



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Título
Compuestos organometálicos de Pt(II) y Ru(II) con el grupo electroactivo ferrocenilo
Autor/es
Sergio Sánchez García
Director/es
Elena Lalinde Peña y María Teresa Moreno García
Facultad
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico
2011-2012



**Compuestos organometálicos de Pt(II) y Ru(II) con el grupo electroactivo
ferrocenilo**, tesis doctoral

de Sergio Sánchez García, dirigida por Elena Lalinde Peña y María Teresa Moreno García
(publicada por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una Licencia
Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.
Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los
titulares del copyright.

**COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE Pt(II) Y
Ru(II) CON EL GRUPO ELECTROACTIVO
FERROCENILO**

Memoria presentada en el Departamento de Química de la Universidad de
La Rioja para optar al título de Doctor por el licenciado:

Sergio Sanchez Garcia

Universidad de La Rioja-2012



ELENA LALINDE PEÑA, Catedrática de Química Inorgánica de la Universidad de La Rioja.

M. TERESA MORENO GARCÍA, Profesora Titular del Departamento de Química de la Universidad de La Rioja.

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación titulado “**Compuestos de Pt(II) y Ru(II) con el grupo electroactivo ferrocenilo**” ha sido realizado en el Departamento de Química-Grupo de Síntesis Química de la Rioja (U.A.-C.S.I.C.) de la Universidad de La Rioja bajo nuestra dirección por el Licenciado en química Sergio Sanchez Garcia y autorizan su presentación para que sea calificado como Tesis Doctoral.

Logroño, Marzo de 2012

Fdo.: Prof. Elena Lalinde Peña

Fdo.: Dra. M. Teresa Moreno García

ÍNDICE

ABREVIATURAS Y SIGLAS	9
PRESENTACIÓN	13
INTRODUCCIÓN	17
CAPÍTULO I: Preparación y caracterización de compuestos mononucleares de Pt^{II} con grupos ferrocenilacetiluro.	37
I-1. Preparación de compuestos mononucleares de Pt con ligandos C≡CFc.	39
I-2. Caracterización de los compuestos 1 – 6	41
I-3. Estudio de propiedades de los compuestos 1 – 6	52
I-4. Síntesis, caracterización y estudio de propiedades del compuesto [<i>trans,trans</i> -Pt(μ-κC ^α :η ² -C≡CFc)(C ₆ F ₅)(PPh ₃) ₂ 7].	65
CAPÍTULO II: Preparación y caracterización de compuestos de alta nuclearidad Pt-Tl-Fe.	75
II-1. Preparación de compuestos heteropolimetálicos Pt-Tl-Fe.	79
II-2. Caracterización de los compuestos 8 – 13 .	83
II-3. Estudio de las propiedades de los compuestos 8 – 12 .	102

CAPÍTULO III: Preparación y caracterización de compuestos de Pt^{II} con ligandos alquino.	119
III-1. Preparación y caracterización de compuestos de Pt ^{II} con ligandos π -alquino.	123
III-2. Propiedades electroquímicas de los compuesto 14 – 19 .	135
III-3. Oxidación química de los derivados [Pt(bzq)(C ₆ F ₅)(η^2 -HC≡CR)] (R = Ph 14 , Fc 16).	138
CAPÍTULO IV: Preparación y estudio de la reactividad y propiedades de compuestos de Pt^{II} con ligandos PPh₂C≡CFc y/o C≡CFc.	153
IV-1. Preparación de derivados de Pt ^{II} con ligandos PPh ₂ C≡CFc y/o C≡CFc.	159
IV-2. Caracterización de los compuestos 25 – 34 .	162
IV-3. Estudio de la reactividad de [<i>cis</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂] 25 y [<i>cis</i> -Pt(C≡CFc) ₂ (PPh ₂ C≡CR) ₂] (R = Fc 29 , Ph 30 , <i>t</i> Bu 31) frente a [<i>cis</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (thf) ₂].	171
IV-4. Estudio de las propiedades de los compuestos 25 – 38 .	185
CHAPTER V: Synthesis characterization and properties of new octahedral alkynylphosphine Ru^{II} complexes.	201
V-1. Synthesis and characterization of alkynylphosphine Ru ^{II} complexes.	204
V-2 Theoretical calculations.	220
V-3 Study of properties of complexes 47 – 55 .	223

RESUMEN Y CONCLUSIONES	233
SUMMARY AND CONCLUSIONS	249
EXPERIMENTAL	265
BIBLIOGRAFÍA	341
APENDICE 1: DATOS CRISTALOGRAFICOS	361
APENDICE 2: COORDENADAS ATÓMICAS EN LOS CÁLCULOS DFT	385

ABREVIATURAS Y SIGLAS

a	ancho (espectros de IR y de R.M.N.)
bzq	7,8-benzoquinolato
CV	Cyclic voltammetry
d	Débil
d	doblete (espectros de R.M.N)
dd	doblete de dobletes (espectros de R.M.N)
dm	doblete de multipletes (espectros de R.M.N)
DPV	Diferencial de pulso / Pulse differential voltammetry
ES	Electrospray
f	fuerte (espectros de IR)
Fc	ferroceno / ferrocenilo
i	Ipso
IL	Intraligando
IR	Infrarrojo
IVCT	Transferencia de carga inter-valencia
LL'CT	Transferencia de carga del ligando al ligando'
LMCT	Transferencia de carga del ligando al metal
m	meta, media en IR, multiplete en R.M.N.
MALDI	<i>matrix assisted laser desorption/ionization</i>
MLCT	Transferencia de Carga del Metal al Ligando
Ph	Fenilo
o	Orto
OTTLE	Optically Transparent Thin-Layer Electrochemistry

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Rto	Rendimiento
s	singlete (espectros de R.M.N.)
st	pseudotriplete
tBu	<i>tert</i> -butilo
tht	tetrahidrotiofeno
UV-vis	Ultravioleta-visible
VC	Voltametría cíclica

PRESENTACIÓN

El rápido avance observado durante el siglo XX y el comienzo del XXI en el campo de los dispositivos electrónicos se ve reflejado en el constante aumento de su capacidad y velocidad junto con la disminución de su tamaño. En la actualidad se producen dispositivos de tamaño menor a 45 nm e incluso recientemente ha sido publicada la construcción de un transistor de un solo átomo de fósforo en un cristal de silicio, por lo que se espera que a medio-largo plazo los dispositivos electrónicos tengan dimensiones moleculares.

En este campo, la ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) ha propuesto una hoja de ruta para la investigación de dispositivos electrónicos moleculares. Actualmente nos encontramos en la fase de investigación básica tras la que continuarán las fases de desarrollo y producción. Antes de llegar a la fase de producción se han de superar muchos retos para conseguir el funcionamiento de estos nuevos materiales.

El papel que pueden jugar los procesos redox, las propiedades magnéticas y la comunicación electrónica en los futuros dispositivos electrónicos moleculares es de gran importancia ya que permiten modular la respuesta $I-V$ (corriente – voltaje). Por este motivo, la presencia de grupos redox activos en dichos dispositivos se ve como la posibilidad de controlar propiedades a través de un electrodo o un campo magnético externo, abriendo una gran cantidad de oportunidades para la construcción de materiales moleculares con interesantes propiedades.

Dentro de los materiales moleculares, una de las áreas más activas en los últimos años en investigación básica, es el estudio de las propiedades de complejos organometálicos discretos, con el fin de dotar de sólidos

cimientos a las posibles aplicaciones futuras de estos materiales. Las funciones que pueden desempeñar los centros metálicos y la interacción entre los centros metálicos y el fragmento orgánico en estos materiales continúa siendo objeto de estudio en diversos campos.

Por lo tanto, en este contexto, los complejos organometálicos son una prometedora familia de compuestos con interesantes propiedades que hacen pensar que la química organometálica puede jugar un papel importante en el futuro de la ciencia de materiales y especialmente en la industria electrónica.

El trabajo que aquí se presenta, enmarcado dentro de la investigación básica, se ha centrado en la síntesis de nuevos compuestos organometálicos de platino y rutenio con unidades ferroceniletinilo como centros redox activos y el estudio de sus propiedades electroquímicas.

INTRODUCCIÓN

En los últimos 40 años ha resurgido un gran interés en el estudio de sistemas polimetálicos con grupos electroactivos y particularmente en el análisis de las interacciones electrónicas entre los grupos redox.¹⁻³ Este interés se debe a varios motivos. Entre ellos podemos destacar la posibilidad de modelizar la interacción electrónica dentro de un sistema molecular,⁴ el deseo de mejorar el conocimiento que hoy en día se dispone de los espectros electrónicos de complejos de valencia mixta,^{5,6} el diseño racional de sistemas que sean capaces de aprovechar los estados de cargas separadas generadas fotoquímicamente^{7,8} o su uso en dispositivos moleculares electrónicos.^{9,10}

Los complejos organometálicos, que combinan grupos orgánicos e inorgánicos (centros metálicos o clusters) en su estructura son un grupo de materiales moleculares que han recibido menos atención que otros materiales tales como nanotubos de carbono, grafeno, *self-assembled monolayers* (SAMs)..., para aplicaciones moleculares electrónicas.^{9,11} Por este motivo, en los últimos años se ha producido un creciente interés en examinar las propiedades de sistemas organometálicos, ya que poseen ciertas ventajas frente a otros sistemas, como su gran diversidad estructural, la posibilidad de introducir grupos redox activos de forma controlada y la diversidad de propiedades electrónicas y magnéticas que ofrece la presencia del metal.^{8,10,12-14} En este sentido, los avances más recientes se dirigen hacia la aplicación de sistemas de valencia mixta como modelos o incluso componentes en el área de ciencia de materiales, más concretamente en electrónica y computación molecular.

La medida de la interacción electrónica en complejos organometálicos entre dos (o más) centros redox, pudiendo ser los centros metálicos (o clusters) tanto centros electroactivos como puentes entre grupos redox, es complicada debido a la gran cantidad de factores que afectan las medidas electroquímicas y la dificultad en la interpretación de los espectros electrónicos de las especies de valencia mixta.¹⁵⁻¹⁷

Un claro ejemplo de esta dificultad se encuentra en el ión Creutz-Taube $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\mu\text{-pirazina})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (Figura I). Este se considera el primer complejo sintetizado específicamente para el estudio de compuestos de valencia mixta en disolución y fue formulado inicialmente como un complejo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$.^{18,19}

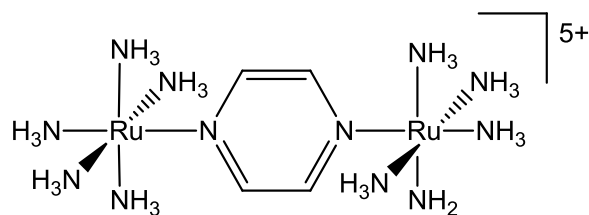


Figura I

La teoría de Marcus-Hush²⁰ (publicada unas décadas antes de la preparación del ión Creutz-Taube) había predicho la existencia de transiciones ópticas de intervalencia en la zona del infrarrojo cercano en sistemas con dos centros metálicos en distintos estados de oxidación. El hecho de que la banda de absorción encontrada en la zona de baja energía para el ión Creutz-Taube ($\sim 5800 \text{ cm}^{-1}$ en nitrometano) no tuviera forma gaussiana y fuera más estrecha que la predicha por el modelo (la teoría de Hush relaciona la anchura de la banda con la energía de reorganización de la transferencia electrónica) provocó que tras su publicación en 1969 un gran número de estudios intentaran dilucidar si se trataba de un complejo de valencia localizada ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$) o deslocalizada ($\text{Ru}^{\text{II}+1/2}\text{-Ru}^{\text{II}+1/2}$).

En 1984 seis grupos de investigación, basados en distintas observaciones experimentales (Rayos X, ^{99}Ru Mössbauer, ESR, electroquímica) llegaron a la conclusión de que el ión Creutz-Taube, tanto en el estado fundamental como en el estado excitado intervalencia, se encuentra en forma deslocalizada.²¹ Este hecho fue apoyado con posterioridad mediante cálculos teóricos DFT (Density Functional Theory).²²⁻²⁵ Desde ese momento está comúnmente asumido que el ión Creutz-Taube se trata de un compuesto “deslocalizado”, aunque recientemente diversos autores han puesto en duda esta asignación argumentando que sus propiedades espectroscópicas pueden ser interpretadas mediante una localización residual.^{4,26}

En cualquier caso, y a pesar de la dificultad para conocer el grado de deslocalización del electrón desapareado en este tipo de compuestos, el estudio de las interacciones electrónicas en sistemas de valencia mixta donde dos o más centros metálicos se unen a través de un ligando, sufrió un importante auge tras la descripción de las propiedades de este ión.

Antes del estudio del ión Creutz-Taube, M.B. Robin y P. Day publicaron su conocida clasificación para los compuestos de valencia mixta.²⁷ En esta clasificación

estos sistemas están divididos según el grado de deslocalización de la carga, deslocalización que está directamente relacionada con la extensión de la comunicación electrónica entre los centros redox.

Para clasificar los compuestos en una u otra categoría se utilizan técnicas electroquímicas y espectroscópicas.^{15,16,28,29} En el caso de un sistema con dos centros redox idénticos que se encuentran en el mismo estado de oxidación, la separación observada experimentalmente en una voltametría cíclica (VC) entre los potenciales $E_{1/2}$ es indicativa de interacción electrónica entre los centros. En el potencial intermedio, el complejo existe como una especie de valencia mixta y puede experimentar transferencia electrónica inducida ópticamente, observándose una banda de transferencia de carga intervalencia (IVCT) en la zona del IR cercano en las medidas de espectroelectroquímica.

Para un compuesto en el que dos centros redox idénticos se conectan a través de un ligando puente o conector (Figura II) esta clasificación define tres posibilidades distintas, dando lugar a tres grupos:



Figura II

Grupo I. En estos sistemas no existe comunicación electrónica entre ambos centros redox. El ligando puente actúa como aislante y las propiedades electroquímicas son la resultante de la suma de las de sus componentes redox aislados. Estos sistemas se caracterizan por una sola onda de dos electrones en la VC (Figura III.a) y no presentan ninguna absorción correspondiente a transferencia de carga intervalencia (IVCT).

Grupo II. También denominados “*valence trapped*”. En estos derivados existe una significativa comunicación electrónica entre los centros redox que modifica levemente las características que poseen los centros aislados. Así, está comúnmente asumido que pertenecen a este grupo los sistemas que presentan dos ondas de $1 e^-$ separadas menos de 200 mV en la VC (Figura III.b) y en este caso, las especies parcialmente oxidadas se caracterizan por exhibir una absorción en el IR cercano correspondiente a una banda IVCT.

Grupo III. En este grupo existe una gran comunicación entre los centros redox “*average-valence*” y se observan propiedades electroquímicas totalmente distintas a las que poseen los centros redox aislados. Presentan dos ondas de 1 e⁻ separadas mas de 200 mV y como la densidad electrónica está deslocalizada a lo largo del puente, las absorciones observadas en el IR cercano en las especies parcialmente oxidadas se atribuyen a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del electrón desapareado deslocalizado y no una banda IVCT.

