



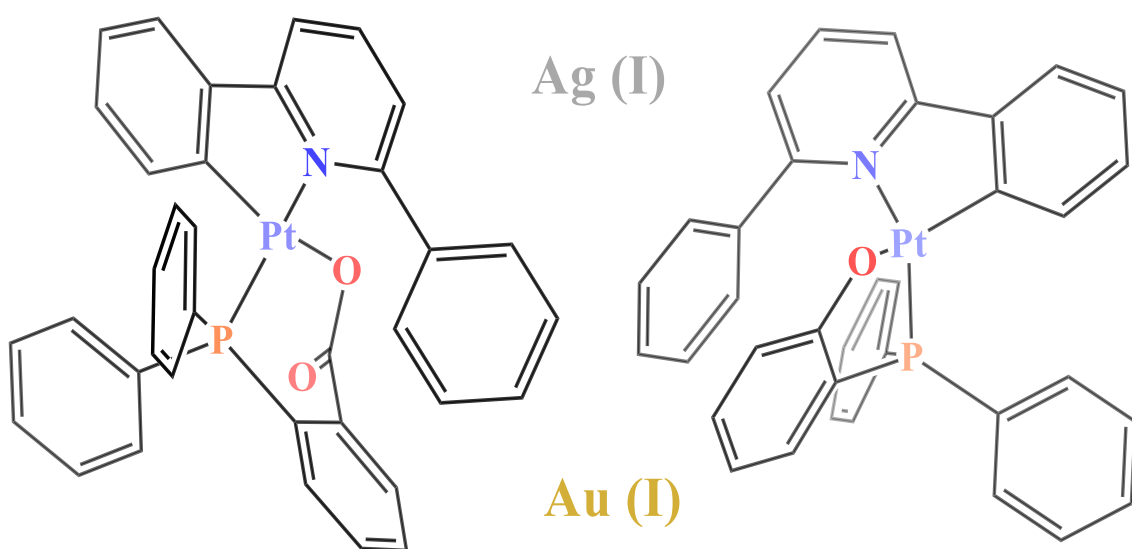
Universidad  
Zaragoza



Facultad de Ciencias  
Universidad Zaragoza

# Trabajo Fin de Grado

## COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE Pt COMO PRECURSORES NUCLEÓFILOS FRENTE A FRAGMENTOS ÁCIDOS



**Laura Martínez Romera**

Zaragoza, Junio 2022



Departamento de  
Química Inorgánica  
Universidad Zaragoza



Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea

**TÍTULO: “COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE Pt COMO PRECURSORES NUCLEÓFILOS FRENTE A FRAGMENTOS ÁCIDOS”**

**AUTORA: Laura Martínez Romera**

**DIRECTORES:** Dr. Antonio Martín Tello y Dr. David Campillo Pérez

**DEPARTAMENTO:** Química Inorgánica

**LUGAR DE REALIZACIÓN:** Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. *Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH).*

**CURSO ACADÉMICO:** 2021-2022

## **AGRADECIMIENTOS**

La realización de este trabajo no habría sido posible sin la ayuda de:

En primer lugar, me gustaría agradecer al *Dr. Antonio Martín* por aceptar mi tutela, su disposición e interés para ayudarme en todo momento, asimismo cabe destacar su importante labor en la resolución de las estructuras cristalinas incluidas en la presente memoria.

En segundo lugar, al *Dr. David Campillo* por estar pendiente de mí desde el primer día, por su paciencia y por enseñarme además del funcionamiento de un laboratorio de investigación el resto de conocimientos que he ido adquiriendo durante el desarrollo del trabajo.

Por último, también me gustaría agradecer al resto de compañeros del laboratorio por su simpatía, en especial a *Lorenzo* por su amabilidad y disposición a ayudar siempre con una sonrisa.

**A todos, muchísimas gracias.**

## RESUMEN

Se ha llevado a cabo la síntesis, caracterización y estudio estructural de nuevos complejos de platino empleando como sustratos de partida dos compuestos planocuatrados de platino (II),  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**) y  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$  (**2**). Dichos complejos presentan un ligando bidentado  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  y se diferencian en el ligando fosfano coordinado de forma quelato.

En este trabajo, se ha estudiado la reactividad de los complejos de platino (II) mencionados frente a metales ácidos de Lewis; Ag(I) y Au(I). La coordinación de dichos fragmentos ácidos puede tener lugar en dos posibles posiciones del complejo de partida. Por un lado, el metal ácido podría unirse al centro básico de platino rico en densidad electrónica, dando lugar a un enlace Pt–M dador-aceptor. Por otro lado, dado que el ligando fosfano ciclometalado posee átomos de oxígeno, sería posible que el centro de Ag(I) o Au(I) formara enlaces M–O.

Los complejos resultantes de las reacciones realizadas durante el presente trabajo han sido caracterizados por técnicas de espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y en los casos en los que ha sido posible por difracción de rayos X.

## ABSTRACT

The synthesis, characterisation and structural study of new platinum complexes has been carried out using as starting substrates two platinum (II) square planar compounds [Pt(CNC-H){PPh<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-COO)}] (1) and [Pt(CNC-H){PPh<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-O)}] (2). These complexes have a bidentate C<sup>N</sup> ligand and differ in the coordinated phosphane ligand in a chelate way.

In this work, the reactivity of the above-mentioned platinum (II) complexes towards Lewis acid metals has been studied; Ag(I) and Au(I). The coordination of these acidic fragments can take place at two possible positions of the starting complex. On the one hand, the acidic metal could bind to the basic platinum center rich in electronic density, giving rise to a Pt-M donor-acceptor bond. On the other hand, since the cyclometallated phosphane ligand possesses oxygen atoms, it would be possible for the Ag(I) or Au(I) center to form M-O bonds.

The resulting complexes from the reactions carried out during the present work have been characterized by infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, mass spectrometry and, when possible, by X-ray diffraction.

## Abreviaturas empleadas en esta memoria

H-CNC-H	2,6-difenilpiridina
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	diclorometano
DMSO	dimetilsulfóxido
PPh <sub>3</sub>	trifenilfosfano
THF	tetrahidrofurano
Me <sub>2</sub> CO	acetona
PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -OH)	(2-hidroxifenil)difenilfosfano
PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -COOH)	ácido 2-(difenilfosfino)benzoico
<i>o</i> -	Orto
<i>m</i> -	Meta
<i>p</i> -	Para
RT	Room Temperature

## IR

ATR	Attenuated Total Reflectance
f	fuerte
m	media
d	débil

## RMN

s	singlete
d	doblete
dd	doblete de doblete
ddd	doblete de doblete de doblete
t	triplete
td	triplete de doblete
tt	triplete de triplete
tpt	triplete de pseudotriplete
m	multiplete

APT	Attached Proton Test
COSY	Correlation Spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
<b>MS</b>	
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization
ESI	Electrospray Ionization

## Glosario de compuestos

- 1       $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$
- 2       $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$
- 3       $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}_2\text{Ag}](\text{ClO}_4)$
- 4       $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Ag}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$
- 5       $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}\}_2\text{Ag}](\text{ClO}_4)$
- 6       $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}\}\text{Ag}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$
- 7       $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$
- 8       $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$



## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO.....</b>	<b>2</b>
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>3</b>
3.1. Síntesis de los complejos [Pt(CNC-H){PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -COO)}] (1) y [Pt(CNC-H){PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -O)}] (2).....	3
3.2. Reactividad del complejo [Pt(CNC-H){PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -COO)}] (1) frente a especies de plata (I).....	3
3.2.1. Síntesis y caracterización del complejo [{Pt(CNC-H){PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -COO)}] <sub>2</sub> Ag](ClO <sub>4</sub> ) (3) .....	3
3.2.2. Síntesis y caracterización del complejo [{Pt(CNC-H){PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -COO)}Ag(PPh <sub>3</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) (4).....	6
3.3. Reactividad del complejo [Pt(CNC-H){PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -O)}] (2) frente a especies de plata (I) .....	8
3.3.1. Síntesis y caracterización del complejo [{Pt(CNC-H){PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -O)}] <sub>2</sub> Ag](ClO <sub>4</sub> ) (5).....	9
3.3.2. Reacción del complejo [{Pt(CNC-H){PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -O)}] (2) con [Ag(OCIO <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> )] .....	10
3.4. Reactividad de los complejos [Pt(CNC-H){PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -COO)}] (1) y [Pt(CNC-H){PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -O)}] (2) frente a especies de oro (I) .....	13
3.4.1. Síntesis y caracterización del complejo [{Pt(CNC-H){PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -COO)}Au(PPh <sub>3</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) (7).....	13
3.4.2. Síntesis y caracterización del complejo [{Pt(CNC-H){PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -O)}Au(PPh <sub>3</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) (8).....	15
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>18</b>
4.1. Instrumentación.....	18
4.2. Preparación de productos de partida .....	18
4.3. Preparación de nuevos complejos .....	19
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>23</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>24</b>
<b>7. ANEXOS.....</b>	<b>26</b>
7.1. Síntesis de complejos de partida .....	26
7.2. Espectros de IR, RMN multinuclear y MS .....	27
7.3. Datos cristalográficos.....	58

## 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

Los complejos planocuadrados de platino (II) han sido ampliamente utilizados como precursores en la preparación de complejos polinucleares que contienen enlaces dadores  $\text{Pt} \rightarrow \text{M}$ , siendo M un metal con propiedades ácidas como Ag(I), Tl(I), Au(I), Cu(I), Pb(II), Cd(II) o Hg(II).<sup>1</sup> Uno de estos sustratos de platino ha sido el complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{PPh}_3)]$  (**A**)<sup>2</sup> (CNC = 2,6-di(fenil-2-en)-piridina) a partir del cual se han sintetizado complejos di y trinucleares que contienen enlaces  $\text{Pt}-\text{M}$  (M = Ag o Au).<sup>1</sup> El complejo **A** se prepara sustituyendo el ligando dimetilsulfóxido (dmsO) por  $\text{PPh}_3$  en el solvato complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dmsO})]$  (**B**).

Los complejos  $\text{Pt}-\text{M}$  preparados a partir de **A** son interesantes no sólo por la presencia del enlace intermetálico, sino también por la existencia de notables interacciones entre el centro ácido y uno de los átomos de carbono de los ligandos CNC. Estas interacciones provocan una distorsión perceptible en la geometría de los fragmentos de "Pt(CNC)" y pueden considerarse como una instantánea de una transferencia frustrada de un grupo R del Pt a M.<sup>1,2</sup> Así, estos complejos han sido estudiados como modelos en procesos de transmetalación, un paso clave en cualquier reacción catalítica de acoplamiento cruzado en la que los centros metálicos son capaces de intercambiar sus ligandos.

Esta química evidencia el papel del metal básico Pt en los complejos de partida, con un comportamiento de base de Lewis que es capaz de formar aductos con metales ácidos que se comportan como ácidos de Lewis. En esta línea, estas propiedades de base de Lewis del platino también pueden activarse hacia otros electrófilos que se comportan como ácidos de Lewis tales como el protón.

Efectivamente, la reacción de **A** y **B** frente a reactivos que contienen átomos de hidrógeno con propiedades ácidas produce la protonación de uno de los anillos fenileno del ligando CNC, que se convierte en un grupo fenilo, y la creación de una vacante coordinativa en el entorno del platino. Esta vacante puede ser ocupada por una molécula de disolvente (si éste tiene capacidades coordinativas), por otro ligando añadido *ex profeso* durante la reacción o por un átomo con un par de electrones libres ya contenido en el ligando que ha aportado el hidrógeno ácido. Este último es el caso de los complejos  $[\text{Pt}(\text{CNC}-\text{H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**) y  $[\text{Pt}(\text{CNC}-\text{H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$  (**2**), en los que se forman nuevos enlaces  $\text{Pt}-\text{O}$ , y que han sido utilizados como precursores en el trabajo presentado en esta memoria.

## 2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

El objetivo propuesto para este Trabajo Fin de Grado consiste en el estudio de la reactividad de los complejos de platino (II),  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**) y  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$  (**2**), frente a fragmentos ácidos de plata (I) y oro (I). Estos precursores de platino son especialmente interesantes ya que en su estructura poseen más de un punto rico en densidad electrónica a los que se pueda unir un metal ácido. Estos puntos son el centro de platino, el átomo de oxígeno o incluso la densidad electrónica presente en los anillos aromáticos del ligando CNC-H. Se pretende por tanto determinar la preferencia de los metales ácidos por estos lugares. Por otro lado, se utilizarán dos tipos de fragmentos electrófilos. Por una parte cationes “desnudos”  $\text{Ag}^+$ , y por otro fragmentos “ $\text{Ag}/\text{Au}(\text{PPh}_3)^+$ ” que pueden dar lugar a diversas nuclearidades en los productos heteropolinucleares formados.

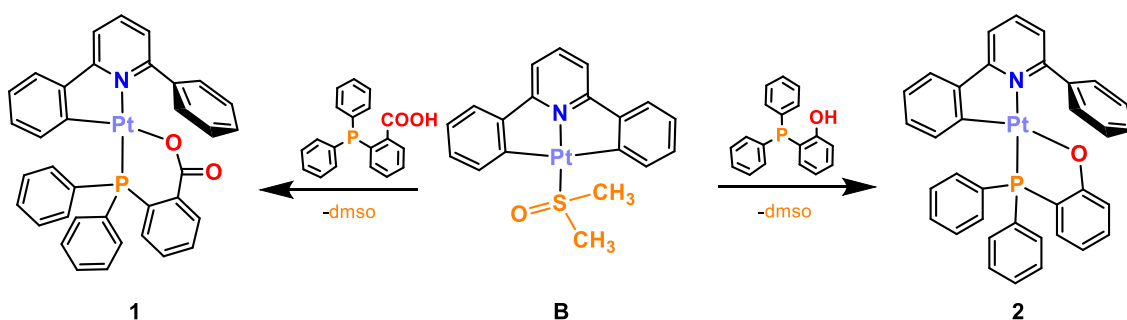
Al mismo tiempo, otra finalidad de este Trabajo de Fin de Grado es utilizar, afianzar y ampliar los conocimientos y habilidades adquiridas durante el grado en Química, como por ejemplo la determinación estructural de complejos por técnicas de espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas, así como conocer otras técnicas comúnmente utilizadas en investigación como es la difracción de rayos X para monocristales.

Finalmente, otro propósito destacable es la búsqueda y tratamiento bibliográfico para la realización del presente Trabajo Fin de Grado.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Síntesis de los complejos $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$ (**1**) y $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$ (**2**).

Se han sintetizado dos complejos ciclometalados de Pt(II) utilizando como producto de partida el complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dmsO})]$  (**B**), descrito en la bibliografía.<sup>3</sup> Este compuesto se hizo reaccionar con ácido 2-(difenilfosfino)benzoico o (2-hidroxifenil)difenilfosfano en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente, dando lugar respectivamente a la formación de los complejos de partida de este trabajo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**) y  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$  (**2**) (Esquema 1).<sup>4</sup>



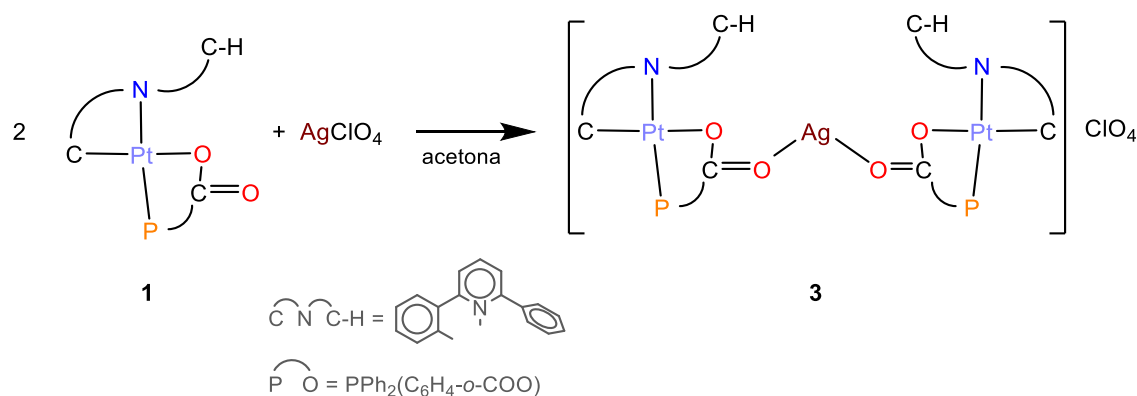
Esquema 1. Obtención de los productos **1** y **2**.

#### 3.2. Reactividad del complejo $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$ (**1**) frente a especies de plata (I).

Se ha estudiado la reactividad del complejo de partida **1** frente a los productos de Ag(I),  $\text{AgClO}_4$  y  $[\text{Ag}(\text{OClO}_3)(\text{PPh}_3)]$ . Mientras que, en el primer reactivo, el centro de Ag(I) se encuentra desnudo, en el segundo, la existencia de un ligando fosfano voluminoso en una de las posiciones de coordinación del centro metálico hace que sea un sustrato adecuado para obtener complejos dinucleares.<sup>1,5,6</sup> Dado que, como se ha comentado antes, el complejo de partida posee varias localizaciones que pueden actuar como centros básicos, la coordinación del centro de Ag(I) podría tener lugar en distintas posiciones.

##### 3.2.1. Síntesis y caracterización del complejo $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}_2\text{Ag}](\text{ClO}_4)$ (**3**).

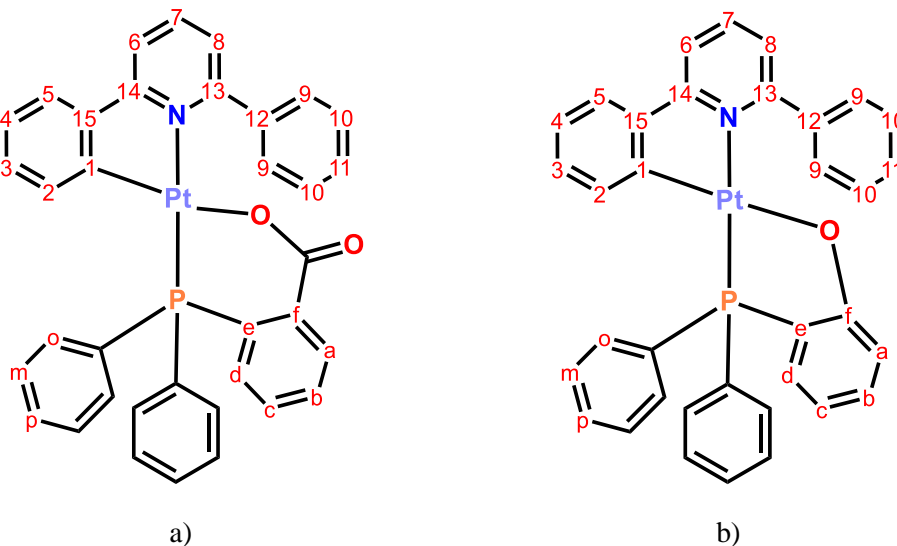
Se ha llevado a cabo la reacción del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**) con  $\text{AgClO}_4$  en relación molar 2:1 (Esquema 2). La reacción se lleva a cabo con acetona como disolvente a temperatura ambiente y se mantiene en agitación protegida de la luz durante 60 minutos. Tras dicho tiempo, la disolución se lleva a sequedad y el sólido amarillo resultante se arrastra a una placa filtrante con *n*-hexano.



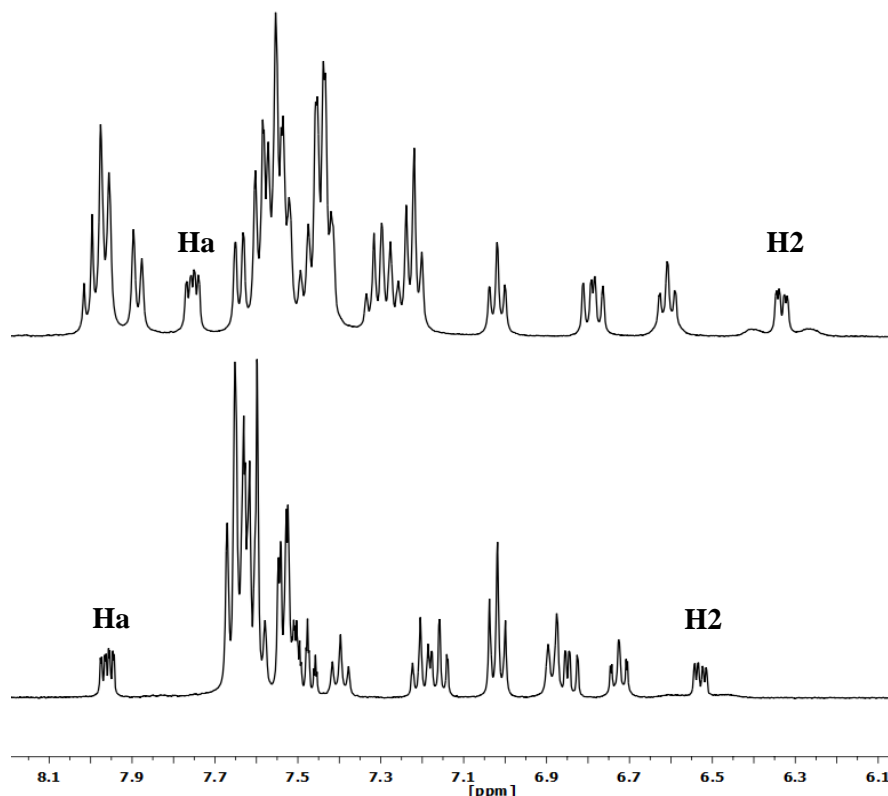
**Esquema 2. Obtención del complejo 3.**

Este sólido se caracterizó mediante espectroscopía de IR (Figura S17, Anexo) observándose señales correspondientes al ligando CNC-H ( $1599$ ,  $1588$ ,  $1572$  y  $1538\text{ cm}^{-1}$ ) y al ligando fosfano ( $536$  y  $511\text{ cm}^{-1}$ ). Cabe destacar la presencia de dos bandas intensas a  $1087$  y  $623\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al anión perclorato. Este dato indica la posible formación de un nuevo complejo de naturaleza catiónica.

En el espectro  $^1\text{H}$  RMN realizado a temperatura ambiente se observa un cambio en la distribución de señales con respecto a la del complejo de partida **1** (Figura 1). Por ejemplo, se observan desapantallamientos de 0.2 ppm en las señales correspondientes a Ha y H2 con respecto a la situación de partida (ver Esquema 3 a) para la numeración de señales).



**Esquema 3.** Numeración de protones y carbonos en los complejos de este trabajo.



**Figura 1.** Comparativa de los espectros de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) de los complejos **1** (arriba) y **3** (abajo).

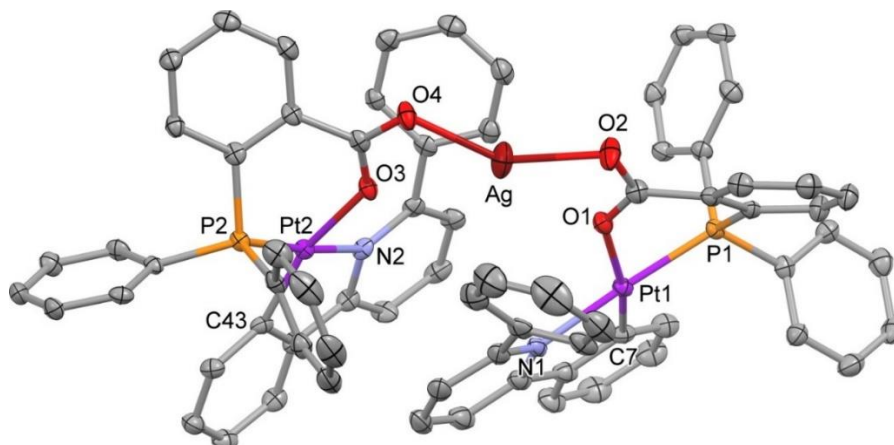
Por otra parte, en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Figura S20, Anexo) aparece un singlete a 11.7 ppm con satélites de platino, siendo la  $^1J_{\text{P-Pt}}$  en este caso de 4382 Hz.

El estudio mediante difracción de rayos X de monocristales del complejo **3** confirma la estequiometría esperada Pt:Ag 2:1. La Figura 2 muestra la estructura de dicho complejo y la Tabla S1 del Anexo contiene una selección de distancias y ángulos relevantes.

**3** es un complejo trinuclear formado por dos unidades “ $\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}$ ” unidas mediante un centro ácido de plata (I) que actúa como puente entre las mismas. Como se ha comentado anteriormente, las unidades de platino tienen varias localizaciones en las que existe una acumulación de densidad electrónica para ser cedida al centro de plata, estableciéndose de este modo interacciones dador-aceptor. Estos puntos son el propio centro metálico de platino,<sup>1,2,5-8</sup> el átomo de oxígeno libre del grupo carboxilato,<sup>9</sup> e incluso los anillos aromáticos del ligando CNC-H.<sup>10</sup> De todas estas posibilidades se conocen ejemplos. En el complejo **3**, el centro de plata elige al átomo de oxígeno no coordinado del grupo carboxilo. Así, se forman sendos enlaces Ag-O de longitud idéntica dentro del error experimental (2.203(3) y 2.205(3) Å). Las distancias del centro de plata con los oxígenos de los grupos carboxilato unidos a los átomos de platino son bastante más largas (2.760(3) y 2.893(2) Å), lo que parece descartar la existencia de enlace directo.

El ángulo O-Ag-O tiene un valor de 142.86(11)°, se aleja un tanto de una disposición lineal, típica para un entorno de Ag(I), y ello probablemente está causado por factores de empaquetamiento de las moléculas voluminosas. Finalmente, una inspección cuidadosa de la estructura de **3** revela que existe cierta cercanía entre uno de los átomos de carbono de cada uno de los anillos fenilo de los ligandos CNC-H y el átomo de plata. Las distancias interatómicas más

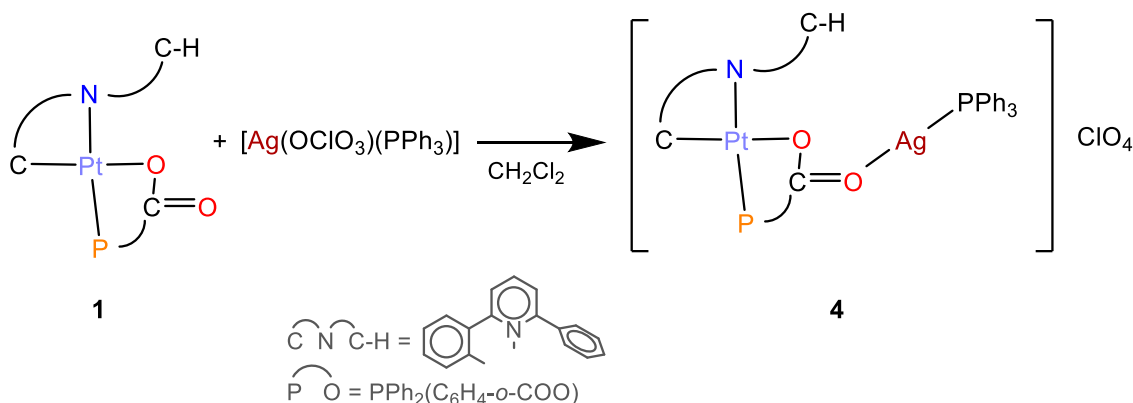
cortas son Ag-C(17) = 2.849(6) y Ag-C(52) = 2.891(5) Å, bastante largas para una interacción  $\eta^1$  convencional,<sup>10</sup> aunque podrían indicar la existencia de algún tipo de contacto débil entre la densidad electrónica contenida en ese anillo aromático y el centro ácido de plata.



**Figura 2.** Estructura cristalina del catión complejo de **3**.

### 3.2.2. Síntesis y caracterización del complejo $[\{Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-COO)\}Ag(PPh_3)\}(ClO_4)]$ (**4**).

Tras estudiarse la reactividad del complejo  $[Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-COO)\}]$  (**1**) frente a  $AgClO_4$ , se utilizó también el complejo de plata (I)  $[Ag(OCIO_3)(PPh_3)]$ . En este caso el centro de plata tiene ocupada una posición de coordinación por un ligando fosfano con el que establece un fuerte enlace, por lo que en principio solo le queda una vacante coordinativa. De este modo, se llevó a cabo la reacción en proporciones 1:1 utilizando  $CH_2Cl_2$  como disolvente (Esquema 4). La disolución se mantiene en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz durante 60 minutos. Tras dicho tiempo, se lleva a sequedad y el sólido amarillo resultante se arrastra a una placa filtrante con *n*-hexano.

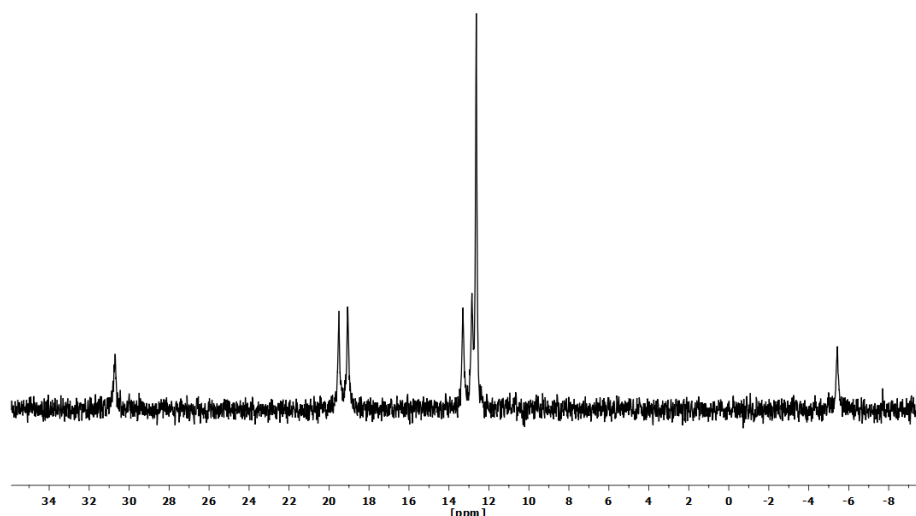


**Esquema 4.** Obtención del complejo **4**.

El espectro de IR del sólido obtenido (Figura S25, Anexo) da lugar a las señales correspondientes al ligando CNC-H (entre 1598 y 1535  $cm^{-1}$ ), y a los ligandos fosfano (entre 542 y 503  $cm^{-1}$ ), dos bandas correspondientes al anión perclorato (1086 y 619  $cm^{-1}$ ), siendo compatible con la formación de un complejo catiónico.

Por otra parte, en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN (Figura S26, Anexo) realizado a temperatura ambiente se puede observar la aparición de 15 protones adicionales correspondientes al ligando trifenilfosfano en la zona de aromáticos, además de un cambio en la distribución de señales, por ejemplo, el desapantallamiento de la señal de Ha de 7.75 a 7.97 ppm.

En el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN realizado a temperatura ambiente en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Figura 3) se puede destacar el desapantallamiento de la señal del fósforo unido al platino (con satélites de platino;  $^1J_{\text{P-Pt}} = 4388$  Hz) en 1.6 ppm, así como la aparición de dos dobletes ( $^1J_{\text{P-Ag}} = 804.6$  Hz,  $^1J_{\text{P-Ag}} = 701.6$  Hz) correspondientes al fosfano unido a plata (acoplamiento P-Ag debido a la existencia de los dos isótopos activos de plata,  $^{107}\text{Ag}$  y  $^{109}\text{Ag}$  con abundancias de 51.8% y 48.2%, respectivamente). La ausencia de satélites de platino en estas últimas señales sugiere que no ha tenido lugar la formación de un enlace dador-aceptor entre platino y plata.



**Figura 3.** Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Ag}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**4**).

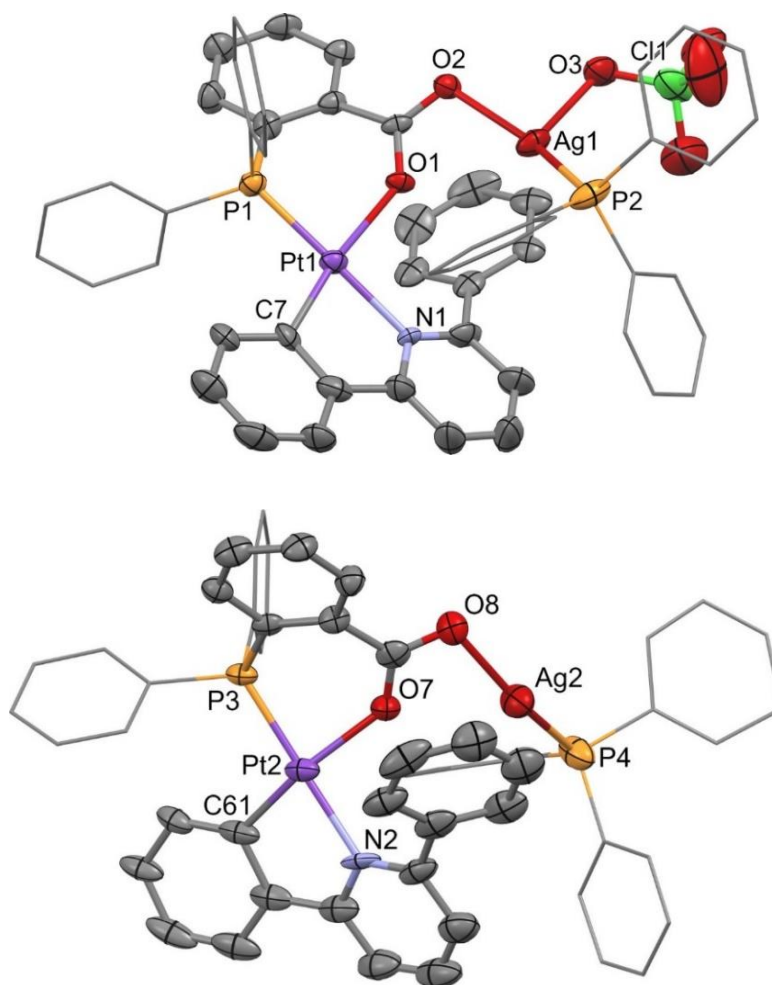
Se pudieron obtener monocristales del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Ag}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**4**) para su estudio por difracción de rayos X. La Figura 4 muestra la estructura del complejo **4** y en la Tabla S2 del Anexo se pueden observar sus ángulos y distancias más relevantes.

