



## TRABAJO DE FIN DE GRADO

**Compuestos de enlace Pt-M:  
preparación, estudio  
estructural y de sus  
propiedades**

Luis Benito Pérez

Zaragoza, septiembre 2017

**TÍTULO: “COMPUESTOS DE ENLACE PT-M: PREPARACIÓN, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y DE SUS PROPIEDADES”**

**AUTOR: Luis Benito Pérez**

**DIRECTOR: Dr. Antonio Martín Tello**

**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: 2016-2017**

## AGRADECIMIENTOS

La elaboración de este trabajo habría sido imposible sin la ayuda de mucha gente:

- En primer lugar Al doctor Antonio Martín Tello por aceptar tutelarme y por toda la paciencia que ha tenido conmigo, además de estar siempre a mi dispuesto a ayudarme en cualquier momento y con un interés desmesurado. También a la doctora Úrsula Belío por enseñarme el funcionamiento básico del laboratorio y guiarme en los primeros momentos

- En segundo lugar, a mi amigo David por haber estado pendiente de mi y prestarme ayuda siempre que lo he necesitado y por hacer que no desesperase cuando los experimentos no salían bien, al igual que Alberto que tantas mañanas me ha ayudado a medir los espectros de RMN a baja temperatura. También a Daniel y al resto de compañeros del laboratorio que me hayan podido ayudar en cualquier momento, muchas gracias a todos.

-Por último también agradecer a los profesores del grupo su amabilidad y su disposición a ayudarme en cualquier momento.

A todos, de corazón, muchísimas gracias.

## RESUMEN

En este trabajo de fin de grado se han sintetizado una serie de complejos clúster que contienen enlace Pt-M a partir de complejos planocuadrados de Pt(II) con un ligando ciclometalado CNC y dppm como ligando auxiliar neutro. El enlace que se forma es de naturaleza ácido-base de Lewis, donde el Pt(II) al ser rico en densidad electrónica actuará como base de Lewis, por lo que necesitará de un metal deficiente en densidad electrónica actúe como ácido. Posteriormente se ha llevado a cabo el estudio estructural de dichos compuestos.

Los metales ácidos con los que se ha estudiado la reactividad de los complejos de Pt(II) han sido Ag(I) y Tl(I), con el objetivo de formar clústeres de diversa nuclearidad con enlace de tipo dador-aceptor. Para esta tarea, se escoge el ligando dppm dado que a priori va a ser capaz de formar compuestos en los que va a estabilizar la unión Pt-M por ser bidentado, incluso va a poder formar puentes entre distintos fragmentos con enlace Pt-M, lo que va a facilitar un aumento de la nuclearidad de estos complejos.

Las técnicas que se han empleado para caracterizar los complejos obtenidos han sido espectroscopía de infrarrojo, análisis elemental, espectroscopía de masas, resonancia magnética nuclear y también difracción de rayos X.

## ABSTRACT

For this end-of-degree project, a range of cluster complexes containing a Pt-M bond have been synthesized using square-planar Pt(II) complexes with CNC cyclometalated ligand and auxiliary neutral dppm ligand as starting substrates. The formed bond has a Lewis acid-base nature, where electron-rich Pt(II) acts as a base, and a deficient-electron metal acts as the acid. Finally, the structural study has been made.

The acid metals whose reactivity towards Pt(II) have been tested are Ag(I) and Tl(I) in order to prepare clusters with a diverse nuclearity with donor-acceptor bonds. For this task, the dppm ligand will stabilize the Pt-M bond formed in the compounds by acting as a bidentate ligand or acting as a bridge ligand between some fragments already containing a Pt-M bond, which will lead to an increase of nuclearity on these compounds.

The technics used for characterizing the obtained complexes have been infrared spectroscopy, elemental analysis, mass spectroscopy, magnetic nuclear resonance and X ray diffraction.

## ABREVIATURAS EMPLEADAS EN ESTA MEMORIA

CNC ..... 2,6-difenilpiridinato (bis-ciclometalado)

dmso ..... dimetilsulfóxido

dppm ..... Bis(difenilfosfina)metano

MeOH ..... metanol

### IR

mf ..... muy fuerte

f ..... fuerte

m ..... media

d ..... débil

### RMN

s ..... singlete

d ..... doblete

dd ..... doblete de dobletes

2dd ..... dos dobletes de dobletes

t ..... triplete

td ..... triplete de dobletes

m ..... multiplete

APT ..... Attached Proton Test

COSY ..... Correlation Spectroscopy

HSQC ..... Heteronuclear Single Quantum Coherence

HMQC ..... Heteronuclear Multiple Quantum Correlation

## **MASAS**

MALDI ..... *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*

ESI ..... *Electrospray ionization*

## **GLOSARIO**

**1** [Pt(CNC)(dppm)]

**2** [Pt(CNC)(dppm)Ag](ClO<sub>4</sub>)

**3** [{Pt(CNC)(dppm)Ag}<sub>2</sub>(μ-dppm)](ClO<sub>4</sub>)

**4** [{Pt(CNC)(dppm)}Tl](PF<sub>6</sub>)

# ÍNDICE

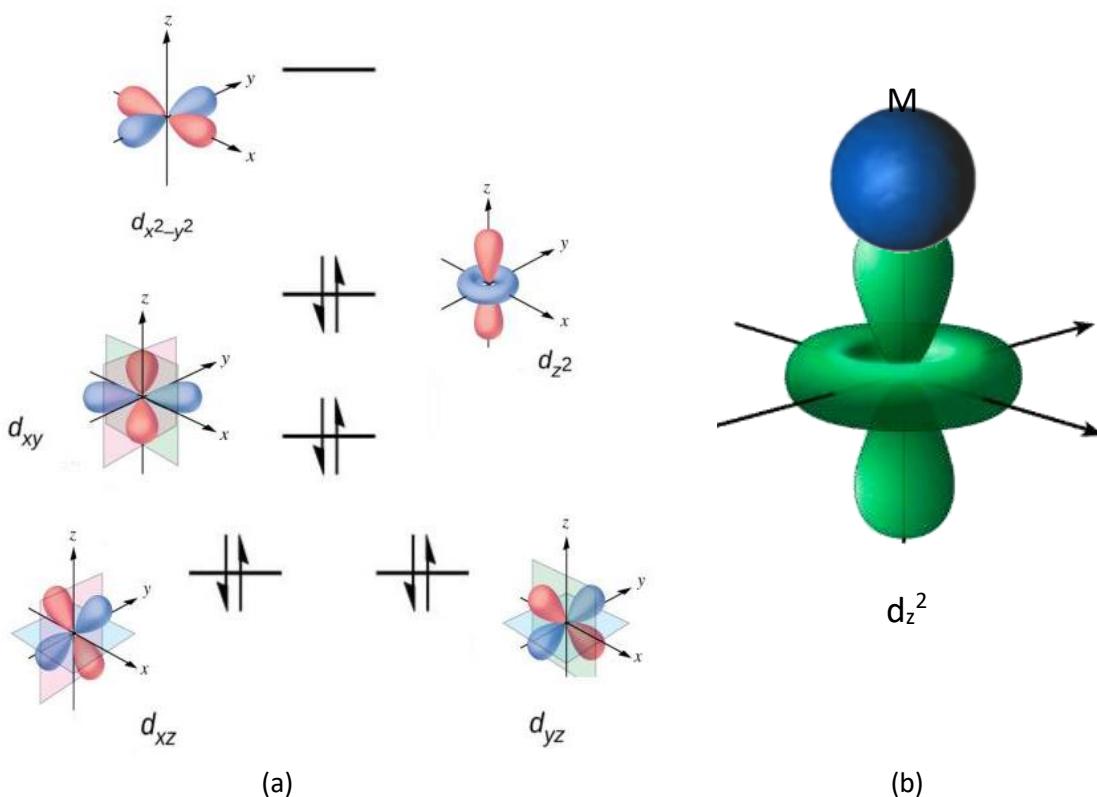
|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES .....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO .....</b>   | <b>3</b>  |
| <b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>3.1. Síntesis y caracterización de [Pt(CNC)(dppm)] (1).....</b>  | <b>4</b>  |
| 3.1.1. Estudio por difracción de rayos X del complejo [Pt(CNC)(dppm)] (1).....  | 6         |
| <b>3.2. Síntesis y caracterización de [Pt(CNC)(dppm)Ag](ClO<sub>4</sub>) (2) .....</b>                                | <b>7</b>  |
| <b>3.3. Síntesis y caracterización del complejo [{Pt(CNC)(dppm)Ag}<sub>2</sub>(μ-dppm)](ClO<sub>4</sub>) (3).....</b> | <b>11</b> |
| 3.3.1. Estudio por difracción de rayos X del complejo<br>{Pt(CNC)(dppm)Ag}2(μdppm)][(ClO <sub>4</sub> ) (3) .....     | 13        |
| <b>3.4. Síntesis y caracterización del complejo [{Pt(CNC)(dppm)}Tl](PF<sub>6</sub>) (4).....</b>                      | <b>15</b> |
| <b>4. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>   | <b>17</b> |
| <b>4.1. Instrumentación .....</b>   | <b>17</b> |
| 4.1.1. Análisis elemental de C, H, N y S .....  | 17        |
| 4.1.2. Espectros de infrarrojo.....   | 17        |
| 4.1.3. Espectros de resonancia magnética nuclear.....   | 17        |
| 4.1.4. Espectros de masas .....   | 17        |
| 4.1.5. Difracción de rayos X.....   | 17        |
| <b>4.2. Preparación de productos de partida .....</b>   | <b>17</b> |
| <b>4.3. Preparación de nuevos complejos .....</b>   | <b>18</b> |
| 4.3.1. Síntesis y caracterización del complejo [Pt(CNC)(dppm)] (1) .....  | 18        |
| 4.3.2. Síntesis y caracterización del complejo [Pt(CNC)(dppm)Ag](ClO <sub>4</sub> ) (2) .....                         | 18        |
| 4.3.3. Síntesis y caracterización del complejo [{Pt(CNC)(dppm)Ag} <sub>2</sub> (μ-dppm)](ClO <sub>4</sub> ) (3)<br>18 |           |
| 4.3.4. Síntesis y caracterización del complejo [{Pt(CNC)(dppm)}Tl](PF <sub>6</sub> ) (4).....                         | 19        |
| <b>5. CONCLUSIONES .....</b>  | <b>19</b> |
| <b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>   | <b>20</b> |
| <b>7. ANEXOS.....</b>   | <b>21</b> |

## 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

En la actualidad existe un gran interés dentro de la química inorgánica en el campo de los compuestos con enlaces metal-metal. El estudio se enfoca principalmente<sup>1,2</sup> en las interacciones entre metales de capa cerrada o pseudocerrada, que cuentan con configuración electrónica  $d^8$ ,  $d^{10}$ ,  $d^{10}s^2$ , ya que poseen variadas e interesantes aplicaciones como en materiales luminiscentes o en catálisis.

Es especialmente amplio el estudio de los complejos planocuadrados de platino (II) de configuración  $d^8$ , ya que forman clústeres heteropolinucleares con varios metales. Esta interacción metal-metal se ha estudiado principalmente con Ag(I) y también con Tl(I), aunque se investigan también otros metales como Cu(I), Au(I), Pb(II) o Cd(II). Estos clústeres presentan una nuclearidad variada, aunque en la bibliografía<sup>3,4</sup> destacan los compuestos dinucleares, trinucleares y tetranucleares.

El enlace  $Pt \rightarrow M$  se puede considerar de tipo dativo entre el platino y el otro metal. El centro metálico de platino actuaría como base de Lewis gracias a su orbital  $d_{z^2}$  lleno, y el otro metal se comportaría como el ácido de Lewis, por lo tanto, debe contar con orbitales vacíos disponibles para que el enlace tenga lugar. La plata (I) y el talio (I) disponen de dichos orbitales donde alojar la densidad electrónica del platino, formando así el enlace. La unión  $Pt \rightarrow M$  es más débil que un enlace iónico o covalente, pero su fortaleza es superior que otras interacciones de tipo Van der Waals.



**Figura 1.** (a) Diagrama de orbitales atómicos de complejos planocuadrados de Pt(II) y (b) Enlace  $Pt(d_{z^2})-M$ .

Si se observa el diagrama de orbitales moleculares de esta clase de complejos, se puede concluir que la formación del enlace  $\text{Pt} \rightarrow \text{M}$  se verá favorecida cuanto más alto en energía se encuentre el orbital  $d_z^2$  del átomo de platino, y por ello los precursores de platino que contienen ligandos de campo alto son muy adecuados. Por esta razón se emplean complejos ciclometalados planocuadrados de platino (II) con ligandos  $\pi$ -conjugados, ya que van a favorecer las interacciones metal- metal que se buscan. Dichos ligandos son de campo alto ya que tienen capacidad  $\sigma$ -dadora (por las características electrónicas del enlace  $\text{C} - \sigma$ ) y  $\pi$ -aceptora. En esta línea, la utilización de ligandos quelantes tales como  $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ,  $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$  o  $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}^{5,6,7}$  es frecuente. Además, los complejos que contienen estos ligandos han mostrado tener aplicaciones en el campo de la medicina, más concretamente en terapias contra el cáncer, así como en el desarrollo de fotosensores y fotocatalizadores.<sup>7,8</sup>

Además de los ligandos  $\pi$ -conjugados (como el CNC), se conocen también otros complejos heteropolinucleares con otros ligandos de alto campo como cianuro, alquinil y aril, que también favorecen la formación de clústeres con enlace  $\text{Pt} \rightarrow \text{M}$  de tipo dador- aceptor.<sup>9,10</sup>

Debido a la importancia de emplear ligandos de campo alto para que se formen complejos con un enlace  $\text{Pt} \rightarrow \text{M}$  estable, en este Trabajo de Fin de Grado se ha optado por emplear como sustrato de partida el complejo planocuadrado de Pt(II) que contiene el ligando bis-ciclometalado CNC (2,6-difenilpiridinato) y como ligando auxiliar neutro el bis(difenilfosfina)metano (dppm).

Estos ligandos que contienen dos átomos de fósforo son de una gran versatilidad ya que a priori pueden dar una gran cantidad de compuestos con sistemas de enlaces variados: pueden actuar como ligandos monodentados, quelato o puente. Además, la presencia de átomos de fósforo puede aportar información valiosa de los compuestos que los contienen a través de su estudio mediante espectroscopía de  $^{31}\text{P}$  RMN.

En la bibliografía aparecen ejemplos<sup>11</sup> en los cuales los complejos con enlace Pt-M que contienen ligandos aromáticos planos ciclometalados como el CNC dan lugar a estructuras supramoleculares, como cadenas o redes tridimensionales, debidas a interacciones  $\pi \cdots \pi$  que se dan entre los anillos aromáticos. Estas interacciones son importantes desde el punto de vista de la arquitectura supramolecular y pueden tener algunas consecuencias en propiedades tales como la luminiscencia.

## 2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

El objetivo científico de este Trabajo de Fin de Grado es la síntesis y posterior caracterización estructural de una serie de nuevos complejos clúster heteropolinucleares con enlace  $\text{Pt} \rightarrow \text{M}$ , para lo cual se han empleado como sustrato de partida complejos planocuadrados de Pt (II) con un ligando bis-ciclometalado CNC y dppm como ligando auxiliar neutro. Se pretende estudiar la reactividad de estos complejos frente a distintos metales ácidos como Ag(I) o Tl(I) en diferentes proporciones para conseguir distintos clústeres heteropolinucleares con enlaces dador-aceptor. Además, el ligando auxiliar dppm puede ser capaz de formar puentes entre centros metálicos, lo que podría estabilizar los clústeres formados.

El otro propósito fundamental de este Trabajo de Fin de Grado es afianzar y aplicar los conocimientos teóricos y prácticos que se han ido adquiriendo a lo largo de todo el grado en Química además de aprender a trabajar de manera autónoma en un laboratorio empleando los distintos servicios de los que dispone. Destaca el uso de las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear y de espectroscopía infrarroja, además de análisis elemental, espectroscopía de masas o difracción de rayos X.

También se puede destacar el uso de herramientas de búsqueda bibliográfica y su posterior tratamiento con objeto de contextualizar y poner en valor el trabajo que se lleva a cabo.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

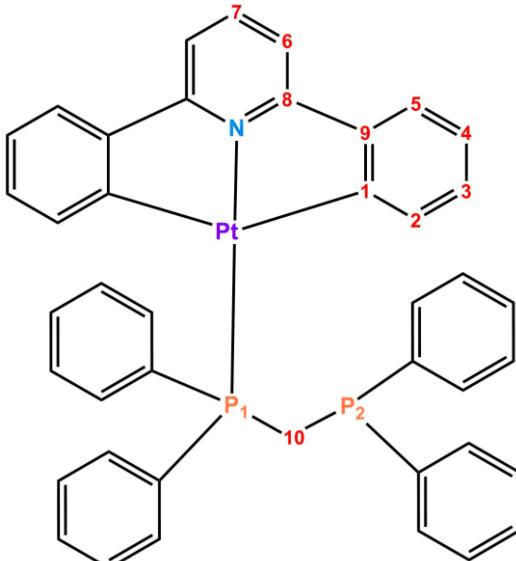
#### 3.1. Síntesis y caracterización de [Pt(CNC)(dppm)] (1)

Se ha preparado un nuevo complejo bis-ciclometalado de Pt(II) partiendo del complejo [Pt(CNC)(dmso)], el cual se encuentra descrito en la bibliografía.<sup>12</sup> Para ello se prepara una disolución de [Pt(CNC)(dmso)] en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a la cual se añade el ligando dppm bajo atmósfera inerte a temperatura ambiente. La reacción da como producto el compuesto mononuclear deseado [Pt(CNC)(dppm)].

