 1.48 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 62.0 Hz), similares a las del complejo **4** ( $\delta$  1.43 y 1.59, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 77.8 Hz). El complejo **4**·CO, en cambio, muestra los grupos CH<sub>2</sub> en forma de un típico sistema de espín AMX (dos sistemas equivalentes) con las dos resonancias centradas a 1.48 (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 15.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 82.5 Hz) y 2.55 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 2.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 62.7 Hz) (Figura 21).



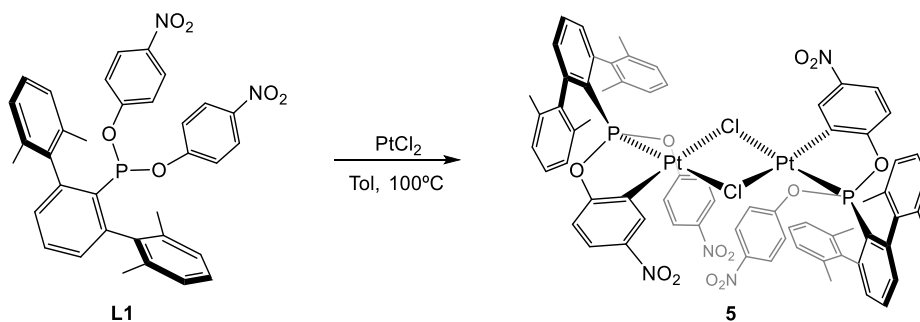
**Figura 21.** Señales de RMN de <sup>1</sup>H del sistema de espín AMX debido a los cuatro protones Pt-CH<sub>2</sub> en **4**·CO (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) con los correspondientes acoplamientos <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H (A-M), <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P (A-X y M-X) y <sup>1</sup>H-<sup>195</sup>Pt.

Tal y como se ha comentado anteriormente, las fosfinas con un grupo terfenilo han mostrado buenos resultados en la estabilización de especies de Pt<sup>0</sup>.<sup>88,54</sup> Una de las estrategias de síntesis empleadas para llegar a estos compuestos es la reducción de complejos haluro-fosfina (típicamente, cloruros) de Pt<sup>II</sup> en presencia de ligandos adecuados, como los alquenos y los alquinos (**Esquema 14**).<sup>88</sup>



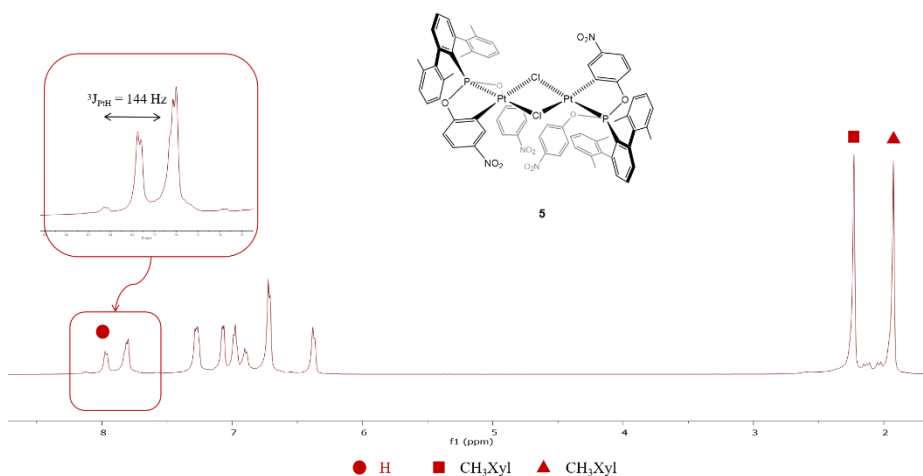
**Esquema 14.** Síntesis de complejos clorados tricoordinados de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  estabilizados por fosfinas de terfenilo.<sup>88</sup>

Se quiso, entonces, realizar la síntesis de cloruro-complejos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  con ligandos fosfonito, con el objetivo de someterlos posteriormente a reacciones de reducción para generar complejos de  $\text{Pt}^0$ . Así, se llevó a cabo la reacción mostrada en el **Esquema 15** del ligando **L2** con el precursor de platino comercial  $\text{PtCl}_2$  en tolueno a una temperatura de 100 °C. La elevada temperatura de la reacción se hizo necesaria por la poca solubilidad del precursor metálico,  $\text{PtCl}_2$ , a bajas temperaturas, y la consecuente ausencia de reacción observada. El producto resultante de esta reacción, **5**, fue caracterizado por espectroscopia de RMN, análisis elemental y difracción de rayos X.



**Esquema 15.** Síntesis del complejo **5**.

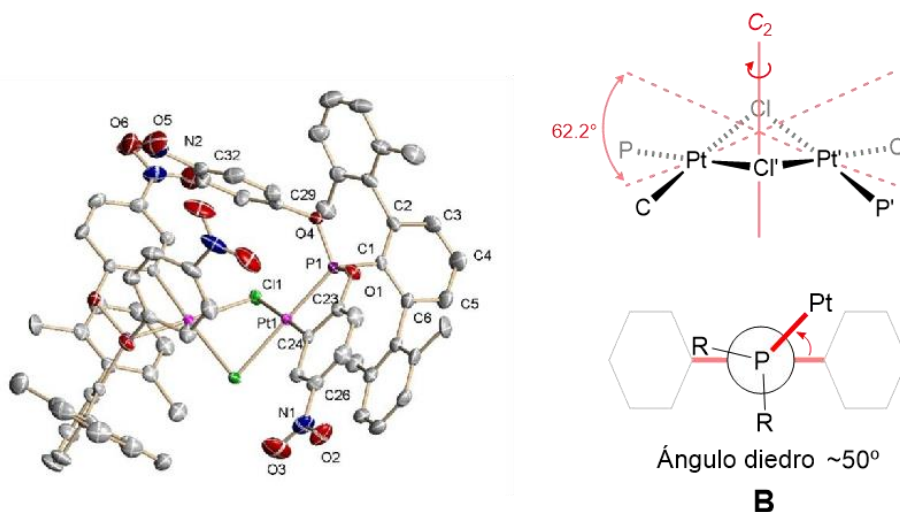
El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **5** muestra un singlete con satélites de platino con una constante  $^1J_{\text{PPt}} = 6222$  Hz, un valor bastante superior al esperado para complejos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  con un átomo de cloro en posición *trans* al fósforo.<sup>147</sup>



**Figura 22.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo **5** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

La presencia de un doblete en la zona aromática a  $\delta$  7.96 ppm con satélites de platino ( $^3J_{\text{PtH}} = 144$  Hz) en el espectro de RMN de protón (**Figura 22**), demuestra que se ha producido nuevamente la activación de un enlace C–H de un carbono *orto* del grupo 4-nitrofenilo. Además, la presencia de dos señales diferenciadas en la zona alifática indica que los grupos metilos del sustituyente terfenilo no son equivalentes. Mediante difracción de rayos X fue posible determinar la estructura en estado sólido de este nuevo complejo: un dímero de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  con puentes cloruro (**Figura 23**). Esta molécula presenta en el estado sólido un eje  $C_2$  definido por los puntos medios de los dos segmentos cuyos extremos son los dos átomos de Pt y los dos átomos de cloro, estando esto de acuerdo con la observación de un solo juego de señales de RMN para los ligandos fosforados en disolución.

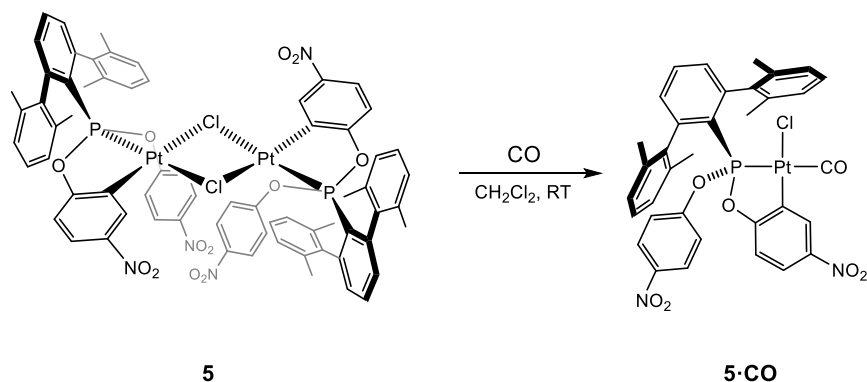
<sup>147</sup> Grim, S. O.; Keiter, R. L.; McFarlane, W. *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 1133–1137.



**Figura 23.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **5**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Pt1–P1 2.146(1), Pt1–C24 1.974(4), Pt–Cl1 2.398(1), Pt–Cl2 2.410(1), Pt1–Pt2 3.174(3), Pt1–Cl1–Pt1 82.60(3), C24–Pt1–Cl1 95.40(1), Cl1–Pt1–P1 99.10(4), Cl1–Pt1–Cl' 82.89(4).

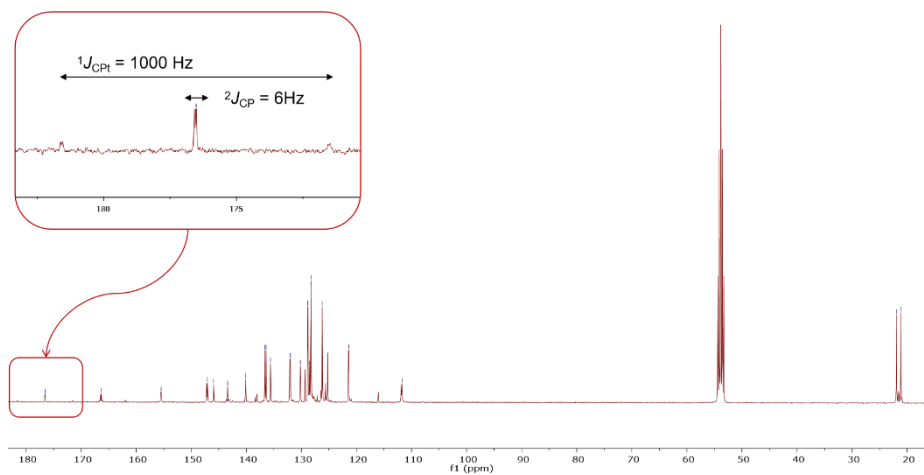
La unidad asimétrica contiene media molécula de **5**, siendo la segunda generada por un eje  $C_2$  que forma un ángulo de aproximadamente  $30^\circ$  con el plano de coordinación alrededor del centro metálico, dando lugar a una especie quiral. Los dos planos de coordinación forman un ángulo de  $60^\circ$ . Los ligandos fosfonito metalados adoptan una conformación B con un ángulo diedro C–C–P–Pt de aproximadamente  $50^\circ$ .

La reacción del complejo **5** con CO en condiciones suaves produjo la rotura de los puentes cloruro y la formación del complejo carbonílico mononuclear esperado, **5**·CO (**Esquema 16**), cuyo espectro IR muestra una banda intensa a  $2110\text{ cm}^{-1}$ .



**Esquema 16.** Síntesis del complejo **5·CO**.

Tal y como se muestra en la **Figura 24**, la señal correspondiente al carbono metalado en posición *orto* aparece en el RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a 176.5 ppm ( $^1J_{\text{CPt}} = 1000$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 6$  Hz).

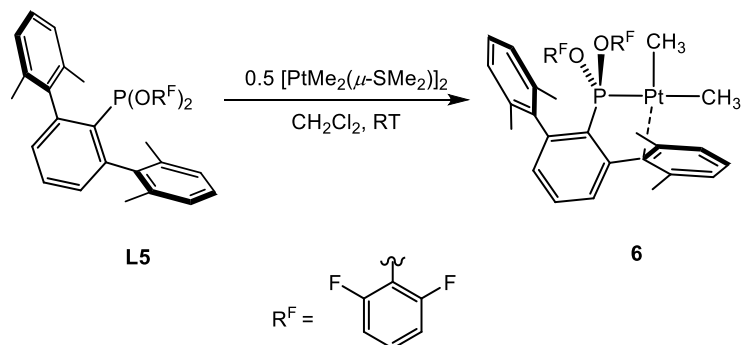


**Figura 24.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **5·CO** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



## 2.2.2. Síntesis y caracterización de complejos neutros de Pt<sup>II</sup> tricoordinados

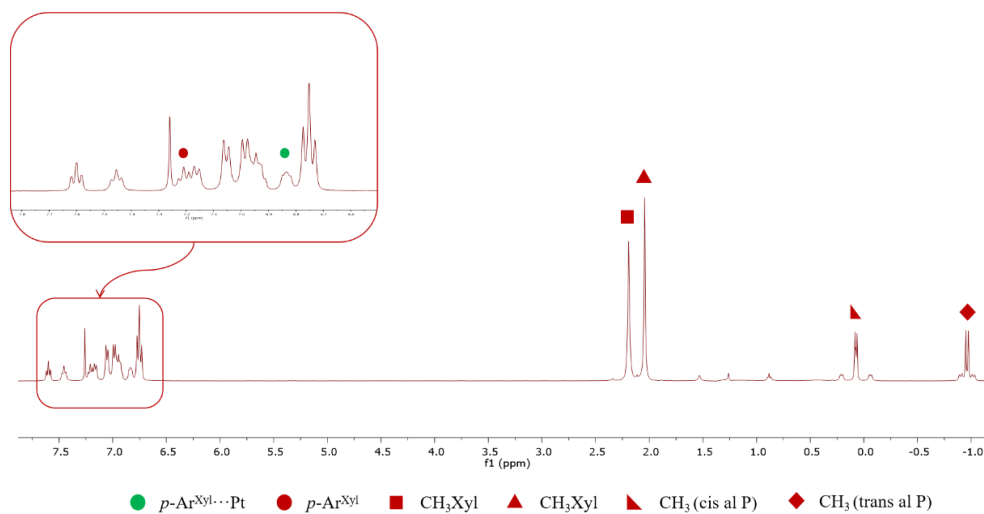
Tras observar la elevada tendencia de los ligandos **L1-L4** a producir estructuras ciclometaladas en presencias de precursores de Pt<sup>II</sup>, generando así complejos saturados y poco adecuados para ser reducidos a complejos de Pt<sup>0</sup>, se llevó a cabo la reacción del ligando **L5**, PAr<sup>Xyl</sup><sub>2</sub>(OR<sup>F</sup>)<sub>2</sub>, con las posiciones *orto* de los grupos arilóxido ocupadas por átomos de flúor, con los precursores PtCl<sub>2</sub> y [PtMe<sub>2</sub>(μ-SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Dada la mayor dificultad de activar un enlace C–F, se esperaba que en esta ocasión no se produjera una reacción de ortometalación. En el primer caso, no se produjo reacción entre el precursor y el ligando, ni siquiera incrementando la temperatura hasta 120 °C, temperatura a la que comenzaba a observarse cierta descomposición del PtCl<sub>2</sub> a platino metálico. Con el segundo precursor, en cambio, se observó la formación de un nuevo producto ya a la temperatura ambiente en diclorometano (**Esquema 17**):



**Esquema 17.** Síntesis del complejo **6**.

La estructura molecular del complejo **6** representada en el **Esquema 17** fue propuesta inicialmente a partir de los datos espectroscópicos de RMN, que presentan similitudes con los de un complejo análogo previamente descrito en la bibliografía, derivado de la fosfina  $\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{Dipp}_2}$ .<sup>101a</sup> Los análisis de rayos X de monocristal corroboraron la hipótesis. Como se puede observar en el espectro de <sup>1</sup>H (**Figura 25**), el número de resonancias correspondientes a los protones aromáticos indica claramente que los grupos xililo del terfenilo no son equivalentes, hecho que también confirma la presencia de dos señales diferentes a δ 2.19 y 2.04 ppm para los protones bencílicos de dichos

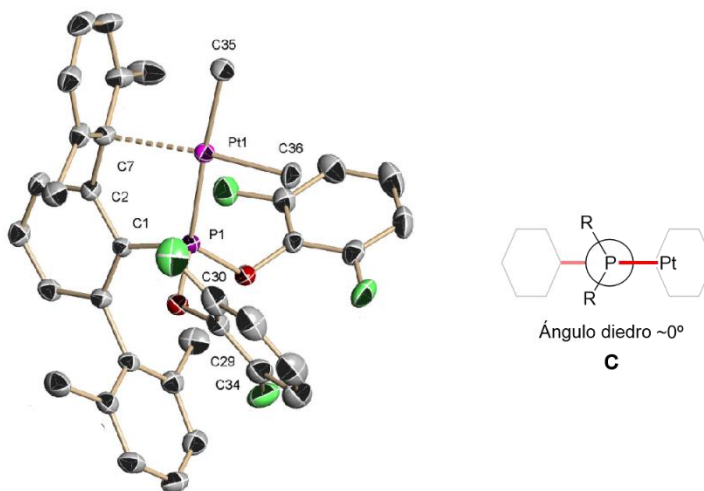
radicales. Esto sugiere que el fosfonito actúa como un ligando bidentado  $\kappa^1\text{-P}$ ,  $\eta\text{-C}_{\text{areno}}$ , quedando la ciclometalación claramente descartada por la presencia de dos dobletes con satélites a 0.06 y  $-0.95$  ppm debidos a los metilos inequivalentes unidos al centro metálico.



**Figura 25.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo **6** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

En el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observa una sola señal a 180.5 ppm, ancha por los acoplamientos del átomo de fósforo con los cuatro átomos de flúor, con satélites debidos al acoplamiento con platino con  $^1J_{\text{PPt}} = 3101$  Hz.

En la estructura del complejo **6** en el estado sólido (**Figura 26**), el centro metálico muestra un entorno en forma de T, derivado de una estructura plana cuadrada en la que la cuarta posición de coordinación está ocupada por la interacción no covalente del platino con el átomo de carbono *ipso* de uno de los grupos xililo a *ca.* 2.45 Å, siendo el modo de coordinación del ligando **L6**  $\kappa^2\text{-P,C}$ .

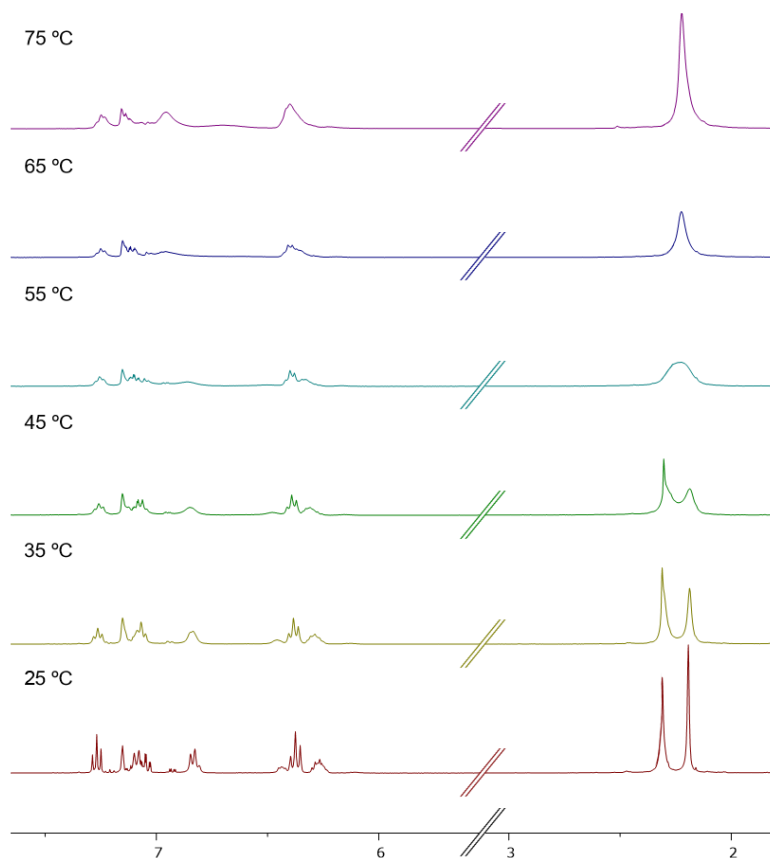


**Figura 26.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **6**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Pt1–P1 2.197(8), Pt1–C7 2.453(3) Pt1–C35 2.087(3), Pt1–C36 2.041(4) C36–Pt1–P1 92.70(1), C35–Pt1–P1 175.32(1), C36–Pt1–C7 170.38(1), C36–Pt1–C35 83.25(16), C35–Pt1–C7 104.59(1).

La distancia de enlace Pt–P de 2.20 Å entra dentro del rango de las distancias Pt–PR<sub>3</sub> recogidas en la base de datos estructural de Cambridge (CSD).<sup>148</sup> Los dos enlaces Pt–Me muestran distancias de 2.04 y 2.08 Å, siendo el valor más corto el correspondiente al C en posición *trans* al C<sub>areno</sub>, reflejando la menor influencia *trans* de la interacción no covalente Pt···C comparado con el enlace Pt–P. Tal y como se observa en la figura, el ligando adopta una conformación tipo C con un ángulo diedro C–C–P–Pt cercano a 0°.

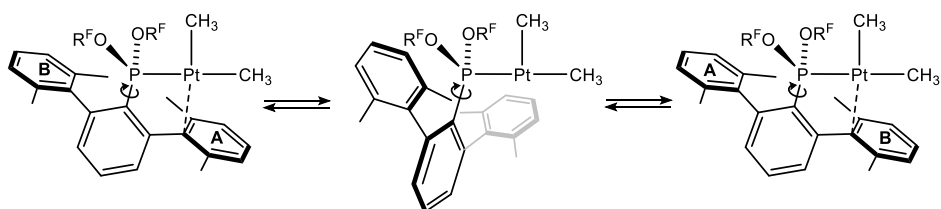
Un estudio por RMN a temperatura variable (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, desde 25°C hasta 75°C), muestra un comportamiento fluxional de la molécula, que intercambia los dos anillos laterales de xililo, alternando su interacción con el átomo de platino. Los resultados de estos experimentos se muestran en la **Figura 27**.

<sup>148</sup> Groom, R.; Bruno, I.J.; Lightfoot, M.P; Ward, S.C. The Cambridge Structural Database, *Acta Cryst.*, **2016**, B72, 171-179. Fecha de acceso: 01/2023.



**Figura 27.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **6** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a varias temperaturas.

Como se puede observar, ya a la temperatura de  $45^\circ\text{C}$  se produce un ensanchamiento significativo de las resonancias de los protones bencílicos que, debido al intercambio entre los dos anillos en la interacción no covalente con el Pt (**Esquema 18**), comienzan a hacerse equivalentes, alcanzando la coalescencia a  $65^\circ\text{C}$  dando una única señal ancha a 2.23 ppm. Un proceso análogo se observa en las señales aromáticas situadas a 7.05 ppm, correspondientes a los protones en posición meta de los anillos laterales del terfenilo.



**Esquema 18.** Proceso fluxional observado en el complejo **6**.

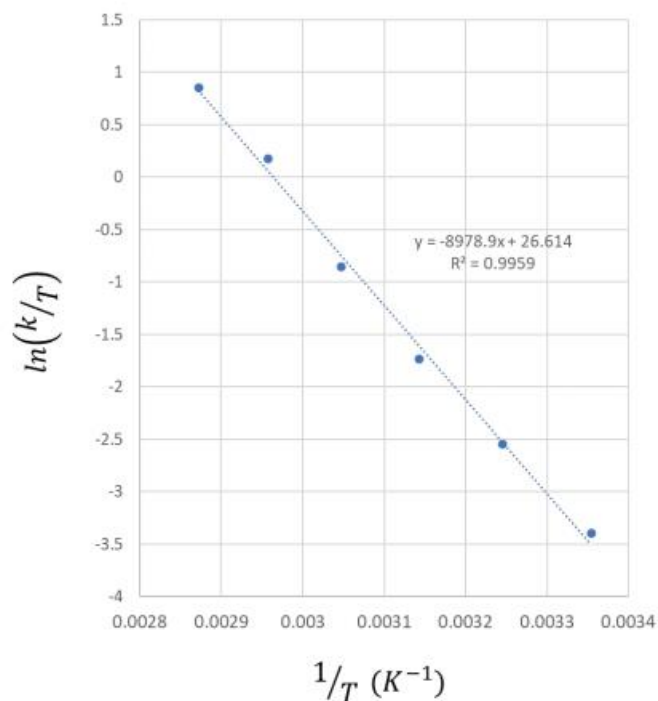
El análisis de la forma de las señales de los metilos (**Figura 27**) de los grupos xililo de **6** permitió estimar una barrera de energía libre para el proceso de intercambio descrito. Para este análisis se simularon las señales a diferentes temperaturas mediante el módulo DNMR del programa TOPSPIN 4.1. Del resultado de cada simulación se obtuvieron las constantes de velocidad para el proceso de intercambio a diferentes temperaturas,  $k_T$ . Posteriormente, se empleó la forma lineal de la ecuación de Eyring para obtener los parámetros de activación,

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

**Ecuación 1.** Forma lineal de la ecuación de Eyring.

donde  $k$  es la constante de velocidad del proceso de intercambio,  $T$  es la temperatura absoluta (en Kelvin),  $R$  es la constante de los gases ideales,  $k_B$  es la constante de Boltzman y  $h$  es la constante de Plank.

La representación de  $\ln(k/T)$  frente a  $1/T$  da una línea recta cuya pendiente es  $-\Delta H^\ddagger/R$  y su ordenada en el origen  $\ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R$ . El diagrama de Eyring correspondiente a nuestro estudio se muestra en la **Figura 28**. Un ajuste por mínimos cuadrados de los datos obtenidos de la simulación arrojó una pendiente para un valor de entalpía de activación  $\Delta H^\ddagger = 18 \pm 1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y una ordenada en el origen de la que se dedujo un valor de entropía de activación próximo a cero,  $\Delta S^\ddagger = 6 \pm 4 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Finalmente, la energía libre de activación del proceso a 300K es  $\Delta G^\ddagger = 16 \pm 2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>149</sup>

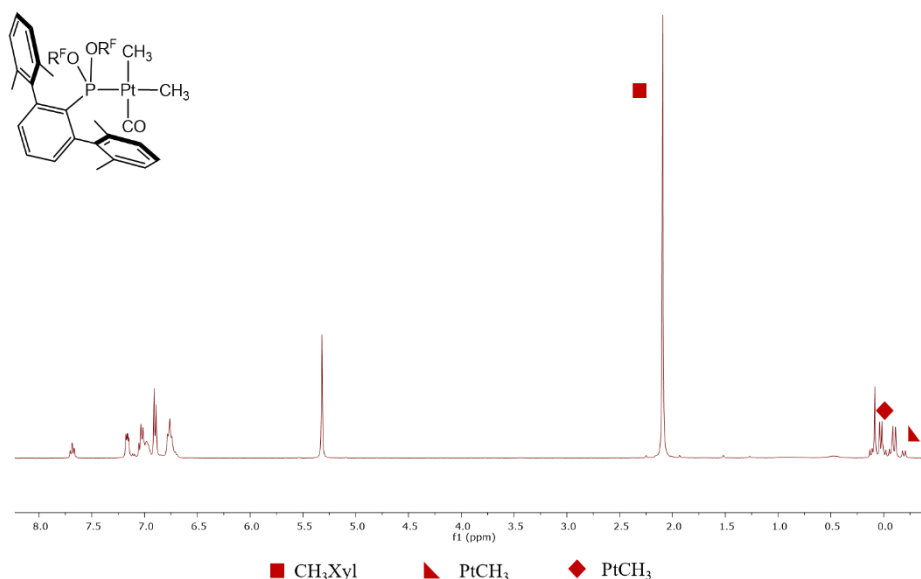


**Figura 28.** Representación de la ecuación de Eyring para los valores del análisis de la forma de la señal para el complejo **6**, obtenidos a partir de medidas a 298.15, 308.15, 318.15, 328.15, 338.15 y 348.15 K.

A raíz de los datos espectroscópicos y estructurales mencionados, se supuso que la interacción  $Pt \cdots C_{\text{areno}}$  podía ser desplazada con facilidad por varias bases de Lewis. De acuerdo con esto, se llevaron a cabo las reacciones del complejo **6** con CO y  $PPh_3$ . En el primer caso se formó de manera selectiva el aducto esperado, **6**·CO, mientras en el segundo se generó el complejo *cis*- $PtMe_2(PPh_3)_2$  liberándose el ligando fosfonito, de acuerdo con la presencia de su señal característica en el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$ . El resultado de este último experimento indica claramente que el ligando **L6**, que es un dador  $\sigma$  bastante pobre, puede ser desplazado fácilmente por otros ligandos fosforados más básicos y con menor impedimento estérico.

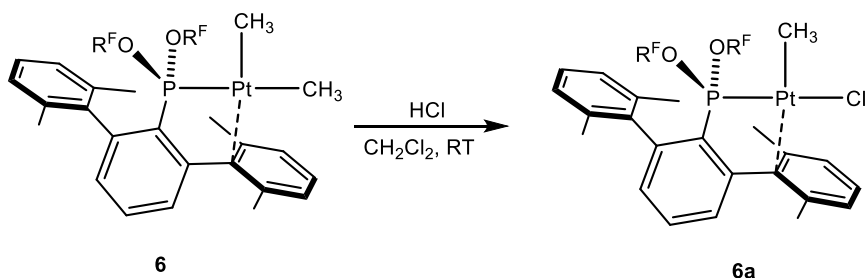
<sup>149</sup> Los errores se calcularon a partir de los valores del intervalo de confianza del 90% o, aproximadamente, dos desviaciones estándar.

Para el complejo **6**·CO, en su espectro de  $^1\text{H}$  (**Figura 29**), se aprecia que las señales correspondientes a los grupos metilo unidos al metal se encuentran mucho más próximas entre sí que en el complejo de partida ( $\delta$  0.02 y -0.11 ppm) con constantes  $^3J_{\text{HP}}$  muy parecidas (9 y 10 Hz, respectivamente). El RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de en diclorometano- $d_2$  consiste en un quintuplete a *ca.* 163 ppm con una constante  $^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}$  más pequeña que el complejo de partida ( $^1J_{\text{PPt}} = 2366$  Hz). La banda de vibración de tensión para el enlace C—O de ligando carbonilo coordinado se observa  $2051\text{ cm}^{-1}$ , un valor parecido a los de los complejos carbonilos **1-3**·CO.



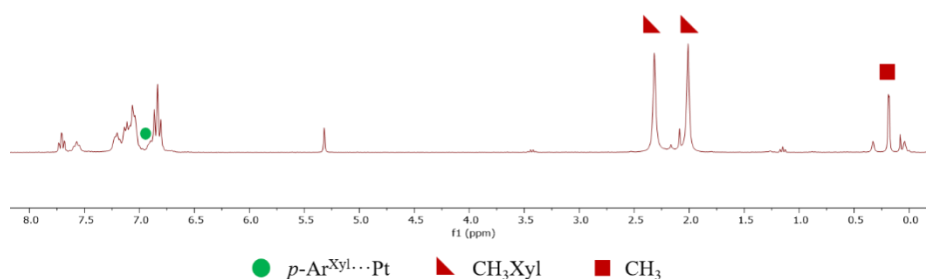
**Figura 29.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo **6**·CO (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

El complejo **6** se hizo reaccionar con una cantidad equimolar de HCl (disolución 0.1 M en éter) para generar el complejo cloruro-metilo **6a** mediante la liberación de una molécula de metano (**Esquema 19**). La reacción se lleva a cabo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente en relación molar 1:1, dando lugar a un único producto que presenta en el RMN de  $^{31}\text{P}$  un quintuplete a 127.6 ppm ( $^4J_{\text{PF}} = 6.3$  Hz,  $^1J_{\text{PPt}} = 6302$  Hz).



**Esquema 19.** Síntesis del complejo **6a**.

La protonación del ligando metilo y la sucesiva coordinación del cloruro ocurren selectivamente en posición *trans* al átomo de fósforo, observándose la señal correspondiente al metilo restante a 0.18 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$ , con constantes de acoplamiento  $^2J_{\text{HPt}} = 85.1 \text{ Hz}$  y  $^3J_{\text{HP}} = 2 \text{ Hz}$  (**Figura 30**).

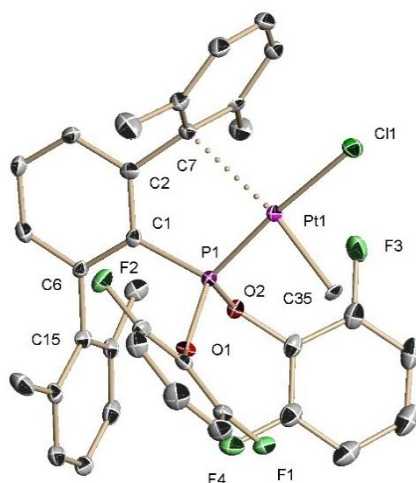


**Figura 30.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo **6a** (300 MHz, 25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

La estructura propuesta en el **Esquema 19** para **6a** se confirmó mediante difracción de rayos X (**Figura 31**) y muestra de nuevo una coordinación bidentada  $\kappa^2\text{-P,C}$  con una distancia Pt...C<sub>areno</sub> de 2.48 Å. La distancia de enlace P–Pt es de 2.146(2) Å, un valor más pequeño que el observado para el complejo **6** (2.20 Å), de acuerdo con la menor influencia *trans* del ligando cloruro respecto al metilo, que se ve también reflejada en la variación de las constantes  $^1J_{\text{PPt}}$  de ambos complejos ( $^1J_{\text{PPt}}$  **6a** >  $^1J_{\text{PPt}}$  **6**).<sup>150</sup>

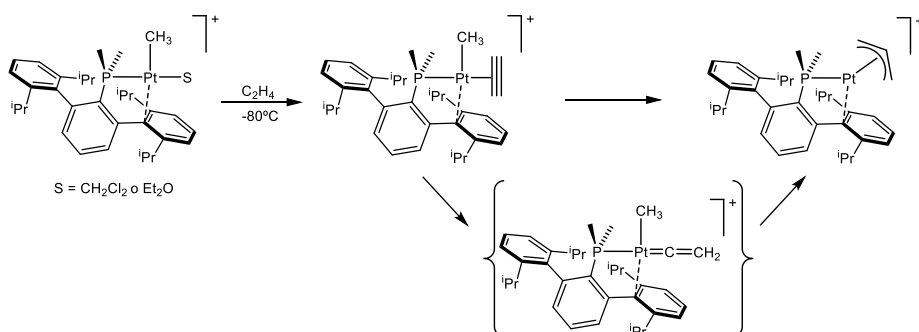
<sup>150</sup> a) Appleton, T. G.; Clark, H. C.; Manzer, L. E. *Coord. Chem. Rev.*, **1973**, *10*, 335–422. b) Manojlovic-Muir, L. J.; Muir, K. W. *Inorg. Chim. Acta.*, **1974**, *10*, 47–49.





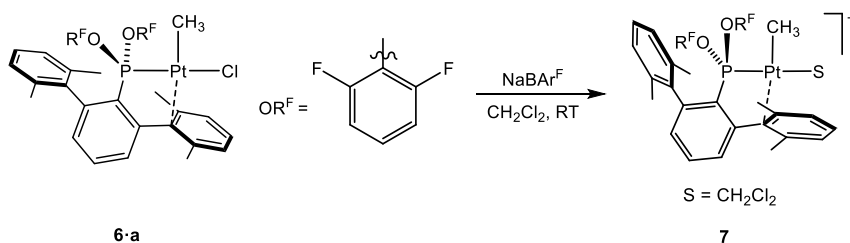
**Figura 31.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **6•a**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Pt1–P1 2.146(2), Pt1–C7 2.483(6), Pt1–C35 2.048(6), Pt1–C11 2.336(2), C35–Pt1–P1 90.8(2), C35–Pt1–C7 170.5(2), P1–Pt1–C11 175.58(6).

La presencia de un átomo de cloro abre la posibilidad de crear otra vacante de coordinación alrededor del centro metálico a través de reacciones de metátesis con sales de aniones poco coordinantes, dando lugar a una especie catiónica potencialmente muy electrofílica y capaz de activar enlaces inertes o protagonizar transformaciones inusuales.<sup>101a</sup> Los derivados metálicos catiónicos coordinativamente insaturados de Pt<sup>II</sup> combinan una alta electrofilia del metal con sitios de coordinación accesibles y la reactividad intrínseca que aporta el enlace metal-carbono.<sup>103b,98d</sup> En el **Esquema 20** se muestra cómo un complejo con estas características previamente publicado, estabilizado por una terfenilfosfina en modo de coordinación  $\kappa^2$ -P,C, es capaz de tautomerizar una molécula de acetileno coordinada, HC≡CH, a vinilideno, :C=CH<sub>2</sub>, para generar finalmente un complejo alilo.<sup>101a</sup>



**Esquema 20.** Tautomerización del acetileno coordinado a un complejo metilo catiónico de Pt<sup>II</sup> estabilizado por una terfenilfosfina y su conversión en un complejo alilo.<sup>101a</sup>

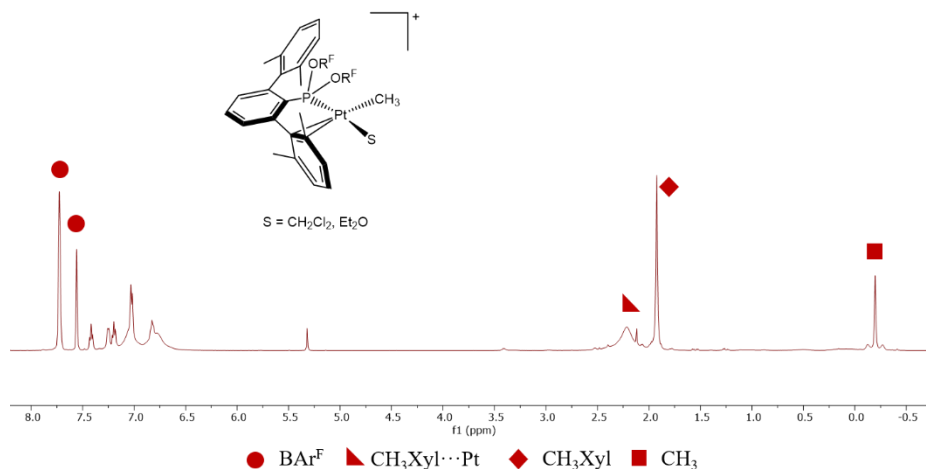
En este caso, la reacción de **6·a** con un equivalente de NaBAr<sup>F</sup> a temperatura ambiente dio lugar a una especie catiónica, **7**, del tipo descrito más arriba (**Esquema 21**).



**Esquema 21.** Síntesis del complejo **7**.

La nueva especie se caracterizó mediante espectroscopía de RMN. Su espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} muestra una única señal a 118.3 ppm con satélites de platino constantes de acoplamiento <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 5 Hz y <sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 6938 Hz. En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **7** (**Figura 32**) se observan cambios significativos respecto al producto de partida: la señal correspondiente al Me aparece a campo más alto, a -0.2 ppm con una <sup>2</sup>J<sub>HPt</sub> = 72.7 Hz, mientras que los CH<sub>3</sub> de los fragmentos xililo dan lugar a dos señales distintas que resuenan a 2.2 y 1.9 ppm, observándose en la primera un ensanchamiento, probablemente como consecuencia del rápido intercambio de moléculas CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en posición *trans* al átomo de P. La débil interacción de éstas con el átomo metálico explicaría el alto

valor de la constante  $^1J_{\text{PPt}}$ , siendo esta, además, mayor que la observada en el complejo análogo con terfenilfosfina ( $^1J_{\text{PPt}} = 4882 \text{ Hz}$ ).



**Figura 32.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **7** (500 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

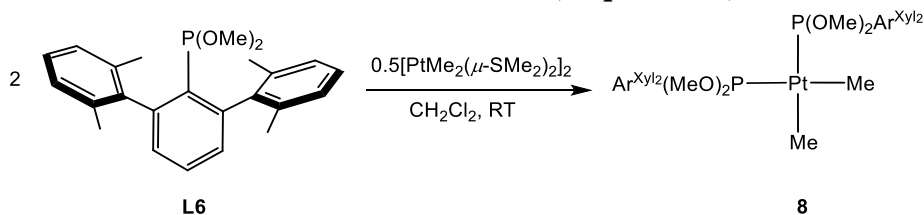
Aunque no fue posible obtener cristales del complejo, la similitud de sus datos espectroscópicos con los de su análogo con fosfina, descrito anteriormente, llevan a proponer la estructura mostrada en el **Esquema 22**.

Con objeto de comparar la reactividad de **7** con el análogo con fosfina, se llevó a cabo su reacción con acetileno (**Esquema 21**). Sin embargo, en este caso no se pudo observar la formación del aducto de acetileno, ni los posibles productos de tautomerización, al menos en cantidades apreciables. En cambio, se observó en las condiciones de reacción la formación de un residuo oscuro como consecuencia de la descomposición de los complejos metálicos en disolución.

### 2.2.3. Síntesis y caracterización de complejos neutros de Pt<sup>II</sup> bis(fosfonito)

Tras el estudio anterior en el que se han utilizado ligandos fosfonitos derivados de fenoles en la reacción con el precursor  $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)]_2$ , se quiso ampliar el estudio utilizando un ligando fosfonito con menor impedimento estérico y con menos posibilidades de dar lugar a reacciones de ciclometalación como es el ligando **L6**. Se supuso que su menor volumen, de acuerdo con los resultados del capítulo I, podría permitir la coordinación de dos ligandos fosfonito al centro metálico para obtener, finalmente, complejos lineales  $\text{PtL}_2$  hasta entonces inaccesibles con los ligandos **L1-L5**.

Así, el fosfonito  $\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$ , **L6**, reaccionó selectivamente en diclorometano a la temperatura ambiente con el precursor  $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)]_2$  en proporción 2:1 (P:Pt) generando el compuesto **8**, *cis*- $[\text{PtMe}_2\{\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}\}_2]$ . Es interesante destacar que la reacción en presencia de un solo equivalente de ligando también dio lugar a **8**, quedando sin reaccionar la mitad del precursor metálico, sin observarse la formación del aducto de monofosfonito (**Esquema 22**).