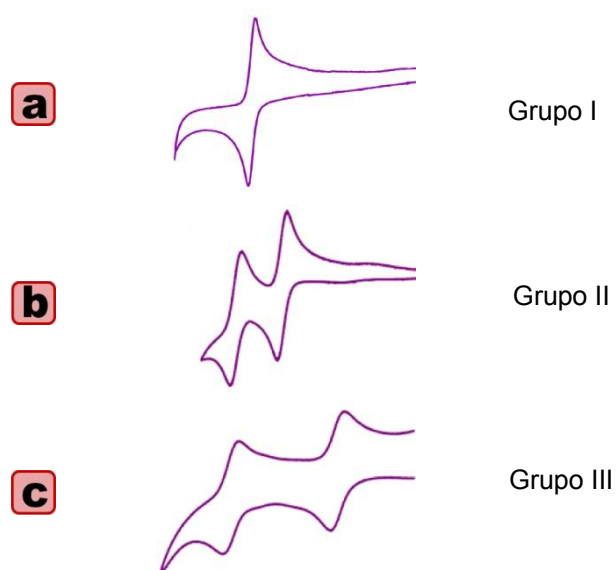


Figura III

Algunos de los sistemas estudiados poseen características del grupo II y del grupo III, por lo que más recientemente ha sido descrito un nuevo grupo (grupo II/III) y que presentan propiedades muy interesantes.^{5,30}

El grado de deslocalización de carga en los *compuestos de valencia mixta* se puede determinar a partir de las medidas electroquímicas mediante el cálculo de la constante de coproporción K_{com} , definida como:

$$K_{com} = 10^{(F \cdot \Delta E_{1/2} / 2.303 \cdot R \cdot T)}$$

Que a 25 °C queda simplificada como:

$$K_{com} = 10^{(38.92 \cdot \Delta E_{1/2} / 2.303)} = 10^{(16.90 \cdot \Delta E_{1/2})}$$

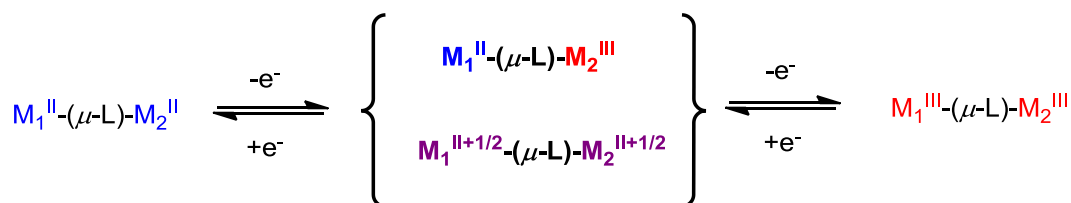
Donde $\Delta E_{1/2}$ se expresa en voltios.

Comúnmente se admiten los siguientes valores para cada una de las clases:

- $K_{\text{com}} < 4 \rightarrow$ el compuesto pertenece al Grupo I.
- $K_{\text{com}} > 10^6 \rightarrow$ el compuesto pertenece al Grupo III.

No obstante, debemos indicar que actualmente está reconocido que la separación de las ondas en la VC no sólo depende de la interacción electrónica entre los centros redox, sino de varios factores como el disolvente o el electrolito soporte con el que se lleve a cabo la medida. Por este motivo, el valor de la separación entre las ondas no siempre es una consecuencia directa de la comunicación entre los grupos redox y sólo debe tomarse como un valor indicativo de la interacción entre ellos.

La transición IVCT que se observa en los complejos de Clase II, se puede explicar utilizando como ejemplo un complejo del tipo $[M_1^{\text{II}}(\text{L})_n-(\mu\text{-L})-M_2^{\text{II}}(\text{L})_n]$ en el que M_1 es igual a M_2 y L y $\mu\text{-L}$ son los coligandos y ligandos puente, respectivamente. La oxidación de $1 e^-$ da lugar a la especie de valencia mixta, donde la carga total (+5) puede corresponder, en los dos casos más extremos, a $[M_1^{\text{II}}M_2^{\text{III}}]$ o $[M_1^{\text{II}+1/2}M_2^{\text{II}+1/2}]$.



Esquema I

El modelo de Hush,^{20,31,32} que aplica el modelo conceptual de Marcus³³ a las transiciones intervalencia, es el más utilizado para el análisis de estos sistemas. Los dos centros metálicos, conectados por un ligando puente, representan el donador (M_1) y el aceptor (M_2) y la molécula está rodeada por una esfera de solvatación cuyo equilibrio de polarización es, en general, distinto antes y después de que se produzca la transferencia electrónica (ET). Según el modelo de Hush, la Energía potencial (U_r) del sistema es una función de cientos de coordenadas del sistema (incluyendo la orientación de las moléculas individuales de disolvente y las coordenadas de vibración). El sistema

dinuclear se describe mediante las energías de superficie de potencial de la Figura IV en el que las curvas discontinuas representan las funciones de onda para los isómeros electrónicos con la valencia localizada $[M_1^{II}M_2^{III}]$ y $[M_1^{III}M_2^{II}]$. En la Figura IV se recogen los diagramas de Hush para cada uno de los grupos.

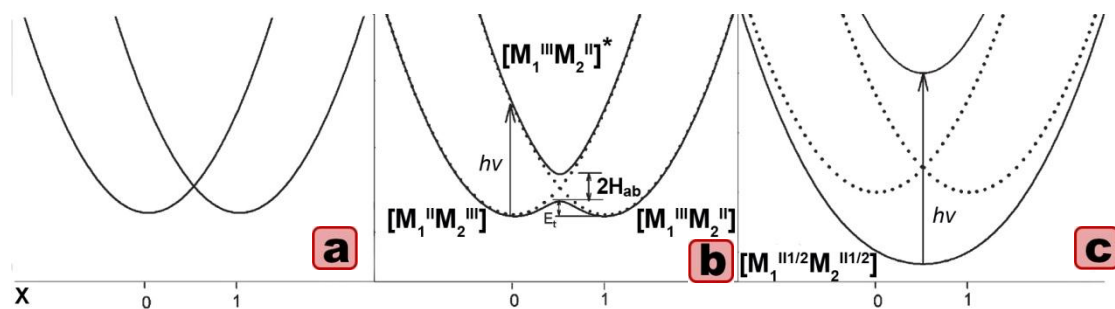
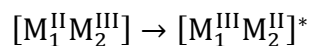


Figura IV

Los factores que determinan si se produce la transferencia electrónica en el complejo de valencia mixta son el acoplamiento electrónico (H_{ab}) y la energía de reorganización (λ). Cuando H_{ab} es suficientemente grande para que se produzca interacción (b) o deslocalización (c), los estados electrónicos iniciales y finales son sustituidos por dos nuevos estados electrónicos. La diferencia energética entre los dos mínimos de los estados es $2 H_{ab}$ (grupo II con interacción electrónica, caso b). Como puede observarse en la Figura IV.a cuando el acoplamiento electrónico entre M_1 y M_2 es nulo ($H_{ab} = 0$) la banda de IVCT no es posible y el complejo forma parte del grupo I.

En los sistemas del grupo II (Figura IV.b), débilmente acoplados ($H_{AB} \neq 0$), la mezcla de las funciones de onda hace que éstas no sean degeneradas a $X = 0.5$, dando lugar a una nueva superficie de energía potencial adiabática (líneas continuas) cuya energía a $X = 0.5$ es igual a $2 H_{ab}$. En estos sistemas es posible una transición vertical electrónica desde el mínimo de uno de los pozos de potencial a un estado excitado vibracional de la segunda superficie de energía potencial, que es la denominada transición IVCT (Ecuación I), que corresponde a la formación del ión en el estado vibracional excitado. Estas bandas de intervalencia suelen ser débiles, dependientes del disolvente (tal y como explica el modelo de Marcus) y anchas. En estos sistemas la transferencia electrónica activada térmicamente en el estado fundamental (superficie adiabática) también es posible.



Ecuación I

En los sistemas del grupo III (Figura IV.c), existe una gran deslocalización ($2H_{ab} > \lambda$), ya que desaparece la barrera térmica a la transferencia electrónica y la superficie adiabática en el estado fundamental posee un mínimo a $X = 0.5$. En estos compuestos M_1 y M_2 se encuentran en un estado de oxidación intermedio (+ 2.5) tanto en el estado fundamental como en el excitado. A pesar de que en estos sistemas se suelen seguir utilizando los términos IVCT y valencia mixta, en las transiciones no ocurre una transferencia de carga neta, y deben ser llamados de valencia promediada (*average valence*).

En el campo de las interacciones electrónicas en especies organometálicas, una gran parte de los trabajos han estudiado la comunicación electrónica entre dos centros metálicos a través de un ligando puente insaturado.³⁴⁻³⁸ Entre los conectores más habituales, los fragmentos de tipo alquinilo y poliino han sido sin duda de los más utilizados en este campo.^{13,39-45} El eficiente solapamiento $p\pi$ - $d\pi$ entre los átomos metálicos y el triple enlace (Figura V) hacen de estos sistemas unos excelentes candidatos para el estudio de interacción electrónica entre los centros metálicos.

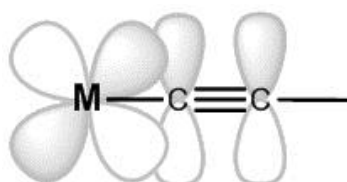


Figura V

Se han descrito numerosos ejemplos con distintos metales, tanto homo como heterometálicos, con un número variable de átomos de carbono, como los ejemplos que se muestran en la Figura VI.

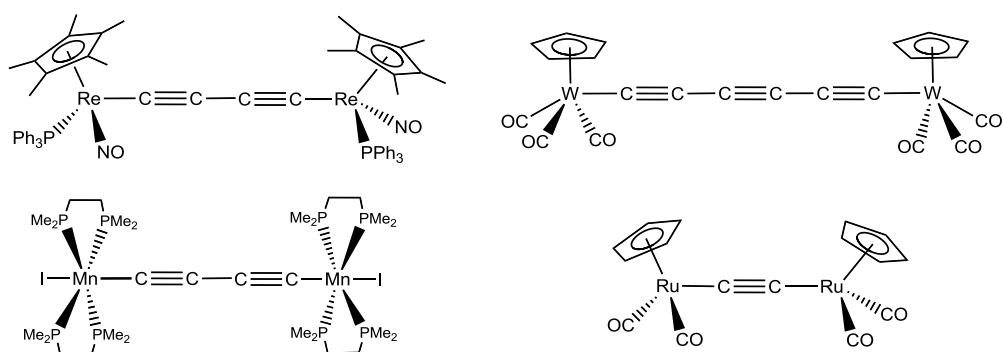


Figura VI

Otra de las áreas de interés en el estudio de la comunicación electrónica y las especies de valencia mixta se ha centrado en el estudio de sistemas polimetálicos con múltiples unidades de tipo metaloceno.^{12,15,16,46-48} Se han estudiado con detalle este tipo de sistemas organometálicos no solo por su inherente interés teórico, sino también por sus posibles aplicaciones en la construcción de dispositivos electrónicos y almacenamiento electrónico. En particular, se conocen un gran número de compuestos que contienen grupos ferrocenilo (Fc) conectados a través de una gran variedad de unidades que actúan de puente.¹⁷ Tras el descubrimiento del ferroceno en 1951 y el trabajo pionero de Cowan y col. en la década de los 70,⁴⁹ el grupo ferrocenilo se ha empleado ampliamente como centro redox para evaluar la capacidad de transferencia electrónica debido a su versatilidad sintética, robustez y su conocido comportamiento redox. En los últimos años se ha abierto un campo de gran interés con la preparación de materiales polímero y dendrímero basados en múltiples unidades ferrocenilo.^{46,50,51}

Además, se han usado de forma extensiva derivados de ferroceno que contienen grupos funcionalizados coordinados a los anillos ciclopentadienilo para sintetizar una amplia variedad de moléculas con interesantes propiedades.⁵² Entre los ferrocenilos funcionalizados, el ligando etinilferroceno (FcC≡C) ha sido ampliamente empleado como grupo redox terminal^{36,53-82} debido a la buena interacción del grupo ferrocenilo con los triples enlaces del fragmento acetilénico, lo que facilita la existencia de interacciones electrónicas.

Así, se ha llevado a cabo el estudio de la interacción electrónica en especies con grupos etinilferroceno terminales conectados a través de distintos tipos de puente, entre los que se encuentran:

(a) puentes orgánicos con conjugación π ($\text{Fc-C}\equiv\text{C-puente-C}\equiv\text{C-Fc}$), habitualmente de tipo arilo (Figura VII).⁵³⁻⁵⁹

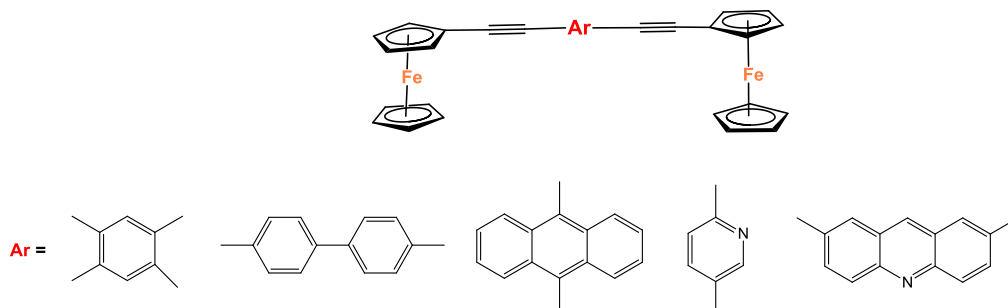


Figura VII

De entre estos sistemas resulta especialmente atractiva la familia de compuestos tipo estrella recientemente publicada por Astruc y col.⁸³ como la mostrada en la Figura VIII

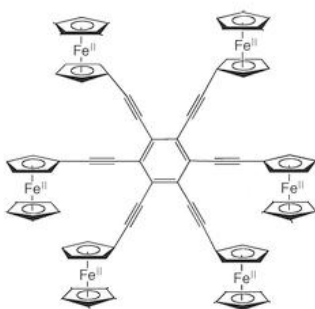


Figura VIII

(b) centros metálicos ($\text{Fc-C}\equiv\text{C-M-C}\equiv\text{C-Fc}$) ($\text{M} = \text{Pt}$,⁶⁰⁻⁶⁵ Ru ,⁶²⁻⁶⁵ Mn ,⁶⁶ Hg ,⁸⁴ Ti ⁸⁵). Cabe destacar por su relación con el trabajo presentado en esta memoria el estudio realizado por Osella y col.⁶⁰ de comunicación electrónica en derivados de Pt con dos grupos ferroceniletinilo en los que se observan dos ondas de oxidación para los grupos Fc, mostrando una débil interacción electrónica. En la Figura IX se muestra la voltametría cíclica del compuesto [*trans*-Pt(C \equiv CFc)₂(PMePh₂)₂] que exhibe dos ondas parcialmente superpuestas asignadas a los grupos Fc.