La estructura de **4** confirma su naturaleza dinuclear (Figura 4). Sin embargo, y al igual que en el caso de  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}_2\text{Ag}](\text{ClO}_4)$  (**3**), no se establecen interacciones entre los centros de Pt y Ag, sino que este último se coordina a la unidad “ $\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}$ ” a través de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato. En la parte asimétrica de la celdilla unidad se encuentran dos moléculas del complejo **4** que muestran diferencias estructurales muy llamativas. La principal es que en una de ellas (la que contiene los átomos Pt(1) y Ag(1), molécula 1) el catión perclorato se encuentra coordinado al centro de Ag(1), mientras que en la otra (Pt(2) y Ag(2), molécula 2) no existe una interacción similar. La distancia Ag(1)-O(3) es 2.502(7) Å en el rango intermedio descrito para estas interacciones Ag- $\text{OClO}_3$ .<sup>11,12</sup> Por otro lado, la distancia de este centro de Ag(1) al oxígeno O(1) del grupo carboxilato, unido al platino (Ag(1)-O(1) 2.747(5) Å), es más larga que la análoga encontrada en la molécula 2 (Ag(2)-O(7) 2.603(7) Å), lo que podría indicar que el centro de plata en la molécula 2 busca completar sus requerimientos de densidad electrónica aproximándose al átomo de oxígeno coordinado al centro de Pt. En ambos casos los átomos de plata completan su esfera de coordinación mediante



un enlace convencional al átomo de fósforo de un ligando trifenilfosfano. Que la interacción con el contraión perclorato esté presente en una de las moléculas, pero ausente en la otra probablemente es debido al empaquetamiento de las diferentes especies en el entorno cristalino. En un caso la disposición de las moléculas permite el acercamiento del catión al centro de plata, el cual, dada su naturaleza ácida, establece esta interacción para recibir más densidad electrónica.

En cuanto a que los centros de plata reciban más densidad electrónica formando algún tipo de interacción  $\eta$ -areno con el anillo fenilo de los ligandos CNC-H, las distancias Ag-C encontradas son mayores de 2.913(9) Å, lo que indica que, de existir tal interacción, ésta ha de ser bastante débil.



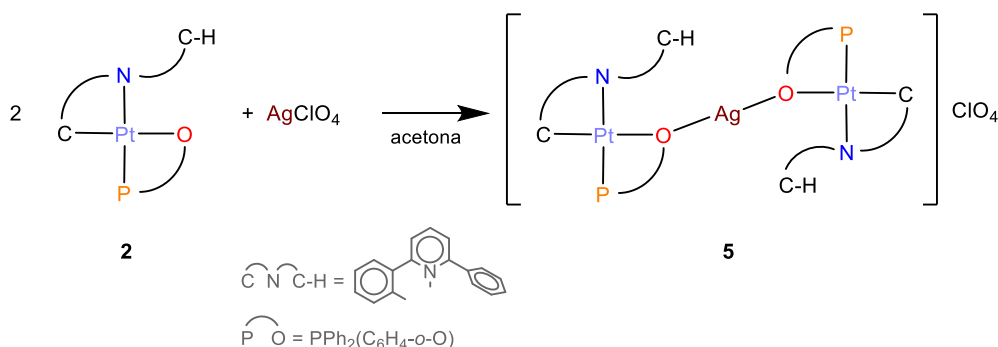
**Figura 4.** Estructura cristalina de **4**. Molécula 1 (arriba) y molécula 2 (abajo). En aras de la claridad algunos anillos fenilo se representan de forma esquemática.

### 3.3. Reactividad del complejo [Pt(CNC-H){PPh<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-O)}] (**2**) frente a especies de plata (**I**).

De acuerdo con el planteamiento del trabajo, se ha llevado a cabo la reacción del complejo análogo de partida **2** que presenta otro ligando fosfano ciclometalado sin un grupo carboxilo. Al igual que en el caso del complejo **1**, [Pt(CNC-H){PPh<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-O)}] (**2**) se hizo reaccionar con AgClO<sub>4</sub> y [Ag(OCIO<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)].

3.3.1. Síntesis y caracterización del complejo  $[[Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-O)\}]_2Ag](ClO_4)$  (**5**).

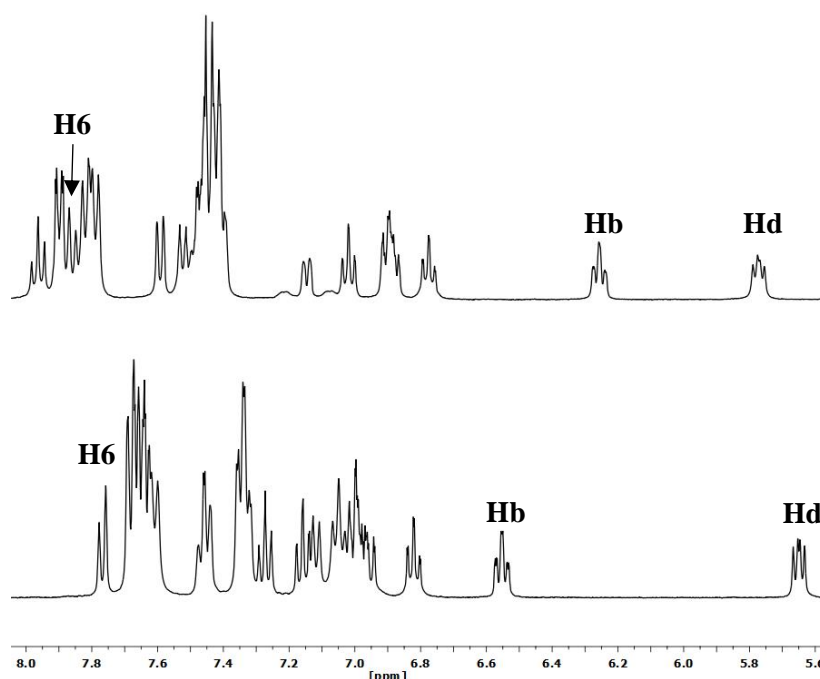
Se ha llevado a cabo la reacción del complejo  $[Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-O)\}]$  (**2**) con  $AgClO_4$  en proporción 2:1 utilizando acetona como disolvente a temperatura ambiente (Esquema 5). El matraz se mantiene con agitación y protegido de la luz durante 60 minutos. Tras dicho tiempo, la disolución se lleva a sequedad y el sólido amarillo obtenido se arrastra con *n*-hexano a una placa filtrante.



**Esquema 5.** Obtención del complejo **5**.

El sólido resultante se caracterizó mediante espectroscopía de IR (Figura S33, Anexo), observándose además de las bandas esperables asignadas a los ligandos CNC-H y fosfano, dos bandas intensas adicionales correspondientes al anión perclorato ( $1090$  y  $619\text{ cm}^{-1}$ ), sugiriendo la posible formación de un complejo catiónico.

Respecto al espectro  $^1H$  RMN realizado a temperatura ambiente del sólido obtenido, se detectan cambios en la distribución de señales con respecto a la del complejo de partida **2** (Figura 5). Por ejemplo, se observa el desapantallamiento de  $0.3\text{ ppm}$  de la señal de Hb, así como el apantallamiento de  $0.1\text{ ppm}$  de las señales H6 y Hd (ver Esquema 3 b) para la numeración de señales).

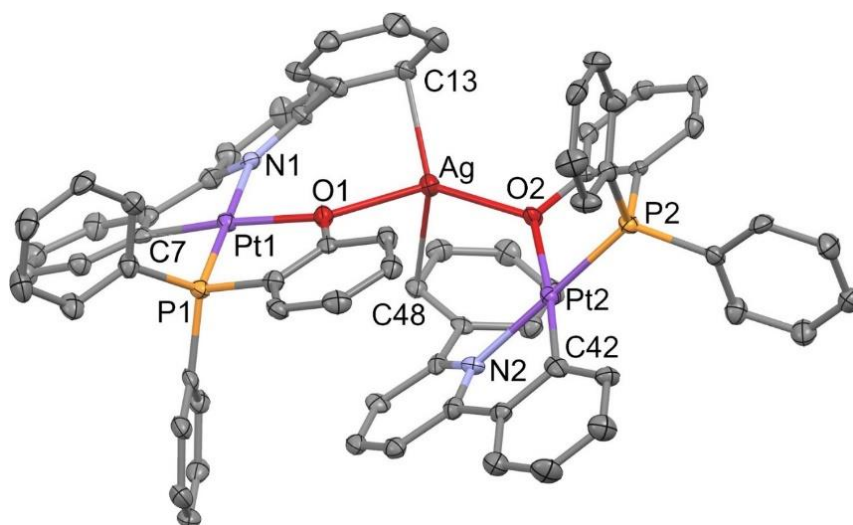


**Figura 5.** Comparativa de los espectros de  $^1H$  RMN ( $CD_2Cl_2$ , RT) de los complejos **2** (arriba) y **5** (abajo).

Por otro lado, el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **5** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Figura S36, Anexo) muestra un singlete a 20.3 ppm con satélites de platino con una  $^1J_{\text{P-Pt}}$  de 4216 Hz, siendo inferior en 219 Hz respecto del compuesto de partida.

En este caso, también se consiguieron monocristales del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}\}_2\text{Ag}](\text{ClO}_4)$  (**5**) para su caracterización mediante difracción de rayos X. La Figura 6 muestra la estructura cristalina del complejo y la Tabla S3 del Anexo, una selección de sus distancias y ángulos más relevantes.

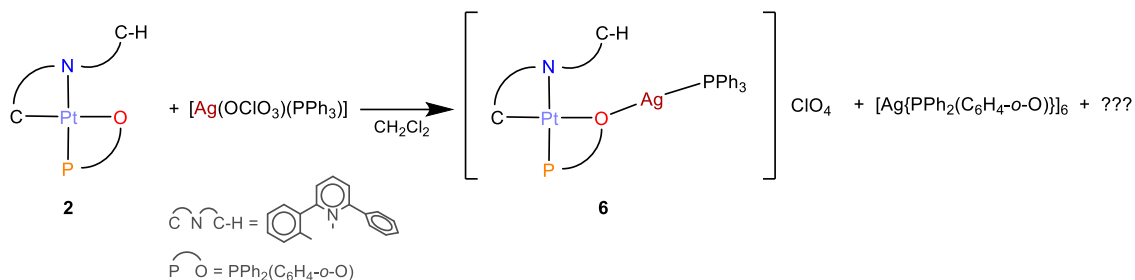
El catión de **5** es un complejo trinuclear en el cual dos unidades de platino “ $\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}$ ” se encuentran unidas por un centro de  $\text{Ag(I)}$ . Este centro se enlaza al átomo de oxígeno del fosfano quelatado de cada una de las unidades de Pt ( $\text{Ag-O(1)}$  2.337(3),  $\text{Ag-O(2)}$  2.258(3) Å) sin que exista ninguna interacción intermetálica. Además, el centro de plata establece dos contactos  $\eta^1$  con sendos átomos de cada uno de los anillos fenilo de los ligandos CNC-H, con distancias  $\text{Ag-C(13)}$  2.424(5) y  $\text{Ag-C(48)}$  2.531(5) Å. De este modo, el entorno resultante para el átomo de plata es tetraédrico un tanto distorsionado. El establecimiento de estas claras interacciones  $\eta^1\text{-Ag-C}$  es llamativo en contraposición a situación descrita anteriormente para el complejo análogo **3**, en el cual se encuentran distancias  $\text{Ag-C}$  mucho más largas. Probablemente esto es debido a que, dada la diferente naturaleza de los fosfanos quelatados, en el caso de **5**, el átomo de oxígeno que está enlazado al centro de plata es el que también lo está al de platino, y por tanto es posible una aproximación mayor de Ag al corazón de las unidades de platino y al anillo fenilo del ligando CNC-H.



**Figura 6.** Estructura cristalina del catión complejo de **5**.

### 3.3.2. Reacción del complejo $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$ (**2**) con $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{PPh}_3)]$ .

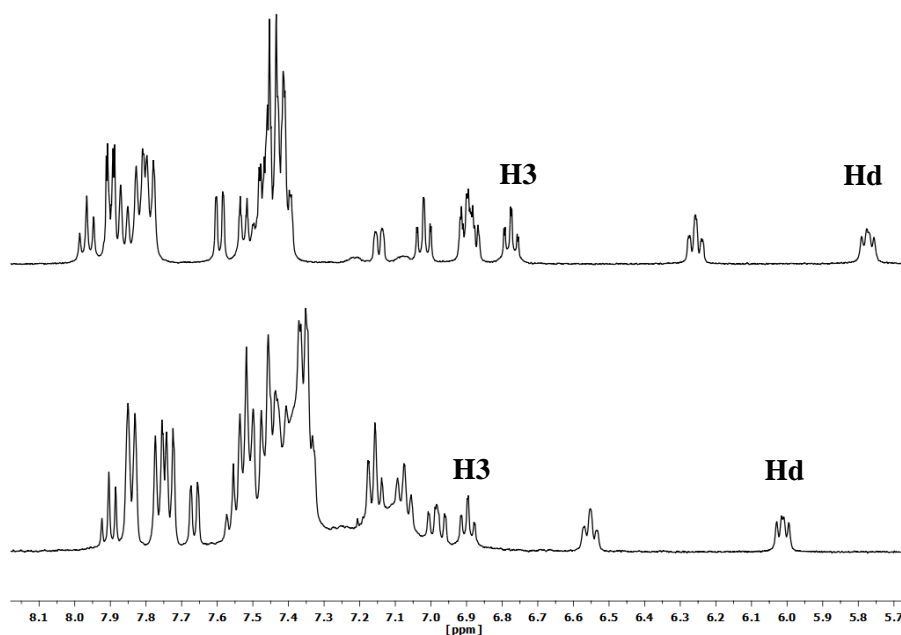
Tras estudiar el comportamiento del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$  (**2**) frente a  $\text{AgClO}_4$ , se llevó a cabo su reacción con  $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{PPh}_3)]$  en relación molar 1:1 en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en oscuridad durante 60 minutos (Esquema 6). Transcurrido dicho tiempo, la disolución se lleva a sequedad, el sólido amarillo resultante se arrastra con *n*-hexano a una placa filtrante. Este sólido, **6\***, se identifica como una mezcla de compuestos como se describe a continuación.



**Esquema 6.** Reacción de **2** con  $[\text{Ag}(\text{OClO}_3)(\text{PPh}_3)]$ .

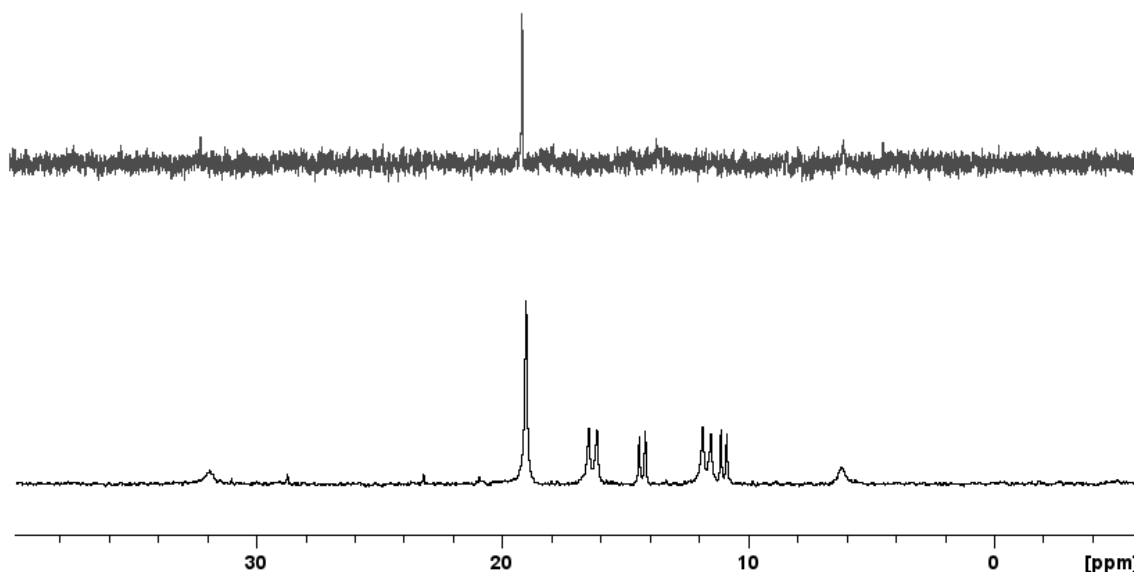
El sólido se caracterizó por espectroscopía de IR (Figura S41, Anexo) dando lugar a las bandas correspondientes al ligando CNC-H, al ligando fosfano y al anión perclorato (1090 y 616  $\text{cm}^{-1}$ ), siendo este último dato compatible, al igual que en los casos anteriores, con la formación de un nuevo complejo catiónico.

En el espectro  $^1\text{H}$  RMN realizado del sólido obtenido a temperatura ambiente (Figura 7), se pueden observar cambios en la distribución de las señales con respecto al complejo de partida **2**, como por ejemplo el desapantallamiento de las señales H3 y Hd, en 0.10 y 0.24 ppm respectivamente.



**Figura 7.** Comparativa de los espectros de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) de los complejos **2** (arriba) y el sólido **6\*** (abajo).

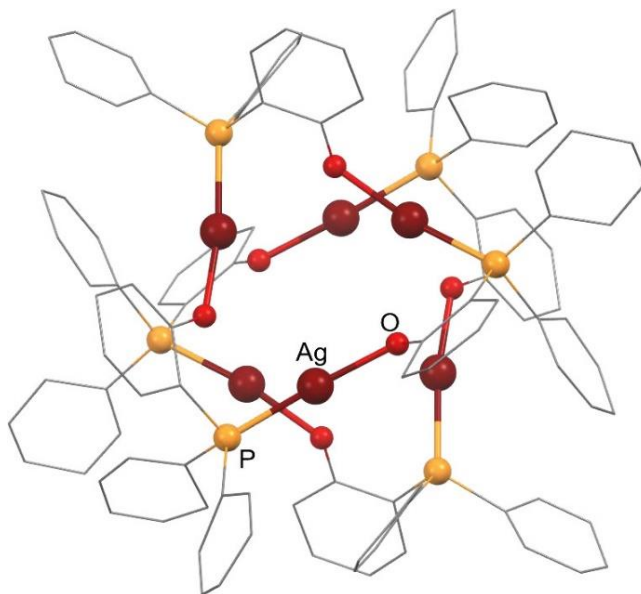
El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  del sólido a temperatura ambiente muestra un singlete a 19.2 ppm con satélites de platino ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 4232$  Hz) así como señales poco resueltas en torno a 14.3 ppm. Con objeto de obtener más información, se registró el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN a baja temperatura (ver Figura 8). A 213K se observaron distintas señales; un singlete con satélites de platino a 19.0 ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 4177$  Hz) y dos grupos de dos dobletes a 13.7 ( $^1J_{\text{P-Ag}} = 894.4$  Hz,  $^1J_{\text{P-Ag}} = 697.3$  Hz) y 12.6 (d,  $^1J_{\text{P-Ag}} = 576.4$  Hz,  $^1J_{\text{P-Ag}} = 501.9$  Hz) ppm debidos a fósforos unidos a plata.



**Figura 8.** Comparativa de los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) del sólido **6\*** a RT (arriba) y a 213K (abajo).

Este espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN parece indicar que en disolución existe una mezcla de al menos dos productos. La presencia de dos señales diferentes, típicas para un núcleo de fósforo unido a plata (a 13.7 y 12.6 ppm), revela que, aparte de producto buscado [ $\{\text{Pt}(\text{CNC}-\text{H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4-o-\text{O})\}\}\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{ClO}_4)$ ] (**6**), existe otro producto en el cual existen también enlaces Ag–P. Hay que indicar, que en las reacciones similares del compuesto de partida [ $\text{Pt}(\text{CNC})(\text{PPh}_3)$ ] con [ $\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{PPh}_3)$ ] se detectan también, además de los productos buscados, especies de plata tales como [ $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2](\text{ClO}_4)$ .<sup>1</sup> De este espectro también puede reseñarse la ausencia de satélites de platino en ninguna de las dos señales correspondientes a fósforos unidos a plata, lo cual puede indicar que no existe un complejo con enlace Pt–Ag.

La obtención de monocristales del complejo dinuclear esperado a partir de la mezcla **6\*** no ha sido posible a pesar de los numerosos intentos realizados. En su lugar, se obtuvieron además de monocristales del producto de partida **2**, cristales de baja calidad, lo que impidió un estudio completo por difracción de rayos X. Sin embargo, sí que fue posible vislumbrar que estos cristales están formados por una especie polinuclear de plata de fórmula [ $\text{Ag}\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4-o-\text{O})\}$ ]<sub>6</sub> (Figura 9), en la que el ligando fosfano actúa como puente entre los centros de plata mediante enlaces Ag–P y Ag–O. Esta especie es probablemente la responsable de la señal adicional encontrada en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN a baja temperatura de **6\***.



**Figura 9.** Estructura esquemática del complejo  $[Ag\{PPh_2(C_6H_4-o-O)\}]_6$ .

La existencia del complejo **6** en la mezcla **6\*** es compatible con la presencia de un pico correspondiente a la fórmula  $[\{Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-O)\}\}Ag(PPh_3)]^+$  en el espectro de masas (Figura S47, Anexo).

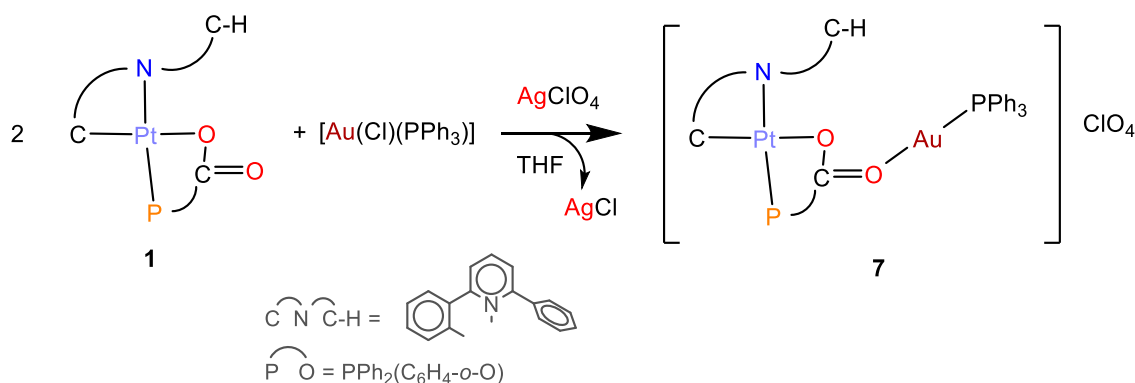
Por lo tanto, los datos espectroscópicos reunidos para el sólido obtenido de la reacción de **2** con  $[Ag(OCIO_3)(PPh_3)]$  permiten proponer que se trata de una mezcla de compuestos entre los que es posible identificar el complejo buscado  $[\{Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-O)\}\}Ag(PPh_3)](ClO_4)$  (**6**) así como  $[Ag\{PPh_2(C_6H_4-o-O)\}]_6$ , y que ha de contener algún compuesto adicional que no ha sido posible identificar.

### 3.4. Reactividad de los complejos $[Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-COO)\}]$ (**1**) y $[Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-O)\}]$ (**2**) frente a especies de oro (I).

Por último y de acuerdo con el planteamiento del trabajo, se han llevado a cabo las reacciones de los complejos de partida **1** y **2** con una especie que contiene un centro ácido de Au(I); el complejo  $[Au(Cl)(PPh_3)]$ . En estos casos, es necesaria la generación *in situ* del fragmento “ $Au(PPh_3)^+$ ”, con una vacante coordinativa.<sup>1,2,13</sup> Por tanto, para la formación de esa especie reactiva, es necesaria la reacción previa del complejo  $[Au(Cl)(PPh_3)]$  con  $AgClO_4$  a baja temperatura con precipitación de  $AgCl$ .

#### 3.4.1. Síntesis y caracterización del complejo $[\{Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-COO)\}\}Au(PPh_3)](ClO_4)$ (**7**)

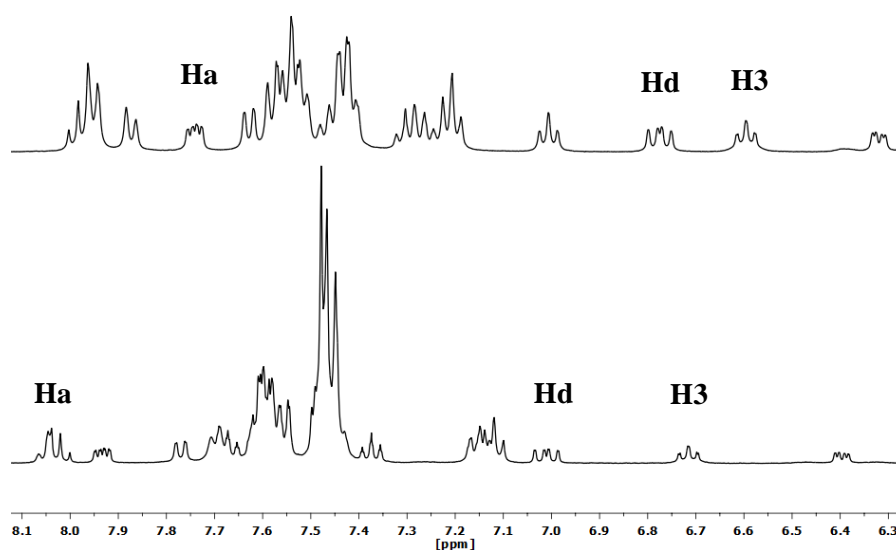
La síntesis de este complejo se llevó a cabo en varias etapas (Esquema 7). En primer lugar, se disolvió  $[Au(Cl)(PPh_3)]$  en THF anhidro, bajo atmósfera de argón y a  $-65^\circ C$ . Se añadió la cantidad estequiométrica de  $AgClO_4$ , dando lugar a un precipitado blanquecino de  $AgCl$ . Se mantuvo la reacción con agitación y protegida de la luz durante 60 minutos. Transcurrido dicho tiempo se añadió el compuesto  $[Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-COO)\}]$  (**1**) (proporción 1:1), y se mantuvo la mezcla durante 60 minutos hasta alcanzar una temperatura de  $-15^\circ C$ . Finalmente, la disolución se filtró y llevó a sequedad, obteniéndose así un sólido amarillo pálido.



**Esquema 7.** Obtención del complejo 7.

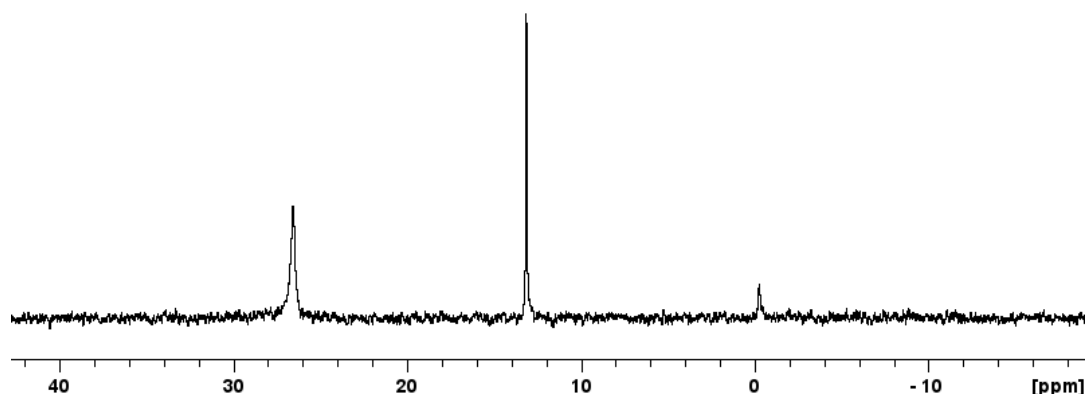
La caracterización mediante espectroscopía de IR del nuevo sólido obtenido (Figura S48, Anexo) muestra señales características correspondientes al ligando CNC-H, al ligando fosfano, así como dos bandas a 1084 y 618  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al anión perclorato, lo cual indica la posible formación de un complejo catiónico.

Respecto al espectro de  $^1\text{H}$  RMN realizado a temperatura ambiente (Figura 10), se detectan cambios en la distribución de señales como el desapantallamiento de 0.18, 0.22 y 0.10 ppm de las señales correspondientes a Ha, Hd y H3 respectivamente en comparación con las del compuesto de partida. Así mismo, se puede observar la aparición de 15 protones adicionales correspondientes al ligando trifenilfosfano en la zona de aromáticos.



**Figura 10.** Comparativa de los espectros de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) de los complejos **1** (arriba) y **7** (abajo).

En el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN realizado a temperatura ambiente en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Figura 11) se pueden observar dos singletes, uno a 26.7 ppm con un desplazamiento que se podría corresponder a un fósforo unido a oro y otro a 13.3 ppm correspondiente a un fósforo unido a platino ( $J_{\text{Pt-P}} = 4339 \text{ Hz}$ ).



**Figura 11.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo **7**.

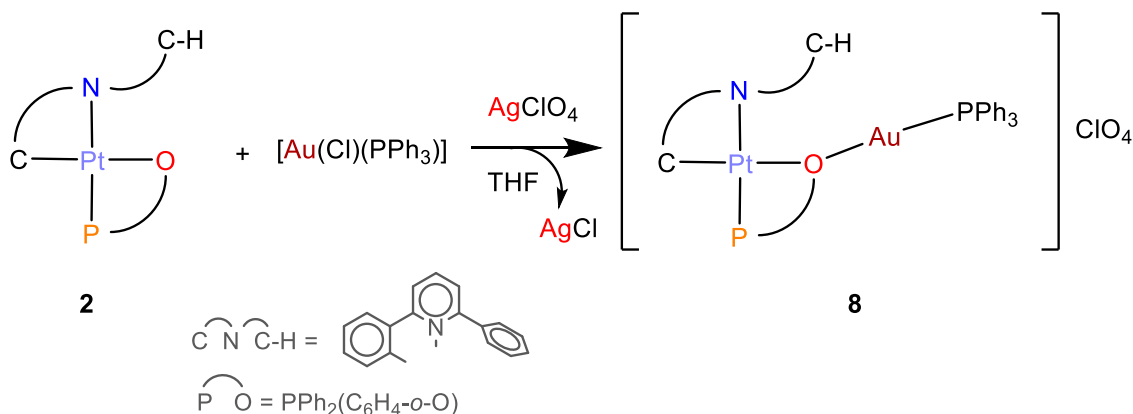
Dado que la señal de fósforo unida a Au no posee satélites de platino, el complejo obtenido no parece poseer un enlace dador-aceptor Pt-Au. En este caso, todo parece indicar que el fragmento de oro se ha unido al átomo de oxígeno del grupo carboxilato del fosfano de una manera análoga al caso de la plata, descrito anteriormente, dando lugar al complejo dinuclear  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-}\text{COO})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**7**).

Desafortunadamente, esta estructura no ha podido ser confirmada mediante su determinación por rayos X, dado que, tras numerosos intentos solo ha sido posible la obtención de monocristales de pequeño grosor no aptos para su estudio por esta técnica.

Finalmente, se ha podido encontrar un pico compatible con la fórmula propuesta para el complejo **7** mediante espectrometría de masas (Figura S55, Anexo).

### 3.4.2. Síntesis y caracterización del complejo $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-}\text{O})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$ (**8**).

Asimismo, se estudió la reacción del complejo de partida  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-}\text{O})\}]$  (**2**) mediante un procedimiento análogo al de la sección anterior (Esquema 8). En primer lugar, se hizo reaccionar  $[\text{Au}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$  en THF anhidro, bajo atmósfera inerte y a  $-65^\circ\text{C}$  con la cantidad estequiométrica de  $\text{AgClO}_4$ , dando lugar a un precipitado de  $\text{AgCl}$ . La reacción se mantuvo protegida de la luz durante 60 minutos y, tras dicho tiempo, se añadió el sustrato de partida  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-}\text{O})\}]$  (**2**), en proporción 1:1 y se mantuvo la mezcla durante 10 minutos hasta alcanzar una temperatura de  $-30^\circ\text{C}$ . Finalmente, la disolución se filtró y llevó a sequedad, obteniéndose un sólido amarillo.