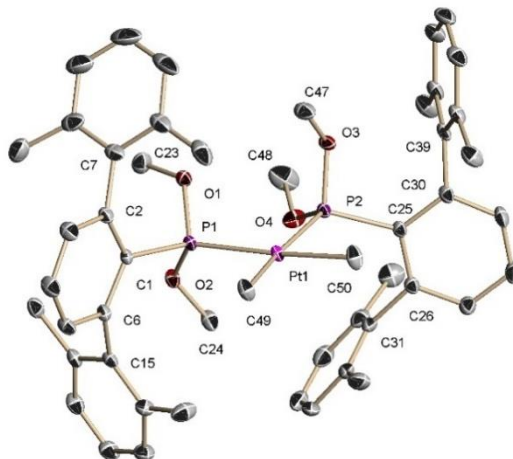


**Esquema 22.** Síntesis del complejo **8**.

El complejo **8** presenta la disposición *cis* que se suele observar en este tipo de complejos<sup>151</sup> a pesar del volumen elevado de los ligandos  $\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$ . La geometría observada se debe al fuerte carácter donador  $\sigma$  de los grupos metilos, que presentan una alta influencia *trans*, por lo que evitan disponerse mutuamente en posición *trans*.<sup>150</sup> La **Figura 33** muestra la estructura cristalina del complejo **8**, donde se observa un entorno plano cuadrado distorsionado en torno al átomo de platino y los ligandos fosfonitos con una conformación A (ángulo diedro C–C–P–Pt  $\approx 90^\circ$ ).

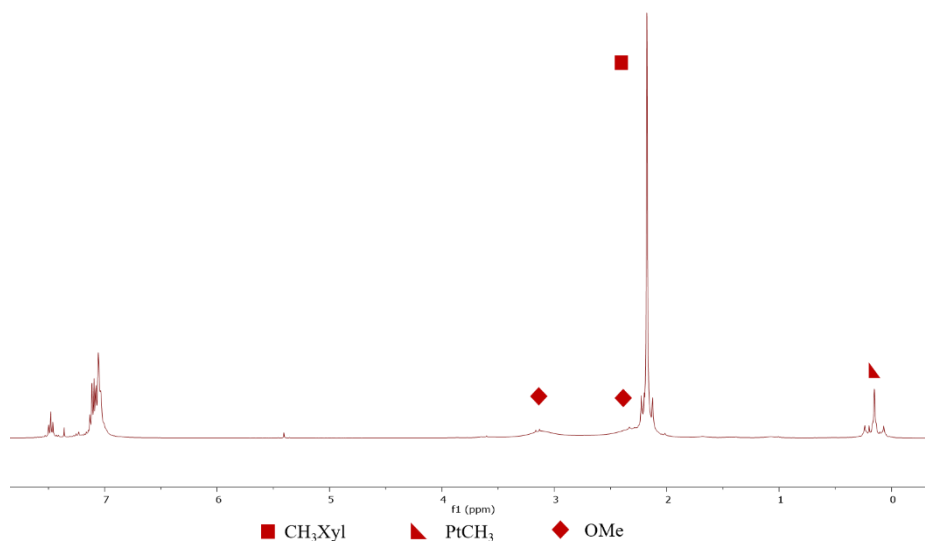
<sup>151</sup> a) Goodfellow, R. J.; Hardy, M. J.; Taylor, B. F. *Dalton Trans.*, **1973**, 22, 2450; b) Haar, C. M.; Nolan, S. P.; Marshall, W. J.; Moloy, K. G.; Prock, A.; Giering, W. P. *Organometallics.*, **1999**, 18, 474–479.

Las distancias Pt–P son de aproximadamente 2.27 Å y el ángulo P<sub>1</sub>–Pt–P<sub>2</sub> es de 94.2°.



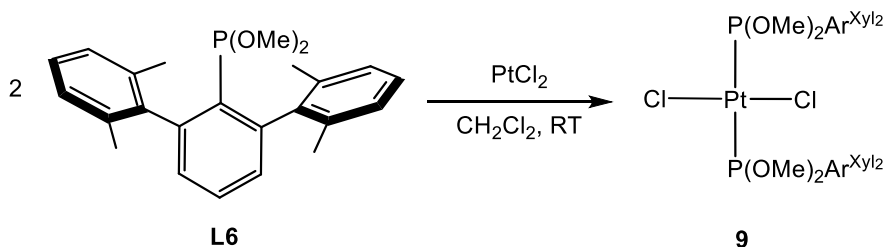
**Figura 33.** Diagrama ORTEP para la estructura en el estado sólido de **8**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Pt1–C50 2.098(3), Pt1–C49 2.099(3), Pt1–P1 2.2703(7), Pt1–P2 2.2670(7), P1–Pt1–P2 94.20(2), C49–Pt1–C50 81.40(12).

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra un singlete a  $\delta$  151.4 ppm, con  $^1J_{\text{Pt}} = 2610$  Hz. En el espectro de  $^1\text{H}$  (**Figura 34**), los dos grupos metilo equivalentes unidos al metal aparecen en forma de triplete ancho con satélites de  $^{195}\text{Pt}$  ( $^3J_{\text{PH}} = 6.3$  Hz,  $^2J_{\text{PtH}} = 67.2$  Hz) a 0.15 ppm, debiéndose la multiplicidad observada a que las constantes de acoplamiento  $^3J_{\text{HP}}$  con los dos núcleos de  $^{31}\text{P}$  tienen valores muy próximos. Estos mismos grupos dan lugar en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a una señal a 7.4 ppm con multiplicidad de doblete de dobletes debido al acoplamientos de los átomos de carbono con ambos fósforos ( $^2J_{\text{CP1}} = 127$  Hz;  $^2J_{\text{CP2}} = 14$  Hz). La constante de acoplamiento  $^{13}\text{C}$ – $^{195}\text{Pt}$  a un enlace es de 582 Hz.



**Figura 34.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo **8** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

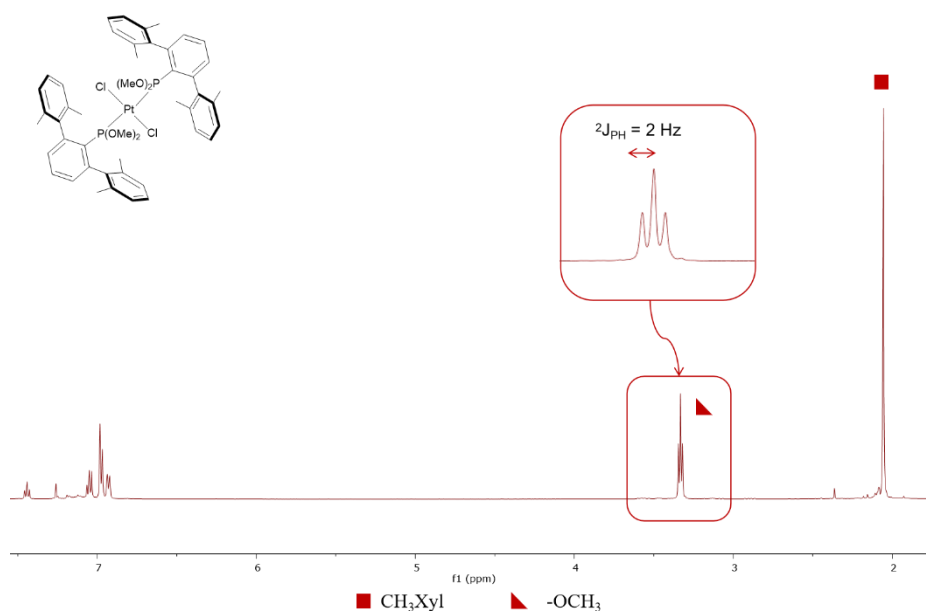
Del mismo modo que se ha descrito antes, se quiso estudiar la reacción del ligando **L6** con otro precursor de Pt, el  $\text{PtCl}_2$ . Tal y como se muestra en el **Esquema 14**, la reacción del  $\text{PtCl}_2$  con un ligando terfenilfosfina análogo al fosfonito **L6** da lugar a la coordinación de una sola molécula del ligando al centro metálico. Sin embargo, al llevar a cabo la reacción con el fosfonito la reactividad es notablemente diferente (**Esquema 23**), observándose la formación selectiva del complejo *trans*-dicloruro bis(fosfonito) de  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , **9**.



**Esquema 23.** Síntesis del complejo **9**.

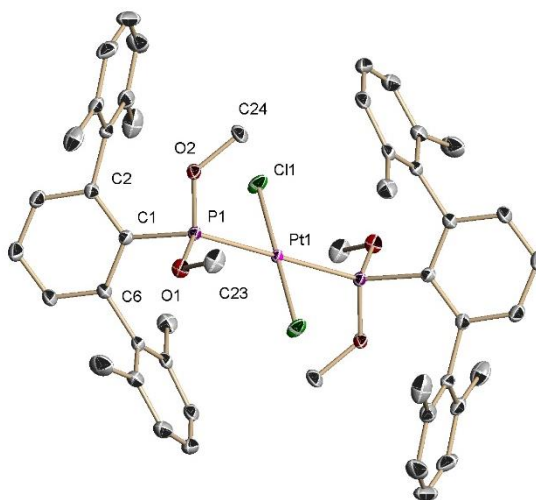
A diferencia de la disposición observada en el complejo **8**, donde los fosfonitos adoptan una disposición *cis*, en el nuevo complejo **9**, el

impedimento estérico de los ligandos fosforados sumado a la baja influencia *trans* del cloro, hace que se la molécula adopte una geometría *trans*. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observa una única señal para los metilos bencílicos ( $\delta$  2.06 ppm), siendo estos equivalentes debido a la simetría de la molécula y a la posible rotación a lo largo de los enlaces  $\text{C}_{\text{areno}}-\text{P}$ . Las señales correspondientes a los grupos  $-\text{OMe}$  aparecen como un triplete tanto en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 35**) como en el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , debido al acoplamiento virtual con los núcleos de  $^{31}\text{P}$ ,<sup>152</sup> que confirma la configuración *trans* propuesta para este complejo.



**Figura 35.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo **9** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

La estructura del complejo **9** en el estado sólido se pudo determinar mediante difracción de rayos X (**Figura 36**). La molécula presenta en un centro de inversión coincidente con el átomo de Pt, encontrándose en la unidad asimétrica sólo la mitad del complejo. La distancia metal-cloro es 2.30 Å, mientras los ligandos fosfonito adoptan una conformación B, con un ángulo diedro  $\text{C}-\text{C}-\text{P}-\text{Pt} \approx 69^\circ$  y, de acuerdo la naturaleza centro simétrica de **9**, una conformación alternada de los tres sustituyentes del fósforo con referencia al eje  $\text{P}-\text{Pt}-\text{P}$ .



**Figura 36.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **9**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Pt1–Cl1 2.3013(9), Pt1–P1 2.3204(9), P1–O1 1.592(3), P1–O2 1.580(4), P1–Pt1–P2 180.0, Cl1–Pt1–P1 93.62(3)

<sup>152</sup> a) Harris, R. K. *Can. J. Chem.*, **1964**, 42, 2275–2281; b) Ault, A. J. *Chem. Educ.*, **1970**, 47, 812.



## 2.3. Complejos de Pt<sup>0</sup> estabilizados por los ligandos fosfonito L1-L6. Síntesis, caracterización y reactividad

Tal y como se describe en la introducción de este capítulo, los complejos con estado de oxidación 0 de platino desempeñan un papel relevante en muchas transformaciones catalíticas y estequiométricas. Es por ello por lo que en esta sección se discute la síntesis de complejos de Pt<sup>0</sup> que contienen los ligandos fosfonitos funcionalizados con el grupo terfenilo Ar<sup>Xyl<sub>2</sub></sup> ya descritos, utilizando diferentes rutas sintéticas.

### 2.3.1 Síntesis y caracterización de complejos de Pt<sup>0</sup> estabilizados por los ligandos fosfonito L1-L3

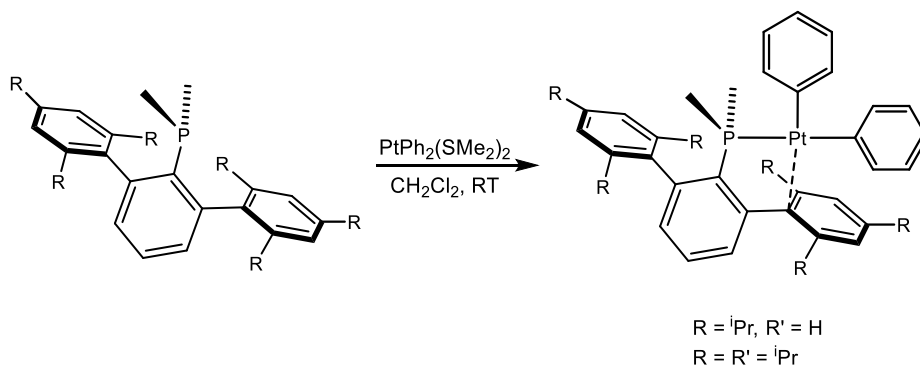
Como ya se ha descrito, al llevar a cabo la reacción de los ligandos **L1-L3** con el precursor metálico [PtMe<sub>2</sub>(μ-SMe<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> se observaba en todos los casos la ortometalación de uno de los anillos del fosfonito (**Esquema 11**). Con el objetivo de favorecer la reacción de eliminación reductora hacia los correspondientes derivados de Pt<sup>0</sup> en vez de la ciclometalación, se planteó el uso del precursor metálico *cis*-PtPh<sub>2</sub>(μ-SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.<sup>153</sup> Las reacciones de eliminación reductora son pasos fundamentales en numerosas reacciones catalizadas por metales de transición, como por ejemplo las reacciones de acoplamiento cruzado en las que se forman nuevos enlaces carbono-carbono.<sup>27b,154</sup> El mayor o menor éxito de la eliminación reductora depende en gran medida de la naturaleza del centro metálico y de las propiedades estéricas y electrónicas de los ligandos. Teniendo esto en cuenta, se llevó a cabo la reacción de los ligandos **L1-L3** con el precursor *cis*-PtPh<sub>2</sub>(μ-SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> en las mismas condiciones que las empleadas hasta ahora en la mayoría de las reacciones (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C).

Por experiencia previa en el grupo, se conocía que esta reacción llevada a cabo utilizando dialquil terfenil fosfinas, daba lugar a complejos de Pt<sup>II</sup> tricoordinados estabilizados por una interacción secundaria con uno de los anillos laterales del ligando (**Esquema 24**),

<sup>153</sup> a) Korenaga, T.; Abe, K.; Ko, A.; Maenishi, R.; Sakai, T. *Organometallics.*, **2010**, *29*, 4025–4035; b) Jiang, F.; Ren, Q. *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *757*, 72–78.

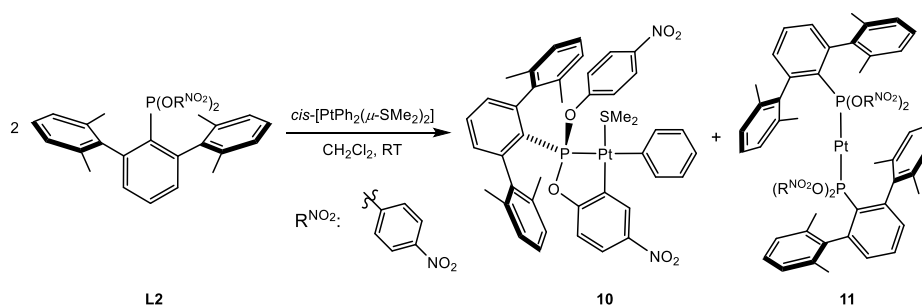
<sup>154</sup> a) Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094–5115.

sin que se produjese la eliminación reductora de bifenilo. Sin embargo, nuestra hipótesis de partida de que el mayor carácter aceptor  $\pi$  de los fosfonitos facilitaría la eliminación de bifenilo tuvo éxito y, como se desarrolla a continuación, de nuevo la reactividad con los ligandos fosfonitos **L1-L3** fue muy diferente a la descrita con fosfinas similares. Para simplificar la exposición de los resultados, se tomarán como ejemplo los datos espectroscópicos y estructurales de los complejos estabilizados por el ligando **L2**, siendo los análogos con **L1** y **L3** muy parecidos a éstos.



**Esquema 24.** Síntesis de complejos tricoordinados de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  estabilizados por fosfinas de terfenilo.

Al llevar a cabo la reacción del precursor  $\text{cis-PtPh}_2(\text{SMe}_2)_2$  con **L2** se observó por RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  la aparición de dos señales a 167.6 y 165.3 ppm, con unas constantes de acoplamiento  ${}^1J_{\text{PPt}}$  de 2417 y 6159 Hz, respectivamente (**Figura 37**). Esta gran diferencia de valores sugería la formación de dos especies de platino estructuras muy diferentes (**Esquema 25**). Hay que destacar que la reacción se hizo a diferentes temperaturas y con distintos disolventes, además de en presencia de un solo equivalente de **L2**, con el objetivo de favorecer la formación de uno de los dos productos, sin embargo, en todos los casos se obtuvo la mezcla de ambos en proporciones análogas.



Esquema 25. Síntesis de los complejos **10** y **11**.

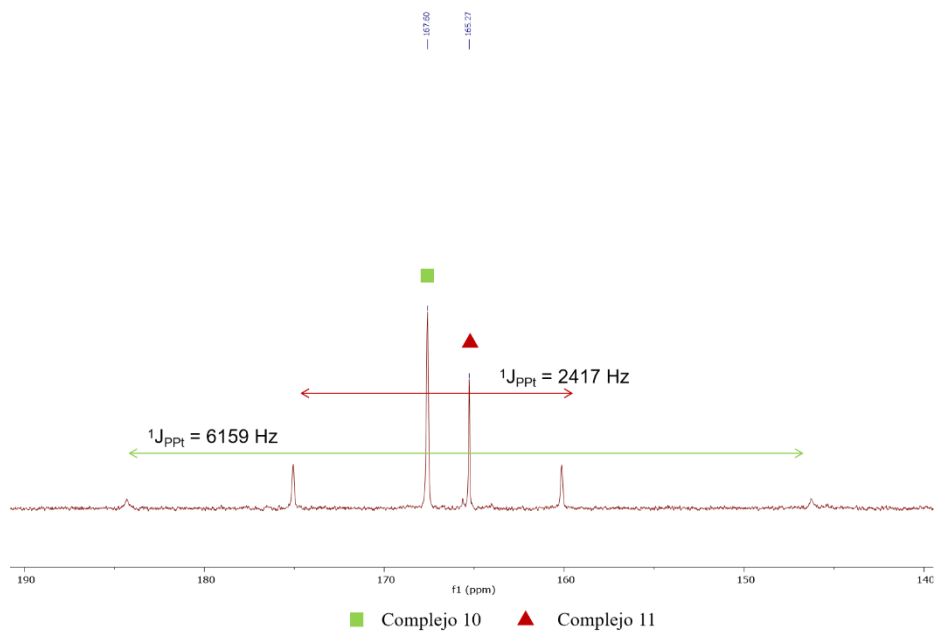
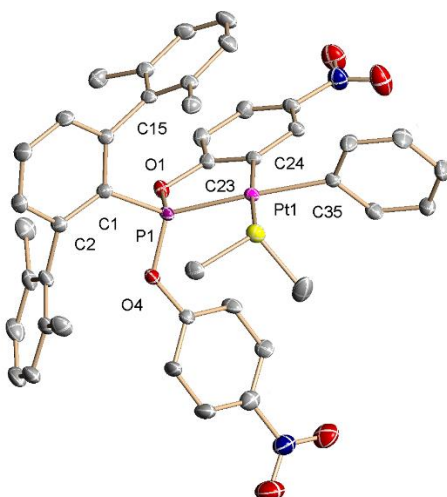


Figura 37. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de los complejos **10** (rojo) y **11** (verde) en disolución.

Mediante cristalización de la mezcla en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{pentano}$  a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  se obtuvieron cristales que, de forma bastante inesperada, contenían ambas moléculas **10** y **11**, cocrystalizadas en la misma red. La presencia de las dos estructuras confirmó la formación de un complejo de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  con un ligando fosfonito ciclometalado, **10**, (señal correspondiente a la constante  $^{31}\text{P}\text{-}^{195}\text{Pt}$  más pequeña,  $d_{\text{Pt-C24}} = 2.028 \text{ \AA}$ ) y otro complejo lineal de  $\text{Pt}^0$ , **11**, con dos ligandos **L2** inalterados. Por tanto, se confirma la

tendencia marcada de los ligandos **L1-L3** de sufrir reacciones de ciclometalación impidiendo la formación de complejos insaturados de  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , pero también se demuestra así su capacidad de estabilizar complejos lineales insaturados de  $\text{Pt}^0$ ,  $\text{PtL}_2$ .

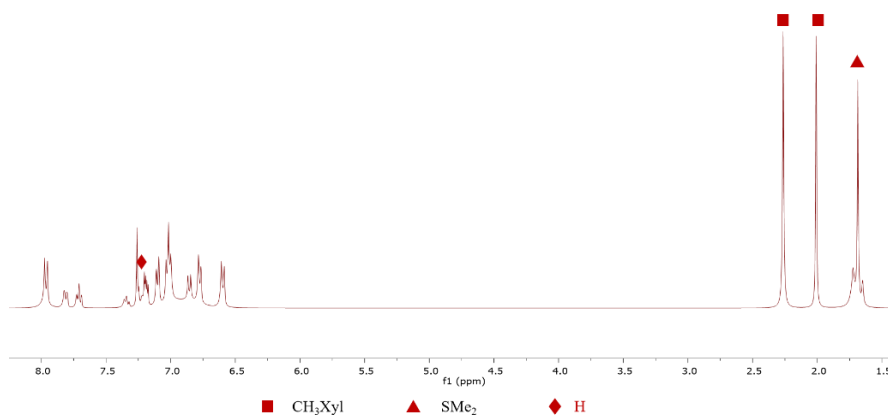
De acuerdo con el análisis de difracción de rayos X, el complejo **10**, presenta en el estado sólido un entorno plano cuadrado con un ángulo diedro C–C–P–Pt de  $39.7^\circ$ , muy similar al observado en los complejos ortometalados **1-3** (**Figura 38**). El ángulo C–Pt–P que forma el centro metálico al unirse a uno de los anillos  $\text{Ph}^{\text{NO}_2}$  es de  $81.65(1)^\circ$ , mientras que el ángulo formado por el fenilo situado en *trans* al átomo de fosforo es cercano a la linealidad ( $173.31^\circ$ ).



**Figura 38.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **10**. Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ): Pt1–P1 2.241(1), Pt1–C24 2.028(4), Pt1–C35 2.063(4), Pt1–S1 2.346(1), P1–O1 1.62(3), P1–O4 1.61(3), C24–Pt1–C35  $93.67(2)$ , C24–Pt1–P1  $81.65(1)$ .

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **10** apoya la estructura observada en estado sólido (**Figura 39**). En la zona alifática, el ligando  $\text{SMe}_2$  coordinado al metal presenta una señal característica con satélites de  $^{195}\text{Pt}$  a 1.69 ppm ( $^2J_{\text{HPt}} = 30.5$  Hz) y, además, los metilos bencílicos del terfenilo generan dos señales diferenciadas. En la zona aromática de nuevo se observa la señal del protón aromático acoplado al átomo metálico, correspondiente a un doblete con satélites de  $^{195}\text{Pt}$  ( $^4J_{\text{PH}} = 8.6$

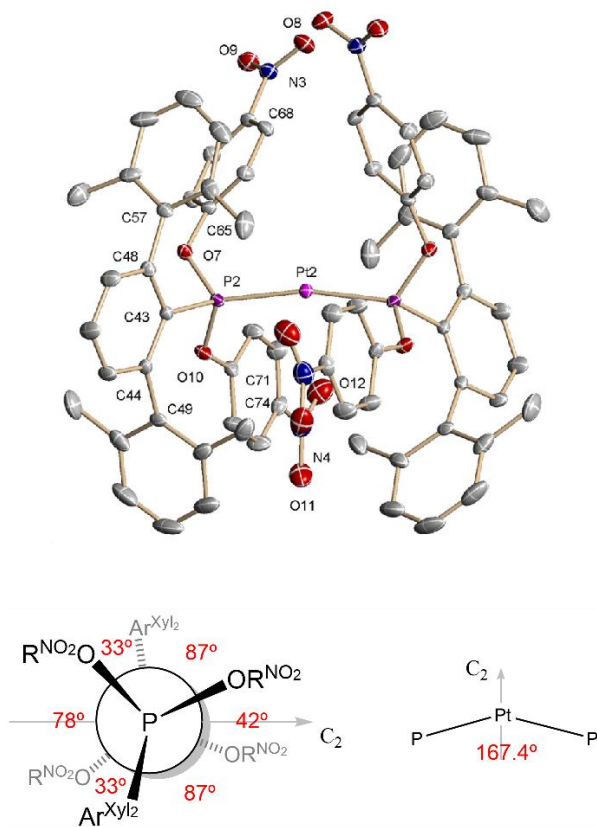
Hz;  $^3J_{\text{PtH}} = 170$  Hz), parcialmente solapada con la señal del disolvente deuterado.



**Figura 39.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **10** ( $\text{CDCl}_3$ ).

La estructura del complejo **11**, en cambio, muestra una especie de  $\text{Pt}^0$  muestra un entorno lineal distorsionado con un ángulo de enlace  $\text{P-Pt-P}$  de  $167^\circ$ , adoptando los dos ligandos fosfonito monodentados una conformación tipo A, con un ángulo diedro de  $90^\circ$  (Figura 40). El número de complejos dicoordinados de  $\text{Pt}^0$  con ligandos fosforados caracterizados estructuralmente se limita a los pocos ejemplos mencionados en el Introducción,<sup>54,130,131c,137,138</sup> y los ángulos de enlace  $\text{P-Pt-P}$  de dichas especies son siempre mayores ( $170$ - $180^\circ$ ) que el observado en el complejo **10**.

Comparando el complejo **11** con el complejo  $\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{Dtibu}_2})_2$ , se observa que, además de tener el primero un ángulo  $\text{P-Pt-P}$  menor, sus distancias de enlace  $\text{M-P}$  son también más pequeñas ( $d_{\text{Pt-PO}} = 2.22 \text{ \AA}$  vs  $d_{\text{Pt-P}} = 2.27 \text{ \AA}$ ), de acuerdo con un orden de enlace ligeramente mayor como consecuencia del carácter aceptor  $\pi$  del fosfonito.



**Figura 40.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **11**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Pt2–P2 2.219(1), P2–O7 1.616(3), P2–O10 1.616(3), P2–Pt2–P2 167.45(5).

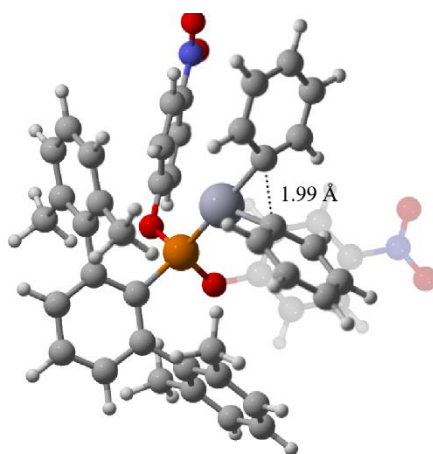
### 2.3.1.1. Estudio computacional de la formación de los complejos **10** y **11**

Con el objetivo de entender por qué la reacción de *cis*-PtPh<sub>2</sub>(SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> con **L2** da lugar a las especies **10** y **11** sin que sea posible controlar la proporción de ambas, se decidió, llevar a cabo un estudio computacional comparando la eliminación reductora de bifenilo y la metalación de uno de los grupos metóxido del ligando. La optimización de las geometrías de las diferentes estructuras se llevó a cabo utilizando métodos DFT teniendo en cuenta los efectos del disolvente (ver sección *Detalles computacionales*).<sup>48,155</sup>

Como primer paso para entender el origen de la falta de selectividad en la reacción de formación de **10** y **11**, se calculó la termodinámica del proceso, empleando los reactivos por separado (ligando **L2** y precursor) como origen común de energías. El resultado de este cálculo es que la formación de ambas especies está fuertemente favorecida y por lo tanto irreversible, pero, mientras que la formación de **11** y bifenilo, con la liberación de dos moléculas de SMe<sub>2</sub>, transcurre con una variación de energía libre  $\Delta G^\circ = 49.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para la formación de **10**, que implica la formación de benceno y la liberación de una sola molécula de SMe<sub>2</sub>,  $\Delta G^\circ = -30.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este resultado por sí solo ya apunta a que los motivos de la formación no selectiva de **10** y **11** deben ser cinéticos.

Para confirmar la hipótesis anterior se propusieron mecanismos para la formación de las dos especies (**Figura 42**). Así, para la obtención del complejo de Pt<sup>0</sup>, **11**, la ruta calculada implica la disociación inicial de las dos moléculas de disulfuro del precursor de Pt<sup>II</sup> y la coordinación  $\kappa^1$ -P de un ligando fosfonito. Esta especie estable, **A** (-1.6 kcal) promueve la eliminación reductora de bifenilo a través de un estado de transición situada a  $13.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (**TS<sub>A-B</sub>**) por encima del origen común de energías (el precursor *cis*-PtPh<sub>2</sub>(SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y el ligando **L2** libre), lo que representa la principal barrera para la formación del complejo de Pt<sup>0</sup> (**Figura 41**).

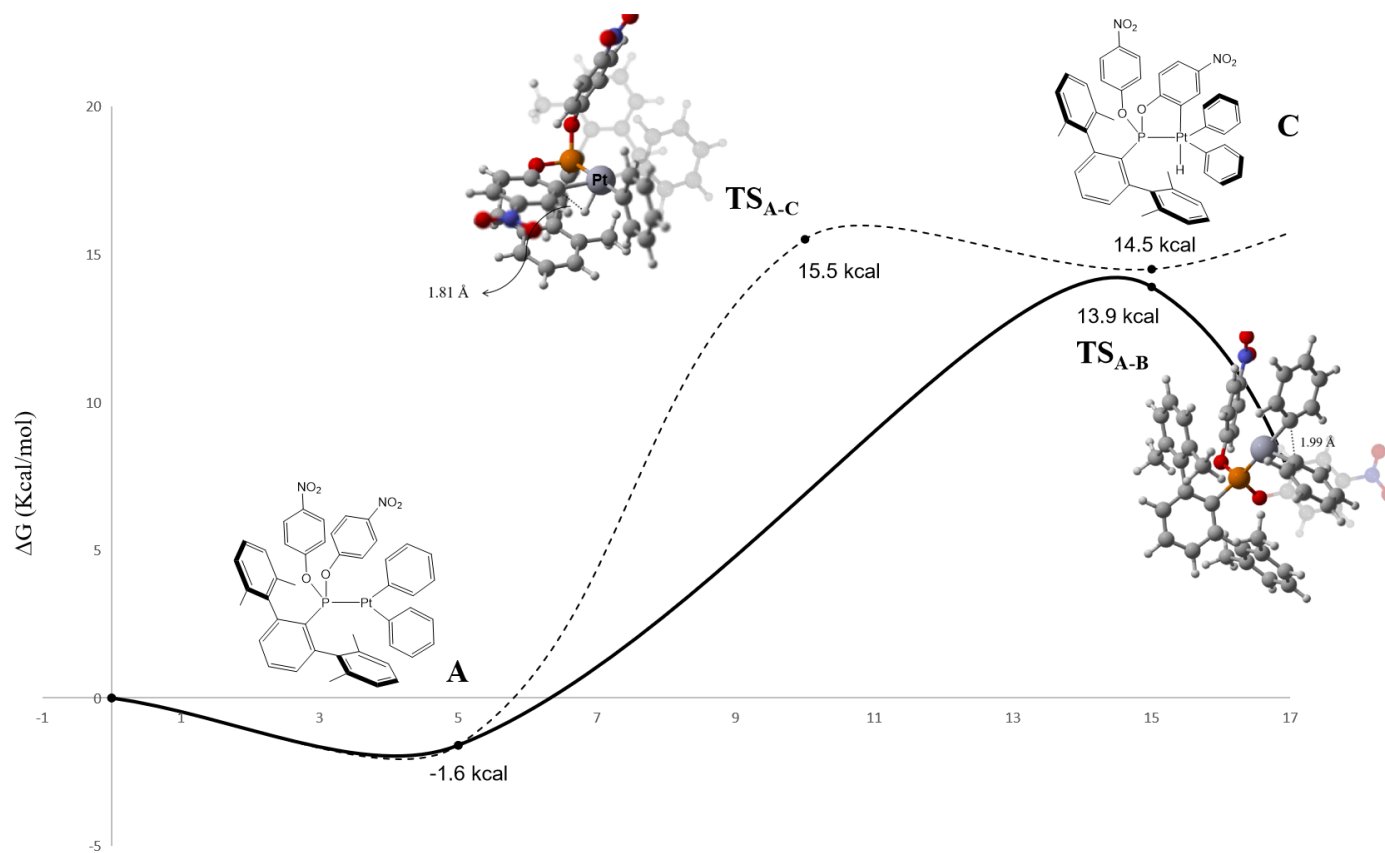
<sup>155</sup> A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 6378-96.



**Figura 41.** Geometría del estado de transición  $\text{TS}_{\text{A-B}}$  a través del cual se produce la formación del complejo **11**.

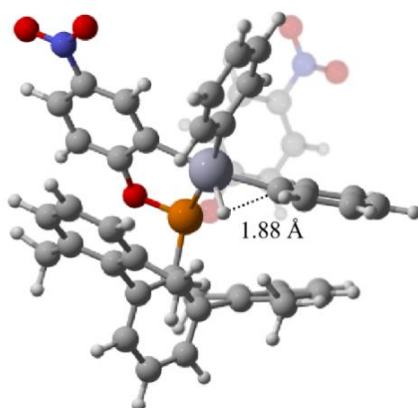
La geometría optimizada de  $\text{TS}_{\text{A-B}}$  muestra que la distancia  $\text{C}\cdots\text{C}$  de los carbonos ipso de ambos ligandos fenilo se ha acortado hasta 2.0 Å. Este estado de transición conecta el intermedio **A** con una nueva especie, **B**, que se encuentra 21.0 kcal·mol<sup>-1</sup> por debajo de la primera, y que mantiene al nuevo ligando bifenilo coordinado al centro metálico a 2.6 Å. La posterior liberación de la molécula de bifenilo, junto con la coordinación de una segunda molécula de fosfonito para dar **11**, es fuertemente exergónica, con  $\Delta G^\circ = -26.6$  kcal·mol<sup>-1</sup> desde **B**.





**Figura 42.** Energías de Gibbs calculadas ( $\Delta G^\circ$ ) para la formación de los complejos **10** (línea discontinua) y **11** (línea continua).

Dado que los diversos intentos de establecer el primer intermedio para el mecanismo de formación del complejo de Pt<sup>II</sup>, **10**, daban lugar nuevamente a la disociación de las dos moléculas de disulfuro, la especie **A** también parece actuar como promotora de la reacción de ortometalación. Hay que destacar que la coordinación/descoordinación de las moléculas de SMe<sub>2</sub> suponen un cambio de energía libre pequeño ( $\Delta G^\circ < 3$  kcal), lo que tiene coherencia con los resultados. Sin embargo, en este caso la ortometalación de uno de los anillos del fosfonito, compite con la eliminación reductora de bifenilo, dando lugar a la formación de un intermedio de Pt<sup>IV</sup>, **C**, a través del estado de transición (**TS<sub>A-c</sub>**) con una barrera de energía situada 15.5 kcal·mol<sup>-1</sup> por encima del origen. (**Figura 43**). Otras rutas que implicaran estados de transición tipo  $\sigma$ -CAM (de “ $\sigma$ -Complex Assisted Metathesis” en inglés) sin la formación de intermedios de Pt<sup>IV</sup> fueron descartadas por implicar mayores barreras energéticas.

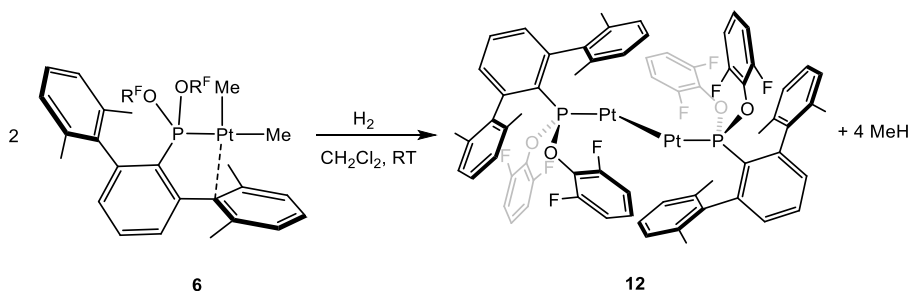


**Figura 43.** Geometría del estado de transición **TS<sub>A-c</sub>** a través del cual se produce la transferencia del hidruro al anillo de bencilo.

En resumen, los datos aportados por el estudio DFT apoyan un origen cinético para la mezcla de productos **10** y **11**, observada experimentalmente, ya que las etapas de eliminación reductora de bifenilo y metalación implicados en su formación, compiten, con barreras de energía muy similares (las barreras calculadas difieren en menos de 2 kcal/mol;  $\Delta G^\circ = 15.5$  kcal/mol y  $\Delta G^\circ = 17.1$  kcal/mol para la eliminación de bifenilo y la metalación desde **A**, respectivamente) y ocurren por tanto con velocidades de reacciones muy parecidas (**Figura 42**).

### 2.3.2 Síntesis, caracterización y estudio de complejos de Pt<sup>0</sup> estabilizados con L5

Continuando con el estudio de la reactividad de los complejos de Pt<sup>II</sup> tricoordinados, se llevó a cabo la reacción del complejo de dimetilo, **6**, con de 1 bar de H<sub>2</sub>, en presencia de un equivalente adicional del ligando **L5**. Se esperaba que, en presencia **L5** libre en disolución, la reducción del complejo de partida y la eliminación de metano pudieran permitir la coordinación de un segundo ligando fosfonito, generando selectivamente el complejo dicoordinado Pt{P(OR<sup>F</sup>)<sub>2</sub>Ar<sup>Xyl<sub>2</sub></sup>}<sub>2</sub>. Sin embargo, tal y como se muestra en el **Esquema 26**, el producto obtenido es un complejo dinuclear de Pt<sup>0</sup>, **12**.

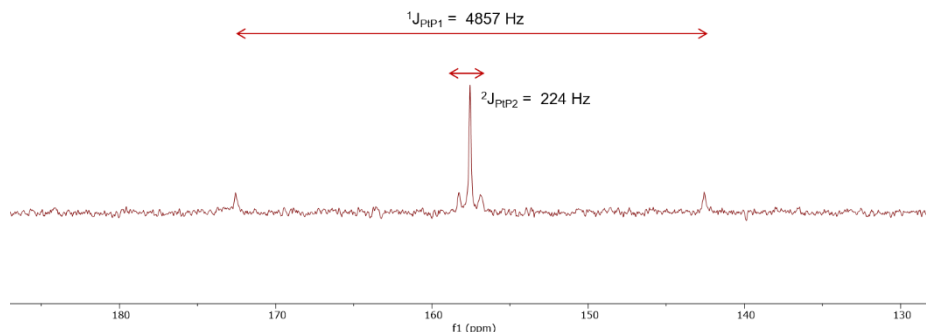


**Esquema 26.** Síntesis del complejo **12**.

Un posible mecanismo para la formación de **12**, pasaría primero por la reducción del complejo **6** por parte del dihidrógeno, generándose dos moléculas de metano y un fragmento P–Pt<sup>0</sup> de 12 electrones que, en lugar de coordinar otra molécula de fosfonito presente en el medio para dar el complejo bis(fosfonito) de Pt<sup>0</sup>, se uniría a otro fragmento igual para dar el complejo **12**. Éste precipita rápidamente en el medio de reacción como un sólido amarillo cristalino, cuya manipulación se debe llevar a cabo muy cuidadosamente en atmósfera inerte.

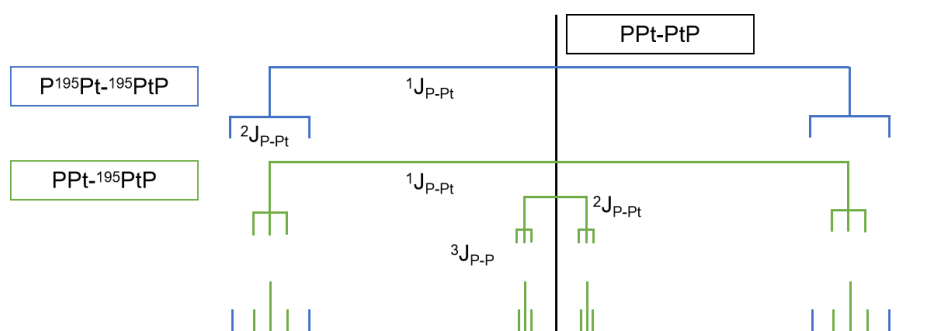
La baja solubilidad del complejo **12** en un gran número de disolventes unida a su inestabilidad térmica (las muestras han de guardarse a -20 °C para evitar la descomposición del compuesto en pocos días) dificultó su completa caracterización. Aun así, fue posible caracterizarlo por espectroscopía de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>1</sup>H, además de

determinar su estructura molecular en el estado sólido mediante difracción de rayos X.