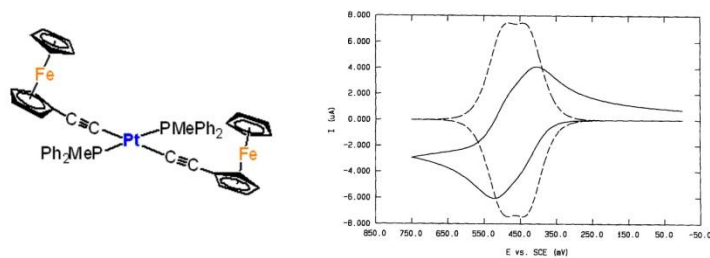


Figura IX

(c) fragmentos organometálicos con cadenas conjugadas (Fc-C≡C-puente-M-puente-C≡C-Fc) como las mostradas en la Figura X.^{67,68}

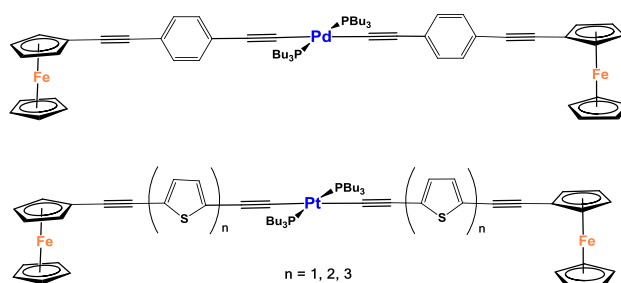


Figura X

(d) sistemas con enlaces Metal-Metal del tipo (Fc-C≡C-M-M-C≡C-Fc), (M-M = Pt-Pt, Ru-Ru)⁶⁹⁻⁷¹ o (Fc-(C≡C)_n-M₂-(C≡C)_n-Fc).^{36,71,72} normalmente soportados por ligandos puente. A modo de ilustración, cabe destacar la interacción electrónica en el complejo de la Figura XI, en el que los grupos Fc se encuentran una distancia de 27 Å, lo que parece indicar que, en este caso, los centros metálicos Ru^{II}/Ru^{III} ayudan a la interacción entre los grupos ferrocenilo.

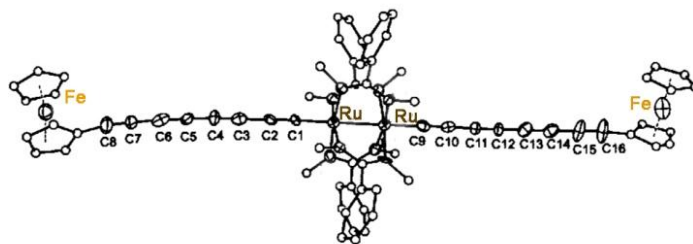


Figura XI

(e) clusters de metales de transición, incluyendo Cu_3 ,⁷³ Ag_3 ,⁸² Co_3 ,⁷⁴ Ru_3 ,⁷⁵ Os_3 ,^{76,77} Mo_6 ,⁷⁸ Pt_6 ,⁷⁹ Ag_8/M_6 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$),⁸⁰ Au_3Cu_2 ,⁸¹ y Ag_6Cu_6 ,⁸², algunos de los cuales se muestran en la Figura XII.

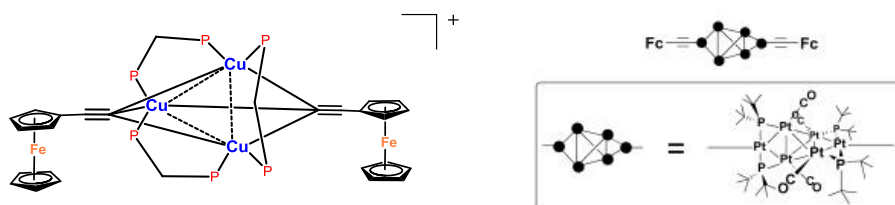


Figura XII

En un reducido número de compuestos se ha estudiado la influencia de la modificación de la densidad electrónica π en las propiedades electroquímicas de estos sistemas tras la coordinación lateral η^2 en complejos metal-ferroceniletinilo y formación de compuestos heterometálicos.² Dicha modificación ha mostrado tener una notable influencia en la interacción de los grupos Fc. Así el cluster $[\text{Ag}_8\text{Cu}_6(\text{C}\equiv\text{CFc})_{12}\text{Cl}]^+$ (Figura XIII) constituido por un octaedro de seis unidades $\{\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc}\}$ apicado en sus 8 caras por centros de Ag^1 y estabilizados por interacciones metalofílicas $\text{Cu}^1\cdots\text{Ag}^1$ y $\text{Ag}^1\cdots\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$, la separación encontrada entre las ondas de oxidación de los grupos Fc es de 150 mV. Este valor es mayor que el observada en el derivado $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc}$ (100 mV) y en otros clusters como el trigonal $[\text{Cu}_3(\mu_3-\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{dppm})_3]\text{PF}_6$ (Figura XII, 70 mV) o el octaédrico $[\text{Cu}_6(\text{dppm})_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_4](\text{ClO}_4)_2$ (0.11 V), sugiriendo la existencia de una mayor interacción entre los grupos redox en el cúmulo catiónico $[\text{Ag}_8\text{Cu}_6(\text{C}\equiv\text{CFc})_{12}\text{Cl}]^+$.

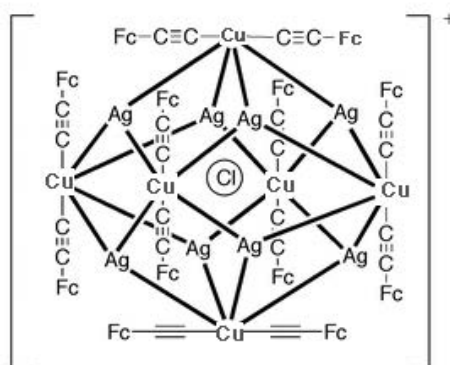


Figura XIII

Por el contrario, la formación del complejo titanoceno mostrado en la Figura XIV produce un decrecimiento de la comunicación electrónica entre los grupos Fc respecto a la observada en el ligando Fc-C≡C-Fc libre.⁸⁶

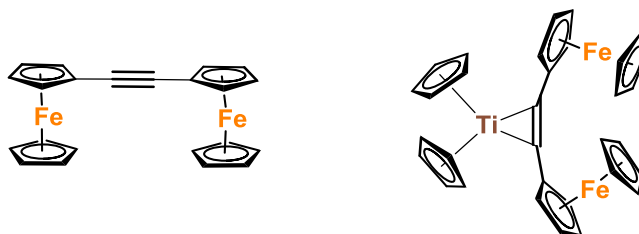


Figura XIV

En la misma línea, aunque sin modificar la densidad electrónica π de las unidades C≡C-Fc, la coordinación del fragmento AuX (X = Cl, Br) al enlace Pt-Pt en el complejo $[\text{Pt}_2(\text{C}\equiv\text{C-Fc})_2(\text{dppm})_2]$ rompe la geometría lineal Fc...Pt-Pt...Fc (Figura XV) y anula la comunicación electrónica entre los grupos Fc que en el precursor es de 260 mV.

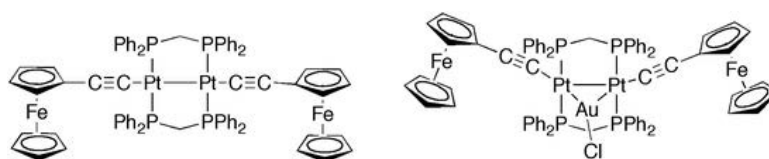


Figura XV

Los estudios electroquímicos de todos estos compuestos han demostrado que la naturaleza electrónica de los conectores, incluyendo los centros metálicos y sus coligandos, juegan un papel crucial en el acoplamiento electrónico y por tanto en la deslocalización electrónica de estas especies, por lo que continúa siendo de interés examinar nuevos y más complejos sistemas con el fin de conseguir una mejor comprensión de las propiedades que presentan y sus posibles futuras aplicaciones.

Nuestro grupo de investigación ha contribuido decisivamente en los últimos años al estudio de la química de alquínilderivados homo y heteropolinucleares de platino,⁸⁷ de alquínilfosfinas de diversos metales⁸⁸⁻⁹⁹ y ha realizado también algunas contribuciones puntuales a la química de los sistemas Pt-alquino.^{100,101}

El interés de los alquínilos metálicos se debe a su gran diversidad estructural¹⁰²⁻¹⁰⁸ y a la rica reactividad de estos compuestos, que incluye la formación de clusters y agregados heteropolinucleares^{87,109-114} así como su transformación en vinilos, vinilidenos, alenilidenos o cumulenilidenos,^{35,115-120} o su participación en procesos de ruptura y formación de enlaces C-C.¹²¹ Además, tal y como se ha comentado con anterioridad, la geometría lineal del fragmento alquínílico y el eficiente solapamiento $M(d\pi)\cdots p(\pi)C\equiv C$ facilita la deslocalización electrónica convirtiendo a estos sistemas en excelentes candidatos en el diseño de nuevos materiales moleculares con propiedades de interés.^{113,114,122-125} La implicación de la densidad electrónica π del triple enlace permite que los grupos alquínilo adopten diferentes modos de coordinación generando agregados polinucleares y clusters. En la Figura XVI se recogen de forma esquemática algunos de los distintos modos de coordinación conocidos por los ligandos alquínilo.

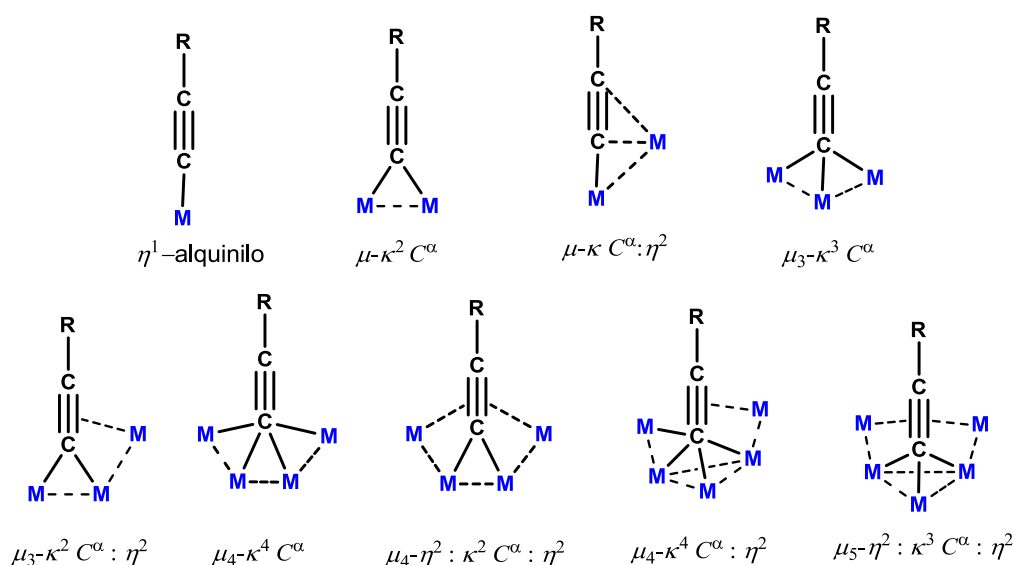


Figura XVI

Una de las estrategias sintéticas que se ha seguido para obtener alquínil complejos heteropolimetálicos Pt-M consiste en la reacción de alquínilplatínatos aniónicos, que contienen alquínilos terminales frente a especies metálicas ácidas o potencialmente insaturadas. Este estudio nos ha permitido obtener derivados homo y heteropolimetálicos de platino con ligandos alquínilo puente con una gran variedad de iones metálicos [d^6 (Rh^{III} , Ir^{III}), d^7 (Co^{II}), d^8 (Pd^{II} , Pt^{II} , Rh^I , Ir^I), d^{10} (Cu^I , Ag^I , Cd^{II} , Hg^{II}), s^2d^{10} Tl^I].⁸⁷ En el caso de los derivados heteropolinucleares Pt-M ($M = d^{10}$, s^2) los sistemas se estabilizan mediante interacciones $\eta^2-(C\equiv CR)$ y/o enlaces $Pt\cdots M$ ^{96,126-136} y

exhiben propiedades fotoluminiscentes muy interesantes. A modo de ilustración en la Figura XVII se presentan algunos ejemplos de sistemas heteropolinucleares de platino sintetizados en el grupo de investigación.

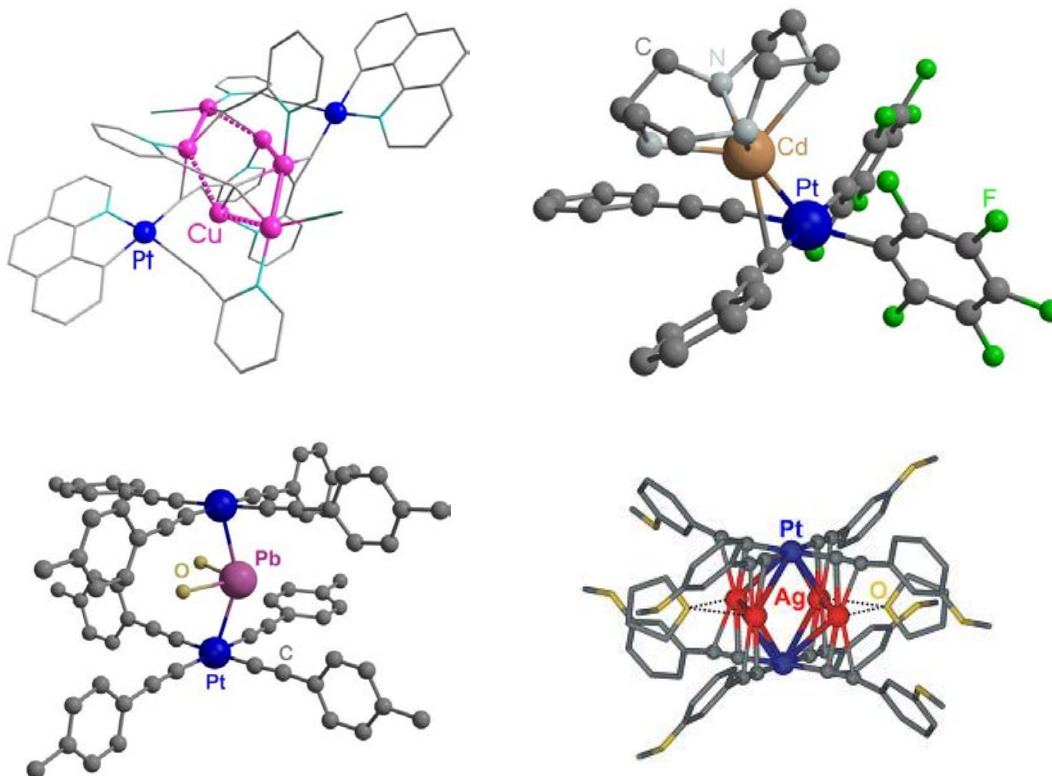


Figura XVII

Por otro lado, los sistemas metal-alquino adoptan también una variedad de modos de enlace, fundamentalmente basados en una interacción η^2 -(alquino).