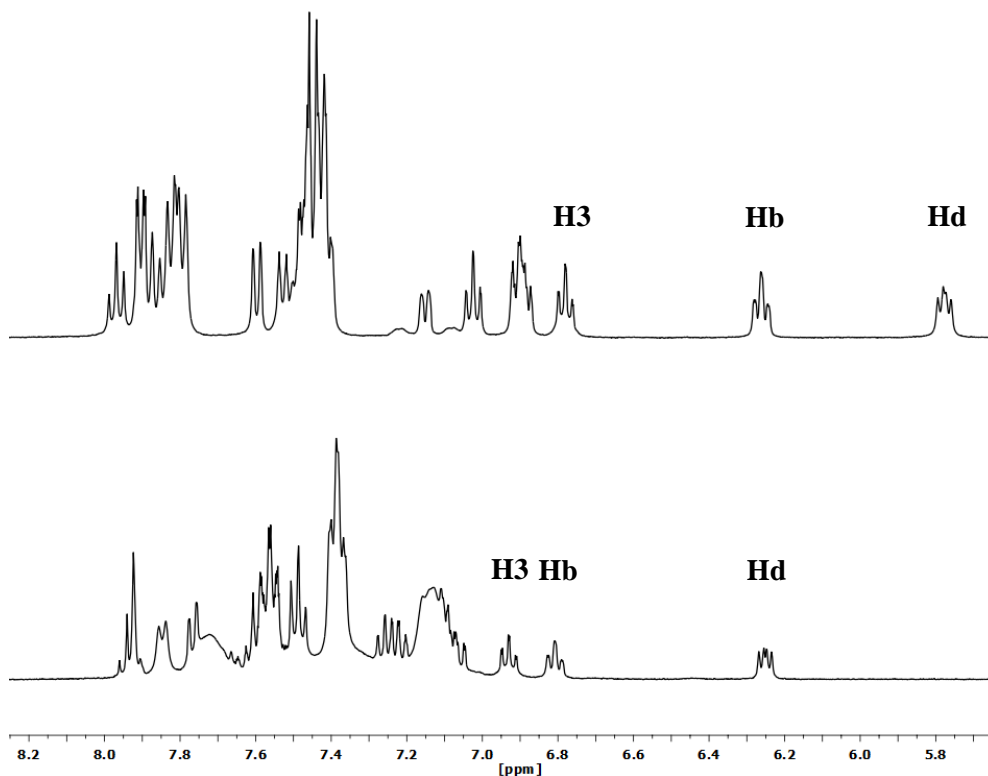


**Esquema 8.** Obtención del complejo **8**.



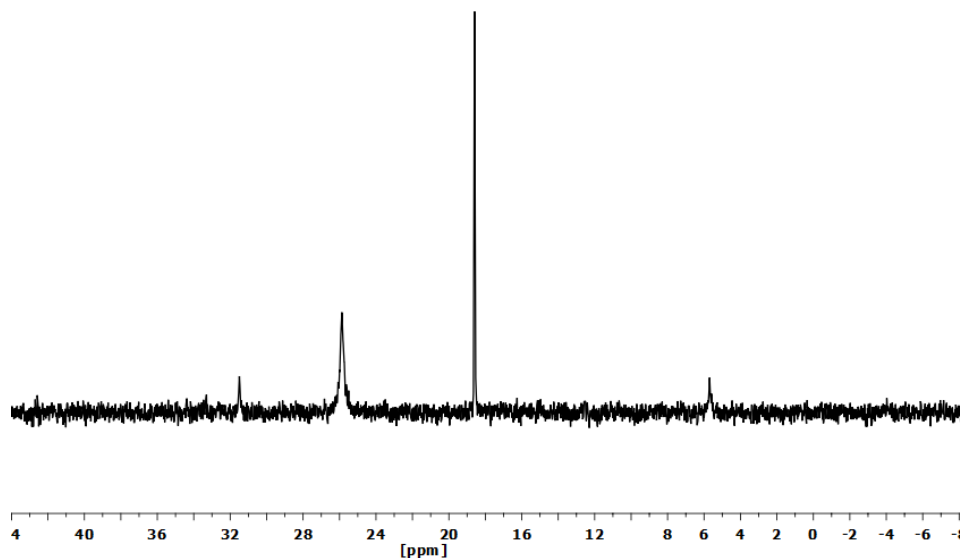
El producto se caracterizó mediante espectroscopía de IR (Figura S56, Anexo), y como en el caso anterior, lo más reseñable fue la aparición de dos bandas intensas a 1082 y 618  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al anión perclorato.

En cuanto al espectro  $^1\text{H}$  RMN realizado a temperatura ambiente (Figura 12), se destaca la aparición de 15 protones adicionales en la zona de aromáticos correspondientes al ligando trifenilfosfano. También se pueden observar señales desapantalladas con respecto a la situación de partida como H3 (0.15 ppm), Hb (0.55 ppm) y Hd (0.50 ppm).



**Figura 12.** Comparativa de los espectros de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) de los complejos **2** (arriba) y **8** (abajo)

Respecto al espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN realizado a temperatura ambiente en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Figura 13) se pueden diferenciar dos singletes a 25.9 ppm y 18.6 ppm (este último con satélites de platino;  $^1J_{\text{P-Pt}} = 4173$  Hz) correspondientes al fósforo unido con oro y fósforo unido al platino, respectivamente. En el caso de la señal de fósforo unido al platino, se observa el apantallamiento de la señal en 1.6 ppm y la disminución de la constante de acoplamiento en 262 Hz, con respecto al producto de partida.



**Figura 13.** Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}\text{Au}(\text{PPh}_3)\}(\text{ClO}_4)]$  (**8**).

Este espectro, es de nuevo compatible con la posibilidad de que el complejo **8** sea una especie dinuclear en el que el fragmento de oro se haya unido al átomo de oxígeno del fosfano, debido a la ausencia de satélites de platino en la señal correspondiente al fósforo unida a oro.

Aunque se han realizado numerosos intentos no fue posible la obtención de monocristales del complejo **8**. La formación de partículas negras y de color violeta en las paredes de los tubos de RMN al cabo de un día son indicativos de que el complejo obtenido es inestable en disolución dando lugar a su descomposición.

Por último, mediante espectrometría de masas fue posible la detección de un pico molecular correspondiente a la fórmula propuesta para el complejo **8** (Figura S60, Anexo).

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Instrumentación

Los complejos sintetizados en este trabajo de fin de grado se han caracterizado con espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  y espectrometría de masas. Además, los complejos de los que se han podido obtener monocristales se han caracterizado mediante difracción de rayos X.

#### Espectroscopía de infrarrojo:

Se realizaron sobre la muestra sólida de cada producto, en el espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer (ATR) que cubre el intervalo comprendido entre 4000 y 250  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Espectroscopía de resonancia magnética nuclear:

Los espectros de RMN en disolución se registraron en el espectrómetro Bruker AV-400 y ARX-300 usando  $\text{SiMe}_4$  y 85 % de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como referencias externas de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  respectivamente. Las atribuciones de las señales y la evaluación de las constantes de acoplamiento han sido realizadas mediante un análisis de RMN incluyendo, además de espectros 1D, espectros 2D como  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  APT.

#### Espectroscopía de masas:

Los espectros de masas han sido registrados mediante los instrumentos MALDI-TOF Bruker, Autoflex III MALDI-TOF Bruker y/o Esquire 3000 + Bruker.

#### Difracción de rayos X:

Los monocristales se montaron en el extremo de fibras de cuarzo en orientaciones aleatorias sujetas con un aceite fluorado. Las tomas de datos se efectuaron a 100K en un difractómetro CCD Oxford Diffraction Xcalibur usando radiación Mo- $\text{K}\alpha$  monocromada con grafito ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) con una distancia entre el detector y el cristal de 4.2 cm.

#### Nota de seguridad:

¡Atención! Las sales de perclorato de complejos metálicos con ligandos orgánicos son potencialmente explosivas. Se deben preparar únicamente en pequeñas proporciones y extremar las medidas de seguridad.

### 4.2. Preparación de productos de partida

Los productos de partida  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})(\mu\text{-Cl})_2]$  y  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dmsO})]$  (**B**) se han preparado según los procedimientos descritos en el anexo de esta memoria.

### 4.3. Preparación de nuevos complejos

#### Preparación del complejo [Pt(CNC-H){PPh<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-COO)}] (1).

Sobre una disolución del compuesto [Pt(CNC)(dmso)] (0.100 g, 0.199 mmol) en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente, se añade ácido 2-(difenilfosfino)benzoico (0.061 g, 0.199 mmol). Se mantiene la reacción con agitación durante 25 minutos y transcurrido dicho tiempo, la disolución amarilla resultante se evapora hasta sequedad. El sólido amarillo obtenido se extrae con 10 mL de dietiléter, se filtra y se seca al aire. Rdto. 0.244 g, 83.5 %. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 1623 (f,  $\nu$ (C=O)), 1602 (d,  $\nu$ (N-C)), 1580 (m,  $\nu$ (N-C)), 1559 (d,  $\nu$ (N-C)), 541 (f,  $\nu$ (P-C)), 514 (f,  $\nu$ (P-C)). <sup>1</sup>H RMN (400.132 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293K, ver Esquema 3 a) para la numeración de los hidrógenos:  $\delta$  = 7.98 (3H, m, H7 y H9), 7.89 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>H6-H7</sub> = 7.9 Hz, H6), 7.75 (1H, m, Ha), 7.64 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>H5-H4</sub> = 7.6 Hz, H5), 7.56 (7H, m, *o*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub> y H8), 7.44 (5H, m, *m*-PPh<sub>2</sub> y Hb), 7.28 (2H, m, H11 y Hc), 7.22 (2H, t, <sup>3</sup>J<sub>H10-H9</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H10-H11</sub> = 7.2 Hz, H10), 7.02 (1H, t, <sup>3</sup>J<sub>H4-H5</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H4-H3</sub> = 7.6 Hz, H4), 6.79 (1H, m, Hd), 6.61 (1H, t, <sup>3</sup>J<sub>H3-H2</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H3-H4</sub> = 7.6 Hz, H3), 6.33 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>H2-H3</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H2-P</sub> = 3.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H2-Pt</sub> = 55.4 Hz, H2) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (161.923 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293K):  $\delta$  = 11.1 (s, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 4388 Hz) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN con HSQC y HMBC (100.624 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293K, ver Esquema 3 a) para la numeración de los carbonos:  $\delta$  = 166.6 (s, COO), 164.4 (s, C14), 160.8 (s, C13), 146.8 (s, C15), 143.3 (s, Cf), 139.8 (s, C7), 139.3 (s, C12), 136.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 4.9 Hz, C2), 135.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 4.2 Hz, C1), 134.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 13.0 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 133.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 9.8 Hz, Ca), 132.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.4 Hz, Cd), 132.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.6 Hz, *p*-PPh<sub>2</sub>), 130.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.6 Hz, Cb), 129.6 (s, C11), 129.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 11.2 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.2 (s, C9), 129.1 (s, C3), 128.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 8.9 Hz, Cc), 128.3 (s, C10), 128.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 61.6 Hz, *q*-PPh<sub>2</sub>), 126.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 60.9 Hz, Ce), 124.8 (s, C5), 124.5 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 4.3 Hz, C8), 123.8 (s, C4), 116.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.0 Hz, C6) ppm. MS MALDI+ DCTB: m/z = 731.2 [[Pt(CNC-H)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-COO)]+H]<sup>+</sup>.

#### Preparación del complejo [Pt(CNC-H){PPh<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-O)}] (2).

Sobre una disolución del compuesto [Pt(CNC)(dmso)] (0.150 g, 0.299 mmol), en 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente, se añade (2-hidroxifenil)difenilfosfano (0.093 g, 0.328 mmol) bajo argón. Se mantiene la reacción con agitación durante 60 minutos y transcurrido dicho tiempo, la disolución amarilla resultante se evapora hasta sequedad. El sólido amarillo obtenido se extrae con 5 mL de *n*-hexano, se filtra y se seca al aire. Rdto. 0.186 g, 88.4%. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 1596 (d,  $\nu$ (N-C)), 1578 (d,  $\nu$ (N-C)), 1564 (f,  $\nu$ (N-C)), 1551 (d,  $\nu$ (N-C)), 532 (f,  $\nu$ (P-C)), 509 (f,  $\nu$ (P-C)), 489 (f,  $\nu$ (P-C)). <sup>1</sup>H RMN (400.132 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293K, ver Esquema 3 b) para la numeración de los hidrógenos:  $\delta$  = 7.96 (1H, t, <sup>3</sup>J<sub>H7-H6</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H7-H8</sub> = 7.8 Hz, H7), 7.90 (2H, dd, <sup>3</sup>J<sub>H9-H10</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H9-H11</sub> = 1.5 Hz, H9), 7.86 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>H6-H7</sub> = 7.8 Hz, H6), 7.80 (4H, m, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.59 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>H5-H4</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H5-H3</sub> = 1.0 Hz, H5), 7.53 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>H8-H7</sub> = 7.6 Hz, H8), 7.44 (8H, m, H10, H11, *m*-PPh<sub>2</sub> y *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.15 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>H2-H3</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H2-H4</sub> = 1.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H2-Pt</sub> = 54.0 Hz, H2), 7.02 (1H, td, <sup>3</sup>J<sub>H4-H5</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H4-H3</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H4-H2</sub> = 1.2 Hz, H4), 6.90 (2H, m, Ha y Hc), 6.78 (1H, td, <sup>3</sup>J<sub>H3-H2</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H3-H4</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H3-H5</sub> = 1.0 Hz, H3), 6.26 (1H, t, <sup>3</sup>J<sub>Ha-Hb</sub> = <sup>4</sup>J<sub>Ha-P</sub> = 7.6 Hz, Hb), 5.77 (1H, m, Hd) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (161.923 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293K):  $\delta$  = 20.2 (s, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 4435 Hz) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN con HSQC y HMBC (100.624 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293K, ver esquema 3 b) para la numeración de los carbonos:  $\delta$  = 177.0 (s, Cf), 165.4 (s, C14), 162.1 (s, C13), 146.9 (s, C15), 146.9 (s, C1), 139.8 (s, C12), 139.7 (s, C7), 138.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.7 Hz, C2), 134.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 11.7 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 133.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 1.5 Hz, Ca o Cc), 131.9 (s, Ca o Cc), 131.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.6 Hz, *p*-PPh<sub>2</sub>), 131.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 58.0 Hz, *q*-PPh<sub>2</sub>), 129.9 (s, C3), 129.8 (s, C9), 129.4 (s, C11), 129.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 11.1 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 127.7 (s, C10), 124.7 (s, C5), 124.4 (s, C8), 123.3 (s, C4), 119.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 9.2 Hz, Cd), 117.1 (s, C6), 117.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 65.0 Hz, Ce), 114.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 9.3 Hz, Cb) ppm. MS ESI+: m/z = 702.5 [[Pt(CNC-H){PPh<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-O)}+H]<sup>+</sup>.

**Preparación del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}_2\text{Ag}](\text{ClO}_4)$  (3).**

Sobre una disolución del compuesto  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (1) (0.070 g, 0.096 mmol) en 30 mL de acetona a temperatura ambiente, se añade  $\text{AgClO}_4$  (0.010 g, 0.048 mmol). Se mantiene la reacción con agitación y en oscuridad durante 4 horas y transcurrido dicho tiempo, la disolución amarilla pálida resultante se evapora hasta sequedad. El sólido amarillo obtenido se extrae con 10 mL de *n*-hexano, se filtra y se seca al aire. Rdto. 0.029 g, 36.2 %. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1699 (d,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1599 (d,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1588 (d,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1572 (m,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1538 (f,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1087 (f,  $\nu(\text{ClO}_4^-)$ ), 623 (f,  $\nu(\text{ClO}_4^-)$ ), 536 (f,  $\nu(\text{P-C})$ ), 511 (f,  $\nu(\text{P-C})$ ).  $^1\text{H}$  RMN (400.132 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293K, ver Esquema 3 a) para la numeración de los protones):  $\delta$  = 7.96 (2H, ddd,  $^3J_{\text{Ha-Hb}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{Ha-P}}$  = 4.4 Hz,  $^4J_{\text{Ha-Hc}}$  = 1.2 Hz, Ha), 7.63 (20H, m, H9, Hb, H5, *o*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub> y H6), 7.52 (8H, m, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.48 (2H, tpt,  $^3J_{\text{Hc-Hd}}$  =  $^3J_{\text{Hc-Hb}}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{\text{H-H}}$  = 1.2 Hz, Hc), 7.40 (2H, t,  $^3J_{\text{H7-H8}}$  =  $^3J_{\text{H7-H6}}$  = 7.9 Hz, H7), 7.20 (2H, tt,  $^3J_{\text{H11-H10}}$  = 7.7 Hz, H11, solapado con H4), 7.16 (2H, td,  $^3J_{\text{H4-H5}}$  =  $^3J_{\text{H4-H3}}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{\text{H4-H2}}$  = 1.0 Hz, H4, solapado con H11), 7.02 (4H, t,  $^3J_{\text{H10-H9}}$  =  $^3J_{\text{H10-H11}}$  = 7.7 Hz, H10), 6.89 (2H, d,  $^3J_{\text{H8-H7}}$  = 7.9 Hz, H8, solapado con Hd), 6.85 (2H, m, Hd, solapado con H8), 6.72 (2H, td,  $^3J_{\text{H3-H4}}$  =  $^3J_{\text{H3-H2}}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{\text{H3-H5}}$  = 1.5 Hz, H3), 6.53 (2H, ddd,  $^3J_{\text{H2-H3}}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{\text{H2-P}}$  = 3.4 Hz,  $^4J_{\text{H2-H4}}$  = 1.0 Hz,  $^3J_{\text{H2-Pt}}$  = 55.0 Hz, H2) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (161.923 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293K):  $\delta$  = 11.7 (s,  $^1J_{\text{P-Pt}}$  = 4382 Hz) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN con HSQC y HMBC (100.624 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293K, ver esquema 3 a) para la numeración de los carbonos):  $\delta$  = 170.3 (s, COO), 164.0 (s, C14), 159.7 (s, C13), 146.3 (s, C15), 140.0 (s, C7), 138.5 (s, C12), 138.1 (s, Cf), 137.2 (d,  $^3J_{\text{C-P}}$  = 5.9 Hz, C2), 134.5 (d,  $^2J_{\text{C-P}}$  = 11.9 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 133.8 (d,  $^2J_{\text{C-P}}$  = 5.5 Hz, Cd), 133.6 (d,  $^3J_{\text{C-P}}$  = 8.7 Hz, Ca), 132.8 (d,  $^4J_{\text{C-P}}$  = 2.8 Hz, *p*-PPh<sub>2</sub>), 131.9 (d,  $^4J_{\text{C-P}}$  = 2.4 Hz, Cb), 131.6 (d,  $^3J_{\text{C-P}}$  = 9.8 Hz, Cc), 131.4 (s, C1), 130.2 (s, C11), 130.0 (s, C3), 129.7 (d,  $^3J_{\text{C-P}}$  = 12.1 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 128.5 (s, C10), 128.4 (s, C9), 127.2 (d,  $^1J_{\text{C-P}}$  = 62.7 Hz, *q*-PPh<sub>2</sub>), 127.0 (d,  $^1J_{\text{C-P}}$  = 59.8 Hz, Ce), 125.3 (d,  $^4J_{\text{C-P}}$  = 3.9 Hz, C8), 125.1 (s, C5), 125.0 (s, C4), 117.9 (d,  $^4J_{\text{C-P}}$  = 2.2 Hz, C6) ppm. MS MALDI+ DCTB:  $m/z$  = 1569.4  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}_2\text{Ag}]^+$ .

**Preparación del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Ag}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (4).**

Sobre una disolución del compuesto  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (1) (0.070 g, 0.096 mmol) en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente, se añade  $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{PPh}_3)]$  (0.045 g, 0.096 mmol). Se mantiene la reacción con agitación y en oscuridad durante 4 horas y transcurrido dicho tiempo, la disolución amarilla resultante se evapora hasta sequedad. El sólido amarillo obtenido se extrae con 10 mL de *n*-hexano, se filtra y se seca al aire. Rdto. 0.030 g, 28.4 %. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1598 (d,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1583 (d,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1572 (m,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1535 (f,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1086 (f,  $\nu(\text{ClO}_4^-)$ ), 619 (f,  $\nu(\text{ClO}_4^-)$ ), 542 (f,  $\nu(\text{P-C})$ ), 511 (f,  $\nu(\text{P-C})$ ), 503 (f,  $\nu(\text{P-C})$ ).  $^1\text{H}$  RMN (400.132 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293K, ver Esquema 3 a) para la numeración de los protones):  $\delta$  = 7.97 (1H, ddd,  $^3J_{\text{Ha-Hb}}$  = 7.8 Hz,  $^4J_{\text{Ha-P}}$  = 4.3 Hz,  $^4J_{\text{Ha-Hc}}$  = 1.2 Hz, Ha), 7.92 (1H, d,  $^3J_{\text{H6-H7}}$  = 7.9 Hz, H6), 7.80 (1H, t,  $^3J_{\text{H7-H6}}$  = 7.9 Hz, H7, solapado con H9), 7.78 (2H, d,  $^3J_{\text{H9-H10}}$  = 7.7 Hz, H9, solapado con H7), 7.70 (1H, dd,  $^3J_{\text{H5-H4}}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{\text{H5-H3}}$  = 1.2 Hz, H5), 7.67 (1H, tpt,  $^3J_{\text{Hb-Ha}}$  =  $^3J_{\text{Hb-Hc}}$  = 7.8 Hz,  $^4J_{\text{H-H}}$  = 1.2 Hz, Hb), 7.63-7.28 (27H, m, H-PPh<sub>2</sub>, H-PPh<sub>3</sub>, Hc y H11), 7.24 (2H, t,  $^3J_{\text{H10-H9}}$  =  $^3J_{\text{H10-H11}}$  = 7.7 Hz, H10), 7.13 (1H, td,  $^3J_{\text{H4-H5}}$  =  $^3J_{\text{H4-H3}}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{\text{H4-H2}}$  = 1.0 Hz, H4), 7.00 (1H, m, Hd, solapado con H8), 6.94 (1H, d,  $^3J_{\text{H8-H7}}$  = 7.3 Hz, H8), 6.70 (1H, td,  $^3J_{\text{H3-H2}}$  =  $^3J_{\text{H3-H4}}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{\text{H3-H5}}$  = 1.2 Hz, H3), 6.38 (1H, ddd,  $^3J_{\text{H2-H3}}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{\text{H2-P}}$  = 3.5 Hz,  $^4J_{\text{H2-H4}}$  = 1.0 Hz,  $^3J_{\text{H2-Pt}}$  = 55.6 Hz, H2) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (161.923 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293K):  $\delta$  = 16.1 (d,  $^1J_{\text{P-Ag}}$  = 804.6 Hz,  $^1J_{\text{P-Ag}}$  = 701.6 Hz), 12.7 (s,  $^1J_{\text{P-Pt}}$  = 4388 Hz) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN con HSQC y HMBC (100.624 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293K, ver Esquema 3 a) para la numeración de los carbonos):  $\delta$  = 171.4 (s, COO), 164.7 (s, C14), 159.3 (s, C13), 146.1 (s, C15), 140.7 (s, C7), 138.8 (s, C12), 136.8 (d,  $^3J_{\text{C-P}}$  = 6.0 Hz, C2), 134.8 (d,  $^2J_{\text{C-P}}$  = 12.2 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.1 (m, Cd, Ca y *o*-PPh<sub>3</sub>), 132.8 (d,  $^4J_{\text{C-P}}$  = 2.6 Hz, *p*-



**Preparación del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (7).**

Sobre una disolución de  $[\text{Au}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$  (0.064 g, 0.130 mmol) en 20 mL de THF se añade  $\text{AgClO}_4$  (0.027 g, 0.130 mmol) bajo argón, se mantiene la reacción con agitación y en oscuridad a una temperatura de  $-65^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. Una vez transcurrido dicho tiempo se añade el compuesto  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**) (0.086 g, 0.120 mmol) junto con 10 mL de THF y se mantiene la suspensión en agitación durante 60 minutos hasta alcanzar una temperatura de  $-15^\circ\text{C}$ . El  $\text{AgCl}$  sólido se elimina por filtración bajo atmósfera de argón y la disolución resultante se evapora hasta sequedad. El sólido amarillo pálido obtenido se extrae con 5 mL de *n*-hexano, se filtra y se seca al aire. Rdto. 0.105 g, 67.9 %. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1601 (d,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1582 (d,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1568 (f,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1551 (m,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1084 (f,  $\nu(\text{ClO}_4^-)$ ), 618 (f,  $\nu(\text{ClO}_4^-)$ ), 541 (f,  $\nu(\text{P-C})$ ), 509 (f,  $\nu(\text{P-C})$ ).  $^1\text{H}$  RMN (400.132 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293K, ver Esquema 3 a) para la numeración de los hidrógenos):  $\delta$  = 8.03 (2H, m, H6 y H7), 7.93 (1H, ddd,  $^3J_{\text{Ha-Hb}}$  = 7.8 Hz,  $^4J_{\text{Ha-Hc}}$  = 4.2 Hz,  $^4J_{\text{Ha-P}}$  = 1.2 Hz, Ha), 7.77 (1H, ddd,  $^3J_{\text{H5-H4}}$  = 8.1 Hz,  $^3J_{\text{H5-H3}}$  = 1.1 Hz, H5), 7.68 (3H, m, H9 y Hb), 7.58 (10H, m, *o*- $\text{PPh}_2$ , *p*- $\text{PPh}_2$ , *p*- $\text{PPh}_3$ , Hc), 7.46 (16H, m, *o*- $\text{PPh}_3$ , *m*- $\text{PPh}_3$ , *m*- $\text{PPh}_2$ ), 7.37 (1H, tt,  $^3J_{\text{H11-H10}}$  = 7.5 Hz,  $^4J_{\text{H11-H9}}$  = 1.2 Hz, H11), 7.13 (4H, m, H4, H8 y H10), 7.01 (1H, m, Hd), 6.71 (1H, td,  $^3J_{\text{H3-H2}}$  =  $^3J_{\text{H3-H4}}$  = 7.8 Hz,  $^4J_{\text{H3-H5}}$  = 1.1 Hz, H3), 6.39 (1H, ddd,  $^3J_{\text{H2-H3}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{H2-P}}$  = 3.1 Hz,  $^4J_{\text{H2-H4}}$  = 1.0 Hz, H2) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (161.923 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293K):  $\delta$  = 26.7 (s, P(Au)), 13.3 (s,  $^1J_{\text{P-Pt}}$  = 4339 Hz, P(Pt)) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN con HSQC y HMBC (100.624 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293K, ver Esquema 3 a) para la numeración de los carbonos):  $\delta$  = 171.4 (s, COO), 164.3 (s, C14), 160.0 (s, C13), 146.5 (s, C15), 138.3 (s, C12), 136.8 (s, C2), 134.8 (d,  $^2J_{\text{C-P}}$  = 12.1 Hz, *o*- $\text{PPh}_2$ ), 134.5 (d,  $^2J_{\text{C-P}}$  = 7.7 Hz, Cd), 134.3 (d,  $^2J_{\text{C-P}}$  = 13.5 Hz, *o*- $\text{PPh}_3(\text{Au})$ ), 133.8 (d,  $^3J_{\text{C-P}}$  = 7.6 Hz, Ca), 132.9 (m, *p*- $\text{PPh}_3(\text{Au})$ , *p*- $\text{PPh}_2$ ), 132.4 (d,  $^3J_{\text{C-P}}$  = 8.0 Hz, Cc), 131.9 (s, Cb), 130.5 (s, C11), 130.0 (s, C3), 129.8 (d,  $^3J_{\text{C-P}}$  = 12.3 Hz, *m*- $\text{PPh}_3(\text{Au})$ ), 129.7 (d,  $^3J_{\text{C-P}}$  = 11.6 Hz, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 129.5 (s, C9), 129.0 (s, C10), 126.7 (d,  $^1J_{\text{C-P}}$  = 63.5 Hz, *q*- $\text{PPh}_2$ ), 125.3 (s, C5 y C8), 124.6 (s, C4), 117.8 (s, C6) ppm. MS MALDI+ DCTB:  $m/z$  = 1190.6  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)]+\text{H}]^+$ .

**Preparación del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (8).**

Sobre una disolución de  $[\text{Au}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$  (0.068 g, 0.140 mmol) en 20 mL de THF, se añade  $\text{AgClO}_4$  (0.029 g, 0.140 mmol) bajo argón, se mantiene la reacción con agitación y en oscuridad a una temperatura de  $-65^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. Una vez transcurrido dicho tiempo se añade el compuesto  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$  (**2**) (0.088 g, 0.125 mmol) junto con 10 mL de THF y se mantiene la suspensión en agitación durante 10 minutos hasta alcanzar una temperatura de  $-30^\circ\text{C}$ . El  $\text{AgCl}$  sólido se elimina por filtración bajo atmósfera de argón y la disolución resultante se evapora hasta sequedad. El sólido amarillo obtenido se extrae con 5 mL de *n*-hexano, se filtra y se seca al aire. Rdto. 0.115 g, 72.9 %. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1599 (d,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1580 (m,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1561 (d,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1552 (d,  $\nu(\text{N-C})$ ), 1082 (f,  $\nu(\text{ClO}_4^-)$ ), 618 (f,  $\nu(\text{ClO}_4^-)$ ), 539 (f,  $\nu(\text{P-C})$ ), 498 (f,  $\nu(\text{P-C})$ ).  $^1\text{H}$  RMN (400.132 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293K, ver Esquema 3 b) para la numeración de los hidrógenos):  $\delta$  = 7.93 (2H, m, H7 y H6 solapadas), 7.85 (2H, d,  $^3J_{\text{H9-H10}}$  = 7.1 Hz, H9), 7.72 (5H, m,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.53 (9H, m,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.39 (9H, m,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.19 (11H, m,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.93 (1H, td,  $^3J_{\text{H3-H2}}$  =  $^3J_{\text{H3-H4}}$  = 7.5 Hz,  $^4J_{\text{H3-H5}}$  = 1.4 Hz, H3), 6.81 (1H, t,  $^3J_{\text{Ha-Hb}}$  =  $^4J_{\text{Ha-P}}$  = 7.3 Hz, Hb), 6.25 (1H, m, Hd) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (161.923 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293K): 25.9 (s, P(Au)), 18.6 (s,  $^1J_{\text{P-Pt}}$  = 4173 Hz, P(Pt)) ppm. MS MALDI+ DCTB:  $m/z$  = 1161.6  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ .

## 5. CONCLUSIONES

1. Ha sido posible la preparación de nuevos complejos bimetalicos por reacción de los sustratos de partida neutros  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**) y  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$  (**2**) con fragmentos ácidos de Ag(I) y Au(I).
2. En estas reacciones, el centro ácido reacciona con un oxígeno del fosfano ciclometalado dando lugar a enlaces Ag o Au-O; con el oxígeno libre en el caso de las reacciones con **1** o con el átomo de oxígeno coordinado al platino en las reacciones con **2**. Asimismo, en la estructura del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}\}_2\text{Ag}](\text{ClO}_4)$  (**5**) se observan distancias cortas  $\eta^1\text{-Ag-C}$  entre el átomo el centro de plata y sendos átomos de cada uno de los anillos fenilo de los ligandos CNC-H.
3. La caracterización de los complejos preparados en este trabajo por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN y difracción de rayos X no sugiere, en ningún caso, la existencia de enlaces dador-aceptor Pt-M.
4. Dependiendo de la proporción de reactivos utilizada se han podido preparar complejos de diferente nuclearidad; trinucleares y dinucleares.
5. Se han obtenido evidencias de la existencia de una mezcla de distintas especies en el caso de la reacción del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$  (**2**) con  $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{PPh}_3)]$ . En este caso, la realización de un experimento de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN a baja temperatura ha resultado de gran utilidad.
6. Se han observado diferencias significativas de estabilidad entre los complejos preparados con Ag(I) o Au(I). Mientras que los primeros son estables largos tiempos en disolución a temperatura ambiente, los segundos, especialmente en el caso del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}\}_2\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**8**), descomponen dando lugar a la formación de partículas negras y color violeta.



## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Baya, M.; Belío, Ú.; Campillo, D.; Fernández, I.; Fuertes, S.; Martín, A. Pt–M Complexes (M=Ag, Au) as Models for Intermediates in Transmetalation Processes. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24* (52), 13879-13889. DOI: 10.1002/chem.201802542. Y las referencias allí contenidas.
2. Baya, M.; Belío, Ú.; Fernandez, I.; Fuertes, S.; Martín, A. Unusual Metal-Metal Bonding in a Dinuclear Pt-Au Complex: Snapshot of a Transmetalation Process. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (24), 6978-6982. DOI: 10.1002/anie.201602081.
3. Belío, Ú.; Fuertes, S.; Martín, A. Preparation of Pt–Tl clusters showing new geometries. X-ray, NMR and luminescence studies. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (28), 10828-10843. DOI: 10.1039/C4DT00536H.
4. Campillo, D. Study of the reactivity of organometallic platinum and palladium complexes with basic properties towards electrophilic species. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 2022.
5. Forniés, J.; Ibañez, S.; Martín, A.; Sanz, M.; Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Torroba, J. Influence of the Pt → Ag Donor-Acceptor Bond and Polymorphism on the Spectroscopic and Optical Properties of Heteropolynuclear Benzoquinolateplatinum(II) Complexes. *Organometallics* **2006**, *25* (18), 4331-4340. DOI: 10.1021/om0604526.
6. Forniés, J.; Ibañez, S.; Lalinde, E.; Martín, A.; Moreno, M. T.; Tsipis, A. C. Benzoquinolate platinum(II) Complexes as Building Blocks in the Synthesis of Pt-Ag Extended Structures. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (12), 3439-3451. DOI: 10.1039/c2dt11885h.
7. Yabune, N.; Nakajima, H.; Nishioka, T. Metal–metal bond formation of triplatinum cores with a silver(I) ion affording a heptanuclear cluster bearing four Pt–Ag bonds. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (23), 7680-7683. DOI: 10.1039/D0DT01227K.
8. Jamali, S.; Mazloomi, Z.; Nabavizadeh, S. M.; Milic, D.; Kia, R.; Rashidi, M. Cyclometalated Cluster Complex with a Butterfly-Shaped Pt<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> Core. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (6), 2721-2726. DOI: 10.1021/ic902044g.
9. Poyraz, M.; Banti, C. N.; Kourkoumelis, N.; Dokorou, V.; Manos, M. J.; Simcic, M.; Golic-Grdadolnik, S.; Mavromoustakos, T.; Giannoulis, A. D.; Verginadis, I. I.; Charalabopoulos, K.; Hadjikakou, S. K. Synthesis, structural characterization and biological studies of novel mixed ligand Ag(I) complexes with triphenylphosphine and aspirin or salicylic acid. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *375* (1), 114-121. DOI: 10.1016/j.ica.2011.04.032.
10. Spinelli, F.; d'Agostino, S.; Taddei, P.; Jones, C. D.; Steed, J. W.; Grepioni, F. Activating [4 + 4] photoreactivity in the solid-state via complexation: from 9-(methylaminomethyl)anthracene to its silver(I) complexes. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (16), 5725-5733. DOI: 10.1039/C8DT00198G.
11. Baranov, A. Yu.; Rakhmanova, M. I.; Samsonenko, D. G.; Malysheva, S. F.; Belogorlova, N. A.; Bagryanskaya, I. Yu.; Fendin, V. P.; Artem'ev, A. V.; Silver (I) and gold (I) complexes with tris[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphine. *Inorg. Chim. Acta.* **2019**, *494*, 78-83. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.015.
12. Fernandez-Cestau, J.; Rama, R. J.; Rocchigiani, L.; Bertrand, B.; Lalinde, E.; Linnolahti, M.; Bochmann, M. Synthesis and Photophysical Properties of Au(III)–Ag(I) Aggregates. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (3), 2020-2030. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02987.