**Figura 44.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo **12** en  $\text{THF-}d_8$ .

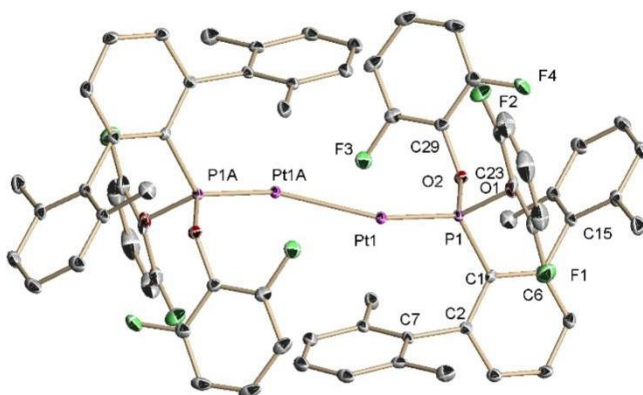
A primera vista, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (**Figura 44**) muestra un patrón de señales sencillo, con un singlete central a 157.6 ppm con satélites característicos de  $^{195}\text{Pt}$  ( $^1J_{\text{PtP}} = 4857$  Hz). Sin embargo, la presencia de dos señales anchas simétricas en torno a la central, además de los satélites mencionados, indican, como se discute a continuación, la formación del complejo dinuclear propuesto en el **Esquema 26**. Este patrón característico surge de las tres combinaciones posibles de señales debidas a la presencia en **12** de dos átomos de platino que pueden tener espines nucleares diferentes ( $^{195}\text{Pt}$ ,  $I = 1/2$ ; otros isótopos de Pt con  $I = 0$ ):  $\text{PPt-PtP}$  (no activos en RMN),  $\text{PPt-}^{195}\text{PtP}$  (solo uno de los átomos de platino es activo) y  $\text{P}^{195}\text{Pt-}^{195}\text{PtP}$  (ambos núcleos activos). La proporción de los tres isotopólogos y por tanto de la intensidad relativa de sus señales, sería, teniendo en cuenta que la abundancia relativa del isótopo  $^{195}\text{Pt}$  es del 34%, aproximadamente 4:4:1. Por tanto, se esperaría un singlete para  $\text{PPt-PtP}$  y un doble doblete para  $\text{P}^{195}\text{Pt-}^{195}\text{PtP}$  con diferentes constantes de acoplamiento ( $^1J_{\text{PtP}}$  y  $^2J_{\text{PtP}}$ ). La señal correspondiente a la combinación  $\text{PPt-}^{195}\text{PtP}$  se complica debido a que los átomos de fósforo ya no son equivalentes, por tanto, se esperará un acoplamiento entre ambos ( $^3J_{\text{PtP}}$ ). Esta señal, además, se dividen debido al acoplamiento  $^2J_{\text{PtP}}$  y  $^1J_{\text{PtP}}$ . El esquema propuesto para el complejo **12** se muestra en la siguiente figura:



**Figura 45.** Esquema de acoplamientos en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  propuestos para el complejo **12**.

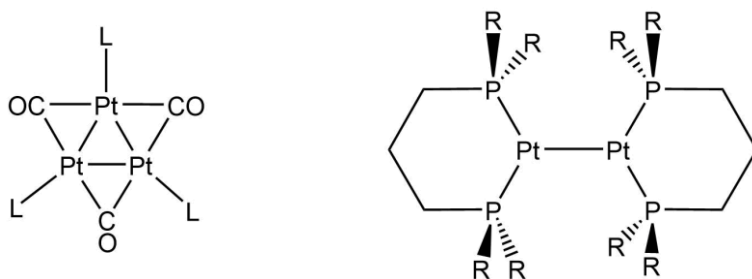
En el espectro real, las señales laterales más pequeñas correspondientes al isotopólogo menos abundante ( $\text{P}^{195}\text{Pt}-^{195}\text{PtP}$ ) no se observan debido a su poca intensidad y por la ya mencionada baja solubilidad del complejo.

Como se ha adelantado, la obtención de monocristales mediante precipitación desde disoluciones en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y su estudio mediante difracción de RX, permitió confirmar la estructura propuesta (**Figura 46**), es decir, la de un complejo centrosimétrico dinuclear de  $\text{Pt}^0$  en el que cada centro metálico muestra un entorno de coordinación angular con una desviación de la linealidad de aproximadamente  $35^\circ$ , enlazándose a un ligando fosfonito una distancia de  $2.167(1) \text{ \AA}$  y al otro átomo de Pt a  $2.635(4) \text{ \AA}$ . El ligando **L5** mantiene la conformación C observada en el complejo de partida, encontrándose los átomos de flúor en el plano del enlace Pt–Pt.



**Figura 46.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **12**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Pt1–P1 2.167(1), Pt1A–Pt1 2.635(4), P1–Pt1A–Pt1 144.86(4), O1–P1–Pt1 115.50(1), C1–P1–Pt1 123.96(2).

Centrando la atención en complejos dinucleares de  $\text{Pt}^0$  con ligandos fosforados, se encontraron en la base de datos cristalográfica de Cambridge varios ejemplos de especies con dos o más átomos de platino en los cuales, generalmente, se observan ligandos puente.<sup>156</sup> En los escasos ejemplos estructuralmente caracterizados que no presentan esta característica, los átomos metálicos presentan número de coordinación 3 por la presencia de difosfinas voluminosas (**Figura 47**).<sup>130,157</sup>



**Figura 47.** Ejemplos de complejos con enlace  $\text{Pt}^0\text{-Pt}^0$ .<sup>130,157</sup>

<sup>156</sup> a) Albinati, A. *Inorganica Chim. Acta.*, **1977**, 22, 31–32; b) Leoni, P.; Manetti, S.; Pasquali, M.; Albinati, A. *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6045–6052; c) Funaioli, T.; Leoni, P.; Marchetti, L.; Albinati, A.; Rizzato, S.; Fabrizi de Biani, F.; Ienco, A.; Manca, G.; Mealli, C. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 4635–4647; d) Ciriano, M.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Proud, J.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; Tsepis, C. A. *Dalton Trans.* **1978**, 7, 801–808; e) Cittadini, V.; Leoni, P.; Marchetti, L.; Pasquali, M.; Albinati, A. *Inorganica Chim. Acta.*, **2002**, 330, 25–32.

Por tanto, el complejo **12** es el primer complejo caracterizado estructuralmente con interacción Pt<sup>0</sup>–Pt<sup>0</sup> en el cual cada núcleo metálico se encuentra estabilizado únicamente por un ligando monodentado, donador de 2 e<sup>-</sup>, y por una interacción metal d<sup>10</sup>-metal d<sup>10</sup>, con un recuento formal de electrones de 24 (sin considerar el enlace Pt–Pt). Esto parece indicar que en las propiedades esteroelectrónicas del ligando **L5** están las claves que permiten entender la formación de esta estructura tan inusual. Además, la distancia Pt–Pt observada, 2.63 Å, está entre las más cortas encontradas en la base de datos de Cambridge para enlaces Pt–Pt en cualquier tipo de molécula, que tienen una distancia media de 2.78 Å,<sup>148</sup> y es también más corta que la de compuestos comparables con enlaces Pt<sup>0</sup>–Pt<sup>0</sup>.<sup>158</sup> Dado lo poco usual de especies similares a **12**, nos propusimos analizar su enlace mediante métodos computacionales.

En primer lugar, se plantea la pregunta de por qué dos centros metálicos con configuración electrónica d<sup>10</sup>, son capaces de formar un enlace. Los compuestos con este tipo de interacciones “metalofílicas” se han descrito en la bibliografía, y presentan interacciones metal-metal entre cationes o átomos neutros con la capa de valencia cerrada, d<sup>10</sup> y d<sup>8</sup>: Pd<sup>0</sup>, Pt<sup>0</sup>, Cu<sup>I</sup>, Ag<sup>I</sup>, Au<sup>I</sup>, Hg<sup>II</sup>, Rh<sup>I</sup>, Ir<sup>I</sup>, Pd<sup>II</sup> y Pt<sup>II</sup>.<sup>158,159</sup>

Algunos compuestos de este tipo, además del evidente interés fundamental por el tipo de enlace que contienen, tienen un interés adicional al poseer propiedades fotofísicas útiles para aplicaciones como diodos emisores de luz<sup>160</sup> o sensores<sup>161</sup> y otras especies con enlaces metalofílicos se han empleado como catalizadores.<sup>162</sup>

Los primeros estudios teóricos sobre las interacciones d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup> en sistemas de Pt<sup>0</sup> y Cu<sup>I</sup> fueron publicados por Hoffman en 1978.<sup>157,163</sup> De acuerdo con su análisis, la esperable situación de no enlace que se produciría con la interacción de los cinco orbitales d, llenos, de cada

<sup>157</sup> Dedieu, A.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 2074–2079.

<sup>158</sup> a) Simhai, N.; Iverson, C. N.; Edelbach, B. L.; Jones, W. D. *Organometallics.*, **2001**, *20*, 2759–2766; b) Bender, R.; Welter, R.; Braunstein, P. *Inorganica Chim. Acta.*, **2015**, *424*, 20–28.

<sup>159</sup> a) Pan, Y.; Mague, J. T.; Fink, M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3842–3843; b) Sculfort, S.; Braunstein, P. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 2741.

<sup>160</sup> a) Yam, V. W.-W.; Au, V. K.-M.; Leung, S. Y.-L. *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 7589–7728. b) Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, 424–434.

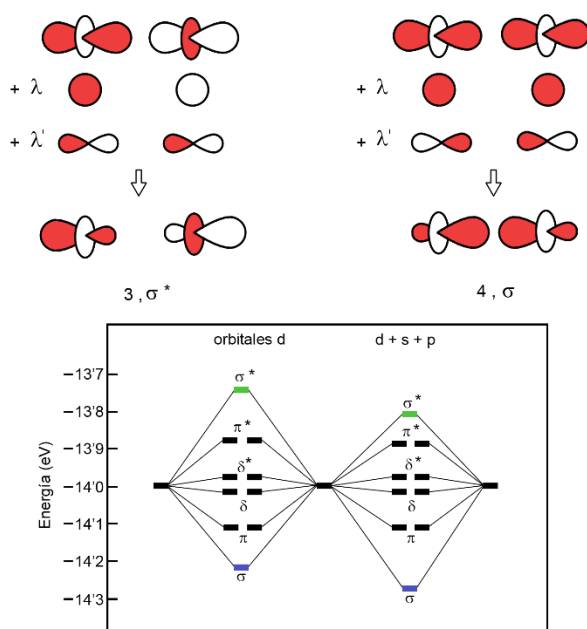
<sup>161</sup> Yeung, M. C.-L.; Yam, V. W.-W. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 4192–4202.

<sup>162</sup> Larsen, M. H.; Houk, K. N.; Hashmi, A. S. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 10668–10676.

<sup>163</sup> Mehrotra, P. K.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 2187–2189.



fragmento metálico, se vuelve enlazante por el efecto de la mezcla de algunos de los orbitales  $d$ , de simetría adecuada con los orbitales  $s$  y  $p$  vacíos, de la capa superior. Tal como se muestra en la **Figura 48** con referencia a una unidad  $[\text{Cu}_2]^{2+}$ , la mezcla de los orbitales  $3d_{z^2}$  con los  $4s$  y  $4p$  da lugar a la formación de híbridos  $spd$  que, al combinarse con los del otro fragmento (en este caso para un dímero con dos iones  $d^{10}$ ), dan lugar a una interacción  $\sigma(3d)$  más enlazante y una interacción  $\sigma^*(3d)$  menos antienlazante que en ausencia de dicha hibridación, resultando en una interacción  $d^{10}-d^{10}$  netamente enlazante.



**Figura 48.** Niveles de energía del bloque  $d$  del  $\text{Cu}_2^{+2}$  estudiados por Hoffmann.<sup>163</sup>

Posteriormente, grupos como los de Mingos y Schmidbaur también sugirieron un papel importante para la hibridación de orbitales en la formación del enlace  $\text{M}-\text{M}$  en compuestos de  $\text{Au}$ .<sup>164</sup> Más tarde, sin embargo, el grupo de Pyykkö concluyó que la naturaleza atractiva de las interacciones aurofílicas,  $\text{Au}^{\text{I}}-\text{Au}^{\text{I}}$ , es causada por el efecto de la

<sup>164</sup> a) Evans, D. G.; Mingos, D. M. P. *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 295, 389–400. b) Goerling, A.; Roesch, N.; Ellis, D. E.; Schmidbaur, H. *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3986–3994.

correlación electrónica y es amplificada por efectos relativistas, no por la hibridación de orbitales.<sup>165</sup> Esto fue investigado en mayor detalle por el grupo de Mata en 2013, demostrando que las interacciones débiles entre los ligandos de los iones metálicos pueden dominar la interacción atractiva en dímeros de Au<sup>I</sup>, de manera que la componente M···M desempeña un papel menor en su estabilidad.<sup>166</sup> De manera análoga, Grimme y Djukic destacaron el papel de la dispersión entre ligandos en la formación de especies dicatiónicas con interacciones Rh<sup>I</sup>–Rh<sup>I</sup>.<sup>167</sup>

Los estudios más recientes aportados por Nitsch y Fonseca-Guerra utilizaron métodos basados en el análisis de la energía de interacción, que se describirán en mayor detalle más abajo (EDA; por las siglas en inglés de Energy Decomposition Analysis),<sup>85</sup> para explorar el papel que tienen la repulsión de Pauli y la interacción orbital en la formación del enlace M–M en dímeros tipo [H<sub>3</sub>P–M–X]<sub>2</sub>, donde M es un catión del grupo 11 y X un halógeno.<sup>168</sup> De sus conclusiones destaca que, si bien existe una contribución orbital atractiva (covalente) a la interacción de los iones libres M<sup>+</sup>···M<sup>+</sup> y que esta es importante para tener una energía de interacción total negativa (atractiva), la repulsión de Pauli es más importantes en presencia de ligandos, y es la energía electrostática (atractiva) el término atractivo dominante en la interacción. Estas conclusiones han sido respaldadas y ampliadas por estudios posteriores utilizando métodos EDA, como por ejemplo los trabajos de Duarte y To y Che.<sup>169</sup>

Teniendo en cuenta los distintos enfoques comentados y para conocer la naturaleza del enlace Pt–Pt presente en el complejo **12** se han llevado a cabo diferentes estudios computacionales empleando diversas metodologías que incluyen: el análisis de la energía de interacción o EDA, el análisis de las interacciones orbitálicas, incluyendo métodos de

<sup>165</sup> a) Pyykkö, P.; Zhao, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, 30, 604–605; b) Pyykkö, P. *Chem Rev.*, **1997**, 97, 597–636.

<sup>166</sup> Andrejić, M.; Mata, R. A. *Chem. Phys.*, **2013**, 15, 18115.

<sup>167</sup> Grimme, S.; Djukic, J.-P. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 2619–2628.

<sup>168</sup> Brands, M. B.; Nitsch, J.; Guerra, C. F. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 2603–2608.

<sup>169</sup> a) Wan, Q.; Yang, J.; To, W.-P.; Che, C.-M. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2021**, 118; b) Zheng, Q.; Borsley, S.; Nichol, G. S.; Duarte, F.; Cockroft, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 12617–12623.

enlaces localizados, NBO, el análisis topológico del enlace mediante el método de Átomos en Moléculas (AIM) y el un análisis de interacciones no covalentes NCI. Los resultados de este análisis combinado se discuten a continuación.

## EDA, ETS-NOCV

El análisis de la energía de interacción (EDA) empleado en este estudio,<sup>170</sup> interpreta que la energía de formación  $\Delta E_f$  de una molécula resultado de la unión de dos fragmentos se puede desglosar en dos componentes:  $\Delta E_{prep}$  y  $\Delta E_{int}$  (1). La primera, la energía de preparación, está asociada a la deformación que sufren los fragmentos cuando pasan de estar infinitamente separados hasta ocupar su posición en la molécula. La segunda es la energía de interacción entre los dos fragmentos, ya deformados, en la molécula.  $\Delta E_{int}$  se puede descomponer aún más en términos físicamente significativos, como se muestra en la ecuación (2):

$$\Delta E_f = \Delta E_{prep} + \Delta E_{int} \quad (1)$$

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb} + \Delta E_{disp} \quad (2)$$

El primer término, la energía electrostática ( $\Delta E_{elstat}$ ) resulta de la interacción electrostática clásica entre la distribución de carga de los fragmentos no perturbados y es, en general, atractiva. La repulsión de Pauli ( $\Delta E_{Pauli}$ ), se debe a interacciones repulsivas entre orbitales ocupados de los fragmentos y es la responsable de la repulsión electrónica. Este término tiene un origen mecano cuántico, como es la repulsión entre electrones con el mismo espín ocupando la misma región del espacio. La relajación que resulta de la mezcla de los orbitales de los fragmentos al formar los orbitales de la molécula da lugar a la energía de interacción orbital ( $\Delta E_{orb}$ ), que suele ser atractiva. Este término incluye la polarización de la densidad electrónica que resulta de la mezcla de

<sup>170</sup> a) Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.*, **1976**, 10, 325–340; b) Bickelhaupt, F.M.; Baerends, E.J. *Rev. Comput. Chem.*, **2000**, 15, 1–86.

orbitales vacíos y ocupados dentro del mismo fragmento y la transferencia de carga, producida por interacciones donadoras-aceptoras entre orbitales ocupados y vacíos de diferentes fragmentos. El último término ( $\Delta E_{\text{disp}}$ ) tiene en cuenta el cambio de energía debido a las interacciones de dispersión de largo alcance entre los fragmentos.

Este análisis puede completarse mediante cálculo de los orbitales naturales de valencia química (NOCV, de “natural orbitals for chemical valence”) que es una extensión del método EDA, la cual descompone el término  $\Delta E_{\text{orb}}$  en contribuciones de orbitales de los fragmentos. El método expresa la “deformación” o diferencia entre las densidades electrónicas de los fragmentos en el complejo y como entidades aisladas, a partir de las contribuciones de varios “canales de deformación”, que permiten estimar la donación o flujo de carga asociado a las interacciones de orbitales de los fragmentos, siendo suficiente unos pocos “canales de deformación” para describir las interacciones entre dos fragmentos.

El estudio computacional del enlace Pt—Pt que se describe a continuación se hizo a partir de la estructura del complejo **12** en estado sólido, obtenida mediante difracción de rayos X. El análisis EDA se llevó a cabo con el programa ADF 2021<sup>171</sup> empleando el funcional BP86 con correcciones relativistas escalares (ZORA) y funciones de base triple- $\zeta$ , TZ2P.<sup>172</sup> Se añadieron además las correcciones empíricas para la dispersión D3-BJ disponibles en ADF.<sup>173</sup> Cuando fue necesario hacer optimizaciones de la geometría de sistemas modelo, tal como se describe más adelante, estas se llevaron a cabo con el software Gaussian 09<sup>48</sup> con el funcional  $\omega$ B97X-D,<sup>49</sup> que incluye correcciones empíricas para la dispersión y, las funciones de base 6-31g(d,p)<sup>50</sup> para todos los átomos excepto Pt, para el cual se utilizaron la base SDD<sup>77</sup> y su potencial para los electrones internos (ECP) asociado.

<sup>171</sup> a) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967; b) ADF2021; SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>

<sup>172</sup> Snijders, J. G.; Vernooijs, P.; Baerends, E. J. *At. Data Nucl. Data Tables.*, **1981**, *26*, 483–509.

<sup>173</sup> S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, **2011**, *32*, 1456-1465.

Los datos del análisis EDA obtenidos para el complejo **12** se exponen en la **Tabla 2**.

$\Delta E_{int}^*$	$\Delta E_{elstat}^a$	$\Delta E_{Pauli}$	$\Delta E_{orb}^a$	$\Delta E_{disp}^a$
-56.0	-44.2 (38.0)	60.6	- 42.3 (36)	-30.0 (26.0)

**Tabla 2.** Energías obtenidas a partir del análisis EDA en kcal·mol<sup>-1</sup>. Los valores entre paréntesis indican el porcentaje de interacción atractiva ( $\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb} + \Delta E_{disp}$ ).

De acuerdo con la tabla, la energía de interacción ( $\Delta E_{int}$ ) entre los dos fragmentos PtPR<sub>3</sub> en los que se dividió la molécula es atractiva, sumando -56 kcal·mol<sup>-1</sup>. La contribución atractiva más importante a  $\Delta E_{int}$  es la interacción electrostática,  $\Delta E_{elstat}$ , con un valor de -44.2 kcal·mol<sup>-1</sup>, lo que supone un 38% de todas las contribuciones atractivas. Sin embargo,  $\Delta E_{elstat}$  no es suficiente para compensar la magnitud de la repulsión de Pauli ( $\Delta E_{Pauli} = 60.6$  kcal·mol<sup>-1</sup>). Es decir, la combinación de  $\Delta E_{elstat}$  y  $\Delta E_{Pauli}$ , conocida como interacción estérica ( $\Delta E^0$ ), es repulsiva. La interacción orbital, por el contrario, es atractiva y tiene un valor no despreciable, ya que según los cálculos asciende a otro 36% de todas las contribuciones atractivas a  $\Delta E_{int}$ . No sorprende que para esta especie la energía de dispersión también sea importante con  $\Delta E_{disp} = -30.0$  kcal·mol<sup>-1</sup> (26% de contribución a las interacciones atractivas). Sin embargo, la repulsión de Pauli es mayor que la interacción orbital, lo que produce que la interacción orbital neta, resultado del solapamiento espacial inicial de los orbitales de los fragmentos y de la formación de los orbitales moleculares ( $\Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb}$ ) sea repulsiva.

Para comprender mejor el papel de la interacción orbital en la formación de **12** y el origen de la disposición angular de sus enlaces P–Pt–Pt, ( $\theta = 144.9^\circ$ ), se llevó a cabo un estudio de la variación de  $\Delta E_{int}$  y de sus componentes en función del ángulo  $\theta$ , utilizando como modelo el sistema simplificado Me<sub>3</sub>PPt–PtPMe<sub>3</sub>. El efecto de la dispersión y el papel que desempeñan los ligandos terfenilo en la estabilidad del sistema real se muestran posteriormente, cuando se discuten los análisis AIM y NCI, y la elección en este punto de un modelo simplificado facilita el análisis de los efectos de la repulsión de Pauli, y de las interacciones entre orbitales moleculares en la determinación de la geometría del complejo.

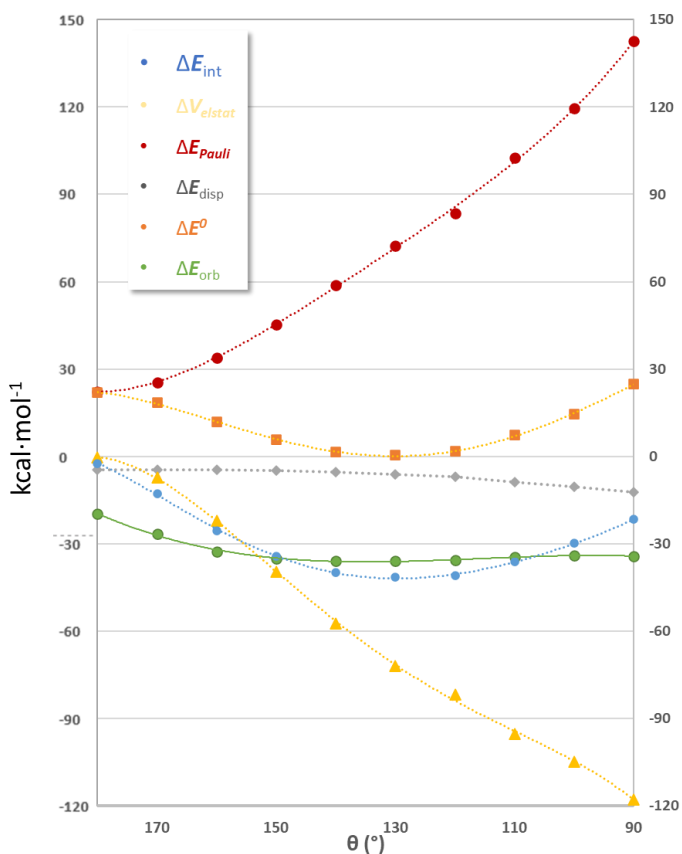
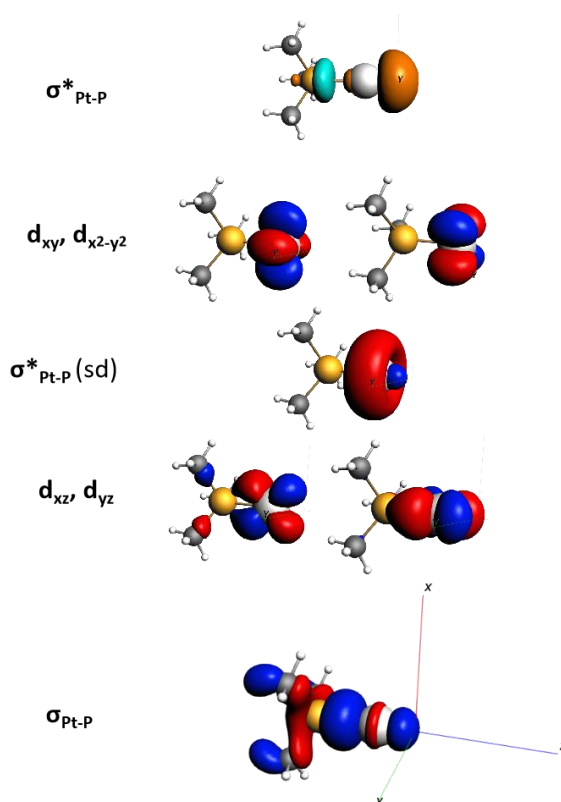


Figura 49. Variación de  $\Delta E_{\text{int}}$  y sus componentes en función de  $\theta$ .

La Figura 49 muestra como la energía de interacción es atractiva para todos los valores de  $\theta$  considerados. Cuando la molécula es lineal ( $\theta = 180^\circ$ )  $\Delta V_{\text{elstat}}$  y  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  alcanzan sus valores absolutos más pequeños (0 y 22.3 kcal·mol<sup>-1</sup>, respectivamente). Ambas magnitudes aumentan con signo opuesto al disminuir  $\theta$ , pero mientras  $\Delta V_{\text{elstat}}$  se vuelve más negativa casi linealmente,  $\Delta V_{\text{Pauli}}$  acelera su incremento. Esto provoca que la interacción estérica ( $\Delta E^0$ ) casi se cancele para  $\theta \approx 130^\circ$ , si bien permanece positiva en todo el rango de ángulos considerado. Como se supuso,  $\Delta E_{\text{disp}}$  juega un papel pequeño en la estabilidad del sistema modelo al tener valores relativamente pequeños y permanecer prácticamente constante al variar  $\theta$ .

También se puede observar que  $\Delta E_{\text{orb}}$  es menos atractiva para  $\theta = 180^\circ$ , aunque representa la mayor parte de todas las interacciones atractivas (un 80.2% a  $180^\circ$ ). El porcentaje de contribución de la energía orbital a la atracción entre los fragmentos disminuye con  $\theta$  a medida que aumenta la contribución de  $\Delta V_{\text{elstat}}$ . Además, la interacción orbital neta ( $\Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}}$ ) se vuelve repulsiva tan pronto como el enlace P—Pt—Pt—P deja de ser lineal. Por otra parte, la característica principal de  $\Delta E_{\text{orb}}$  es que presenta un mínimo poco profundo a  $\theta \approx 130^\circ$ , coincidiendo con el ángulo en el que la interacción estérica es mínima. Esto da como resultado que  $\Delta E_{\text{int}}$  también sea mínima a  $\theta = 130^\circ$ , lo que sugiere que existe una contribución orbital a la conformación del dímero, que, en el caso de la especie real, presenta un ángulo P—Pt—Pt de  $144.9^\circ$  en el estado sólido.

Las tendencias de  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  y  $\Delta E_{\text{orb}}$  pueden racionalizarse mediante el análisis del diagrama de orbitales moleculares (DOM) construido a partir de la interacción entre dos fragmentos  $\text{Me}_3\text{PPt}$ . Los cinco orbitales ocupados más altos en energía de cada fragmento (FMOs, de “fragment molecular orbitals”) son prácticamente orbitales *d* puros del metal: dos conjuntos degenerados de orbitales *d* (*xz* e *yz* // *xy* y  $x^2-y^2$ ) y un orbital híbrido *sd* formado con orbitales  $5d_z^2$  y *6s*. Este último puede verse como la combinación  $\sigma$  débilmente antienlazante del orbital  $3p_z$  del átomo P, con los orbitales  $5d_z^2$  y *6s* del Pt. La combinación enlazante de estos tres orbitales explica el enlace  $\sigma$  P—Pt, mientras que la combinación fuertemente antienlazante corresponde al orbital vacío  $\sigma^*$  Pt—P, situado por encima de los orbitales *dxy* y  $dx^2-y^2$  (**Figura 50**).

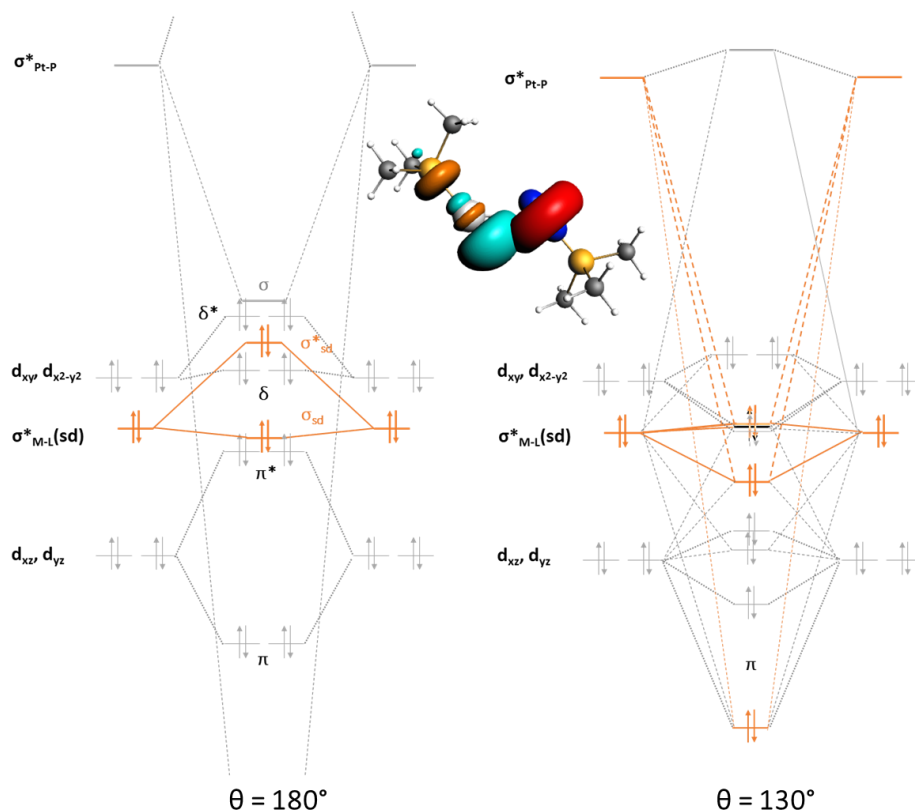


**Figura 50.** Orbitales moleculares (OM) de cada fragmento  $\text{Me}_3\text{PPT}$ .

Cuando se considera una geometría lineal ( $\theta = 180^\circ$ ), las combinaciones enlazantes y anti enlazantes de los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  de cada fragmento dan lugar a dos OM  $\pi d$  y otros dos  $\pi d^*$ , los híbridos sd se combinan para formar los orbitales moleculares de simetría  $\sigma(d)$  y  $\sigma(d)^*$ , y los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$  dan lugar a dos OM  $\delta d$  y otros dos  $\delta d^*$ . Este esquema es similar a la situación de enlace descrita por Hoffman y discutida más arriba, para un dímero de  $\text{Pt}_2\text{L}_4$ , en el que los cinco FMO del metal constituyen una situación en la que la interacción  $d^{10}-d^{10}$  da lugar a diez OM enlazantes y antienlazantes completamente ocupados.<sup>157</sup> Sin embargo, en este caso, la repulsión de 4 electrones entre orbitales ocupados es dominante, a pesar de la mezcla sd, y la interacción neta de los de OM es ligeramente repulsiva ( $\Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} = + 2.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Esto se puede observar en el diagrama de OM a la izquierda de la **Figura**



**51**, donde el orbital  $\sigma d$  Pt–Pt es casi no enlazante mientras que el  $\sigma d^*$  es claramente antienlazante (lo mismo ocurre para  $\delta d$  y  $\delta d^*$ ).

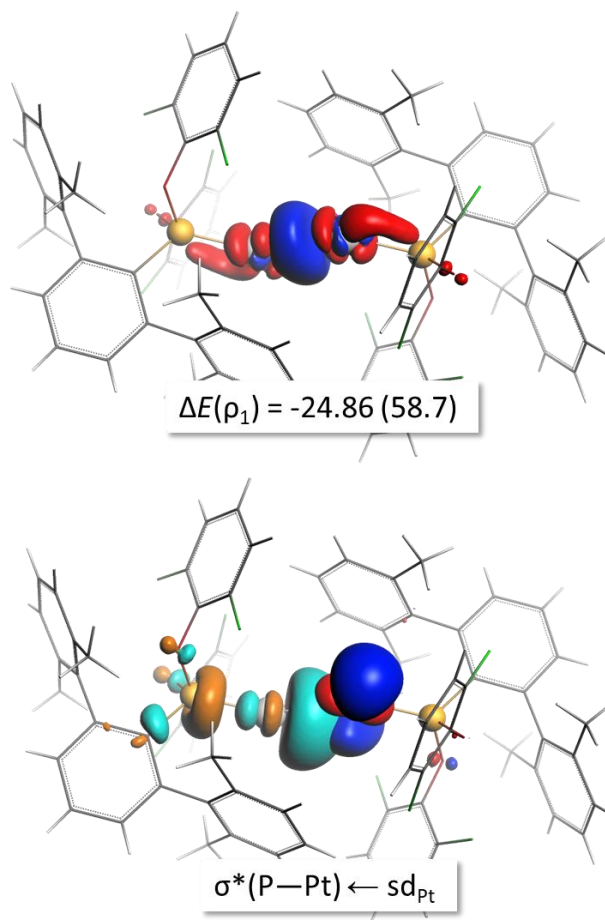


**Figura 51.** Diagramas de OM esquemáticos para la unión entre dos fragmentos de  $\text{Me}_3\text{P-Pt}$  para  $\theta = 180^\circ$  (izquierda) y  $130^\circ$  (derecha).

Cuando el ángulo P–Pt–Pt–P disminuye, por una parte, la distancia entre los dos fragmentos  $\text{Me}_3\text{PPt}$  disminuye, lo que hace que  $\Delta E_{\text{elstat}}$  sea mayor en magnitud y como resultado más estabilizante. Al mismo tiempo, hay una mayor superposición de orbitales ocupados de cada fragmento, por lo que  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  aumenta. Por otra parte, la estabilización de  $\Delta E_{\text{orb}}$ , que también se observa en la **Figura 51**, se debe principalmente a la mezcla del orbital  $\sigma^*$  Pt–P, vacío y antienlazante de un fragmento con los orbitales d llenos, principalmente el sd del otro

fragmento, que ahora es posible por la simetría de la molécula (**Figura 51**, derecha). Como consecuencia varios OMs enlazantes del dímero se vuelven más enlazantes que en la molécula lineal y otros, antienlazantes lo son ahora menos.

De forma complementaria, también llevamos a cabo un análisis de Orbitales Naturales de Valencia química, NOCV en el sistema real que apoya las conclusiones del análisis de OM anterior. Los dos canales de deformación de la densidad electrónica,  $\Delta\rho_i$ , principales que muestra el análisis representan un 80% de  $\Delta E_{\text{orb}}$ . El primero,  $\Delta\rho_1$ , tiene una energía asociada,  $\Delta E(\rho_1) = -24.86 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , que es un 58.7% de la energía de interacción orbital. La **Figura 52** (arriba) muestra este canal de deformación de la densidad donde se ve que la densidad electrónica hacia la región entre los dos átomos metálicos (color azul), respaldando la covalencia del enlace Pt–Pt. Ambos canales de deformación implican la transferencia de electrones desde el orbital *sd* del Pt de un fragmento al LUMO  $\sigma^*(\text{P-Pt})$  del otro fragmento (**Figura 52**, abajo).



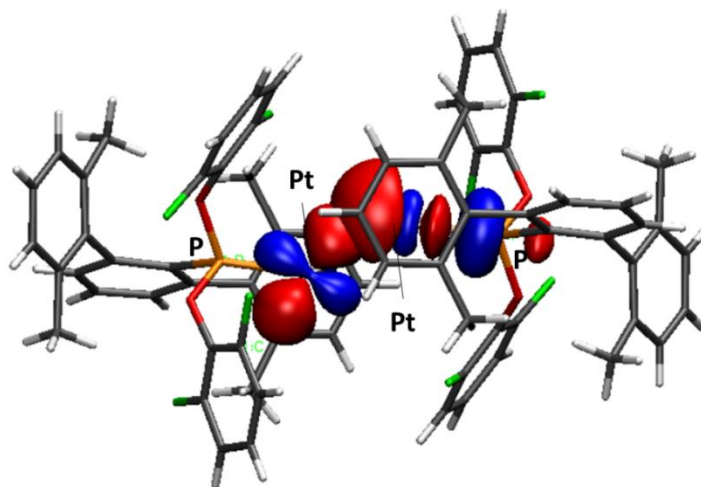
**Figura 52.** Representación del canal de deformación de la densidad electrónica  $\Delta\rho_1$ , con su energía asociada  $\Delta E(\rho_1)$  en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y el porcentaje de  $\Delta E_{\text{orb}}$  (arriba) y uno de los dos pares de orbitales de fragmento donante y aceptor involucrados (abajo). El flujo de la densidad de electrones es desde las regiones rojas a las azules.

## NBO

Otro método que permite estudiar la naturaleza del enlace M–M en **12** es el método de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO de “Natural Bonding Orbitals”), el cual se ha descrito previamente en el Capítulo I de este trabajo. El análisis NBO fue llevado a cabo en el nivel de teoría  $\omega\text{B97X-D/6-311g}(2\text{d},2\text{p})/\text{SDD}$ <sup>49,77</sup> con el programa NBOpro 6.0.<sup>81</sup>

De acuerdo con la discusión anterior, la interacción entre los núcleos del complejo **12** presenta un cierto carácter covalente, que viene corroborado en este análisis por un índice de enlace de Wiberg entre los átomos de Pt significativo, de 0.4. Por otra parte, se localizaron cinco NBOs compuestos mayoritariamente por orbitales atómicos d en cada átomo de Pt, de acuerdo con la configuración  $d^{10}$  propuesta, mostrando uno de ellos una ocupación menor que los cuatro restantes ( $1.83 e^-$ ) en cada platino. Si bien no se localizó ningún orbital enlazante entre los átomos de Pt, el método sí describe una interacción significativa (**Figura 53**) entre ambos fragmentos  $R_3PPt$ , que proviene de la donación de densidad electrónica del orbital d de ocupación más baja en cada átomo de Pt al orbital  $\sigma^*$  Pt-P del fragmento vecino  $R_3PPt$ . Este orbital antienlazante tiene un mayor carácter de Pt que de P y una ocupación de aproximadamente  $0.2 e^-$ .

Además de los NBO, tal y como se discutió en el capítulo I, el análisis de los Orbitales Moleculares Naturales Localizados, o NLMOs, también permite describir las interacciones entre fragmentos moleculares que no aparecen como enlaces de dos o tres centros y dos electrones. En este caso los NLMO asociados a los NBO con baja ocupación centrados los átomos de Pt tienen aproximadamente un aporte del 4% del átomo metálico vecino, de acuerdo con una interacción de naturaleza orbital entre los átomos de platino de cada fragmento  $R_3PPt$ .



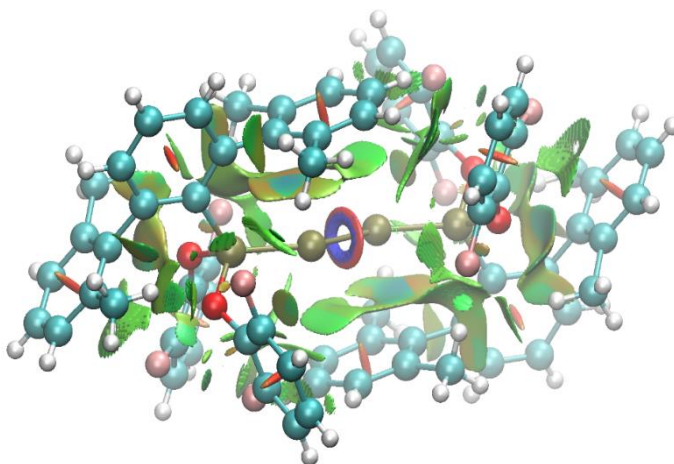
**Figura 53.** Análisis NBO del complejo **12**. Interacción donadora-aceptora entre un orbital d en un átomo de Pt (izquierda) y el orbital Pt–P  $\sigma^*$  en el fragmento vecino (derecha).

## NCI y AIM

Estos análisis se realizaron sobre funciones de onda calculadas con el programa Gaussian09 sobre la geometría de rayos X, al nivel de teoría  $\omega$ B97X-D/def2tzvp.<sup>49,82</sup>

Tal y como se comentaba observando los datos recogidos en la **Tabla 2**, el EDA destacó la importancia de las interacciones de dispersión en la estabilidad del complejo **12**. Estos datos han sido respaldados por el análisis de interacciones no covalentes (NCI), llevado a cabo utilizando el programa NCIPLOT4.<sup>174</sup> Este análisis identifica regiones del espacio donde la densidad electrónica y su gradiente reducido tienen valores próximos a cero. Estas regiones se pueden interpretar como el resultado de interacciones no covalentes entre los fragmentos moleculares adyacentes.

<sup>174</sup> Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J.-P.; Beratan, D. N.; Yang, W. *J. Chem. Theory. Comput.*, **2011**, 7, 625–632.



**Figura 54.** Representación gráfica de las NCI del complejo **12**. Rojo: interacciones repulsivas, Verdes: neutras, Azul: interacciones atractivas.

En la **Figura 54** se puede observar el resultado gráfico de este análisis: las zonas rojas indicarían fuerzas repulsivas y las atractivas irían del azul (para interacciones atractivas relativamente fuertes, como los enlaces de hidrógeno) al verde (para interacciones de tipo van der Waals) según su intensidad. Como se observa en la figura, existen interacciones no covalentes atractivas fuertes entre los anillos laterales de los xililos y los átomos de platino del mismo fragmento  $R_3PPt$ , pero, además, estas regiones también se extienden a lo largo del enlace Pt–Pt. Además, se observan interacciones débiles entre los átomos de flúor de los fosfonitos y los centros metálicos dentro de cada fragmento  $R_3PPt$ , lo que explicaría la posición de los mismos en la estructura determinada por difracción de rayos X.

Por último, el análisis topológico de Átomos en Moléculas (AIM), mostró la existencia de un punto crítico de enlace (bcp, de “bond critical point”) entre los átomos de carbono ipso del anillo de xililo de cada ligando fosfonito y el átomo de Pt del mismo fragmento  $R_3PPt$  sobre el que se dispone.