Se ha caracterizado el compuesto por análisis elemental, espectroscopía de IR y espectroscopía de <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y <sup>31</sup>P-RMN, así como por espectrometría de masas y difracción de rayos X.

En el espectro de IR (ver figura 1 de los anexos) se observa la desaparición de una banda a 1115 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a la vibración de tensión  $\nu_{so}$  del ligando dimetilsulfóxido y la aparición de varias bandas a 518 y 472 cm<sup>-1</sup> asignables al ligando dppm, lo cual corrobora que la sustitución del ligando dmso por dppm ha tenido lugar. También se puede observar en este espectro las señales correspondientes al ligando CNC entre los 1550 y 1600 cm<sup>-1</sup>.

El espectro de <sup>1</sup>H-RMN del nuevo complejo se ha llevado a cabo en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y muestra las señales correspondientes a los protones del ligando CNC, así como las correspondientes a los protones alifáticos y fenílicos del ligando dppm. La asignación de las señales corresponde a la numeración que se incluye en el esquema 1:

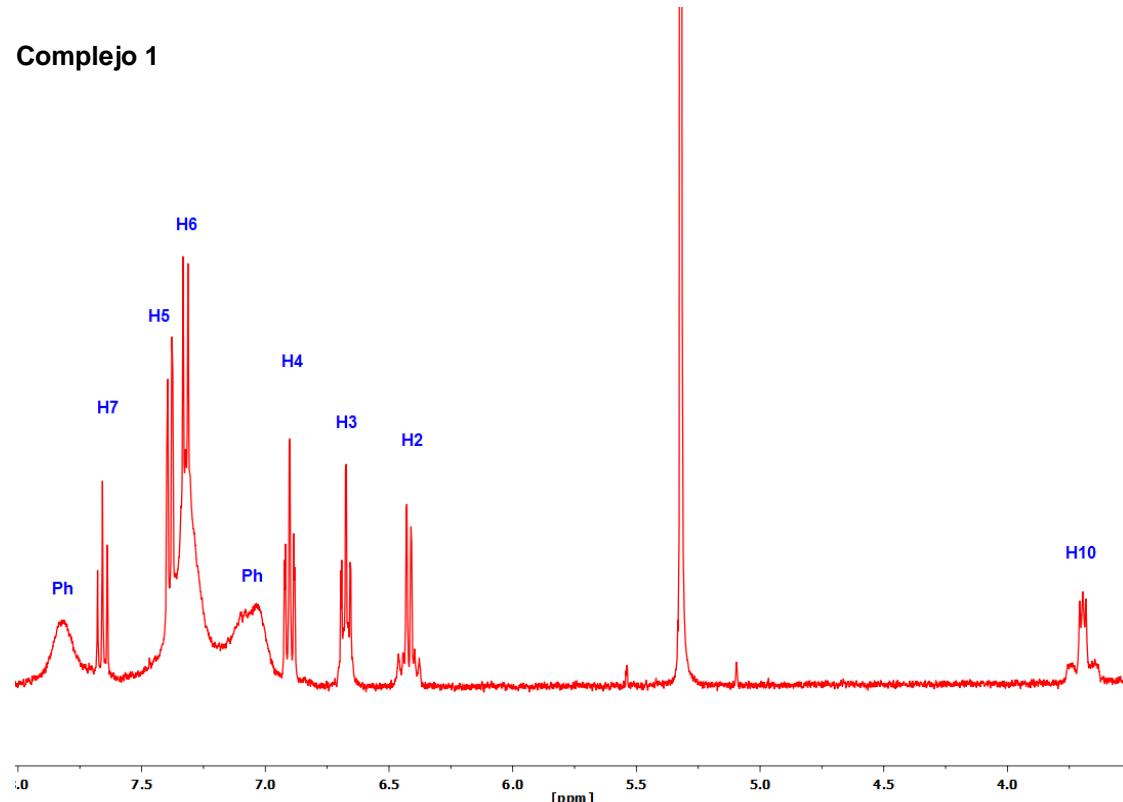


Esquema 1

Al observar el espectro, se aprecian en la zona de protones aromáticos 6 señales correspondientes al ligando CNC solapadas con las señales de los protones de los fenilos de la dppm, así como una señal en la zona de los protones alifáticos (ver figura 1.1). Esta última es la que corresponde a los dos protones metilénicos de la dppm.

Aunque se encuentren solapadas con las señales de las fosfinas, podemos distinguir las 6 señales correspondientes al ligando bis-ciclometalado CNC, que integran por 11 protones; a excepción de H7, el resto de señales integran por 2 al hacerse equivalentes las dos mitades del ligando en el tiempo de la técnica. Para llevar a cabo la asignación de los protones entre las distintas señales, se ha hecho uso de experimentos bidimensionales de correlación como COSY (correlación  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ),  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC y monodimensional APT (ver figuras 3, 4, 5 y 6 de los anexos).

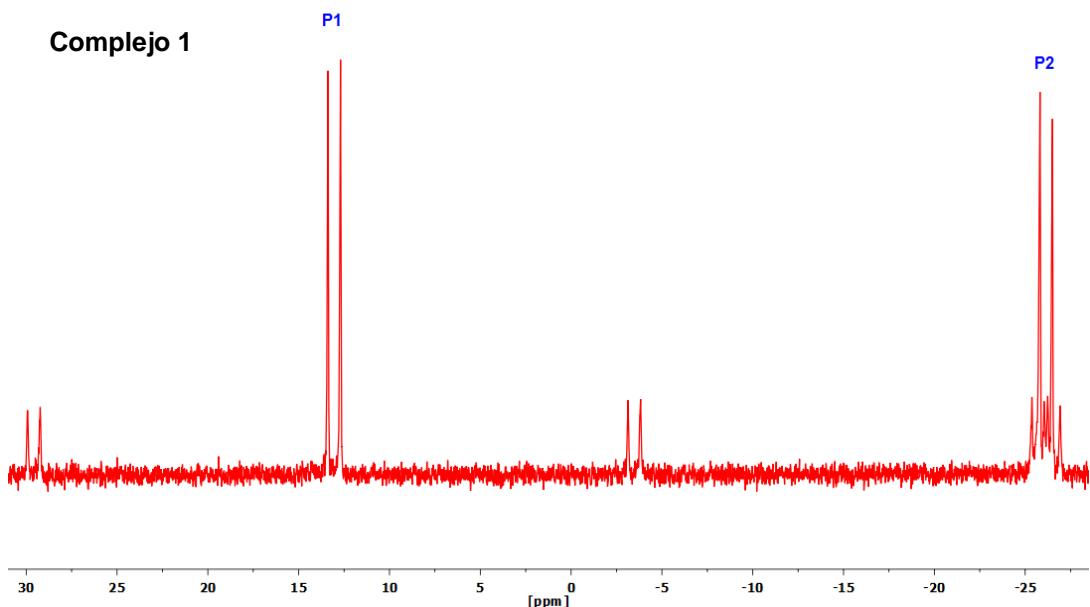
### Complejo 1



**Figura 1.2.**  $^1\text{H}$  RMN del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})](\mathbf{1})$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente.

También se observa H10 a un desplazamiento de 3.70 ppm como un triplete debido al acoplamiento con los dos fósforos del ligando dppm ( $^2J_{\text{H}_2-\text{P}} = 5.05\text{Hz}$ ) e incluso podemos observar los satélites derivados de su acoplamiento con el platino ( $^3J_{\text{H}_2-\text{Pt}} = 38.59\text{Hz}$ ).

Además, el espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN (ver figura 1.2) confirma la unión al centro metálico de platino de uno de los fósforos del ligando dppm, ya que se obtienen dos señales diferenciadas, un doblete a 13.00 ppm debido a acoplamiento de P1 con P2 ( $^2J_{\text{P}_1-\text{P}_2} = 83.44\text{Hz}$ ) con satélites de platino con una ( $^1J_{\text{P}-\text{Pt}} = 4016.40\text{Hz}$ ), correspondiente a P1 y otro doblete ( $^2J_{\text{P}_2-\text{P}_1} = 83.44\text{Hz}$ ) a -26.15 ppm también con satélites de platino, pero con una constante de acoplamiento menor ( $^3J_{\text{P}_2-\text{Pt}} = 104.58\text{Hz}$ ), debido al mayor número de enlaces entre P2 y el platino correspondiente a P2.

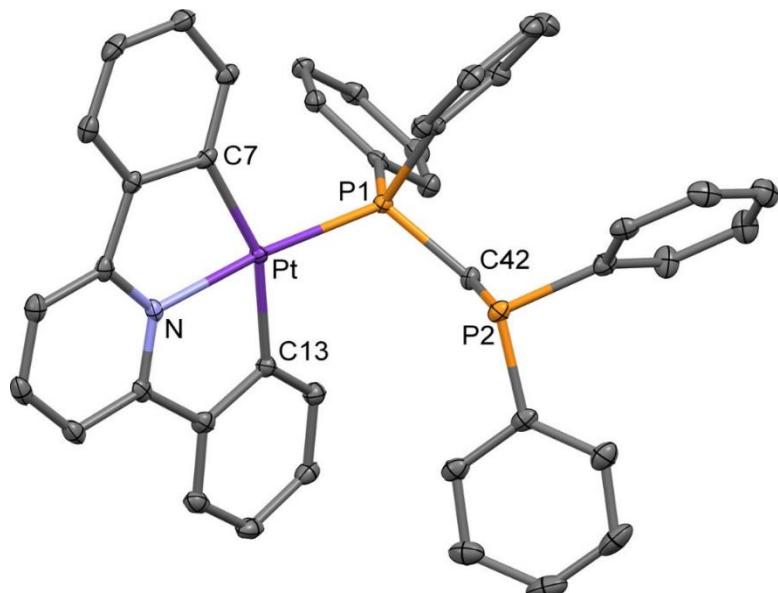


**Figura 1.2.**  $^{31}\text{P}$  RMN del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})](\mathbf{1})$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 228K.

El análisis del espectro de masas muestra para este compuesto un pico molecular a  $m/z = 809$  que corresponde a la fórmula  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})] + \text{H}^+$ . (ver figura 7 de los anexos). El análisis elemental muestra resultados concordantes para el compuesto analizado y el esperado.

### 3.1.1. Estudio por difracción de rayos X del complejo $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})](\mathbf{1})$

Se obtuvieron cristales aptos para su estudio por la técnica de difracción de rayos X. En la figura 1.3 se muestra la estructura de este complejo. Los datos de distancias y ángulos de enlace se encuentran en la tabla 1 del Anexo. La estructura confirma que el complejo tiene una disposición planocuadrada, en la que el ligando CNC es plano y coplanar al entorno planocuadrado del centro de platino.



**Figura 1.3.** Vista de la estructura del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})](\mathbf{1})$ .

Las distancias Pt-C, Pt-N y Pt-P son las habituales para este tipo de complejos. No se ha encontrado tampoco una estructura supramolecular basada en interacciones  $\pi\cdots\pi$  entre los anillos aromáticos del ligando CNC.

### 3.2. Síntesis y caracterización de $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})\text{Ag}](\text{ClO}_4)$ (2)

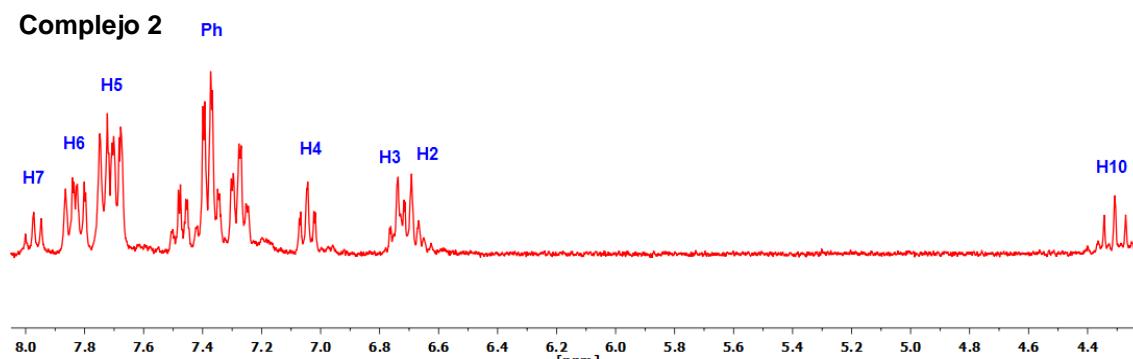
El complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})]$  preparado en el apartado anterior se hizo reaccionar con  $\text{AgClO}_4$  para preparar complejos heteropolimetálicos que contuvieran enlaces  $\text{Pt} \rightarrow \text{Ag}$  de tipo dador-aceptor. Un factor crucial para determinar los complejos que se formen y su estructura es la relación molar que se emplee entre el complejo con el centro de platino y la sal de plata. Con este complejo se utilizaron relaciones molares del complejo respecto a la sal de 1:1 y 2:1.

La reacción en proporciones 1:1 se lleva a cabo añadiendo  $\text{AgClO}_4$  sobre una disolución de  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})]$  en acetona a  $-10^\circ\text{C}$ , con agitación y protegida de la luz. Inmediatamente se lleva a sequedad. El compuesto obtenido presenta un tono amarillo más claro que el compuesto de partida, por lo que se puede suponer que será un complejo distinto.

Se ha caracterizado el compuesto por análisis elemental, espectroscopía de IR y espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{31}\text{P}$ -RMN, así como por espectrometría de masas.

En el espectro de IR (ver figura 8) se observa la aparición de dos bandas correspondientes al anión  $\text{ClO}_4^-$  a  $1082$  y  $621\text{ cm}^{-1}$ . Esto permite confirmar que el nuevo complejo es catiónico debido a la incorporación de la plata, y que el anión  $\text{ClO}_4^-$  es el contraión del complejo. Las demás bandas no han variado significativamente su posición respecto al complejo anterior, se observan las correspondientes al ligando CNC ( $1598$ ,  $1563$  y  $1547\text{ cm}^{-1}$ ) y las del ligando dppm ( $523$ ,  $507$  y  $470\text{ cm}^{-1}$ ).

En cuanto al espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo en acetona-D6 (ver figura 2.1) se observa que es muy similar al del compuesto de partida:

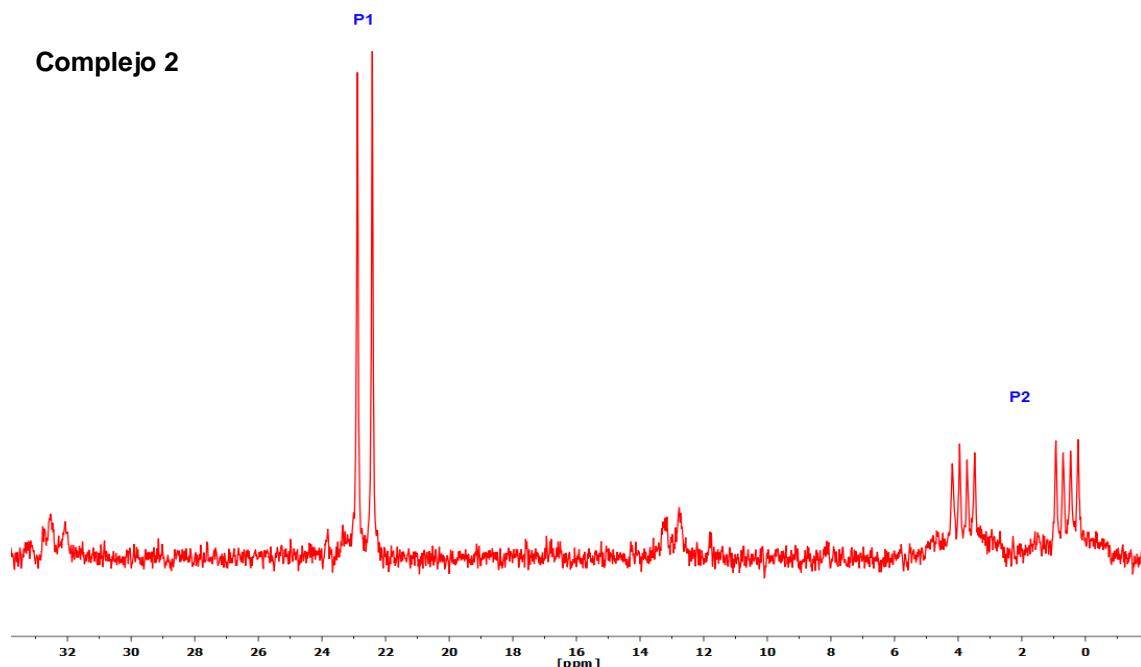


**Figura 2.1.**  $^1\text{H}$  RMN del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})\text{Ag}](\text{ClO}_4)$  (2) en acetona a  $173\text{ K}$ .

La asignación de las señales de este espectro se ha llevado a cabo en base a experimentos COSY (ver figura 9 de los anexos). Podemos observar en la zona de aromáticos cinco señales correspondientes a los protones del ligando bis-ciclometalado CNC y a los del ligando dppm. Tan solo han intercambiado su posición H5 y H6. También es reseñable que la señal correspondiente a los protones alifáticos del ligando dppm se encuentra a un desplazamiento mayor (pasa de  $3.69\text{ ppm}$  a  $4.47\text{ ppm}$ ), que puede deberse al desapantallamiento producido

por el fósforo libre del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})]$  **1** que ahora se encontrará coordinado al átomo de plata.