13. Campillo, D.; Escudero, D.; Baya, M.; Martín, A.; Heteropolymetallic Architectures as Snapshots of Transmetallation Processes at Different Degrees of Transfer. *Chem. Eur. J.* **2022**, 28 (7), e2021045. DOI: 10.1002/chem.202104538.
14. CrysAlis RED, CCD camera data reduction program, Rigaku Oxford Diffraction, Oxford, UK, **2019**.
15. Sheldrick, G.M. “Crystal structure refinement with SHELXL”, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3-8.

## 7. ANEXOS

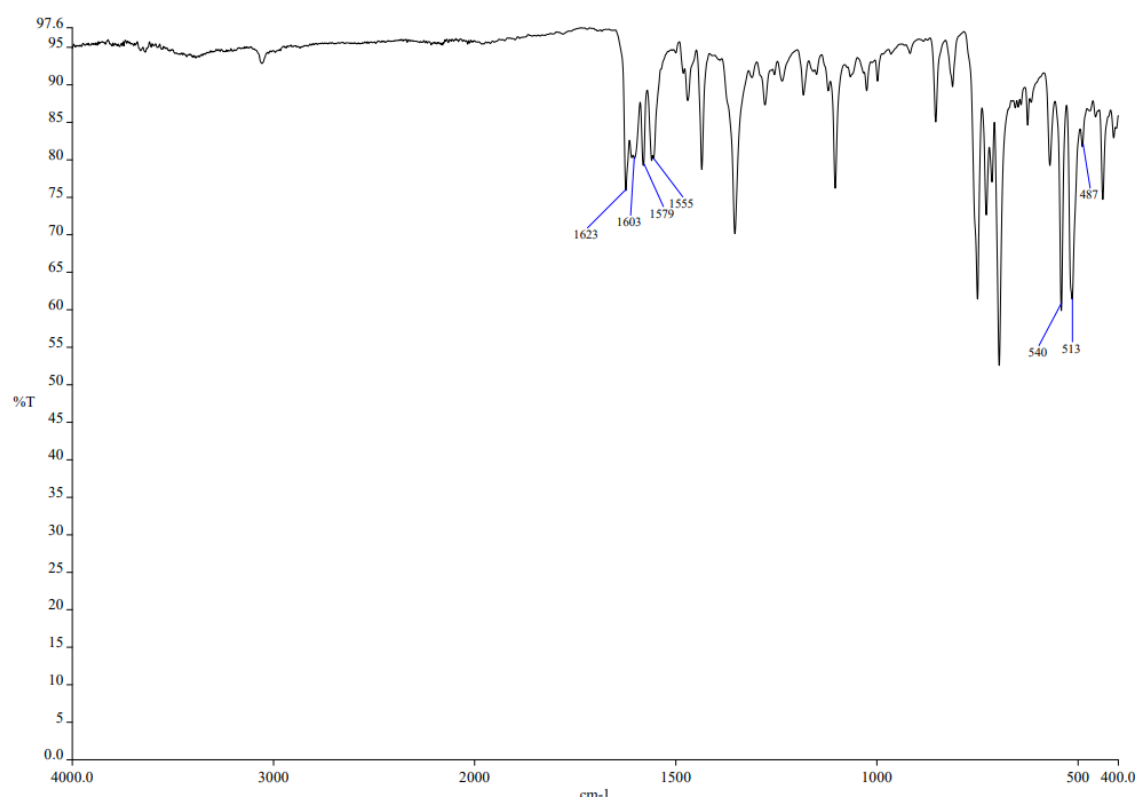
### 7.1. Síntesis de los complejos de partida.

#### Síntesis de los complejos [Pt(CNC-H)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> y [Pt(CNC)(dmsO)] (B).

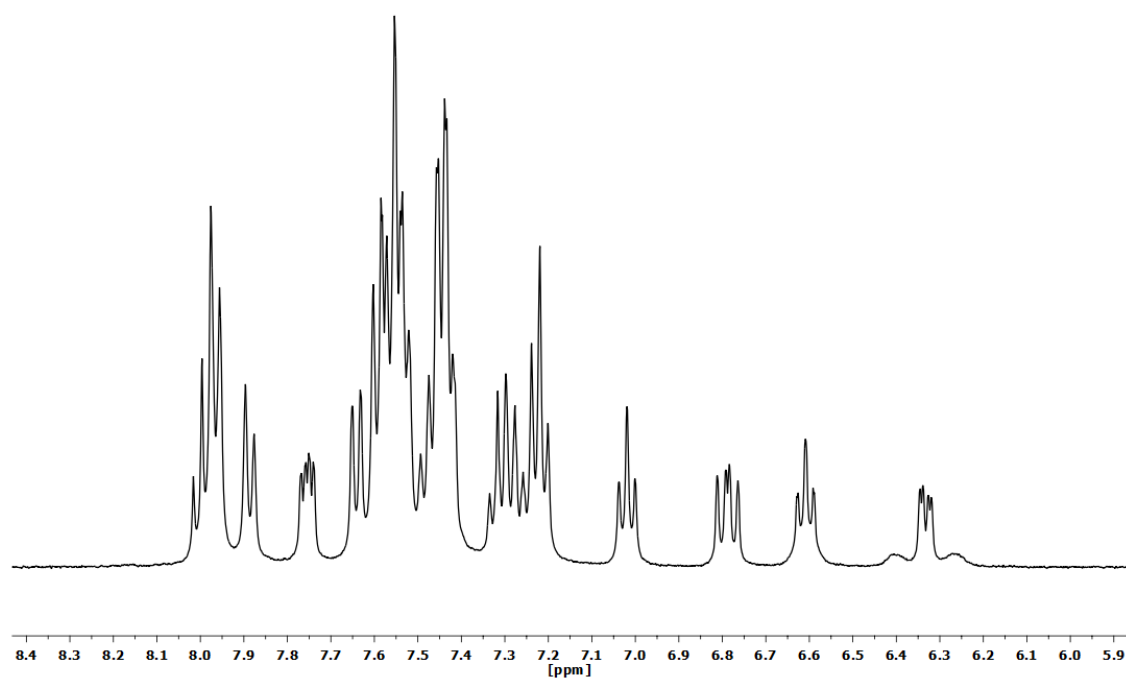
Para sintetizar estos complejos se ha seguido el procedimiento descrito en la bibliografía.<sup>3</sup> Se adiciona K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> previamente pulverizado sobre una disolución de 2,6-difenilpiridina (0.463 g, 2.000 mmol) en ácido acético glacial (125 mL). La reacción se deja en agitación y a 124 °C bajo atmósfera inerte hasta que la sal roja de platino no es visible (3 días). Se filtra la mezcla de reacción y se obtiene de esta forma el complejo [Pt(CNC-H)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub>, como un sólido amarillo insoluble que se lava con agua, MeOH y dietil éter. Rdto. 0.644 g, 91.0 %.

Para la obtención del complejo [Pt(CNC)(dmsO)] (B), se disuelve [Pt(CNC-H)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> (0.250 g, 0.271 mmol) en DMSO caliente (6 mL) y la reacción se mantiene en agitación durante 5 minutos. Se filtra la disolución en tierras de diatomeas y se lavan las tierras con DMSO caliente (110 °C). Se deja que la disolución alcance temperatura ambiente y se añaden 40 mL de H<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.040 g, 0.377 mmol). La suspensión amarilla resultante se mantiene en agitación durante 60 minutos y se filtra, se lava con H<sub>2</sub>O y se redisuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A esta disolución se añade MgSO<sub>4</sub> y carbón activo y se deja en agitación durante 5 minutos, para después filtrarla en tierras de diatomeas y llevarla a sequedad. Se añade dietil éter (10 mL) y la suspensión resultante se filtra y se seca al aire. Rdto. 0.204 g, 75.0 %.

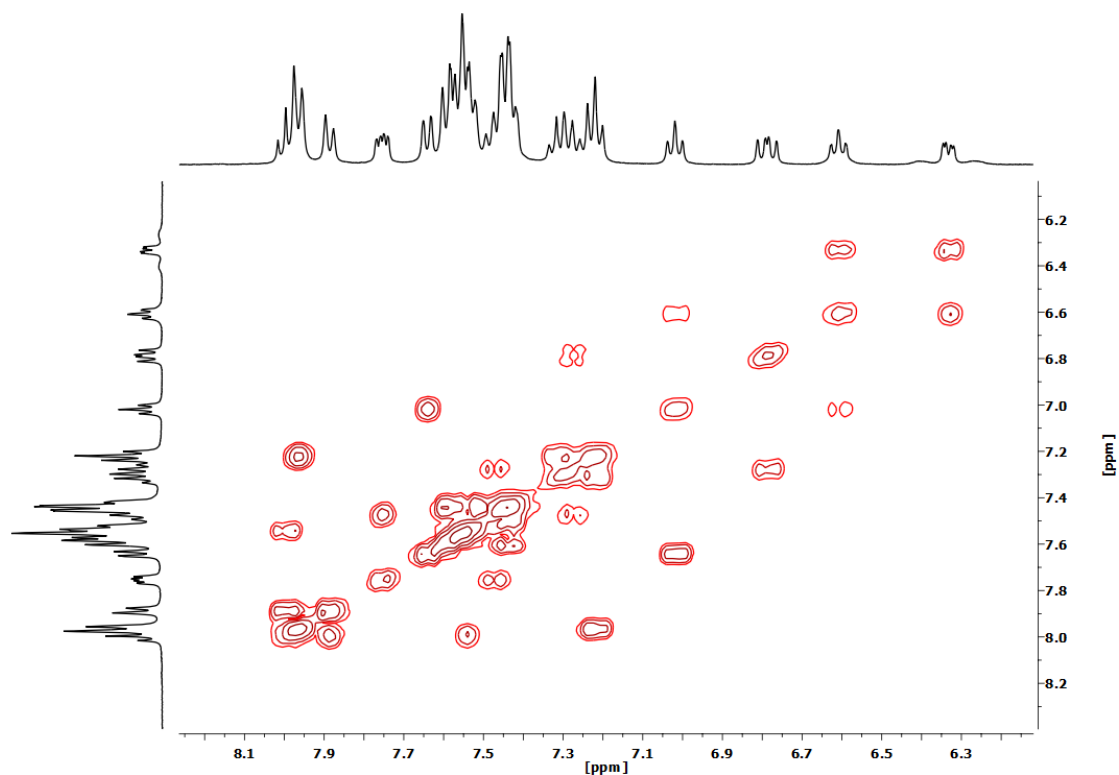
## 7.2. Espectros de IR, RMN multinuclear y MS.



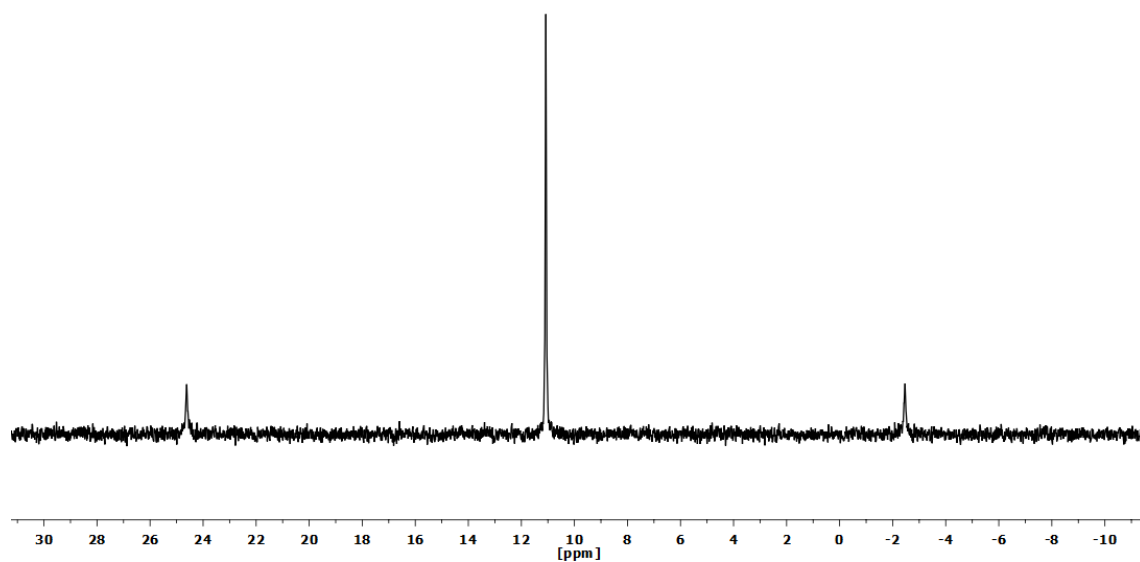
**Figura S1.** Espectro IR del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**).



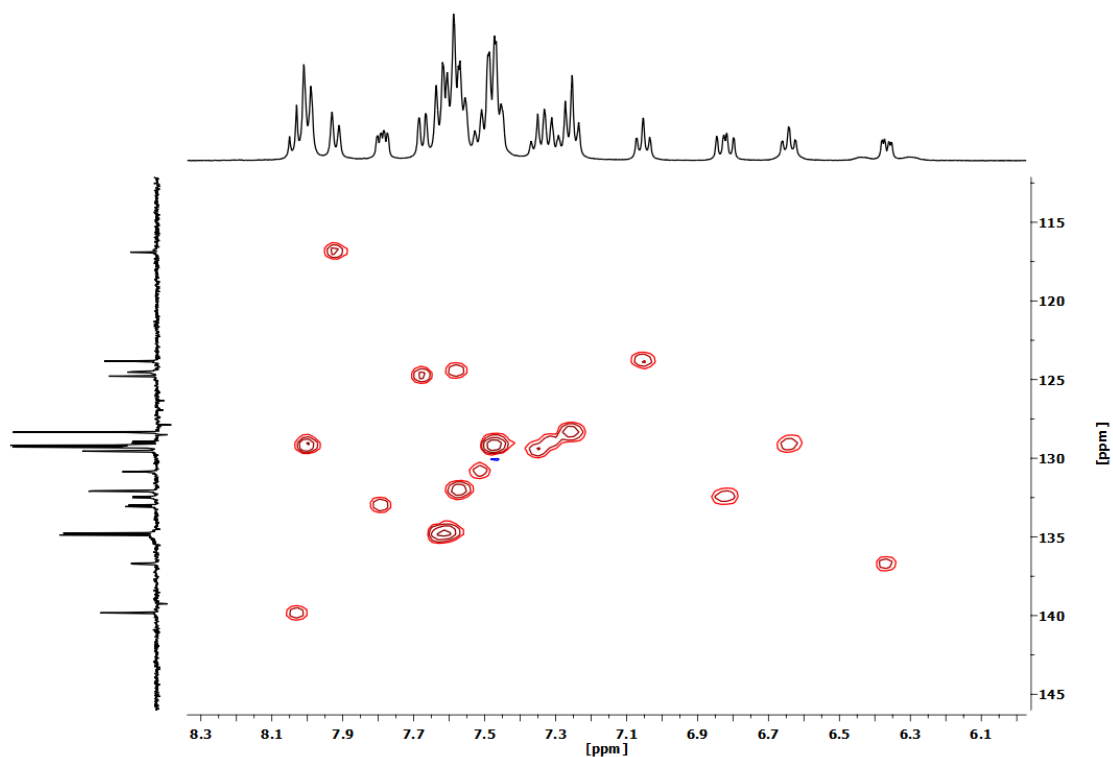
**Figura S2.** Espectro  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**).



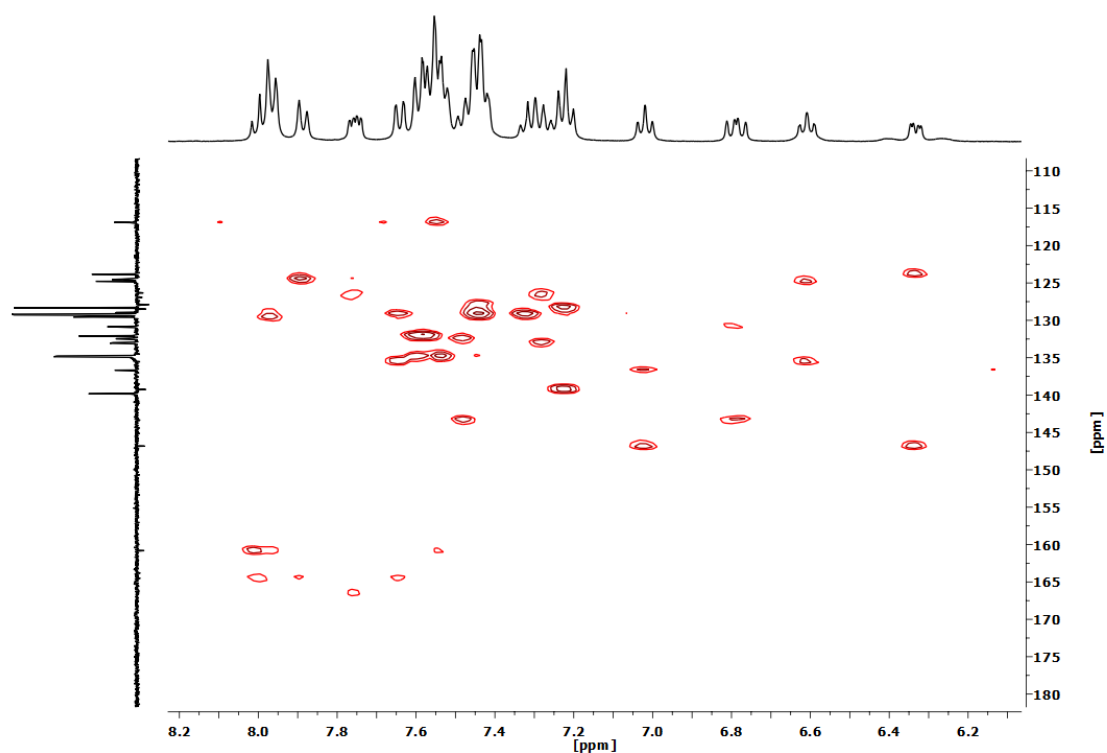
**Figura S3.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**).



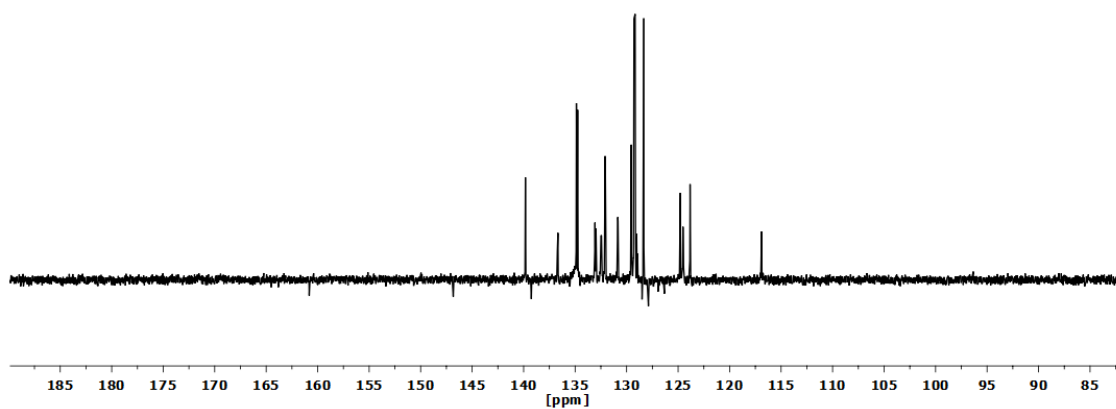
**Figura S4.** Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**).



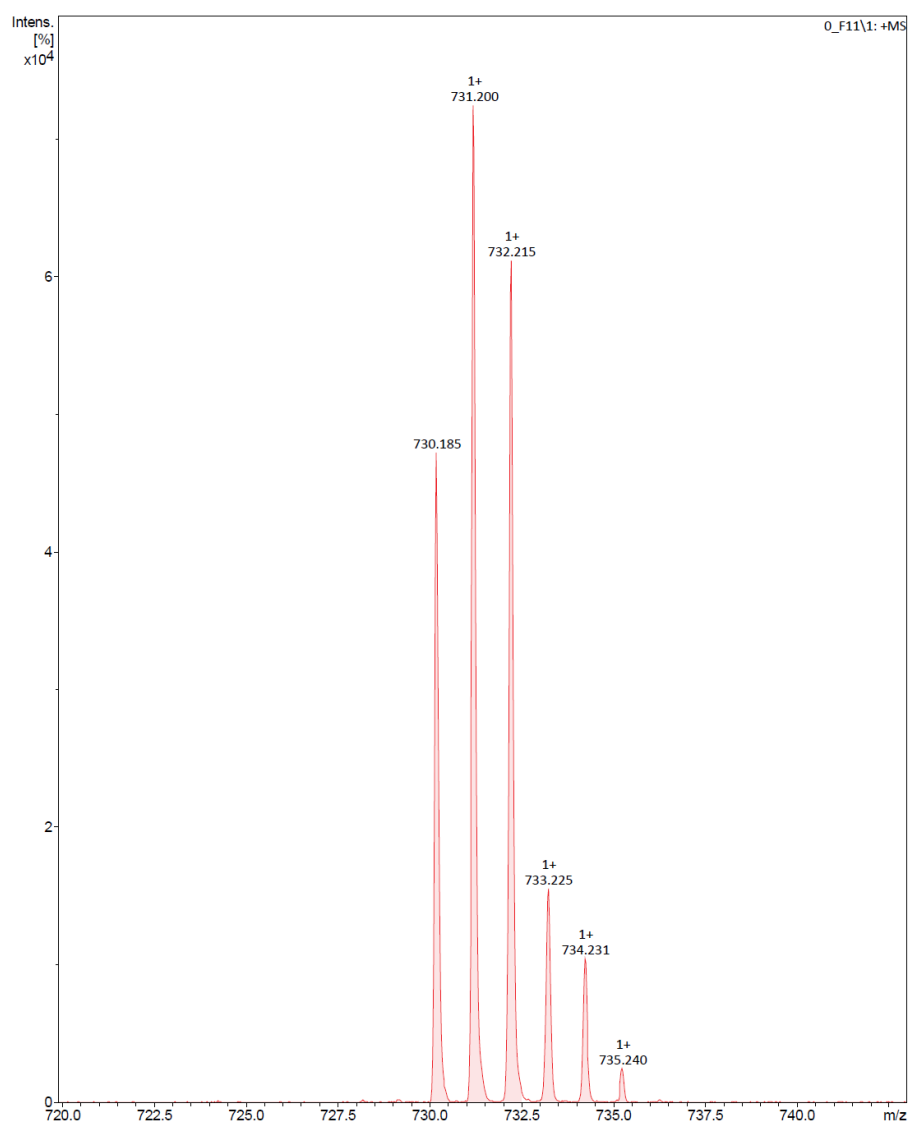
**Figura S5.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**).



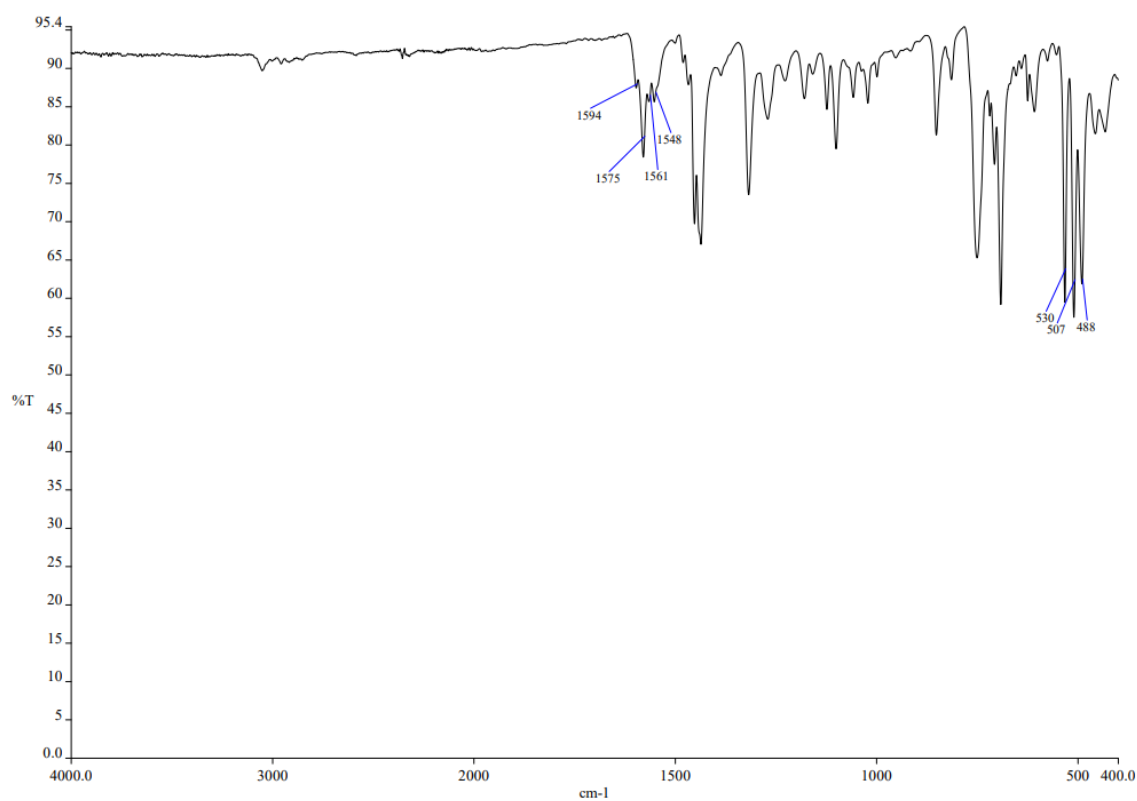
**Figura S6.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**).



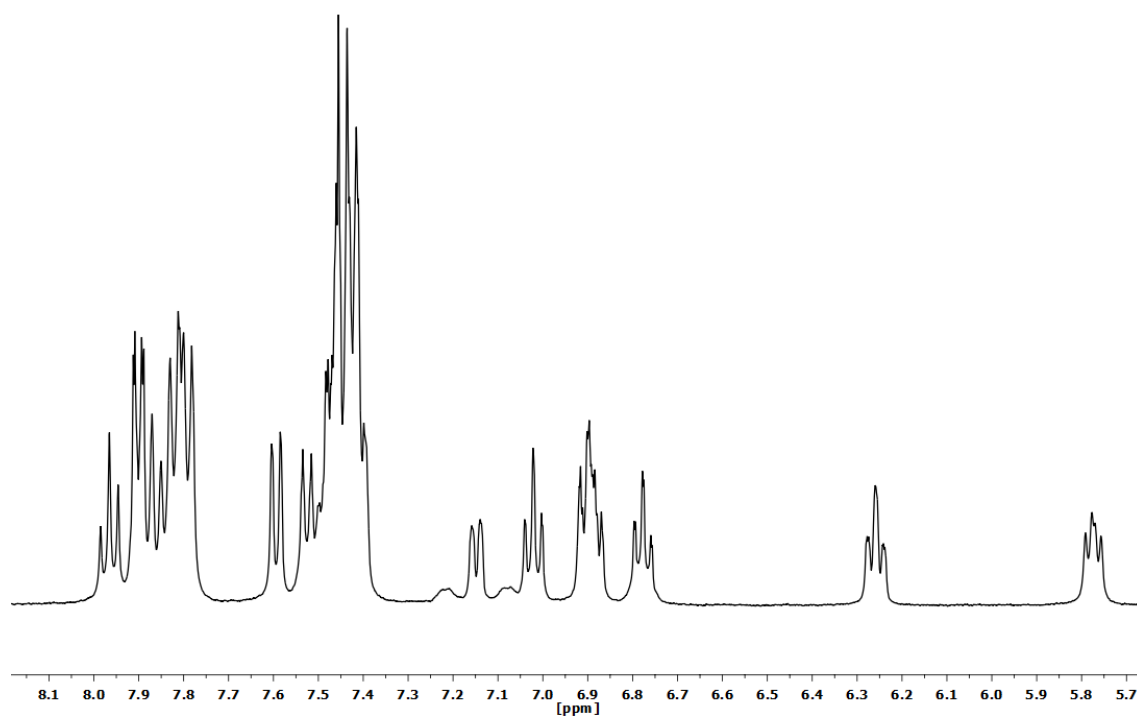
**Figura S7.** Espectro APT  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**).



**Figura S8.** Pico molecular en MS (MALDI+ DCTB) correspondiente al complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}]$  (**1**).

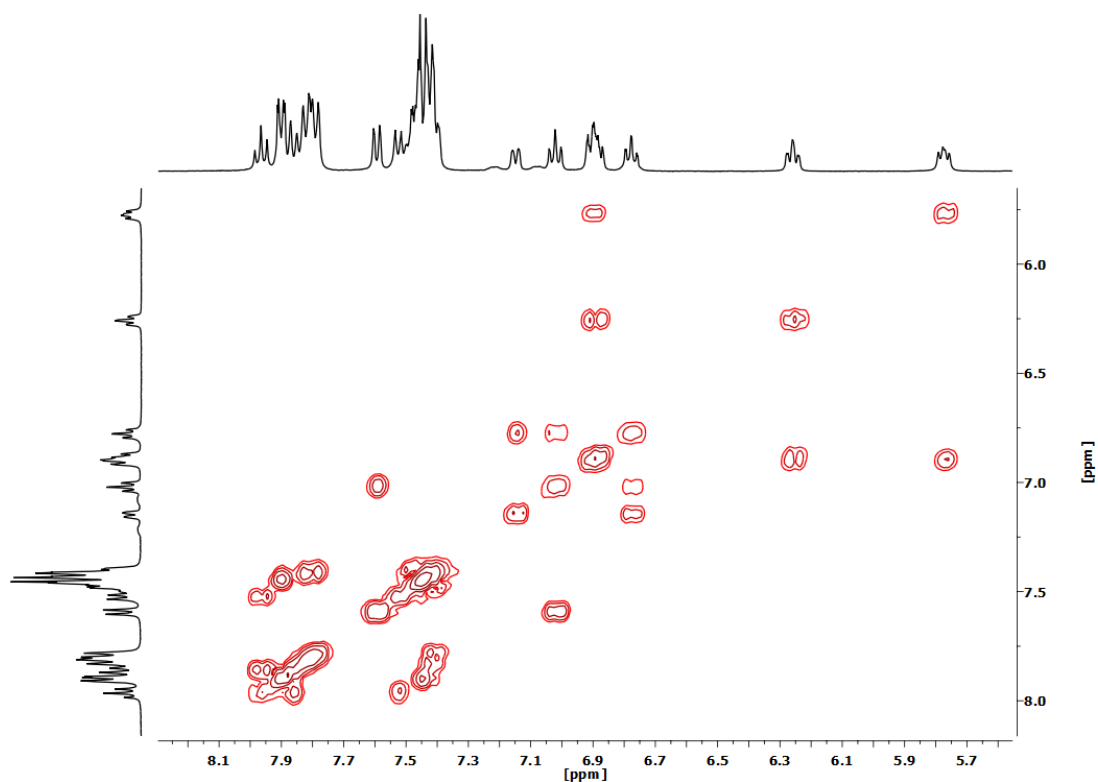


**Figura S9.** Espectro IR del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-}\text{O})\}]$  (2).

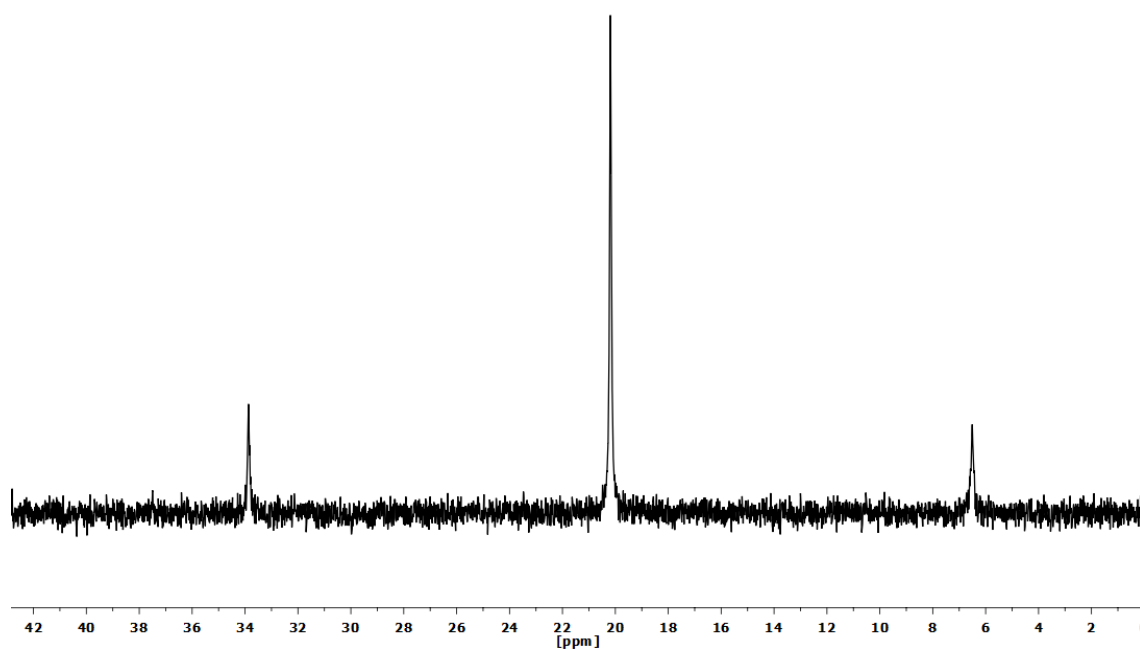


**Figura S10.** Espectro  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-}\text{O})\}]$  (2).

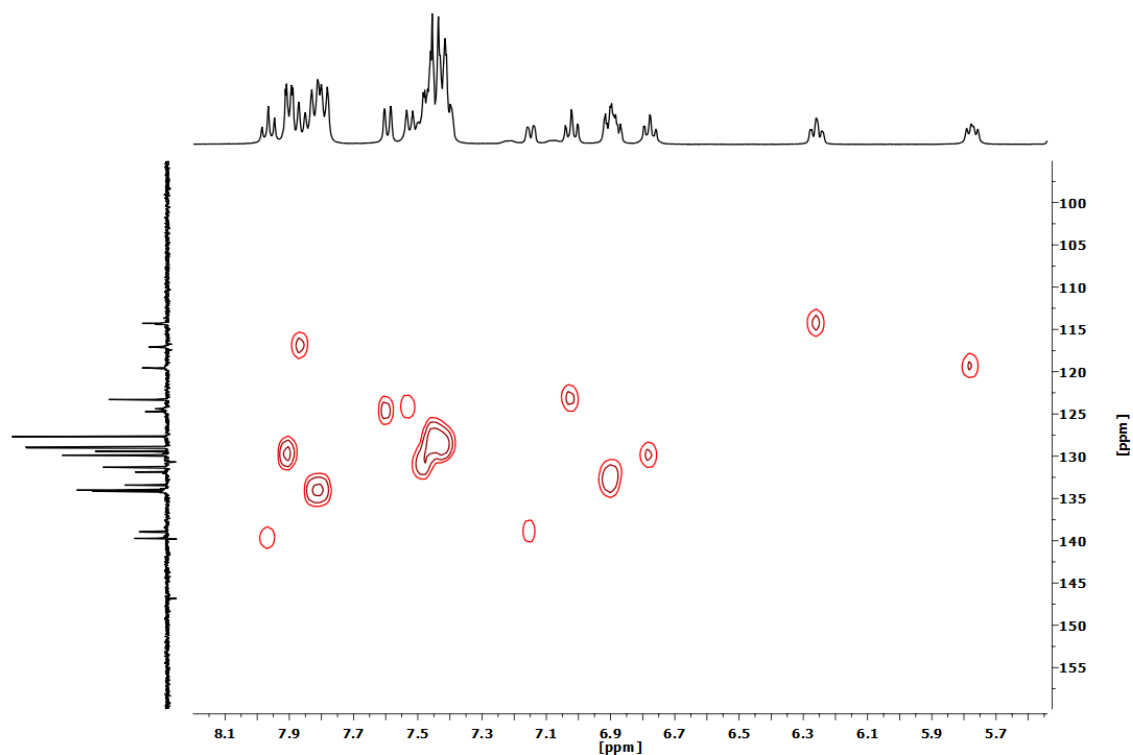




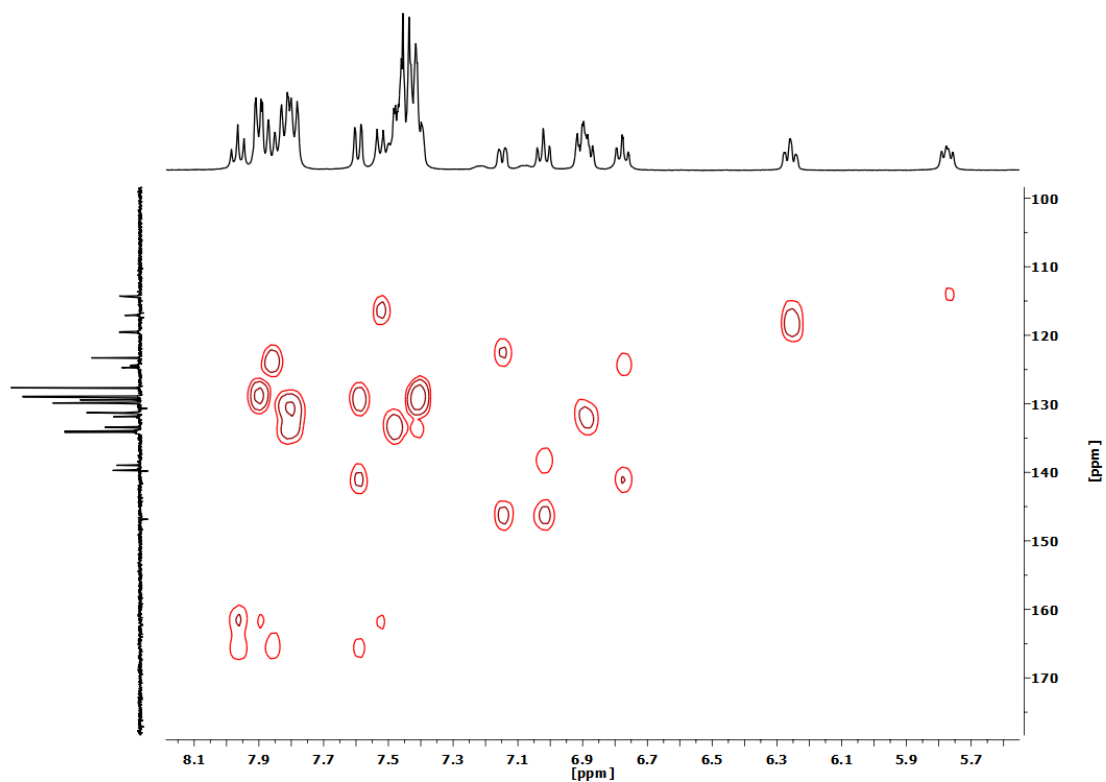
**Figura S11.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$  (**2**).