La densidad electrónica de estos puntos es relativamente baja (**Tabla 3**),  $\rho(r) = 0.0149$  a.u., comparada por ejemplo con la de los

enlaces P—Pt ( $\rho(r) = 0.1374$  a.u) lo que, unido a los valores positivos de la densidad de energía total,  $H_b$  y la laplaciana,  $\nabla^2\rho$ , respaldan una interacción débil.

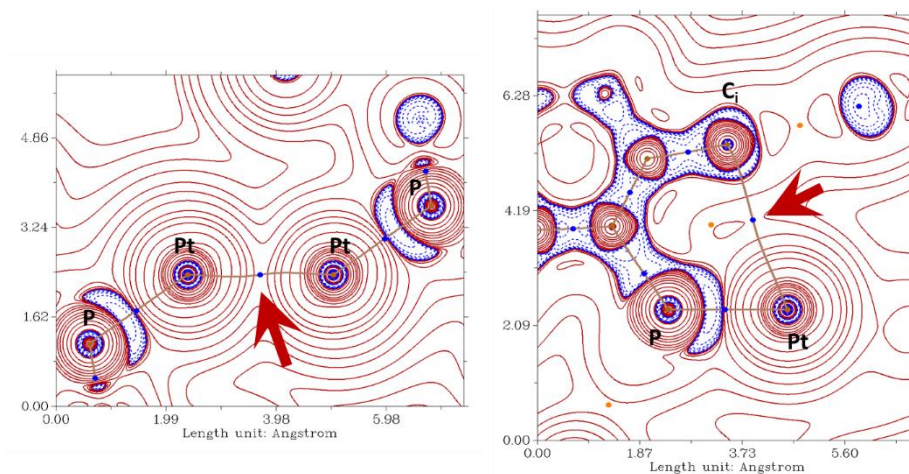
bcp	$\rho(r)^*$	$G_b$	$V_b$	$H_b$	$ V_b /G_b$	$\nabla^2\rho$	$G_b/\rho(r_b)$
Pt—Pt	0.0567	0.0539	-0.0691	-0.0152	1.28	0.1561	0.95
$C_{ipso}\cdots Pt^\ddagger$	0.0149	0.0093	-0.0084	0.0009	0.90	0.0411	0.62
P—Pt	0.1374	0.0998	-0.1724	-0.0726	1.73	0.1129	0.76

**Tabla 3.** Análisis AIM del complejo **12**.

Además, el análisis de AIM localizó un punto crítico de enlace entre los dos átomos de platino (**Figura 55**). Éste muestra una densidad electrónica significativamente mayor que el de las interacciones  $C_{ipso}\cdots Pt$  pero intermedia entre las de estas y la de los enlaces P—Pt. Además, a pesar de que el valor de la laplaciana en el punto crítico del enlace Pt—Pt es positiva,  $H_b$  toma un valor negativo y el cociente entre el potencial electrónico y la energía cinética en el punto crítico,  $|V_b|/G_b$ , tiene un valor entre 2 y 1. Todo esto indica cierto grado de covalencia en el enlace.<sup>175,176</sup>

<sup>175</sup> a) E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5529 – 5542; b) R. F. W. Bader, C. F. Matta, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5603 – 5611; c) S. Jenkins, I. Morrison, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *317*, 97 –102.

<sup>176</sup> El criterio para que un enlace se considere covalente "clásico", como por ejemplo un enlace entre dos átomos de carbono  $sp^3$ , es que la laplaciana de la densidad electrónica,  $\nabla^2\rho$ , sea negativa en ese punto. En las referencias de más arriba se discute que un valor negativo de la densidad de energía total,  $H_b$ , en el punto crítico es suficiente para considerar que el enlace es covalente. En este caso, si tenemos en cuenta la conexión que establece el teorema del Virial entre la densidad electrónica y las componentes energéticas de las interacciones interatómicas ( $1/4\nabla^2\rho = V_b+2G_b$ ), y la definición de densidad total de energía ( $H_b=V_b+G_b$ ) es fácil de comprobar que, cuando  $H_b < 0$  (la densidad de energía potencial  $V_b$  domina la interacción) entonces  $|V_b|/G_b > 1$ , y que cuando  $|V_b|/G_b > 2$  entonces  $\nabla^2\rho < 0$ , puesto que  $V_b$  es siempre negativa.



**Figura 55.** bcps relevantes (puntos azules) y trayectorias de enlace superpuestas sobre la Laplaciana,  $\nabla^2\rho$ , del complejo **12** en los planos P–Pt–Pt–P (izquierda) y P–Pt–C<sub>ortho</sub> (las líneas sólidas y discontinuas son para valores positivos y negativos de  $\nabla^2\rho$ , respectivamente).

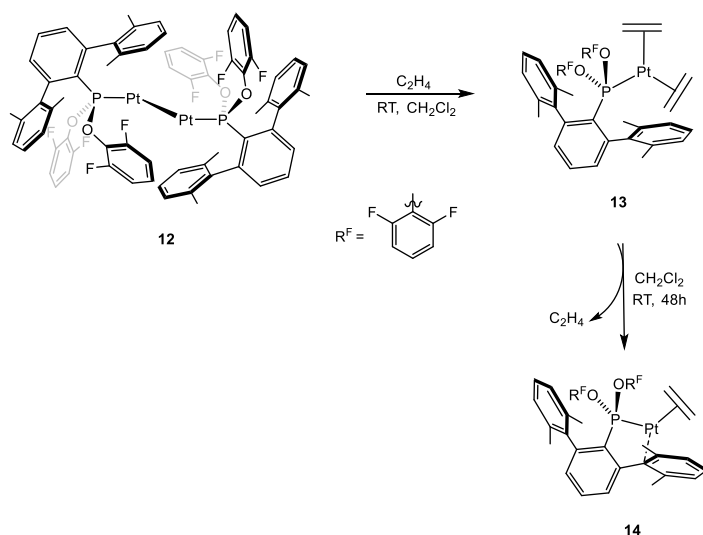
Como conclusión de esta sección, tras el estudio de la naturaleza de las interacciones metalofílicas presentes en el complejo dinuclear **12** mediante las diversas técnicas mencionadas (EDA, AIM, NCI y NBO), los resultados apuntan a la existencia de un cierto grado de covalencia en el enlace M···M. Además, el análisis EDA permite justificar la geometría angular del enlace P–Pt–Pt, por ser la que minimiza la energía de interacción y, además, la interacción orbital. La influencia de la dispersión y las interacciones no covalentes en el sistema queda de manifiesto en los resultados observados en los análisis AIM y NCI.



### 2.3.2.1 Síntesis de complejos Pt<sup>0</sup>-olefinas

Dada la conocida importancia de los complejos de Pt<sup>0</sup>-olefinas en procesos catalíticos como, por ejemplo, la hidrosililación de alquinos,<sup>177</sup> se han estudiado las reacciones del complejo **12** con diferentes alquenos. Este tipo de especies podrían actuar, por ejemplo, como fuente del fragmento reactivo de 12 electrones Pt{P(OR)<sub>2</sub>Ar<sup>Xyl</sup><sub>2</sub>}.<sup>178</sup>

La reacción del complejo **12** con etileno genera selectivamente un nuevo producto que se caracteriza una resonancia en forma de singlete a 183.4 ppm con una constante de acoplamiento <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 5731 Hz en su espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a temperatura ambiente. Si se lleva a cabo el seguimiento de la reacción a temperatura ambiente y bajo atmósfera de etileno, se detecta aproximadamente una hora después del comienzo de la reacción la formación de un segundo producto correspondiente a otro singlete a 196.7 ppm, con una constante de acoplamiento <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> mayor, 7102 Hz. En el **Esquema 27** se observa el mecanismo de reacción

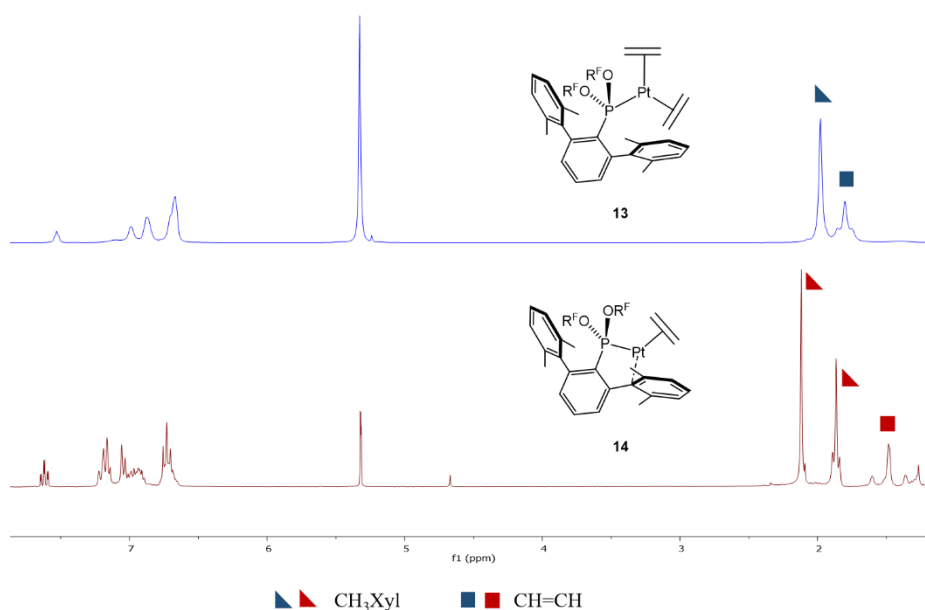


**Esquema 27.** Síntesis del complejo bis y mono etileno **13** y **14**.

<sup>177</sup> a) Feldman, J. D.; Mitchell, G. P.; Nolte, J.-O.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11184–11185; b) Nakajima, Y.; Shimada, S. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 20603–20616.

<sup>178</sup> a) Krause, J.; Cestarić, G.; Haack, K.-J.; Seevogel, K.; Storm, W.; Pörschke, K.-R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9807–9823; b) Harrison, N. C.; Murray, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A. *Dalton Trans.*, **1978**, *10*, 1337; c) Hering, F.; Nitsch, J.; Paul, U.; Steffen, A.; Bickelhaupt, F. M.; Radius, U. *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 1426–1432.

propuesto en el que en primer lugar se produce una rotura del dímero **12** para dar un complejo de Pt<sup>0</sup> estabilizado con dos moléculas de etileno. Posteriormente, la interacción del centro metálico con el anillo lateral del terfenilo sustituye a una molécula de etileno, de forma que el complejo **13** evoluciona hasta dar lugar un complejo monoetileno, **14** (**Esquema 27**). Esta propuesta se confirmó mediante espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H (**Figura 56**).

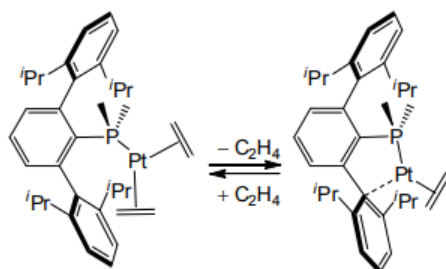


**Figura 56.** Espectros de <sup>1</sup>H RMN de los complejos **13** y **14** (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Mientras en el complejo **13** los metilos de los grupos xililo son equivalentes y las señales correspondientes al etileno (8H) aparecen como singlete ancho con satélites a 1.91 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 54.4 Hz), en el complejo **14** los metilos aparecen inequivalentes debido a la interacción del centro metálico con uno de los anillos laterales. La señal correspondiente a los cuatro protones olefínicos aparece a 1.49 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 73.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 2.0 Hz).

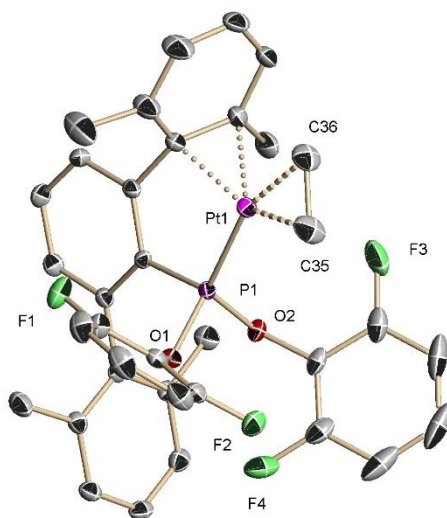
Cabe destacar que el hecho de que el compuesto **14** se forme en presencia de un exceso de etileno indica que la interacción η<sup>2</sup>-Pt<sub>areno</sub> (véase estructura de **14**) del anillo lateral del terfenilo compite en términos entálpicos con el enlace Pt<sup>0</sup>-etileno, considerando que el desplazamiento de una molécula de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ocurre con un aumento de entropía.

De nuevo, se detectó una diferencia notable con lo que ocurre con las especies estabilizadas con una terfenilfosfinas, ya que los complejos mono y bis-etileno en ese caso se interconvierten en disolución bajo atmósfera de etileno y para separarlas se requiere la eliminación del etileno a vacío, pudiéndose aislar únicamente el complejo monoetileno (**Esquema 28**).<sup>88</sup>



**Esquema 28.** Equilibrio entre los complejos bis y monoetileno de Pt<sup>0</sup> con la fosfina PMe<sub>2</sub>Ar<sup>Dipp2</sup>.

La difusión lenta de pentano en frío en disoluciones del complejo **14** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, produjo muestras cristalinas adecuadas para los análisis de difracción de RX (**Figura 57**).

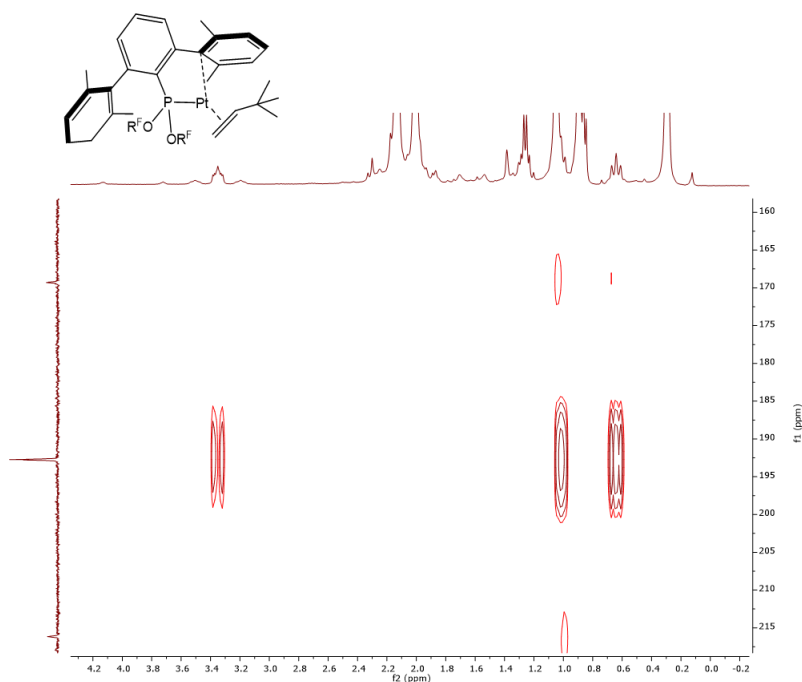


**Figura 57.** Diagrama ORTEP para la estructura en el estado sólido de **14**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Pt1–C35 2.084(3), Pt1–C36 2.115(3), Pt1–P1 2.171(6), Pt1–C7<sub>ipso</sub> 2.343(3), Pt1–C8<sub>orto</sub> 2.631(3), P1–O1 1.644(1), P1–O2 1.637(1), C35–Pt1–P1 119.75(10), C36–Pt1–P1 158.76(10).

El complejo posee una geometría de coordinación trigonal plana distorsionada con una molécula de etileno coordinada  $\eta^2$  al centro metálico, siendo las distancias de enlace Pt–C de 2.084(3) y 2.115(3) Å. El platino establece además una interacción con un anillo de xililo coordinado  $\eta^2$  a través de los carbonos *ipso* y *orto*, con el ligando **L5** en un modo de coordinación  $\kappa^1$ -P,  $\eta^2$ -arilo con distorsión.

La formación de esta especie de Pt<sup>0</sup>-olefina insaturada llevó a explorar la posibilidad de utilizar hidrocarburos insaturados más voluminosos, como el 3,3-dimetilbuteno y el fenilacetileno, de tal forma que se impidiera la coordinación de una segunda molécula de ligando.

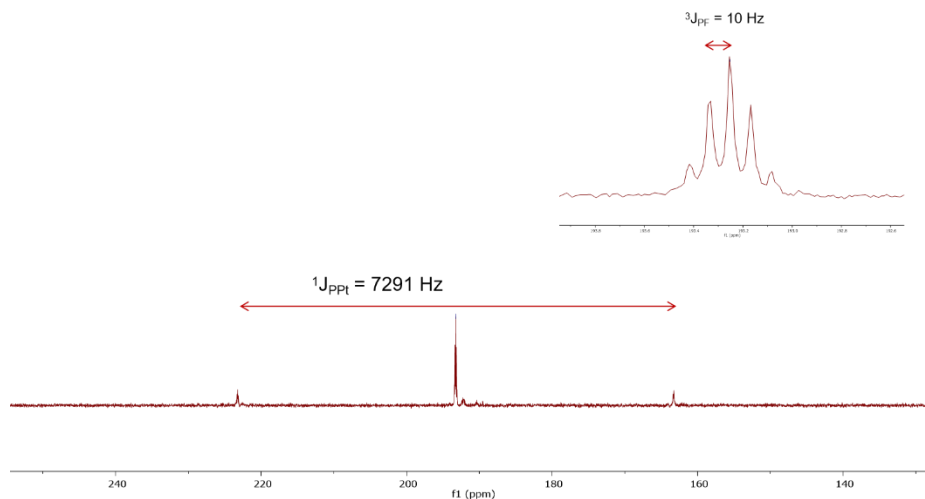
Al llevar a cabo la reacción del complejo **12** con un equivalente de 3,3-dimetilbuteno en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente, tras 2 horas se observó la formación de un nuevo producto cuya señal en el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} aparece como quintuplete con satélites de <sup>195</sup>Pt, con <sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 7588 Hz y <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 7 Hz. La aparición de esta señal, unida a su espectro de <sup>1</sup>H parece indicar la rotura del dímero y la coordinación de una molécula de 3,3-dimetilbuteno (**Figura 58**). No obstante, la inestabilidad del complejo dio lugar a su rápida descomposición, apareciendo otras especies que no se pudieron identificar e impidiendo su caracterización completa.



**Figura 58.** Correlación de los protones  $\text{CH}_2\text{CH-}^t\text{Bu}$  con el núcleo de  $^{31}\text{P}$  en el espectro HMQC  $^1\text{H-}^{31}\text{P}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).

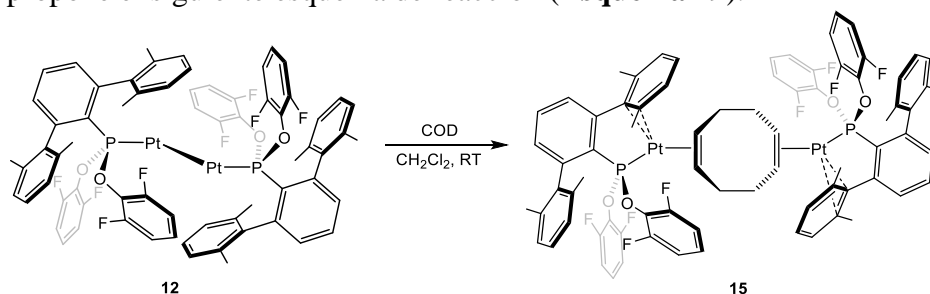
La reacción del complejo **12** con fenilacetileno arrojó resultados similares. A pesar de que se observó la formación inmediata de un producto en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  191 ppm;  $^1J_{\text{PPt}} = 7185$  Hz), la rápida formación de otros productos secundarios no permitió su aislamiento y caracterización.

Siguiendo con el estudio de las posibles interacciones entre el compuesto **12** y los hidrocarburos insaturados, se llevó a cabo la reacción con 1,5-ciclooctadieno, un dieno cíclico que en la mayoría de los casos actúa como ligando bidentado quelatante a través de los dos enlaces dobles  $\text{C}=\text{C}$ . Tras 12 h en diclorometano a la temperatura ambiente se pudo observar (**Figura 59**) la formación de un único producto cuya señal en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  corresponde a un quintuplete con satélites de  $^{195}\text{Pt}$  ( $^1J_{\text{PPt}} = 7291$  Hz,  $^4J_{\text{PF}} = 10$  Hz).



**Figura 59.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo **15** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

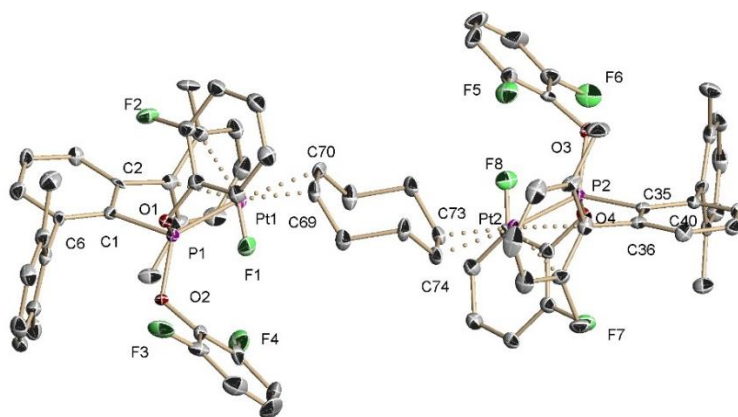
La constante de acoplamiento  $^1J_{\text{PPt}}$  elevada, similar a la del compuesto **14**, unido a los datos de la espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  parecen indicar que, que tal y como se buscaba, se produjo la formación de un nuevo complejo  $\text{Pt}^0$ -olefina. En un principio, se utilizó una proporción 1:2 dímero-dieno, sin embargo, en estas condiciones se observaba una cantidad elevada de 1,5-ciclooctadieno sin reaccionar y el producto formado coincidía con el observado al utilizar un solo equivalente del dieno. La optimización de las condiciones de reacción indica, pues, que la relación dímero-dieno adecuada es 1:1, por lo que se propone el siguiente esquema de reacción (**Esquema 29**).



**Esquema 29.** Síntesis del complejo **15**.

En la reacción con el 1,5-ciclooctadieno, el enlace  $\text{Pt-Pt}$  del dímero **12** se rompe, coordinándose cada fragmento  $\text{Pt}\{\text{P}(\text{OR}^{\text{F}})_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}\}$  a un doble enlace y formándose así un complejo dinuclear con un ligado

COD puente. Esta estructura se confirma en el estado sólido mediante difracción de rayos X (**Figura 60**), observándose que, en la molécula centrosimétrica, cada átomo metálico participa en una interacción secundaria con uno de los anillos laterales del terfenilo en modo de coordinación  $\eta^2$  asimétrico (carbonos *ipso* y *orto*), con distancias  $\text{Pt}\cdots\text{C}_{\text{areno}}$  en el rango 2.38-2.55 Å.



**Figura 60.** ORTEP de la estructura sólida del complejo **15**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para el entorno del Pt1: Pt1–P1 2.183(3), Pt1–C69 2.110(15), Pt1–C70 2.159(15), C69–C70 1.42(2), Pt1 $\cdots$ C7<sub>ipso</sub> 2.38(1), Pt1 $\cdots$ C8<sub>orto</sub> 2.55(1), C69–Pt1–P1 120.4(4), C69–Pt1–C70 38.8(6).

Estudios anteriores llevados a cabo por el grupo mostraban que las especies de  $\text{Pt}^0$  estabilizados por ligandos alquil terfenilfosfina catalizaban la hidrosililación de alquenos en fase homogénea con resultados comparables a otros sistemas ya descritos en la bibliografía.<sup>87,179</sup> Con el objetivo de estudiar, de forma preliminar, si el complejo **12** presentaba estas propiedades se llevaron a cabo pruebas iniciales usando como reacción modelo la hidrosililación de alquinos utilizando como reactivos el trietilsilano y varios alquinos terminales e internos (**Tabla 4**). En esta transformación la selectividad es un aspecto crucial ya que la hidrosililación de alquinos terminales puede dar lugar a una mezcla de tres alquensilanos isoméricos:  $\beta$ -(E),  $\beta$ -(Z) y  $\alpha$  (**Esquema 30**).

<sup>179</sup> a) B. Marciniak, *Hydrosilylation. Advances in Silicon Science.*, Springer, 2009; b) A. K. Roy, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 1-59.

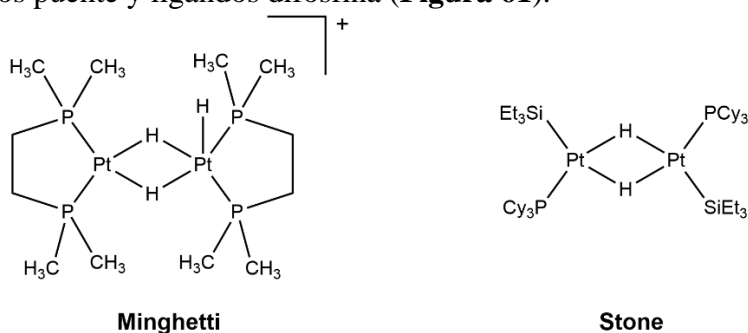




Como se observa en la **Tabla 4**, cuando la reacción incluye el difenilacetileno, un alquino interno, no se observa actividad catalítica (incluso elevando la temperatura hasta 50°C). En cambio, al utilizar con el fenilacetileno otro silano como el  $\text{HSi(OEt)}_3$  no se ve afectada la conversión, aunque la selectividad disminuye respecto a la reacción con  $\text{HSiEt}_3$ .

### 2.3.3 Síntesis y reactividad de complejos de Pt<sup>II</sup> derivados de [Pt<sub>2</sub>(L5)<sub>2</sub>] (12)

Los hidruros dinucleares de Pt no se conocieron hasta 1976, cuando Stone describió la reacción entre el precursor [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)] y los silanos y germanos HMR<sub>3</sub> (M = Si, Ge) para generar una clase de complejos neutros dinucleares con hidruros puente, [Pt<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = H, SiR<sub>3</sub>, GeR<sub>3</sub>).<sup>180</sup> En 1977 se publicaron, por parte del grupo de Minghetti, varios compuestos dinucleares catiónicos de Pt<sup>II</sup> con hidruros puente y ligandos difosfina (**Figura 61**).<sup>181,182</sup>



**Figura 61.** Ejemplos bibliográficos de hidruros de Pt<sup>II</sup> dinucleares.<sup>156d,181a</sup>

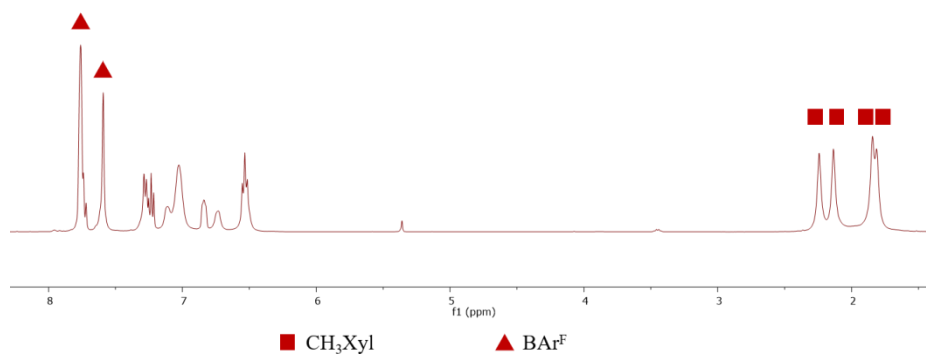
Dados estos antecedentes, se consideró de interés investigar las reacciones del compuesto **12** con H<sup>+</sup>, utilizando para ello [H(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BAR<sup>F</sup>] ([BAR<sup>F</sup>] = [B(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]), conocido como “ácido de Brookhart”. La reacción se llevó a cabo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a la temperatura ambiente con una relación molar entre Pt y H<sup>+</sup> de 1:1 y, de forma inmediata, se observó la formación de un nuevo producto, **16**. En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H se aprecian cuatro señales diferentes, que integran cada una por 6H, para los metilos de los grupos xililo entre 1.8

<sup>180</sup> Green, M.; Howard, J. A. K.; Proud, J.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; Tsipis, C. A. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 17, 671–672.

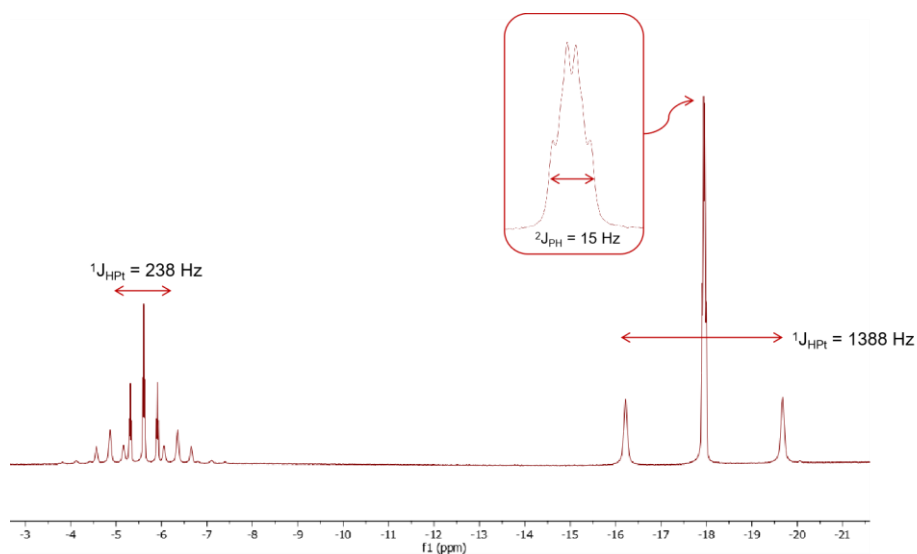
<sup>181</sup> a) Minghetti, G.; Banditelli, G.; Bandini, A. L. *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 139, 80–82.; b) Chiang, M. Y.; Bau, R.; Minghetti, G.; Bandini, A. L.; Banditelli, G.; Koetzle, T. F. *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 122–124.

<sup>182</sup> a) Green, M.; Howard, J. A. K.; Proud, J.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; Tsipis, C. A. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 17, 671–672.; b) Mole, L.; Spencer, J. L.; Litster, S. A.; Redhouse, A. D.; Carr, N.; Orpen, A. G. *Dalton Trans.*, **1996**, 11, 2315–2321.

y 2.2 ppm. A campo más alto se pueden observar dos señales con multiplicidades muy diferentes situadas a -5.77 y -17.64 ppm (**Figura 62** y **63**) con intensidades relativas 1:2.

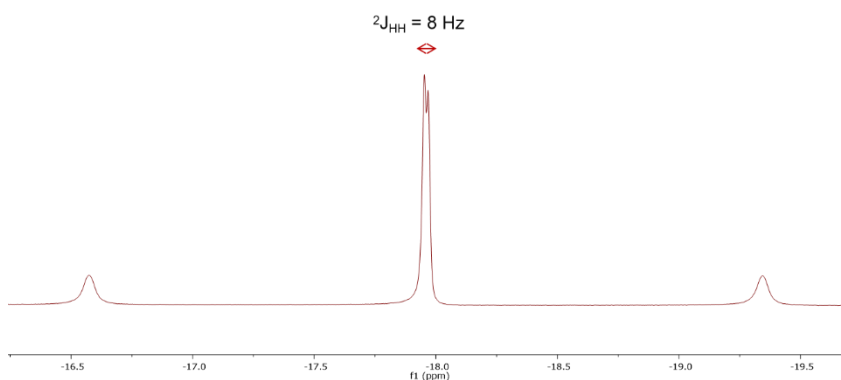


**Figura 62.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **16** en la región de 8 a 0 ppm (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



**Figura 63.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **16** en la región de -3 a -21 ppm (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

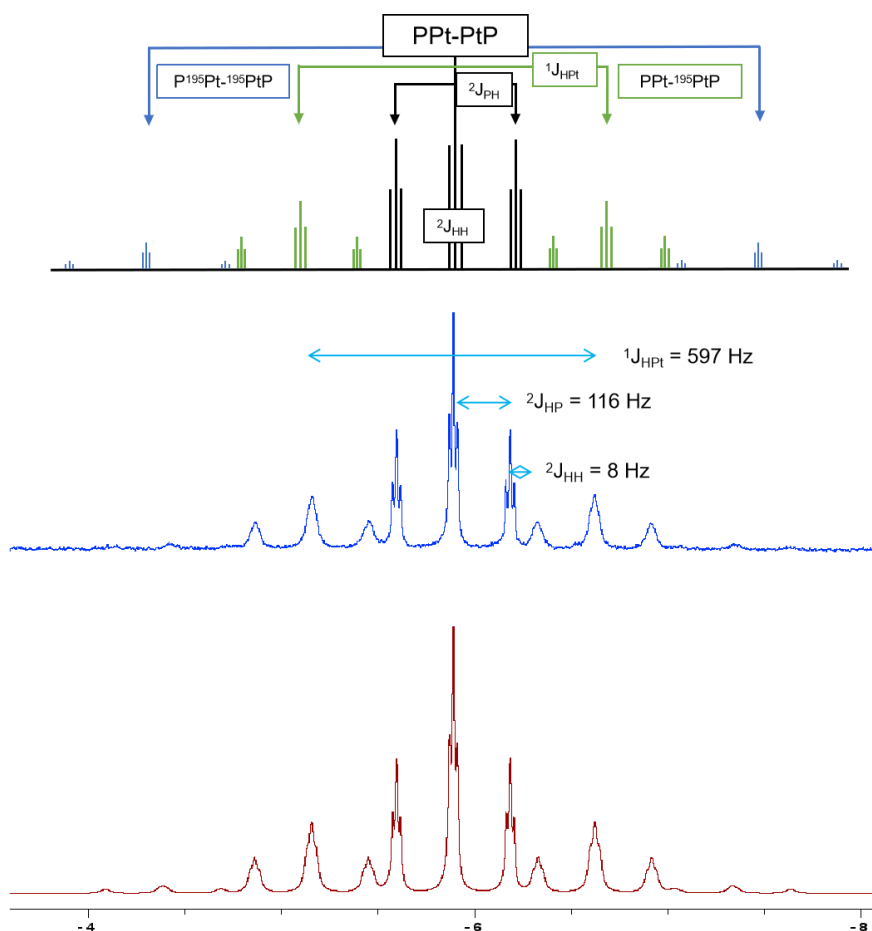
Estas dos resonancias se deben a dos tipos de hidruros diferentes presentes en el complejo, correspondiéndose la que aparece a campo más alto en forma de doblete ancho con satélites ( $^1J_{\text{PtH}} = 1388 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 15 \text{ Hz}$ ) a dos hidruros terminales. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  desacoplado de  $^{31}\text{P}$  esta señal se convierte en un doblete (ignorando los acoplamientos con los átomos de  $^{195}\text{Pt}$ ) (**Figura 64**).



**Figura 64.** Señal de RMN de  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  correspondiente al hidruro terminal.

Por otra parte, la señal de hidruro a campo más bajo presenta la multiplicidad característica de un núcleo en posición puente entre dos fragmentos  $[\text{Pt}-^{31}\text{P}]$  equivalentes. Teniendo en cuenta la presencia de las tres combinaciones posibles de dos átomos de platino con espines nucleares diferentes,  $\text{PPt}-\text{PtP}$ ,  $\text{PPt}-^{195}\text{PtP}$  y  $\text{P}^{195}\text{Pt}-^{195}\text{PtP}$ , cuyas poblaciones relativas son aproximadamente 4:4:1, dicho hidruro genera *i*) un triplete central por el acoplamiento a dos enlaces con los dos núcleos de  $^{31}\text{P}$  químicamente equivalentes (isotópologo  $\text{PPt}-\text{PtP}$ ); *ii*) un doblete de tripletes con disposición simétrica con respecto al triplete central (isotópologo  $\text{PPt}-^{195}\text{PtP}$ ); *iii*) un triplete de tripletes cuyo conjunto central de señales coincide con el triplete central y cuya constante  $^1J_{\text{PtH}}$  es igual a la del isotópologo  $\text{PPt}-^{195}\text{PtP}$  (isotópologo  $^{195}\text{Pt}-\text{H}-^{195}\text{Pt}$ ). Hay que destacar que las resonancias correspondientes al isotópologo menos abundante apenas se pueden detectar. La suma de los tres subspectros consiste, finalmente, en cinco tripletes igualmente espaciados, de intensidad relativa 1:8:18:8:1. Esta asignación se

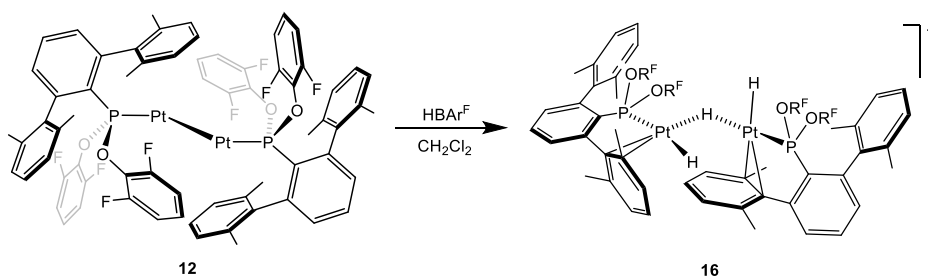
confirmó con ayuda de una simulación de la señal situada a -5.77 ppm (**Figura 65**), teniendo en cuenta las constantes de acoplamiento observadas experimentalmente ( $^1J_{\text{PtH}} = 597$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 8$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 116$  Hz) y los isotopólogos de Pt comentados.



**Figura 65.** Región del hidruro puente del espectro de RMN <sup>1</sup>H de **16** (azul), región del hidruro puente del espectro de RMN de <sup>1</sup>H simulado (rojo) y esquema de acoplamiento propuesto (arriba).

Una vez separado el compuesto **16** en forma de sólido cristalino puro y comprobada la relación molar entre el contranión BAr<sup>F-</sup> y los otros fragmentos del complejo mediante integración de las señales

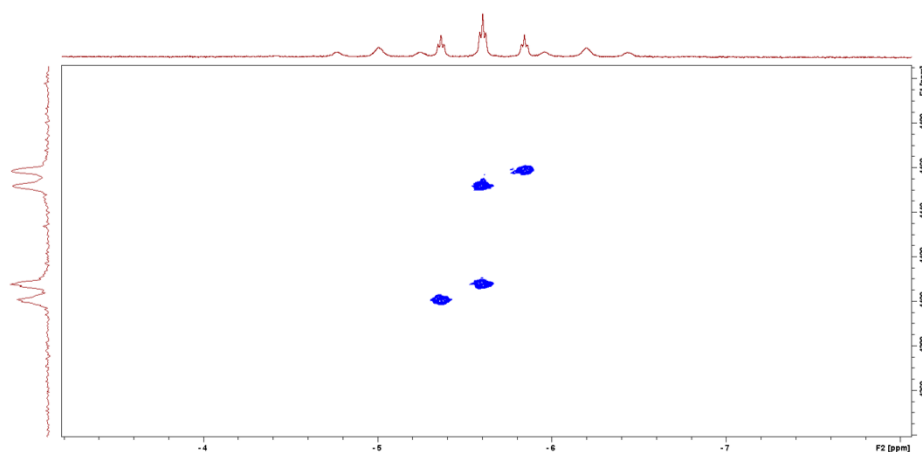
correspondientes, se asignó al complejo la fórmula  $[\text{Pt}_2\text{H}_3(\text{L5})_2]^+$ , es decir, la de un trihidruro dinuclear de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  (**Esquema 32**). Cabe destacar que la adición 2:1 de  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$  al complejo **12** resultaría, en realidad, en la oxidación de ambos átomos  $\text{Pt}^0$  a  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , lo que llevaría al dihidruro  $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\text{L5})_2]^{2+}$ . La presencia de un tercer hidruro parece, en cambio, indicar que, después de la reacción con el primer  $\text{H}^+$  para dar  $[\text{Pt}_2\text{H}(\text{L5})_2]^+$ , se haya producido la adición de  $\text{H}_2$ , de alguna manera formado en el medio por reducción del  $\text{H}^+$ , o que la reacción de dos cationes  $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\text{L5})_2]^{2+}$  haya generado  $[\text{Pt}_2\text{H}_3(\text{L5})_2]^+$  (**16**) y  $[\text{Pt}_2\text{H}(\text{L5})_2]^{3+}$ , descomponiéndose este último en el medio sin poder ser detectado.<sup>182,183</sup>



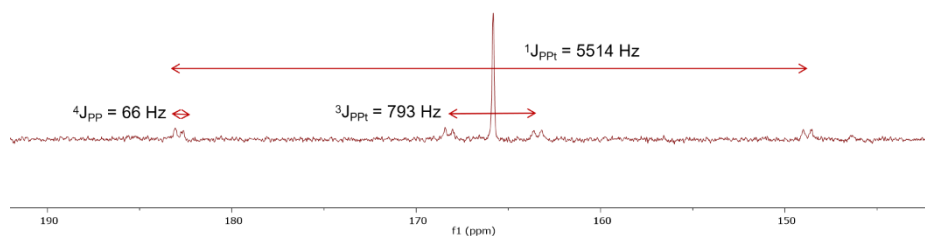
**Esquema 32.** Síntesis del complejo **16**.

Mediante un experimento HMQC fue posible obtener la correlación  $^1\text{H}$ - $^{195}\text{Pt}$  entre el hidruro puente y los núcleos de  $^{195}\text{Pt}$  (**Figura 66**). La señal del  $^{195}\text{Pt}$  se encuentra situada a -4432 ppm y aparece como doble doblete debido a los acoplamiento  $^3J_{\text{PPt}}$  y  $^1J_{\text{PPt}}$ . Dichas constantes de acoplamiento se confirman mediante RMN de  $^{31}\text{P}$ , que muestra un singlete situado a 165.8 ppm con satélites siendo los diferentes acoplamiento observados  $^1J_{\text{PPt}} = 5514$  Hz,  $^3J_{\text{PPt}} = 793$  Hz,  $^4J_{\text{PPt}} = 66$  Hz (**Figura 67**).