En el espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN (ver figura 2.2) sí que se observa un cambio significativo, ya que la señal correspondiente al P2 en el complejo de partida aparece ahora desdoblada en un patrón atribuible a su coordinación con el átomo de plata. En el siguiente esquema aparece comparada con el espectro del complejo **1** para comparar los cambios que se han producido:



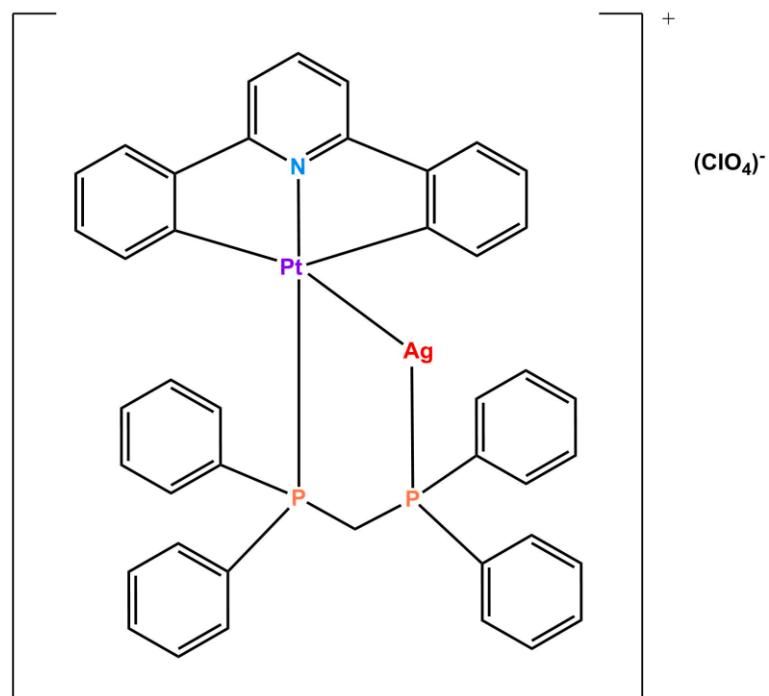
**Figura 2.2.**  $^{31}\text{P}$  RMN del complejo **2** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  en acetona a 193K.

En primer lugar, se observa que la señal de P1 mantiene su patrón de desdoblamiento debido a acoplamientos entre P1 y P2 ( $^{2}\text{J}_{\text{P}1-\text{P}2} = 95.12\text{Hz}$ ) y entre P1 y Pt ( $^{1}\text{J}_{\text{P}1-\text{Pt}} = 3915.36\text{Hz}$ ). En segundo lugar, se observa que la señal correspondiente a P2 aparece ahora desdoblada según el acoplamiento con cada uno de los dos isótopos de plata, que da lugar a dos dobletes ( $^{1}\text{J}_{\text{P}2-\text{Ag}} = 707.29$ ,  $^{1}\text{J}_{\text{P}2-\text{Ag}'} = 611.48$ ) y el acoplamiento a mayor distancia con el otro fósforo ( $^{2}\text{J}_{\text{P}2-\text{P}1} = 95.12\text{Hz}$ ) desdobra cada señal dando lugar a dos dobletes de dobletes. Para la resolución de esta señal se ha necesitado llevar a cabo el análisis a una temperatura de 193K, ya que por encima de esta se observaba una señal ancha que no se llegaba a resolver.

Los resultados del análisis elemental muestran una concordancia entre los valores esperados teóricamente y los obtenidos experimentalmente.

Lo mismo ocurre al llevar a cabo el análisis de masas (ver figura 11 de los anexos), obteniendo un pico molecular a una relación  $m/z = 916$  correspondiente a una fórmula  $\{\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})\} \text{Ag}^+$ .

A pesar de llevar a cabo numerosos intentos, no se consiguieron obtener cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X. Sin embargo, la información espectroscópica obtenida y los antecedentes bibliográficos permiten proponer una estructura como la que se presenta en el esquema 2:



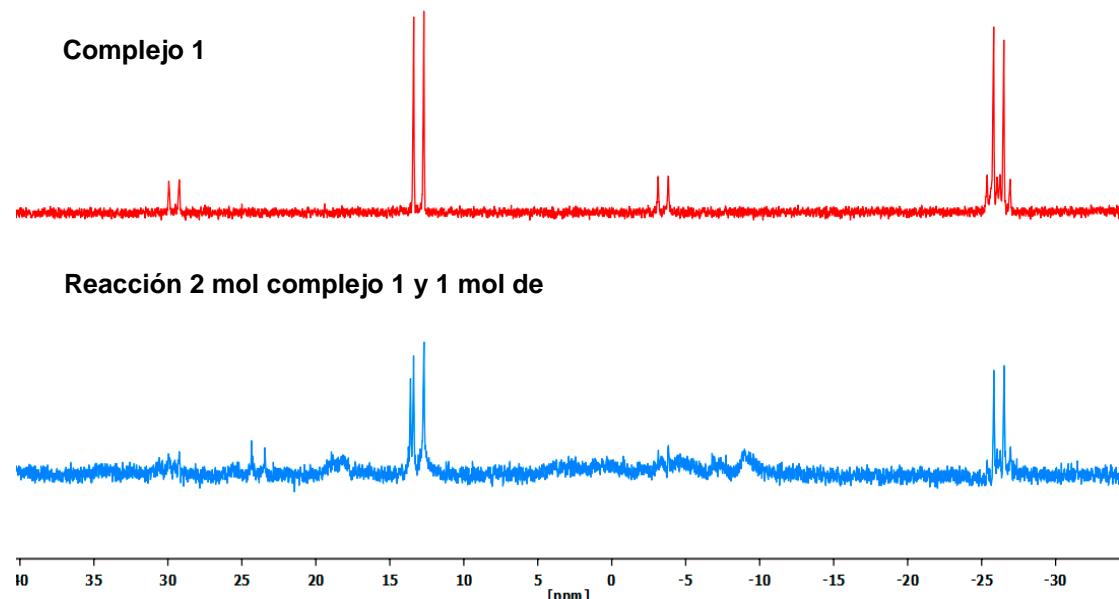
Esquema 2

Es reseñable la poca estabilidad que tiene este compuesto en disolución ya que, al transcurrir aproximadamente una hora, el complejo presentaba en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN picos correspondientes a productos de descomposición mezclados con señales del compuesto (ver figura 11 de los anexos). Tras esta medida se volvió a medir este compuesto inmediatamente tras preparar la disolución de medida y el espectro obtenido se correspondía con el complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})\text{Ag}](\text{ClO}_4)$  (2) deseado.

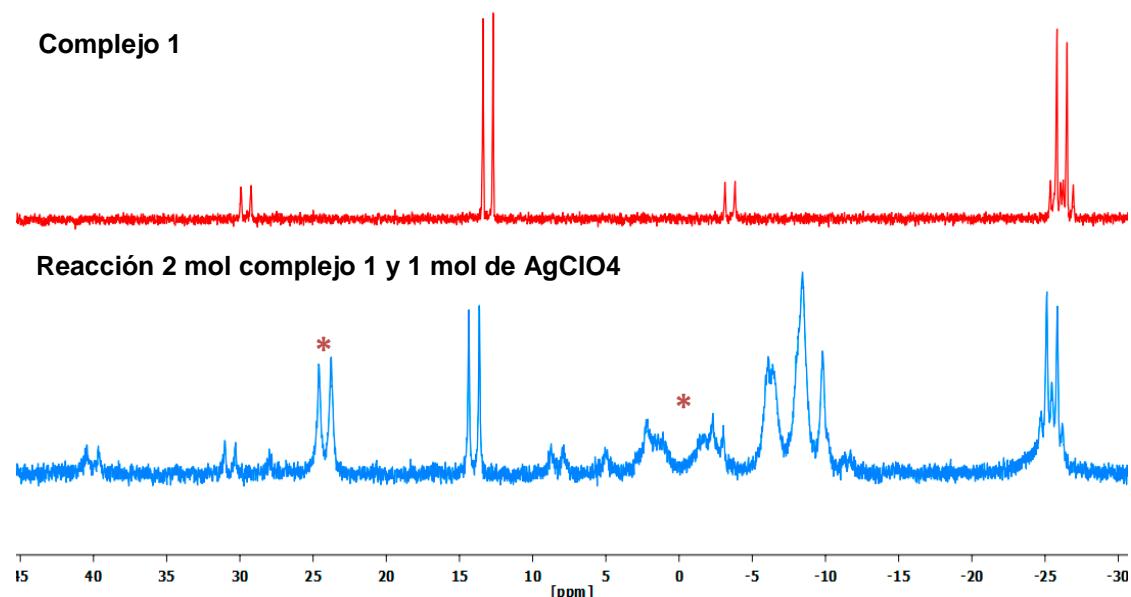
Por otro lado, también se han ensayado las reacciones del sustrato de partida de platino  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})]$  (1) con  $\text{AgClO}_4$  en relación molar 2:1, con objeto de obtener complejos trinucleares Pt-Ag-Pt de tipo sándwich. Estos complejos trinucleares han sido preparados con éxito utilizando otros sustratos de partida similares  $[\text{Pt}(\text{CNC})\text{L}]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{SC}_4\text{H}_8, \text{dmsol}$ ).<sup>13</sup> Sin embargo, y pese a llevar a cabo una gran cantidad de experimentos distintos modificando las variables de temperatura, disolventes, atmósfera inerte o tiempo de reacción, no se obtienen los resultados esperados, dado que se obtienen mezclas de productos como ponen de manifiesto los espectros de  $^1\text{H}$  RMN y  $^{31}\text{P}$  RMN que muestran una gran cantidad de señales.

Los siguientes espectros (ver figuras 2.3 y 2.4) corresponden a intentos de sintetizar el complejo de proporciones 2:1 en distintas condiciones, el primero a temperatura ambiente y con diclorometano como disolvente, y el segundo a baja temperatura y en acetona. Se probaron otras combinaciones de disolventes, temperaturas y tiempos, pero el resultado de todas ellas fue similar. En ambos se observa cómo se produce una mezcla entre el complejo

de partida y el formado a partir de estequiometría 1:1, y algunas señales que probablemente procedan de productos de descomposición.



**Figura 2.3.**  $^{31}\text{P}$  RMN del complejo **1** y la reacción en proporciones 2:1 en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente.



**Figura 2.4.**  $^{31}\text{P}$  RMN del complejo **1** y la reacción en proporciones 2:1 en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente. La reacción se llevó a cabo a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ .

Las señales indicadas con el asterisco  $*$  podrían atribuirse a la formación del complejo **2** ya que es más estable que la formación del complejo **3**.

El hecho de que no se produzca la formación del complejo trinuclear que se buscaba  $\{[Pt(CNC)(dppm)]_2Ag\}(ClO_4)$  puede deberse a varias razones. Una de ellas podría ser la estabilidad del complejo  $[Pt(CNC)(dppm)Ag](ClO_4)$  (**2**) de modo que una vez formado éste, la reacción ya no progrese más. Otra causa podrían ser los factores de impedimento estérico causados por la ubicación de numerosos grupos fenilo de los fragmentos  $PPh_2$ , que podrán interactuar con la plata y que, unidos a la presencia del ligando CNC unido a un segundo centro de platino provocarían una gran congestión espacial. Por último, en un complejo trinuclear el centro ácido de plata dispondría de varios centros básicos a su disposición, dos átomos de fósforo y dos centros de platino. Es posible que los requerimientos electrónicos del catión  $Ag(I)$  no sean suficientes como para mantener enlazados a su alrededor a todos los centros básicos disponibles.

### 3.3. Síntesis y caracterización del complejo $\{[Pt(CNC)(dppm)Ag]_2(\mu-dppm)\}(ClO_4)$ (**3**)

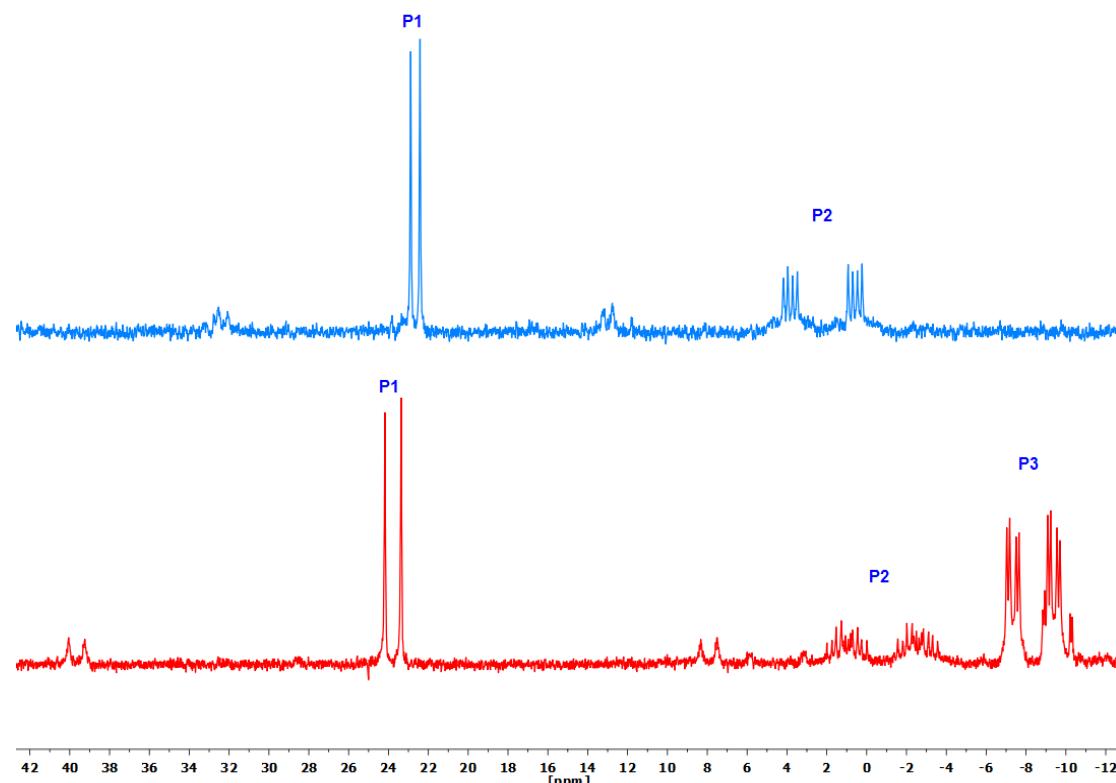
El complejo  $[Pt(CNC)(dppm)Ag](ClO_4)$  (**2**) se ha hecho reaccionar con ligando dppm en relación molar 2:1 con el objetivo de preparar un nuevo complejo heteropolimetálico con una molécula de dppm que actúe de puente entre dos fragmentos “ $Pt(CNC)(dppm)Ag$ ”. Para ello se prepara una disolución de dppm en acetona y se añaden dos equivalentes de complejo **2** con agitación, a -10 °C y protegida de la luz. Inmediatamente la disolución resultante se lleva a sequedad. El compuesto presenta un color amarillo similar al compuesto de partida.

Se ha caracterizado el compuesto por espectroscopía de IR y espectroscopía de  $^1H$ -RMN y  $^{31}P$ -RMN.

En el espectro de IR (ver figura 13 de los anexos) se observa la aparición de dos bandas correspondientes al anión  $ClO_4^-$  a 1082 y 621  $cm^{-1}$ , desplazamientos idénticos que en el compuesto anterior. Las bandas correspondientes al ligando CNC también se observan a desplazamientos similares que en el complejo **2** (1597, 1563 y 1546  $cm^{-1}$ ) mientras que de las correspondientes al ligando dppm se observan las esperadas (504 y 469  $cm^{-1}$ ).

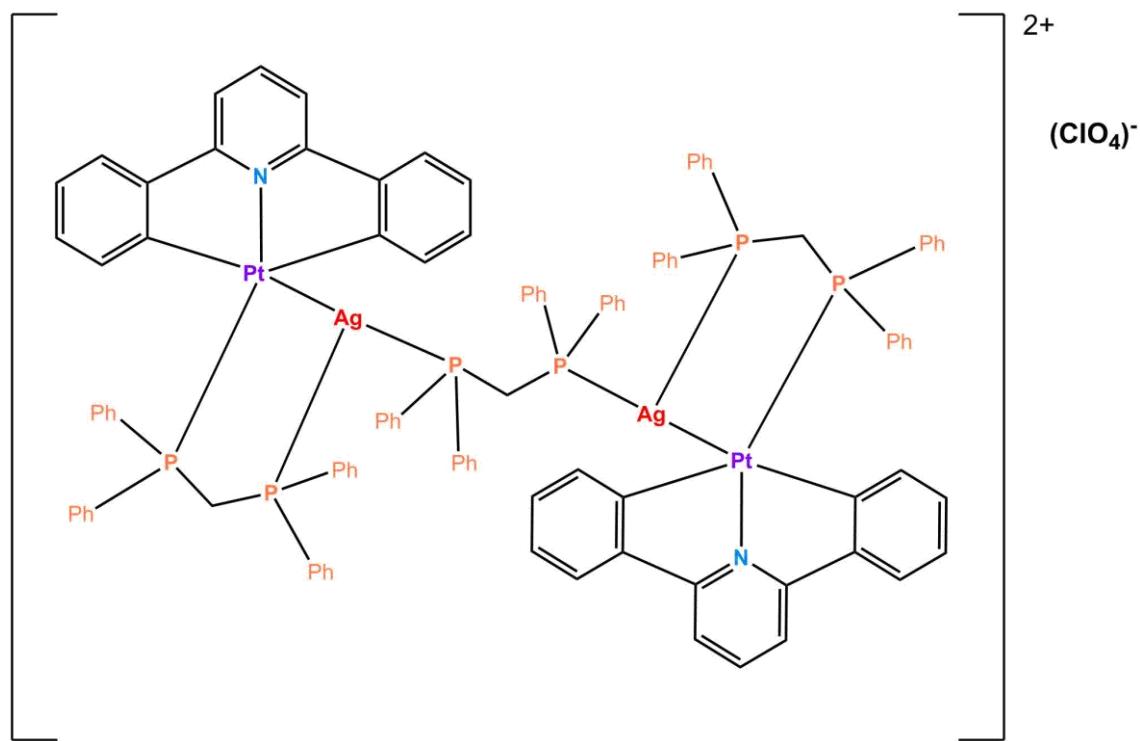
Si se observa el espectro de  $^1H$  RMN (ver figura 14 de los anexos) se pueden apreciar las señales correspondientes a los protones aromáticos a desplazamientos similares a los que se encontraban en el complejo de partida, si bien las señales complejas que se asignan a los protones fenílicos se encuentran solapadas con los de los protones correspondientes a los anillos del ligando CNC, lo que unido a la baja resolución de las señales hace muy complicado que se puedan asignar las señales ni siquiera por integración de las mismas.

El espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN es el que más información ofrece (ver figura 3.1), ya que se puede ver claramente la aparición de una nueva señal correspondiente a un fósforo que no encontrábamos en el complejo de partida  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})\text{Ag}](\text{ClO}_4)$  (**2**):



**Figura 3.1.**  $^{31}\text{P}$  RMN de los complejos **2** y **3** en acetona y a 193K y 198K respectivamente.

Se puede observar cómo la señal correspondiente a P1 aparece con un patrón similar respecto al complejo anterior. Sin embargo, la señal correspondiente a P2 se encuentra ahora mucho más desdoblada. Esta mayor multiplicidad está causada por el acoplamiento de P2 con el uno de los átomos de fósforo del nuevo ligando dppm, que también debe estar unido al centro de plata. La señal correspondiente a este nuevo fósforo (P3 en la figura 3.1) muestra el patrón típico para un centro de P unido a Ag (dos dobletes) con un desdoblamiento adicional por acoplamiento con P2. Estos datos espectroscópicos concuerdan con una estructura como la propuesta en el esquema 3. El hecho de que se observen solamente tres señales en el espectro de  $^{31}\text{P}$  indica que ambas mitades del complejo tetranuclear formado son equivalentes.



Esquema 3

### 3.3.1. Estudio por difracción de rayos X del complejo $\{Pt(CNC)(dppm)Ag\}2(\mu dppm)][ClO_4]$ (3)

Se obtuvieron cristales del complejo (3) aptos para su estudio por la técnica de difracción de rayos X y determinación de su estructura cristalina. En la figura 3.3 se muestra la estructura de este complejo. Los datos de distancias y ángulos de enlace más reseñables se encuentran en la tabla 2 del Anexo.

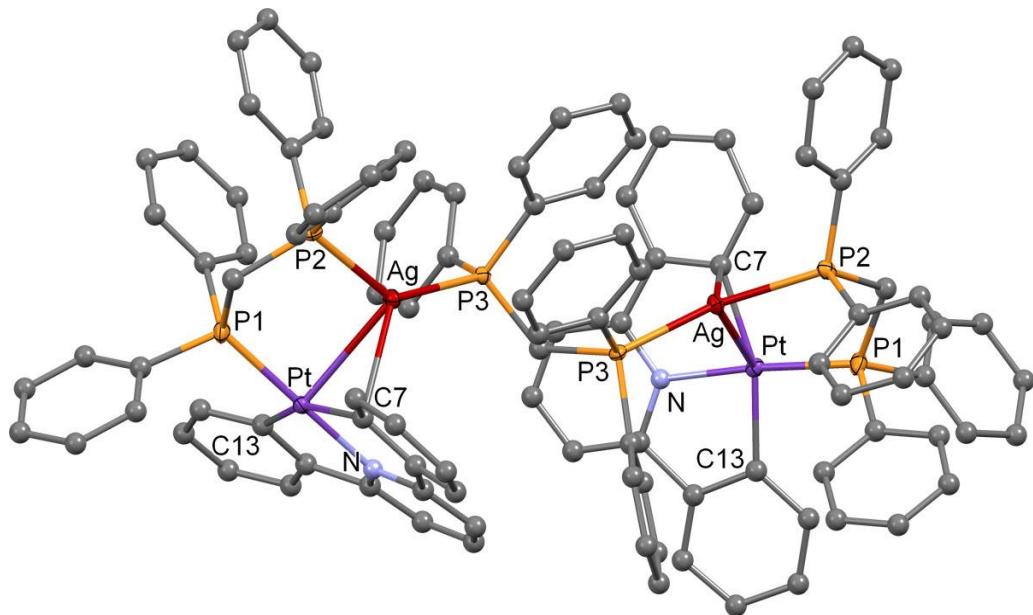
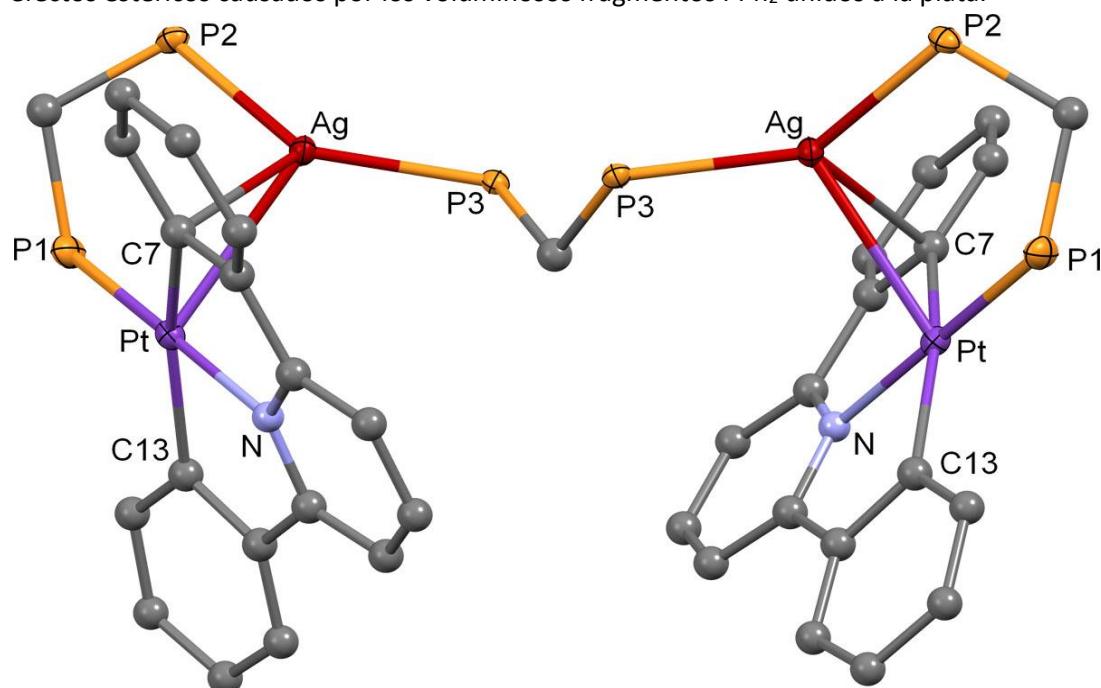


Figura 3.3. Vista de la estructura del complejo  $\{Pt(CNC)(dppm)Ag\}2(\mu dppm)][ClO_4]$  (3).

La estructura confirma que se trata de un complejo tetranuclear, en el que dos subunidades “Pt(CNC)(dppm)Ag” se encuentran unidas a través de un ligando dppm cuyos átomos de fósforo están unidos a los centros de plata. Cristalográficamente estas subunidades son idénticas ya que existe un centro de inversión en la posición de carbono metilénico del ligando dppm puente que las hace equivalentes.

En cada subunidad “Pt(CNC)(dppm)Ag” se observa la existencia de un enlace Pt-Ag con una distancia intermetálica de 2.8823(10) Å, típica para este tipo de sistemas. El ligando dppm de cada una está actuando como puente entre ambos centros metálicos. Una característica destacable es la presencia de una distancia corta, 2.536(12) Å, entre el centro de plata y uno de los átomos de carbono *ipso* del ligando CNC (C(7)). Además. La línea Pt-Ag no es perpendicular al entorno planocuadrado del platino, sino que se inclina claramente hacia C(7). Así, el ángulo entre la perpendicular al plano del platino y la línea Pt-Ag tiene un valor de 53.0(2)°. Estos parámetros estructurales son indicativos de la existencia de una interacción Ag-C en **3**. Se han encontrado interacciones similares en otros complejos con enlaces Pt-M (M = Ag, Au, Cu) y ligandos planos ortometalados como el CNC<sup>5</sup> o el benzoquinolinato,<sup>11</sup> y tienen un gran interés actualmente. Esto se debe a que este tipo de sistemas han sido propuestos como modelos de intermedios de reacción en procesos de catálisis bimetálica en los que la transmetalación de ligandos transcurre con formación de complejos con enlaces metal-metal.<sup>14</sup>

La esfera de coordinación del centro de plata se completa con el átomo de fósforo P(3) del ligando dppm puente entre las dos subunidades. Ambas distancias Ag-P son similares, y el ángulo P(2)-Ag-P(3) (136.71(11) °) tiene un valor grande debido probablemente a los efectos estéricos causados por los voluminosos fragmentos PPh<sub>2</sub> unidos a la plata.



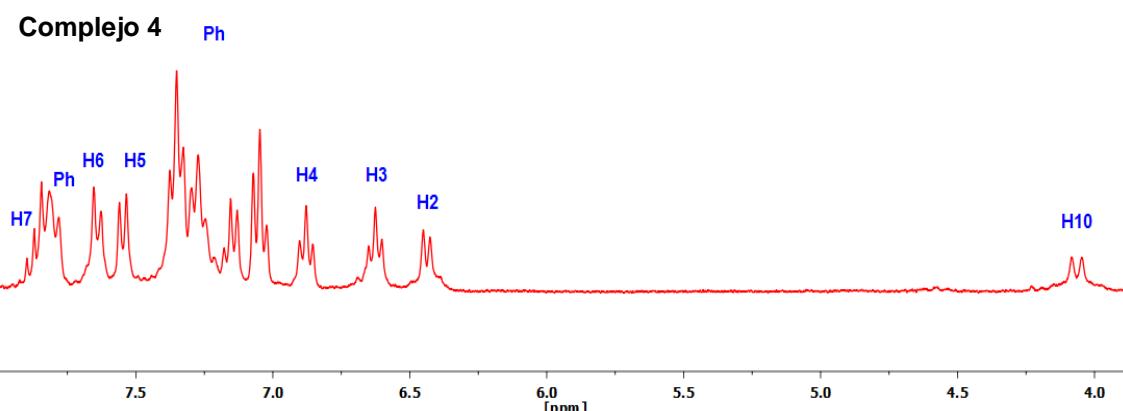
**Figura 3.4.** Vista de la estructura del complejo  $\{Pt(CNC)(dppm)Ag\}_2(\mu dppm)][ClO_4]$  (**3**) sin los grupos fenilo para facilitar su visión.

### 3.4. Síntesis y caracterización del complejo $\left[\left\{ \text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm}) \right\} \text{Tl} \right](\text{PF}_6)$ (4)

El complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})]$  (1) se ha hecho reaccionar con  $\text{TiPF}_6$  para preparar un nuevo complejo heteropolimetálico que contenga enlaces  $\text{Pt} \rightarrow \text{Tl}$  de tipo dador-aceptor. Para ello, se prepara una disolución del complejo 1 en acetona y se le añade la sal de talio en proporciones 1:1 a temperatura ambiente. La reacción se mantuvo con agitación durante 5 minutos tras los cuales se llevó a sequedad. El precipitado presenta un color naranja muy intenso, claramente distinto del compuesto de partida.

Se ha caracterizado el compuesto obtenido por análisis elemental, espectroscopía de IR y espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN, y  $^{31}\text{P}$ -RMN, y también por espectrometría de masas.

En el espectro de infrarrojo (ver figura 16 de los anexos) el cambio más notorio es la aparición de dos bandas correspondientes al contraión  $\text{PF}_6^-$  a  $829$  y  $555 \text{ cm}^{-1}$ . Las bandas correspondientes al ligando CNC y al ligando dppm se siguen observando a frecuencias similares que en el complejo 1.



**Figura 4.1.**  $^1\text{H}$  RMN del complejo  $\left[\left\{ \text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm}) \right\} \text{Tl} \right](\text{PF}_6)$  (4) en acetona a 213K.

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (ver figura 4.1) se ha llevado a cabo en acetona deuterada, y en él tampoco se observan grandes cambios respecto al complejo de partida. La asignación de señales se ha llevado a cabo por integración de las mismas y comparación con otros espectros.

Se pueden observar las señales correspondientes a los protones fenílicos del ligando CNC y del ligando dppm, que se encuentran solapadas entre sí, pero integrando las señales y comparándolas con el espectro del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})]$  (1) se han podido diferenciar y asignar. También se observa la señal correspondiente a los dos protones del metilo del ligando dppm que se han desplazado hasta los 4.08 ppm, lo cual se podrá deber al efecto desapantallante del talio sobre estos protones.

En cuanto al espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN sí que se observa un cambio importante en el desplazamiento de la señal del fósforo del ligando dppm que estaba libre en el complejo 1.

Este cambio se puede atribuir a la interacción que se produce ahora entre el fósforo y el talio, lo cual se refleja también en el cambio de multiplicidad de la señal, que ahora aparece como una señal ancha y poco resuelta.

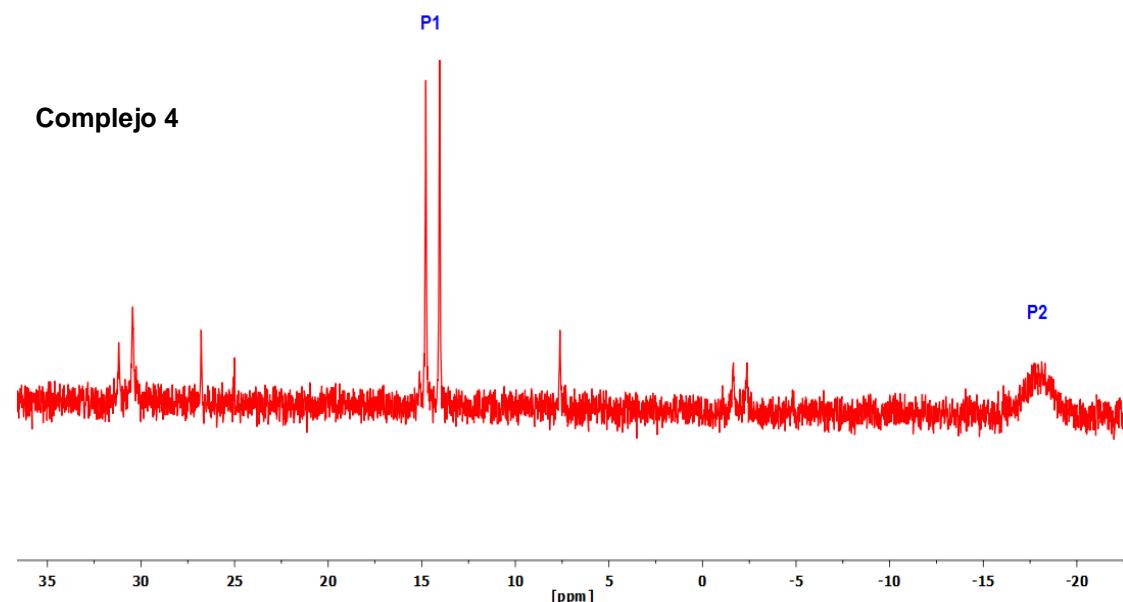
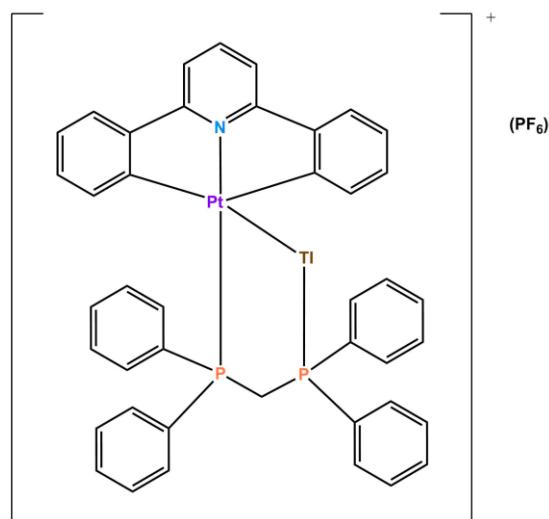


Figura 4.2.  $^{31}\text{P}$  RMN del complejo 4 en acetona a 213K.

El espectro de masas de nuestro complejo (ver figura 17 de los anexos) tiene un pico molecular a  $m/z = 1013.1$  que corresponde a la fórmula  $\{[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})]\text{Ti}\}^+$  y picos de fragmentación que coinciden con los esperados para el complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})\text{Ti}\}](\text{PF}_6)$  (4) (ver figura 15 de los anexos). También los análisis elementales coinciden con los esperados para el complejo dinuclear.