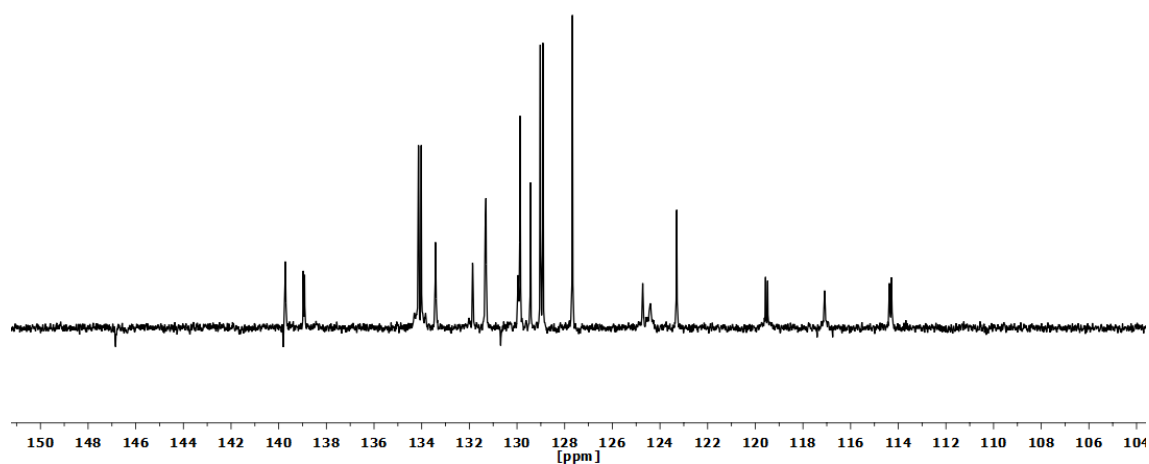
**Figura S12.** Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$  (**2**).



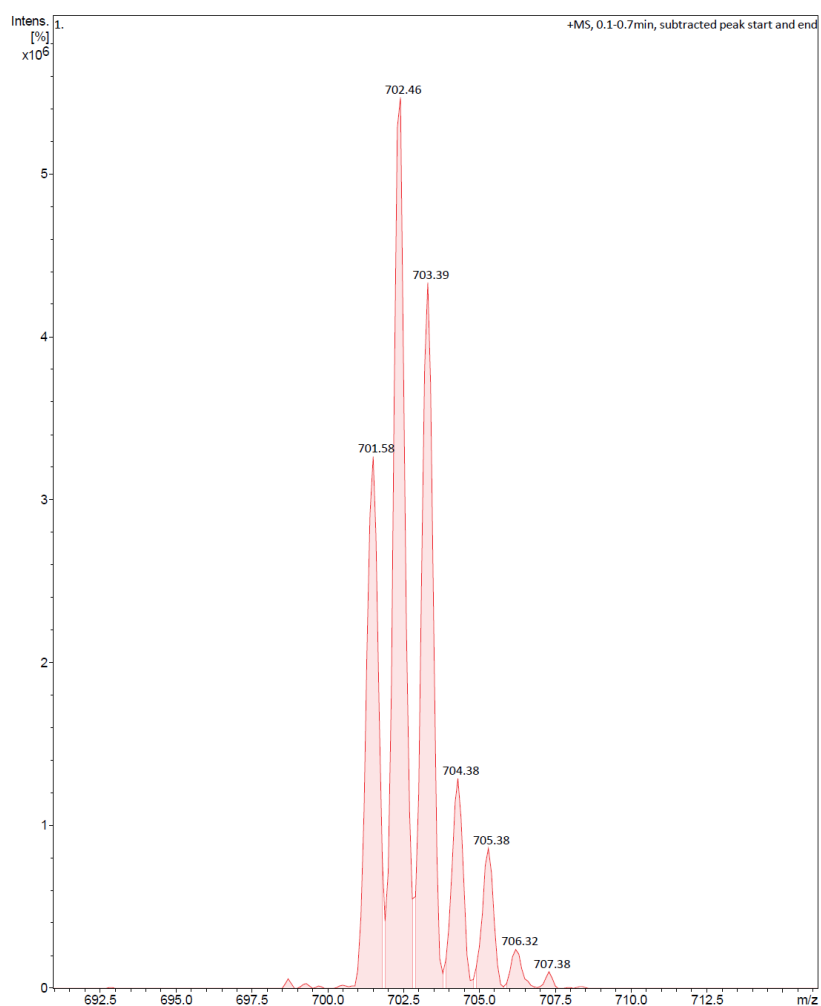
**Figura S13.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$  (**2**).



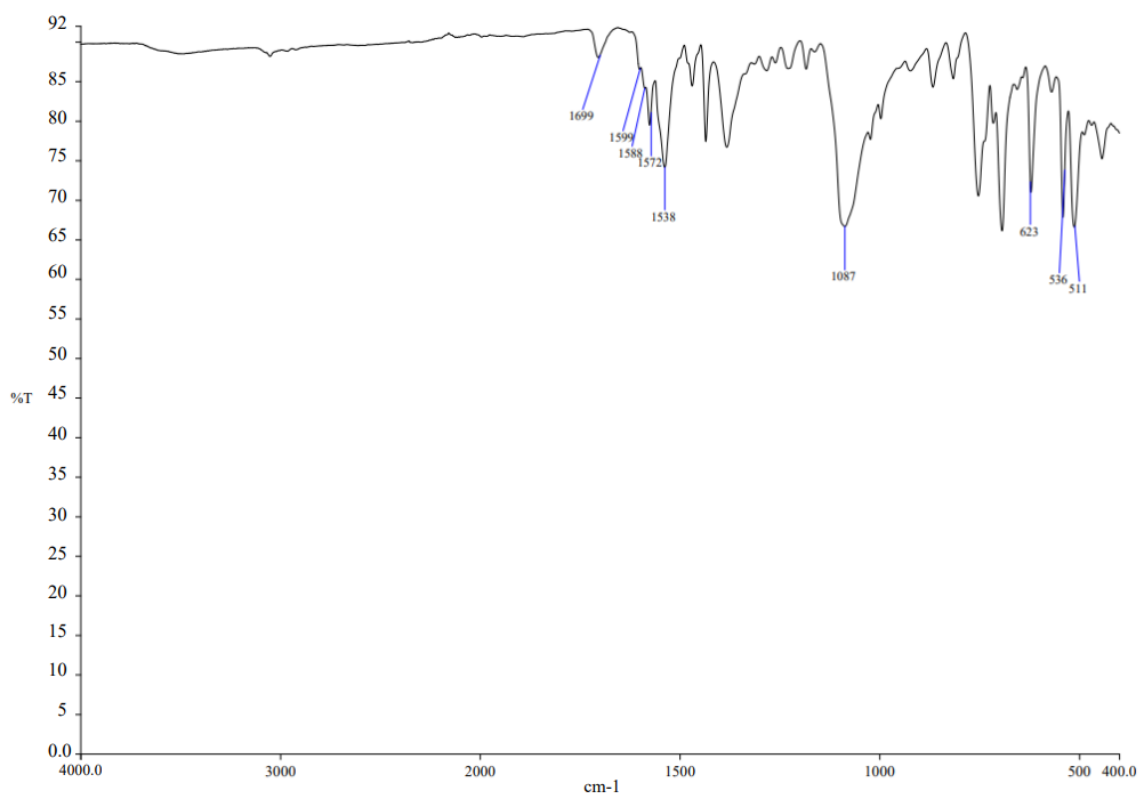
**Figura S14.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}]$  (**2**).



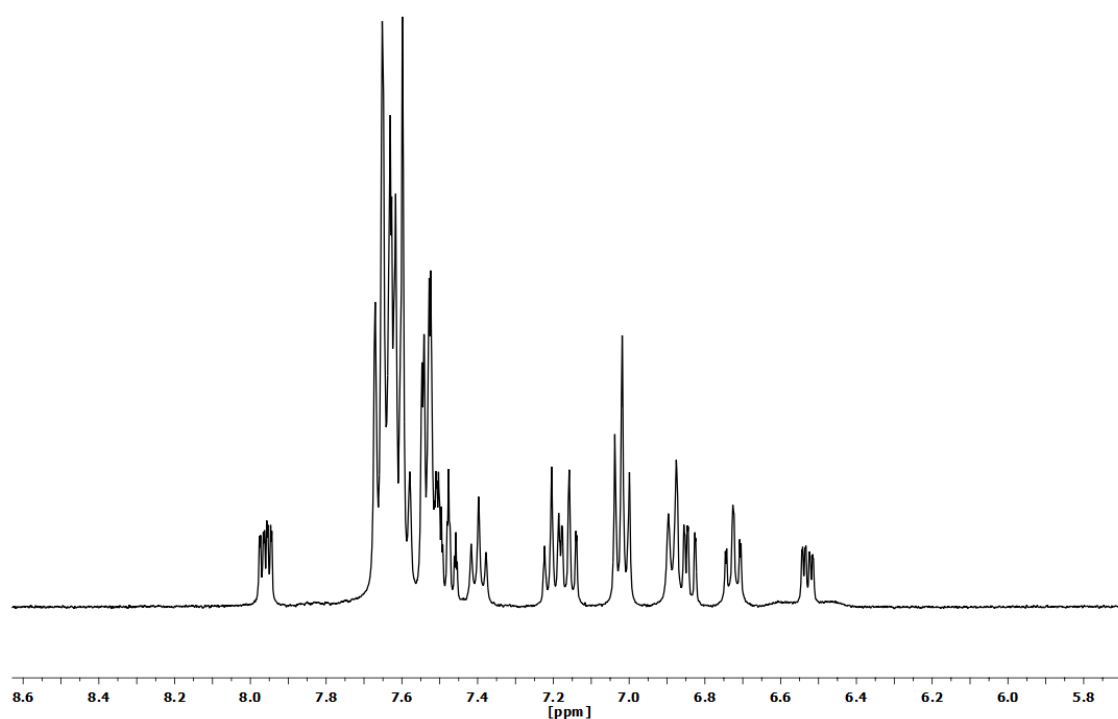
**Figura S15.** Espectro APT  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-}\text{O})\}]$  (**2**).



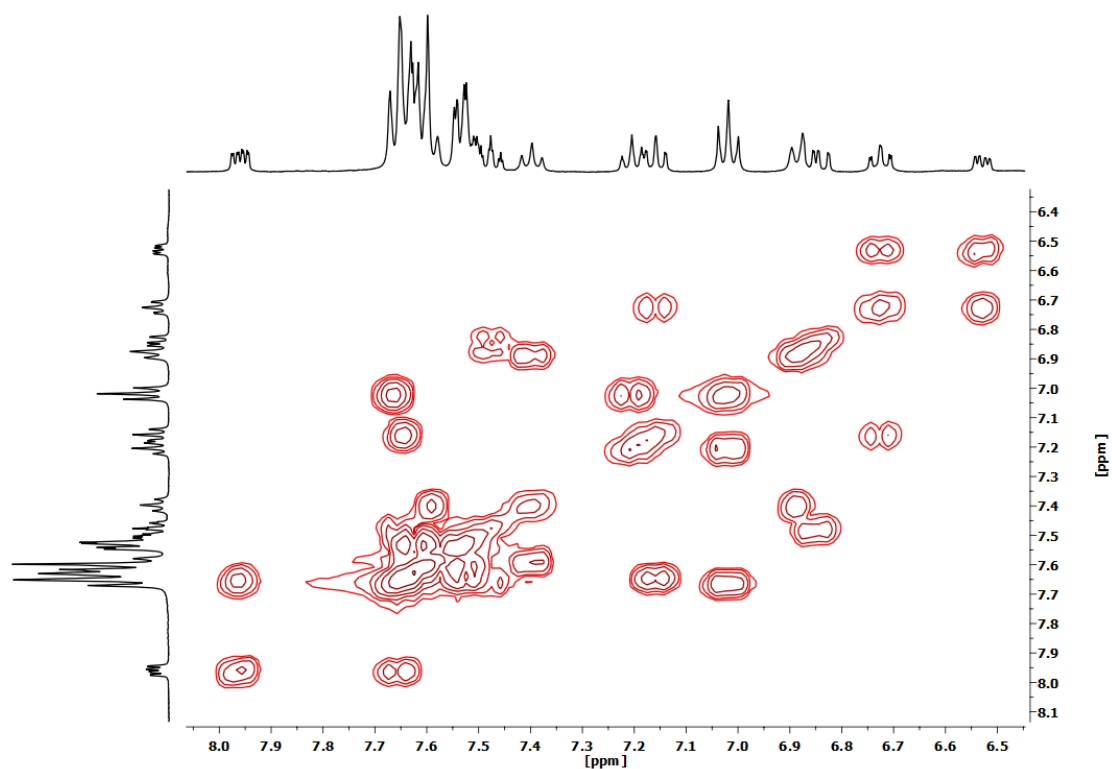
**Figura S16.** Pico molecular MS (ESI+) correspondiente al complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-}\text{O})\}]$  (**2**).



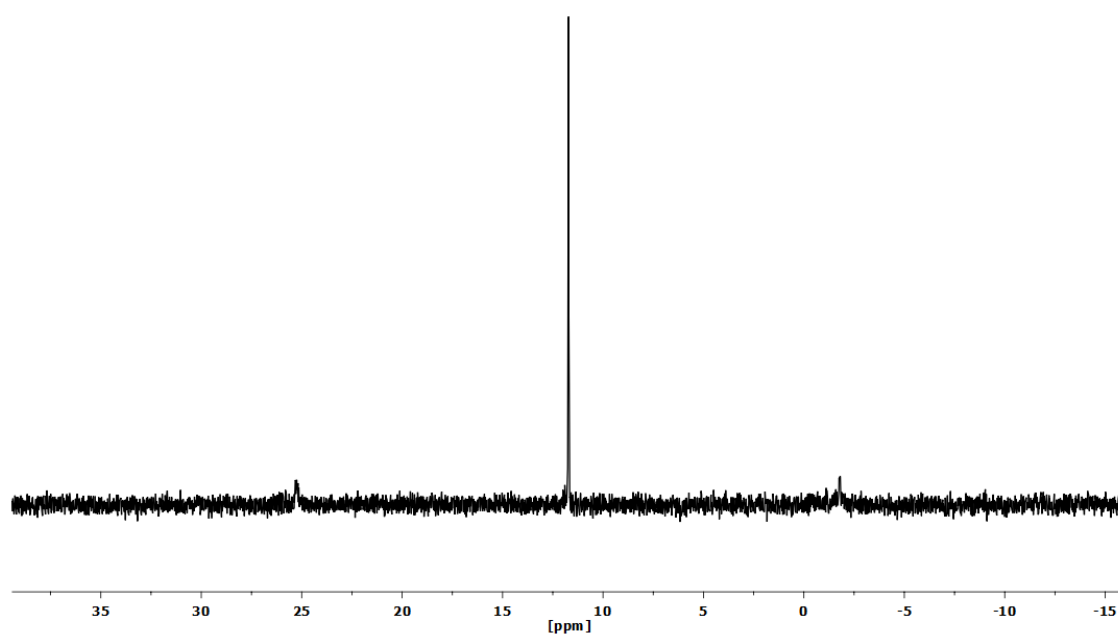
**Figura S17.** Espectro IR del complejo  $[\{Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-COO)\}\}_2Ag](ClO_4)$  (**3**).



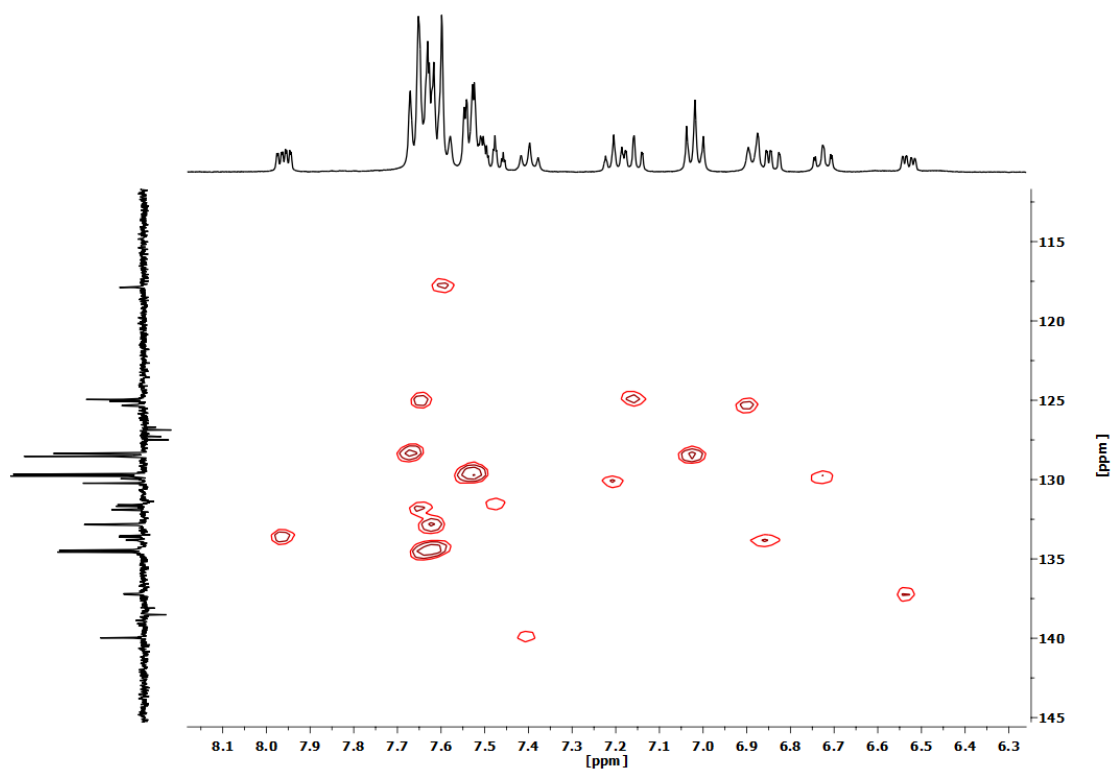
**Figura S18.** Espectro  $^1H$  RMN ( $CD_2Cl_2$ , RT) del complejo  $[\{Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-COO)\}\}_2Ag](ClO_4)$  (**3**).



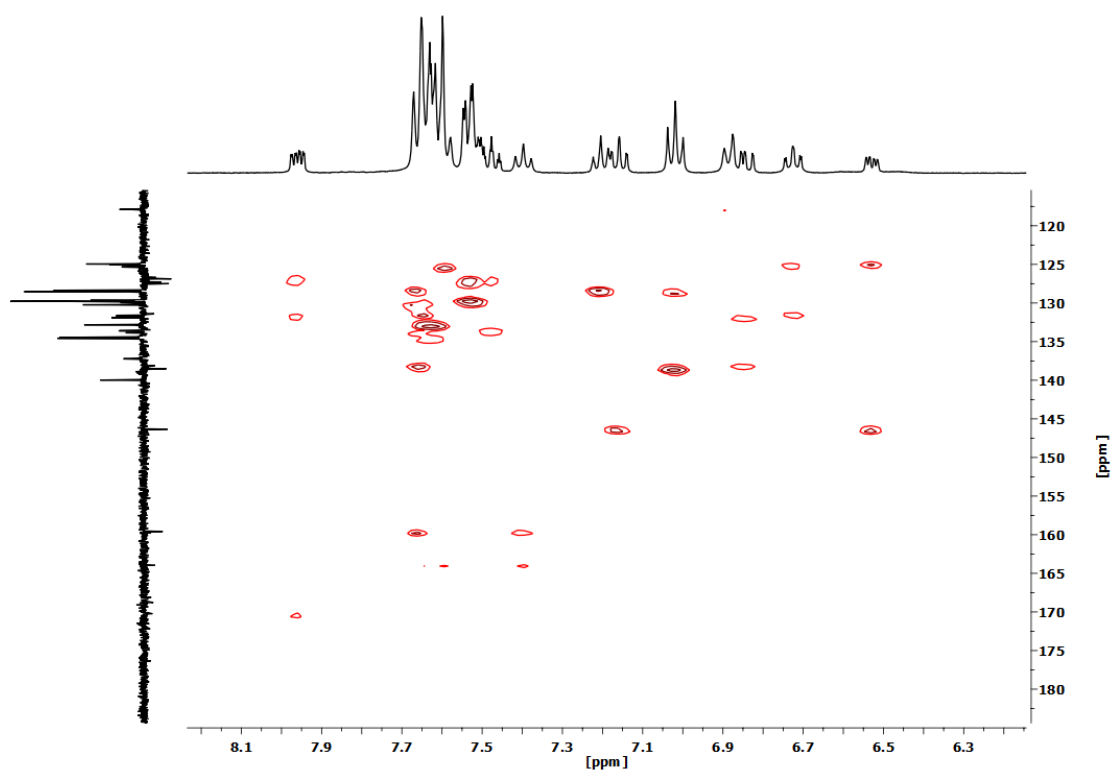
**Figura S19.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}_2\text{Ag}](\text{ClO}_4)$  (**3**).



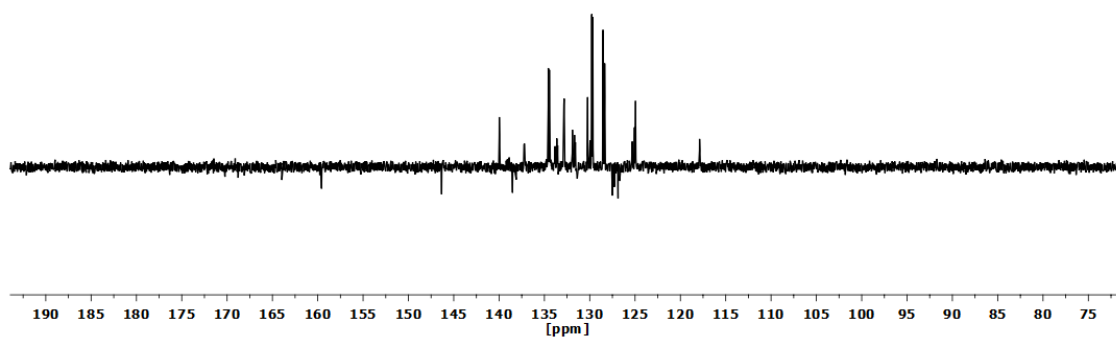
**Figura S20.** Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}_2\text{Ag}](\text{ClO}_4)$  (**3**).



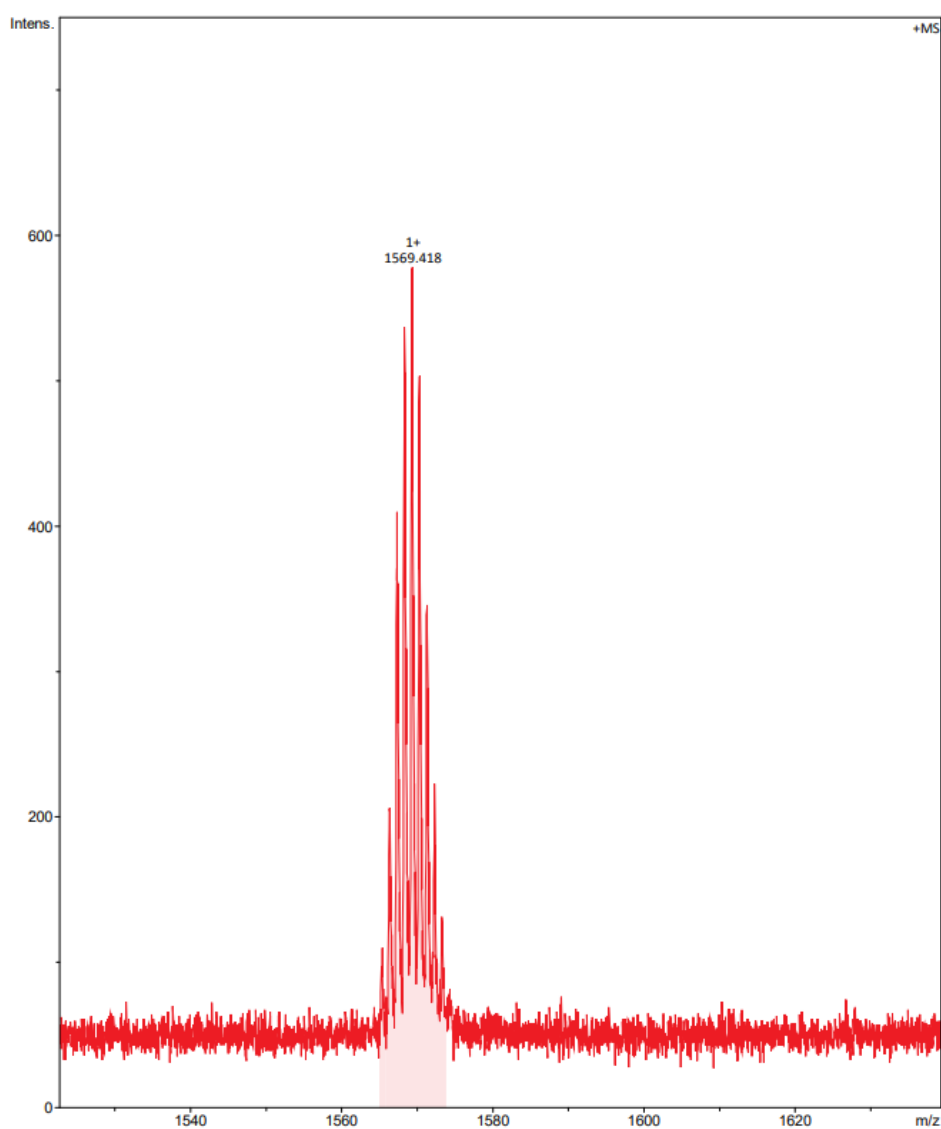
**Figura S21.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}_2\text{Ag}\}(\text{ClO}_4)]$  (**3**).



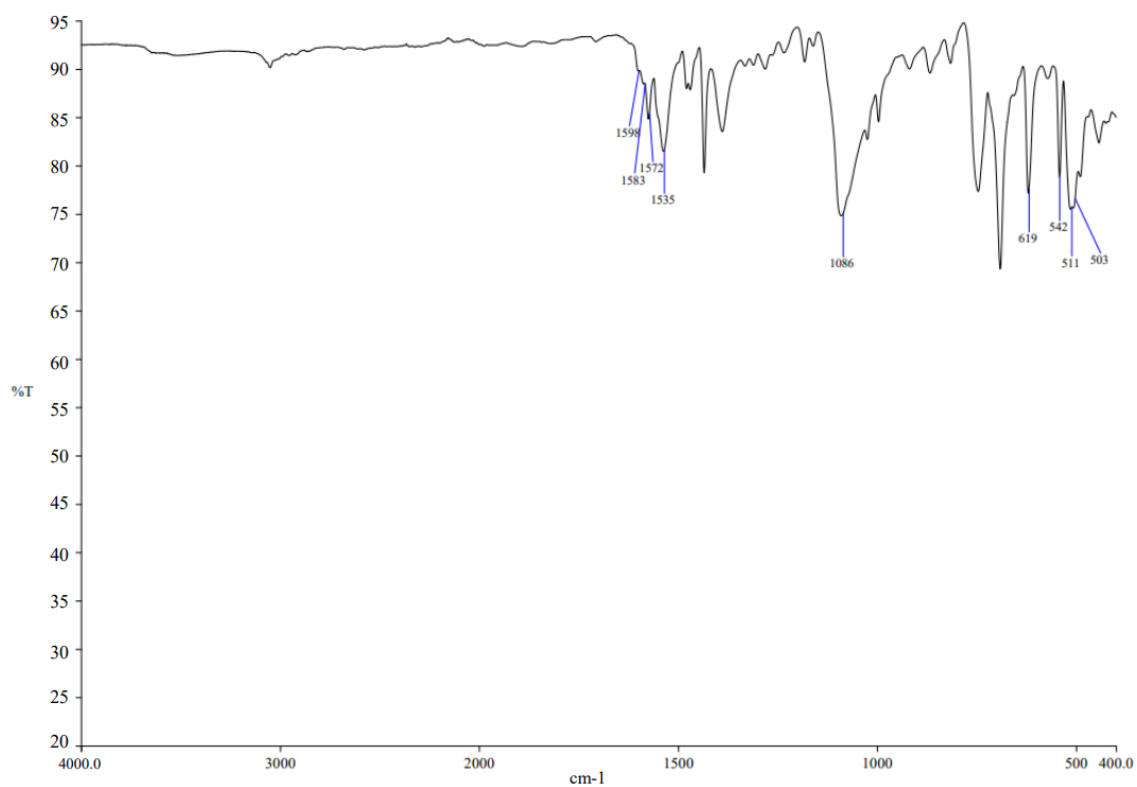
**Figura S22.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}_2\text{Ag}\}(\text{ClO}_4)]$  (**3**).