<sup>183</sup> Knobler, C. B.; Kaesz, H. D.; Minghetti, G.; Bandini, A. L.; Banditelli, G.; Bonati, F. *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2324–2331.



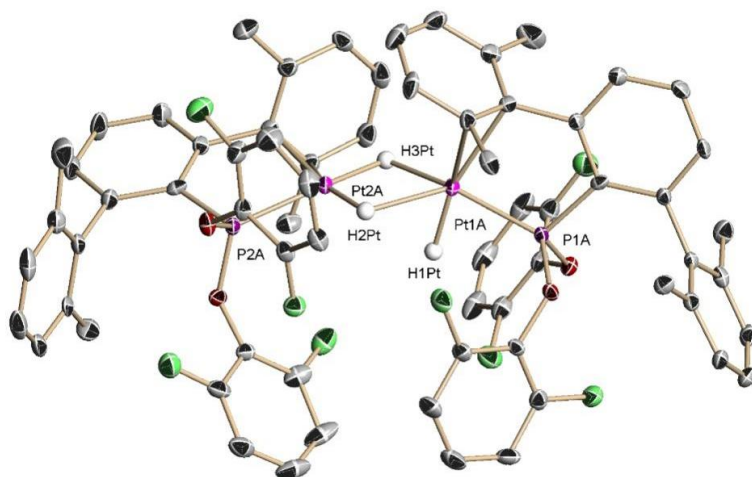
**Figura 66.** Región del hidruro puente del espectro HMQC  $^1\text{H}$ - $^{195}\text{Pt}$  del complejo **16** (500 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



**Figura 67.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo **16** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

La estructura propuesta para **16** se apoya también en estudios de difracción de rayos X. Así, mediante difusión en frío de pentano en una disolución del compuesto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , fue posible obtener monocristales del complejo **16** para su caracterización en estado sólido (**Figura 68**). La estructura de rayos X muestra, de acuerdo con las hipótesis planteadas a partir de los datos espectroscópicos, un complejo catiónico dinuclear de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  en el que cada centro metálico se enlaza a un ligando fosfonito e interacciona de forma  $\eta^2$  con los anillos laterales del grupo terfenilo,

siendo la distancia mínima Pt–C<sub>areno</sub> = 2.37 Å. La distancia entre los átomos metálicos ( $d_{\text{Pt-Pt}} \approx 2.76$  Å) es mayor que para el complejo bimetalico de Pt<sup>0</sup>, **12** y se encuentra en el rango de las observadas en otros dímeros de platino con hidruros puente ( $d_{\text{Pt-Pt}} = 2.6\text{-}2.75$  Å).<sup>182,184</sup>



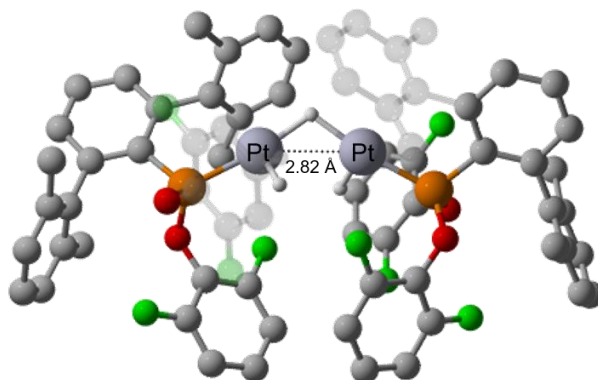
**Figura 68.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **16**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Pt1A–P1A 2.176(2), Pt1A–C7A 2.377(9), Pt1A–Pt2A 2.7587(4), Pt1A–H(1PT) 1.610(8) Pt1A–H(2PT) 2.084(6), Pt1A–H(3PT) 2.082(7), Pt2A–P2A 2.182(2), Pt2A–C41A 2.363(9), P2A–Pt2A–Pt1A 148.35(6), P2A–Pt2A–H(2PT) 102.0.

Cada átomo de Pt presenta, de acuerdo con el modelo de rayos X, dos hidruros puentes ( $d_{\text{Pt-H}} = 2.08$  Å) en el mismo plano y otro hidruro en uno de los núcleos metálicos casi perpendicular al plano anterior ( $d_{\text{Pt-H}} = 1.61$  Å). Los hidruros de esta estructura no se localizaron mediante difracción de rayos X, sino que se dedujeron mediante cálculos cristalográficos y en base a los resultados descritos en la difracción por neutrones en una estructura similar publicada por Minghetti.<sup>181b</sup> La coordinación del Pt que tiene únicamente dos hidruros puentes presenta, como en el caso de Minghetti, una coordinación casi plano-cuadrada, mientras que el otro Pt, enlazado al hidruro terminal, presenta una coordinación de bipirámide trigonal.

<sup>184</sup> a) Immirzi, A.; Musco, A.; Carturan, G.; Belluco, U. *Inorganica Chim. Acta.*, **1975**, *12*, 23–24.; b) (301)Mole, L.; Spencer, J. L.; Carr, N.; Orpen, A. G. *Organometallics.*, **1991**, *10*, 49–52.



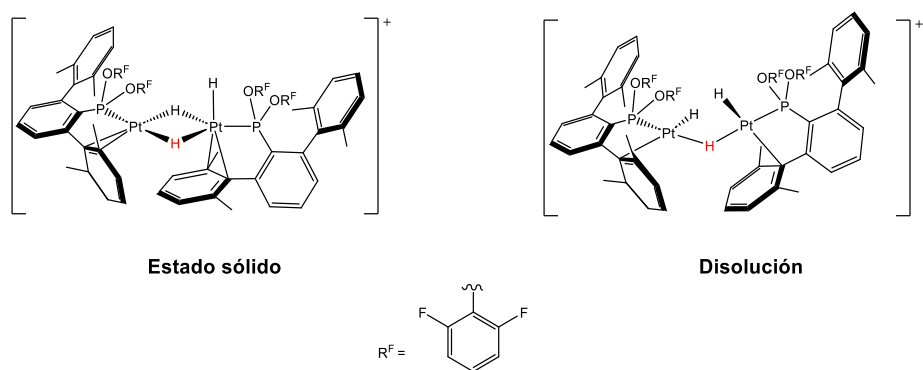
Sin embargo, esta disposición de los hidruros no coincide con los datos de RMN en disolución. Por los datos del espectro de  $^1\text{H}$ , la señal a campo más alto correspondería a un único protón puente mientras que la señal a campo más bajo integra por dos. Para entender esta discrepancia decidimos optimizar la geometría del catión de **16** mediante DFT a partir de los datos de Rayos X. Los cálculos emplearon un modelo continuo de diclorometano, SMD<sup>155</sup> para reproducir los efectos del disolvente y se realizaron con el nivel de teoría  $\omega\text{B97X-D/6-31g(d,p)+SDD}$ .<sup>49,50,77</sup> Los resultados muestran una estructura molecular (**Figura 69**) en la que cada átomo de platino tiene un entorno de coordinación plano-cuadrado distorsionado con un hidruro terminal y una interacción entre el platino y el carbono *ipso* de uno de los xililos del sustituyente terfenilo del ligando fosfonito ( $d_{\text{Pt}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}} = 2.47 \text{ \AA}$ ). La tercera posición de coordinación está ocupada por el átomo de fósforo y *trans* a esta hay un hidruro puente a los dos centros de platino. El catión tiene simetría aproximadamente  $\text{C}_2$  con el eje de rotación pasando por el punto medio de la línea de unión de los dos átomos de platino y el hidruro puente. La distancia  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$  en el modelo es de  $2.82 \text{ \AA}$ , ligeramente más larga que la determinada en estado sólido ( $2.7587(4) \text{ \AA}$ ).



**Figura 69.** Geometría optimizada por DFT del catión de **16** en disolución.

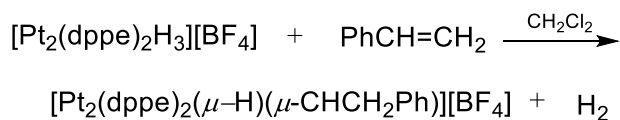
Se decidió también estimar la diferencia de energía entre la estructura obtenida mediante difracción de rayos X y la geometría optimizada mediante DFT, al nivel de teoría antes indicado. Para ello se optimizó la estructura en estado sólido manteniendo fijas las distancias  $\text{Pt-H}$  y se comparó la energía de este modelo con la geometría

optimizada libremente, resultando una diferencia de  $6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (**Figura 70**). Si bien el tipo de estructura obtenido mediante DFT es consistente con los datos de RMN, a diferencia de la estructura en estado sólido, la diferencia de energía estimada entre los dos tipos estaría de acuerdo con que una pueda estar favorecida en disolución y la otra en estado sólido (de hecho, una superposición de ambas evidencia que el cambio estructural entre una y otra es pequeño). Además, ambos tipos de estructuras han sido descritas en la bibliografía, de acuerdo con sus datos de rayos X y resonancia magnética en disolución, existiendo ejemplos de compuestos del tipo  $\text{Pt}_2\text{H}_3\text{P}_4^+$  para los que se ha descrito un carácter fluxional “que denota una superficie de energía potencial muy suave en relación con sus cambios conformacionales”.<sup>183</sup>



**Figura 70.** Estructura en estado sólido (izquierda) y en disolución (derecha) del complejo **16**.

Como se comentaba anteriormente, los complejos dinucleares de esta clase se conocen desde 1977<sup>181a</sup> y, desde entonces, se han publicado numerosos estudios sobre su síntesis y estructura.<sup>183,184</sup> Sin embargo, pocos datos se han obtenido sobre su reactividad. En estudios previos se observa que los complejos catiónicos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  del tipo  $\text{Pt}_2\text{P}_2\text{H}_3^+$ , pueden reaccionar con ligandos como CO o RNC, dando lugar a especies binucleares de  $\text{Pt}^{\text{I}}$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{P-P})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-L})]^+$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{RNC}$ ), mediante la eliminación de  $\text{H}_2$ .<sup>185</sup> La reacción de un trihidruro dinuclear de esta clase con etileno fue estudiada por Minghetti y colaboradores, publicando el primer  $\mu$ -alquilideno dinuclear con puente hidruro.<sup>186</sup>



**Esquema 33.** Ruta de síntesis del primer  $\mu$ -alquilideno dinuclear publicado.<sup>186</sup>

Los complejos dinucleares que con ligandos hidruro y alquilideno constituyen un modelo para intermedios que pueden participar en la tautomerización y activación de hidrocarburos en sistemas polimetálicos<sup>187</sup> o en procesos catalíticos como la metátesis de olefinas.<sup>188</sup> Dado este interés y que estos complejos son poco comunes se quiso estudiar la reactividad del complejo **16** con etileno. Se ensayó también la reacción del mismo con CO para comprobar la posibilidad de sustituir la interacción secundaria con otro ligando neutro y para averiguar si la introducción de un ligando con elevada acidez  $\pi$  podía inducir una reducción del platino por eliminación reductora de H<sub>2</sub>.

Al tratar una disolución de **16** con CO, se observa en el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} la formación de un nuevo complejo de platino con una señal a 158 ppm. Sin embargo, la poca estabilidad de este producto impidió su caracterización, ya que rápidamente se observaron varios productos de descomposición y un oscurecimiento de la disolución.

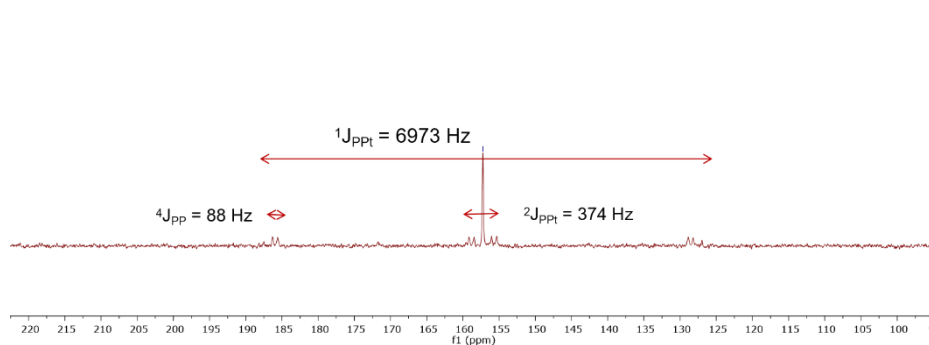
En cambio, la reacción del complejo **16** con etileno generó, de forma selectiva un nuevo producto, **17**, cuya caracterización pudo completarse exhaustivamente. En su espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (**Figura 71**) se aprecia una señal a 157.2 ppm con la multiplicidad típica de las estructuras bimetalicas de platino ya encontradas (**Figura 67**) (<sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 6973 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PPt</sub> = 374 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 88 Hz).

<sup>185</sup> Minghetti, G.; Bandini, A. L.; Banditelli, G.; Bonati, F.; Szostak, R.; Strouse, C. E.; Knobler, C. B.; Kaesz, H. D. *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2332–2338.

<sup>186</sup> a) Bandini, A. L.; Banditelli, G.; Minghetti, G. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 224–231; b) Banditelli, G.; Bandini, A. L. *Organometallics.*, **2006**, 25, 1578–1582.

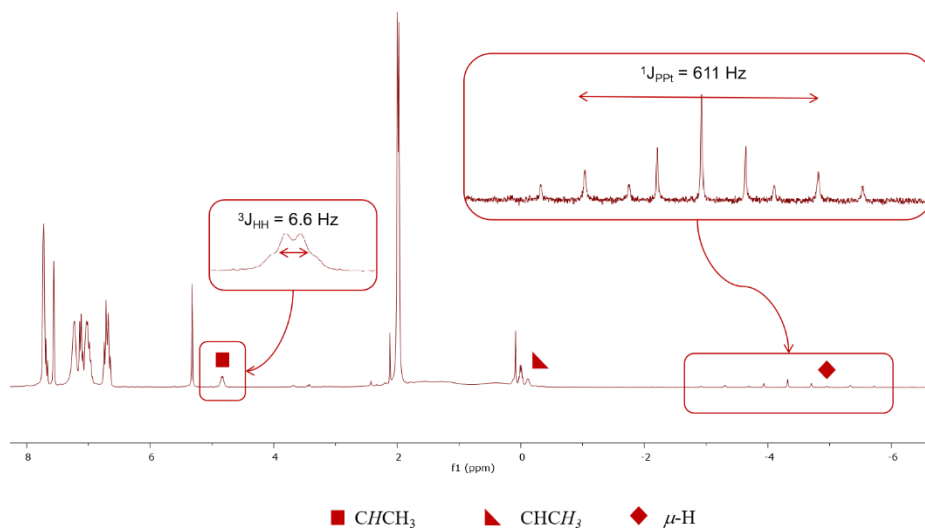
<sup>187</sup> Zaera, F. *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2651–2693.

<sup>188</sup> Craig, P. J. *Homogeneous Catalysis.*, Wiley-Interscience, *Appl. Organomet. Chem.*, **1994**, 8, 499–499.

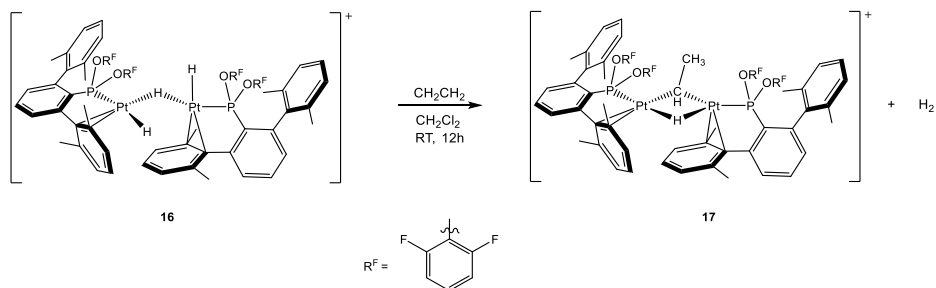


**Figura 71.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo **17** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 72**) muestra un triplete en la zona de hidruros a -4.32 ppm que corresponde a 1H y con la multiplicidad adicional propia de hidruro puente discutida para el complejo **16** (**Figura 65**). Además, se observa a 4.48 ppm un cuádruplete que integra por 1H y un doblete a -0.01 ppm por 3H, cuya correlación se confirma mediante COSY, y que se deberían a un fragmento  $\text{CH}-\text{CH}_3$ . Esto, unido a la presencia de  $\text{H}_2$  libre detectado por RMN de  $^1\text{H}$  en la mezcla de reacción, parece indicar que la molécula de etileno ha sufrido una tautomerización a etilideno insertándose en el complejo bimetálico, dando lugar a un nuevo dímero de  $\text{Pt}^{\text{I}}$  tras la eliminación reductora de  $\text{H}_2$  (**Esquema 34**).



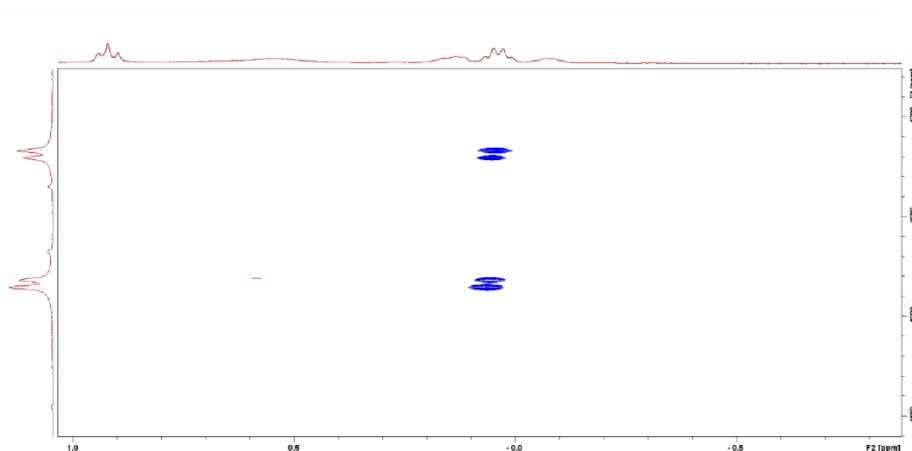
**Figura 72.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **17** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



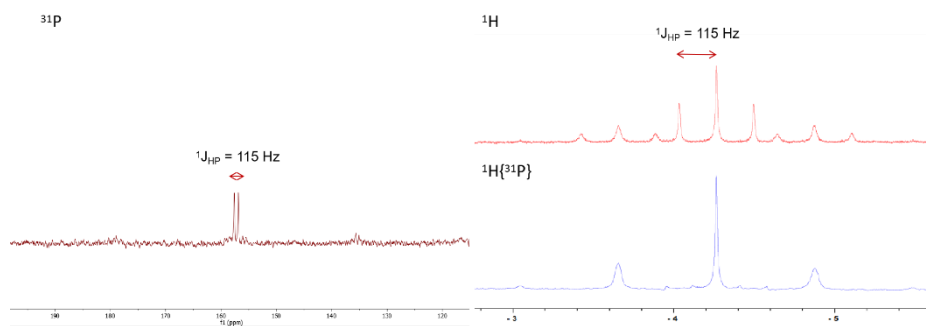
**Esquema 34.** Síntesis del complejo **17**.

En el experimento HMQC se observa la correlación entre los núcleos de  $^{195}\text{Pt}$  y los protones metílicos del ligando  $\mu\text{-CHCH}_3$ , apareciendo un doble doblete para la señal del platino debido al acoplamiento de los núcleos de  $^{195}\text{Pt}$  con los átomos de fósforo equivalentes a -4651 ppm ( $^1J_{\text{PtP}} = 6973$  Hz,  $^2J_{\text{PPt}} = 374$  Hz) (**Figura 73**). En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  acoplado a  $^1\text{H}$ , además, se confirmó la

presencia de un único hidruro puente al observarse un doblete con una constante de acoplamiento  $^1J_{PH} = 115$  Hz, coincidente con la observada en el espectro de  $^1H$  (**Figura 74**).

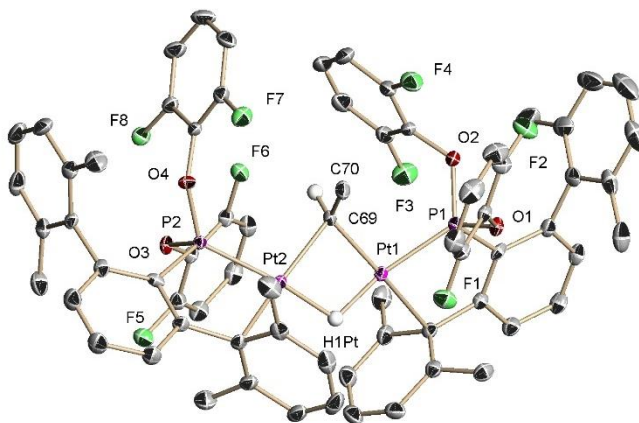


**Figura 73.** Región del  $CH_3CH$ -puente del espectro  $^1H$ - $^{195}Pt$  HMQC del complejo **17** (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25°C).



**Figura 74.** Espectro de RMN de  $^{31}P$  acoplado a  $^1H$  (izquierda) y región del hidruro puente de los espectros de  $^1H$  acoplado y desacoplado de  $^{31}P$  (derecha) del complejo **17**.

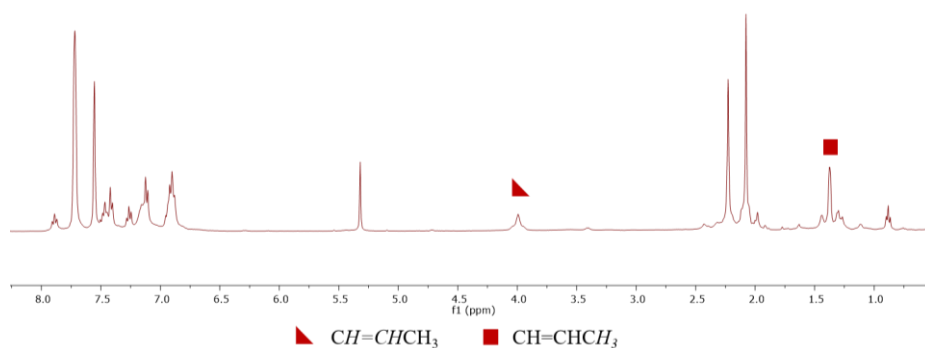
Finalmente, la caracterización de **17** se completó con la determinación de su estructura en el estado sólido (**Figura 75**), gracias a la obtención de monocristales mediante difusión lenta de pentano a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  en una disolución del compuesto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



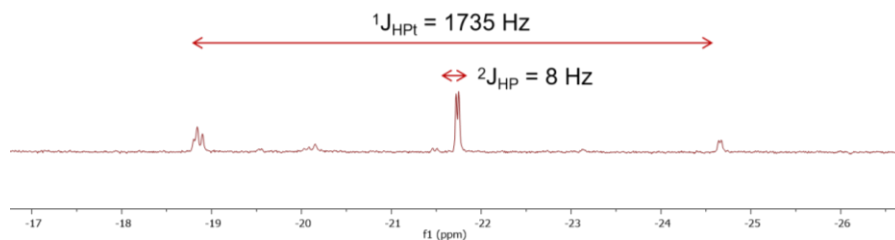
**Figura 75.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **17**. Distancias de enlace ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^{\circ}$ ): Pt1–Pt2 2.7298(2), Pt1–H(1PT) 1.6498, Pt1–C69 2.018(4), Pt2–C69 2.027(4), Pt2–H(1PT) 1.7287, Pt2–H(2PT) 1.6472, C69–C70 1.507(7), P2–Pt2–Pt1 143.74(3), Pt1–C69–Pt2 84.90(16).

En este nuevo complejo la distancia Pt–Pt es ligeramente más corta ( $d_{\text{PtPt}} \approx 2.73\text{ \AA}$ ) respecto al complejo de partida. Las distancias Pt–C69, de aproximadamente  $2.02\text{ \AA}$ , confirman la inserción y tautomerización de una molécula de etileno en la estructura, siendo la distancia C69–C70 de  $1.51\text{ \AA}$  más larga que la del etileno libre, de acuerdo con un enlace  $\text{C}_{sp^3}\text{--C}_{sp^2}$ .

Si en lugar de tratar el crudo de reacción se mantiene la disolución en presencia de etileno, se observa tras 12 horas la desaparición del producto **17** y la formación de un nuevo complejo de platino, **18**, que presenta en su espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  un singlete con satélites a 146.7 ppm ( $^1J_{\text{PPt}} = 5599$  Hz). La señal característica de este nuevo producto no presenta la multiplicidad del complejo anterior e indica la formación de un complejo monometálico. En su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 76 y 77**) no se aprecian, de hecho, hidruros puente, pero si un único hidruro terminal en forma de doblete con satélites ( $^1J_{\text{HPt}} = 1735$  Hz,  $^2J_{\text{HP}} = 8$  Hz) a -21.8 ppm.



**Figura 76.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **18** en la región de 8 a 0 ppm (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

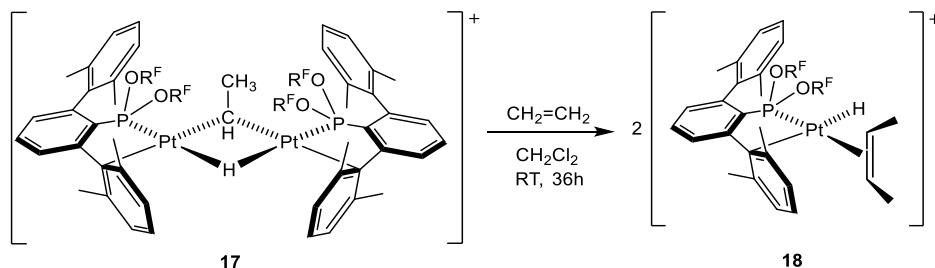


**Figura 77.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **18** en la región de -17 a -26 ppm (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Examinando cuidadosamente los datos espectroscópicos, se dedujo que el complejo catiónico de  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , **18**, contiene como ligando un

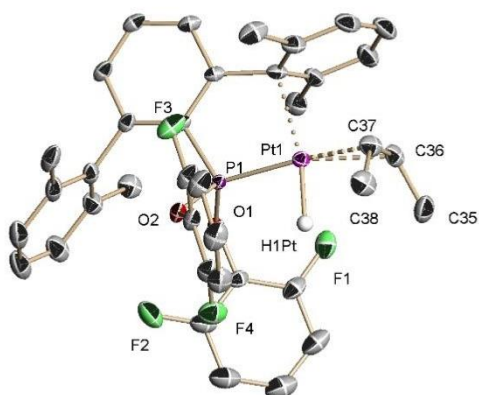


producto de la dimerización selectiva del etileno, el *cis*-2-buteno, cuyas señales correspondientes a los protones olefínicos y a los metilos aparecen a 3.99 ( $^3J_{\text{HH}} = 3.2$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 6.3$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 36.2$  Hz) y 1.28 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 3.1$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 52.0$  Hz), respectivamente (**Esquema 35**).



**Esquema 35.** Síntesis del complejo **18**.

Los análisis de difracción de RX (**Figura 78**) confirmaron esta hipótesis, revelando, además, que la cuarta posición de coordinación está ocupada por una interacción no covalente del metal con el carbono *ipso* de un anillo xililo ( $d_{\text{Pt-Cipso}} \approx 2.43$  Å). La distancia del centro metálico con los carbonos olefínicos C36 y C37 es de aproximadamente 2.34 y 2.28 Å, respectivamente. Cabe destacar que la reacción del **Esquema 35**, aparte la dimerización del etileno, muestra una oxidación del Pt<sup>I</sup> a Pt<sup>II</sup>, lo que necesariamente implica la formación de un producto de reducción que no se identificó.

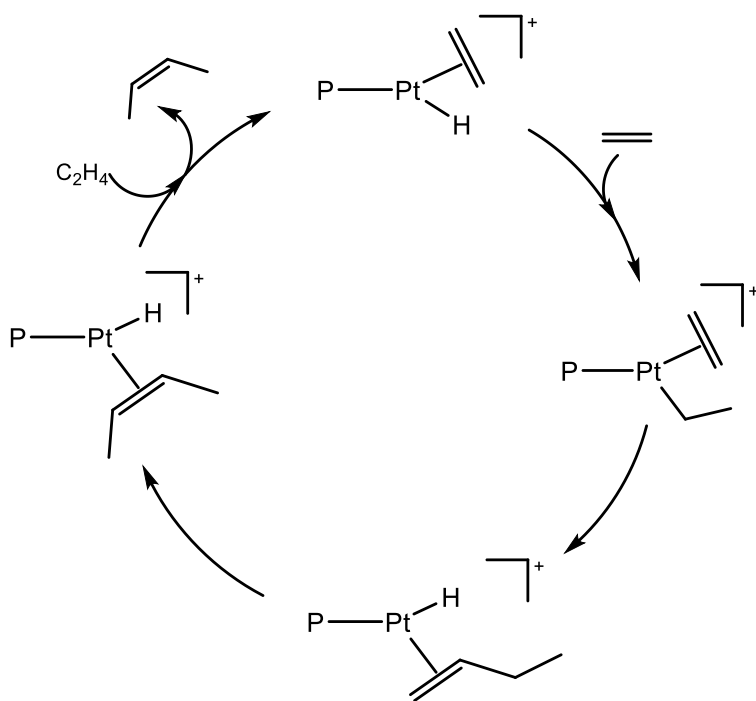


**Figura 78.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **18**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Pt1–P1 2.1835(15), Pt1–C36 2.281(7), Pt1–C37 2.337(8), Pt1···C<sub>ipso</sub> 2.433(5), Pt1–H(1PT), 1.6038, C36–C37 1.289(13), C36–Pt1–C7 107.1(2), C37–Pt1–C7 111.3(2), P1–Pt1–H(1PT) 85.5.

Paralelamente a la formación del complejo **18**, se detecta en el medio de reacción por RMN de  $^1\text{H}$  la formación de *cis*-2-buteno libre, lo que demuestra la actividad catalítica de **17** o **18** en la dimerización selectiva del etileno a *cis*-2-buteno. Dada la importancia de los butenos (1-buteno, *cis*-2-buteno, *trans*-2-buteno) en la industria petroquímica y en la producción de polímeros,<sup>189</sup> el diseño de sistemas catalíticos simples, altamente activos y selectivos para obtención selectiva de estas olefinas es de alto interés.<sup>190</sup>

Si bien existen ejemplos de reacciones de dimerización de olefinas, incluida la dimerización de etileno, mediadas por complejos de platino, estas suelen transcurrir en presencia de ligandos, pinza o fosfinas o diiminas bidentadas.<sup>190b,191</sup> En base a estos antecedentes, el proceso de formación del complejo **18** y la liberación de *cis*-2-buteno puede transcurrir tal como se propone en la **Figura 79**, donde se considera la formación de una especie de Pt<sup>II</sup> insaturada, formalmente de 14 electrones, con un solo ligando fosforado estabilizando el centro metálico. Así, el complejo **17**, al estar en presencia de etileno libre se rompería de manera que se formase el intermedio catiónico PPtH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup>. La inserción del etileno coordinado en el enlace Pt–H daría lugar a un ligando etilo y la vacante resultante volvería a ser

ocupada por otra molécula de etileno. La dimerización del etileno podría implicar la inserción de la segunda molécula de etileno coordinada en el enlace Pt—C del ligando etilo seguida de una eliminación en  $\beta$ , formándose 1-buteno y un nuevo ligando hidruro. Un proceso de reorganización intramolecular daría finalmente lugar a *cis*-2-buteno coordinado, formándose el complejo **18** observado. Por último, la sustitución de la molécula buteno por otra de etileno permitiría completar el ciclo catalítico regenerando **17**.



**Figura 79.** Ciclo catalítico propuesto para la formación del *cis*-2-buteno.

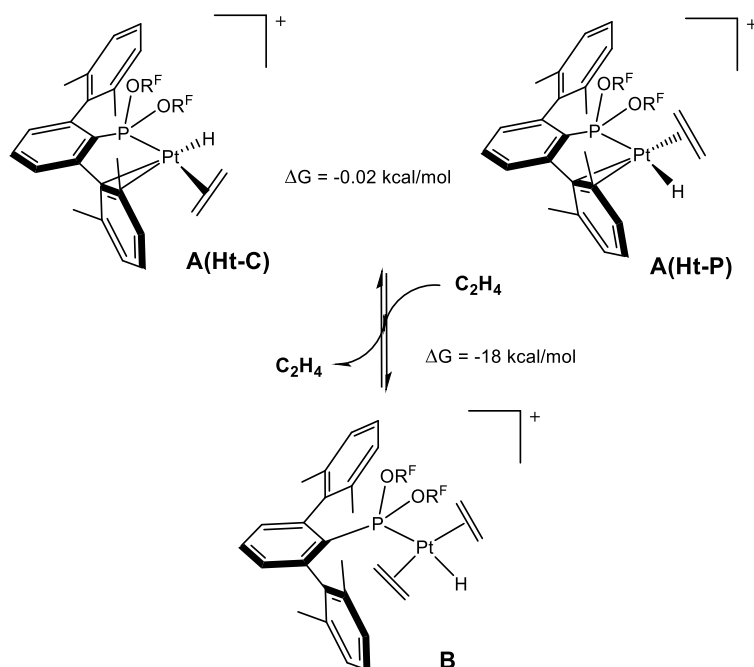
<sup>189</sup> McGuinness, D. S. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2321–2341.

<sup>190</sup> a) Shiotsuki, M.; White, P. S.; Brookhart, M.; Templeton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 4058–4067; b) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169–1204; c) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 283–316.

<sup>191</sup> a) Hahn, C.; Cucciolito M.E.; Vitagliano, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, *31*, 9038–9039; b) Basu, S.; Arulsamy, N.; Roddick, M.D. *Organometallics*, **2008**, *27*, *15*, 3659–3665; c) Adams, J.J.; Arulsamy, N.; Roddick, M.D. *Organometallics*, **2009**, *28*, *4*, 1148–1157.

El mecanismo de dimerización de etileno a cis-2-buteno catalizada por el complejo **16** se estudió mediante DFT. Las optimizaciones de las geometrías de las estructuras implicadas se llevaron a cabo con un nivel de teoría  $\omega$ B97XD/6-31g(d,p) y para las energías se hicieron cálculos single point al nivel def2tzvp.<sup>49,82</sup>

En primer lugar, se llevaron a cabo las optimizaciones de las especies **A(Ht-C)**, **A(Ht-P)** (H trans a C y H trans a P) y **B** con el objetivo de confirmar la especie monometálica que daría comienzo al ciclo catalítico (**Esquema 36**). Estas especies se proponen como el resultado de la escisión de **17** en presencia de etileno.

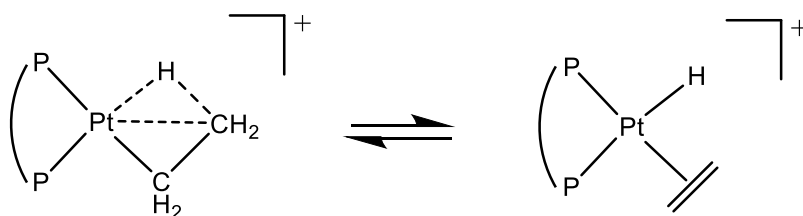


**Esquema 36.** Diferencia de energías libre de Gibbs entre las posibles especies **A(Ht-C)**, **A(Ht-P)** y **B**.

De la comparación las energías libres de los isómeros con una sola molécula de etileno, que mantienen la interacción  $Pt \cdots C_{\text{areno}}$  (**A**) ( $d_{C_{\text{ipso}} \cdots Pt} = 2.57$  y  $2.47$  Å para **A(Ht-C)** y **A(Ht-P)** respectivamente) y la energía libre de la especie con dos moléculas de etileno (**B**), en la que

se pierde esta interacción, se puede descartar esta última, ( $\Delta G = 18$  kcal/mol). Por otra parte, la diferencia de energía entre los isómeros **A(Ht-C)** y **A(Ht-P)** es muy pequeña, pudiendo ambas especies coexistir en la mezcla de reacción, por lo que se estudiaron ambos puntos de partida a la hora de proponer el mecanismo de la reacción.

Si consideramos el mecanismo partiendo de la especie **A(Ht-C)**, la inserción de la molécula de etileno coordinada en el enlace Pt—H da lugar a un intermedio, **C(Ht-C)**, en el que uno de los enlaces  $\beta$ -C—H del ligando etilo establece una interacción agóstica con el metal. Esta interacción se manifiesta por una distancia Pt $\cdots$ H de 1.70 Å y una significativa elongación del enlace C—H, que presenta una distancia de 1.31 Å, frente a los 1.09 Å de los otros dos enlaces C—H del grupo metilo. Las interacciones agósticas en complejos insaturados como las presentes en **C(Ht-C)** son capaces de reducir la deficiencia electrónica del centro metálico y han sido ampliamente documentadas,<sup>193</sup> encontrándose que las diferencias de energía entre estructuras de hidruro agóstico similares a **C(Ht-C)** y terminales descritas en la bibliografía suelen ser pequeñas (**Esquema 37**) y la formación de una u otra depende del volumen y las características de coordinación del ligando fosforado.<sup>194</sup> Para terminar con la descripción de la geometría de **C(Ht-C)**, el entorno de coordinación del meta se completa con el enlace Pt—P y con una interacción C<sub>ipso</sub> $\cdots$ Pt con una distancia de 2.27 Å.



**Esquema 37.** Estructuras de isómeros de complejos de Pt<sup>II</sup> de tipo etilo con enlace  $\beta$ -CH agóstico (izquierda) y tipo etileno hidruro terminal (derecha).

<sup>192</sup> Gonzalez, Carlos.; Schlegel, H. Bernhard. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5523–5527.

<sup>193</sup> Scherer, W.; McGrady, G. S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1782–1806.

<sup>194</sup> Popoff, N.; Mazoyer, E.; Pelletier, J.; Gauvin, R. M.; Taoufik, M. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 9035.

En nuestro caso, la formación de **C(Ht-C)** es ligeramente endergónica,  $\Delta G^\circ = 6.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  desde **A(Ht-C)** y una molécula de etileno, quedando curiosamente la barrera energética correspondiente al estado de transición **TS<sub>AC</sub>** por debajo de la energía libre de **C(Ht-C)** ( $\Delta G^\ddagger = 5.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; **Figura 82**). Esto ocurre debido a que las energías potenciales de **TS<sub>AB</sub>** y **C(Ht-C)** son muy similares, con  $E(\text{TS}_{\text{A-B}}) > E(\text{B(Ht-C)})$  como cabe esperar, y al aplicar las correcciones derivadas del análisis vibracional, se invierte el orden relativo de las energías libres resultantes. Todo esto se podría simplemente describir diciendo que la eliminación en  $\beta$  desde **C(Ht-C)** para dar **A(Ht-C)** ocurre casi sin barrera.

Además, la importancia de la interacción agóstica en la estabilidad de **C(Ht-C)** se puede comprobar fácilmente comparando la energía relativa de este intermedio con la de un isómero que carece del enlace  $\beta$ -agóstico, **C'(Ht-C)**, encontrándose este último  $26.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  por encima de la especie agóstica en la superficie de energía libre (**Figura 80**).

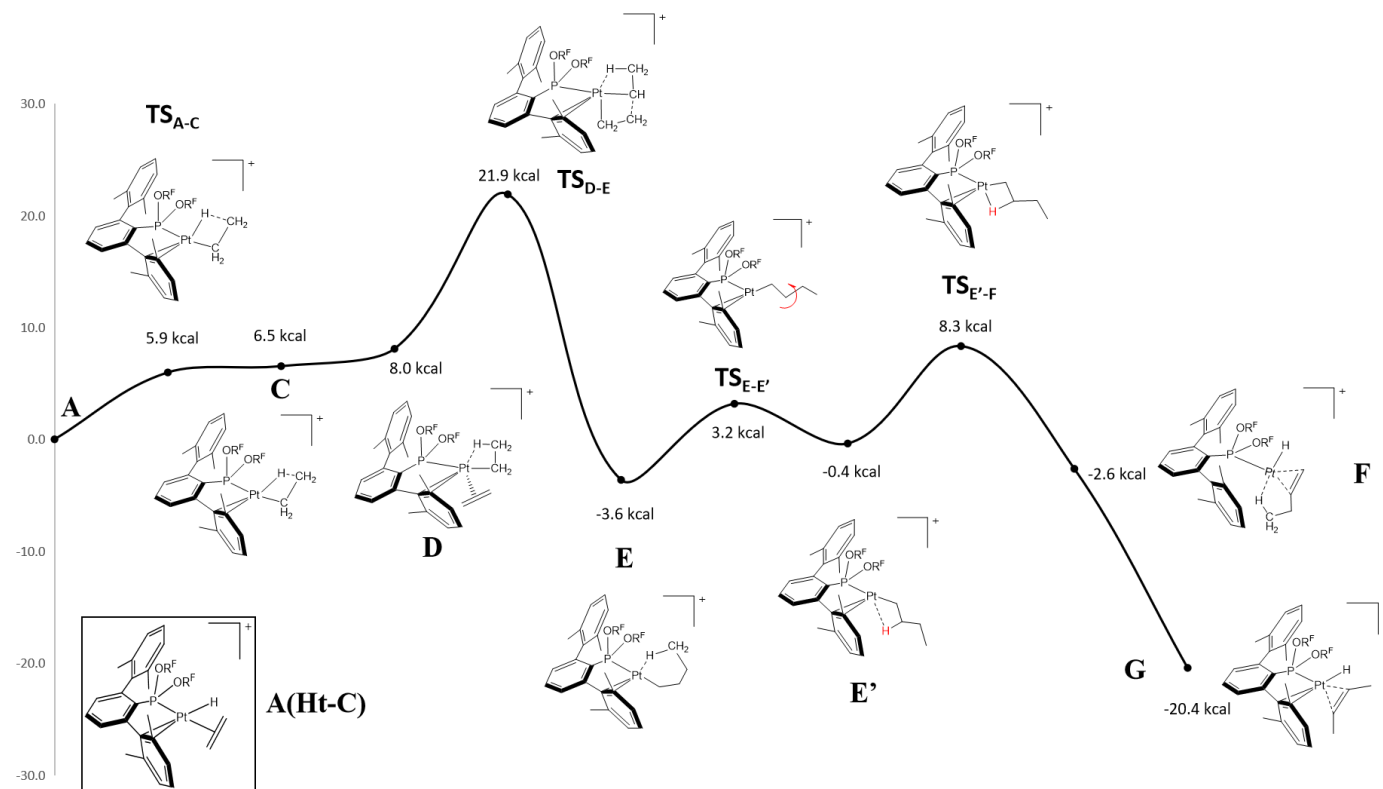
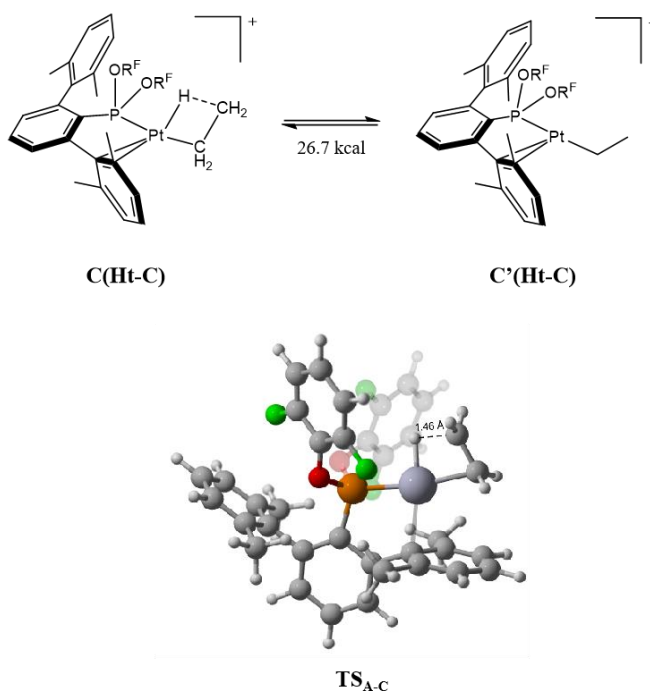


Figura 80. Energías de Gibbs calculadas para la formación del complejo **18** a partir del isómero **A(Ht-C)**.