Tampoco en este caso se han podido obtener monocristales aptos para su estudio por difracción de rayos X. Sin embargo, en vista de los datos espectroscópicos y los antecedentes del trabajo realizado en nuestro laboratorio se puede proponer una estructura para el complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})\text{Ti}\}](\text{PF}_6)$  (4) como la representada en el esquema 4:



Esquema 4

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Instrumentación

Los complejos obtenidos en este trabajo se han caracterizado mediante técnicas de análisis elemental de C, H, N y S, espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , y  $^{31}\text{P}$  a temperaturas variadas y espectrometría de masas. Aquellos complejos de los que se han podido obtener monocrstales se han caracterizado mediante difracción de rayos-X.

#### 4.1.1. Análisis elemental de C, H, N y S

El análisis elemental de C, H, N y S recogido en esta memoria se ha realizado en un microanalizador Perkin-Elmer 2400 CHNS.

#### 4.1.2. Espectros de infrarrojo

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

#### 4.1.3. Espectros de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN en disolución se registraron en el espectrómetro Bruker AV-500, AV-400, AV-300 y ARX-300 usando  $\text{SiMe}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$  y 85 % de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como referencias externas de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ . Las atribuciones de las señales y la evaluación de las constantes de acoplamiento han sido realizadas mediante un análisis multinuclear de RMN que incluye los espectros 1D,  $^1\text{H}$  y APT y los espectros 2D,  $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC.

#### 4.1.4. Espectros 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.

#### 4.1.5. Difracción de rayos X

Los monocrstales 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  $\text{Mo-K}\alpha$  monocromada con grafito ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) con una distancia entre el detector y el cristal de 5.0 cm.

¡Precaución! Las sales de perclorato de complejos metálicos son potencialmente explosivas. Sólo pequeñas cantidades de material deben ser preparados y estos deben manejarse con sumo cuidado. Además, la sal  $\text{TlPF}_6$  ha de utilizarse con atención dada su alta toxicidad.

### 4.2. Preparación de productos de partida

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

### 4.3. Preparación de nuevos complejos

#### 4.3.1. Síntesis y caracterización del complejo [Pt(CNC)(dppm)] (1)

Sobre una disolución del compuesto [Pt(CNC)(dmso)] (0.200g, 0.398 mmol) en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente se añade dppm (0.180 g, 0.477 mmol). Se mantiene la reacción con agitación durante 2 horas y 30 minutos. Transcurrido ese tiempo se lleva a sequedad y se lava con 10mL eter dietílico para eliminar el exceso de dppm sin reaccionar. Tras ello se extrae el sólido amarillo con otros 10 ml de eter dietílico, se filtra y se deja secar al aire. Rdto. 0.2123 g, 65.98%. Anal calcd. for  $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{NP}_2\text{Pt}$ : C, 62.37; H, 4.11; N, 1.73; Exp: C, 62.17; H, 3.8; N, 1.55. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1595 (m, v(N-C)), 1576 (d, v(N-C)), 1561 (m, v(N-C)), 1543 (d, v(N-C)), 518 (f, v(dppm)), 472 (f, v(dppm)),  ${}^1\text{H}$ -RMN(400.132 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = 7.65 (1H, t,  ${}^3\text{J}_{\text{H}7-\text{H}6}$  = 7.91Hz, H7), 7.39 (2H, dd,  ${}^3\text{J}_{\text{H}5-\text{H}4}$  = 7.52Hz,  ${}^4\text{J}_{\text{H}5-\text{H}3}$  = 1.08Hz, H5, la señal aparece solapada con señal de fenilos), 7.32 (2H, d,  ${}^3\text{J}_{\text{H}6-\text{H}7}$  = 7.91Hz, H6, la señal aparece solapada con señal de fenilos), 6.91 (2H, td,  ${}^3\text{J}_{\text{H}4-\text{H}5}$  =  ${}^3\text{J}_{\text{H}4-\text{H}3}$  = 7.52Hz,  ${}^4\text{J}_{\text{H}4-\text{H}2}$  = 0.83Hz, H4), 6.68 (2H, td,  ${}^3\text{J}_{\text{H}3-\text{H}4}$  =  ${}^3\text{J}_{\text{H}3-\text{H}2}$  = 7.52Hz,  ${}^4\text{J}_{\text{H}3-\text{H}5}$  = 1.08Hz, H4), 6.42 (2H, dd con satélites de  ${}^{195}\text{Pt}$ ,  ${}^3\text{J}_{\text{H}2-\text{H}3}$  = 7.52Hz,  ${}^3\text{J}_{\text{H}2-\text{Pt}}$  = 25.71Hz,  ${}^4\text{J}_{\text{H}2-\text{H}4}$  = 0.83Hz, H2), 3.70 (2H, t con satélites de  ${}^{195}\text{Pt}$ ,  ${}^2\text{J}_{\text{H}2-\text{P}}$  = 5.05Hz,  ${}^3\text{J}_{\text{H}2-\text{Pt}}$  = 38.59Hz, H10). Existen tres señales adicionales correspondientes a fenilos a  $\delta$  = 7.82, 7.34 y 7.08 que integran por 20 protones.  ${}^{13}\text{C}$ -RMN (100.624 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = 167 (s, C1), 166.5 (s, C8), 151.1 (s, C9), 140.5 (s, C7), 138.8 (s, C2), 133.74 (s ancho, C6 solapada con fenilos), 129 (s, C3), 128.4 (d, fenilos), 124.2 (s, C5), 123.5 (s, C4).  ${}^{31}\text{P}$ -RMN (121.498 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta$  = 13.04 (d,  ${}^2\text{J}_{\text{P}1-\text{P}2}$  = 83.44Hz,  ${}^1\text{J}_{\text{P}1-\text{Pt}}$  = 4016.40Hz, P1), -26.15 (d,  ${}^2\text{J}_{\text{P}2-\text{P}1}$  = 83.44Hz,  ${}^3\text{J}_{\text{P}2-\text{Pt}}$  = 104.58, P2). Mass spectra ESI+: m/z = 809 [Pt(CNC)(dppm)] +  $\text{H}^+$ .

#### 4.3.2. Síntesis y caracterización del complejo [Pt(CNC)(dppm)Ag](ClO<sub>4</sub>) (2)

Sobre una suspensión de [Pt(CNC)(dppm)] (0.100 g, 0.123 mmol) en 15 mL de acetona a -10 °C se añade  $\text{AgClO}_4$  (0.018 g, 0.124 mmol). Se mantiene la reacción con agitación y protegida de la luz, e inmediatamente se evapora a sequedad. Tras ello se extrae con 10 mL de n-Hexano, se filtra y se deja secar al aire. Rdto. 0.100g, 79.4%. Anal calcd. for  $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{AgClO}_4\text{P}_2\text{Pt}$ : C, 49.65; H, 3.27; N, 1.38; Exp: C, 49.78; H, 3.41; N, 1.5. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1598 (m, v(N-C)), 1563 (m, v(N-C)), 1547 (d, v(N-C)), 1082 (mf, v(Cl-O)), 621 (f, v(P-H)), 507 (f, v(P-H)), 470 (f, v(P-H)).  ${}^1\text{H}$ -RMN (500.000 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 173 K):  $\delta$  = 8.07 (1H, t,  ${}^3\text{J}_{\text{H}7-\text{H}6}$  = 7.8Hz, H7), 7.9 (m, 6H, H6 solapada con fenilos), 7.81 (2H, d,  ${}^3\text{J}_{\text{H}5-\text{H}4}$  = 7.9Hz, H5), 7.05 (2H, t,  ${}^3\text{J}_{\text{H}4-\text{H}5}$  =  ${}^3\text{J}_{\text{H}4-\text{H}3}$  = 7.3Hz, H4), 6.72 (m, H3), 6.60 (d,  ${}^3\text{J}_{\text{H}2-\text{H}3}$  = 6.42Hz, H2), 4.47 (1H, s ancho, H10). Existen 6 señales adicionales correspondientes a fenilos a  $\delta$  = 7.9, 7.75, 7.6, 7.57, 7.48 y 7.24 que integran por 20 protones.  ${}^{31}\text{P}$ -RMN (202.404 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 193 K):  $\delta$  = 22.65 (d,  ${}^2\text{J}_{\text{P}1-\text{P}2}$  = 95.12Hz,  ${}^1\text{J}_{\text{P}1-\text{Pt}}$  = 3915.36Hz, P1), 2.21 (2dd,  ${}^1\text{J}_{\text{P}2-\text{Ag}}$  = 707.29Hz,  ${}^1\text{J}_{\text{P}2-\text{Ag}}$  = 611.48Hz,  ${}^2\text{J}_{\text{P}2-\text{P}1}$  = 95.12Hz,  ${}^2\text{J}_{\text{P}2-\text{Pt}}$  = 380Hz, P2) Mass spectra ESI+: m/z = 916 [{Pt(CNC)(dppm)}Ag]<sup>+</sup>.

#### 4.3.3. Síntesis y caracterización del complejo [{Pt(CNC)(dppm)Ag}<sub>2</sub>( $\mu$ -dppm)](ClO<sub>4</sub>) (3)

Sobre una disolución de [{Pt(CNC)(dppm)}Ag](ClO<sub>4</sub>) (0.085 g, 0.083 mmol) en 15 mL de acetona se añade dppm (0.016 g, 0.042 mmol) a -10 °C. Se mantiene la reacción con agitación y protegida de la luz durante 10 segundos y se evapora a sequedad. Rdto. 0.0597g, 59.11%. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1597 (d, v(N-C)), 1563 (d, v(N-C)), 1546 (m, v(N-C)), 1082 (mf, v(Cl-O)), 621 (f, v(Cl-O)), 504 (m(P-H)), 469 (m(P-H)).  ${}^1\text{H}$  RMN (300.000MHz, acetone D6, 213K):  $\delta$  = 7.79 (m), 7.44 (m), 7.29 (m), 7.13 (m), 6.92 (m), 6.77 (m), 6.61 (m), 6.51 (m), 3.83 (m).  ${}^{31}\text{P}$  RMN (121.498

MHz, Acetone D6, 198 K):  $\delta$  = 23.8 (d,  $J_{P1-P2}$  = 99.11Hz,  $J_{P1-Pt}$  = 3854.95Hz, P1), -0.85 (m), -8.42 (2dd,  $J_{P3-Ag}$  = 306.38Hz,  $J_{P3-Ag}$  = 192.64Hz,  $J_{P2-P3}$  = 18.15 Hz, P3).

#### 4.3.4. Síntesis y caracterización del complejo $\{[Pt(CNC)(dppm)}Ti](PF_6)$ (4)

Sobre una suspensión de compuesto  $[Pt(CNC)(dppm)]$  (0.071 g, 0.087 mmol) en 20 ml de acetona a temperatura ambiente se añade  $TiPF_6$  (0.031 g, 0.087 mmol). Se mantiene la reacción con agitación durante 5 minutos. Transcurrido ese tiempo se filtra la mezcla por tierra de diatomeas y se recoge el filtrado de color naranja intenso, se lleva a sequedad y se extrae con 10 mL de hexano. El sólido naranja resultante se filtra y se deja secar al aire. Rdt 0.051g, 50.48%Anal calcd. for  $C_{42}H_{33}F_6NP_3PtTi$ : C, 43.56; H, 2.87; N, 1.21; Exp: C, 43.86; H, 2.91; N, 1.25. IR (ATR,  $cm^{-1}$ ): 1597 (d,  $\nu(N-C)$ ), 1577 (d,  $\nu(N-C)$ ), 1563 (d,  $\nu(N-C)$ ), 1547 (d,  $\nu(N-C)$ ), 829 (f,  $\nu(P-F)$ ), 555(m, (P-F)), 519 (d,  $\nu(P-H)$ ), 503 (d,  $\nu(P-H)$ ), 491 (d,  $\nu(P-H)$ ).  $^1H$ -RMN (300.000 MHz, Acetone D6, 213K):  $\delta$  = 7.88 (1H, t,  $^3J_{H7-H6}$  = 7.9Hz, H7), 7.65 (2H, d,  $^3J_{H6-H7}$  = 7.3Hz, H6), 7.56 (2H, d,  $^3J_{H5-H4}$  = 7.5Hz, H5), 6.89 (2H, t,  $^3J_{H4-H5}$  =  $^3J_{H4-H3}$  = 7.4, H4), 6.64 (2H, t,  $^3J_{H3-H4}$  =  $^3J_{H3-H2}$  = 7.4Hz, H3), 6.45 (1H, d,  $^3J_{H2-H3}$  = 7.4, H2), 4.08 (2H, d,  $^2J_{H10-P1}$  =  $^2J_{H10-P2}$  = 10,64, H10). Existen 5 señales adicionales correspondientes a fenilos a  $\delta$  = 7.8, 7.4, 7.3, 7.1, 7.0 que integran por 20 señales.  $^{31}P$  RMN (121.498 MHz, Acetone D6, 213 K):  $\delta$  = 14.39 (d,  $J_{P1-P2}$  = 90.18Hz,  $J_{P1-Pt}$  = 3992.81Hz, P1), -18.03 (m, P2), Mass spectra: ESI+: m/z = 1013.1  $\{[Pt(CNC)(dppm)}Ti\}^+$ .

## 5. CONCLUSIONES

1. Se ha conseguido preparar una serie de complejos con enlace Pt-M a partir de la reacción del complejo neutro  $[Pt(CNC)(dppm)]$  con sales de  $Ag(I)$  y  $Tl(I)$ .
2. Los complejos con enlace Pt-Ag son inestables en disolución, mientras que el compuesto con enlace Pt-Tl soporta más tiempo en disolución sin descomponerse.
3. El complejo con enlace Pt-M caracterizado mediante rayos X muestra distancias intermetálicas cortas, así como una interacción M-C.
4. El ligando dppm es capaz de estabilizar complejos de mayor nuclearidad actuando como puente entre subunidades Pt-ag.
5. La formación de complejos trinucleares Pt-Ag-Pt a partir del sustrato de platino con el ligando dppm no es posible probablemente debido al alto impedimento estérico causado por los grupos fenilo del ligando fosfina.
6. La caracterización mediante  $^{31}P$  RMN ha sido especialmente útil para caracterizar los complejos sintetizados

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. M. A. Carvajal, S. Alvarez, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 2117 - 2132.
2. P. Pyykko, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 4412 –4456.
3. J. Forniés, N. Giménez , S. Ibáñez, E. Lalinde, A. Martín, M. T. Moreno, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 4351–4363.
4. J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, D. Bautista, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 2051-2057.
5. S. Fuentes, C. H. Woodall., P. R. Raithby, V. Sicilia, *Organometallics* 2012, 31, 4228–4240.
6. W. Sotoyama, T. Satoh, N. Sawatari, H. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 3.
7. J. Liu, R. W. Y. Sun, C. H. Leung, C. N. Lok, C. M. Che, *Chem. Commun.* 2012, 48, 230-232.
8. R. W. Y. Sun, A. L. F. Chow, X. H. Li, J. J. Yan, S. S. Y. Chui, C. M. Che, *Chem. Sci.* 2011, 2, 728-736.
9. J. R. Berenguer, J. Fernández, B. Gil, E. Lalinde, S. Sánchez, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 4232-4244.
10. J. Forniés, S. Fuentes, A. Martín, V. Sicilia, B. Gil, E. Lalinde, *Dalton Trans.* 2009, 2224-2234.
11. A. Martín, Ú. Belío, S. Fuentes, V. Sicilia, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 2231-2247
12. Ú. Belío, S. Fuentes, A. Martín, *Dalton Trans.* 2014, 43, 10828-10843.
13. Ú. Belío, *Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2014.*
14. M. Baya, Ú. Belío, I. Fernández, S. Fuentes, A. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 6978–6982.