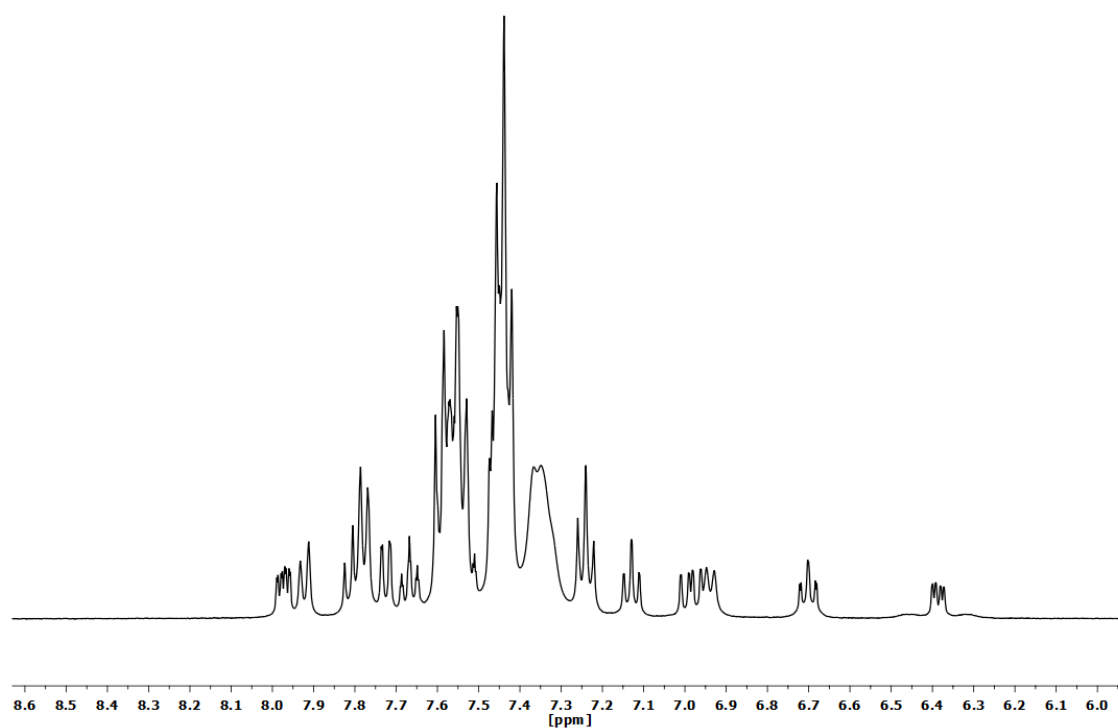
**Figura S23.** Espectro APT  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}_2\text{Ag}\}(\text{ClO}_4)]$  (**3**).



**Figura S24.** Pico molecular MS (MALDI+ DCTB) correspondiente al complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}_2\text{Ag}\}(\text{ClO}_4)]$  (**3**).

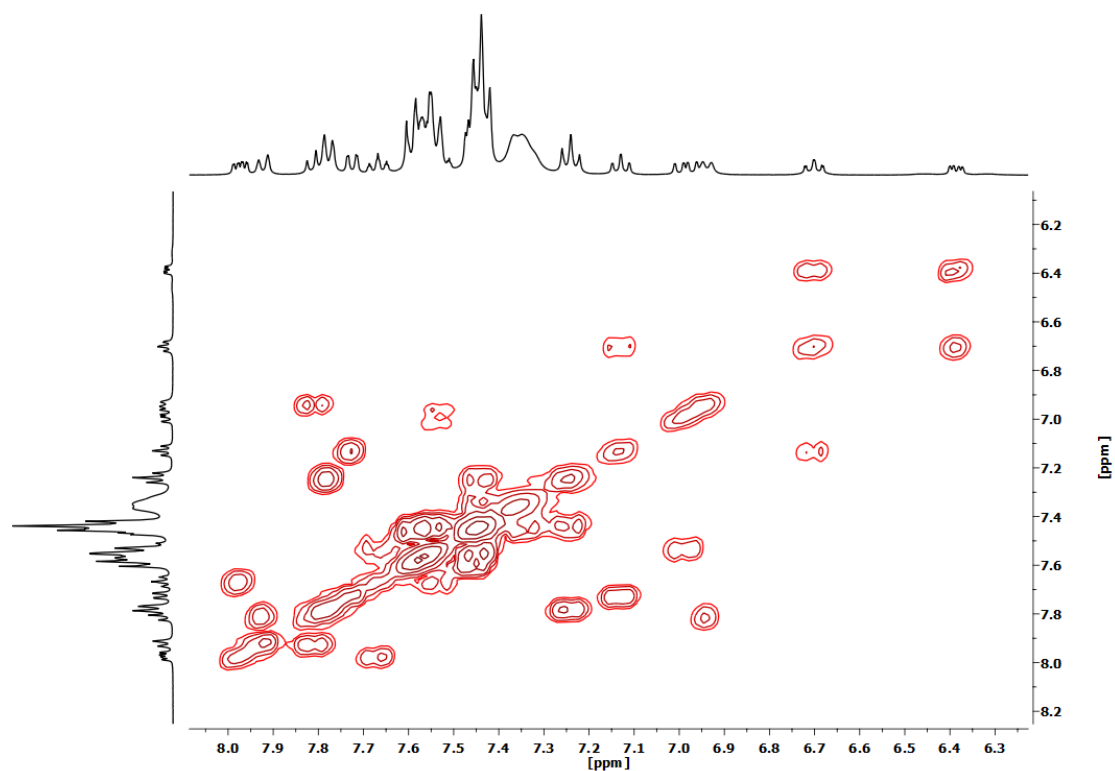


**Figura S25.** Espectro IR del complejo  $[\{Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-COO)\}\}Ag(PPh_3)](ClO_4)$  (**4**).

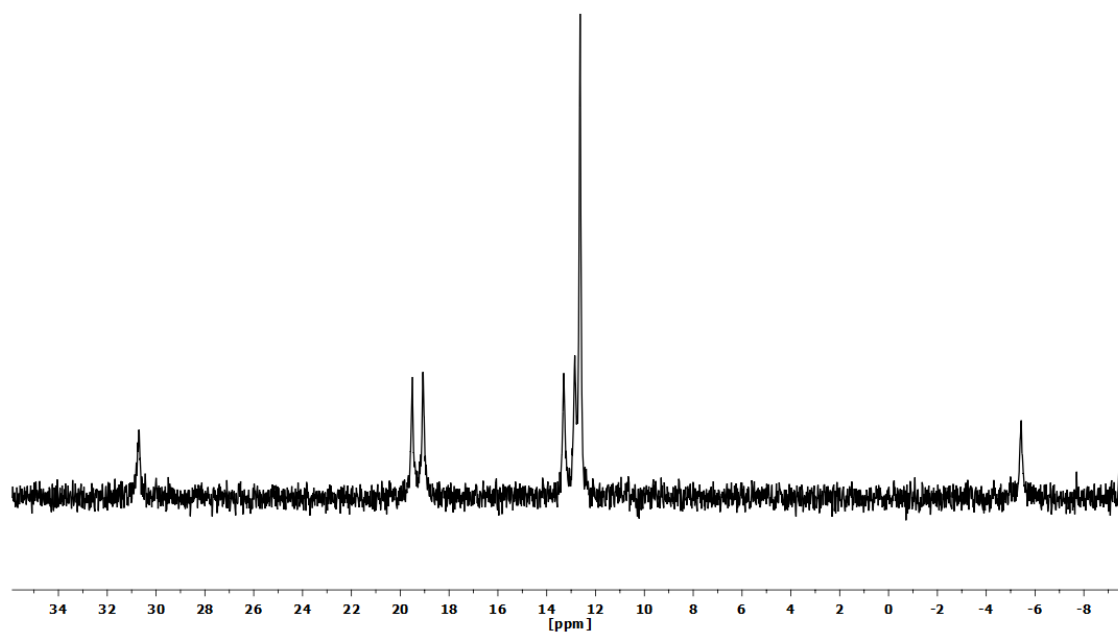


**Figura S26.** Espectro  $^1H$  RMN ( $CD_2Cl_2$ , RT) del complejo  $[\{Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-COO)\}\}Ag(PPh_3)](ClO_4)$  (**4**).

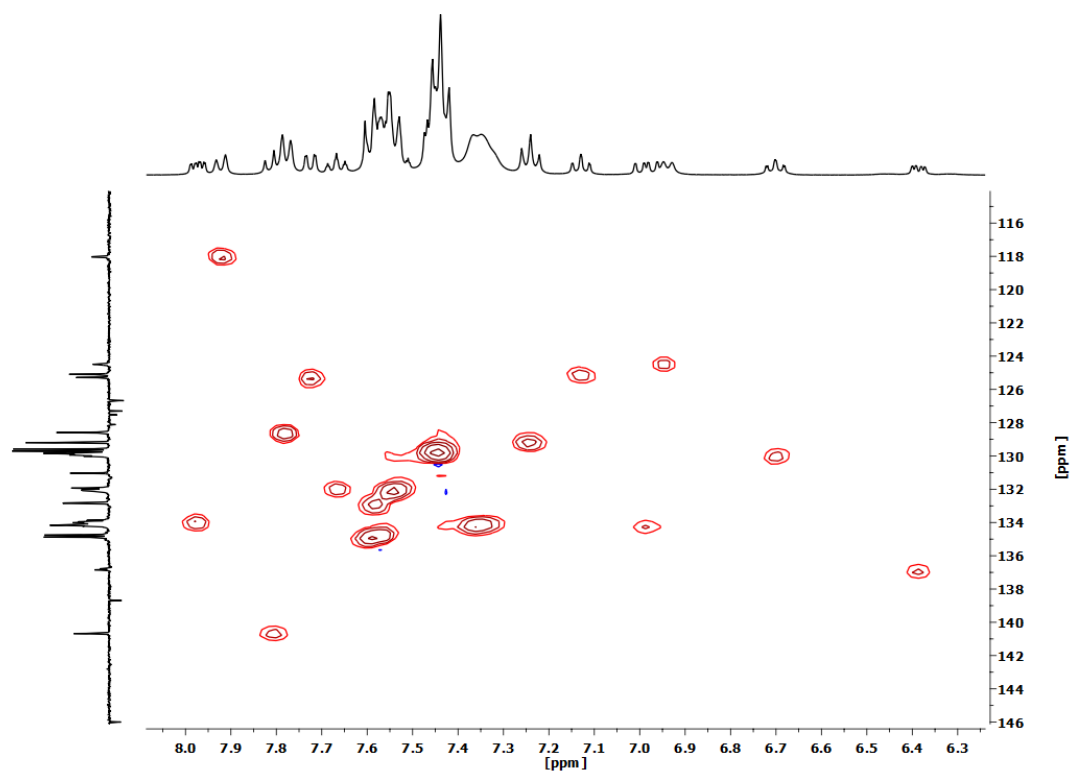




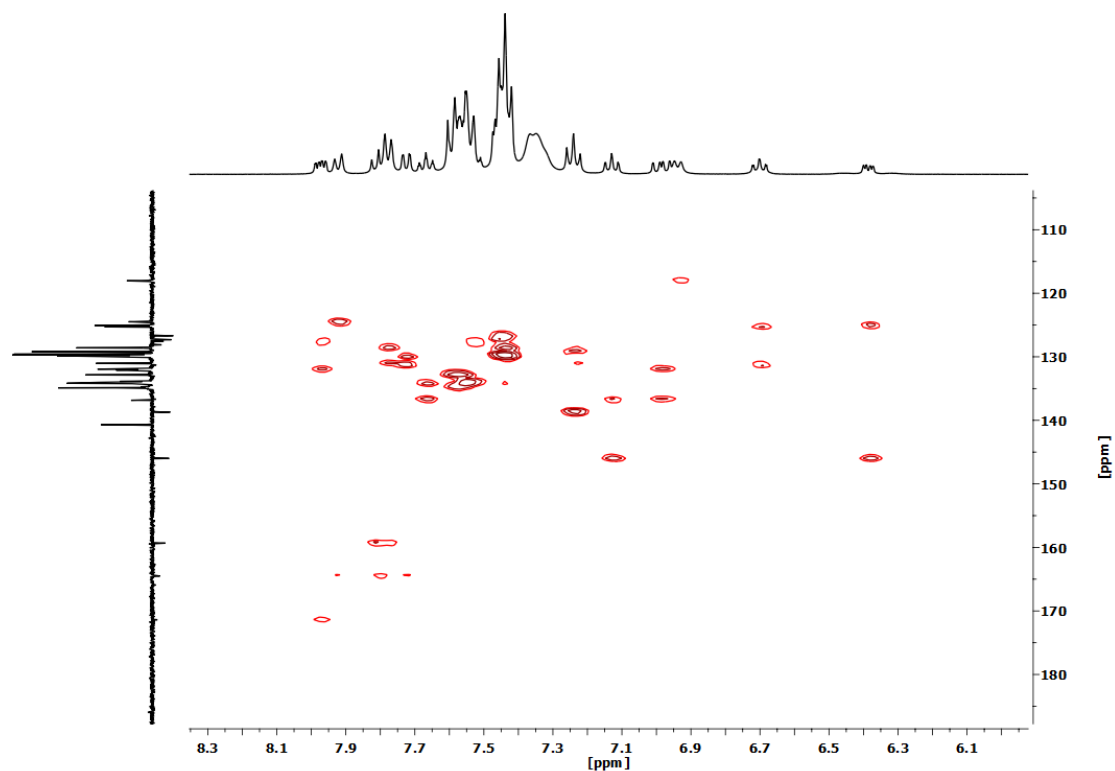
**Figura S27.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Ag}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**4**).



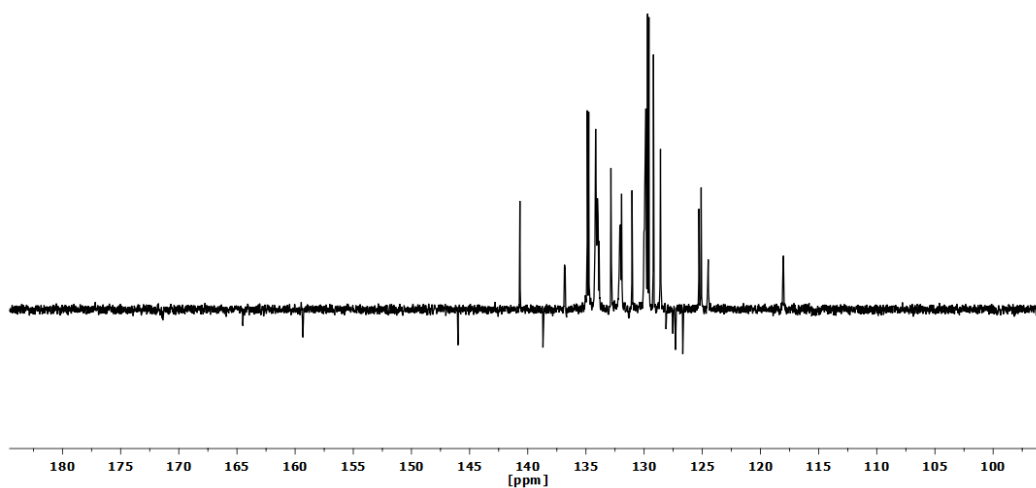
**Figura S28.** Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Ag}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**4**).



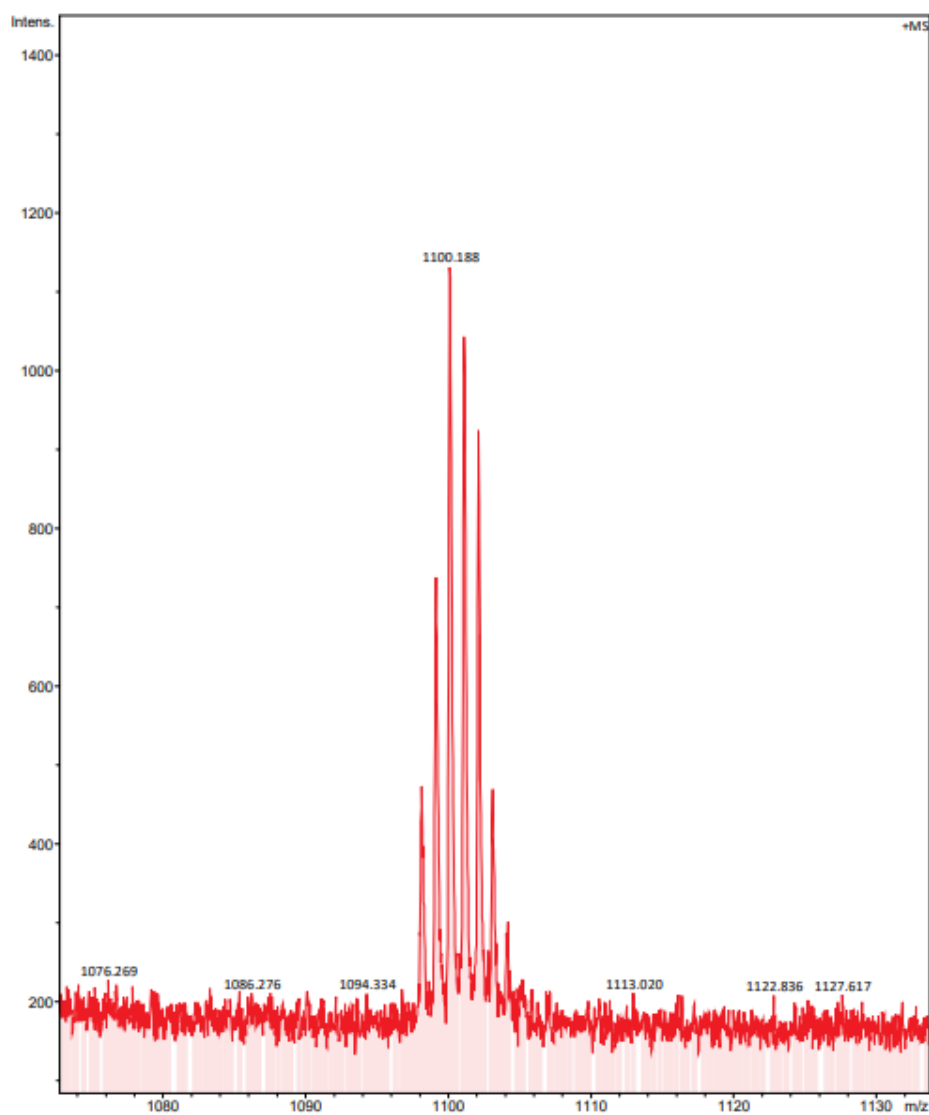
**Figura S29.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Ag}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**4**).



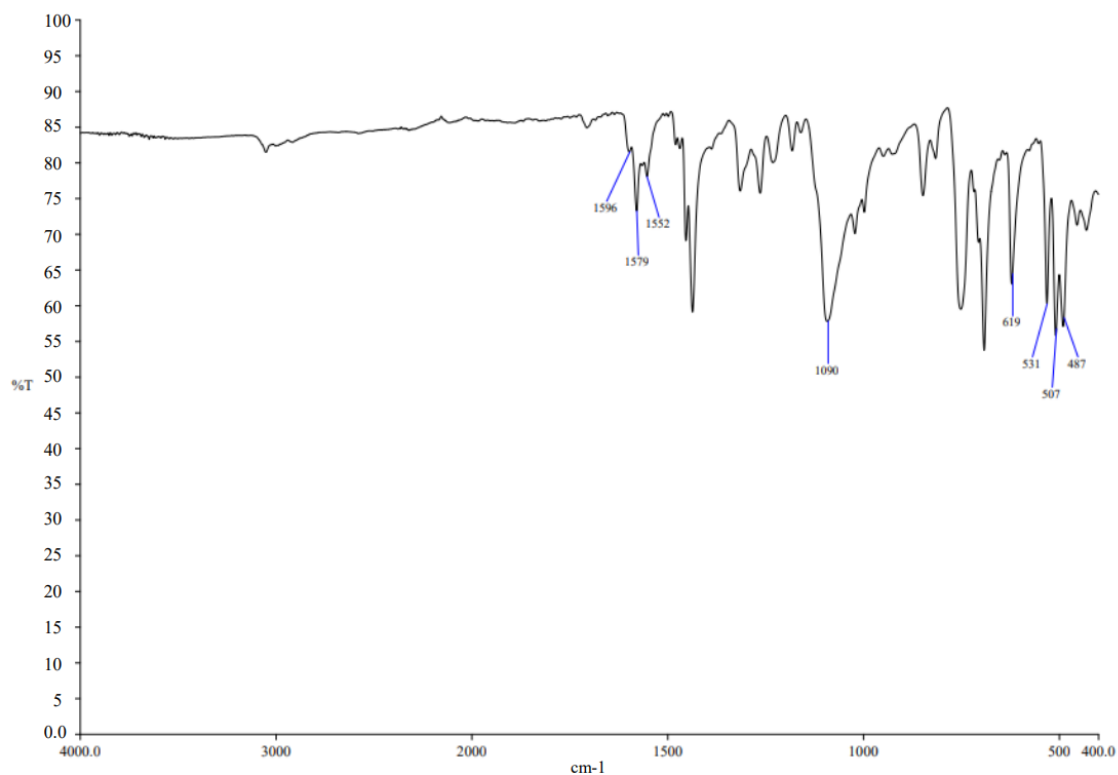
**Figura S30.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Ag}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**4**).



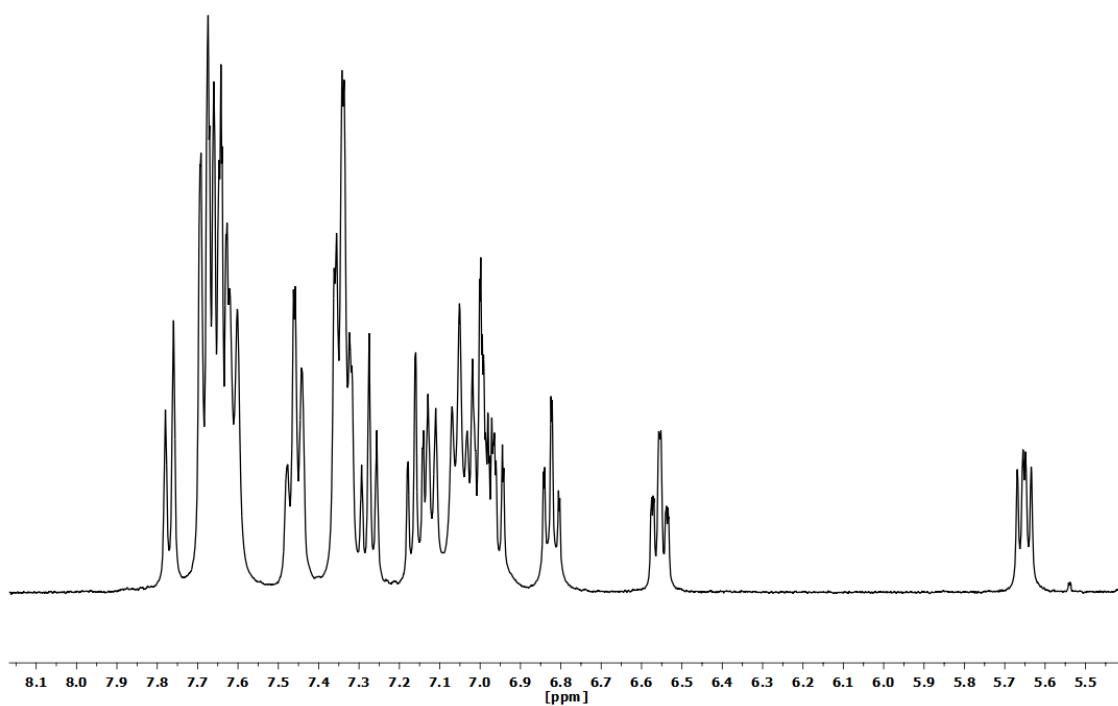
**Figura S31.** Espectro APT  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Ag}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**4**).



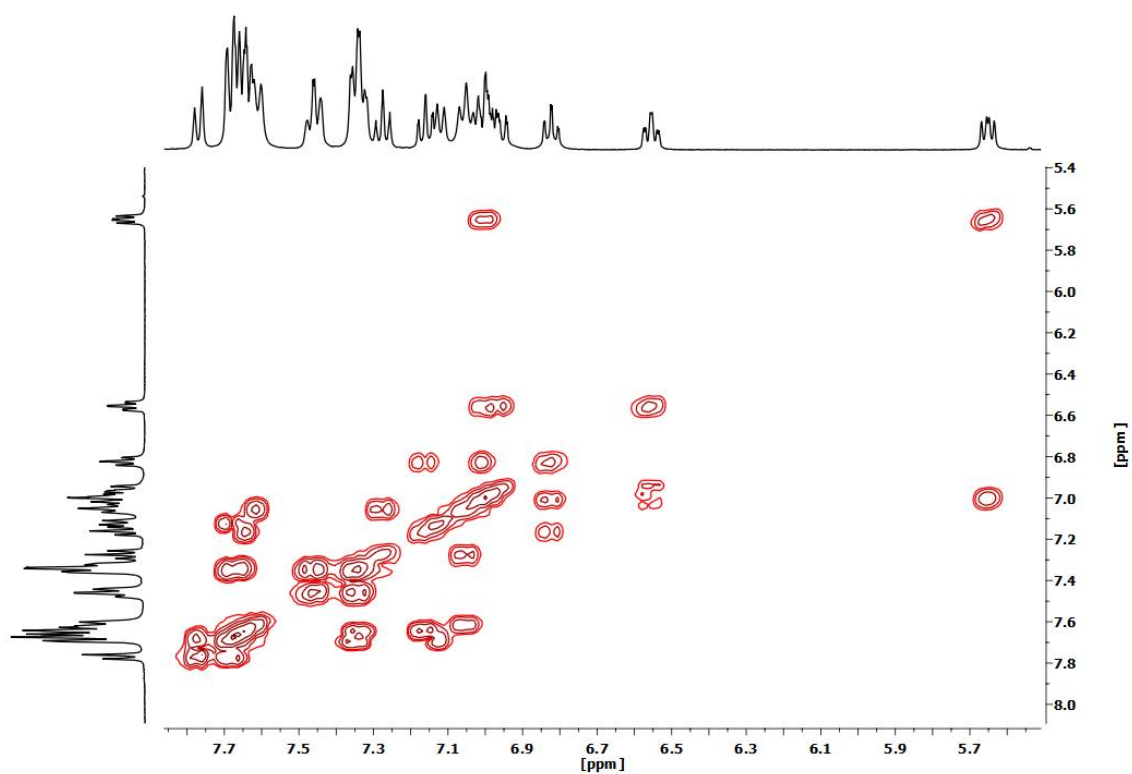
**Figura S32.** Pico molecular MS (MALDI+ DCTB) correspondiente al complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Ag}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**4**).



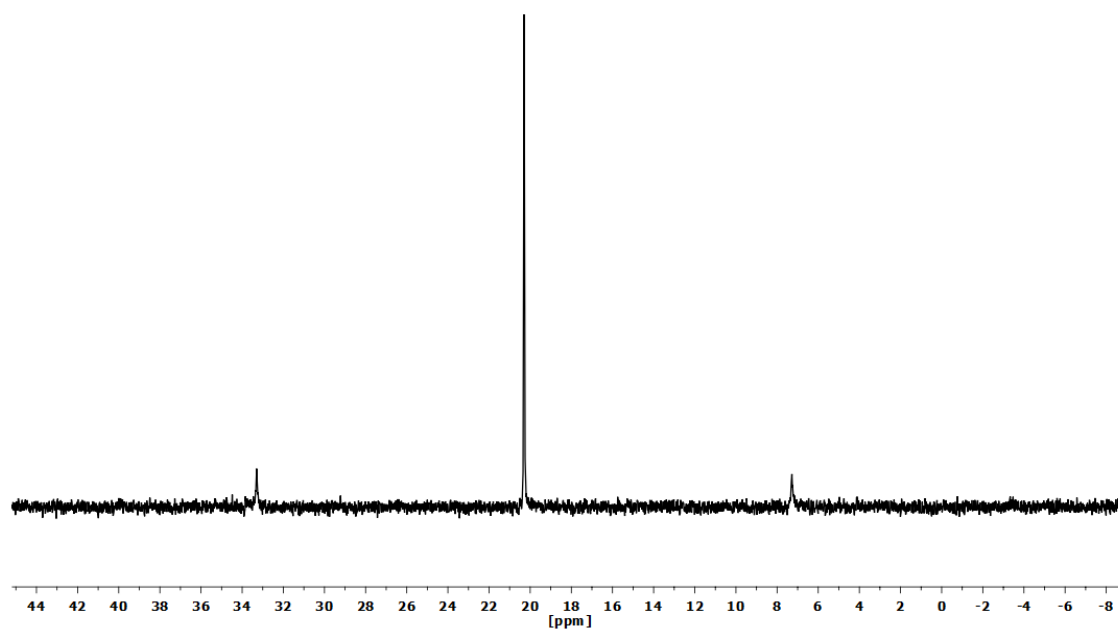
**Figura S33.** IR del complejo  $[\{Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-O)\}\}_2Ag](ClO_4)$  (**5**).



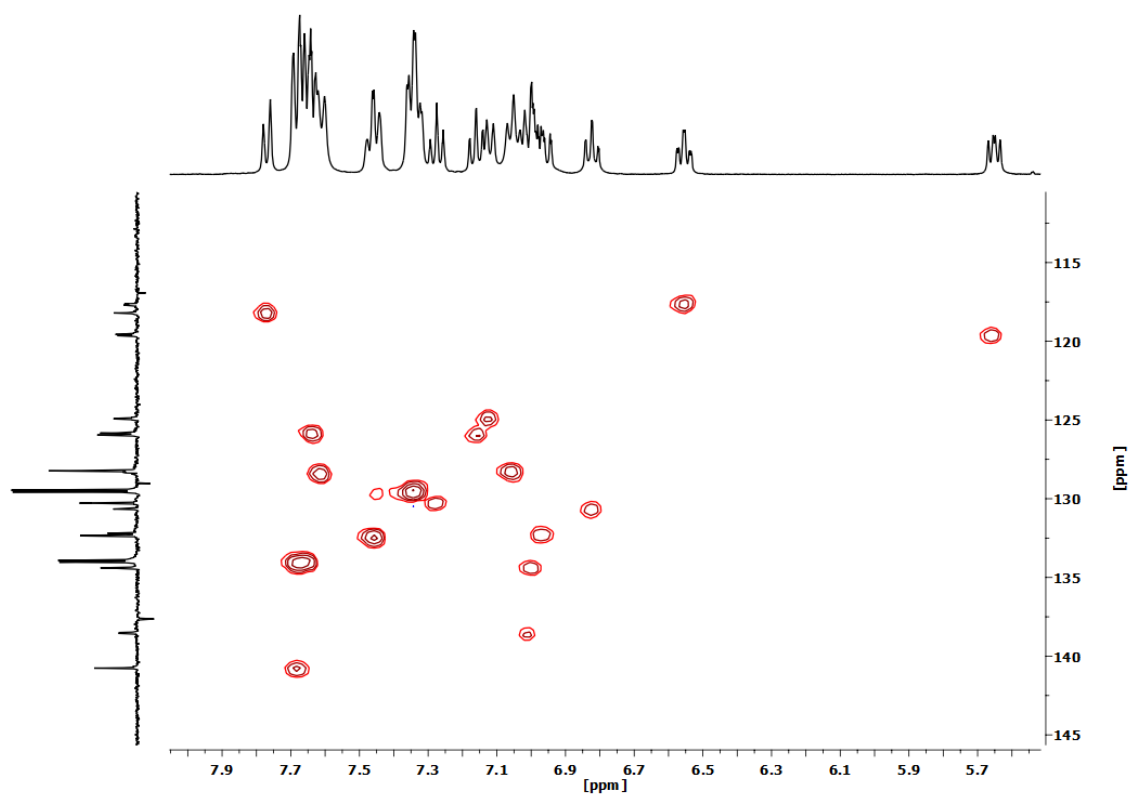
**Figura S34.** Espectro <sup>1</sup>H RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT) del complejo  $[\{Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-O)\}\}_2Ag](ClO_4)$  (**5**).



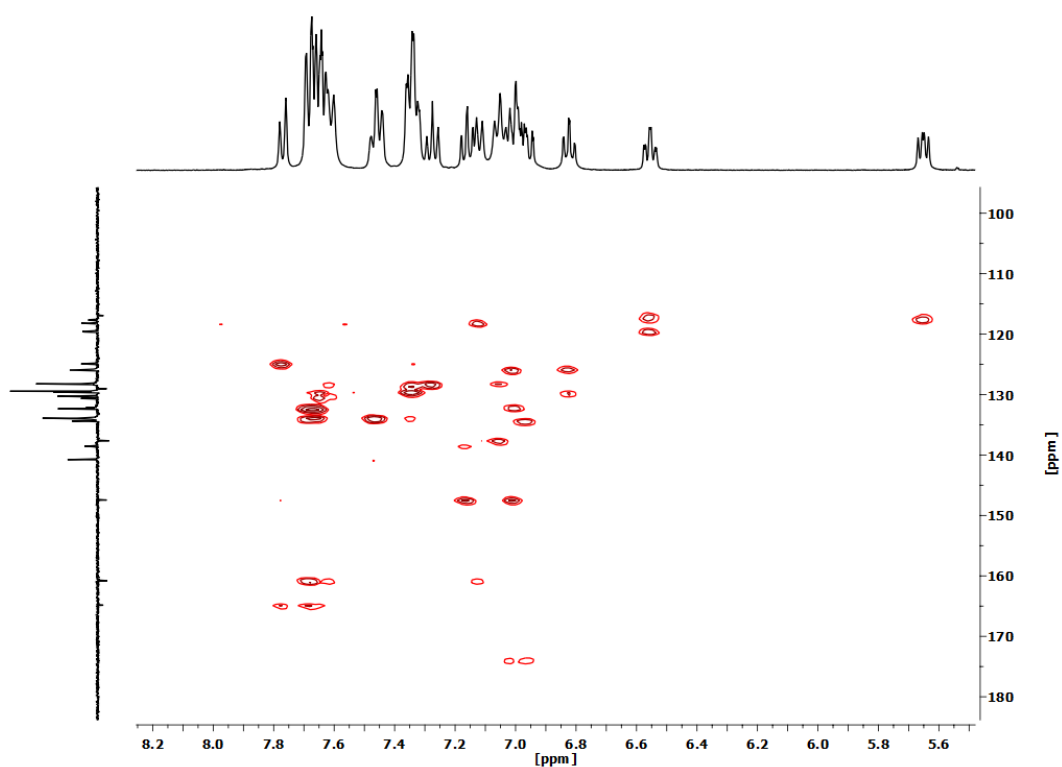
**Figura S35.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}_2\text{Ag}](\text{ClO}_4)$  (**5**).