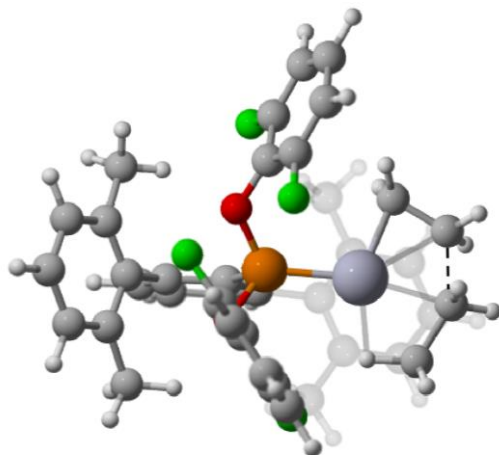


**Figura 81.** Energía relativa entre el intermedio agóstico, **C(Ht-C)**, y no agóstico **C'(Ht-C)** (arriba). Geometría del estado de transición **TS<sub>A-C</sub>** a través del cual se observa una estructura con interacción  $\beta$ -agóstica.

La coordinación de una segunda molécula de etileno para dar lugar al intermedio **D(Ht-C)** (mantenemos el prefijo Ht-C para todos los intermedios de esta ruta) es prácticamente termo neutra ( $\Delta G^\circ = 8.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  desde el origen de energías) e implica la pérdida de la interacción entre el platino y el anillo lateral del terfenilo, además de un cambio en la orientación del plano de coordinación del metal. En **C(Ht-C)**, el plano de coordinación coincide prácticamente con el del anillo central del ligando terfenilo, unido al átomo de fósforo, mientras que, en la nueva especie, **D(Ht-C)**, el plano que contiene el enlace C-H agóstico del ligando etilo, el átomo de fósforo y los dos átomos de carbono del etileno, es prácticamente perpendicular. Ahora, uno de los anillos del terfenilo se sitúa prácticamente paralelo al plano de coordinación, sobre este, siendo la distancia más corta con el átomo platino de  $3.26 \text{ \AA}$ .



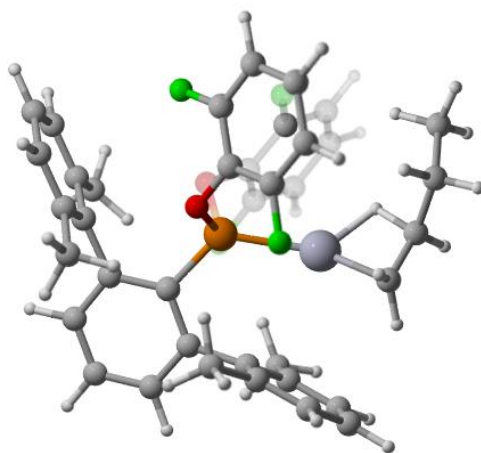
La siguiente etapa de este mecanismo es la inserción del ligando etileno en el enlace Pt—C con la formación de un nuevo enlace C—C. El estado de transición correspondiente, **TS<sub>D-E</sub>**, se localizó con una energía  $\Delta G^\ddagger = 21.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  por encima del origen común (**Figura 82**) y conecta con un nuevo intermedio, **E(HtC)**, con un ligando butilo que mantiene una interacción agóstica entre el platino y un C—H del metilo terminal. La cuarta posición de coordinación del platino, *trans* al carbono del butilo unido a platino, la ocupa uno de los átomos de flúor de uno de los sustituyentes 2,6-difluorofenolato del ligando fosforado, con una distancia Pt···F de 2.45 Å. Esta especie se encuentra 3.6 kcal·mol<sup>-1</sup> por debajo del origen de energías, con lo que la inserción del ligando etileno, desde **D**, es exérgica por 11.7 kcal·mol<sup>-1</sup>.



**Figura 82.** Geometría del estado de transición **TS<sub>D-E</sub>** a través del cual se produce la inserción de la segunda molécula de etileno.

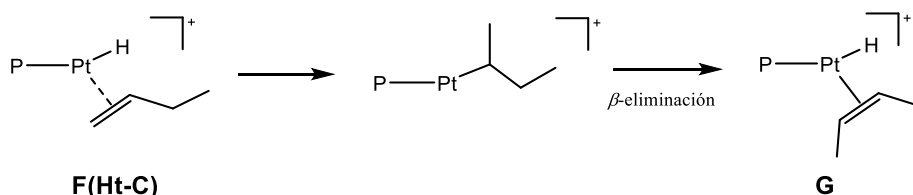
Una torsión del ligando butilo de **E(Ht-C)** da lugar a un conformero de este, **E'(Ht-C)**, a través de un estado de transición, **TS<sub>E-E'</sub>**, que supone una barrera de 6.8 kcal·mol<sup>-1</sup> ( $\Delta G^\ddagger = 3.2 \text{ kcal/mol}$  desde el origen). Este isómero se encuentra 4.0 kcal/mol por encima de **E(Ht-C)** y se encuentra estabilizado por una interacción C—H agóstica con el metileno en  $\beta$  del butilo y por un contacto corto con el carbono *ipso* de un sustituyente 2,6-difluorofenolato ( $d_{\text{C}_{\text{ipso}}\cdots\text{Pt}} = 2.64 \text{ \AA}$ ). La siguiente eliminación  $\beta$  desde este isómero ocurre a través del estado de transición **TS<sub>E'-F</sub>** (**Figura 83**), con una barrera de energía de 12.0 kcal·mol<sup>-1</sup> desde

el complejo de butilo **E(Ht-C)**. La especie resultante, **F(Ht-C)**, que se encuentra  $2.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  por debajo del origen de energías tiene un ligando 1-buteno *cis* al ligando hidruro resultado de la eliminación  $\beta$  y se encuentra estabilizado, una vez más, por una interacción agóstica, en este caso con el metilo del 1-buteno ( $d_{\text{H}\cdots\text{Pt}} = 2.16 \text{ \AA}$ ;  $d_{\text{C}-\text{H}} = 1.12 \text{ \AA}$ ).



**Figura 83.** Geometría del estado de transición  $\text{TS}_{\text{E-F}}$  mediante el cual se produce la transferencia  $\beta$ -H.

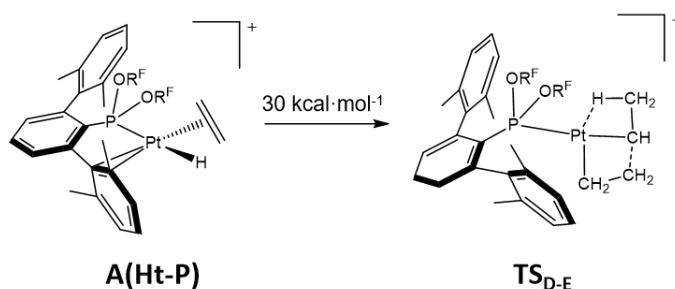
La formación de 2-buteno, que no se ha estudiado en detalle, pasaría por la formación del complejo correspondiente **G(Ht-C)**, que se ha localizado  $-20.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  por debajo del origen de energías, y está, como era de esperar, termodinámicamente favorecida. Este tipo de procesos son conocidos y son comunes por ejemplo en las reacciones de polimerización de olefinas catalizadas por metales de transición de la derecha del bloque d.<sup>190b</sup> El proceso de isomerización implicaría la rotación del doble enlace del ligando 1-buteno en **F(Ht-C)** para dar el isómero con una regioquímica contraria y su reinserción en el enlace Pt—H para formar un intermedio 2-butilo que daría lugar a la especie **G** mediante una etapa de eliminación  $\beta$  (**Esquema 38**).



**Esquema 38.** Isomerización de 1-buteno a 2-buteno mediada por metales de transición de la derecha del bloque d.

Finalmente, el mecanismo partiendo del isómero **A(Ht-P)**, en el cual el hidruro se encuentra en posición *trans* al ligando fosfonito (**Esquema 39**), transcurre a través de un estado de transición para la inserción de la segunda molécula de etileno en el enlace Pt—C del ligando alquilo, correspondiente a **TS<sub>D-E</sub>** en el perfil anterior, que se encuentra más de  $30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  por encima del origen de energías. La inspección de la geometría de este estado de transición y de los mínimos que conecta, muestra la ausencia de interacciones agósticas que, como se ha discutido antes, parecen jugar un papel muy importante en la estabilización de los intermedios, formalmente de 12-electrones que se forman en el proceso de dimerización.

Para terminar, este estudio, además de proponer un mecanismo viable para la dimerización del etileno a temperatura ambiente para la formación de 1-buteno ( $20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), pone en evidencia la flexibilidad del ligando fosfonito empleado y su capacidad para asistir a la estabilización de intermedios insaturados.

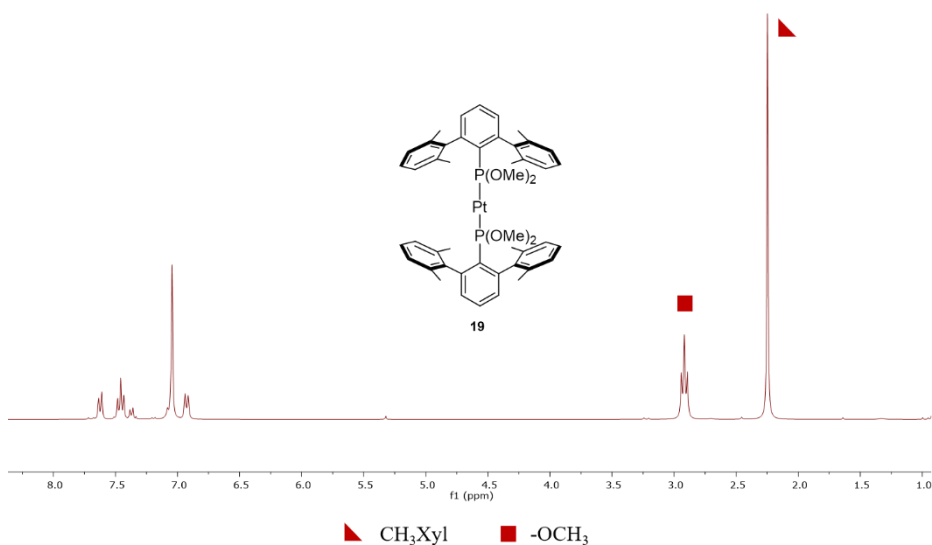


**Esquema 39.** Diferencia de energías libre de Gibbs entre el isómero **A(Ht-P)**, y **TS<sub>D-E</sub>**.

E.

### 2.3.4. Síntesis y caracterización de complejos de Pt<sup>0</sup> estabilizados por L6

La reacción del ligando **L6** con el precursor [PtMe<sub>2</sub>(μ-SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] produjo de forma selectiva el complejo neutro dimetilo bis(fosfonito) de Pt<sup>II</sup>, **8**, que se muestra en el **Esquema 22** de este capítulo. Con el objetivo de explorar posibles reacciones de reducción del complejo **8** para acceder al correspondiente complejo dicoordinado de Pt<sup>0</sup>, se llevó a cabo la reacción de éste con H<sub>2</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente. El producto resultante, **19**, mostraba en el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} un singlete situado a δ 183.4 ppm (<sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 5714 Hz). Mediante espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H (**Figura 84**) comprobó la desaparición de los ligandos metilo de la esfera de coordinación del platino. Además, en el medio de reacción se observó la presencia de CH<sub>4</sub>.

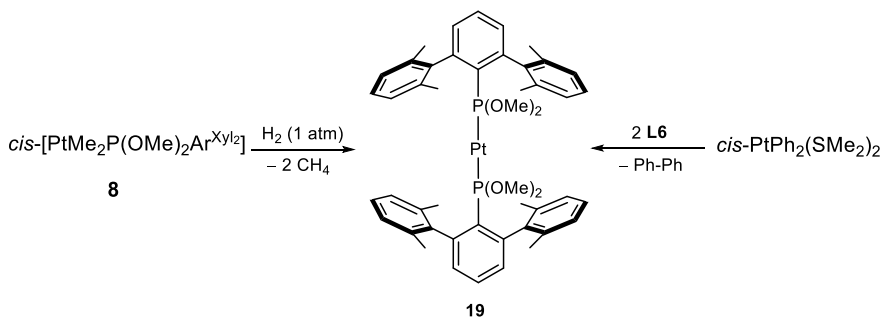


**Figura 84.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo **19** (400 MHz, 25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Estos datos, junto con la presencia en el espectro de RMN de protón de **19** de tan sólo las señales correspondientes al ligando **L6**, parecían indicar que el dihidrógeno había reducido el complejo de partida, generando el complejo Pt(L6)<sub>2</sub> y metano. En el espectro que se muestra en la **Figura 84**, los protones bencílicos dan lugar a una única señal en forma de singlete a 2.25 ppm, lo que se explicaría con un modo

de coordinación monodentada  $\kappa^1\text{-P}$  para los ligandos fosfonito junto con una rotación rápida alrededor de los enlaces P-C.<sup>55</sup> La señal correspondiente de los grupos metóxidos aparece como triplete debido al acoplamiento virtual tanto en su espectro de  $^1\text{H}$  como en el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Esto, unido a la señal en el RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  correspondiente al carbono en posición *orto* del anillo central, que aparece también como triplete virtual, apoyan que en el complejo **19** los ligandos fosfonito se dispongan en posición *trans*, como sería de esperar para el complejo lineal  $\text{Pt}(\text{L6})_2$ .

Debido a la analogía de este nuevo producto de  $\text{Pt}^0$  con uno de los productos observados en las reacciones de los ligandos **L1-L3** con el precursor *cis*- $\text{PtPh}_2(\text{SMe}_2)_2$  (**Esquema 25**), se estudió esa misma reacción con el ligando **L6** para comprobar si en ausencia de la posibilidad de ortometalación, la reacción podía dar selectivamente al complejo de bis(fosfonito) de  $\text{Pt}^0$ .

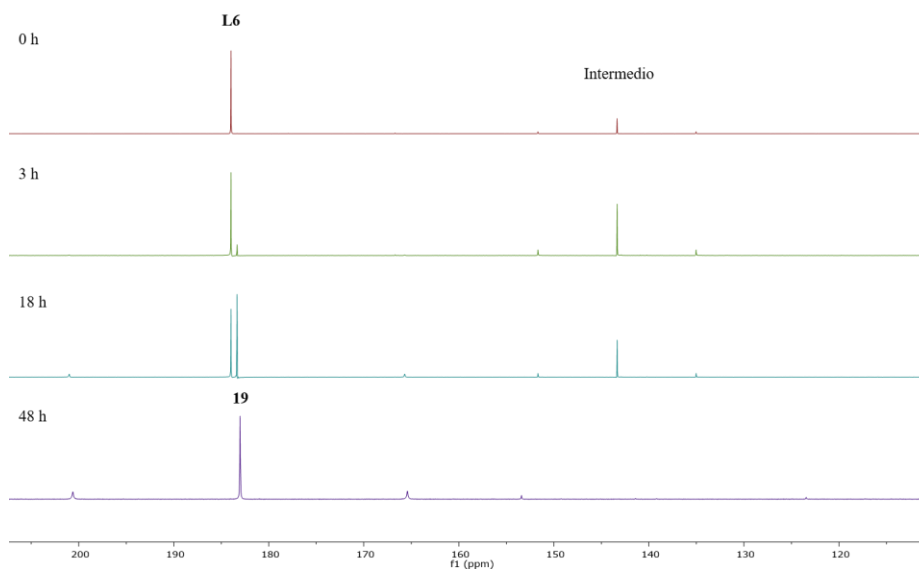


**Esquema 40.** Rutas de síntesis del complejo **19**.

Efectivamente, la reacción produjo un solo complejo, cuyos datos de RMN coincidían con los del complejo **19** (**Esquema 40**). Éste se formaría a través de una reacción de eliminación reductora de bifenilo inducida por el ligando **L6** en la esfera de coordinación de compuesto de partida. La presencia de bifenilo en el medio fue confirmada por espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y mediante cromatografía gases/masa.

Aunque la reacción es selectiva, se observó la formación de un intermedio que evoluciona hasta la obtención de **19**. Se llevó a cabo un seguimiento de la reacción mediante espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (**Figura 85**) y de  $^1\text{H}$ , cuyos datos encajan con la formación en primer lugar de una especie  $\text{PtPh}_2(\text{L6})$  ( $^1J_{\text{Pt}} = 2692$  Hz), a partir de la cual se

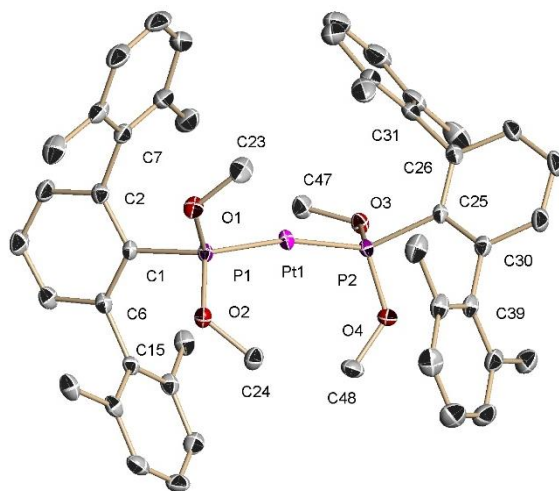
vería favorecida la eliminación reductora del bifenilo, coordinándose otra molécula de **L6**. Esto apoya la hipótesis planteada en el estudio computacional discutido en este capítulo para la formación del complejo **11** (Figura 42).



**Figura 85.** Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  del seguimiento de la formación de **19**.

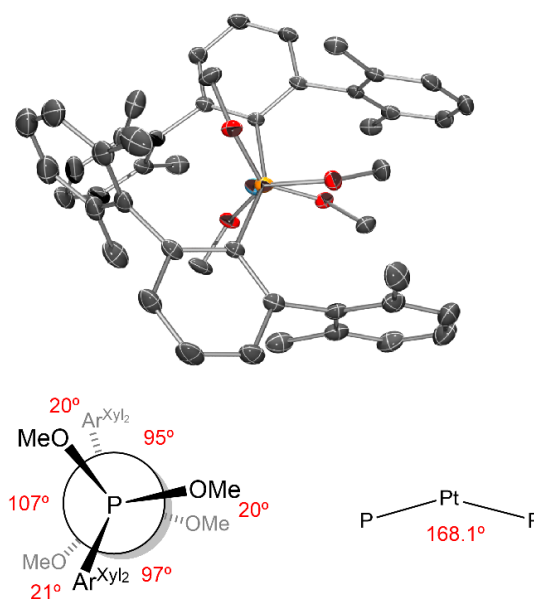
Hay que destacar que ambas reacciones mostradas en el **Esquema 40**, es decir, la reducción con  $\text{H}_2$  y la eliminación reductora, ocurren en condiciones muy suaves y con rendimientos espectroscópicos prácticamente cuantitativos.

La determinación, mediante difracción de rayos X, de la estructura cristalina del complejo **19** (**Figura 86**) confirmó su naturaleza de complejo dicoordinado de  $\text{Pt}^0$ . Como se muestra en la **Figura 86**, el complejo **19** adopta una geometría lineal distorsionada (ángulo  $\text{P-Pt-P} = 168^\circ$ ), con los dos ligandos fosforados coordinados de forma  $k^1\text{-P}$ , siendo las distancias de enlace  $\text{Pt-P} \approx 2.23 \text{ \AA}$ .



**Figura 86.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **19**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Pt1–P1 2.2287(10), Pt1–P2 2.2310(10), P1–O1 1.601(3), P1–O2 1.597(3), P2–O3 1.601(3), P2–O4 1.602(3), P1–Pt1–P2 168.06(4).

Estos datos se asemejan a los observados en la estructura del complejo **11**, en el que tanto el ángulo de enlace P–Pt–P (167°) como las distancias de enlace Pt–P ( $\approx 2.23$  Å) prácticamente coinciden con los de **19**. Esto parece indicar que la naturaleza estérica y electrónica de los sustituyentes OR del ligando no ejerce una influencia significativa ni en el enlace Pt–P, ni en el ángulo de enlace P–Pt–P, probablemente gracias a la presencia del átomo de oxígeno que introduce cierta flexibilidad en la estructura (**Figura 87**).



**Figura 87.** Ángulo diedro y geometría en estado sólido del complejo del complejo **19**.

De nuevo, este nuevo complejo bis(fosfonito) de  $\text{Pt}^0$  presenta un ángulo de enlace P–Pt–P levemente más pequeño de los que se encuentran en los análogos complejos bis(fosfina) caracterizados estructuralmente, incluyendo el que contiene una terfenilfosfina terciaria,  $\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{Dtbu}_2})_2$  (P–Pt–P =  $172^\circ$ ,  $d_{\text{Pt-P}} = 2.27 \text{ \AA}$ ). Si tenemos en cuenta los datos recogidos en el estudio del capítulo I, los ligandos  $\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{Dtbu}_2}$  y  $\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$  presentan valores parecidos de %  $V_{\text{bur}}$  (53.8 y 51.6% respectivamente), pero valores de TCA bastante diferentes, siendo el del terfenilfosfonito notablemente mayor (191.7 frente a 158.0). Este último dato podría relacionarse con la mayor distorsión angular del complejo bis(fosfonito). Examinando la estructura con perspectivas de tipo Newman, mirando el complejo desde un punto en la línea que une los dos átomos de P, los sustituyentes de éstos adoptan una conformación *quasi* eclipsada con ángulos diedros O–P–P–O de  $18\text{--}20^\circ$  y con un ángulo diedro C1–P1–P2–C25 de aproximadamente  $107^\circ$ .

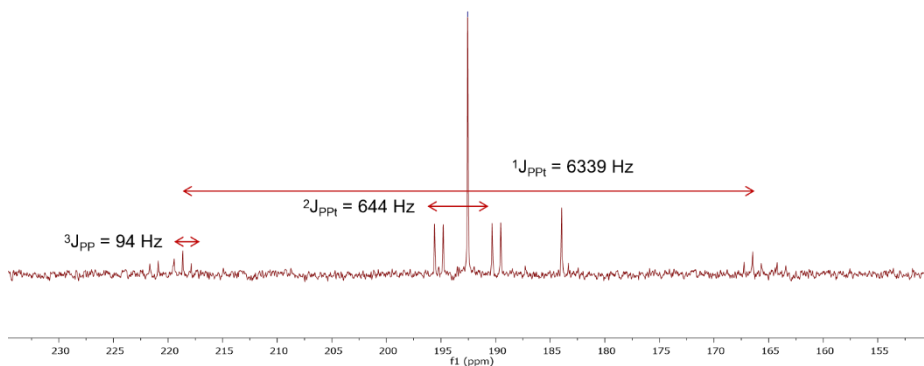


Los complejos  $ML_2$ , en general, presentan una geometría lineal<sup>130,137,138</sup> con un ángulo L–M–L de  $180^\circ$  o similar, tal y como se observa en los ejemplos expuestos en la introducción de este capítulo. No obstante, tanto en la bibliografía como en los complejos expuestos en este trabajo, se han observado desviaciones<sup>195</sup> en el ángulo de enlace P–M–P de hasta  $10\text{--}15^\circ$  comparado con los  $180^\circ$  ideales. Diversos estudios, como el llevado a cabo por Bickelhaupt,<sup>196</sup> muestran que los complejos  $d^{10}\text{--}ML_2$  pueden presentar desviaciones en sus ángulos de enlace dando lugar a ángulos menores si existe una retrodonación suficientemente fuerte. En situaciones en las que la retrodonación  $\pi$  es fuerte, los ángulos más pequeños mejoran la superposición del orbital aceptor del ligando, L, con un orbital donador de mayor energía del otro fragmento ML, mejorando dicha retrodonación, dando lugar a una estabilización adicional. Esto encaja con los datos observados al comparar los ángulos de enlace de los complejos **11** y **19** con el complejo de  $PtL_2$  estabilizado con terfenilfosfina, teniendo en cuenta la mayor acidez  $\pi$  de los ligandos fosfonitos.

Con el objetivo de investigar la reactividad de este complejo insaturado de  $Pt^0$ , se ensayaron reacciones con algunos alquenos y con CO. Tratando una disolución de **19** con etileno a temperatura ambiente, se detectó por RMN la formación de varios productos que no se lograron identificar, además de observarse de la descomposición del complejo de  $Pt^0$  en forma de residuos sólidos oscuros. Con un alqueno más voluminoso, como el 3,3-dimetil-1-buteno, no se produjo ninguna reacción ni a altas temperaturas, lo que ocurrió también utilizando 1,5-ciclooctadieno. En cambio, al tratar con CO en una disolución del complejo **19** en  $CH_2Cl_2$ , se observó un drástico cambio de color amarillo a naranja intenso y se detectó, por RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  (**Figura 88**), una nueva especie, **20**, además de **L6** libre. La multiplicidad característica observada en el espectro de  $^{31}P\{^1H\}$  sugiere que se trate de una estructura trinuclear, similar a otras descritas anteriormente para complejos tipo  $[Pt_3(CO)_3(PR_3)_3]$  (**Esquema 36**).<sup>128, 327</sup>

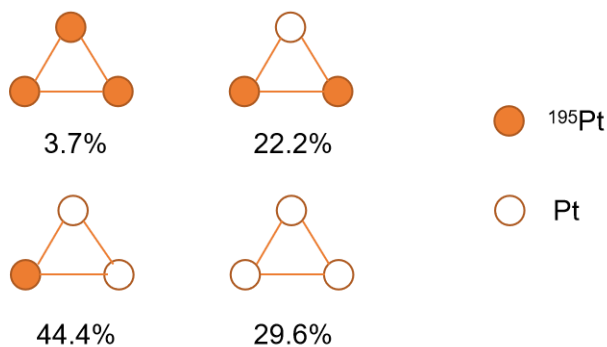
<sup>195</sup> Dinjus, E.; Leitner, W. *Appl. Organomet. Chem.*, **1995**, 9, 43-50.

<sup>196</sup> Wolters, L.P.; Bickelhaupt, M. *Eur. J. Chem.*, **2013**, 3, 106-114.



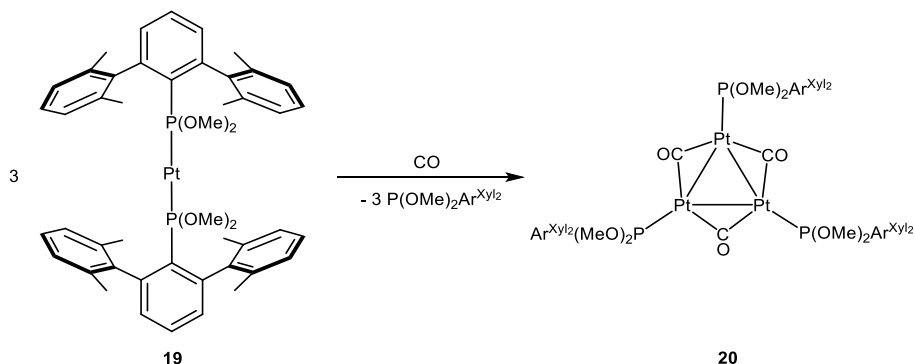
**Figura 88.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del complejo **20** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

La **Figura 88** muestra el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 25°C, que consiste en una señal intensa central situada a 192.5 ppm, acompañada con distintos satélites de  $^{195}\text{Pt}$ . La complejidad de las señales es debida a la presencia en disolución de cuatro isótopos, referidos al Pt, con sus respectivas abundancias (**Figura 89**), de forma similar a como se ha discutido más arriba para los complejos de diplatino.



**Figura 89.** Posibles combinaciones para los tres núcleos de Pt del complejo **20** con sus respectivas abundancias.

Con estos datos, se propone la reacción de formación del complejo trimetálico **20** mostrada en el **Esquema 41**.



**Esquema 41.** Mecanismo sugerido para la formación del complejo **20**.

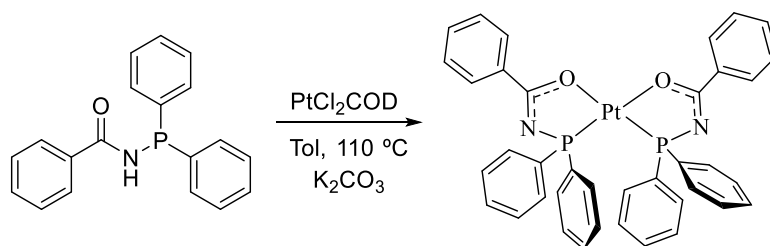
De acuerdo con la simetría molecular propuesta,  $C_{3h}$ , se observa en IR una sola banda en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$  ( $E'$ ) debido a la vibración tensión de los enlaces C–O de los ligandos carbonilo puente. La frecuencia de esta banda es comparable con los valores descritos para otros complejos de este tipo.<sup>197</sup>

<sup>197</sup> a) Moor, A.; Pregosin, P. S.; Venanzi, L. M. *Inorganica Chim. Acta.*, **1981**, 48, 153–157; b) Dahmen, K. H.; Moor, A.; Naegeli, R.; Venanzi, L. M. *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4285–4286.

## 2.4. Estabilización de complejos con ligandos derivados de la benzamida

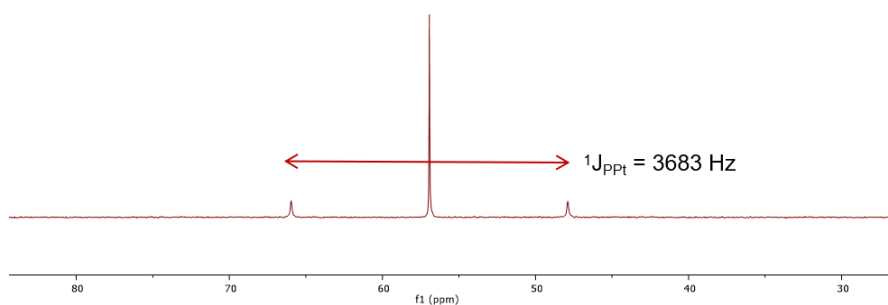
Tal y como se comentaba anteriormente, a pesar de que la síntesis de ligandos más voluminosos derivados de la benzamida no se produjo con buenos resultados, se quiso estudiar los distintos modos de coordinación posibles (**Figura 4**) de los ligandos sintetizados.

Para ello, se llevó a cabo la síntesis de distintos de complejos con distintos centros metálicos (Ir, Cu, Co y Pt). Aunque los resultados correspondientes a los tres primeros son muy preliminares y no se han incluido en esta tesis, la reacción del ligando **L7** con el precursor  $\text{PtCl}_2\text{COD}$  (2:1) en presencia de una base permitió la obtención de un nuevo complejo de Pt estabilizado con dos ligandos  $\text{P},\text{O}^{\text{Ph}_2}$  (**Esquema 42**).



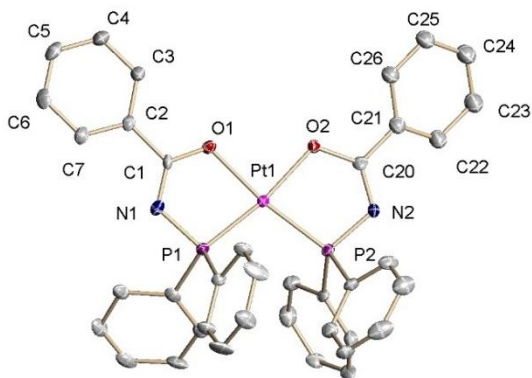
**Esquema 42.** Síntesis del complejo **21**.

La presencia de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en el medio favorece la desprotonación selectiva del grupo  $\text{NH}$ , observando así una coordinación bidentada a través de los átomos  $\text{P},\text{O}$  ( $\kappa^2\text{-P},\text{O}$ ). La caracterización de **21** se realizó mediante espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . La señal en  $^{31}\text{P}$  corresponde a un singlete situado a 57 ppm, con una constante de acoplamiento  $^1J_{\text{PPt}} = 3660$  Hz.



**Figura 90.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del complejo **21** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

La posterior caracterización del complejo **21** mediante rayos X permitió confirmar la configuración *cis* del compuesto (**Figura 91**), con una geometría plana cuadrada con distancias Pt–O de 2.08 Å y Pt–P de 2.21 Å.



**Figura 91.** Diagrama ORTEP para la estructura en estado sólido de **19**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Pt1–P1 2.221(3), Pt1–P2 2.210(3), Pt1–O1 2.067(9), Pt1–O2 2.080(10), P1–Pt1–P2 106.90(13), O1–Pt1–O2 90.2(4), O2–Pt1–P2 81.8(3).

Aunque los ángulos P–Pt–O son equivalentes a ambos lados del centro metálico (81°), la diferencia de los ángulos de enlace O–Pt–O y P–Pt–P (90.22°; 106.90°) puede atribuirse al impedimento estérico de los grupos fenilos.

### 3. CONCLUSIONES

Dado los resultados obtenidos en las diferentes secciones de este capítulo, las principales conclusiones que se pueden extraer son las siguientes:

- Se ha llevado a cabo con éxito la síntesis y caracterización de una familia de ligandos fosfonitos con un grupo terfenilo  $\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$  y varios ligandos fosforados derivados de la benzamida.
- Los ligandos tipo  $\text{P(OR)}_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$  estudiados son capaces de estabilizar complejos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  y  $\text{Pt}^0$  exhibiendo un mayor grado de éxito en compuestos coordinativamente insaturados, gracias a su volumen y a su capacidad de establecer interacciones electrónicas secundarias con uno de los anillos laterales del grupo  $\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$ .
- Entre los complejos de  $\text{Pt}^0$ , el ligando **L5** ha permitido aislar complejos insaturados coordinativa y electrónicamente del tipo  $[\text{Pt(olefina)}_2(\text{P(OR}^{\text{F}})_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})]$  y  $[\text{Pt(olefina)(P(OR}^{\text{F}})_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})]$ , además de un inusual complejo con interacción  $\text{Pt}^0\text{-Pt}^0$  en el cual cada núcleo metálico se encuentra estabilizado únicamente por un ligando monodentado. Los estudios de reactividad química de este último han permitido la obtención de nuevas especies bimetalicas catiónicas,  $[\text{PtH}_3\text{Pt}]^+$  y  $\text{Pt}(\mu\text{-CHCH}_3)(\text{H})\text{Pt}]^+$ .
- Los nuevos complejos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  y  $\text{Pt}^0$  presentan una notable actividad química en reacciones estequiométricas y, además, el dímero de  $\text{Pt}^0$ ,  $[\text{PtP(OR}^{\text{F}})_2]_2$ , ha mostrado una destacada actividad catalítica en reacciones de hidrosililación de alquinos con altas conversiones y selectividad a temperatura ambiente y con baja carga de catalizador.
- La capacidad de los ligandos fosfonitos en la estabilización de complejos de  $\text{Pt}^0$  del tipo  $\text{PtL}_2$  ha permitido caracterizar

estructuralmente algunos de ellos, pudiendo estudiar su estructura tridimensional. En especial, el complejo  $\text{PtP}(\text{OMe})_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$  se puede comportar en disolución como fuentes del fragmento  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})]$ . Esto se observa, por ejemplo, en la reacción del mismo con CO, que origina un clúster trinuclear  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})_3]$ .

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Detalles computacionales

La optimización de las geometrías de las diferentes estructuras utilizadas en los estudios computacionales mostrados en este capítulo se llevó a cabo utilizando métodos DFT sin restricciones geométricas con el paquete de software Gaussian09,<sup>48</sup> con un nivel de teoría  $\omega$ B97XD/6-31g(d,p). Las energías se calcularon mediante el cálculo single point al nivel def2tzvp.<sup>49,82</sup> El funcional citado tiene en cuenta las interacciones dispersivas que son esenciales para describir correctamente la estructura de moléculas voluminosas.<sup>51</sup> El átomo de Pt fue descrito con la base SDD y el potencial de electrones internos asociado (ECP por las siglas en inglés de “Electron Core Potencial”).<sup>77</sup> Los efectos del disolvente se tuvieron en cuenta durante las optimizaciones mediante el modelo SMD ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).<sup>155</sup> La naturaleza de los puntos críticos se confirmó mediante análisis vibracional y la conectividad entre los estados de transición y los mínimos correspondientes se determinó mediante análisis de las coordenadas intrínsecas de reacción (IRC).<sup>192</sup>



## 4.2. Consideraciones generales

Las preparaciones y manipulaciones descritas en este trabajo se han llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando técnicas de Schlenk. Los disolventes y el material utilizado fueron secados previamente. Los precursores metálicos  $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)]_2$ ,  $\text{PtPh}_2(\text{SMe}_2)_2$ <sup>142</sup> y  $\text{PtCl}_2\text{COD}$ <sup>198</sup> fueron preparados siguiendo los procedimientos seguidos en la bibliografía. Los reactivos  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}]$  y  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})][\text{BAr}^{\text{F}}]$  fueron preparados de igual forma.<sup>199</sup> La fosfina de terfenilo  $\text{PCl}_2\text{Ar}^{\text{Xyl}}$  fue preparada siguiendo el procedimiento reportado por nuestro grupo anteriormente.<sup>34b</sup>

Los espectros de RMN se registraron en espectrofotómetros Bruker DRX-300, DRX-400 y DRX-500. Las resonancias de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del disolvente se usaron como patrón interno y los cambios químicos se reportan en relación con TMS, mientras que en  $^{31}\text{P}$  se utilizó como referencia  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Todas las constantes de acoplamiento  $^3J_{\text{HH}}$  aromáticas pertenecientes al grupo terfenilo tienen valores aproximados entre 7-8 Hz. Los microanálisis fueron realizados por el Servicio de Microanalítica del Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ). Los datos de difracción de rayos X se recolectaron en el difractor por el Dr. Eleuterio Álvarez. Los espectros de masa fueron realizados por el Servicio de Espectrometría de Masas del Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ).

---

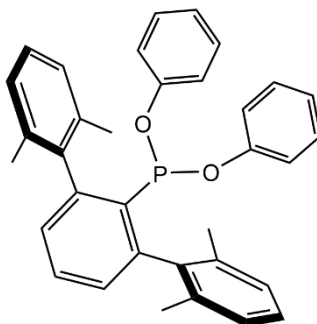
<sup>198</sup> McDermott, J. X.; White, J. F.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 6521–6528.

<sup>199</sup> Yakelis, N. A.; Bergman, R. G. *Organometallics*, **2005**, 24, 3579–3581.

### 4.3. Síntesis y caracterización de nuevos ligandos fosfonitos

#### Ligando PAr<sup>Xyl</sup><sub>2</sub>(OPh)<sub>2</sub> (L1)

A una disolución de LiAr<sup>Xyl</sup><sub>2</sub> (2.0 gr, 7.0 mmol)<sup>34,88</sup> en 15 mL de éter etílico a -78°C, se le añade lentamente trifenilfosfito (1.5 mL, 7.0 mmol) y se agita hasta que la mezcla alcance la temperatura ambiente. Las sustancias volátiles se eliminan a presión reducida y el residuo sólido se extrae en pentano (3×10 mL). La solución resultante se lleva a sequedad a vacío obteniéndose el ligando **L1** (2.7 gr, 78%).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.64 (t, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.19 (t, 2H, *p*-Xyl), 7.19 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 2.5 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.14 (d, 4H, *m*-Xyl), 7.08 (dd(br), 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *m*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.03 (t, 2H, *p*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.41 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, *o*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.10 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

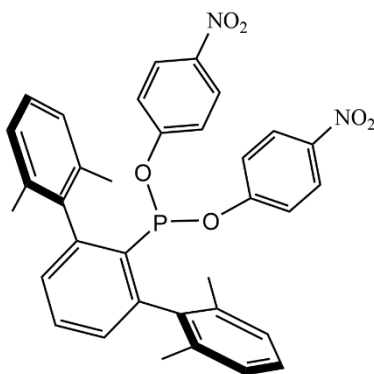
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 163.7 ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10 Hz, C-O), 145.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 23 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 141.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6 Hz, *ipso*-Xyl), 136.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2 Hz, *o*-Xyl), 135.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16 Hz, C-P), 132.0 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.6 (s, *m*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.6 (s, *p*-Xyl), 127.2 (s, *m*-Xyl), 123.3 (s, *p*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 119.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9 Hz, *o*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 21.4 (d, CH<sub>3</sub>Xyl).

Anal.Calc. para C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>P: C, 81.25; H, 6.22. Expt.: C, 81.5; H, 6.1.