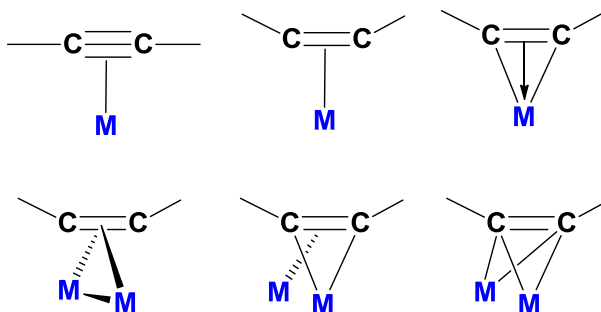


Figura XVIII

En la química del platino, la coordinación a centros de Pt^0 (η^2 -(alquino)- Pt^0) está bien establecida y son numerosos los compuestos cerovalentes de platino con alquinos

descritos en la bibliografía.^{135,136} Por el contrario, los complejos de alquino de Pt^{II} son escasos y relativamente poco estables debido a la menor componente retrodonora en el enlace Pt^{II}- η^2 (C \equiv C) en relación a los derivados de Pt⁰.^{137,138} En cuanto a su reactividad, los alquinos enlazados a Pt⁰ son susceptibles de experimentar procesos de activación C-H (terminales) o C-C (internos) mientras que los coordinados a centros de Pt^{II} sufren con facilidad ataques nucleofílicos y procesos de inserción, reorganización o polimerización de alquinos.¹³⁷

Finalmente, los ligandos alquinilfosfina PR_{3-n}(C \equiv CR')_n son ligandos polifuncionales muy versátiles, capaces de interactuar con los centros metálicos a través del par solitario del fósforo, con el sistema π -alquino o con ambos.^{139,140} En la Figura XIX se muestran de forma esquemática los distintos modos de coordinación de los ligandos alquinilfosfina.

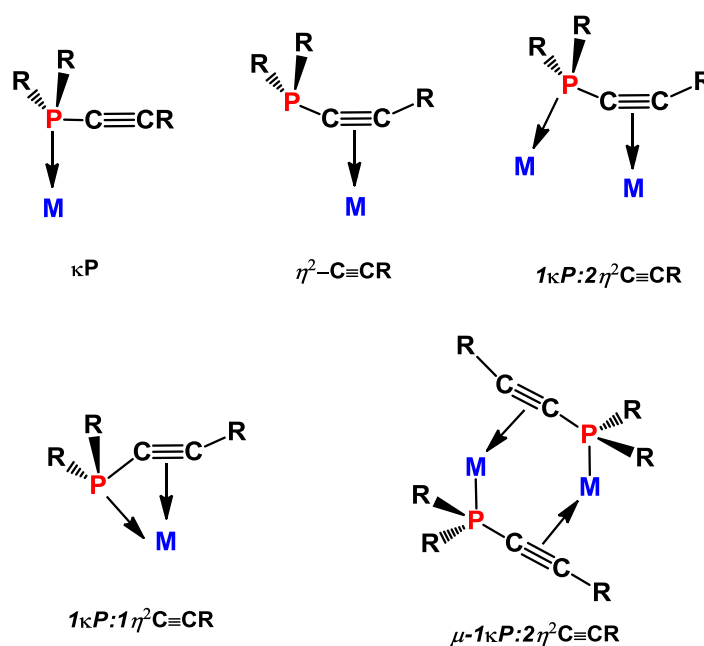


Figura XIX

Esta versatilidad permite utilizar estos ligandos para la síntesis de derivados heteropolimetálicos y clusters de gran variedad estructural. Además, este tipo de ligandos muestra una reactividad muy rica e interesante, que incluye i) procesos de ruptura P-C para dar lugar a fragmentos fosfuro (PPh₂) y acetiluro (C \equiv CR),¹⁴¹⁻¹⁴⁸ ii) procesos de inserción en enlaces M-H y M-C,^{91,95,149-152} iii) procesos de acoplamiento

intramolecular^{91,95,151,153-157} y iv) ataques nucleofílicos y electrofílicos al triple enlace.¹⁵⁸⁻¹⁶²

Dada la experiencia del grupo “Materiales Moleculares Organometálicos” en la química de derivados con ligandos que contienen triples enlaces (C≡C) se comenzó una línea de investigación de sistemas alquínilo-metal, alquino-metal y alquínilfosfina-metal incluyendo el grupo ferrocenilo como grupo electroactivo. Se han empleado así los ligandos ferroceniletinilo (C≡CFc), etinilferroceno (HC≡CFc) y ferroceniletinildifenilfosfina (PPh₂C≡CFc). Este estudio se ha realizado con el doble objetivo de sintetizar y caracterizar estructural y espectroscópicamente nuevos derivados Pt-Fe y Ru-Fe y examinar sus propiedades electroquímicas, analizando la extensión de la comunicación electrónica entre los grupos Fc y estudiando en algunos casos las especies de valencia mixta formadas tras su oxidación parcial.

En el primer capítulo se ha abordado la síntesis de nuevos compuestos de Pt^{II} tanto aniónicos como neutros con el grupo ferroceniletinilo y se han estudiado sus propiedades ópticas y electroquímicas.

Los compuestos aniónicos de platino se han utilizado en el Capítulo 2 como precursores de sistemas heteropolimetálicos Pt-Tl-Fe por neutralización con TlPF₆. En este capítulo se describe la síntesis, la caracterización estructural y por resonancia magnética multinuclear y el estudio del comportamiento electroquímico y espectroelectroquímico de los compuestos heteropolimetálicos.

El capítulo 3 se centra en el estudio de la reactividad del solvato [Pt(bzq)(C₆F₅)(acetona)] (bzqH = benzoquinoleína) frente a alquinos y diinos que nos ha permitido preparar las primeras referencias de alquinos coordinados η^2 a un fragmento cicloplatinado permitiendo el estudio electroquímico de estos sistemas y la oxidación química del derivado [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡CFc)] con distintos oxidantes. Esta última evoluciona con oxidación del grupo HC≡CFc que induce la formación de dos nuevos enlaces C-Cl y C-C dando lugar a haloferrocenilbenzoquinoleínas que actúan como ligandos quelato $\kappa N:\eta^2$.

En el Capítulo 4 se describe la síntesis y caracterización de diversos derivados mono y diplatino con ligandos ferroceniletinilo (C≡CFc) y ferroceniletinildifenilfosfina (PPh₂C≡CFc). El estudio electroquímico de estos compuestos nos ha permitido

comparar la extensión de la interacción electrónica remota entre los grupos Fc de los ligandos $C\equiv CFc$ y/o $PPh_2C\equiv CFc$ coordinados a Pt^{II} .

Por último, en el Capítulo 5 se describe la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de Ru^{II} con ligandos alquinilfosfina, empleando ligandos cloro, vinilideno o alquino como coligandos. La presencia de grupos Fc y Ru^{II} como centros electroactivos en algunas de estas especies, nos ha permitido realizar un estudio electroquímico completo y establecer mediante técnicas espectroelectroquímicas cual de los centros sufre primero la oxidación.

Parte del trabajo aquí presentado ha dado lugar hasta la fecha a las siguientes publicaciones:

- Complexes of platinum(II) containing ferrocenylethynyl ligands: synthesis, characterization and spectroscopic and electrochemical properties. Álvaro Díez, Julio Fernández, Elena Lalinde, M. Teresa Moreno y Sergio Sánchez. *Dalton Trans.*, **2008**, 4926-4936.
- High-Nuclearity Pt–Ti–Fe Complexes: Structural, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry Studies. Álvaro Díez, Julio Fernández, Elena Lalinde, M. Teresa Moreno y Sergio Sánchez. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49 (24), 11606–11618.
- Platinum complexes having redox-active $PPh_2C\equiv CFc$ and/or $C\equiv CFc$ as terminal or bridging ligands. Álvaro Díez, Elena Lalinde, M. Teresa Moreno y Sergio Sánchez. *Dalton Trans.*, **2009**, 3434-3446.
- Octahedral Alkynylphosphine Ruthenium(II) Complexes: Synthesis, Structure, and Electrochemistry. Jesús Berenguer, María Bernechea, Julio Fernández, Belén Gil, Elena Lalinde, M. Teresa Moreno, Santiago Ruiz y Sergio Sánchez. *Organometallics*, **2011**, 30 (17), 4665–4677.

CAPÍTULO I

Preparación y
caracterización de
compuestos de Pt^{II}
con grupos
ferroceniletinilo

Preparación y caracterización de compuestos de Pt^{II} con grupos ferroceniletinilo.

Como se ha puesto de manifiesto en la Introducción, el interés en sistemas con grupos ferrocenilo ha experimentado un importante crecimiento en los últimos años debido a su potencial uso en la construcción de dispositivos electrónicos moleculares.¹⁶³ Si nos centramos en sistemas con ligandos ferroceniletinilo, la comunicación electrónica entre los grupos ferrocenilo se puede producir a través de un puente orgánico, un centro metálico, un fragmento organometálico conjugado o un cluster metálico. En los sistemas enlazados a través de átomos metálicos, el grado de comunicación electrónica depende claramente del metal, de la geometría de la molécula y del tipo de coligandos.^{70,164-168}

Nuestro grupo de trabajo tiene una amplia experiencia en la preparación de compuestos mononucleares neutros y aniónicos de Pt^{II} con ligandos alquinilo,^{102,169-174} y en la utilización de estos sustratos en la preparación de derivados heteropolimetálicos,^{87,102} estabilizados a través de enlaces η^2 -metal-acetiluro y/o enlaces Pt-M.

En este contexto y dado nuestro interés en el ligando ferroceniletinilo, nos propusimos explorar la síntesis de compuestos tanto heterolépticos como homolépticos de Pt^{II} con ligandos ferroceniletinilo con el fin no sólo de examinar las propiedades electrónicas de especies sintetizadas sino también su potencial como precursores en la preparación de especies heteropolimetálicas.

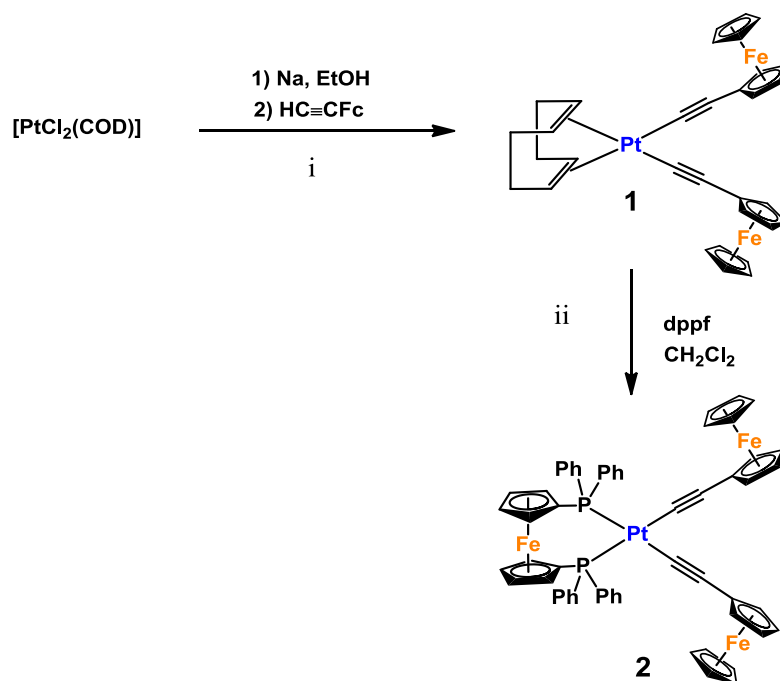
En este capítulo se recoge, por un lado la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas y electroquímicas de los nuevos compuestos mononucleares de platino [Pt(C≡CFc)₂(dppf)], (PMePh₃)₂[*cis*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂], (NBu₄)₂[*trans*-

Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂], (NBu₄)[Pt(bzq)(C≡CFc)₂] y (NBu₄)₂[Pt(C≡CFc)₄] y por otro lado la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades del compuesto dinuclear de platino [*trans,trans*-Pt(μ-κC^α:η²-C≡CFc)(C₆F₅)(PPh₃)₂].

I-1 Preparación de compuestos mononucleares de Pt con ligandos C≡CFc

El complejo $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]$ **1**, que se usa como precursor de $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{dppf})]$ **2**, ha sido publicado previamente por Wrackmeyer y col.¹⁷⁵ Con propósitos comparativos hemos llevado a cabo un estudio estructural mediante difracción de Rayos X del complejo **1**, así como un estudio de sus propiedades ópticas y electroquímicas.

Como se muestra en el Esquema I-1.i, el tratamiento del complejo $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ con una disolución de $\text{HC}\equiv\text{CFc}$ y NaOEt , generado *in situ* en EtOH , forma el correspondiente complejo $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]$ **1**, que precipita en el medio como un sólido naranja.

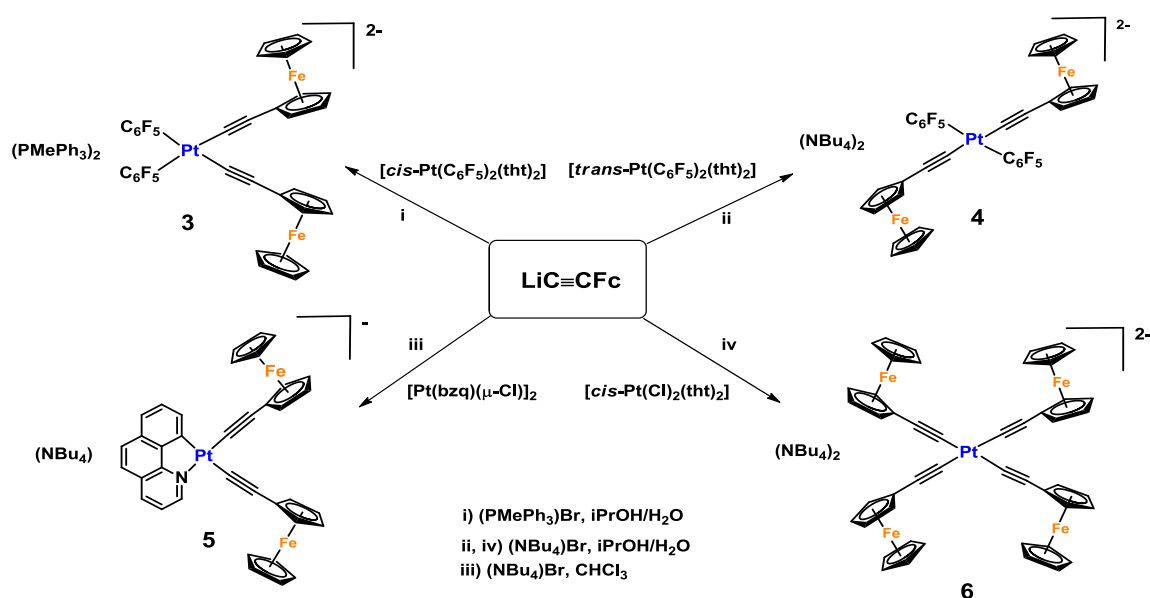


Esquema I-1. Preparación de $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]$ **1** y $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{dppf})]$ **2**

El complejo $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]$ **1** es un precursor idóneo para la preparación de especies mononucleares de Pt^{II} con dos ligandos ferroceniletinilo, ya que el desplazamiento del ligando COD por ligandos dadores como fosfinas se produce con facilidad. Así, el método de síntesis del compuesto $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{dppf})]$ **2** se basa en el desplazamiento del ligando COD de la especie $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]$ **1** por la 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno (dppf) (Esquema I-1.ii). Tras una hora de reacción en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente se consigue la sustitución completa del ligando COD

por la difosfina, y tras la adición de EtOH precipita el compuesto **2** como un sólido naranja con buen rendimiento (80 %).

La experiencia de nuestro grupo de investigación en la preparación de derivados aniónicos de platino,^{132,171,172,174} nos impulsó a sintetizar una familia de derivados aniónicos de Pt^{II} con ligandos ferroceniletinilo. Los complejos preparados se recogen en el Esquema I-2.