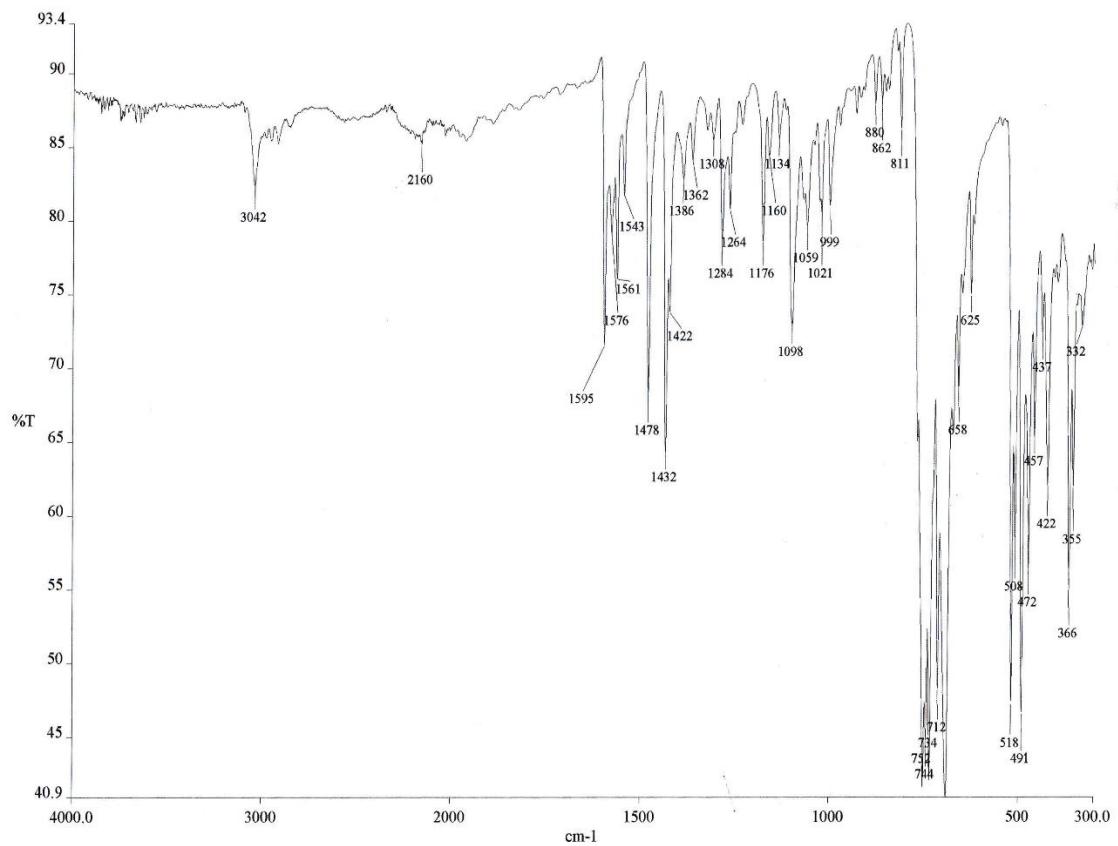
## 7. ANEXOS

### Síntesis de los complejos $[\text{Pt}(\text{CNC-H})(\mu\text{-Cl})]_2$ y $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dmso})]$

Para la síntesis de estos complejos se siguió el procedimiento descrito en la bibliografía.<sup>12</sup> Se adiciona  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  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 126 °C bajo atmósfera inerte hasta que la sal roja de platino no es visible (2 días). Se filtra la mezcla de reacción y se obtiene de esta forma el complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})(\mu\text{-Cl})]_2$ , como un sólido amarillo insoluble que se lava con agua, MeOH y dietil éter. Rdto. 0.644 g, 91%.

Para la obtención del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dmso})]$ , se disuelve  $[\text{Pt}(\text{CNC-H})(\mu\text{-Cl})]_2$  (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 tome temperatura ambiente y se añaden 40 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.040 g, 0.377 mmol). La suspensión amarilla resultante se mantiene en agitación durante 1 hora y se filtra, se lava con  $\text{H}_2\text{O}$  y se redissuelve en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A esta disolución se añade  $\text{MgSO}_4$  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 %.

### Espectros de IR, RMN y MS



**Figura 1.** IR del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})]$  (1).

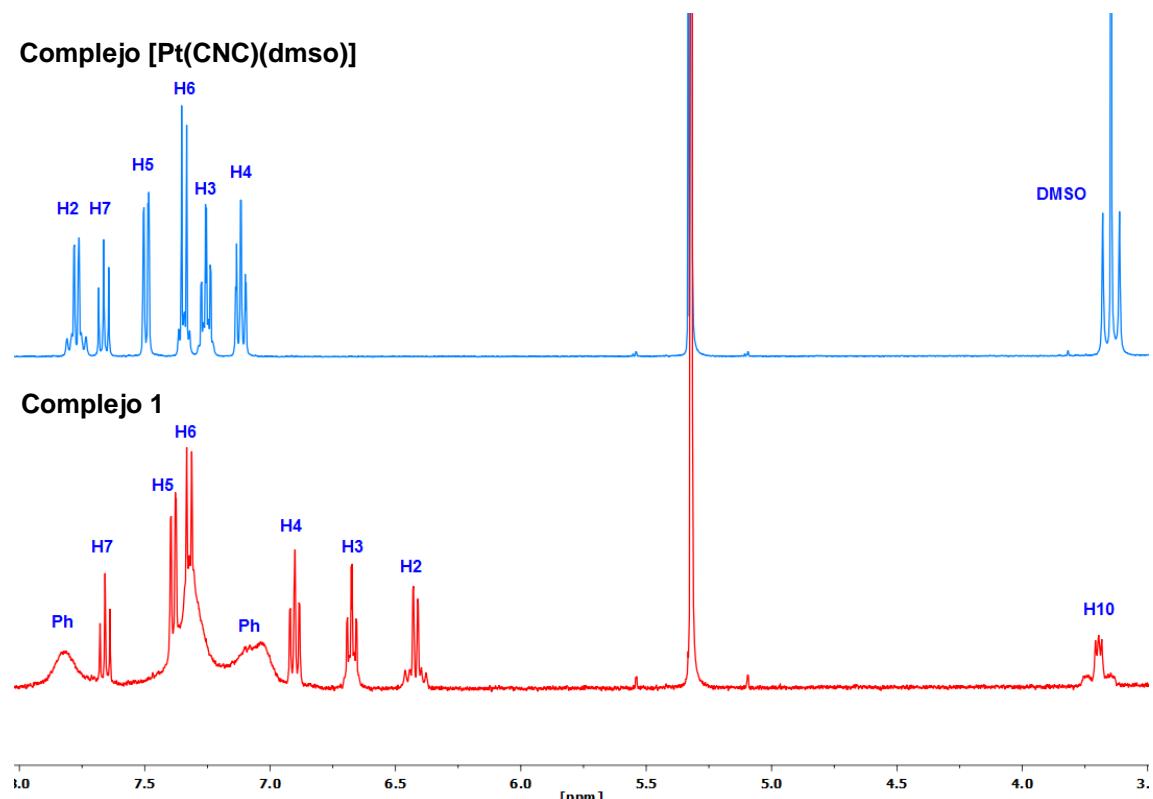


Figura 2.  $^1\text{H}$  RMN de los complejos  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dmso})]$  y **1** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente

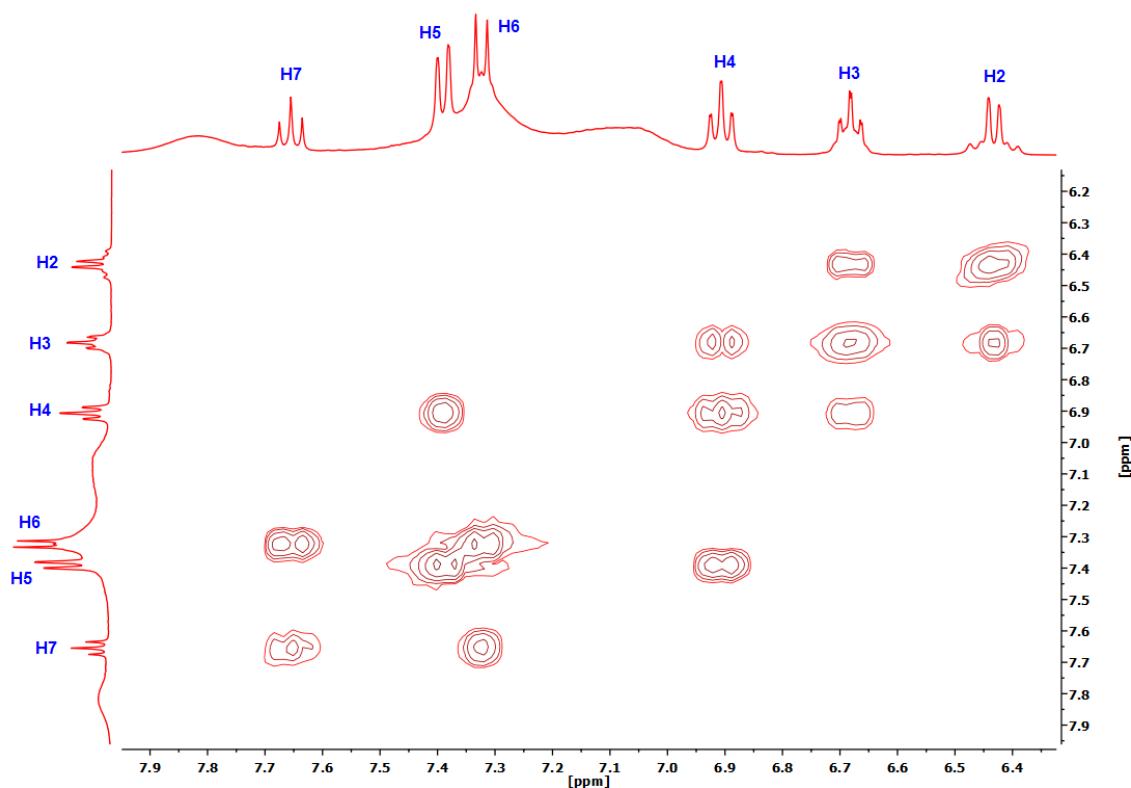


Figura 3. COSY del complejo **1** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente.

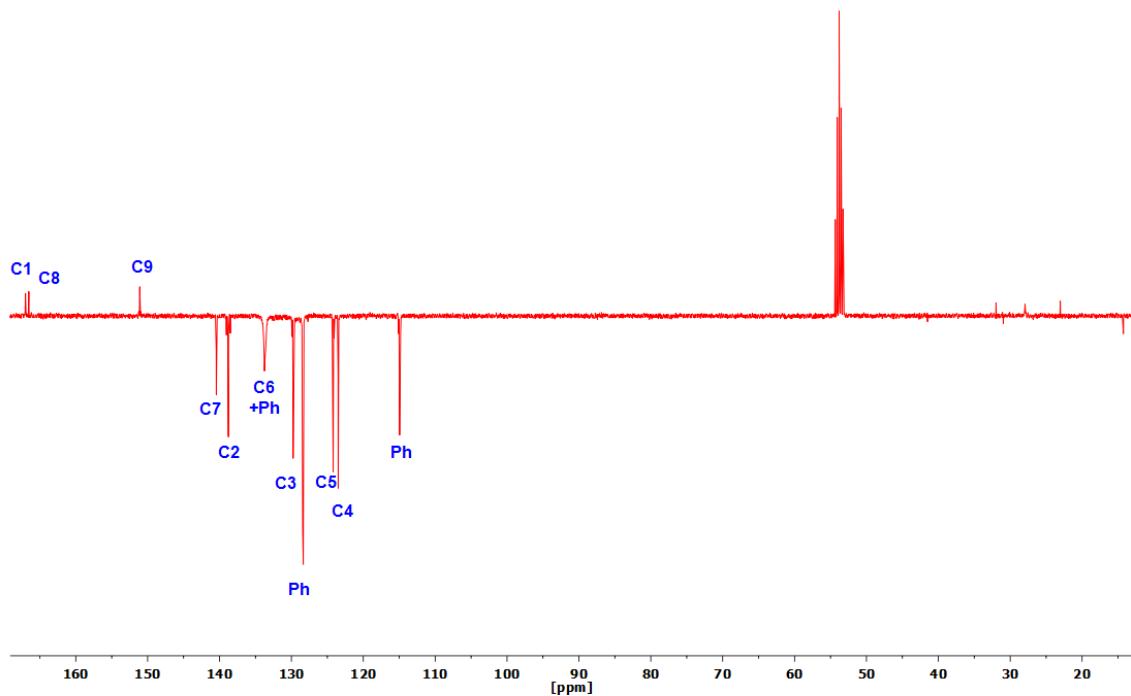


Figura 4. APT del complejo **1** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente.

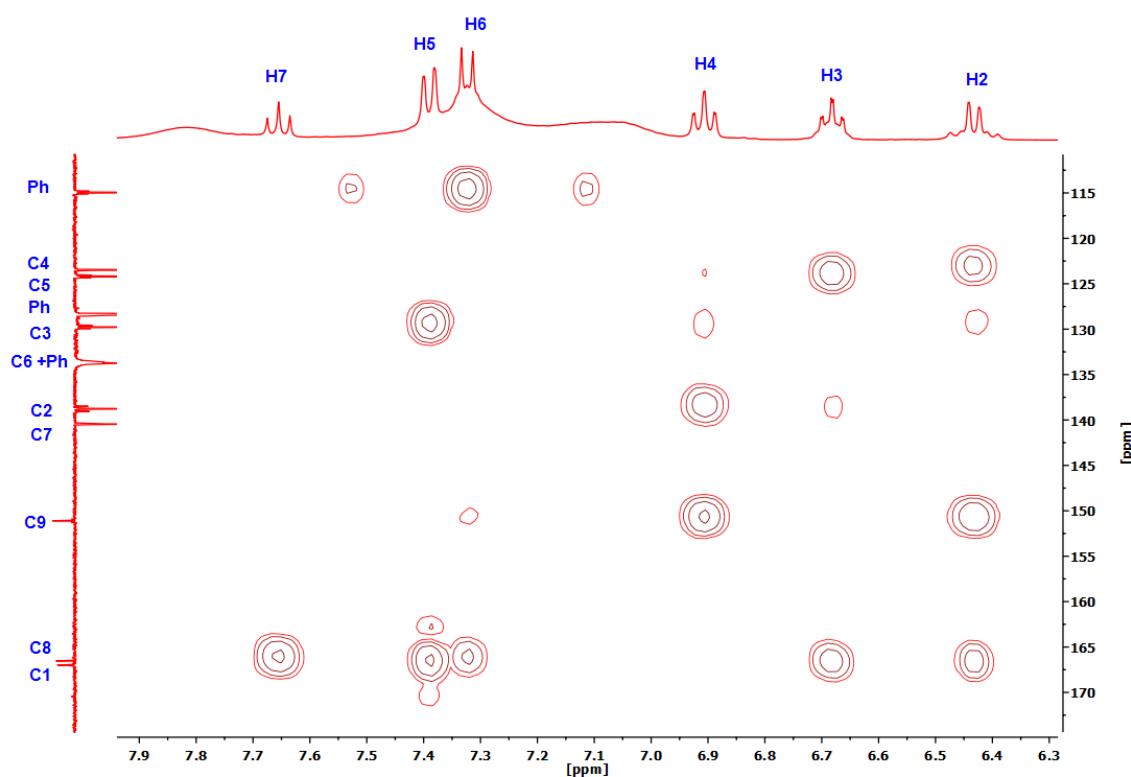


Figura 5. HMBC del complejo **1** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente.

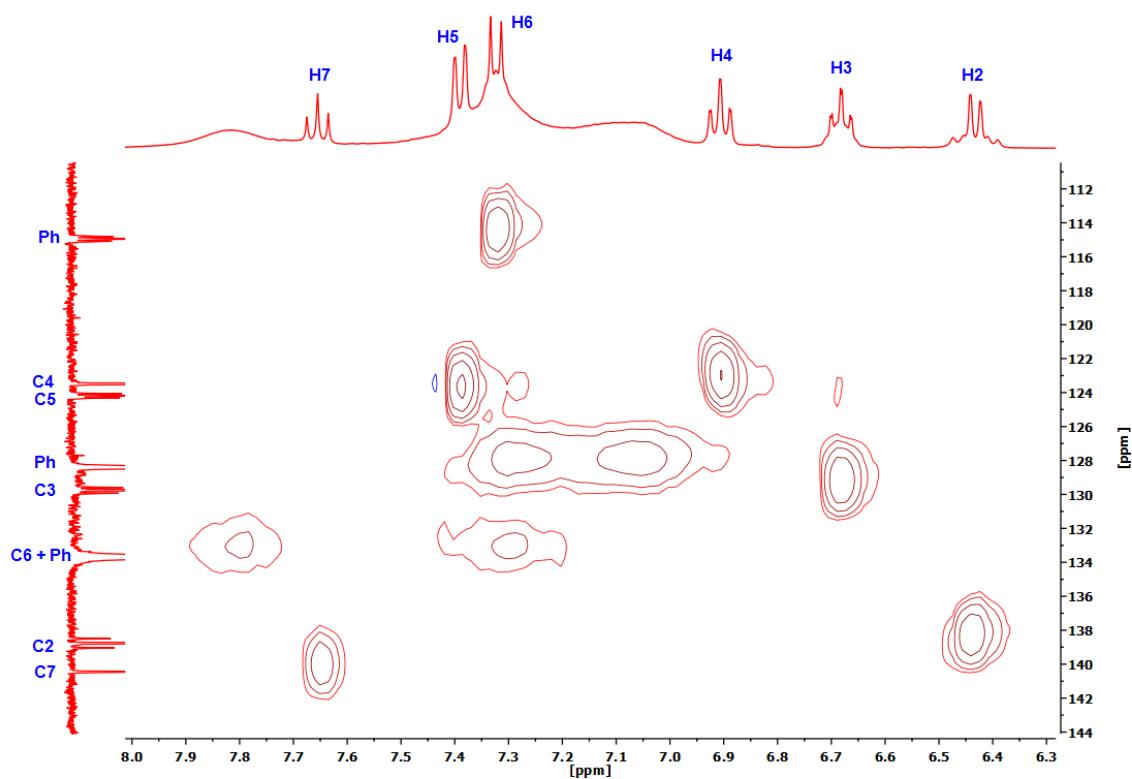


Figura 6. HSQC del complejo 1 en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente.