**Ligando PAr<sup>Xyl</sup><sub>2</sub>(OPh<sup>NO<sub>2</sub></sup>)<sub>2</sub> (L2)**

Se disuelven 420 mg (3.0 mmol) de 4-nitrofenol y 580 mg (1.5 mmol) de PCl<sub>2</sub>Ar<sup>Xyl</sup><sub>2</sub> en éter etílico a temperatura ambiente. Se añade trietilamina (0.5 mL, 4.0 mmol) y tras 12 horas se eliminan los sólidos por filtración y se lleva a sequedad. Se lava el residuo sólido con metanol (1.0 mL) obteniéndose el ligando **L2** en forma de sólido amarillo (580 mg, 65%).



**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.92 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.0 Hz, *m*- Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 7.65 (t, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.21 (t, 2H, *p*-Xyl), 7.18 (dd, 2H, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2.8 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.08 (d, 4H, *m*-Xyl), 6.45 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.0 Hz, *o*- Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 2.08 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

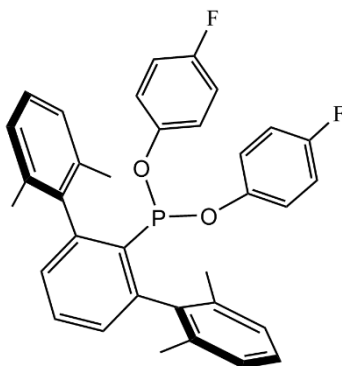
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  165.7 ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  160.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10 Hz, C-O), 145.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 23 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 143.4 (s, C-N), 140.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6 Hz, *ipso*-Xyl), 136.5 (s, *o*-Xyl), 132.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15 Hz, C-P), 130.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.8 (s, *p*-Xyl), 127.3 (s, *m*-Xyl), 125.6 (s, *m*-Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 118.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11 Hz, *o*-Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 21.2 (s, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P:** C, 68.91; H, 4.93; N, 4.73. **Expt.:** C, 68.9; H, 4.9; N, 4.6.

**Ligando  $\text{PAr}^{\text{Xyl}_2}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{F})_2$  (**L3**)**

Se disuelven 340 mg mmol (3.0 mmol) de 4-fluorofenol y 580 mg (1.5 mmol) de  $\text{PCl}_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$  en éter a temperatura ambiente. Se añade trietilamina en exceso (0.50 mL, 4.0 mmol) y tras 12 horas se filtran las sales y se elimina el disolvente a presión reducida. Se lava el residuo sólido con metanol (1.0 mL), obteniéndose **L3** en forma de sólido blanco (580 mg, 72%).



**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.61 (t, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.20 (t, 2H, *p*-Xyl) 7.14 (dd, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 1.9$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.08 (d, 4H, *m*-Xyl), 6.69 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, *o*- $\text{OC}_6\text{H}_4\text{F}_2$ ), 6.28 (dd, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, *m*- $\text{OC}_6\text{H}_4\text{F}_2$ ), 2.10 (s, 12H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.7 ppm.

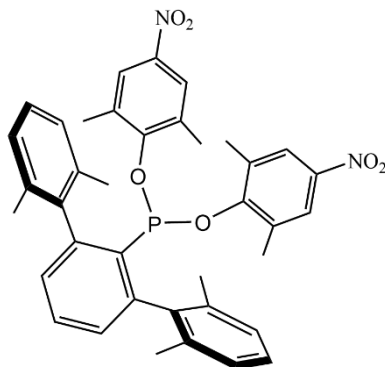
**$^{19}\text{F}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -120.8 ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  157.0 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 240$  Hz, C-F), 151.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10$  Hz, C-O), 145.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 23$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 141.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6$  Hz, *ipso*-Xyl), 136.6 (s, *o*-Xyl), 135.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 15$  Hz, C-P), 131.8 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 129.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2$  Hz *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 127.4 (s, *p*-Xyl), 127.0 (s, *m*-Xyl), 120.4 (t,  $^4J_{\text{CP}} = ^2J_{\text{CF}} = 8.6$  Hz, *m*- $\text{OC}_6\text{H}_4\text{F}_2$ ), 115.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 22$  Hz, *o*- $\text{OC}_6\text{H}_4\text{F}_2$ ), 21.2 ( $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ) ppm.

**Anal.Calc. para  $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{F}_2\text{O}_2\text{P}$ :** C, 75.82; H, 5.43. **Expt.:** C, 76.0; H, 5.5.

**Ligando PAr<sup>Xyl</sup><sub>2</sub>(OPh<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>)<sub>2</sub> (L4)**

Se disuelven 430 mg (2.6 mmol) de 2,6-dimetil-4-nitrofenol y 500 mg (1.3 mmol) de PCl<sub>2</sub>Ar<sup>Xyl</sup><sub>2</sub> en THF a 70°C. Se añade trietilamina (0.50 mL, 4.0 mmol) y se agita la mezcla durante 48h. La suspensión se filtra para separar el residuo sólido de la disolución, se eliminan las sustancias volátiles a presión reducida, obteniéndose un sólido blanco (590, 70%).



**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.73 (t, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.64 (s(br), 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), 7.20 (dd, 2H, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub> = 2.7 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.10 (t, 2H, *p*-Xyl), 7.00 (d, 4H, *m*-Xyl), 2.14 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Xyl), 1.86 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), 1.85 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) ppm.

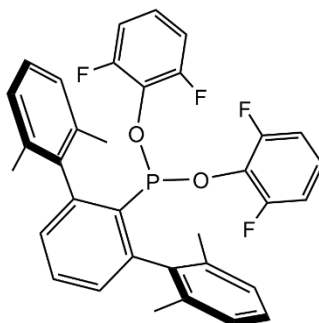
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 174.2 ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 156.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 5 Hz, C-O), 145.9 (<sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 23 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 142.9 (s, C-N), 141.1 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 5 Hz, ipso-Xyl), 136.7 (s, *o*-Xyl), 135.2 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 29 Hz, C-P), 132.5 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.3 (s(br), *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.9 (s, *p*-Xyl), 127.4 (s, *m*-Xyl), 124.7 (s, *o*-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 21.6 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), 19.0 (s, CH<sub>3</sub>-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 18.9 (s, CH<sub>3</sub>-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>38</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P:** C, 70.36; H, 5.75; N, 4.32. **Expt.:** C, 70.2; H, 5.6; N, 4.3.

**Ligando PAr<sup>Xyl</sup><sub>2</sub>(OR<sup>F</sup>)<sub>2</sub> (L5)**

Se añade trietilamina (0.50 mL, 4.0 mmol) a una disolución de 2,6-difluorofenol (340 mg, 2.6 mmol) y PCl<sub>2</sub>Ar<sup>Xyl</sup><sub>2</sub> (500 mg, 1.5 mmol) en THF a 70°C. Se agita la mezcla durante 48h, se filtra y se eliminan las sustancias volátiles presión reducida, obteniéndose un sólido amarillo que se lava con pentano (600 mg, 80%,).



**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.64 (t, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.18 (dd, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub> = 2.5 Hz), 7.15 (t, 2H, *p*-Xyl), 7.05 (d, 4H, *m*-Xyl), 6.79 (m, 2H, *p*-OR<sup>F</sup>), 6.68 (t, 4H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub>, *m*-OR<sup>F</sup>), 2.11 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 189.0 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>PF</sub> = 41 Hz) ppm.

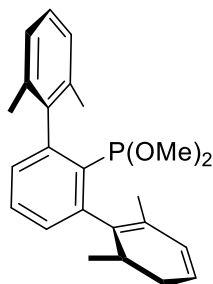
**<sup>19</sup>F NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -126.0 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>FP</sub> = 41 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.3 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 250 Hz, C-F), 145.9 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 23 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 140.5 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 6 Hz, *ipso*-Xyl), 136.8 (s, *o*-Xyl), 136.1 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 8 Hz, C-P), 131.9 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.6 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 3 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.2 (s, *p*-Xyl), 126.7 (s, *m*-Xyl), 122.8 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 8 Hz *p*-OR<sup>F</sup>), 111.8 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 18 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CF</sub> = 6 Hz, *m*-OR<sup>F</sup>), 21.0 (s, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>F<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P:** C, 71.08; H, 4.74. **Expt.:** C, 70.9; H, 5.1.

**Ligando PAr<sup>Xyl</sup><sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub> (L6)**

A una disolución de  $\text{PCl}_2\text{Ar}^{\text{Xyl}_2}$  (580 mg, 1.50 mmol) en THF (15 mL) se le añaden  $\text{CH}_3\text{OH}$  previamente destilado (60.0  $\mu\text{L}$ , 3.0 mmol) y trietilamina (0.50 mL, 4.0 mmol). Tras 48h a  $70^\circ\text{C}$ , se filtra la suspensión, se eliminan las sustancias volátiles por evaporación a presión reducida, se extrae el residuo sólido con pentano ( $2 \times 5$  mL) y se lleva a sequedad obteniéndose un sólido amarillo (340 mg, 60%).



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.34-7.11 (m, 7H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ , *m*-Xyl + *p*-Xyl), 7.03 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.02 (d, 6H,  $^3J_{\text{HP}} = 13.1$  Hz, -OCH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

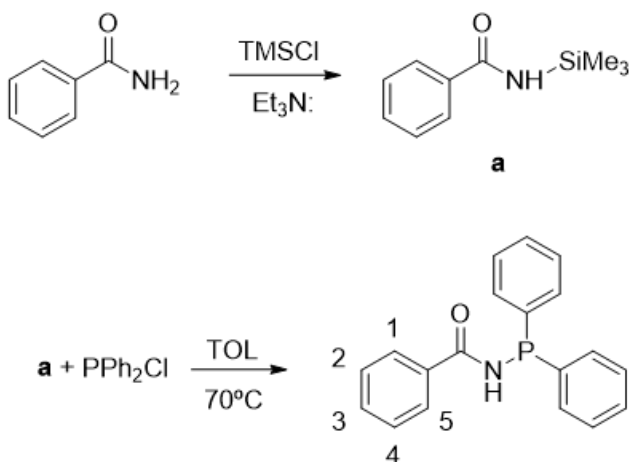
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  185 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  144.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 19$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 142.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz, *ipso*-Xyl), 135.9 (s, *o*-Xyl), 130.3 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 129.0 (s, *p*-Xyl), 127.0 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 126.7 (s, *m*-Xyl), 55.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 25$  Hz, -OCH<sub>3</sub>), 21.0 (s, CH<sub>3</sub>Xyl).

**Anal.Calc. para  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$ :** C, 76.16; H, 7.19. **Expt.:** C, 76.0; H, 7.2.

### Ligando PPh<sub>2</sub>NHPh (L7)

Se disuelven 300 mg (2.5 mmol) de benzamida en tolueno. Se añaden a la disolución 340 mL (2.5 mmol) de Et<sub>3</sub>N y 0.38 mL (3.0 mmol) de TMSCl y se agita durante 1h. Tras ese tiempo la disolución se filtra y se eliminan los elementos volátiles a vacío, obteniéndose un sólido blanco que corresponde al compuesto **a**. Posteriormente se prepara una disolución del compuesto **a** (0.4 mmol, 100 mg) en tolueno y se le añade 1 equivalente de PPh<sub>2</sub>Cl. Se agita la disolución durante 12h a 70°C. Se eliminan los elementos volátiles y se lava el sólido resultante con pentano (2×5mL) (58%, 71 mg).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.85 (s(br), 2H, H<sub>1</sub>, H<sub>5</sub>), 7.55 (s(br), 1H, H<sub>3</sub>), 7.53-7.22 (m, 12H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.52 (s(br), 1H, NH) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 23.98 (s, PPh<sub>2</sub>) ppm.

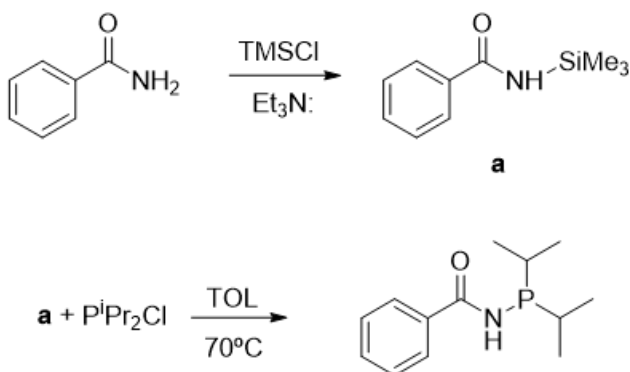
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 170.05 (s, CO), 138.32 (s, COC), 135.17 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 21.0, C<sub>ipso</sub>), 131.7 (s, *m*-COPh), 129.66 (s, *p*-COPh), 128.69-128.33 (m, *o*-PPh + *p*-PPh + *m*-PPh) 127.98 (s, *o*-COPh) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>NOP:** C, 77.4; H, 5.28; N, 4.59. **Expt.:** C, 74.6; H, 5.4; N, 4.7.



### Ligando P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NHPh (L8)

Se disuelven 300 mg (2.5 mmol) de benzamida en tolueno. Se añaden a la disolución 345 mL (2.5 mmol) de Et<sub>3</sub>N y 0.38 mL (3.0 mmol) de TMSCl y se agita durante 1h. Tras ese tiempo la disolución se filtra y se eliminan los elementos volátiles, obteniéndose un sólido blanco que corresponde al compuesto **a**. Se prepara una disolución del compuesto **a** (0.4 mmol, 100 mg) en tolueno y se le añade 1 equivalente de P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Cl. Se agita la disolución durante 12h a 70°C. Posteriormente se elimina el disolvente a vacío y se lava el sólido resultante con pentano (61%, 58 mg).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.76 (d, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.45 (d, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.39 (t, 3H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.06 (s(br), 1H, NH), 1.93 (s(br), 2H, CH) 1.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 48.2 (s, P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>) ppm.

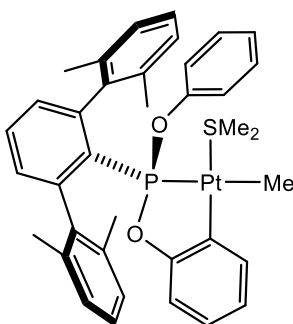
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 171.2 (s, CO), 135.1 (s, C<sub>ipso</sub>)131.8 (s(br), *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.8 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.3 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 25.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 12 Hz, CH), 18.9 (s, CH<sub>3</sub>), 18.7 (s, CH<sub>3</sub>), 17.8 (s, CH<sub>3</sub>), 17.7 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>NOP:** C, 65.8; H, 8.50; N, 5.90. **Expt.:** C, 65.9; H, 8.6; N, 5.9.

#### 4.4. Síntesis y caracterización de nuevos complejos de Pt<sup>II</sup> y Pt<sup>0</sup> con ligandos fosfonitos

##### Complejo 1

Se disuelven 100 mg (0.20 mmol) de **L1** y 57.0 mg (0.10 mmol) del precursor metálico [PtMe<sub>2</sub>(μ-SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] en diclorometano a temperatura ambiente. La solución se agita durante 12 horas y se eliminan las sustancias volátiles por evaporación a presión reducida. Mediante cristalización en una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentano (1:1) a -20°C se obtuvieron cristales puros del complejo (83 mg, 53%).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.57 (t, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.28 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 70.3 Hz, *m*-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.09 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3.4 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.01-6.91 (m, 6H, *m*-Xyl + *p*-Xyl), 6.86-6.76 (m, 4H, *p*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + *m*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + *p*-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.60 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, *o*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.18 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Xyl), 1.90 (s, 6H, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 28.9 Hz, SMe<sub>2</sub>), 1.87 (s, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 56.0 Hz, PtCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.2 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2664 Hz) ppm.

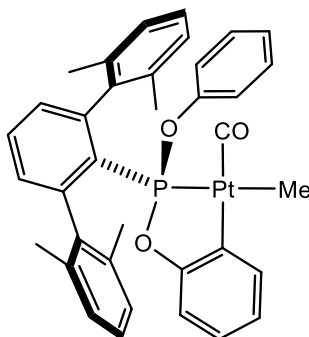
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 162.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 21 Hz, Pt-C), 152.9 (s, C-O), 145.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15 Hz, *o*-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 142.2 (s, *ipso*-Xyl), 135.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 31 Hz, C-P), 135.6 (s, *o*-Xyl), 134.8 (s, *o*-Xyl), 133.0 (s, <sup>3</sup>J<sub>Cpt</sub> = 40 Hz, *o*-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.7 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6 Hz, *m*-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 128.9 (s, *p*-Xyl), 127.2 (s, *m*-Xyl), 127.1 (s, *m*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.8 (s, *p*-Xyl), 124.9 (s, *o*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123.4 (s, *p*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 121.0 (s, <sup>2</sup>J<sub>Cpt</sub> = 68 Hz, *m*-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 120.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3 Hz, *m*-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 111.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11 Hz, *o*-

OC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>'), 21.9 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), 21.3 (s, SMe<sub>2</sub>), 8.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 112 Hz, <sup>1</sup>J<sub>CPt</sub> = 654 Hz, Pt-CH<sub>3</sub>) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>37</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>PPtS:** C, 57.43; H, 5.08; S, 3.72. **Expt.:** C, 57.5; H, 5.2; S, 3.8.

### Complejo 1·CO

Se agita una disolución de 260 mg (0.30 mmol) del complejo **1** en diclorometano bajo una atmósfera de 1 bar de CO. Tras 12h se obtiene el complejo **1·CO** tras precipitación mediante la adición lenta de pentano.



**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.70 (t, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.37 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{PtH}} = 61.4$  Hz, *m*- $\text{OC}_6\text{H}_5$ ), 7.16 (dd, 2H, *p*-Xyl), 7.13 (d, 4H, *m*-Xyl), 7.03 (dd, 3H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$  + *m*- $\text{OC}_6\text{H}_5$ ), 6.92-6.79 (m, 3H, *p*- $\text{OC}_6\text{H}_6$  + *p*- $\text{OC}_6\text{H}_5$  + *o*- $\text{OC}_6\text{H}_6$ ), 6.51 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, *m*- $\text{OC}_6\text{H}_6$ ), 2.19 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 1.84 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 0.41 (s,  $^3J_{\text{PH}} = 8.3$  Hz,  $^2J_{\text{PtH}} = 70.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{Pt}$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  170.9 ( $^1J_{\text{Ppt}} = 2299$  Hz) ppm.

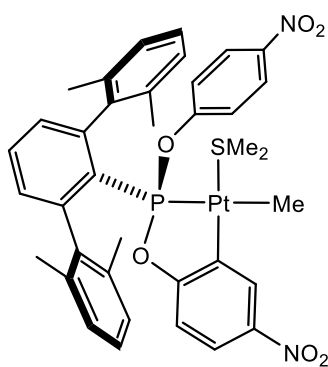
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  165.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 22$  Hz, C-Pt), 152.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6$  Hz, C-O), 145.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 16$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 141.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.0$  Hz, *ipso*-Xyl), 136.6 (s, *o*-Xyl), 136.2 (s, *o*-Xyl), 133.0 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 132.8 (s,  $^2J_{\text{Cpt}} = 40$  Hz, *m*- $\text{OC}_6\text{H}_5$ ), 130.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 129.3 (s, *m*- $\text{OC}_6\text{H}_6$ ), 127.8 (s, *p*-Xyl), 127.4 (s, *p*- $\text{OC}_6\text{H}_6$ ), 127.2 (s, *m*-Xyl), 127.1 (s, *m*-Xyl), 125.0 (s, *m*- $\text{OC}_6\text{H}_6$ ), 120.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz, *o*- $\text{OC}_6\text{H}_5$ ), 111.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12$  Hz, *o*- $\text{OC}_6\text{H}_6$ ), 21.5 (s,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 20.6 (s,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 1.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 98$  Hz,  $^1J_{\text{Cpt}} = 780$  Hz, Pt- $\text{CH}_3$ ) ppm.

Las señales correspondientes a los carbonos del CO, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_3$  y uno de los C-O no se detectaron debido al solapamiento con otras señales.

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2060  $\text{cm}^{-1}$  (v CO).

## Complejo 2

Se disuelven 300 mg (0.50 mmol) de **L2** y 140 mg (0.25 mmol) del precursor metálico  $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)_2]_2$  en diclorometano a temperatura ambiente. La solución se agita durante 12 horas y se eliminan las sustancias volátiles por evaporación a presión reducida. Se lava el residuo sólido con pentano ( $2 \times 5.0$  mL). Mediante cristalización en una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /pentano (1:1) a  $-20^\circ\text{C}$  se obtuvieron cristales puros del complejo (280 mg, 65%).



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.22 (d, 1H,  $^4J_{\text{PH}} = 2.3$  Hz,  $^3J_{\text{PtH}} = 78.6$  Hz,  $m\text{-Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 7.92-7.80 (m, 3H,  $m\text{-Ph}^{\text{NO}_2} + m\text{-Ph}^{\text{NO}_2'}$ ), 7.68 (t, 1H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.17 (dd, 2H,  $^4J_{\text{HP}} = 3.8$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.01-6.88 (m, 3H,  $m\text{-Xyl} + m\text{-Ph}^{\text{NO}_2'}$ ), 6.75 (t(br), 2H,  $p\text{-Xyl}$ ), 6.53 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.1$  Hz,  $o\text{-Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 2.19 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 2.06 (s, 6H,  $^3J_{\text{HPt}} = 31.1$  Hz,  $\text{SMe}_2$ ), 1.98 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 0.43 (s,  $^3J_{\text{PH}} = 8.6$  Hz,  $^2J_{\text{PtH}} = 65.1$  Hz,  $\text{CH}_3\text{Pt}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  169.3 ( $^1J_{\text{PtP}} = 2550$  Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  167.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 21$  Hz, C-Pt), 157.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3$  Hz, C-O), 146.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 16$  Hz,  $o\text{-C}_3\text{H}_6$ ), 144.1 (s, C-N), 142.7 (s, C-N), 141.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $ipso\text{-Xyl}$ ), 136.4 (s,  $o\text{-Xyl}$ ), 136.0 (s,  $o\text{-Xyl}$ ), 133.1 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2$  Hz,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 131.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $m\text{-C}_3\text{H}_6$ ), 128.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2$  Hz,  $^2J_{\text{Cpt}} = 46$  Hz,  $m\text{-Ph}^{\text{NO}_2'}$ ), 127.7 (s,  $m\text{-Xyl}$ ), 127.6 (s,  $m\text{-Xyl}$ ), 127.5 (s,  $p\text{-Xyl}$ ), 125.2 (s,  $m\text{-Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 121.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8$  Hz,  $o\text{-Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 112.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13$  Hz,  $o\text{-Ph}^{\text{NO}_2'}$ ), 111.9 (s,  $m\text{-Xyl}$ ), 22.5 (s,  $\text{SMe}_2$ ), 22.0 (s,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 21.4 (s,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 8.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 117$  Hz,  $^1J_{\text{Cpt}} = 640$  Hz, Pt- $\text{CH}_3$ ) ppm. Las señales correspondientes a los carbonos

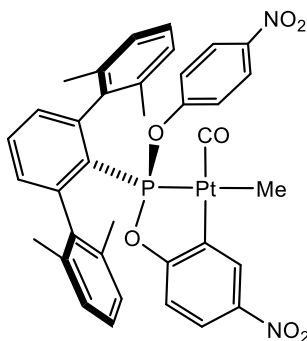
*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> y uno de los C-O no se detectaron debido al solapamiento con otras señales.

**Anal.Calc. para C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PPtS:** C, 51.45; H, 4.32; S, 3.71; N, 3.24.

**Expt.:** C, 51.5; H, 4.5; S, 3.4; N, 3.2.

## Complejo 2·CO

Se agita una disolución con 60 mg (0.07 mmol) del complejo **2** en diclorometano bajo una atmósfera de 1 bar de CO. Tras 12h se eliminan las sustancias volátiles por evaporación a presión reducida y se obtiene el complejo **2·CO** (50 mg, 86%).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.26 (d, 1H,  $^4J_{\text{HP}} = 2.6$  Hz,  $^3J_{\text{HPt}} = 66.4$  Hz,  $m\text{-Ph}^{\text{NO}_2'}$ ), 8.05–7.92 (m, 3H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3\text{NO}_2' + m\text{-Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 7.78 (td,  $^5J_{\text{HP}} = 0.9$  Hz,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.24 (dd, 2H,  $^4J_{\text{HP}} = 4.2$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.13 (d(br), 4H,  $m\text{-Xyl}$ ), 7.00 (d, 1H,  $o\text{-Ph}^{\text{NO}_2'}$ ), 6.85 (t(br), 2H,  $p\text{-Xyl}$ ), 6.51 (d, 2H,  $o\text{-Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 2.19 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-Xyl}$ ), 1.89 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-Xyl}$ ), 0.59 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 7.9$  Hz,  $^2J_{\text{HPt}} = 68.4$  Hz,  $\text{PtCH}_3$ ) ppm.

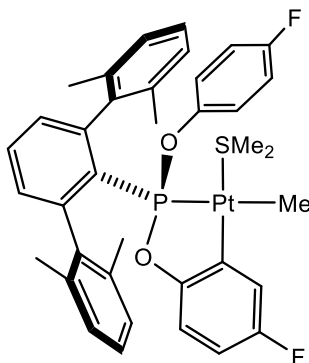
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  173.8 (s,  $^1J_{\text{PPt}} = 2193$  Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  169.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 21$  Hz, C-Pt), 156.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 16$  Hz, C-O), 146.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 145.2 (s, C-N), 143.0 (s, C-N), 141.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $ipso\text{-Xyl}$ ), 136.5 (s,  $o\text{-Xyl}$ ), 136.3 (s,  $o\text{-Xyl}$ ), 134.4 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 131.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 128.8 (s,  $^2J_{\text{CPt}} = 48$  Hz,  $m\text{-Ph}^{\text{NO}_2'}$ ), 128.1 (s,  $m\text{-Xyl}$ ), 127.9 (s,  $m\text{-Xyl}$ ), 127.7 (s,  $p\text{-Xyl}$ ), 125.3 (s,  $m\text{-Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 124.3 (s,  $m\text{-Ph}^{\text{NO}_2'}$ ), 121.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $o\text{-Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 112.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13$  Hz,  $o\text{-Ph}^{\text{NO}_2'}$ ), 21.9 (s,  $\text{CH}_3\text{-Xyl}$ ), 21.2 (s,  $\text{CH}_3\text{-Xyl}$ ), 0.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 98$  Hz,  $^1J_{\text{CPt}} = 533$  Hz,  $\text{PtCH}_3$ ) ppm. Las señales correspondientes a los carbonos del CO,  $ipso\text{-C}_6\text{H}_3$  y uno de los C-O no se detectaron debido al solapamiento con otras señales.

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2077  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ ).

## Complejo 3

Se disuelven 160 mg (0.3 mmol) de **L3** y 90 mg (0.15 mmol) del precursor metálico  $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)_2]$  en diclorometano a temperatura ambiente. La solución se agita durante 12 horas y se eliminan las sustancias volátiles por evaporación a presión reducida. Mediante cristalización en una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /pentano (1:1) a  $-20^\circ\text{C}$  se obtuvieron cristales puros del complejo (134 mg, 55%).



$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.62 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.09 (dd, 2H,  $^4J_{\text{PH}} = 3.6$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 6.99 (t, 2H,  $p\text{-Xyl}$ ), 6.96-6.88 (m, 3H,  $m\text{-Xyl} + m\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 6.75 (dd(br), 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $m\text{-Xyl}$ ), 6.73 (s(br), 1H,  $m\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 6.69 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz,  $m\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 6.59 (d, 1H,  $^4J_{\text{PH}} = 2.3$  Hz,  $^4J_{\text{PtH}} = 16.9$  Hz,  $o\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 6.45 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 4.2$  Hz,  $o\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 2.16 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 1.98 (s, 6H,  $^3J_{\text{HPt}} = 29.7$  Hz,  $\text{SMe}_2$ ), 1.93 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 0.17 (s,  $^2J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^2J_{\text{PtH}} = 65.2$  Hz,  $\text{PtCH}_3$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.7 ( $^1J_{\text{PPt}} = 2618$  Hz) ppm.

$^{19}\text{F NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -120.8 (s,  $p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{F}$ ), -125.2 (s,  $^4J_{\text{FPt}} = 52$  Hz,  $p\text{-OC}_6\text{H}_3\text{F}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  170.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 29$  Hz, C-Pt), 146.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 16$  Hz,  $o\text{-C}_3\text{H}_6$ ), 142.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $ipso\text{-Xyl}$ ), 136.2 (s,  $o\text{-Xyl}$ ), 134.0 (s,  $o\text{-Xyl}$ ), 132.3 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 131.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8$  Hz,  $m\text{-C}_3\text{H}_6$ ), 127.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $m\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 127.2 (s,  $m\text{-Xyl}$ ), 121.5 (t,  $^4J_{\text{CP}} = 3J_{\text{CF}} = 7$  Hz,  $m\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 118.6 (s(br),  $o\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 111.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10$  Hz,  $o\text{-OR}^{\text{F}}$ ) ppm.

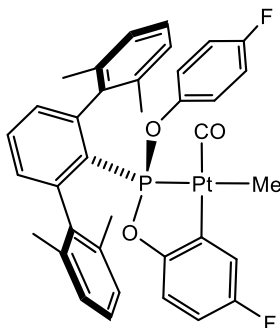


OR<sup>F</sup>), 110.5 (s, *m*-Xyl), 115.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 23 Hz, C-P), 22.4 (s, SMe<sub>2</sub>), 22.0 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), 21.4 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), 8.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 117 Hz, PtCH<sub>3</sub>) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PPtS:** C, 54.88; H, 4.61; S, 3.96. **Expt.:** C, 54.9; H, 4.8; S, 3.9.

### Complejo 3·CO

Se agita una disolución con 50 mg (0.07 mmol) del complejo **3** en diclorometano bajo una atmósfera de 1 bar de CO. Tras 12h se eliminan las sustancias volátiles por evaporación a presión reducida y se obtiene el complejo **3·CO** (45 mg, 82%).



**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.71 (t, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.19 (dd, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 3.0$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.11 (m, 4H, *p*-Xyl + *m*-Xyl), 6.87 (m, 3H, *m*-Xyl + *m*-OR<sup>F</sup>), 6.78-6.62 (m, 3H, *m*-OR<sup>F</sup> + *m*-OR<sup>F</sup>), 6.42 (m, 2H, *o*-OR<sup>F</sup>), 2.17 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 1.85 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 0.41 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 68.7$  Hz, PtCH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.8 ( $^1J_{\text{PPt}} = 2265$  Hz) ppm.

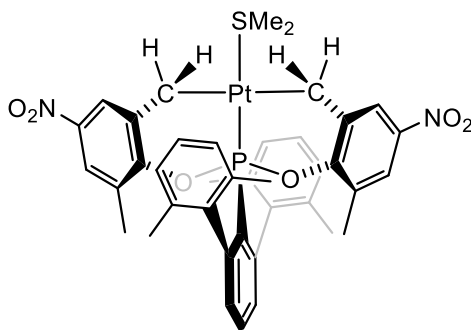
**$^{19}\text{F}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -118.2 (s, *p*-OR<sup>F</sup>), -123.8 (s,  $^4J_{\text{FPt}} = 44$  Hz, *p*-OR<sup>F</sup>) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  161.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 19$  Hz, C-Pt), 146.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 15$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 141.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz, *ipso*-Xyl), 136.9 (s, *o*-Xyl), 136.5 (s, *o*-Xyl), 133.6 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 131.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 127.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6$  Hz, *o*-OR<sup>F</sup>), 127.6 (s, *p*-Xyl), 122.7 (t,  $^4J_{\text{CP}} = ^3J_{\text{CF}} = 7$  Hz, *m*-OR<sup>F</sup>), 118.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 18$  Hz, *o*-OR<sup>F</sup>), 116.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 23$  Hz, C-P), 114.2 (s, *m*-Xyl), 113.8 (s, *m*-Xyl), 112.2 (s(br), *m*-OR<sup>F</sup>), 21.9 (s,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 21.1 (s,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 8.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 102$  Hz,  $^1J_{\text{CPt}} = 232$  Hz PtCH<sub>3</sub>) ppm. Las señales correspondientes a los carbonos del CO y los C-O no se detectaron debido al solapamiento con otras señales.

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2062  $\text{cm}^{-1}$  (ν CO).

### Complejo 4

Se disuelven 320 mg (0.50 mmol) de **L4** y 140 mg (0.25 mmol) del precursor metálico  $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)]_2$  en THF a 60°C. La solución se agita durante 48 horas, se filtra y se eliminan las sustancias volátiles por evaporación a presión reducida. El sólido resultante se lava con pentano (2×5mL). La difusión de pentano a -20°C permitió obtener cristales puros del producto (320 mg, 70%).



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.71 (t, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.52 (s(br), 2H, *m*- $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$ ), 7.43 (s(br), 2H, *m*- $\text{Ph}^{\text{NO}_2,\text{Me}}$ ), 7.17 (m, 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$  + *p*-Xyl), 7.04 (d, 4H, *m*-Xyl), 2.34 (d, 6H,  $^3J_{\text{PH}} = 4.0$  Hz,  $^2J_{\text{PtH}} = 36.4$  Hz,  $\text{SMe}_2$ ), 2.10 (s, 12H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 1.73 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-Ph}^{\text{NO}_2,\text{Me}}$ ), 1.60 y 1.43 (dd, 4H,  $^2J_{\text{HH}} = 11.5$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} \approx 11.5$  Hz,  $^2J_{\text{HPt}} = 74.2$  y 79.0 Hz,  $\text{PtCH}_2$ ) ppm.

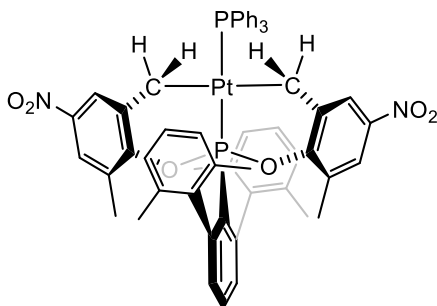
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.6 ( $^1J_{\text{PPt}} = 6185$  Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  156.1 (s, C-O), 146.8 (C-N), 142.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6$  Hz, *ipso*-Xyl), 142.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 136.6 (s, *o*-Xyl), 133.1 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 131.2 (s, *m*- $\text{Ph}^{\text{NO}_2,\text{Me}}$ ), 131.1 (s, *m*- $\text{Ph}^{\text{NO}_2,\text{Me}}$ ), 128.9 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 127.8 (s, *p*-Xyl), 127.7 (s, *m*-Xyl), 120.1 (s, C- $\text{CH}_2$ ), 119.9 (s, *o*- $\text{Ph}^{\text{NO}_2,\text{Me}}$ ), 21.5 (s,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 21.1 (s,  $\text{CH}_3\text{-Ph}^{\text{NO}_2,\text{Me}}$ ), 16.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6$  Hz,  $\text{PtCH}_2$ ), 14.59 (s,  $\text{SMe}_2$ ) ppm.

**Anal.Calc. para  $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_6\text{PPtS}$ :** C, 53.15; H, 4.57; N, 3.10. **Expt:** C, 52.3; H, 4.7; N, 3.0.

### Complejo 4·PPh<sub>3</sub>

Se disuelven 270 mg (0.30 mmol) del complejo **4** y 80 mg (0.30 mmol) de PPh<sub>3</sub> en diclorometano y se agita durante una hora. Se eliminan las sustancias volátiles por evaporación a presión reducida y se obtiene un sólido amarillo, **4·PPh<sub>3</sub>** (232 mg, 70%).



**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.73 (t, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.39 (t, 3H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 7.34 (d, 2H, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.7, *m*-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 7.27 (td, 6H, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub> = 1.4 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 7.21 (t, 2H, *p*-Xyl), 7.18 (d, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.05 (d, 4H, *m*-Xyl), 6.92 (dd, 6H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 1.3 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 6.10 (d, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), 2.16 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Xyl), 1.74 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 1.63 (d, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 16.4 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>P2H</sub> = 2.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 11.2 Hz, PtCH<sub>2</sub>), 1.47 (d, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 10.9 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>P2H</sub> = 3.4 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> = 66.1 Hz, PtCH<sub>2</sub>) ppm.

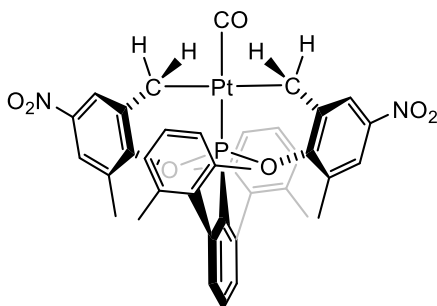
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  180.8 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PP</sub> = 528 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>PPt</sub> = 4875 Hz), 24.8 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PP</sub> = 528 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>PPt</sub> = 3101.1 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  155.7 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 4 Hz, C-O), 147.1 (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 16 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 1 Hz, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 142.7 (s, C-N), 142.6 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 7 Hz, *ipso*-Xyl), 141.8 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 5 Hz, *ipso*-Xyl), 136.7 (s, *o*-Xyl), 134.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 12 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 133.2 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 131.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 10 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.7 (s, *p*-PPh<sub>3</sub>), 129.2 (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 50 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 3 Hz, *ipso*-PPh<sub>3</sub>), 128.4 (s, *o*-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 128.4 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 4 Hz, C-CH<sub>2</sub>), 128.3 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 10 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 127.9 (s, *m*-Xyl), 127.7 (s, *p*-Xyl), 119.8 (s, *m*-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 119.3 (s, *m*-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 21.6 (s, CH<sub>3</sub>-Xyl), 16.8 (s, CH<sub>3</sub>-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 12.0 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> (PPh<sub>3</sub>)~<sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> (fosfonito) = 6 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>CPt</sub> = 392 Hz, PtCH<sub>2</sub>) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>56</sub>H<sub>55</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Pt:** C, 60.65; H, 5.00. **Expt.:** C, 60.5;  
H, 4.8.

### Complejo 4•CO

Se agita una disolución con 20 mg (0.02 mmol) del complejo **4** en diclorometano bajo una atmósfera de 1 bar de CO. Tras una hora se eliminan las sustancias volátiles por evaporación a presión reducida y se obtiene el complejo **4•CO**.



**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7.82 (td, 1H, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 0.9 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.62 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2.7 Hz, *m*-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 7.46 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2.0 Hz, *m*-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 7.25 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 4.5 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.22 (t, 2H, *p*-Xyl), 7.10 (d, 4H, *m*-Xyl), 2.55 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.0 Hz <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 2.5 Hz <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 62.7 Hz, PtCH<sub>2</sub>), 2.10 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Xyl), 1.73 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 1.48 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.4 Hz <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 82.5 Hz, PtCH<sub>2</sub>) ppm.

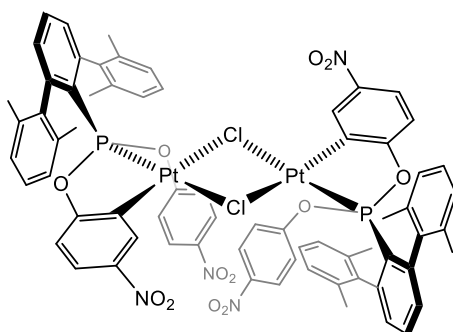
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  181.2 (<sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 5023 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  155.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Cpt</sub> = 43 Hz, C-O), 147.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Cpt</sub> = 14 Hz, C-P), 145.9 (s, C-N), 143.6 (s, *ipso*-Xyl), 140.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 136.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 5 Hz, *o*-Xyl), 134.1 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 131.2 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 10 Hz, *m*-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 128.3 (s, *p*-Xyl), 127.9 (s, *m*-Xyl), 127.0 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 120.9 (s, <sup>2</sup>J<sub>Cpt</sub> = 20 Hz, C-CH<sub>2</sub>), 120.7 (s, *o*-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 21.1 (s, CH<sub>3</sub>-Xyl), 16.4 (s, CH<sub>3</sub>-Ph<sup>NO<sub>2</sub>,Me</sup>), 7.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Cpt</sub> = 360 Hz, PtCH<sub>2</sub>) ppm.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** 2140 cm<sup>-1</sup> (ν CO).

## Complejo 5

Se disuelven de 300 mg (0.50 mmol) de **L2** en tolueno. A la disolución se le añade 0.50 mmol (130 mg) de  $\text{PtCl}_2$  y la suspensión se agita durante 72 horas a  $100^\circ\text{C}$ . Se filtra la solución y se eliminan las sustancias volátiles por evaporación a presión reducida. El sólido blanco resultante se lava con pentano obteniéndose un sólido blanco. La cristalización en la mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /pentano permitió obtener cristales puros del producto (350 mg, 82%).



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.96 (d, 2H,  $^4J_{\text{PH}} = 6.7$  Hz,  $^3J_{\text{PtH}} = 144$  Hz, *m*- $\text{Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 7.81-7.70 (m, 6H, *o*- $\text{Ph}^{\text{NO}_2}$  + *m*- $\text{Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 7.27 (dd, 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.98 (t, 4H, *p*-Xyl), 6.90 (t, 2H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.71 (d(br), 8H, *m*-Xyl), 6.37 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *o*- $\text{Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 2.23 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 1.93 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  121.7 (s,  $^1J_{\text{Ppt}} = 6222$  Hz) ppm.

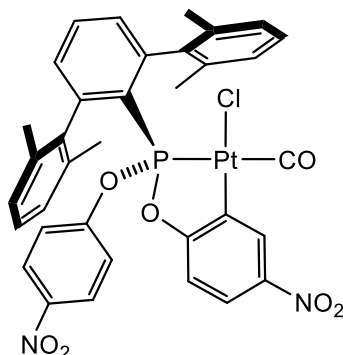
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11$  Hz,  $^1J_{\text{CPt}} = 59$  Hz C-Pt), 154.5 (s, C-N), 146.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 17$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 144.2 (s, *o*-Xyl), 142.3 (s, *m*- $\text{Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 140.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz, *ipso*-Xyl), 136.1 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 134.6 (s, *m*- $\text{Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 131.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11$  Hz, *m*- $\text{C}_3\text{H}_6$ ), 127.9 (*p*-Xyl), 127.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 32$  Hz, *ipso*- $\text{C}_3\text{H}_6$ ), 126.3 (s, *o*- $\text{Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 125.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10$  Hz, C-O), 124.6 (s, *m*-Xyl), 122.4 (s(br), *m*- $\text{Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 121.75 (s, *o*- $\text{Ph}^{\text{NO}_2}$ ), 110.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 16$  Hz, *o*- $\text{C}_3\text{H}_6$ ), 22.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 22.1 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**Anal.Calc. para  $\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pt}_2$ :** C, 49.67; H, 3.43; N, 3.41.