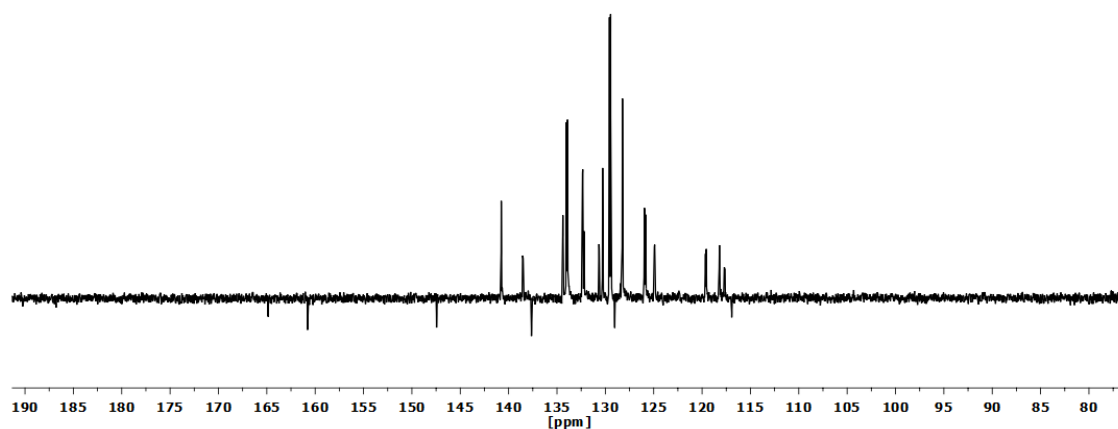
**Figura S36.** Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}_2\text{Ag}](\text{ClO}_4)$  (**5**).



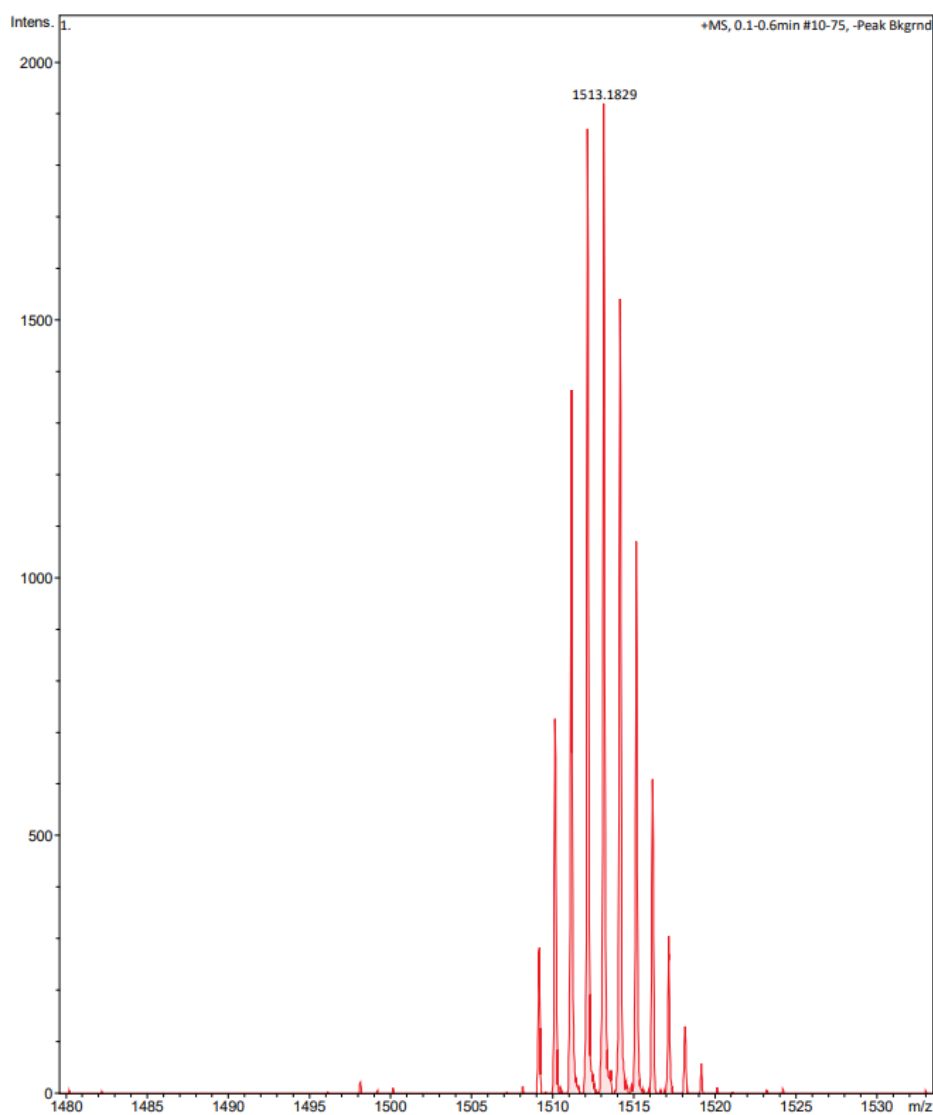
**Figura S37.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC}-\text{H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4-o-\text{O})\}_2\text{Ag}\}(\text{ClO}_4)]$  (**5**).



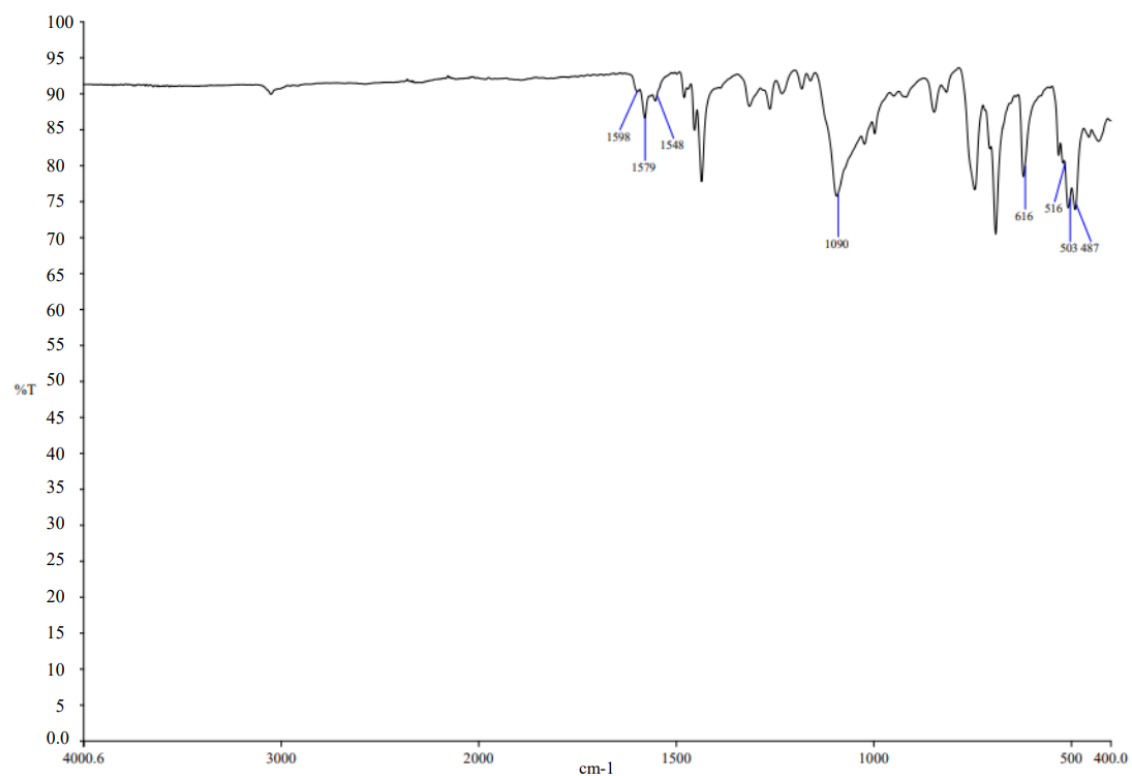
**Figura S38.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC}-\text{H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4-o-\text{O})\}_2\text{Ag}\}(\text{ClO}_4)]$  (**5**).



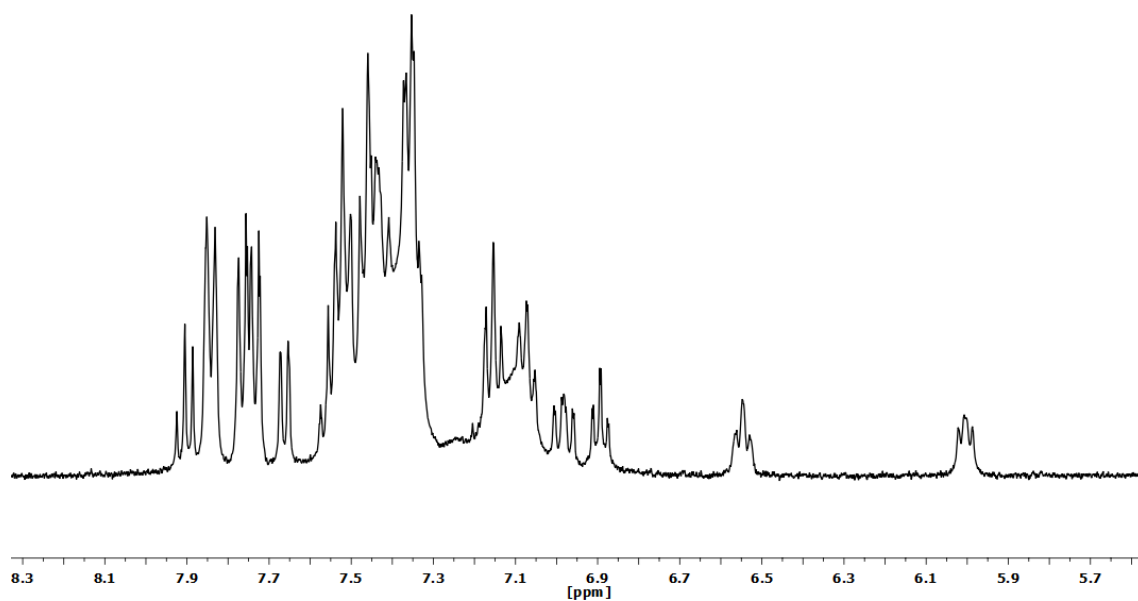
**Figura S39.** Espectro APT  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC}-\text{H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4-o-o)\}_2\text{Ag}\}(\text{ClO}_4)]$  (**5**).



**Figura S40.** Pico molecular MS (ESI+) correspondiente al complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC}-\text{H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4-o-o)\}_2\text{Ag}\}(\text{ClO}_4)]$  (**5**).

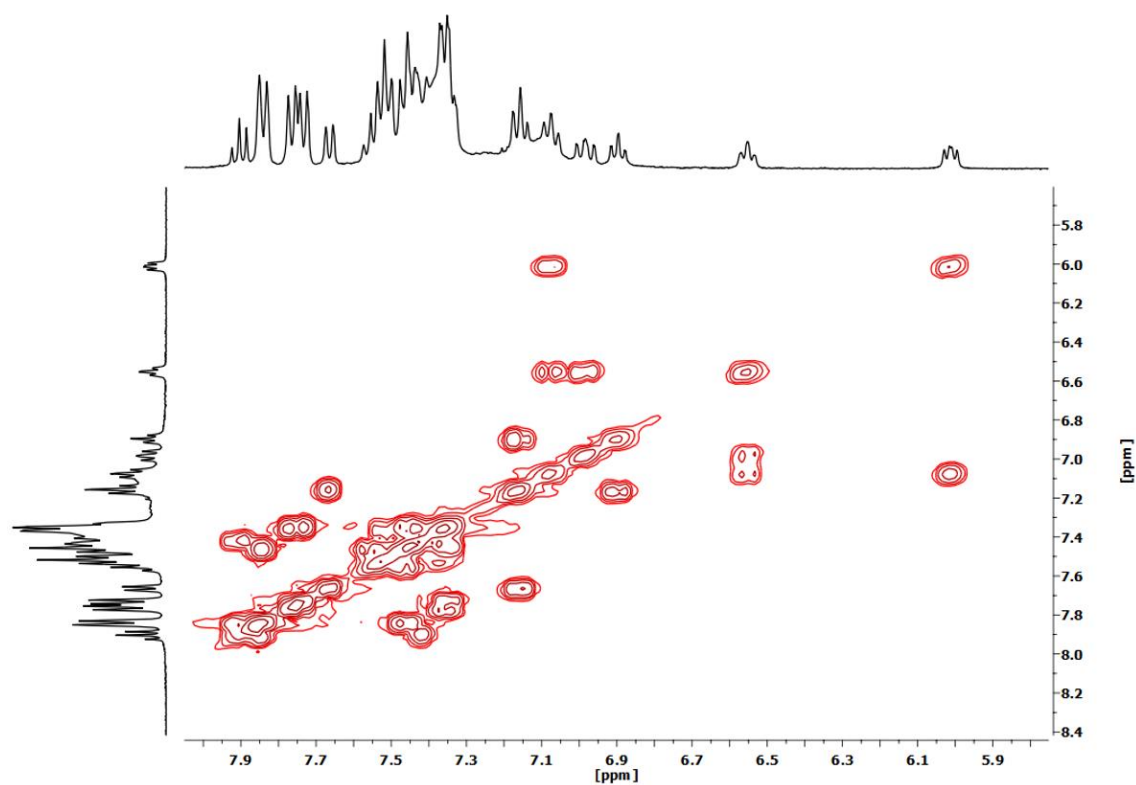


**Figura S41.** IR de la mezcla **6\***.

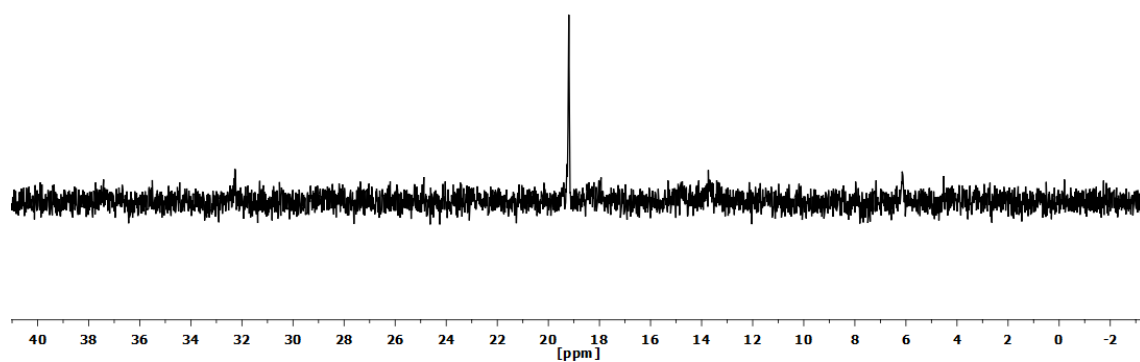


**Figura S42.** Espectro <sup>1</sup>H RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT) de la mezcla **6\***.

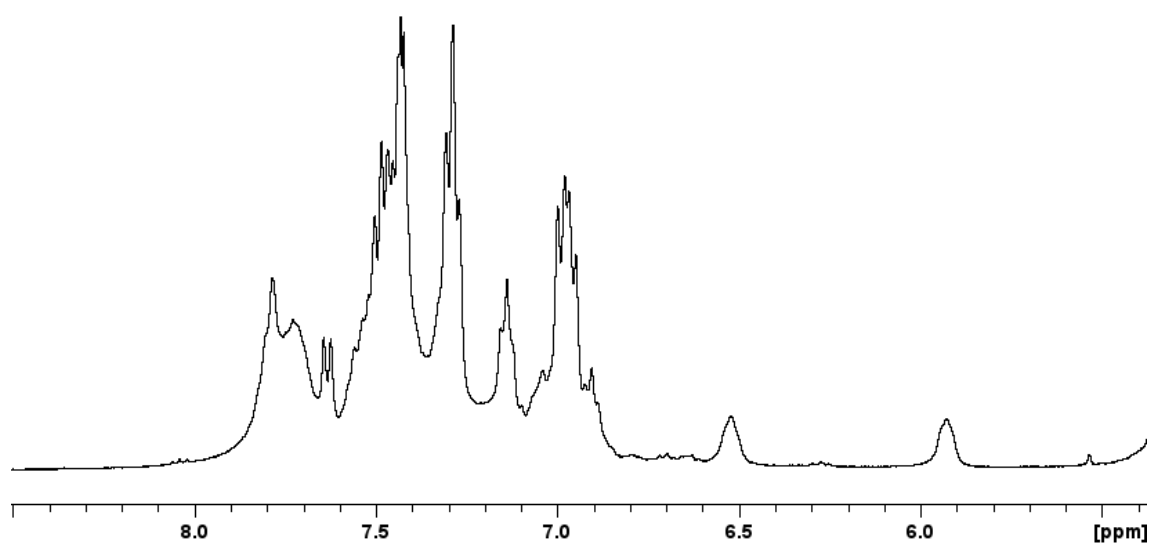




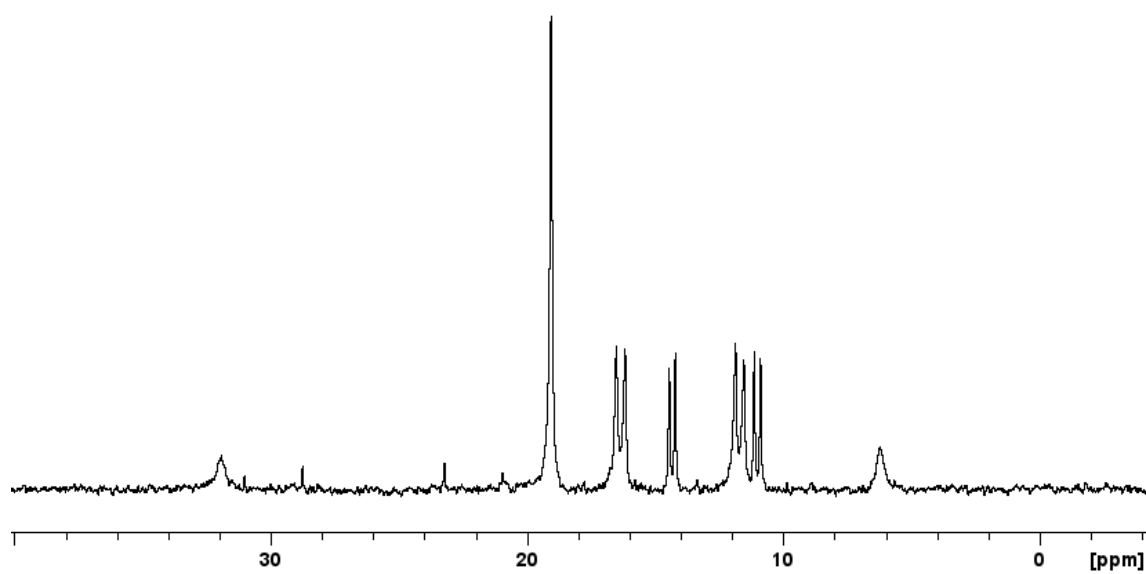
**Figura S43.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) de la mezcla **6\***.



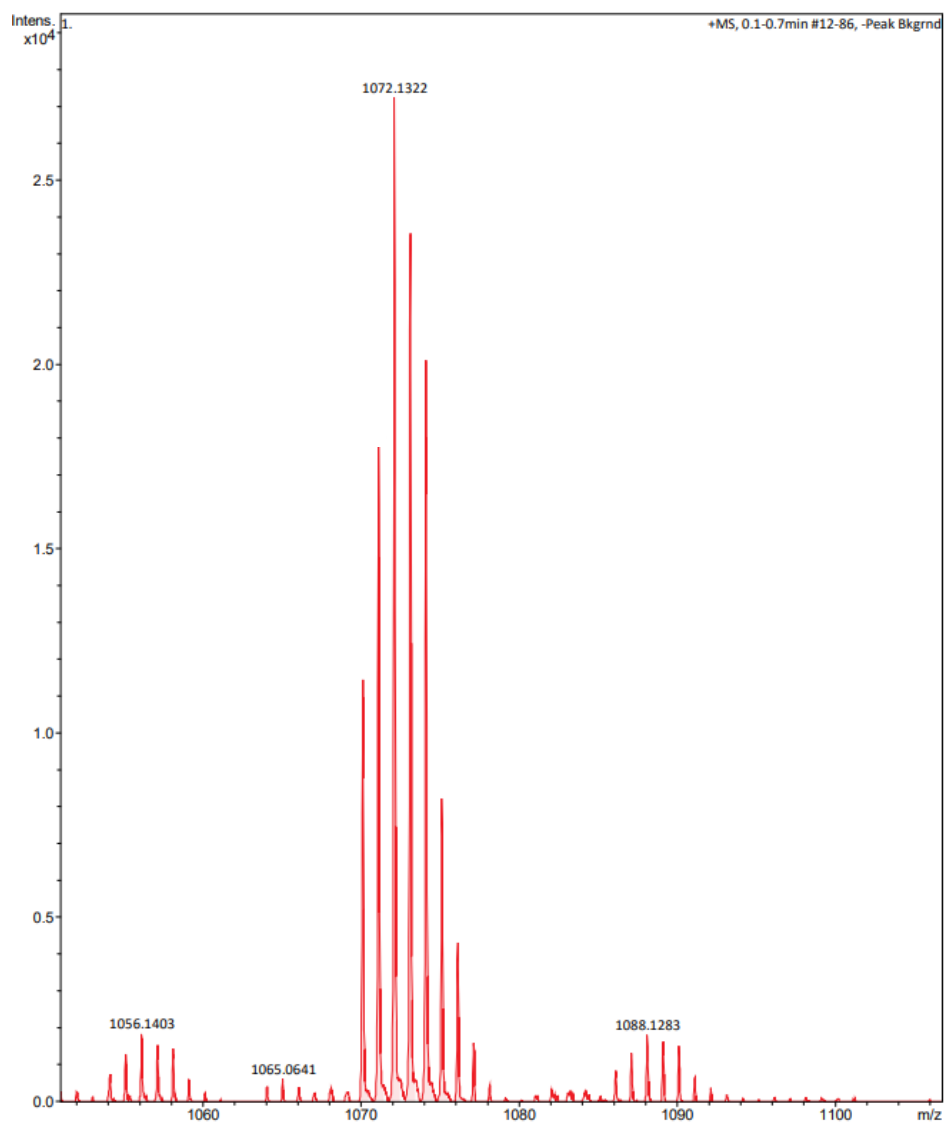
**Figura S44.** Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) de la mezcla **6\***.



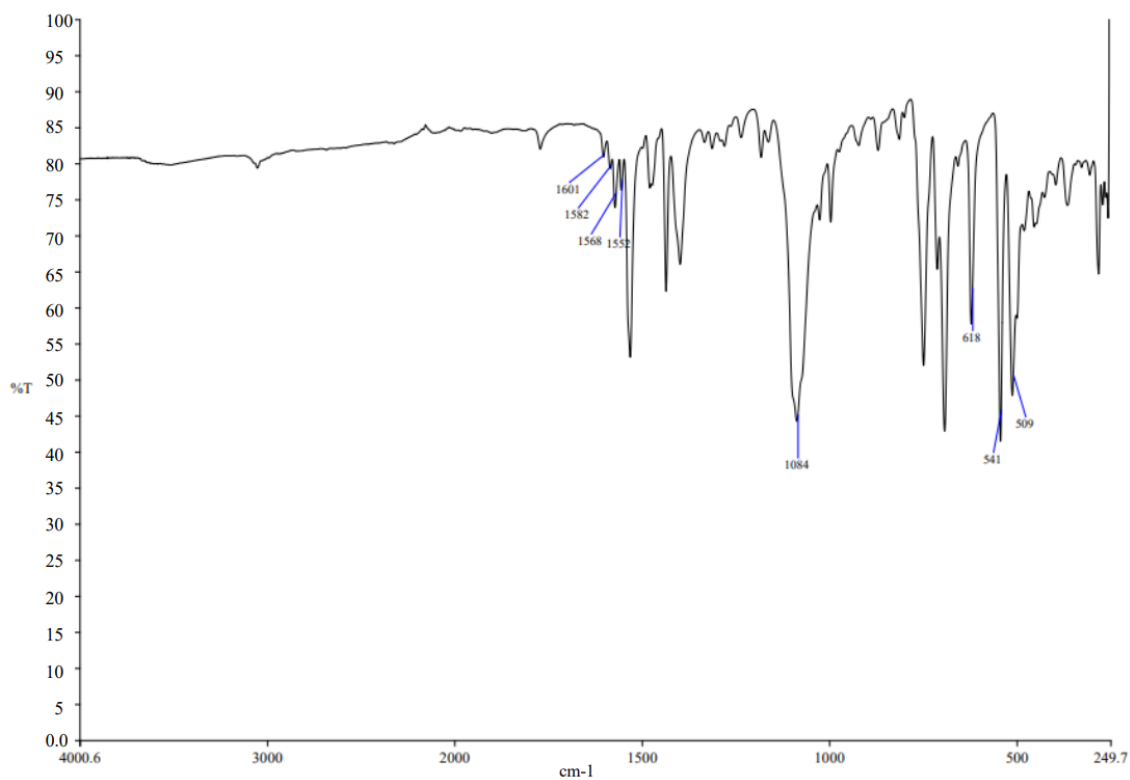
**Figura S45.** Espectro  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213K) de la mezcla **6\***.



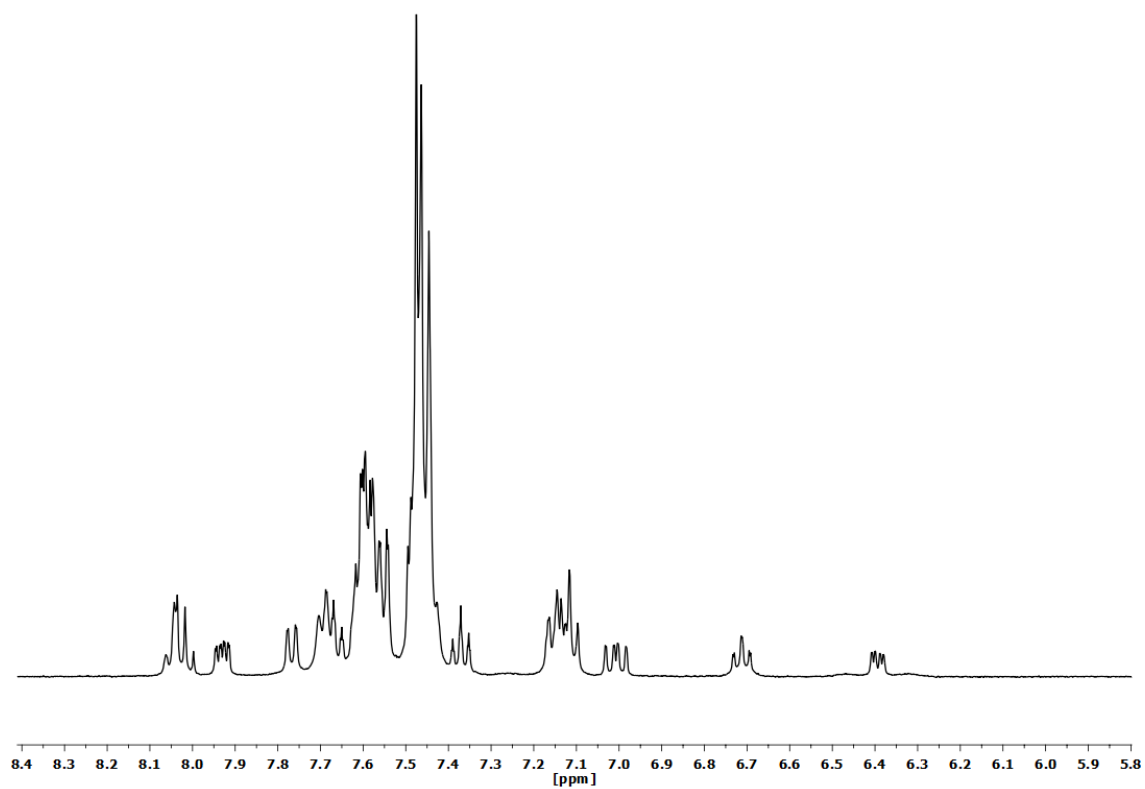
**Figura S46.** Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213K) de la mezcla **6\***.



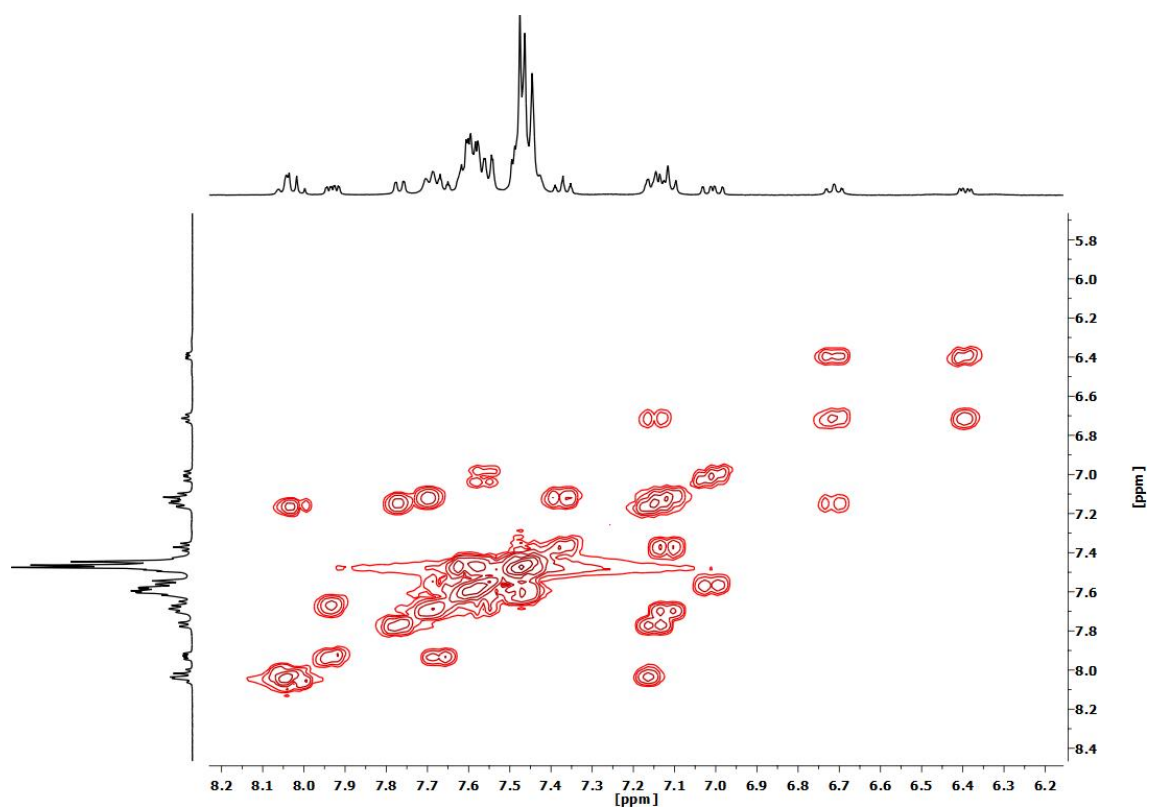
**Figura S47.** Pico molecular MS (ESI+) correspondiente al complejo  $[\{Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-O)\}\}Ag(PPh_3)](ClO_4)$  de la mezcla **6\***.



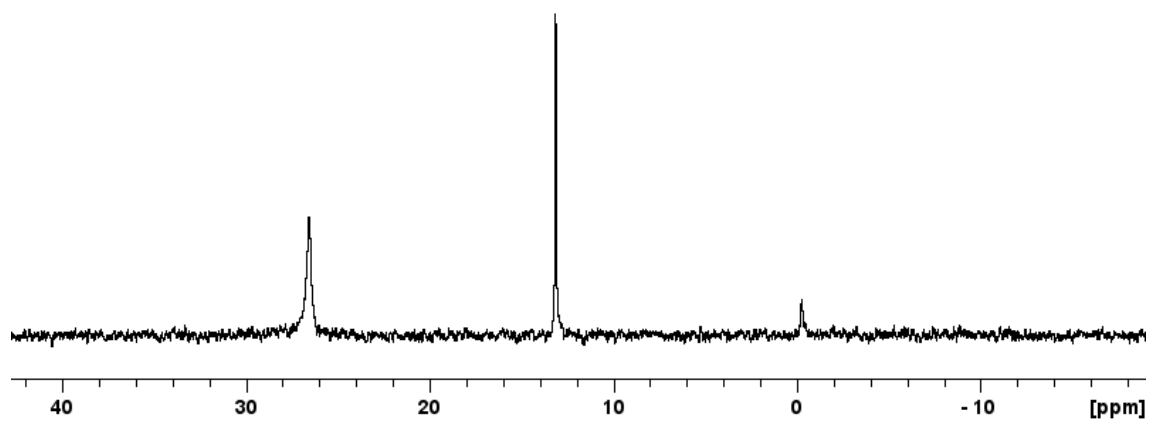
**Figura S48.** Espectro IR del complejo  $[\{Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-COO)\}\}Au(PPh_3)](ClO_4)$  (**7**).