Esquema I-2. Preparación de los compuestos aniónicos (PMePh₃)₂[*cis*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] **3**, (NBu₄)₂[*trans*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] **4**, (NBu₄)[Pt(bzq)(C≡CFc)₂] **5** y (NBu₄)₂[Pt(C≡CFc)₄] **6**.

Así, la preparación del compuesto aniónico (PMePh₃)₂[*cis*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] **3** (Esquema I-2.i), se realiza mediante el tratamiento del compuesto de platino [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(tht)₂], con un exceso de LiC≡CFc (5 eq.), generado *in situ* mediante reacción de ferrocenilacetileno con ⁿBuLi en Et₂O a -78°C. Tras 30 minutos de agitación a baja temperatura, se deja que la mezcla alcance lentamente temperatura ambiente (~ 1 hora). La sal de litio formada “Li₂[*cis*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]” se evapora a sequedad generando un residuo aceitoso que se disuelve en una mezcla isopropanol/agua (60:40) y se filtra rápidamente sobre una disolución acuosa de (PMePh₃)Br, lo que causa la precipitación del compuesto (PMePh₃)₂[*cis*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] **3** como un sólido naranja con moderado rendimiento (60 %). Los intentos realizados para cristalizar el compuesto **3**

utilizando como contracción NBu_4^+ fueron infructuosos, obteniéndose el complejo como un residuo aceitoso.

De forma análoga se prepara el isómero aniónico análogo con geometría *trans* $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **4** (Esquema I-2.ii) utilizando como precursores $[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{tht})_2]$ y $\text{LiC}\equiv\text{CFc}$ (5 eq.) a -78°C . Tras 5 horas de agitación a temperatura ambiente, la disolución se evapora a sequedad y el residuo aceitoso se disuelve en H_2O bidestilada y desoxigenada, obteniéndose una disolución naranja que contiene el sustrato “ $\text{Li}_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ ”. La disolución formada se filtra sobre una disolución acuosa de $(\text{NBu}_4)\text{Br}$, precipitando el complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **4** en forma de un sólido naranja, con un rendimiento del 72 %.

La síntesis del complejo $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **5**, conteniendo el ligando cromóforo 7,8-benzoquinolato, se llevó a cabo utilizando una estrategia similar a la descrita para los derivados análogos $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$.¹⁷¹ En este caso se utiliza como precursor el derivado dinuclear $[\text{Pt}(\text{bzq})(\mu\text{-Cl})_2]$ y un exceso de $\text{LiC}\equiv\text{CFc}$ (7 equiv.). La sal de litio formada “ $\text{Li}[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ ” tras 1.5 h. de reacción se extrae con CHCl_3 y se trata con $(\text{NBu}_4)\text{Br}$. La eliminación del cloroformo y tratamiento del residuo con acetona (~ 5 mL) causa la precipitación de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **5** como un sólido naranja con un rendimiento moderado (37%) (Esquema I-2.iii).

El compuesto aniónico $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]$ **6** (Esquema I-2.iv) se prepara de manera análoga al compuesto **4** utilizando como precursores $[\text{cis-PtCl}_2(\text{tht})_2]$ y un exceso de $\text{LiC}\equiv\text{CFc}$ (5 eq.) a -78°C , obteniéndose **6** como un sólido naranja tras su tratamiento con $(\text{NBu}_4)\text{Br}$ (33 %). El complejo **6** cristaliza con dos moléculas de H_2O ($6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como se confirmó por sus datos analíticos, espectroscópicos y por difracción de Rayos X (ver sección I-2). En nuestro grupo de investigación ya se ha descrito la tendencia de algunos compuestos homolépticos $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ para retener moléculas de H_2O en su cristalización.¹⁷²

I-2 Caracterización de los compuestos 1-6

Los complejos **1-6** son estables al aire y su caracterización está basada en datos analíticos, medidas de conductividad, métodos espectroscópicos (IR, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), y en el caso de los derivados **1**, **5** y **6** se han caracterizado también mediante difracción de Rayos X de monocristal. El compuesto **5** cristaliza fácilmente en diversos disolventes, sin embargo los datos obtenidos en varios estudios cristalográficos no han resultado de calidad suficiente como para establecer su estructura.

Caracterización espectroscópica

Los espectros de masas de los derivados neutros **1** y **2** muestran el correspondiente pico molecular, mientras que los derivados aniónicos **3-5** muestran en MALDI-TOF(-) los picos correspondientes a los fragmentos aniónicos $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^{2-}$ **3**, $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^-$ **5**, así como los correspondientes a la pérdida de grupos C_6F_5 o $\text{C}\equiv\text{CFc}$ (Ej: $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})]^-$ 100% en **4**). Por otro lado, las medidas de conductividad en nitrometano de los derivados **3-6** están de acuerdo con el comportamiento esperado para electrolitos 1:2 (**3**, **4**, **6**) o 1:1 (**5**).¹⁷⁶

En los espectros de IR lo más destacable es la presencia de una o dos absorciones de intensidad fuerte correspondientes a la vibración $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ debida al ligando ferroceniletinilo en el rango típico de alquínulos terminales¹⁷² ($2134 - 2074 \text{ cm}^{-1}$). En la Tabla I-1 se recogen los datos de las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ y las correspondientes a la vibración X_{sensible} de los grupos C_6F_5 para los compuestos **1-6**.

Tabla I-1: Datos de IR (cm^{-1}) de los compuestos **1-6**

Compuesto	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{C}_6\text{F}_5 \text{ X}_{\text{sens}})$
$[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]$ 1	2134(h), 2115(m)	
$[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{dppf})]$ 2	2129(m), 2116(m)	
$(\text{PMePh}_3)_2[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ 3	2090(h), 2081(m)	801(m), 781(m)
$(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ 4	2093(m)	759(m)
$(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ 5	2100(mf), 2083(f)	
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]$ 6	2074(mf)	

El número de bandas tanto en la región de vibración de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ como en la zona X_{sensible} de los grupos C_6F_5 depende de la geometría del compuesto. En el caso de los compuestos **1-3**, con geometría *cis* (grupo puntual C_{2v}), exhiben dos bandas en la región $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (modos $\text{A}_1 + \text{B}_1$), y el compuesto **3** muestra otras dos bandas en la zona $\nu(\text{C}_6\text{F}_5 \text{ X}_{\text{sens}})$ (801, 781 cm^{-1}). Así mismo el compuesto **5** muestra dos bandas $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ terminales de intensidad muy fuerte. Sin embargo y de acuerdo con una geometría *trans*, en el compuesto $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **4** (grupo puntual D_{2h}), se observa una banda en la región $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (2093 cm^{-1}) y otra en la región de la vibración X-sensible (759 cm^{-1}), en concordancia con el único modo activo para este grupo puntual. En el derivado homoléptico **6**·2H₂O, y de acuerdo con el grupo puntual D_{4h} , se observa también una única banda $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ terminal, junto con dos bandas de intensidad fuerte a 3480 y 1635 cm^{-1} , debidas a la presencia de las moléculas de H₂O. La presencia de H₂O se confirma también en el espectro de RMN de ¹H (δ 3.02) y en el estudio cristalográfico (ver después). Estas bandas $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ terminales se observan a menores frecuencias en los derivados aniónicos (2081 - 2100 cm^{-1}) que en los neutros (2115 - 2134 cm^{-1}), reflejando así el efecto de la carga negativa en el centro metálico Pt^{II}, que incrementa la componente π del enlace por retrodonación desde el Pt a los orbitales LUMO π^* del grupo $\text{C}\equiv\text{CFc}$ ($\text{Pt}\rightarrow\pi^*\text{C}\equiv\text{CFc}$), lo que causa una disminución en la fortaleza de la vibración $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$.

Los espectros de RMN de ¹H confirman la presencia de los grupos ferrocenilo y de los restantes grupos orgánicos en la relación molar esperada (más detalles en la parte Experimental).

El espectro de RMN de ³¹P{¹H} del derivado **2** muestra un singlete debido a los átomos de fósforo del ligando dppf a 13.15 ppm con satélites de acoplamiento a platino. La constante ¹J_{Pt-P} de 2363 Hz es similar a la observada en otros compuestos [Pt(dppf)X₂] encontrados en la bibliografía y característica de complejos de tipo [*cis*-Pt(C≡CR)₂(PR₃)₂].¹⁷⁷⁻¹⁸¹

Los espectros de RMN de ¹⁹F de los compuestos **3** y **4** presentan tres grupos de señales que se asignan a los F_o, F_p y F_m, (sistemas AA'MXX') de los grupos pentafluorofenilo, confirmando la equivalencia en disolución de los dos anillos C₆F₅.

asignan fácilmente por las distintas constantes de acoplamiento a ^{195}Pt ($^1J_{\text{Pt-C}\alpha} = 990$ Hz) y ($^2J_{\text{Pt-C}\beta} = 292$ Hz).

Caracterización estructural de $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]$ (1) $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{dppf})]$ (2) y $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]$ (6).

La identidad de los derivados **1**, **2** y **6** se ha confirmado mediante difracción de Rayos X, y las estructuras moleculares de $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]\cdot 2\text{CHCl}_3$ **1**·2CHCl₃, $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{dppf})]$ **2** y $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **6**·2H₂O·2CH₂Cl₂ se muestran en la Figuras I-2 a I-4. Las distancias y los ángulos de enlace más relevantes se recogen en las Tablas I-2 a I-4.

En el complejo **1**·2CHCl₃ (Figura I-2) el átomo de platino presenta un entorno plano cuadrado formado por los dos átomos de C_α de los grupos ferroceniletinilo en disposición *cis* y los puntos medios de los dos enlaces (η^2) olefínicos del ligando COD, que se encuentran aproximadamente perpendiculares al plano de coordinación del platino. Una revisión de la *Cambridge Structural Database* nos indica que se trata de la primera caracterización estructural de un compuesto organometálico con el ligando COD y dos ligandos acetiluro del tipo $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{COD})]$.

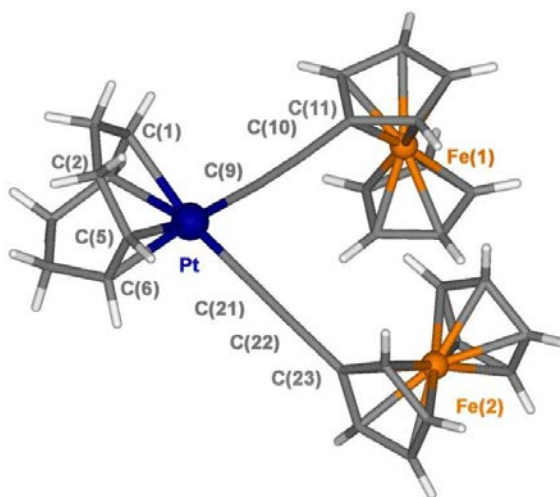


Figura I-2. Estructura molecular de $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]\cdot 2\text{CHCl}_3$ **1**·2CHCl₃

Tabla I-2: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto [Pt(C≡CFc)₂(COD)]·2CHCl₃·1.2CHCl₃

Pt-C(9)	1.990(5)	Pt-C(21)	1.988(6)
Pt-C(1)	2.201(6)	Pt-C(2)	2.221(5)
Pt-C(5)	2.226(5)	Pt-C(6)	2.225(6)
C(9)-C(10)	1.190(8)	C(21)-C(22)	1.187(8)
C(22)-C(21)-Pt	173.7(5)	C(9)-C(10)-Pt	178.5(5)
C(9)-C(10)-C(11)	176.5(6)	C(21)-C(22)-C(23)	176.4(6)
C(9)-Pt-C(21)	88.6(2)		

Las distancias Pt-C(COD) (2.201(6) - 2.226(5) Å) son ligeramente más largas que las encontradas en [PtCl₂(COD)]¹⁸² (2.154(5) - 2.178(6) Å), de acuerdo con la mayor influencia *trans* del C_α(sp) en relación con el átomo de cloro. Las distancias Pt-C_α (1.988(6), 1.990(5) Å) están en el rango habitual a los encontrados en alquinos de platino, así como las distancias C^α≡C^β (1.190(8), 1.187(8) Å) y los ángulos en torno a C_α (173.7(5), 178.5(5)°) y a C_β (~ 176.5°).^{133,172,178,183,184} Por último, cabe destacar que ambos grupos ferrocenilo adoptan una conformación *gauche* y no son coplanares con el plano de coordinación del platino (ángulos diedrales 24.1° y 85.0°), sugiriendo muy poca deslocalización a través del fragmento “Pt(C≡C)₂”.

La molécula del complejo [Pt(C≡CFc)₂(dppf)] **2** (Figura I-3, Tabla I-3) también muestra la esperada disposición *cis* para ambos ligandos ferroceniletinilo (C(35)-Pt(1)-C(47) 86.06(18)°), impuesta en este caso por la presencia del ligando quelato dppf.

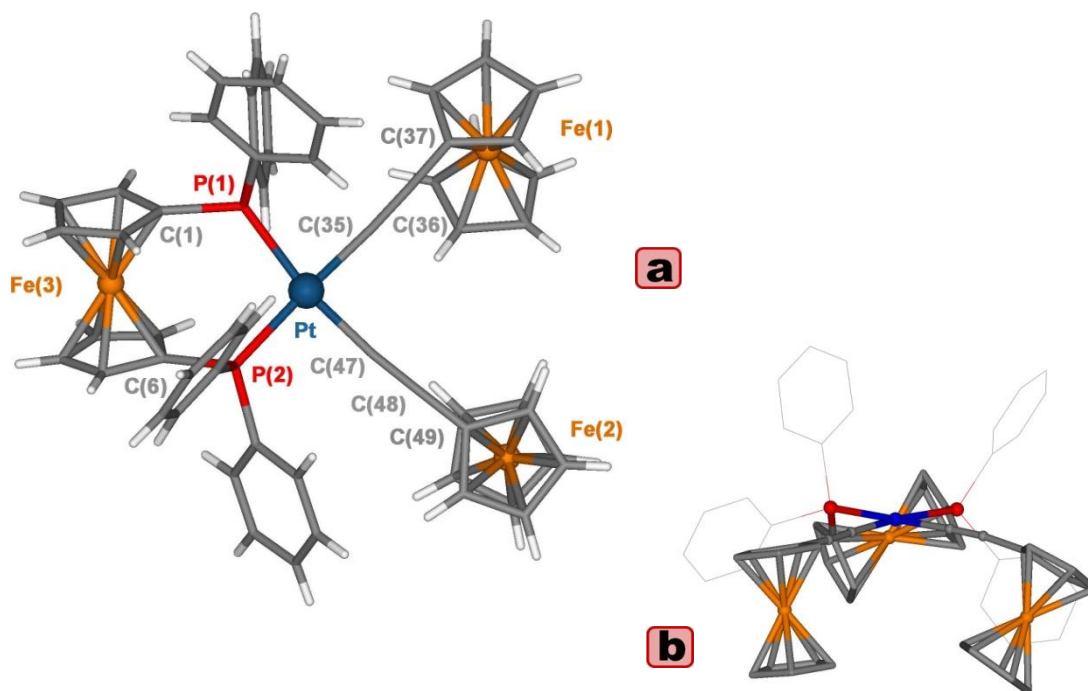


Figura I-3. a) Estructura molecular del complejo $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{dppf})]$ **2**. b) Vista frontal del complejo **2** en la que se observa la torsión del ligando dppf.