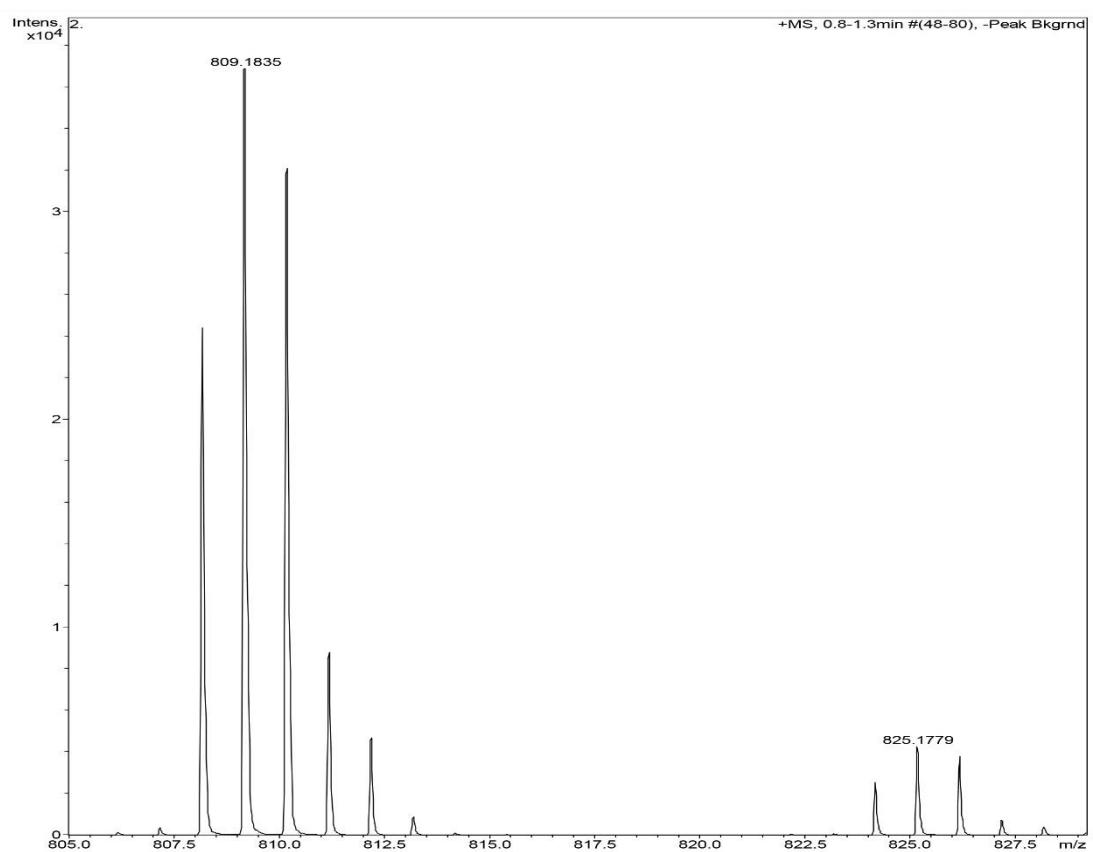


Figura 7. Espectro MS-ESI+ del complejo 1.

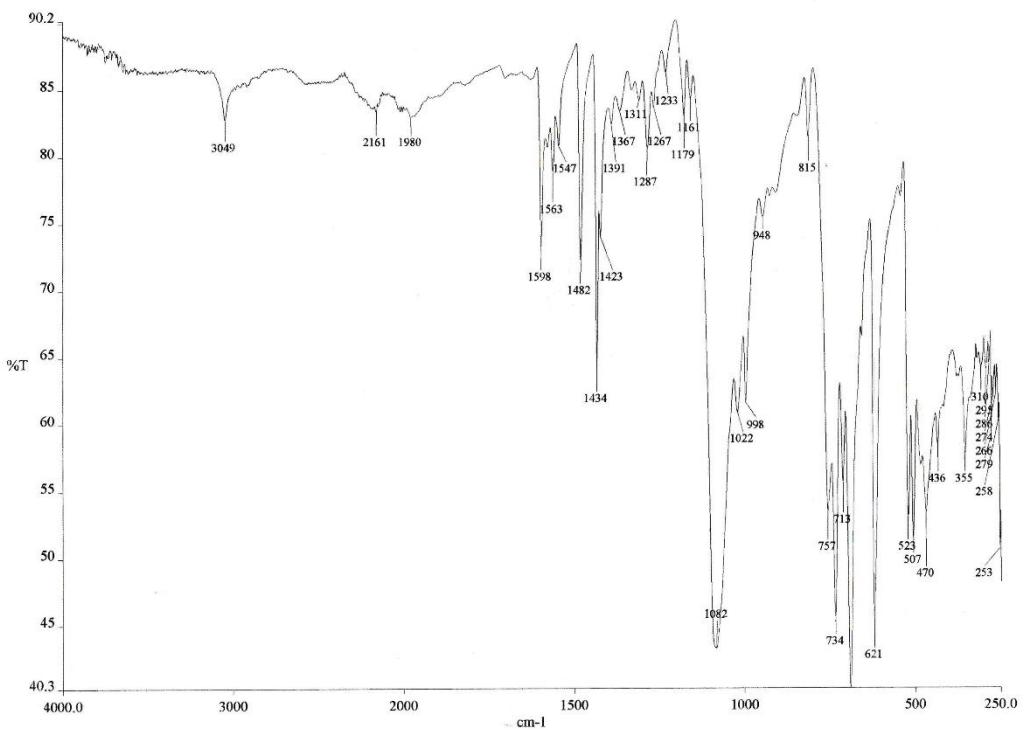


Figura 8. IR del complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})\text{Ag}](\text{ClO}_4)$  (**2**).

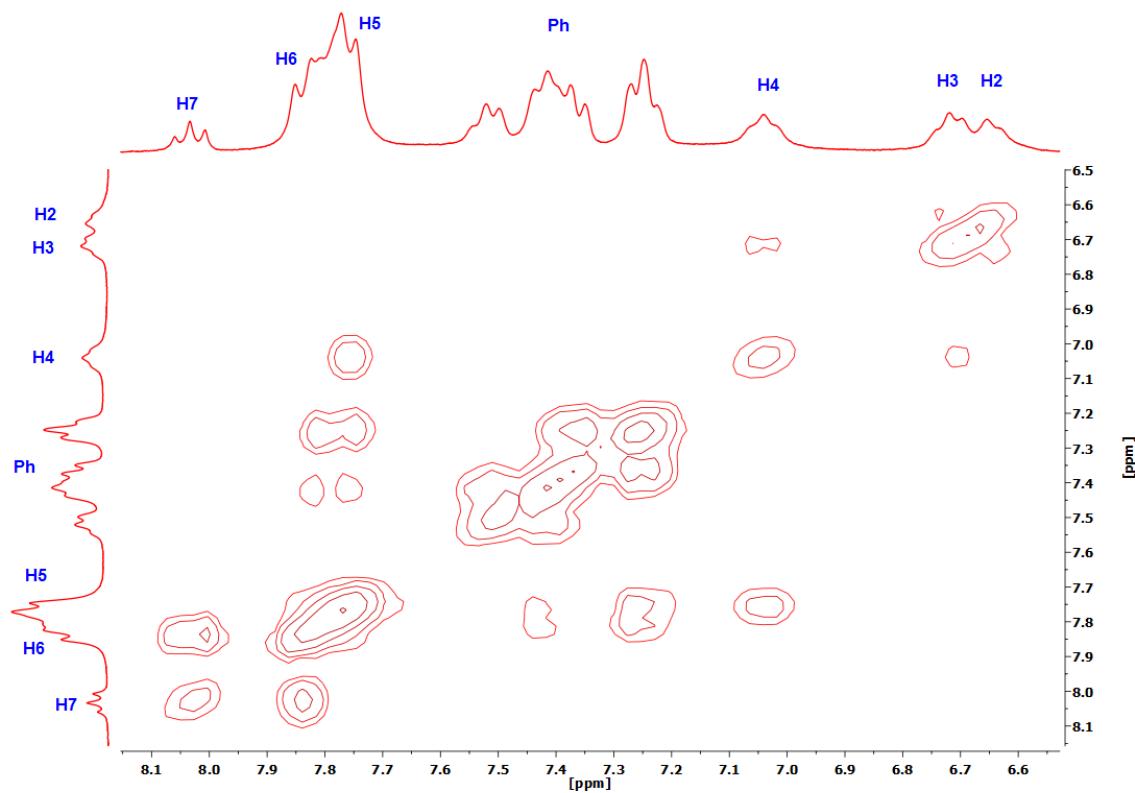
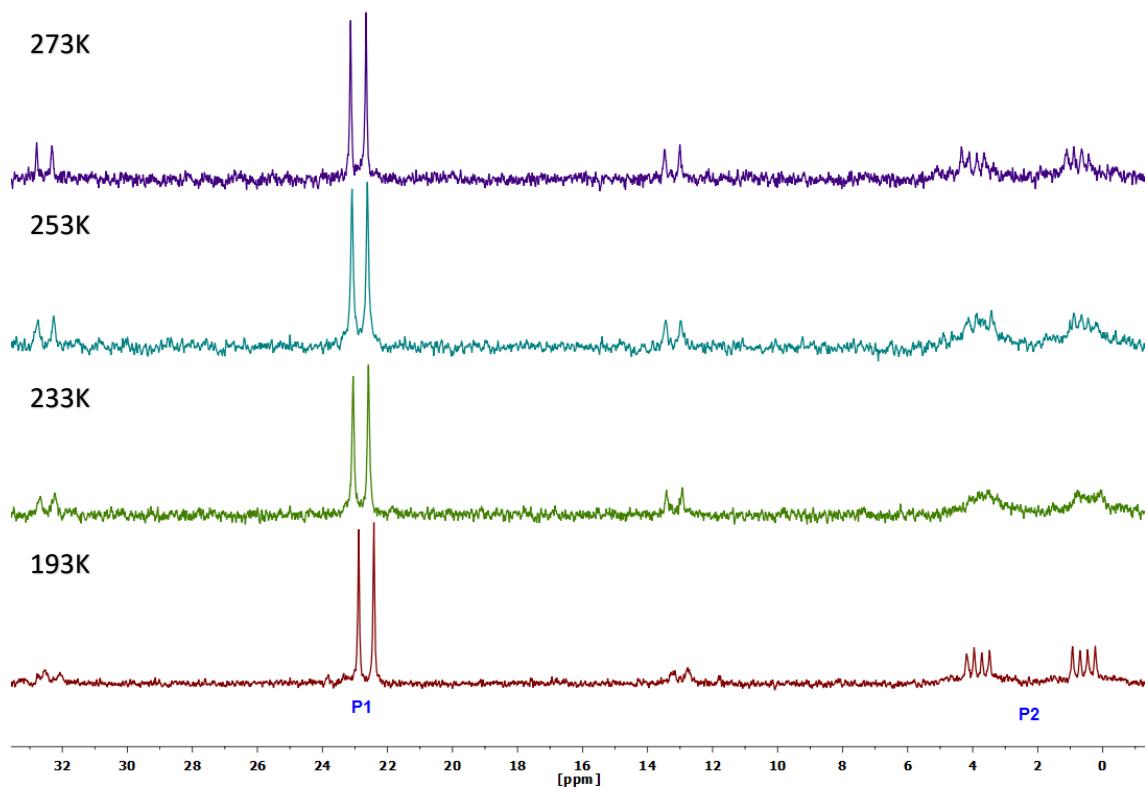
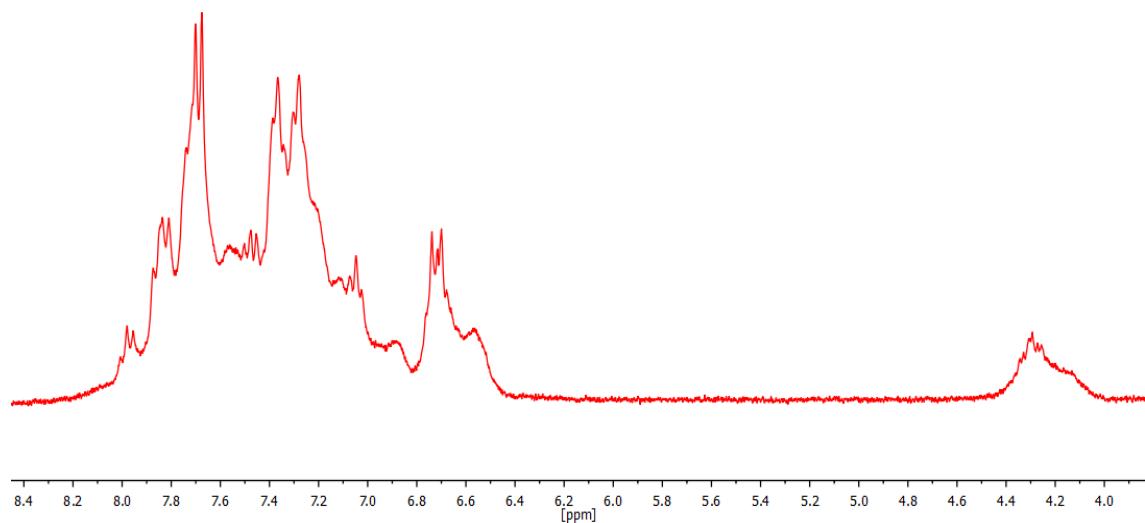


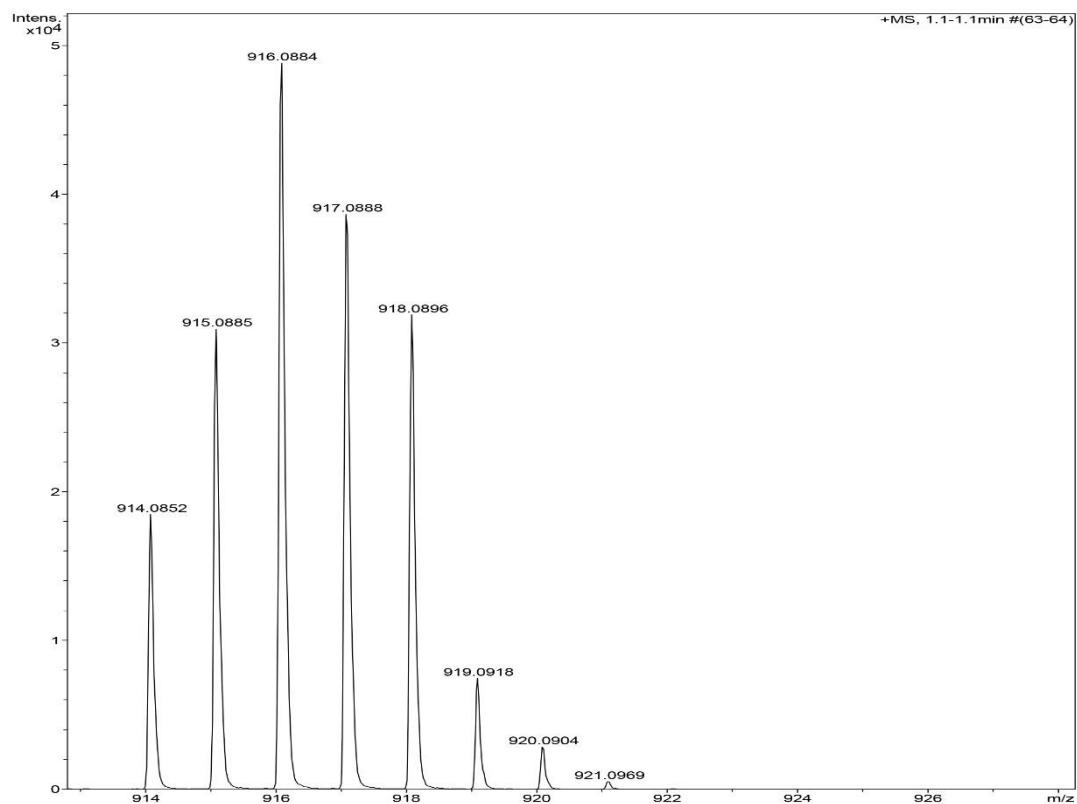
Figura 9. COSY del complejo **2** en acetona a 198K.



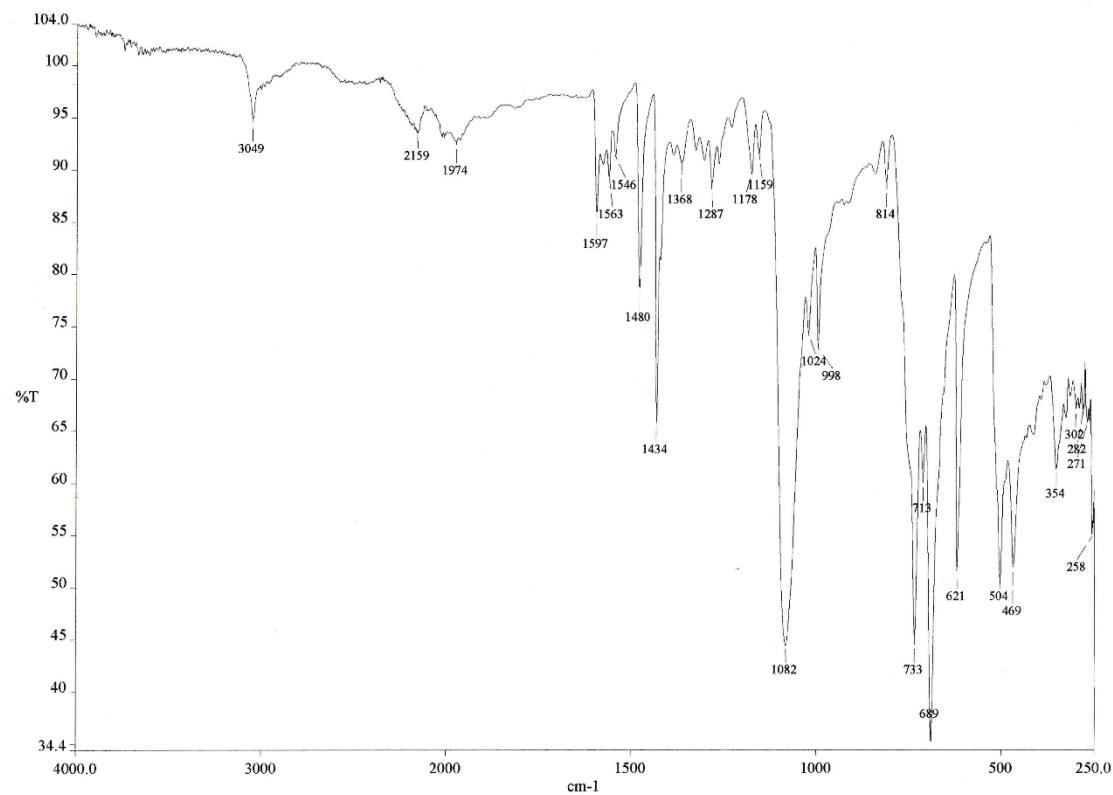
**Figura 10.**  $^{31}\text{P}$  RMN del complejo **2** a varias temperaturas.