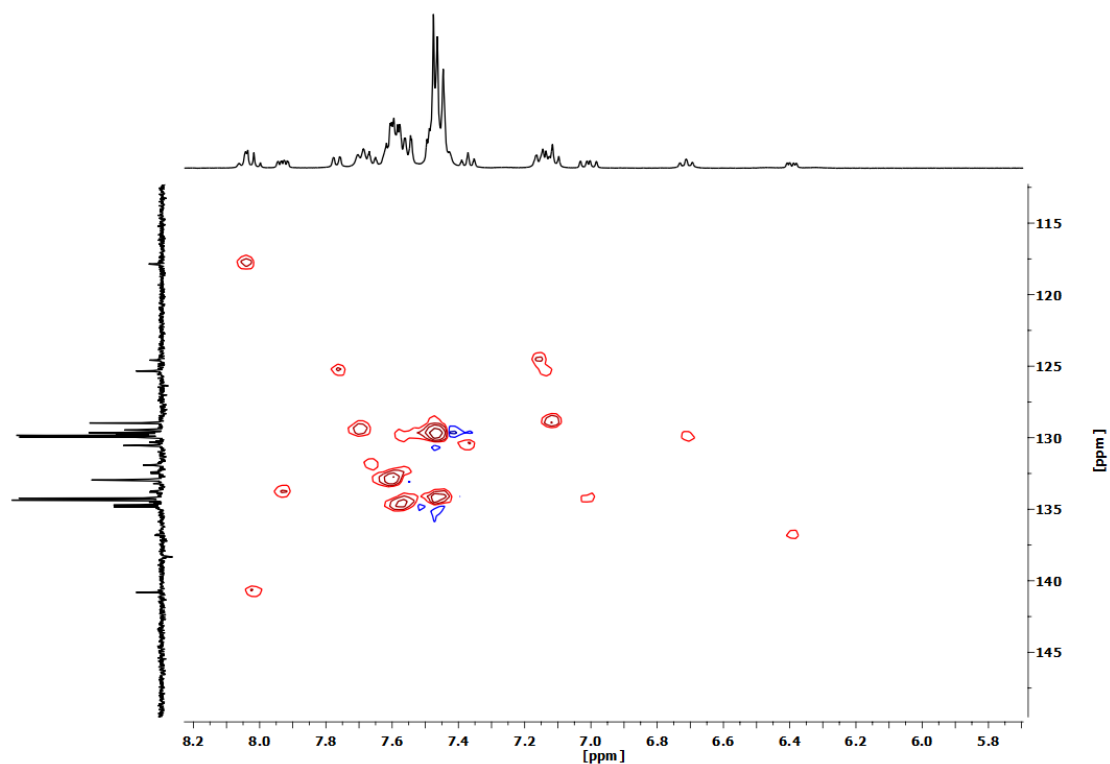
**Figura S49.** Espectro  $^1H$  RMN ( $CD_2Cl_2$ , RT) del complejo  $[\{Pt(CNC-H)\{PPh_2(C_6H_4-o-COO)\}\}Au(PPh_3)](ClO_4)$  (**7**).



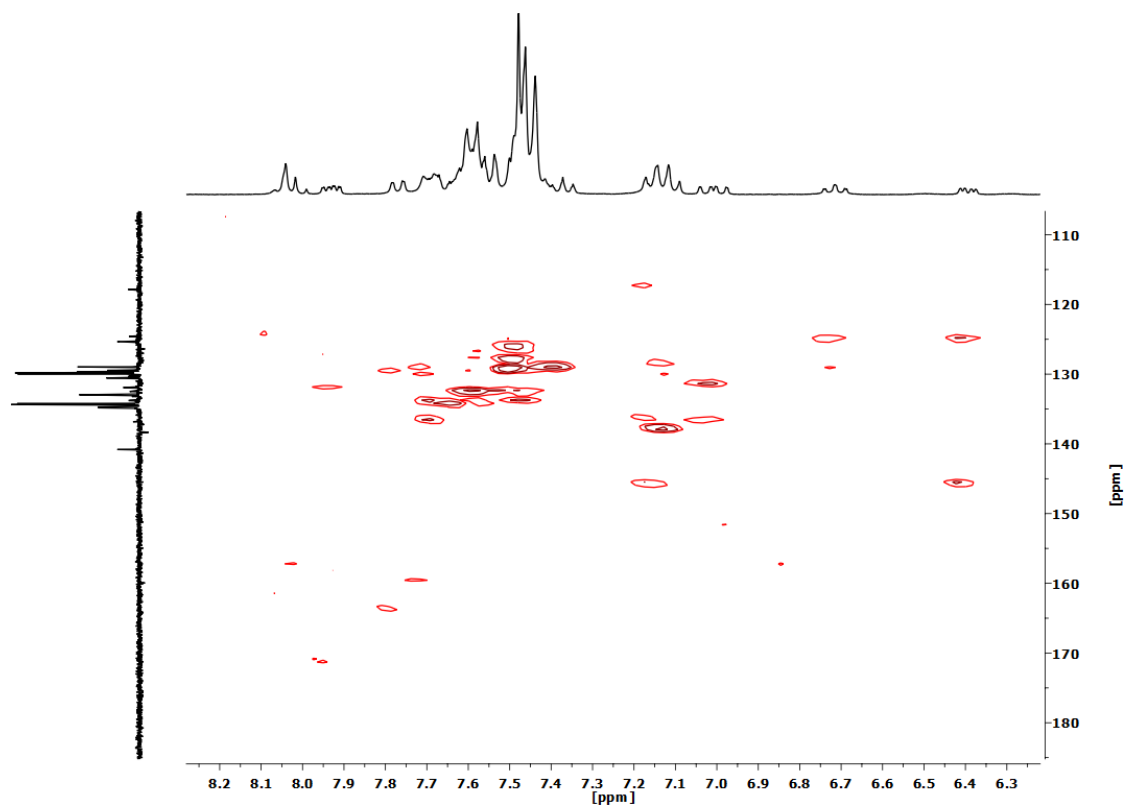
**Figura S50.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**7**).



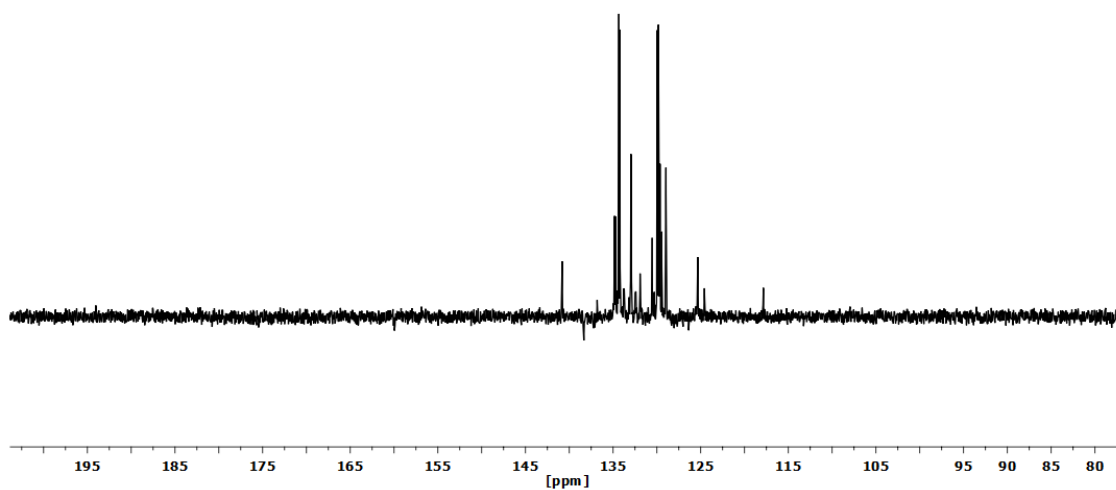
**Figura S51.** Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**7**).



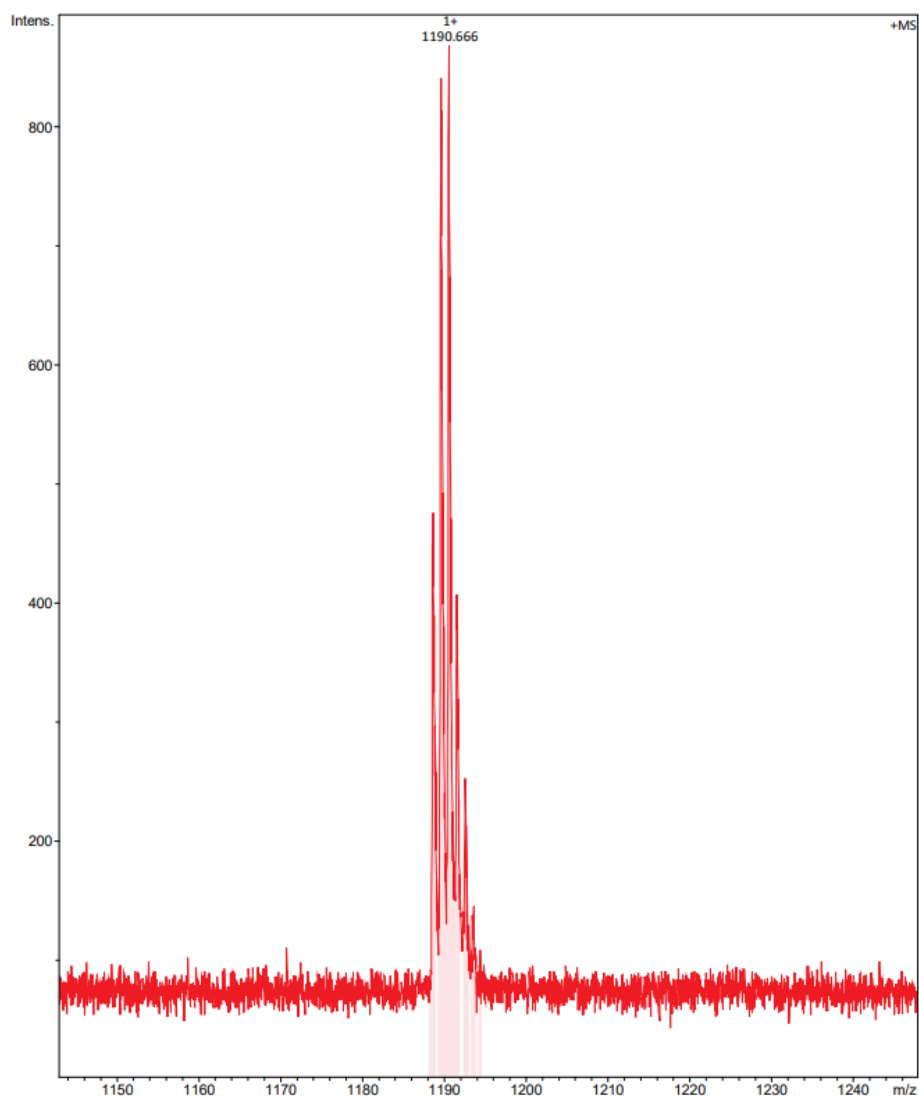
**Figura S52.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**7**).



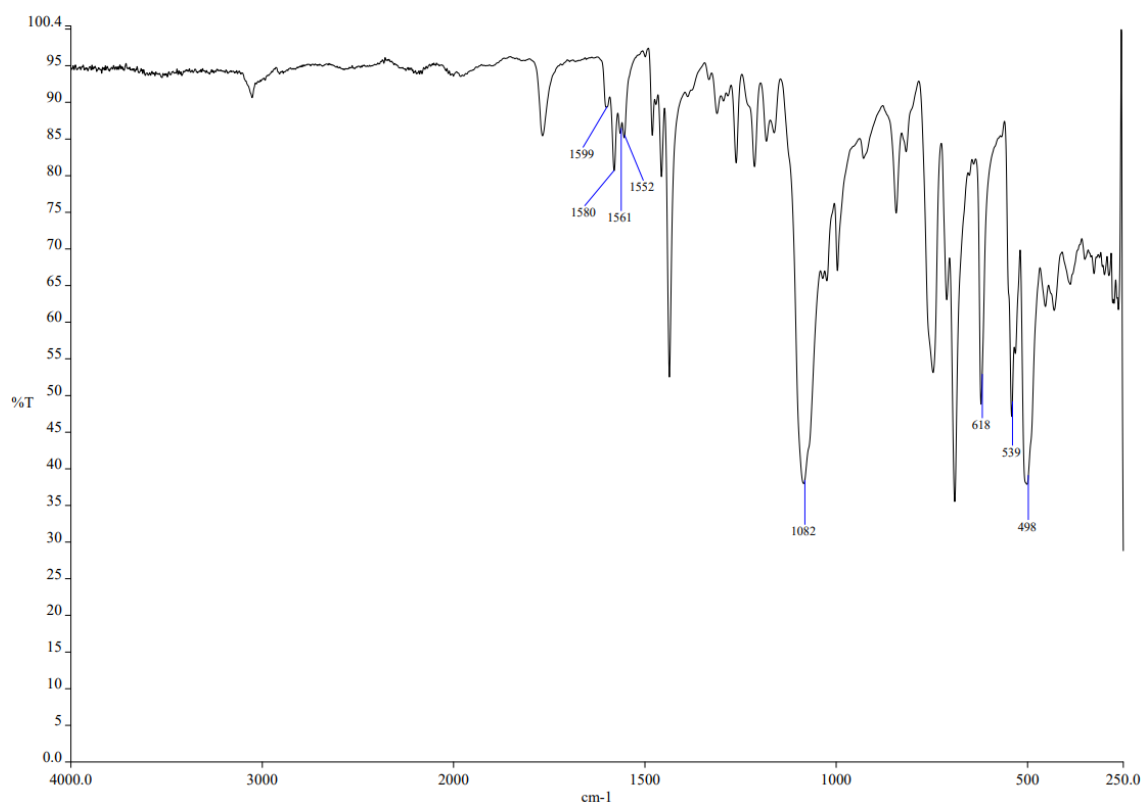
**Figura S53.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**7**).



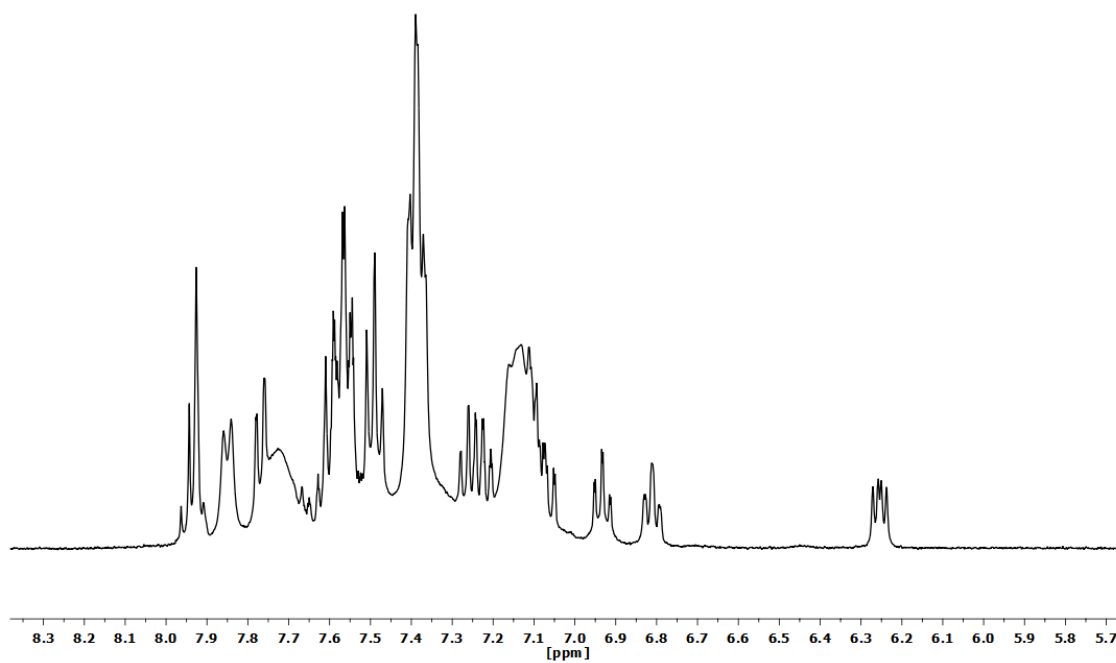
**Figura S54.** Espectro APT  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**7**).



**Figura S55.** Pico molecular MS (MALDI+ DCTB) correspondiente al complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-COO})\}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$  (**7**).

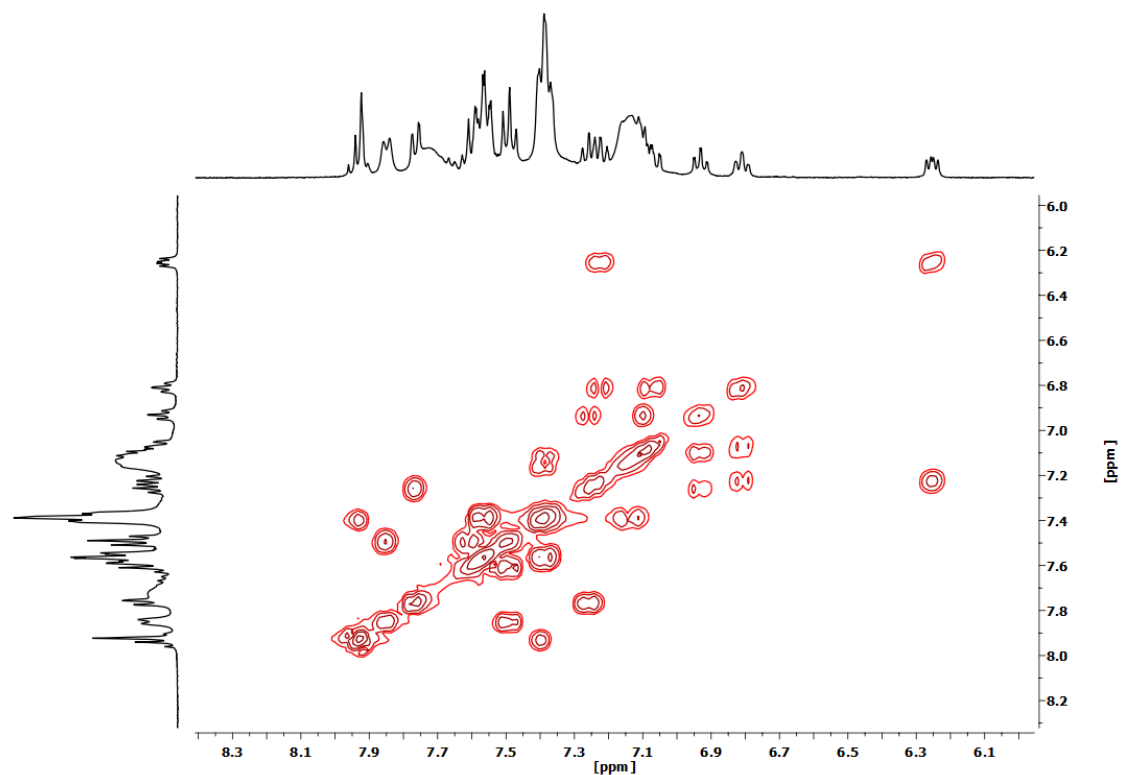


**Figura S56.** Espectro IR del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-}\text{O})\}\text{Au}(\text{PPh}_3)\}](\text{ClO}_4)$  (8).

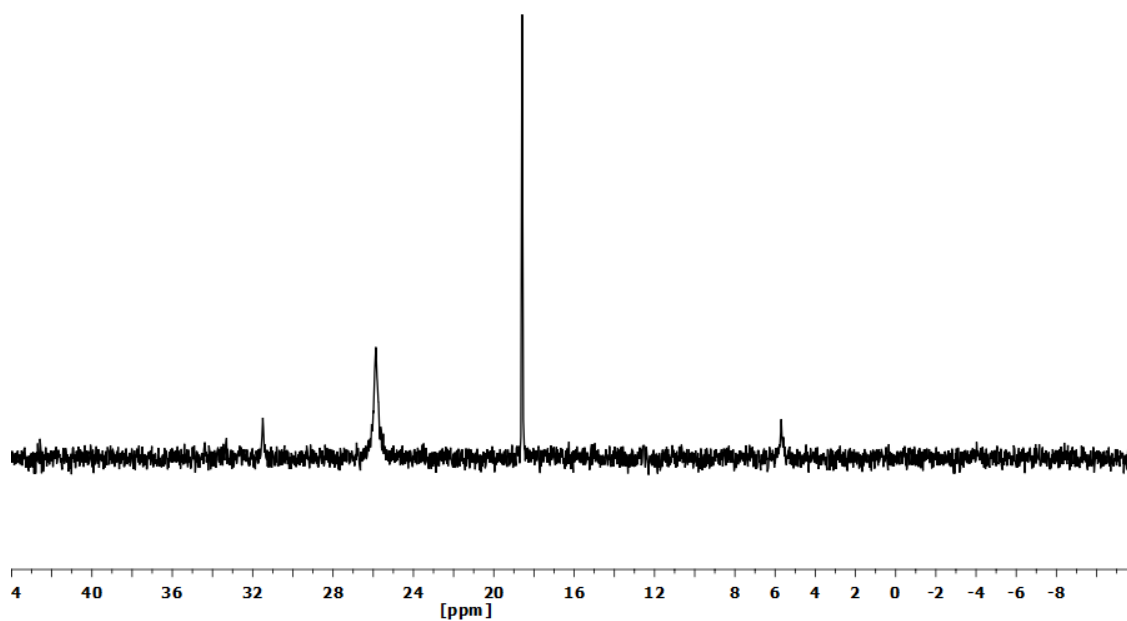


**Figura S57.** Espectro <sup>1</sup>H RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-}\text{O})\}\text{Au}(\text{PPh}_3)\}](\text{ClO}_4)$  (8).

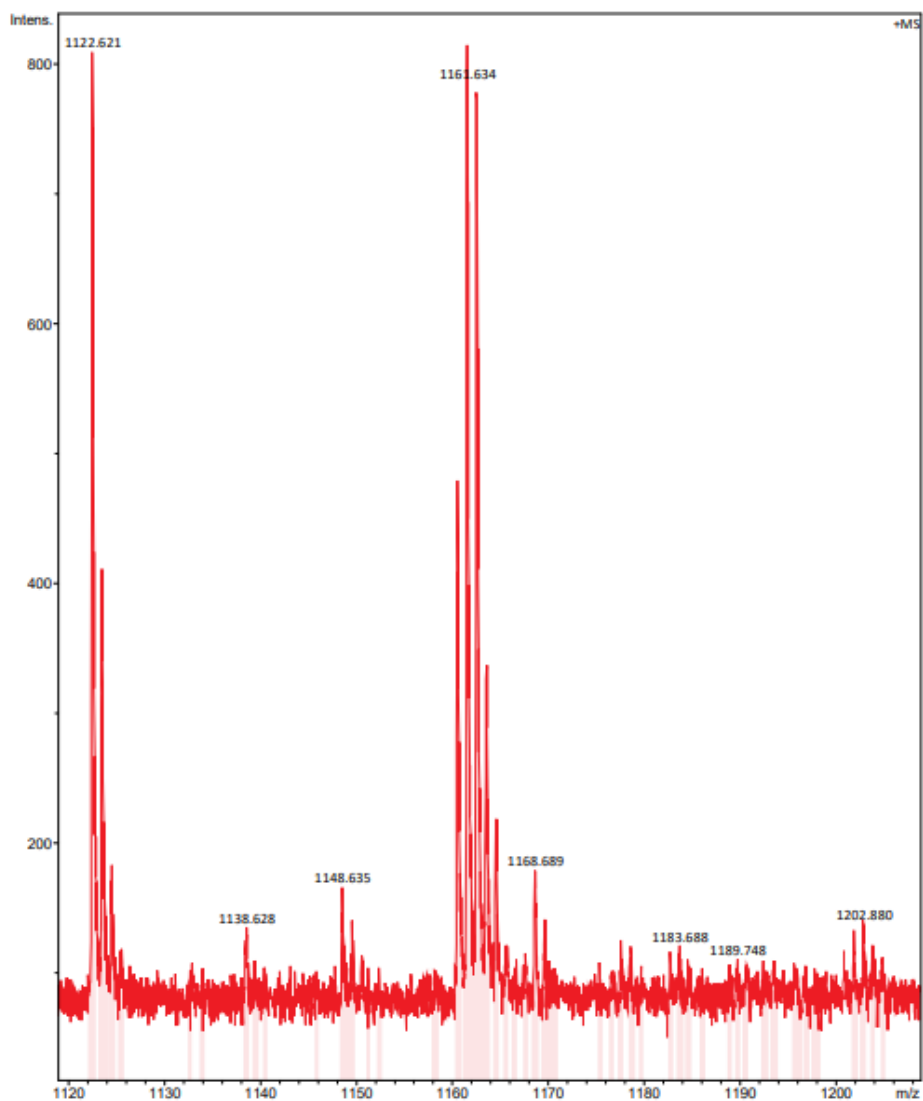




**Figura S58.** Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC}-\text{H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4-o-\text{O})\}\text{Au}(\text{PPh}_3)\}](\text{ClO}_4)$  (**8**).



**Figura S59.** Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC}-\text{H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4-o-\text{O})\}\text{Au}(\text{PPh}_3)\}](\text{ClO}_4)$  (**8**).



**Figura S60.** Pico molecular MS (MALDI+ DCTB) correspondiente al complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC-H})\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O})\}\text{Au}(\text{PPh}_3)\}](\text{ClO}_4)$  (**8**).

### 7.3. Datos cristalográficos

#### Determinación estructural por difracción de rayos X de los complejos $3 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $4 \cdot 0.25\text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.25\text{C}_6\text{H}_{14}$ y $5 \cdot 2\text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Los datos cristalográficos, así como algunos detalles del análisis por difracción de rayos X se recogen en la Tabla S4. Los monocristales objeto del estudio se obtuvieron por difusión lenta de disoluciones concentradas de los complejos (3 mL) en diclorometano ( $3 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) o acetona ( $4 \cdot 0.25\text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.25\text{C}_6\text{H}_{14}$  y  $5 \cdot 2\text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) en *n*-hexano. Los monocristales se montaron en el extremo de fibras de cuarzo en orientaciones aleatorias sujetas con un aceite fluorado. Las tomas de datos se efectuaron a 100K en un difractómetro CCD Oxford Diffraction Xcalibur usando radiación Mo- $K_\alpha$  monocromada con grafito ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Las celdillas unidad se determinaron a partir de 26072 ( $3 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 15534 ( $4 \cdot 0.25\text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.25\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) y 28676 ( $5 \cdot 2\text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) reflexiones recopiladas entre todos los datos. Las imágenes de difracción fueron integradas utilizando el programa CrysAlis RED.<sup>14</sup> En todos los casos se aplicaron correcciones de Lorentz y polarización.

Las estructuras se resolvieron por métodos directos y fueron refinadas por mínimos cuadrados de la matriz completa en  $F^2$  con SHELXL.<sup>15</sup> Se asignaron parámetros de desplazamiento anisótropos a todos los átomos no hidrogenoides. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron calculadas y fijadas y los átomos a los que están unidos.

En la estructura de  $3 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Una de las moléculas de diclorometano muestra un desorden en la posición de uno de sus átomos de cloro que se refina con ocupaciones parciales 0.9/0.1. En el caso de  $4 \cdot 0.25\text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.25\text{C}_6\text{H}_{14}$ , el pequeño tamaño del cristal y su calidad mediocre permiten obtener únicamente datos de intensidad relativamente débil. El empaquetamiento de las moléculas no parece ser muy eficiente, de modo que se forman grandes huecos en la estructura. En estos huecos se aloja disolvente bastante difuso. Después de intentar modelar este disolvente, en la parte asimétrica de la celdilla unidad solo se consiguió definir una molécula de acetona (con ocupación 0.5) y media de hexano (la otra media se genera por simetría). En ambos casos fue necesario restringir la geometría. En cualquier caso, algunos átomos muestran parámetros térmicos grandes y alargados, de modo que para varios de ellos se restringieron también los parámetros de desplazamiento anisótropo. El método de refinamiento fue en todos los casos el de matriz de datos completa frente a  $F^2$ . La Tabla S4 recopila los índices finales obtenidos para todas las estructuras.

**Tabla S1.** Distancias (Å) y ángulos (°) más relevantes encontrados en la estructura del complejo 3.

Pt(1)–C(7)	1.996(4)	Pt(1)–O(1)	2.120(3)
Pt(1)–N(1)	2.128(3)	Pt(1)–P(1)	2.2136(10)
Pt(2)–C(43)	1.994(4)	Pt(2)–N(2)	2.132(3)
Pt(2)–O(3)	2.133(3)	Pt(2)–P(2)	2.2142(10)
Ag–O(4)	2.203(3)	Ag–O(2)	2.205(3)
C(7)–Pt(1)–O(1)	165.09(14)	C(7)–Pt(1)–N(1)	81.20(15)
O(1)–Pt(1)–N(1)	95.37(12)	C(7)–Pt(1)–P(1)	99.54(12)
O(1)–Pt(1)–P(1)	84.75(7)	N(1)–Pt(1)–P(1)	176.58(9)
C(43)–Pt(2)–N(2)	81.16(14)	C(43)–Pt(2)–O(3)	164.78(14)
N(2)–Pt(2)–O(3)	96.69(11)	C(43)–Pt(2)–P(2)	101.03(12)
N(2)–Pt(2)–P(2)	174.84(9)	O(3)–Pt(2)–P(2)	82.42(8)
O(4)–Ag–O(2)	142.86(11)		

**Tabla S2.** Distancias (Å) y ángulos (°) más relevantes encontrados en la estructura del complejo 4.

Pt(1)–C(7)	1.991(8)	Pt(1)–O(1)	2.101(5)
Pt(1)–N(1)	2.101(6)	Pt(1)–P(1)	2.214(2)
Ag(1)–O(2)	2.237(5)	Ag(1)–P(2)	2.361(2)
Ag(1)–O(3)	2.502(7)	Pt(2)–C(61)	2.013(9)
Pt(2)–O(7)	2.103(6)	Pt(2)–N(2)	2.124(7)
Pt(2)–P(3)	2.207(2)	Ag(2)–O(8)	2.223(6)
Ag(2)–P(4)	2.352(3)		
C(7)–Pt(1)–O(1)	161.2(3)	C(7)–Pt(1)–N(1)	80.8(3)
O(1)–Pt(1)–N(1)	93.6(2)	C(7)–Pt(1)–P(1)	101.3(3)
O(1)–Pt(1)–P(1)	85.91(15)	N(1)–Pt(1)–P(1)	174.78(19)
O(2)–Ag(1)–P(2)	154.29(16)	O(2)–Ag(1)–O(3)	81.4(2)
P(2)–Ag(1)–O(3)	118.51(16)	C(61)–Pt(2)–O(7)	162.7(3)
C(61)–Pt(2)–N(2)	82.1(4)	O(7)–Pt(2)–N(2)	92.6(3)
C(61)–Pt(2)–P(3)	100.8(3)	O(7)–Pt(2)–P(3)	85.74(16)
N(2)–Pt(2)–P(3)	175.2(2)	O(8)–Ag(2)–P(4)	161.29(17)

**Tabla S3.** Distancias (Å) y ángulos (°) más relevantes encontrados en la estructura del complejo 5.

Pt(1)–C(7)	1.989(5)	Pt(1)–N(1)	2.131(4)
Pt(1)–O(1)	2.144(3)	Pt(1)–P(1)	2.2050(14)
Pt(2)–C(42)	1.987(6)	Pt(2)–N(2)	2.138(4)
Pt(2)–O(2)	2.152(3)	Pt(2)–P(2)	2.2108(13)
Ag–O(2)	2.258(3)	Ag–O(1)	2.337(3)
Ag–C(13)	2.424(5)	Ag–C(48)	2.531(5)
C(7)–Pt(1)–N(1)	80.41(19)	C(7)–Pt(1)–O(1)	173.53(16)
N(1)–Pt(1)–O(1)	98.56(14)	C(7)–Pt(1)–P(1)	97.57(16)
N(1)–Pt(1)–P(1)	177.30(12)	O(1)–Pt(1)–P(1)	83.24(10)
C(42)–Pt(2)–N(2)	80.50(19)	C(42)–Pt(2)–O(2)	174.17(17)

N(2)–Pt(2)–O(2)	97.77(14)	C(42)–Pt(2)–P(2)	99.78(15)
N(2)–Pt(2)–P(2)	179.67(12)	O(2)–Pt(2)–P(2)	81.94(9)
O(2)–Ag–O(1)	126.07(13)	O(2)–Ag–C(13)	122.66(15)
O(1)–Ag–C(13)	101.33(15)	O(2)–Ag–C(48)	95.19(15)
O(1)–Ag–C(48)	85.99(15)	C(13)–Ag–C(48)	120.89(19)

**Tabla S4.** Datos cristalográficos y detalles del análisis por difracción de rayos X para los complejos **3**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **4**·0.25Me<sub>2</sub>CO·0.25C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, **5**·2Me<sub>2</sub>CO·0.5H<sub>2</sub>O.

	<b>3</b> ·2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>4</b> ·0.25Me <sub>2</sub> CO·0.25C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	<b>5</b> ·2Me <sub>2</sub> CO·0.5H <sub>2</sub> O
Fórmula	C <sub>72</sub> H <sub>52</sub> AgClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> ·2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>41</sub> AgClNO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Pt ·0.25Me <sub>2</sub> CO·0.25C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>70</sub> H <sub>52</sub> AgClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> ·2Me <sub>2</sub> CO·0.5H <sub>2</sub> O
Masa molecular	1838.44	1236.29	1737.74
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	21.2977(4)	16.5544(4)	17.4738(2)
<i>b</i> (Å)	15.8124(2)	20.3648(5)	20.7850(2)
<i>c</i> (Å)	21.1289(3)	20.4528(6) Å	17.8716(3)
<i>α</i> (°)	90	117.218(3)	90
<i>β</i> (°)	110.670 (2)	90.401(2)	91.211(1)
<i>γ</i> (°)	90	107.266(2)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	6657.5(2)	5772.1(3)	6489.41(14)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.834	1.423	1.779
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4.792	2.908	4.752
<i>F</i> (000)	3584	2450	3412
Tamaño cristal (mm <sup>3</sup> )	0.26 × 0.22 × 0.07	0.32 × 0.19 × 0.05	0.39 × 0.21 × 0.14

Rango en $\theta$ (°)	2.4 - 28.4	2.4 – 28.5	1.6 – 27.9
Reflexiones medidas	92039	88931	27936
Reflexiones independientes	14894 [ $R_{\text{int}} = 0.0600$ ]	24559 [ $R_{\text{int}} = 0.0965$ ]	121352 [ $R_{\text{int}} = 0.0898$ ]
Compleitud $\theta = 25^\circ$ (%)	99.9	99.9	99.9
Transmisión máx/min.	1.0000/0.5318	1.0000/0.7946	1.0000/0.5434
Datos/rest./par.	14894 / 3 / 856	24559 / 134 / 1255	15404 / 0 / 766
Índices finales [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0344$ , $wR_2 = 0.0465$	$R_1 = 0.0645$ , $wR_2 = 0.1343$	$R_1 = 0.0400$ , $wR_2 = 0.0734$
Índices finales (datos completos) <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0563$ , $wR_2 = 0.0658$	$R_1 = 0.1331$ , $wR_2 = 0.1595$	$R_1 = 0.0685$ , $wR_2 = 0.0835$
$Gof^b$ en $F^2$	1.022	1.018	1.024

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^2)^2]^{1/2}$ .

<sup>b</sup> Goodness-of-fit =  $[\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$