Tabla I-3: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{dppf})]$ **2**

Pt-C(35)	2.021(4)	Pt-C(47)	2.014(5)
Pt-P(1)	2.307(1)	Pt-P(2)	2.305(1)
C(35)-C(36)	1.174(6)	C(47)-C(48)	1.187(6)
C(47)-Pt-C(35)	86.06(18)	P(2)-Pt-P(1)	98.81(4)
C(35)-C(36)-C(37)	173.3(5)	C(47)-C(48)-C(49)	176.8(6)
C(1)-P(1)-Pt	123.30(15)	C(6)-P(2)-Pt	115.59(16)
C(36)-C(35)-Pt	176.0(4)	C(48)-C(47)-Pt	174.8(4)

El átomo de platino se encuentra en un entorno plano cuadrado enlazado a los dos átomos de C_α de los dos grupos $\text{C}\equiv\text{CFc}$ y a los átomos de fósforo del ligando quelato dppf, con distancias Pt-P (2.307(1), 2.305(1) Å) y el ángulo P(1)-Pt-P(2) de 98.81(4)°, similar a los encontrados en la bibliografía en otros compuestos que contienen el fragmento “Pt(dppf)”.^{178,185,186} El grupo ferrocenilo del ligando quelato dppf se desvía de la simetría local D_{5d} , como lo demuestra el ángulo de torsión P(1)-C(1)-C(6)-P(2) (30.84°) y el ángulo observado entre ambos anillos ciclopentadienilo (35.7°), lo que indica que el grupo dppf en **2** presenta una conformación “*alternada syn*” ligeramente distorsionada.¹⁸⁵ Los dos ligandos alquinilo muestran una pequeña

desviación de la linealidad (173.3(5) - 176.8(6) Å), y como en el caso anterior, tanto las distancias Pt-C_α (2.014(5), 2.021(4) Å), como las distancias C^α≡C^β (1.174(6), 1.187(6) Å) están en el rango habitual para este tipo de compuestos. Curiosamente, los dos sustituyentes ferrocenilo de los grupos etinilferroceno están orientados en una disposición *cisoidal* (Figura I-3.b), formando ángulos pequeños (11.96 y 36.42°) con el plano PtP₂C₂, lo que permite proponer un cierto grado de deslocalización a través de los carbonos alquínlicos π y el centro de platino. Esta geometría contrasta con las orientaciones prácticamente ortogonales encontradas en el complejo [cis-Pt(C≡CFc)₂(PPh₃)₂].¹⁸⁷

En las Figuras I-4 a I-6 se muestra la estructura molecular del derivado (NBu₄)₂[Pt(C≡CFc)₄].2H₂O·2CH₂Cl₂ · 6·2H₂O·2CH₂Cl₂ y su empaquetamiento. Las distancias y los ángulos de enlace más relevantes se recogen en la Tabla I-4.

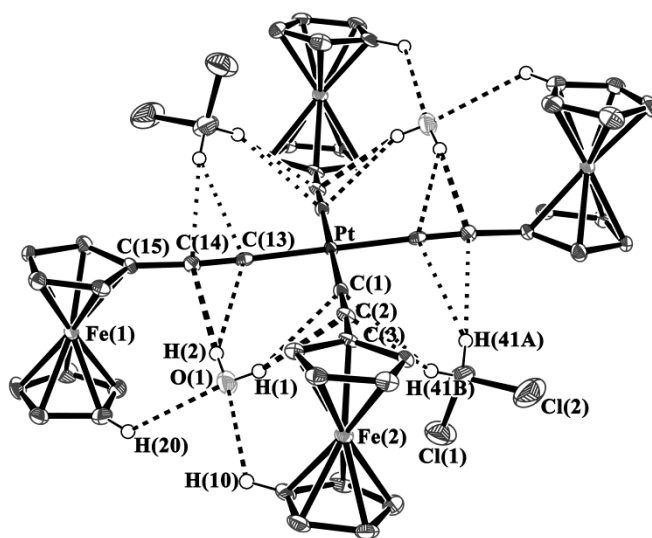


Figura I-4. Estructura molecular de (NBu₄)₂[Pt(C≡CFc)₄].2H₂O·2CH₂Cl₂ · 6·2H₂O·2CH₂Cl₂. Para mayor claridad sólo se muestra la parte aniónica con los disolventes de cristalización.

Tabla I-4. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto 6·2H ₂ O·2CH ₂ Cl ₂			
Pt-C(1)	2.013(4)	Pt-C(13)	2.016(4)
C(1)-C(2)	1.200(5)	C(13)-C(14)	1.206(6)
H(1)···C(1)	2.55(6)	H(1)···C(2)	2.42 (6)
H(2)···C(13)	2.49(8)	H(2)···C(14)	2.34(10)
C(1)-Pt-C(13)	89.57(15)	Pt-C(1)-C(2)	177.0(4)
Pt-C(13)-C(14)	176.4(4)	C(1)-C(2)-C(3)	173.5(5)
C(13)-C(14)-C(15)	171.7(4)		

El complejo **6** cristaliza como 6·2H₂O·2CH₂Cl₂ en el sistema triclinico en el grupo espacial *P*-1 con una molécula de agua y otra de diclorometano en la unidad asimétrica. El átomo de platino se encuentra en un eje cristalográfico de inversión, lo que implica una coordinación totalmente plana de los ligandos alquinilo (Figura I-4), con unas distancias de enlace Pt-C_α (2.013(4), 2.016(4) Å) y C^α≡C^β (1.200(5), 1.206(6) Å) comparables a las encontradas en los aniones [Pt(C≡CR)₄]²⁻ (R = C₆H₄CF₃, C₅H₄N-4).¹⁷² La orientación relativa de ambos grupos Fc en la unidad asimétrica es prácticamente *cisoidal* (ángulo diedral Fe-C_w···C_w-Fe' = 5.82°) y en consecuencia, en el anión los grupos Fc adoptan una conformación *transoidal* entre ellos, con los correspondientes grupos Fc en posición mutuamente *trans*. En este complejo los anillos ciclopentadienilo se encuentran prácticamente coplanares al plano de coordinación del platino, observándose ángulos diedrales de 13.80° y 11.60°. Este hecho sugiere una significativa conjugación π de los grupos alquinilo a través del centro de platino.

Cabe destacar la presencia de dos moléculas de agua asociadas con el anión que se encuentran a una corta distancia de los ligandos alquinilo O-H···π(C≡C) (2.330-2.550 Å) y dos moléculas de CH₂Cl₂ que muestran una interacción más débil (C-H···π(C≡C) 2.548-2.686 Å). Este tipo de interacciones con la densidad electrónica π del triple enlace son bastante comunes en las estructuras de alquinos orgánicos.¹⁸⁸ Así, se han observado en complejos de platino con ligandos alquinilo interacciones cortas C-H···π(C≡C), especialmente con CHCl₃^{172,184,189} y CH₂Cl₂¹⁹⁰ y en algunos casos estas interacciones son la responsables del comportamiento vapoluminiscente de los complejos.¹⁹⁰ Sin embargo, las interacciones entre moléculas de agua y ligandos alquinilo en complejos organometálicos del tipo [M]-C≡CR no son comunes y no hemos encontrado ningún otro caso similar en la *Cambridge Structural Database*. En el caso del acu complejo {[*cis*-Pt(C≡CC(OH)Me₂)₂(PPh₃)₂]}·H₂O},¹⁹¹ la molécula de H₂O contacta con ambos grupos hidroxilo de los sustituyentes de los grupos alquinilo

$\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$. En el complejo $6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ los átomos de hidrógeno de las moléculas de H_2O se localizaron en los mapas de densidad y fueron refinados isotrópicamente. Como se muestra en la Figura I-4 cada una de las moléculas de H_2O interactúa con los C_α y C_β de dos grupos alquínilo mutuamente *cis* [$\text{H}(1) \cdots \text{C}(1)$ 2.55(6), $\text{H}(1) \cdots \text{C}(2)$ 2.42(6), $\text{H}(2) \cdots \text{C}(13)$ 2.49(8) y $\text{H}(2) \cdots \text{C}(14)$ 2.34(10) Å]. Estos contactos son mucho menores que la suma de los radios de Van der Waals ($r_{\text{H}} + r_{\text{C}} = 2.9$ Å)¹⁹² lo que sugiere una fuerte interacción. Los átomos de oxígeno de estas moléculas contactan a su vez con dos átomos de hidrógeno [$\text{H}(10)$ y $\text{H}(20)$] de dos grupos ciclopentadienilo mutuamente *cis*. La distancia encontrada para estos contactos ($\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}(1)$ 2.648 Å) es ligeramente inferior a la suma de los radios de van der Waals ($r_{\text{H}} + r_{\text{O}} = 2.72$ Å).¹⁹² Todos estos contactos hacen que las moléculas de agua se encuentren fuertemente embebidas en el anión resultante $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{Cfc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ y seguramente juegan un papel importante en la estabilización del complejo. De hecho, los cristales usados para el estudio mediante difracción de rayos X crecieron mediante lenta evaporación de una disolución saturada de **6** en diclorometano, indicando que las moléculas de agua se retienen durante el proceso de cristalización. El empaquetamiento del cristal está gobernado por contactos adicionales de las moléculas de agua y diclorometano. Como puede verse en la Figura I-5, las moléculas de CH_2Cl_2 contactan débilmente con los fragmentos alquínilo $\text{C}-\text{H} \cdots \pi(\text{C}\equiv\text{C})$ (2.548 – 2.686 Å) y conectan los aniones a través de interacciones $\text{C}-\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{C}(\text{Cp})$ [$\text{Cl}(2) \cdots \text{H}(22)$ 2.783 Å] a lo largo del eje *c*.

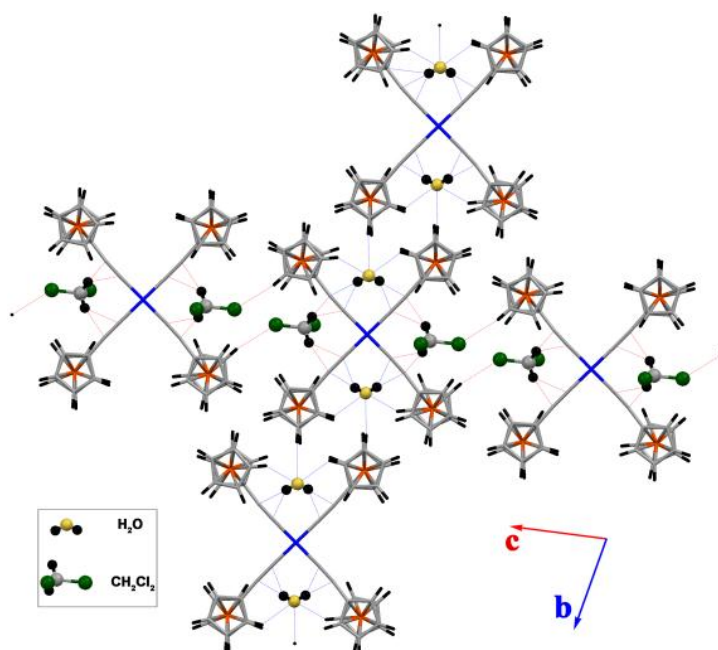


Figura I-5. Vista esquemática de una lámina proyectada a lo largo del eje cristalográfico *a*, mostrando las interacciones entre los aniones $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{Cfc})_4]^{2-}$ y los disolventes.

Otros enlaces de hidrógeno débiles entre protones de grupos ferrocenilo (C(5)-H(5) y los átomos de oxígeno de las moléculas de H₂O a lo largo del eje *b* dan lugar a una red bidimensional. Tal y como había sido observado previamente en la estructura cristalina del complejo (NBu₄)[Pt(C[^]N[^]C)(C≡CR)] (H-C[^]N[^]C = 2,6-difenilpiridina),¹⁹³ los cationes NBu₄⁺ se encuentran entre las capas de aniones formando la estructura cristalina final (Figura I-6).

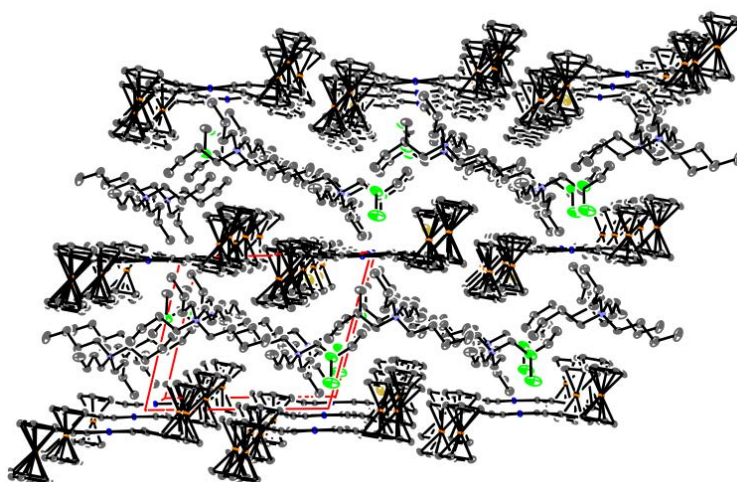


Figura I-6. Empaquetamiento cristalino de (NBu₄)₂[Pt(C≡CFc)₄].2H₂O·2CH₂Cl₂ 6·2H₂O·2CH₂Cl₂.

Desafortunadamente, la baja calidad de los cristales obtenidos en diferentes disolventes del complejo **5** no permitió el análisis estructural del derivado (NBu₄)[Pt(bzq)(C≡CFc)₂] **5** mediante difracción de Rayos X, aunque se estableció claramente su conectividad según se recoge en el Esquema I-2 y en la Figura 3 del Apéndice 1.

I-3 Estudio de propiedades de los compuestos 1 – 6

Tal como se ha comentado en la Introducción, la existencia de grupos ferroceniletinilo ($-C\equiv CFc$) en los compuestos **1** – **6**, posibilita que éstos exhiban propiedades ópticas y electroquímicas de interés.

Propiedades ópticas de los compuestos 1-6

Todas las medidas de absorción UV/vis se han realizado en CH_2Cl_2 y los datos obtenidos se encuentran en la Tabla I-5. Con propósitos comparativos se incluyen también las bandas de absorción de $HC\equiv CFc$ y del ligando dppf.