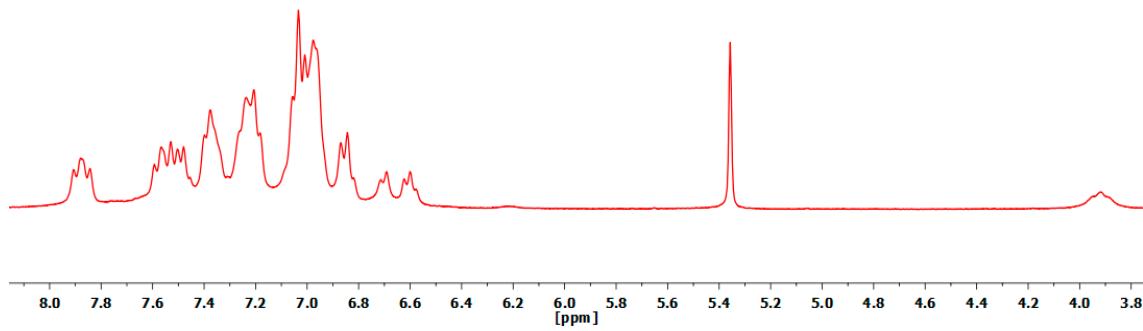
**Figura 11.**  $^1\text{H}$  RMN del complejo **2** a temperatura ambiente tras una hora en disolución.



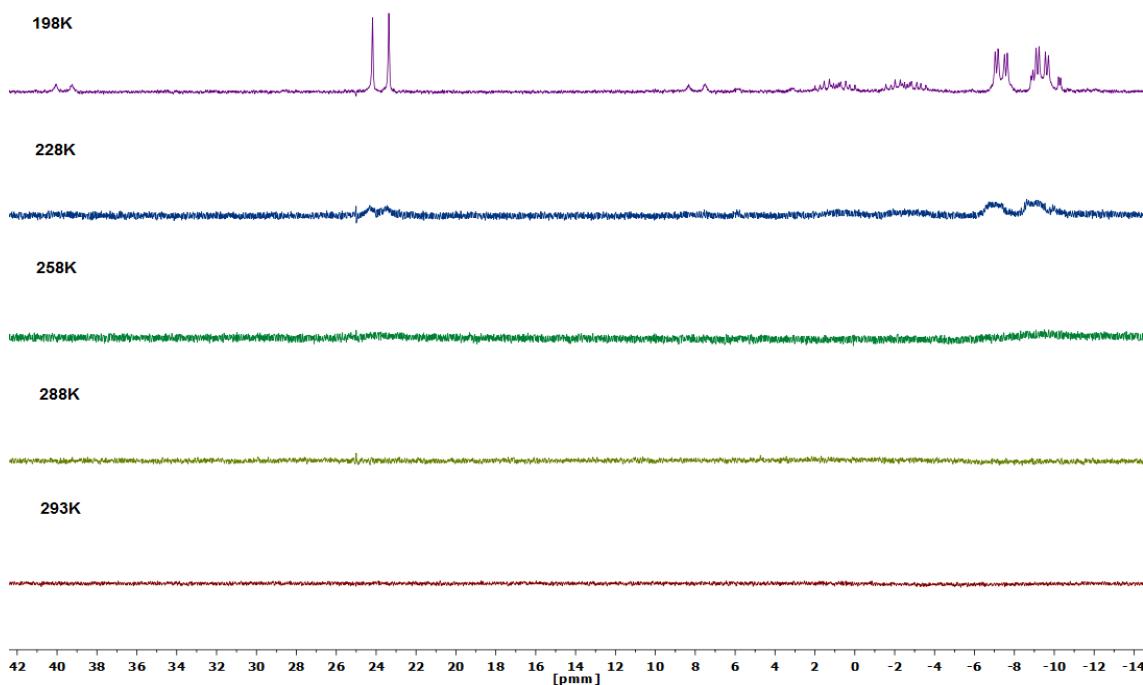
**Figura 12.** Espectro MS-ESI+ del complejo **2**.



**Figura 13.** IR del complejo  $\left[\left\{ \text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})\text{Ag}_2(\mu\text{-dppm}) \right\}(\text{ClO}_4) \right] (\mathbf{3})$ .



**Figura 14.** <sup>1</sup>H RMN del complejo **3** en acetona a 213K.



**Figura 15.** <sup>31</sup>P RMN del complejo **3** a varias temperaturas.

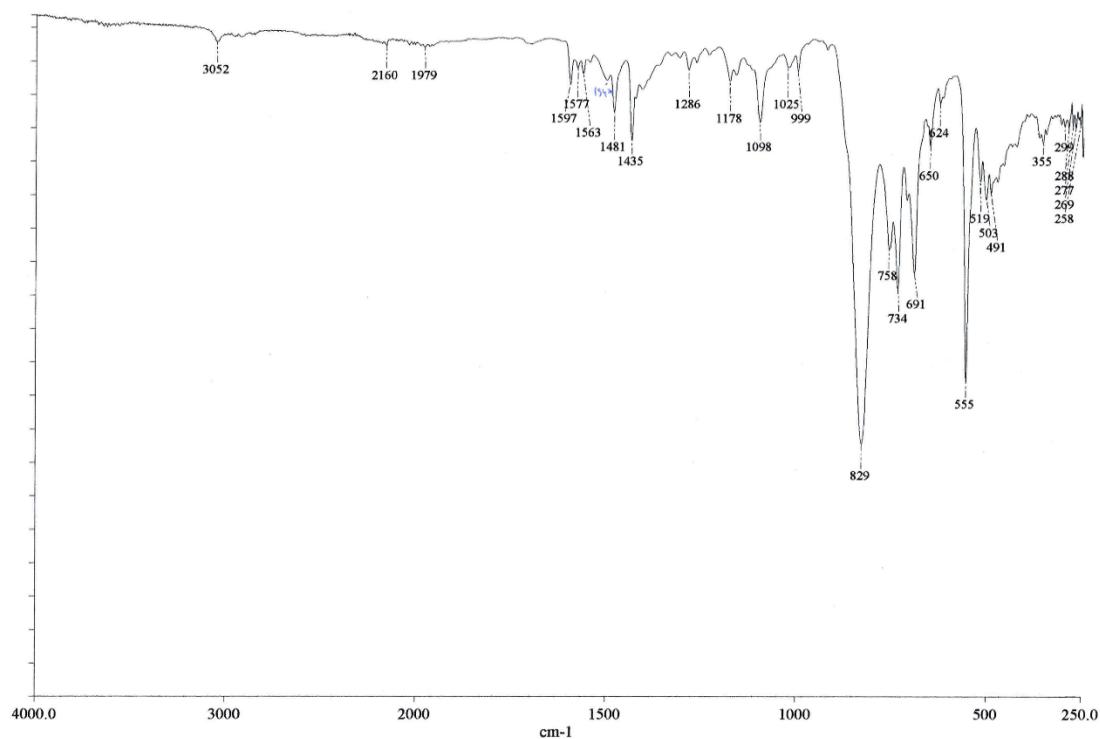


Figura 16. IR del complejo  $\left[\left\{ \text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm}) \right\} \text{Ti} \right](\text{PF}_6)$  (4).

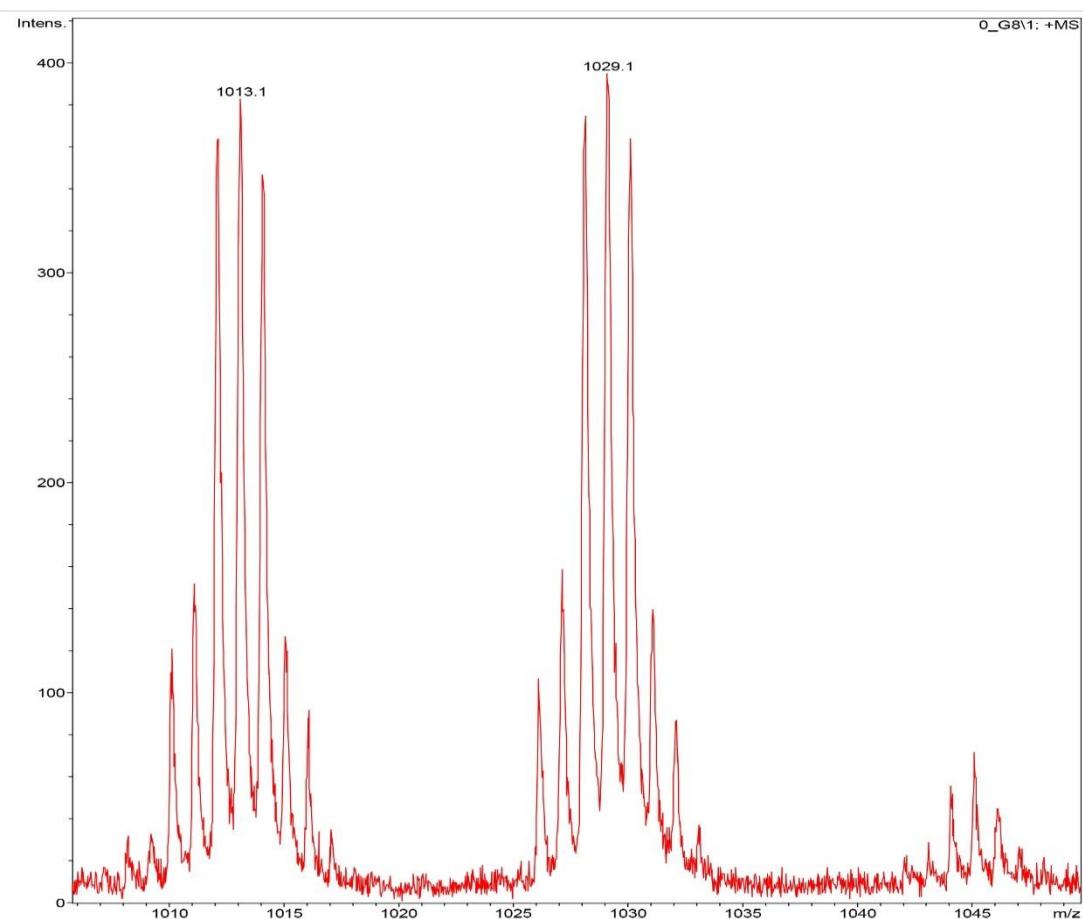


Figura 17. Espectro Ms-ESI+ del complejo 4

## Tablas cristalográficas

**Tabla 1. Distancias (Å) y ángulos (°) más relevantes para el complejo  $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$  (1·Me<sub>2</sub>CO).**

|                 |            |               |           |
|-----------------|------------|---------------|-----------|
| Pt–N            | 2.0203(18) | Pt–C(7)       | 2.070(2)  |
| Pt–C(13)        | 2.076(2)   | Pt–P(1)       | 2.2133(6) |
|                 |            |               |           |
| N–Pt–C(7)       | 79.99(9)   | N–Pt–C(13)    | 80.11(8)  |
| C(7)–Pt–C(13)   | 159.21(9)  | N–Pt–P(1)     | 172.30(6) |
| C(7)–Pt–P(1)    | 102.67(7)  | C(13)–Pt–P(1) | 97.84(6)  |
| P(1)–C(42)–P(2) | 110.69(12) |               |           |

**Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos (°) más relevantes para el complejo  $[\{\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dppm})\text{Ag}\}_2(\mu\text{-dppm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$  (3·Me<sub>2</sub>CO).**

|               |            |              |           |
|---------------|------------|--------------|-----------|
| Pt–N          | 2.041(10)  | Pt–C(13)     | 2.085(13) |
| Pt–C(7)       | 2.109(12)  | Pt–P(1)      | 2.248(3)  |
| Pt–Ag         | 2.8823(10) | Ag–P(3)      | 2.401(3)  |
| Ag–P(2)       | 2.428(3)   | Ag–C(7)      | 2.536(12) |
|               |            |              |           |
| N–Pt–C(13)    | 79.2(4)    | N–Pt–C(7)    | 79.5(4)   |
| C(13)–Pt–C(7) | 157.9(5)   | N–Pt–P(1)    | 175.6(3)  |
| C(13)–Pt–P(1) | 97.1(4)    | C(7)–Pt–P(1) | 104.5(3)  |
| P(3)–Ag–P(2)  | 136.71(11) | P(3)–Ag–C(7) | 123.9(3)  |
| P(2)–Ag–C(7)  | 99.2(3)    | P(3)–Ag–Pt   | 114.85(8) |
| P(2)–Ag–Pt    | 97.20(8)   |              |           |

Los datos cristalográficos y otros detalles de las tomas de datos se recogen en la tabla 3. Los cristales a medir se montaron en fibras de cuarzo en una orientación aleatoria. Las tomas de datos se realizaron a 100K en un difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur CCD utilizando radiación de grafito monocromo Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å) con una distancia entre el cristal y el

detector de 5.0 cm. Las celdillas unidad se determinaron a partir de 11398 (**1**·Me<sub>2</sub>CO) y 7478 (**3**·Me<sub>2</sub>CO) reflexiones recopiladas entre todos los datos. Las imágenes de difracción fueron integradas utilizando el programa CrysAlis RED.<sup>15</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-97.<sup>16</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. El método de refino fue en todos los casos el de matriz de datos completa frente a  $F^2$ . La tabla 3 recopila los índices finales obtenidos para las dos estructuras.

15. CrysAlis RED, CCD camera data reduction program, Oxford Diffraction: Oxford, UK, 2004.

16. G. M. Sheldrick, SHELX-97, a program for the refinement of crystal structures. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.

**Tabla 3. Datos cristalográficos y detalles del análisis por difracción de Rayos X para los complejos **1**·Me<sub>2</sub>CO y **3**·Me<sub>2</sub>CO.**

|   | <b>2</b> ·Me <sub>2</sub> CO  | <b>3</b> ·Me <sub>2</sub> CO  |
|---|---|---|
| Fórmula                                   | C <sub>42</sub> H <sub>33</sub> NP <sub>2</sub> Pt·Me <sub>2</sub> CO | C <sub>109</sub> H <sub>88</sub> Ag <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P <sub>6</sub> Pt <sub>2</sub> ·Me <sub>2</sub> CO |
| Masa molecular                            | 866.80  | 2474.53   |
| Sistema cristalino                        | Monoclínico   | Ortorrómbico  |
| Grupo espacial                            | <i>P2<sub>1</sub>/n</i>   | <i>Pbcn</i>   |
| <i>a</i> (Å)                              | 18.9530(3)  | 16.632(2)   |
| <i>b</i> (Å)                              | 9.5985(2)   | 15.8599(8)  |
| <i>c</i> (Å)                              | 19.8343(3)  | 39.994(10) Å  |
| $\beta$ (°)                               | 99.319(1)   | 90  |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                 | 3560.65(10)   | 10550(3)  |
| <i>Z</i>                                  | 4   | 4   |
| $\rho_{\text{calc}}$ (Mg/m <sup>3</sup> ) | 1.617   | 1.558   |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                 | 4.068   | 3.208   |

|  |                                     |                                    |
|--|-------------------------------------|------------------------------------|
| $F(000)$                                 | 1728                                | 4904                               |
| Tamaño cristal (mm <sup>3</sup> )        | 0.51 × 0.39 × 0.31                  | 0.31 × 0.09 × 0.02                 |
| Rango en $\vartheta$ (º)                 | 3.2 – 31.0                          | 3.2 – 25.0                         |
| Reflexiones medidas                      | 29383                               | 26902                              |
| Reflexiones independientes               | 10189 [ $R_{\text{int}} = 0.0292$ ] | 9272 [ $R_{\text{int}} = 0.0569$ ] |
| Compleitud $\vartheta = 25^\circ$ (%)    | 99.6                                | 99.7                               |
| Transmisión máx/min.                     | 1.0000/0.3625                       | 1.0000/0.7059                      |
| Datos/rest./par.                         | 10189 / 0 / 453                     | 9272 / 21 / 344                    |
| “Gof” en $F^2$                           | 1.024                               | 1.268                              |
| Índices finales [ $ I  > 2\sigma( I )$ ] | $R_1 = 0.0246$ , $wR_2 = 0.0523$    | $R_1 = 0.0851$ , $wR_2 = 0.1702$   |
| Índices finales (datos completos)        | $R_1 = 0.0310$ , $wR_2 = 0.0548$    | $R_1 = 0.1032$ , $wR_2 = 0.17.66$  |

<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> Gof =  $[\sum w (F_O^2 - F_C^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]$