**Expt.:** C, 49.3; H, 3.6; N, 3.4.

### Complejo 5·CO

Se agita una disolución con 40 mg (0.025 mmol) del complejo **5** en diclorometano bajo una atmósfera de 1 bar de CO. Tras una 5 h se eliminan las sustancias volátiles por evaporación a presión reducida y se obtiene el complejo **5·CO** (40 mg, 97%)



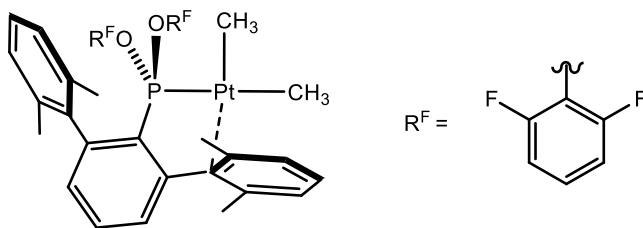
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.01 (d, 2H, *m*-Xyl), 7.92 (t, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.37 (t, 2H, *p*-Xyl), 7.28–7.10 (m, 5H, *m*-Xyl + *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> + *o*-Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 7.06 (d, 1H, *m*-Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 6.89 (s, *m*-Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 6.60 (d, 2H, *o*-Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 2.25 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-Xyl), 1.96 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-Xyl) ppm. **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 121.7 (s, <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 4758 Hz) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 176.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6 Hz, CO), 166.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 13 Hz, <sup>1</sup>J<sub>CPt</sub> = 51 Hz C-Pt), 155.5 (s, C-N), 147.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15 Hz, C-OPh<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 145.9 (s, *o*-Xyl), 143.4 (s, <sup>3</sup>J<sub>CPt</sub> = 48 Hz, *m*-Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 140.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4 Hz, *ipso*-Xyl), 136.6 (s, *p*-Xyl), 136.4 (s, *p*-Xyl), 135.6 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 132.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12 Hz, *m*-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 130.2 (s, *o*-Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 128.8 (s, *m*-Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 128.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 81 Hz, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.3 (s, *m*-Xyl), 128.2 (s, *m*-Xyl), 126.2 (s, *o*-Xyl), 121.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5 Hz, *o*-Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 111.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 17 Hz, *o*-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 21.9 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), 21.2 (s, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm. Las señales correspondientes a los carbonos del C-O Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup> y los C-N no se detectaron debido al solapamiento con otras señales.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** 2210 cm<sup>-1</sup> (ν CO).



## Complejo 6

Se disuelven 290 mg (0.50 mmol) de **L5** y 140 mg (0.25 mmol) de  $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)_2]_2$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente. La solución se agita durante 72 horas y se eliminan las sustancias volátiles por evaporación a presión reducida. El sólido blanco resultante se lava con pentano ( $2 \times 5\text{mL}$ ), obteniéndose el complejo **6** puro (300 mg, 75%).



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.60 (td, 1H,  $^5J_{\text{PH}} = 0.9$  Hz  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.45 (t, 1H,  $p\text{-Xyl}$ ), 7.19 (dd, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.04 (d, 2H,  $m\text{-Xyl}$ ), 6.98 (d, 2H,  $m\text{-Xyl}$ ), 6.95-6.91 (m, 2H,  $p\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 6.83 (t br, 1H,  $p\text{-Xyl}$ ), 6.75 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz,  $m\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 2.19 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 2.04 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 0.06 (d, 3H,  $^3J_{\text{PH}} = 7.5$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 108.9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{Pt}$ ), -0.97 (d, 3H,  $^3J_{\text{PH}} = 9.8$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 47.7$  Hz,  $\text{CH}_3\text{Pt}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  180.5 (s,  $^1J_{\text{PPt}} = 3101$  Hz) ppm.

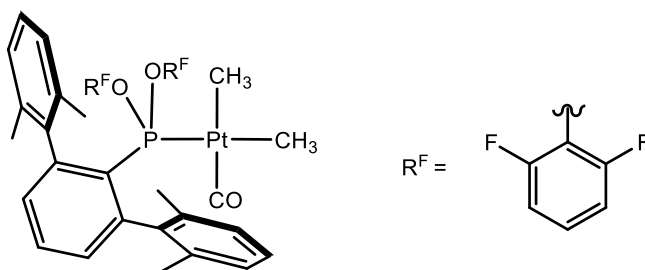
$^{19}\text{F}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -120.62 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  154.3 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 250$  Hz, C-F), 146.2 (s(br),  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 139.4 (s,  $ipso\text{-Xyl}$ ), 138.4 (s,  $o\text{-Xyl}$ ), 137.0 (s,  $o\text{-Xyl}$ ), 133.3 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 131.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 130.2 (s,  $p\text{-Xyl}$ ), 129.8 (s,  $p\text{-Xyl}$ ), 128.0 (s,  $m\text{-Xyl}$ ), 127.46 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 126.8 (s,  $m\text{-Xyl}$ ), 124.5 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $p\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 111.8 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 19$  Hz,  $m\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 28.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 146$  Hz,  $\text{CH}_3\text{Pt}$ ), 22.0 (s,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 20.66 (s,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), -20.6 28.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8$  Hz,  $\text{CH}_3\text{Pt}$ ), ppm.

**Anal. Calc. para  $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{F}_4\text{O}_2\text{PPt}$ :** C, 54.07; H, 4.16. **Expt.:** C, 53.8; H, 4.3.

### Complejo 6·CO

Se agita una disolución con 23 mg (0.03 mmol) del complejo **6** en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bajo una atmósfera de 1 bar de CO. Tras una noche, se obtiene el complejo **6·CO** eliminando los elementos volátiles por evaporación a presión reducida (18 mg, 73%).



**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7.69 (t, 1H, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 1.4 Hz *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.15 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, *m*-Xyl), 7.03 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz *p*-Xyl), 7.02-6.96 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> + *m*-Xyl), 6.89 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *m*-OR<sup>F</sup>), 6.76 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *p*-OR<sup>F</sup>), 2.09 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Xyl), 0.02 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 8.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 74.0 Hz, CH<sub>3</sub>Pt), -0.11 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 10.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 65.0 Hz, CH<sub>3</sub>Pt) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  163.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2366 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 6 Hz) ppm.

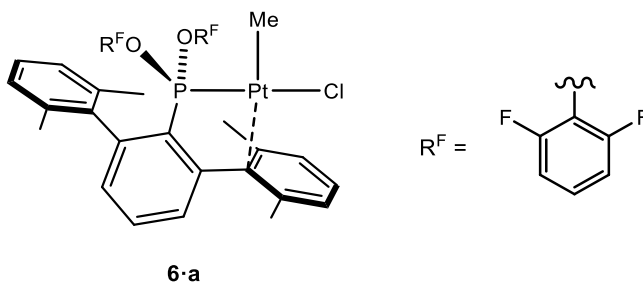
**<sup>19</sup>F NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  -121.0 (<sup>4</sup>J<sub>FP</sub> = 6 Hz, <sup>5</sup>J<sub>FPt</sub> = 47 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  153.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 247 Hz, C-F), 146.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18 Hz, C-O), 142.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5 Hz, *ipso*-Xyl), 137.1 (s, *p*-Xyl), 136.9 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 132.9 (s, *o*-Xyl), 131.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.3 (s, *m*-Xyl), 127.0 (s, *m*-Xyl), 124.6 (t, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 9 Hz, *p*-OR<sup>F</sup>), 112.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 21 Hz, *m*-OR<sup>F</sup>), 21.5 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), 0.9 (s, PtCH<sub>3</sub>), -0.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 118 Hz, CH<sub>3</sub>Pt) ppm.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** 2051 cm<sup>-1</sup> (ν CO).

### Complejo 6·a

Se disuelven 400 mg (0.50 mmol) del complejo **6** en 10mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se añaden 50 μL (0.5 mmol) de HCl (0.1 M) en éter. Tras 1h se observa la precipitación de un sólido blanco. Tras eliminar los elementos volátiles por evaporación a presión reducida se obtiene el complejo **6·a** (410 mg, 80%).



**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.70 (td, 1H, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 1.6 Hz *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.57 (t, 1H, *p*-Xyl), 7.20 (t(br), 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.11 (d, 2H, *m*-Xyl), 7.09-7.01 (m, 4H, *m*-Xyl + *p*-OR<sup>F</sup>), 6.90 (t, 1H, *p*-Xyl), 6.83 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, *m*-OR<sup>F</sup>), 2.32 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Xyl), 2.01 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Xyl), 0.18 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 1.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 85.5 Hz, CH<sub>3</sub>Pt) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 127.6 (q, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 6302 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 6 Hz) ppm.

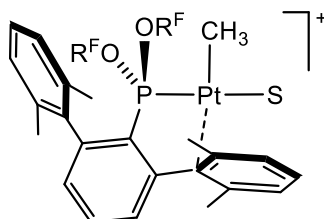
**<sup>19</sup>F NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) -121.7 (s(br), -OR<sup>F</sup>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 153.6 (dt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 252 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 4 Hz, C-F), 142.6 (s(br), *ipso*-Xyl), 139.1 (s, *p*-Xyl), 137.2 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 134.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 134.0 (s, *o*-Xyl), 131.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18 Hz, C-P), 129.5 (s, *m*-Xyl), 128.0 (s(br), *m*-Xyl), 127.2 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 125.9 (t, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 9 Hz, *p*-OR<sup>F</sup>), 112.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 19 Hz, *m*-OR<sup>F</sup>), 21.9 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), 20.6 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), 1.2 (s, CH<sub>3</sub>Pt) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>ClF<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PPt:** C, 53.34; H, 3.84. **Expt.:** C, 53.8; H, 4.0.

## Complejo 7

Se disuelven 410 mg (0.50 mmol) de **6•a** y 440 mg (0.50 mmol) NaBAR<sup>F</sup> en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se mantiene con agitación durante 4h, tras lo cual se filtra y se eliminan los elementos volátiles por evaporación a presión reducida, obteniéndose el complejo **7** (310 mg, 78%).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.42 (t, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.25 (d, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.20 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, *p*-OR<sup>F</sup>), 7.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, *m*-OR<sup>F</sup>), 7.12-6.96 (m(br), 2H, *m*-Xyl), 6.82 (t, 2H, *p*-Xyl), 6.78-6.69 (s(br), 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) 2.22 (s(br), 6H, CH<sub>3</sub>Xyl), 1.92 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Xyl), -0.19 (s(br), 3H, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 73.2 Hz, CH<sub>3</sub>Pt) ppm.

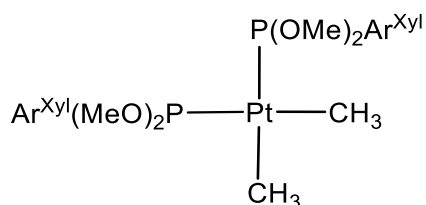
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 118.4 (s(br), <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 6946 Hz) ppm.

<sup>19</sup>F NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ -62.9 (s, BAR<sup>F</sup>), -121.8 (s(br), -OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 161.6 (q, <sup>1</sup>J<sub>CB</sub> = 50 Hz, C-B), 153.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 254 Hz, C-F), 146.2 (s(br), *ipso*-Xyl), 143.8 (s(br), *ipso*-Xyl), 138.1 (s(br), *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 135.6 (s, *p*-Xyl), 136.9 (s, *p*-Xyl), 135.2 (s, *o*-BAR<sup>F</sup>), 134.9 (s, C-BAR<sup>F</sup>), 132.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 16 Hz, C-P), 129.6 (s, *m*-Xyl), 129.2 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31 Hz, C-BAR<sup>F</sup>), 128.2 (s(br), *p*-OR<sup>F</sup>), 127.4 (s, *m*-Xyl), 126.5 (s(br), *o*-Xyl), 126.1 (s, *o*-Xyl), 123.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 270 Hz, C-BAR<sup>F</sup>), 117.8 (q, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 4 Hz, C-BAR<sup>F</sup>), 112.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 19 Hz, *m*-OR<sup>F</sup>), 22.0 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), 20.4 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), -16.4 (s, CH<sub>3</sub>Pt) ppm.

### Complejo 8

Se disuelven 380 mg (1.0 mmol) de **L6** y 290 mg (0.50 mmol) del precursor metálico  $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)_2]_2$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente. Tras 24h se eliminan los elementos volátiles por evaporación a presión reducida y se obtiene el complejo **8**. Se obtuvieron cristales puros del producto mediante difusión a  $-38^\circ\text{C}$  de una mezcla de pentano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (270 mg, 55%).



**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.48 (t, 2H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.11 (t, 4H, *p*-Xyl), 7.08 (s (br), 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.06 (m, 8H, *m*-Xyl), 3.13 (s(br), 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.33 (s(br), 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.18 (s, 24H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 0.15 (t, 6H,  $^3J_{\text{PH}} = 0.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $^2J_{\text{HPt}} = 67.2$  Hz,  $\text{CH}_3\text{Pt}$ ) ppm.

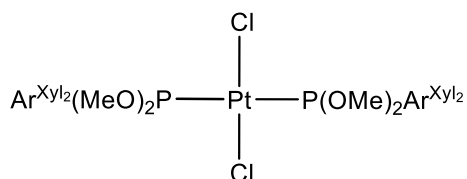
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.4 (s,  $^1J_{\text{PPt}} = 2610$  Hz) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  145.2 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 5$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 143.5 (s, *o*-Xyl), 138.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 21$  Hz, C-P), 136.4 (s(br), *ipso*-Xyl), 130.8 (s, *p*-Xyl), 130.1 (s, *p*- $\text{C}_3\text{H}_6$ ), 126.8 (s, *m*-Xyl), 126.4 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 52.1 (s(br),  $-\text{OCH}_3$ ), 22.0 (s,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 7.4 (dd,  $^2J_{\text{CP1}} = 127$  Hz,  $^2J_{\text{CP2}} = 14$  Hz,  $\text{CH}_3\text{Pt}$ ) ppm.

**Anal. Calc. para  $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ :** C, 61.15; H, 6.16. **Expt.:** C, 61.3; H, 6.1.

### Complejo 9

Se disuelven 380 mg (1.0 mmol) de **L6** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se añaden a la disolución 130 mg (0.5 mmol) de PtCl<sub>2</sub> a temperatura ambiente. Tras 12h se eliminan los elementos volátiles por evaporación a presión reducida y se obtiene el complejo **9**. Se obtuvieron cristales puros del producto mediante difusión a -38°C de una mezcla de pentano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (280 mg, 75%).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.44 (t, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.05 (t, 4H, *p*-Xyl), 6.96 (d, 8H, *m*-Xyl), 6.92 (d, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.33 (t, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, -OCH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 24H, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

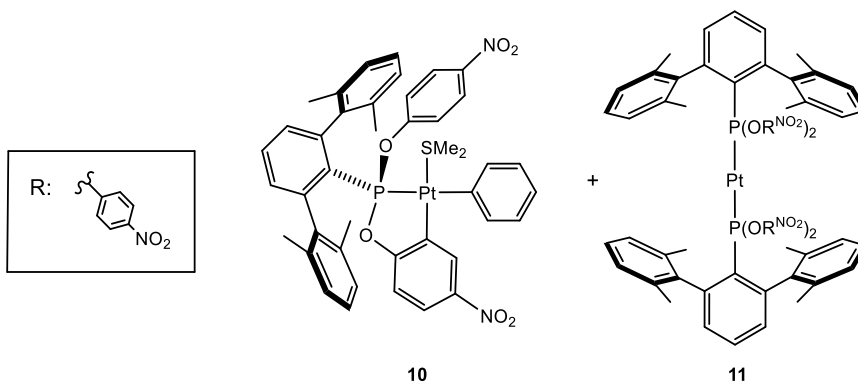
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 122.4 (<sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 3260 Hz) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.4 (tv, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 142.6 (tv, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2 Hz, *ipso*-Xyl), 136.8 (s, *p*-Xyl), 131.4 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.8 (tv, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = <sup>5</sup>J<sub>CP</sub> = 5 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 102 Hz, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.9 (s, *m*-Xyl), 126.8 (s, *o*-Xyl), 55.8 (tv, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2 Hz, -OCH<sub>3</sub>), 21.7 (s, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt:** C, 56.36; H, 5.32. **Expt.:** C, 56.3; H, 5.4.

## Complejo 10 y 11

Se disuelven **L2** (102 mg, 0.2 mmol) y *cis*-PtPh<sub>2</sub>(μ-SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (94 mg, 0.2 mmol) en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se agita durante 1h. Se eliminan los elementos volátiles por evaporación a presión reducida, obteniéndose una mezcla de los complejos **10** y **11**. Se han obtenido cristales puros de ambos productos mediante difusión a -20°C en una disolución de pentano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



**Complejo 10:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.95 (d, 2H, *o*-Ph), 7.80 (dd, 2H, <sup>5</sup>J<sub>HP</sub> = 1.9 Hz, *m*-Ph), 7.71 (t, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.34 (t, 1H, *p*-Ph), 7.25 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 24.0 Hz, *m*-Ph<sup>NO<sub>2</sub>'</sup>), 7.17 (dd, 2H, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 3.8 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.09 (d, 2H, *m*-Xyl), 7.04-7.00 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> + *p*-Xyl), 6.84 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, *o*-Ph<sup>NO<sub>2</sub>'</sup>), 6.77 (d, 2H, *m*-Xyl), 6.58 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.0 Hz, *o*-Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 2.26 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Xyl), 2.01 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Xyl), 1.69 (s, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HPt</sub> = 28.8 Hz, SMe<sub>2</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 167.6 (<sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 2410 Hz) ppm.

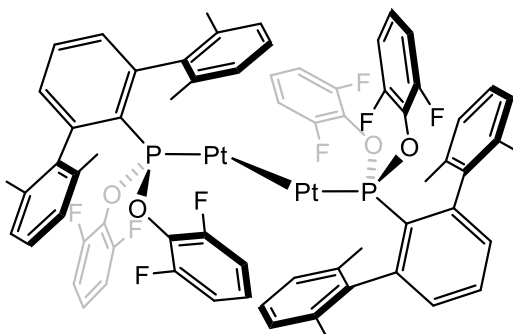
### Complejo 11:

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.59 (d, 8H, *m*-Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 7.04-6.95 (m, 6.84 (d, 6H, *p*-Xyl + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.51 (d, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, *o*-Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>), 2.02 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.3 (<sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 6159 Hz) ppm.

**Complejo 12**

En un tubo Young de RMN, se disuelven 0.38 mg (0.05 mmol) del complejo **5** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se carga con 1 bar de  $\text{H}_2$ . Tras 2 h la presencia de cristales amarillos indican que la reacción se ha completado. Los cristales se lavan con pequeñas cantidades de pentano ( $2 \times 0.5$  mL) (46 mg, 60%).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, THF-d)  $\delta$  7.57 (t, 2H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.09-7.05 (m, 4H, *p*-Xyl), 7.01 (dd, 2H,  $^4J_{\text{PH}} = 3.7$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.86-6.74 (m, 8H, *m*-Xyl), 6.70-6.66 (m, 8H, *m*-OR<sup>F</sup>), 6.64 (t, 4H, *p*-OR<sup>F</sup>), 1.94 (s, 12H, *CH*<sub>3</sub>Xyl) ppm.

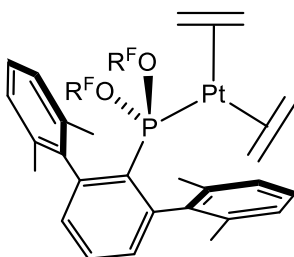
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz, THF-d8)  $\delta$  157.6 ( $^1J_{\text{PPt}} = 4857$  Hz,  $^2J_{\text{PPt}} = 224$  Hz) ppm.

**Anal. Calc. para  $\text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{F}_8\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}_2$ :** C, 53.06; H, 3.34. **Expt.:** C, 53.2; H, 3.3.



### Complejo 13

Una disolución con 0.77 mg (0.05 mmol) del complejo **12** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se agita bajo una atmósfera de 1 bar de etileno durante 15 min. El producto sólido precipita mediante la adición lenta de pentano. Tras filtrar, se obtiene el complejo **13** puro (59 mg, 72%).



**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.59 (t, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.05 (s(br), 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.94-6.87 (m, 4H, *m*-Xyl + *p*-OR<sup>F</sup>), 6.82-6.67 (m, 8H, *m*-OR<sup>F</sup> + *p*-Xyl + *m*-Xyl), 2.08 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Xyl), 1.91 (s, 8H, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 54.4 Hz, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 183.4 (<sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 5733 Hz) ppm.

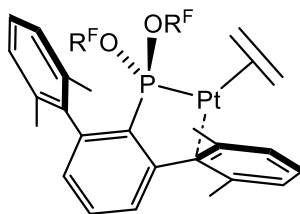
**<sup>19</sup>F NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) -121.4 (s, -OR<sup>F</sup>), -123.2 (s, -OR<sup>F</sup>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 154.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 252 Hz, C-F), 145.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 14 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 143.2 (s(br), *ipso*-Xyl), 136.5 (s, *o*-Xyl), 131.6 (s(br), *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 131.4 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.6 (s(br), *p*-Xyl), 126.5 (s, *p*-Xyl), 123.9 (s(br), *p*-OR<sup>F</sup>), 123.2 (s, *m*-Xyl), 112.1 (d(br), <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 8 Hz, *m*-OR<sup>F</sup>), 44.9 (s(br), <sup>1</sup>J<sub>CPt</sub> = 124 Hz, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 21.4 (s, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>F<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PPt:** C, 55.27; H, 4.27. **Expt.:** C, 55.1; H, 4.1

## Complejo 14

Una disolución con 77 mg (0.05 mmol) del complejo **12** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se agita bajo una atmósfera de 1 bar de etileno durante 24 h. El producto sólido precipita mediante la adición lenta de pentano. Tras filtrar, se obtiene un sólido blanco puro (52 mg, 65%).



**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7.62 (t, 1H,  $^5J_{\text{PH}} = 1.9$ , *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.16 (dd+d, 4H, *m*-Xyl + *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.03 (d, 2H, *m*-Xyl), 7.01-6.68 (m, 3H, *p*-Xyl + *p*-OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>), 6.73 (t, 4H, *m*-OR<sup>F</sup>), 6.69 (m, 1H, *p*-Xyl), 2.12 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Xyl), 1.87 (s,  $^3J_{\text{PH}} = 15$  Hz, CH<sub>3</sub>Xyl...Pt), 1.49 (d, 4H,  $^2J_{\text{PH}} = 73.2$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 2.0$  Hz, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  196.7 ( $^1J_{\text{PPT}} = 7102$  Hz,  $^4J_{\text{PF}} = 8$  Hz) ppm.

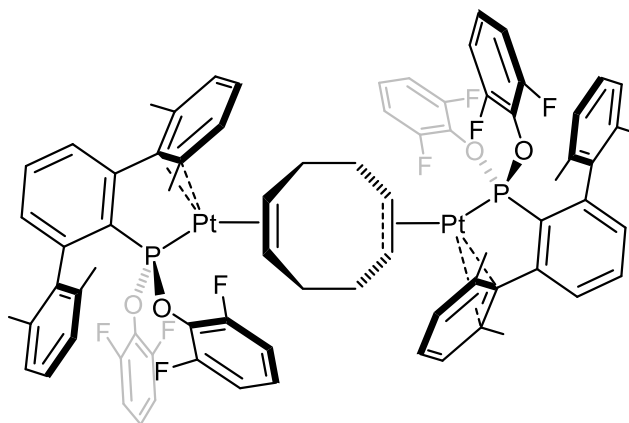
**<sup>19</sup>F NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  -123.2 (d,  $^4J_{\text{PF}} = 8$  Hz,  $^3J_{\text{PtF}} = 58$  Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  154.3 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 250$  Hz, C-F), 146.0 (s(br), *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 140.3 (s(br), *ipso*-Xyl), 137.4 (s, *o*-Xyl), 133.1 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 131.3 (d,  $^3J_{\text{CF}} = 4$  Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 14$  Hz, C-P), 128.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz, *m*-Xyl), 127.5 (s, *o*-Xyl), 126.8 (s, *m*-Xyl), 124.4 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 2$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 7$  Hz, *p*-OR<sup>F</sup>), 123.2 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3$  Hz, *p*-Xyl), 111.9 (s, *p*-Xyl), 111.8 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 22$  Hz, *m*-OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>), 47.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 20$  Hz,  $^1J_{\text{CPt}} = 236$  Hz, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 22.0 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), 20.9 (s, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>36</sub>H<sub>31</sub>F<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PPt:** C, 54.21; H, 3.92. **Expt.:** C, 53.9; H, 4.1.

## Complejo 15

Se disuelven 77 mg (0.05 mmol) del complejo **12** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se añaden 3  $\mu\text{L}$  (0.03 mmol) de 1,5-diciclooctadieno. Tras 12h se eliminan los elementos volátiles por evaporación a presión reducida y se lava con pequeñas cantidades de pentano en frío (2 $\times$ 5mL) se obtiene el producto (44 mg, 54%). Se han obtenido cristales puros del producto mediante difusión a  $-20^\circ\text{C}$  de una mezcla de pentano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.58 (t, 2H,  $^5J_{\text{PH}} = 1.5$  Hz,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.15-6.98 (m, 14H,  $p\text{-Xyl}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $m\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 6.92 (m, 6H,  $m\text{-Xyl}$ ,  $p\text{-Xyl}$ ), 6.73 (t(br), 8H,  $p\text{-OR}^{\text{F}}$ ,  $m\text{-Xyl}$ ), 5.62 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 50.0$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 2.0 (s(br), 24H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 1.32 (m, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 10.1$  Hz,  $\text{CH}=\text{CHCH}_2$ ), 1.15 (m, 4H,  $\text{CH}=\text{CHCH}_2$ ), 0.93 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}_2$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  193.2 ( $^1J_{\text{PPt}} = 7291$  Hz,  $^3J_{\text{PF}} = 10$  Hz) ppm.

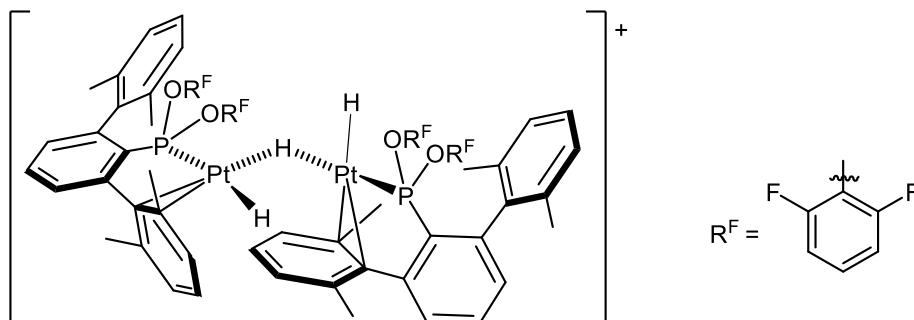
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  154.6 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 250$  Hz, C-F), 146.9 (s(br),  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 136.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 29$  Hz, C-P), 132.7 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 130.5 (s(br),  $o\text{-Xyl}$ ), 127.7-126.6 (m,  $p\text{-Xyl}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 124.2 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 7$  Hz,  $p\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 111.8 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 19$  Hz,  $m\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 65.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 20$  Hz,  $^1J_{\text{CPt}} = 262$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 32.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6$  Hz,  $^2J_{\text{CPt}} = 104$  Hz,  $\text{CH}=\text{CHCH}_2$ ),

27.2 (s(br),  $^2J_{\text{Cpt}} = 36$  Hz, CH=CHCH<sub>2</sub>), 26.7 (s(br), CH=CHCH<sub>2</sub>), 21.3 (s(br), CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>76</sub>H<sub>66</sub>F<sub>8</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>:** C, 55.41; H, 4.04. **Expt.:** C, 55.6; H, 4.1.

### Complejo 16

Se disuelven 60 mg (0.04 mmol) del complejo **12** y 2.0 equivalentes de HBAr<sup>F</sup> en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Tras 15 minutos a temperatura ambiente se observa la formación del complejo **16**. Se obtuvieron cristales puros del producto mediante difusión a -38°C de una mezcla pentano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mg, 60%).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -10°C) δ 7.76 (s, 8H, *o*-BAr<sup>F</sup>), 7.74 (t, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.59 (s, 4H, *p*-BAr<sup>F</sup>), 7.27 (d, 4H, *m*-Xyl), 7.23 (t, 2H, *p*-Xyl), 7.11 (s(br), 2H, *m*-Xyl··Pt), 7.03 (m(br), 12H, *m*-OR<sup>F</sup> + *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.84 (dd(br), 2H, *p*-Xyl), 6.73 (s(br), 2H, *m*-Xyl), 6.53 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *p*-OR<sup>F</sup>), 2.24 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Xyl), 2.14 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Xyl), 1.84 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Xyl), 1.81 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Xyl), -5.77 (qt, 1H, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 120 Hz, PtHPT), -17.64 (t, 2H, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 15 Hz, HPt) ppm.

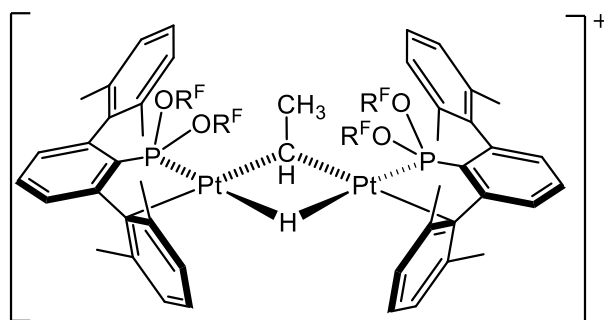
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -10°C) δ 165.8 (s, <sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 5514 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PPt</sub> = 793 Hz) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -10°C) δ 161.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>Cb</sub> = 50 Hz, C-B), 153.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 252 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 16 Hz, C-F), 146.5 (s(br), *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 141.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4 Hz, *ipso*-Xyl), 138.1 (s, *o*-Xyl), 136.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 29 Hz, C-P), 135.5 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 134.9 (s, *o*-BAr<sup>F</sup>), 132.3 (s, *o*-Xyl), 130.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.2 (s, *p*-Xyl), 128.7 (q, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 31 Hz, BAr<sup>F</sup>), 127.0 (s, *m*-Xyl), 126.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 270 Hz, BAr<sup>F</sup>), 122.5 (s(br), *p*-OR<sup>F</sup>), 117.6 (s, BAr<sup>F</sup>), 112.5 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 23 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 8 Hz, *m*-OR<sup>F</sup>), 34.3 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), 22.6 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), 20.5 (s, CH<sub>3</sub>Xyl), 14.2 (s, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>100</sub>H<sub>69</sub>F<sub>32</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>B:** C, 49.93; H, 2.89. **Expt.:** C, 50.4; H, 2.9

### Complejo 17

Se disuelven 62 mg (0.04 mmol) del complejo **16** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y se agita 12h bajo etileno (1 bar). Se obtuvieron cristales puros del producto mediante difusión a  $-38^\circ\text{C}$  de pentano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (42 mg, 68%).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-10^\circ\text{C}$ )  $\delta$  7.73 (s, 8H, *o*- $\text{BAr}^{\text{F}}$ ), 7.69 (t, 2H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.56 (s, 4H, *p*- $\text{BAr}^{\text{F}}$ ), 7.23 (s(br), 8H, *m*-Xyl), 7.12 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, *p*- $\text{OR}^{\text{F}}$ ), 7.03-6.94 (m(br), 8H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3 + m\text{-OR}^{\text{F}}$ ), 6.72 (t, 2H, *p*-Xyl), 6.70 (d, 4H, *m*- $\text{OR}^{\text{F}}$ ), 6.68 (t, 2H, *p*-Xyl), 4.48 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ), 2.00 (s, 12H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 1.97 (s, 12H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ),  $-0.01$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 68.9$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 6.1$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ),  $-21.8$  (s, 2H,  $^1J_{\text{PH}} = 1735$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 8$  Hz,  $\mu\text{-H}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  157.2 (s,  $^1J_{\text{PPt}} = 6973$  Hz,  $^2J_{\text{PPt}} = 374$  Hz,  $^4J_{\text{PP}} = 88$  Hz) ppm.

$^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $-162.88$  (s,  $\text{BAr}^{\text{F}}$ ),  $-121.67$  (t,  $^4J_{\text{FP}} = 8.7$  Hz,  $-\text{OR}^{\text{F}}$ ),  $-122.50$  (s,  $-\text{OR}^{\text{F}}$ ) ppm.

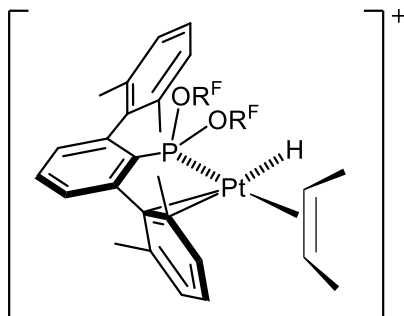
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  161.6 (dd,  $^1J_{\text{CB}} = 50$  Hz, C-B), 153.5 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 254$  Hz, C-F), 146.0 (s, *o*-Xyl), 145.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 137.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6$  Hz, *ipso*-Xyl), 137.0 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 135.2 (s, *o*- $\text{BAr}^{\text{F}}$ ), 135.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 23$  Hz, C-P), 131.2 (s(br), *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 129.4 (s, *p*-Xyl), 129.2 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 30$  Hz,  $\text{BAr}^{\text{F}}$ ), 128.9 (s, *m*-Xyl), 128.3 (s, *m*-Xyl), 126.1 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 270$  Hz,  $\text{BAr}^{\text{F}}$ ), 125.6 (t,  $^2J_{\text{CF}} = 8$  Hz, *p*- $\text{OR}^{\text{F}}$ ), 123.9 (s,

*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 117.9 (s, BAr<sup>F</sup>), 112.5 (t, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 18 Hz, *m*-OR<sup>F</sup>), 87.4 (s, <sup>1</sup>J<sub>CPt</sub> = 700 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 30.1 (s, CHCH<sub>3</sub>), 21.2 (s(br), CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

**Anal.Calc. para C<sub>74</sub>H<sub>67</sub>F<sub>8</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>:** C, 53.61; H, 3.79. **Expt.:** C, 53.6; H, 3.5.

## Complejo 18

Se disuelve 150 mg (0.10 mmol) del complejo **16** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y se agita bajo una atmósfera de 1 bar de etileno durante 36h, observándose la formación del complejo **18**. Se obtuvieron cristales puros del producto mediante difusión a  $-38^\circ\text{C}$  de pentano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (56 mg, 71%).



**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.89 (t, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.72 (s, 8H, *o*- $\text{BAr}^{\text{F}}$ ), 7.56 (s, 4H, *p*- $\text{BAr}^{\text{F}}$ ), 7.47 (m(br), 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.40 (d, 2H, *m*-Xyl), 7.26 (t, 1H, *p*-Xyl), 7.16 (m, 2H, *p*- $\text{OR}^{\text{F}}$ ), 7.11 (d, 2H, *m*-Xyl), 6.98-6.84 (m, 5H, *m*- $\text{OR}^{\text{F}}$  + *p*-Xyl), 3.99 (s, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 3.2$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 6.3$  Hz,  $^2J_{\text{PtH}} = 36.2$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 2.23 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 2.08 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 1.38 (s, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 3.1$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 52.0$  Hz,  $\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ), 0.88 (s, 1H,  $^1J_{\text{PtH}} = 13.7$  Hz, PtH) ppm.

**$^{31}\text{P}$  NMR** (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  146.7 (s,  $^1J_{\text{Ppt}} = 5599$  Hz) ppm.

**$^{19}\text{F}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) -62.87 (s,  $\text{BAr}^{\text{F}}$ ), -122.55 (s,  $-\text{OR}^{\text{F}}$ ) ppm.

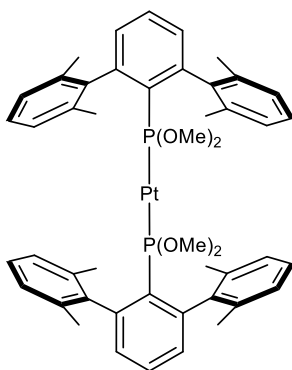
**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  162.2 (dd,  $^1J_{\text{CB}} = 50$  Hz, C-B), 155.22 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 252$  Hz, C-F), 145.7 (s, *o*-Xyl), 141.2 (s(br), *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 137.5 (s(br), *ipso*-Xyl), 137.2 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 135.2 (s, *o*- $\text{BAr}^{\text{F}}$ ), 133.2 (m(br), *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 130.0 (s, *p*-Xyl), 129.5 (s, *m*-Xyl), 129.1 (s, *p*-Xyl), 127.6 (s, *m*-Xyl), 126.4 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 270$  Hz,  $\text{BAr}^{\text{F}}$ ), 119.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 117.9 (s, *p*- $\text{BAr}^{\text{F}}$ ), 113.0 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 19$  Hz, *m*- $\text{OR}^{\text{F}}$ ), 22.0 (s,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 20.7 (s,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ), 17.6 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ) ppm.

**Anal.Calc. para  $\text{C}_{68}\text{H}_{44}\text{BF}_{28}\text{O}_2\text{PPt}$ :** C, 49.14; H, 2.67. **Expt.:** C, 49.0; H, 2.7.



### Complejo 19

- a) Se disuelven 190 mg (0.50 mmol) de **L6** y 240 mg (0.50 mmol) del precursor metálico  $\text{PtPh}_2(\mu\text{-SMe}_2)_2$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se agita la disolución durante 48h a  $30^\circ\text{C}$ . Los elementos volátiles se eliminaron por evaporación a presión reducida. Mediante cristalización de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /pentano (1:1) a  $-20^\circ\text{C}$  se obtuvieron cristales puros del complejo (117 mg, 55%).
- b) Se agita una disolución de 250 mg (0.25 mmol) del complejo **8** bajo  $\text{H}_2$  (1 bar) durante 24h. Tras eliminar los elementos volátiles por evaporación a presión reducida se lava el sólido blanco con pentano (95 mg, 40%).



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.61 (d, 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.46 (t, 6H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$  + *p*-Xyl), 7.04 (d, 4H, *m*-Xyl), 6.91 (d, 4H, *m*-Xyl), 2.92 (t, 12H,  $^2J_{\text{PH}} = 7.2$  Hz,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.25 (s, 24H,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ) ppm.

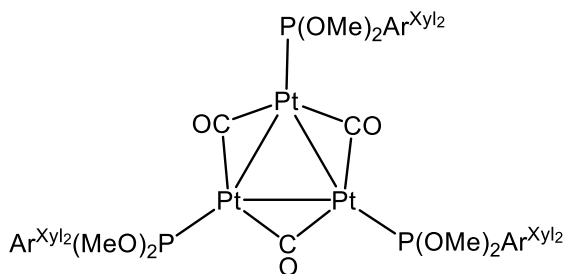
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  183.4 ( $^1J_{\text{PPt}} = 5714$  Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  144.5 (d,  $^3J_{\text{CPt}} = 11$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 143.5 (s, *ipso*-Xyl), 137.7 (*o*-Xyl), 130.3 (s, *p*-Xyl), 129.8 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3$  Hz, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 129.9 (s, *m*-Xyl), 128.7 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 55.3 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz,  $-\text{OCH}_3$ ), 22.1 (s,  $\text{CH}_3\text{Xyl}$ ) ppm.

**Anal.Calc. para  $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ :** C, 60.56; H, 5.72. **Expt.:** C, 60.4; H, 5.7.

### Complejo 20

Se agita una disolución con 47 mg (0.05 mmol) del complejo **19** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bajo CO (1 bar) durante 5h. Tras eliminar los elementos volátiles por evaporación a presión reducida se lava el sólido rojizo con pentano en frío (2x3mL), obteniéndose el complejo **20** (19 mg, 63%).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.46 (t, 3H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.92 (d(br), 6H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.82 (t, 6H, *p*-Xyl), 6.81 (s(br), 12H, *m*-Xyl), 3.14 (t, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.7 Hz, -OCH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 36H, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 192.56 (<sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 6339 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PPt</sub> = 644 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 94 Hz) ppm.

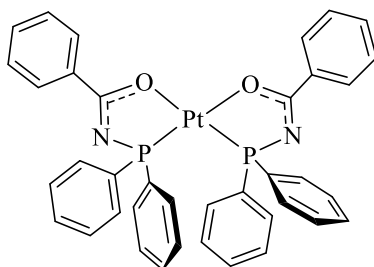
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 145.0 (s, <sup>3</sup>J<sub>CPt</sub> = 9 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 142.9 (s, *ipso*-Xyl), 136.7 (*o*-Xyl), 130.9 (s, *p*-Xyl), 130.6(s(br), *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.8 (s, *m*-Xyl), 126.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 51.8 (m, -OCH<sub>3</sub>), 21.8 (s, CH<sub>3</sub>Xyl) ppm.

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1750 cm<sup>-1</sup> (ν CO).

Anal.Calc. para C<sub>75</sub>H<sub>81</sub>O<sub>9</sub>P<sub>3</sub>Pt<sub>3</sub>: C, 49.92; H, 4.52. Expt: C, 49.1; H, 4.4.

### Complejo 21

En una ampolla se disuelve **L7** (200 mg, 0.64 mmol) y PtCl<sub>2</sub>COD en relación 2:1 molar (120 mg, 0.32 mmol) en tolueno en presencia de un exceso de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La mezcla se agita durante 12h a 110°C. Se filtra la suspensión y se eliminan los elementos volátiles por evaporación a presión reducida (167 mg, 65%).



<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.40 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.62 Hz, *o*-CPh), 7.80 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.29 Hz, *p*-CPh), 7.64 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *m*-CPh), 7.60 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, *p*-PPh), 7.51 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, *o*-PPh), 7.30 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, *m*-PPh) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 56.9 (<sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 3660 Hz) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 133.0 (s, P-C), 132.6 (tv, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 6.0, *o*-PPh), 131.9 (s, *ipso*-CPh), 131.4 (s, *p*-CPh), 131.1 (s, *o*-CPh), 131.0 (s, *m*-CPh), 128.3 (tv, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.21, *o*-PPh), 127.9 (s, *p*-PPh) ppm.

**Anal. Calc. para C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt:** C, 56.79; H, 3.76. **Expt:** C, 56.3; H, 3.8.