Tabla I-5. Datos de absorción UV-Vis ^a	
Compuesto	λ_{max} (nm) ($10^3 \epsilon/M^{-1}cm^{-1}$)
HC≡CFc	236(49.4), 262(8.60), 270(7.77), 336(0.29), 443(0.33)
dppf	234(47.4), 253(36.0), 445(0.46)
1	237(47.5), 272(39.8), 321(24.2), 388(10.1), 468(4.53)
2	230(45.9), 257(22.6), 315(12.5), 363(3.65), 445(0.89)
3	231(32.3), 267(11.9), 275(11.4), 290-360(a), 455(0.26)
4	231(42.9), 287(18.8), 316(14.7), 343(9.48), 455(1.26)
5	236(52.4), 269(33.1), 287(27.2), 313(19.6), 358(11.1), ^b 424(6.06), 490(h, 1.91)
	269(31.8), 287(25.6), 313(18.0), 358(11.1), 410(7.05), 490(h, 1.70) ^c
	269(34.1), 287(26.7), 313(20.8), 358(13.0), 412(7.68), 492(h, 1.99) ^d
6	232(64.1), 263(31.0), 268(29.2), 285(23.9), 326(25.1), ^e 344(23.9), 456(1.86)

^a CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, $\sim 5 \times 10^{-5}$ M

^b Con caída hasta 380 nm

^c CH_3CN a temperatura ambiente (5×10^{-5} M)

^d DMF a temperatura ambiente (5×10^{-5} M)

^e Con caída hasta 390 nm

Las bandas de absorción débiles encontradas en el ferroceno a 325 ($\epsilon = 0.051 M^{-1}cm^{-1}$) y 440 nm ($\epsilon = 0.087 M^{-1}cm^{-1}$) se han asignado previamente, aplicando la teoría del campo de los ligandos (simetría D_{5d}), a transiciones d-d $^1A_{2g} \rightarrow ^1E_{2g}$ y $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{2g}$.¹⁹⁴ De acuerdo con el efecto atractor del grupo acetileno, estas bandas aparecen ligeramente desplazadas hacia el rojo en el acetileno $HC\equiv CFc$ (336, 443 nm) y poseen una mayor intensidad debido a la mayor mezcla de orbitales entre el metal y el ligando.¹⁹⁵ No obstante, en anteriores trabajos espectroscópicos, la banda de menor energía (443 nm) en el $HC\equiv CFc$ ha sido atribuida a transiciones tipo MLCT con algo de

carácter d-d, mientras que la banda a 336 nm se ha atribuido a una transición $\pi-\pi^*$ centrada en el ligando, también con mezcla de carácter d-d.^{195,196} Un efecto similar se observa en el ligando dppf, en el que los dos grupos PPh₂ unidos al Fc provocan un ligero desplazamiento al rojo de la banda de baja energía (445 nm, $\epsilon = 460 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Como se muestra en la Figura I-7, en la que se recogen los espectros UV-vis de los compuestos **1** – **6** en CH₂Cl₂, la absorción correspondiente a los grupos ferrocenilo se observa en todos los complejos de platino, con un remarkable incremento en su absorptividad molar. El pequeño desplazamiento observado (445 nm **2** – 490 nm **5**) en relación con el ferrocenilacetileno libre (443 nm) puede ser debido a la mayor extensión de la deslocalización π de los fragmentos acetilénicos a través del centro de platino.

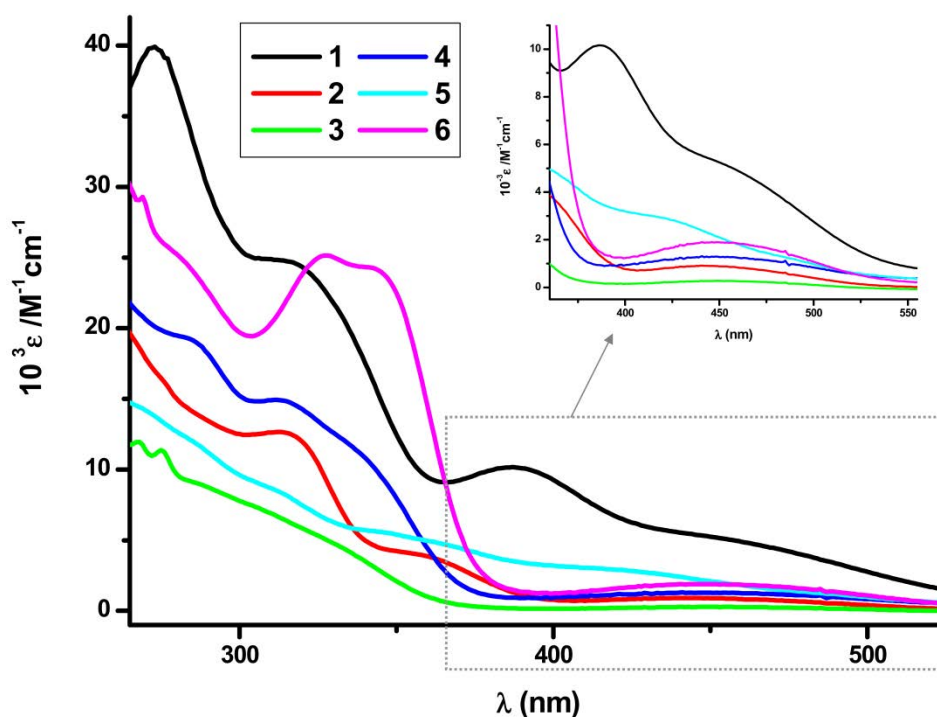


Figura I-7: Espectros de UV/vis para los compuestos **1-6** en CH₂Cl₂.

Como puede apreciarse en la Figura I-7, todos los complejos muestran además bandas de alta energía ($\lambda < 300 \text{ nm}$) debido a transiciones $\pi-\pi^*$ centradas en los anillos aromáticos de los distintos ligandos (y PMePh₃⁺ en **3**, Tabla I-5).^{96,132,171,172} Así, en el complejo [Pt(C≡Cfc)₂(COD)] **1** se observan dos bandas adicionales a 321 y 388 nm. La banda de menor energía (388 nm) es muy intensa ($\epsilon = 10100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y se desplaza hacia el rojo en comparación con la publicada para [Pt(C≡CPh)₂(COD)]¹⁹⁷ (325, 359 nm). Sobre la base de cálculos teóricos, en este último complejo la banda intensa a 325

nm ($\epsilon = 3170 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) se ha asignado a una transición LL'CT ($\pi \text{C}\equiv\text{CPh} \rightarrow \pi^* \text{COD}$), mientras que el hombro de baja intensidad a 359 nm ($\epsilon = 580 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) se asignó al triplete de la correspondiente absorción. De forma similar, en el complejo **1** puede atribuirse la banda a 321 nm ($\epsilon = 24200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) a una transición LL'CT. Sin embargo, la banda a 388 nm que posee una alta absorptividad molar, así como la banda a 363 nm ($\epsilon = 3650 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) que aparece en el complejo $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{dppf})]$ **2**, se asignan tentativamente, al igual que en otros complejos neutros de platino con ligandos alquinilo estabilizados con fosfinas, a una transición ^1IL ($\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$) con un remarcable carácter $^1\text{LMCT}$.^{164,180} En estos complejos, se ha propuesto la existencia de un notable solapamiento entre los orbitales $\pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$ y el orbital p_z del platino, y recientes cálculos teóricos realizados para el complejo $[\text{trans-Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PEt}_3)_2]$ ¹⁶⁸ han demostrado la existencia de un significativo solapamiento entre el orbital $3d$ del hierro y los dos sistemas π ortogonales de los alquinilos conjugados.¹⁶⁸

Por otra parte, los complejos aniónicos $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **4** y $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]$ **6**·2H₂O exhiben dos bandas de baja energía (316, 343 nm **4**; 326, 344 nm **6**), que tomando como referencia anteriores trabajos espectroscópicos y cálculos teóricos, se atribuyen a una mezcla de $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{CFc})$ ^1IL / $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{CFc})$ $^1\text{MLCT}$.¹⁷² De acuerdo con ello, las bandas aparecen a longitudes de onda similares a las encontradas en los derivados $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ (334, 342 nm) y $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$ (335, 347 nm)¹⁷² en coherencia con un predominante carácter intraligando $\pi-\pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$. El correspondiente derivado *cis*-bis(pentafluorofenil)platino $(\text{PMePh}_3)_2[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **3**, muestra en esta misma región una absorción ancha con menor absorptividad molar y ligeramente desplazada hacia el azul (290 - 360 nm). Análogos desplazamientos hipsocrómicos han sido previamente observados en otros complejos de tipo bis(alquinil)platino(II) con configuraciones *cis/trans*, lo que sugiere que la deslocalización π a través del Pt es más eficiente cuando los grupos alquinilo se encuentran en disposición *trans*.^{180,198}

El complejo benzoquinolato $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **5** exhibe dos bandas a 313 y 358 nm insensibles a la polaridad del disolvente, que se atribuyen a transiciones ^1IL $\pi-\pi^*$ centradas en los ligandos alquinilo y el grupo ciclometalado C[^]N, junto con una banda de baja energía que sí depende del disolvente. Como puede verse en la Tabla I-5, esta banda muestra un pequeño solvatocromismo (CH₂Cl₂ 424; DMF 412; CH₃CN 410 nm), lo que sugiere una naturaleza de transferencia de carga (CT).¹⁹⁹ Tomando como

referencia anteriores trabajos espectroscópicos y de acuerdo con estudios teóricos,¹⁷¹ puede asignarse esta banda a una mezcla ¹MLCT (Pt(d)→bzq) / ¹LL'CT (C≡CFc→bzq). De acuerdo con esta asignación y con la naturaleza dadora del grupo alquini ferroeno, esta banda se encuentra desplazada hacia el rojo en relación a otros complejos bis(alquini)(benzoquinolato)platinato(II) (NBu₄)[Pt(bzq)(C≡CR)₂] (R = Ph, 397; R = C₆H₄CF₃-4, 392 nm).¹⁷¹

Es bien conocido que compuestos de platino conteniendo ligando de campo alto como los grupos alquini (C≡CR) y/o grupos ortometalados deslocalizados de tipo (C[^]N, N[^]C[^]N, C[^]N[^]N o C[^]C[^]N) exhiben propiedades luminiscentes de interés. Por ello decidimos examinar los espectros de emisión de estos compuestos **1** – **6**. Desafortunadamente ninguno de los complejos muestra luminiscencia detectable ni en matriz rígida (sólido a 298 K y 77 K, vidrio congelado en CH₂Cl₂ a 77 K) ni en disolución de CH₂Cl₂ a temperatura ambiente. Esto se debe, presumiblemente, a la presencia del grupo ferroceni que facilita, a través de rutas no radiativas, la desactivación del estado excitado.²⁰⁰⁻²⁰²

Propiedades electroquímicas de los compuestos 1 – 6

Las propiedades electroquímicas de los compuestos **1 – 6** se han medido mediante experimentos de voltametría cíclica (CV) y diferencial de pulso (DPV). Como se ha comentado en la Introducción, estas técnicas nos permiten no sólo obtener información sobre la oxidaciones/reducciones que se pueden producir en cada compuesto sino que además nos permiten evaluar la comunicación electrónica entre los grupos ferrocenilo a través de los fragmentos acetilénicos y el centro de Pt. Algunos de los voltamogramas se ilustran en las Figuras I-8 a I-13 y todos los datos obtenidos se recogen en la Tabla I-6.

Tabla I-6. $E_{1/2}$ de oxidación para la pareja Fc/Fc ⁺ en los complejos 1 – 6 ^a			
Compuesto	$E_{1/2}$ (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)
Fc/Fc ⁺	0.46	0.49	0.43
HC≡CFc/HC≡CFc ⁺	0.61	0.65	0.56
dppf/dppf ⁺	0.66	0.72	0.60
[Pt(C≡CFc) ₂ (COD)] 1	0.45	0.50	0.41
[Pt(C≡CFc) ₂ (dppf)] 2	0.34, 0.42, 0.59, 0.69, 1.03, 1.22	0.38, 0.46, 0.64, 0.73, 1.07, 1.27	0.27, 0.36, 0.55, 0.64, 0.99, 1.17
(PMePh ₃) ₂ [<i>cis</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂] 3	0.11, 0.22 ^b		
(NBu ₄) ₂ [<i>trans</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂] 4	0.08, 0.22 ^b		
(NBu ₄) ₂ [Pt(bzq)(C≡CFc) ₂] 5	0.18, 0.28, 0.59, 0.69	0.25, 0.35, 0.63, 0.75	0.11, 0.22, 0.55, 0.63
(NBu ₄) ₂ [Pt(C≡CFc) ₄] 6		0.09	

^a Todas las medidas se llevaron a cabo en CH₂Cl₂ y usando NBu₄PF₆ como electrolito soporte y frente a Ag⁺/AgCl. Velocidad de barrido 100 mv/s.

^b Medido en el diferencial de pulso

Como se muestra en la Figura I-8.b, la voltametría cíclica en CH₂Cl₂ del compuesto [Pt(C≡CFc)₂(COD)] **1** muestra una única onda reversible a 0.45 V, que se asigna a la oxidación simultánea de las dos unidades ferrocenilo. Tampoco se observan dos ondas en el correspondiente voltamograma obtenido mediante diferencial de pulso (Figura I-8.a). La comunicación entre los grupos ferrocenilo mutuamente *cis* en este complejo es nula o al menos claramente inferior a la encontrada previamente tanto en derivados análogos con geometría *trans*, [*trans*-Pt(C≡CFc)₂(L)₂] ($\Delta E_{1/2} = 0.08$ V, L = P(*p*-Tol)₃, PMePh₂, PEt₃, PMe₃),^{60,168} como en complejos con geometría *cis* [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(L)₂] ($\Delta E_{1/2} = 0.07$ V, L = PPh₃, ½ dppe),⁶⁰ en los que sí se observan dos ondas aunque están muy solapadas. En el caso del compuesto **1**, la menor comunicación electrónica observada puede deberse a la mayor capacidad π -aceptora del ligando ciclooctadieno en comparación a la de los ligandos fosfina. La coordinación $\eta^2:\eta^2$ del

ligando COD al centro de Pt, probablemente reduce la densidad electrónica sobre el platino y atenúa la comunicación electrónica entre las unidades Fc. De hecho, el potencial de oxidación de los grupos Fc en **1** es más anódico (0.45 V) comparado con los potenciales redox encontrados en [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(dppe)]⁶⁰ ($E_{1/2} = 0.35$ V vs SCE) o en **2** ($E_{1/2} = 0.34$ V), lo que indica que el fragmento “Pt(COD)” dificulta la oxidación de los grupos ferrocenilo. De todos modos, la oxidación en **1** sigue siendo más fácil (~ 0.16 V) que en el etinilferroceno libre ($E_{1/2} = 0.61$ V), lo que sugiere la existencia de una cierta transferencia electrónica desde el centro de Pt, lo que podría disminuir el potencial de oxidación mediante conjugación π y efecto inductivo. Este mismo comportamiento ha sido previamente observado en otros complejos organometálicos con el ligando etinilferroceno.^{68,79,203-206} Por último, es de destacar que este complejo no sufre ninguna oxidación o reducción adicional en diclorometano en un barrido entre -1.8 V y +1.6 V, lo que apunta a una significativa estabilidad redox del centro de platino y del coligando ciclooctadieno.

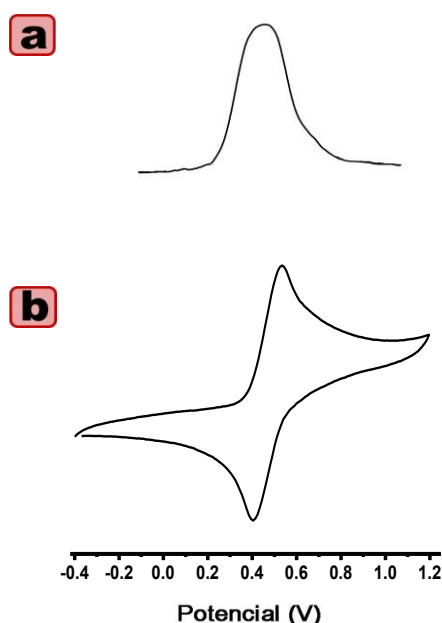


Figura I-8. a) DPV del complejo [Pt(C≡CFc)₂(COD)] **1**. b) Voltametría cíclica del complejo **1** con una velocidad de barrido de 50 mV/s

Para los complejos **2-6** los voltamogramas obtenidos son más complicados. Así, el compuesto [Pt(C≡CFc)₂(dppf)] **2** muestra dos ondas superpuestas de un electrón (0.34 V ▲, 0.42 V ■, Figura I-9) debidas a las oxidaciones sucesivas de ambos grupos ferroceniletinilo, con una comunicación electrónica ($\Delta E_{1/2} = 0.08$ V) similar a la

encontrada en complejos análogos [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(L)₂].⁶⁰ Además, a mayor potencial se observan picos adicionales de oxidaciones (0.64, 0.73, 1.07, 1.27 V) y reducciones (0.55, 0.64, 0.99, 1.17 V), debidos a productos de descomposición que se generan electroquímicamente. Solamente se puede asignar de modo tentativo la onda reversible a 1.03 V (●, Figura I-9; E_{pa} = 1.07, E_{pc} = 0.99 V) a la oxidación del ligando dppf, ya que este valor es comparable a los publicados para otros complejos de Pt^{II} con el ligando dppf ([Pt(dppf)Cl₂], E_{1/2} = 0.60; [Pt(dppf)(H₂O)₂]²⁺, E_{1/2} = 0.72 vs Fc/Fc⁺).^{178,207}

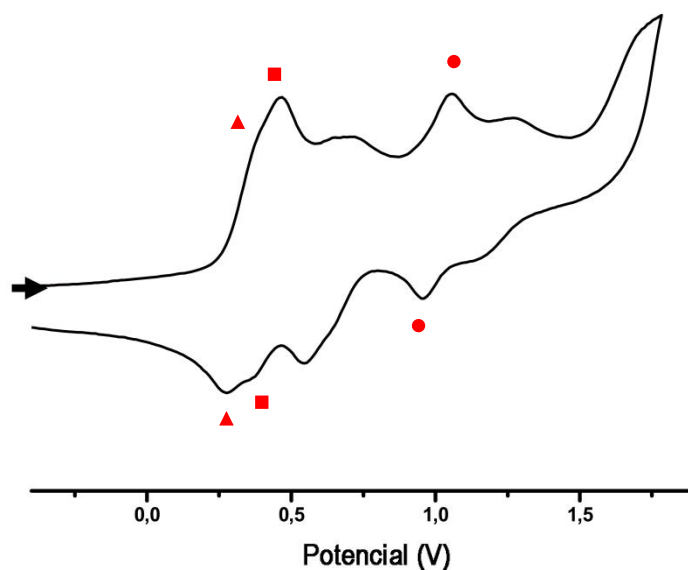
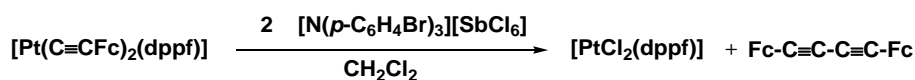


Figura I-9. Voltamograma del complejo [Pt(dppf)(C≡CFc)₂] **2** en CH₂Cl₂ a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Con el fin de dilucidar los posibles compuestos que se generan electroquímicamente, se sometió al complejo **2** a una oxidación química por tratamiento con 2 equivalentes de [N(*p*-C₆H₄Br)₃][SbCl₆]. Bajo estas condiciones, se observó la formación del compuesto [Fc-C≡C-C≡C-Fc] formado por acoplamiento reductivo, y [PtCl₂(dppf)] (Ecuación I-1). Este último se forma por interacción del fragmento generado [Pt(dppf)]²⁺ con ligandos Cl⁻ que provienen de los aniones [SbCl₆]⁻ presentes en el medio. Este resultado no es inesperado, ya que existen antecedentes de eliminaciones reductivas de unidades ferroceniletinilo en derivados del tipo ferroceniletinil-titanoceno.^{85,208-210} En este contexto, es de destacar que la reacción entre [Pt(C≡CPh)₂(dppf)] y exceso de [Au(PPh₃)⁺] da como resultado el complejo [Pt(η^2 -Ph-C≡C-C≡C-Ph)(dppf)] tras el acoplamiento reductivo de los grupos fenilacetiluro.²¹¹ Por

tanto, los picos observados a $E_{1/2} = 0.59$ y 0.69 en el complejo **2**, son probablemente debidos a la oxidación de la especie $[\text{Fc}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Fc}]$ generada electroquímicamente.



Ecuación I-1. Oxidación química del complejo **2**

Los dos compuestos dianiónicos $(\text{PMePh}_3)_2[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **3** y $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **4** muestran dos ondas parcialmente superpuestas debido a las oxidaciones de los grupos Fc ($E_{1/2} = 0.11$ ▲, 0.22 V ■ **3**, Figura I-10; $E_{1/2} = 0.08$, 0.22 V **4**, Figura I-11). Estas ondas se encuentran a potenciales más catódicos que las observadas en los complejos neutros (**1**, **2**), como es de esperar teniendo en cuenta la mayor densidad electrónica en estos compuestos. La interacción electrónica entre los grupos Fc es mayor en el derivado *trans* **4** ($\Delta E_{1/2} = 0.14$ V) que en el isómero *cis* **3** ($\Delta E_{1/2} = 0.11$ V). Sin embargo, ambos complejos muestran picos adicionales que aumentan su intensidad relativa en los siguientes ciclos (ver Figura I-10 en la que se observa la disminución de las ondas de oxidación atribuidas a los grupos ferroceniletinilo en el complejo **3** en el segundo ciclo).

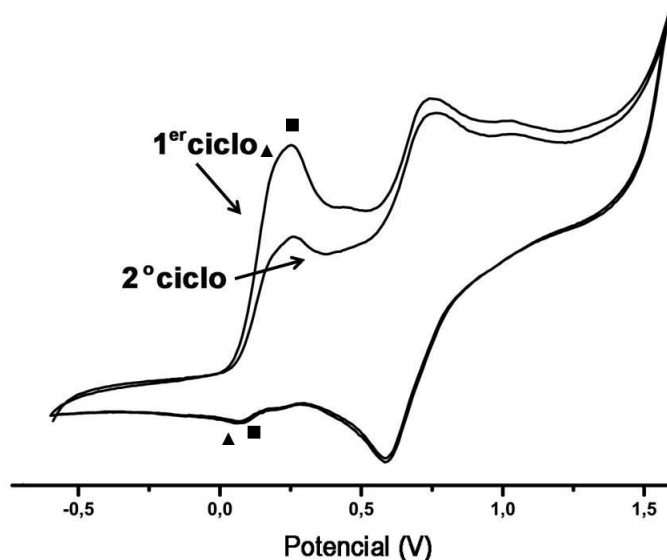


Figura I-10. Voltamograma del primer y segundo ciclos tomados sin pausa del complejo $(\text{PMePh}_3)_2[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **3** a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

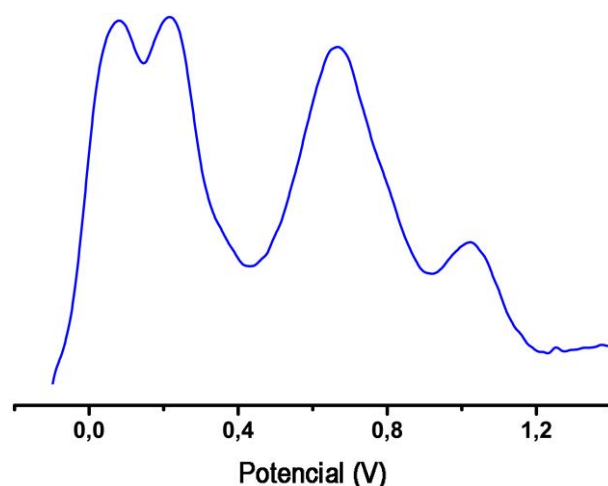


Figura I-11. DPV del complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **4**

En el caso del complejo monoaniónico $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **5**, si el barrido se realiza entre -0.6 y $+0.4$ V, el compuesto muestra también dos ondas reversibles que no se resuelven totalmente, debidas a las oxidaciones de los grupos Fc (Figura I-12.a). Como es de esperar, debido a la menor carga del anión éstas aparecen localizadas a mayor potencial que en los derivados dianiónicos **3** y **4** ($E_{1/2} = 0.18, 0.28$ V). Sin embargo, cuando se realiza el barrido completo (-1.2 a $+1.6$ V), el voltamograma exhibe ondas adicionales (marcadas con asteriscos en la Figura I-12.b, en la que se muestra el quinto ciclo). Por comparación con una muestra pura de $[\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}]$, las dos primeras ondas reversibles a 0.59 y 0.69 V se asignan a la oxidación sucesiva de ambos grupos Fc en $[\text{Fc}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Fc}]$. Como se observa en la Figura I-12.b (quinto ciclo), tras varios ciclos las ondas debidas a los grupos Fc en el complejo **5** desaparecen, mientras que las asignadas a $[\text{Fc}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Fc}]$ y al resto de productos de descomposición crecen, lo que apunta a un relativamente fácil acoplamiento oxidativamente inducido, como se observa en el complejo **2**.

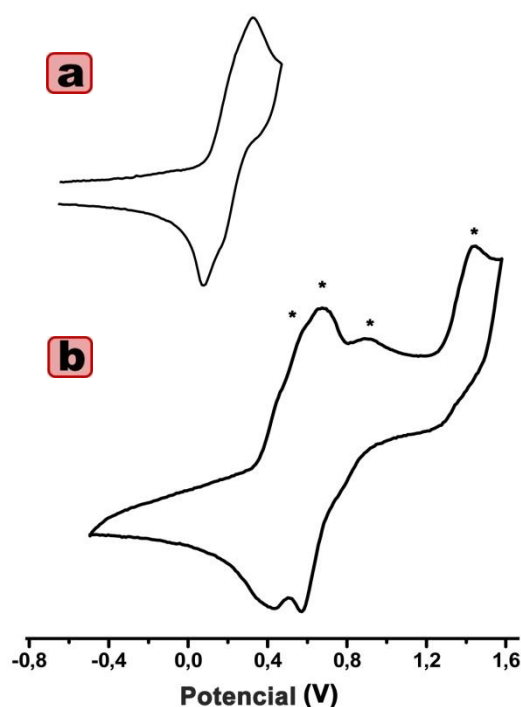


Figura I-12. a) Primer ciclo de la voltametría cíclica de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **5** en CH_2Cl_2 barriendo entre -0.6 y +0.4 V mostrando la reversibilidad de las ondas. b) Quinto de los ciclos de la voltametría cíclica de **5** barriendo entre -0.5 y +1.6 V, tomados sin pausa, mostrando ondas de subproductos (*) ya que las dos primeras ondas que se observan en a) han desaparecido.

Finalmente, como puede observarse en la Figura I-13, el complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]$ **6** muestra en su voltametría cíclica un pico de oxidación irreversible a 0.09 V, junto con una oxidación adicional a 0.65 V y un pico de reducción a 0.50 V. La irreversibilidad de la primera onda indica que **6** descompone instantáneamente después de su oxidación inicial.

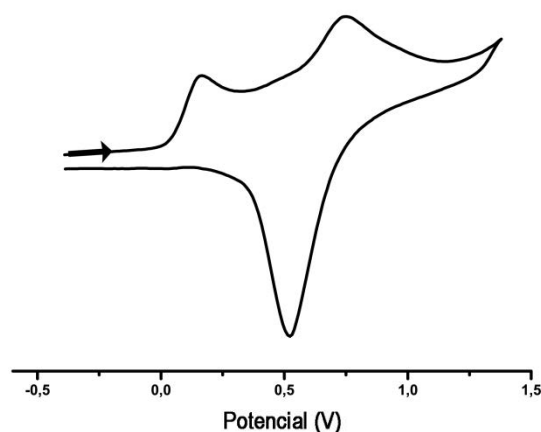


Figura I-13. Voltamograma del complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]$ **6** en CH_2Cl_2 (velocidad de barrido de 100 mV/s).

Oxidación química de los compuestos 1 y 2

Como se ha comentado en la Introducción, el estudio espectroscópico de especies de valencia mixta puede ser de gran ayuda para estudiar con más detalle la comunicación electrónica en derivados con varios centros redox. En este caso se ha llevado a cabo el estudio de los espectros UV-vis de las especies parcial y totalmente oxidadas de los complejos neutros $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]$ **1** y $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{dppf})]$ **2** mediante oxidación química, utilizando como oxidante el llamado “Magic lue” $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$.

Las oxidaciones se llevaron a cabo en disoluciones de CH_2Cl_2 añadiendo el oxidante progresivamente en un rango entre 0 y 2 equivalentes y registrando el espectro de absorción de las disoluciones. El color de las disoluciones va cambiando progresivamente de naranja a verde oscuro (Figura I-14). En ninguno de los espectros UV-vis se observa la banda característica del catión radical $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3]^+$ a 700 nm,²¹² lo que implica que el catión se reduce a la amina aromática, mientras **1** y **2** se oxidan.



Figura I-14. Disoluciones obtenidas tras la oxidación de **1** con distintas cantidades de “Magic lue”.

Como se puede observar en la Figura I-15.a, el complejo $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]$ **1** no muestra ninguna banda a $\lambda > 468$ nm, pero cuando se forma la especie oxidada aparece una nueva banda ancha a 855 nm, que crece en intensidad con la sucesiva adición de oxidante. Esta banda cumple la ley de Beer, ya que la representación de la absorbancia a esta longitud de onda en función de la concentración de oxidante añadido es una línea recta, como se observa en la Figura I-15.b.

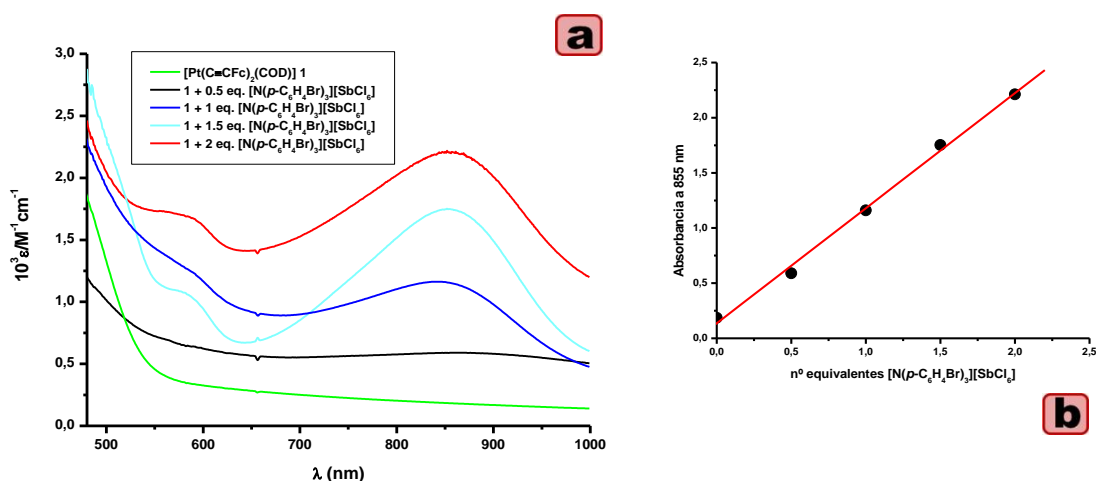


Figura I-15. a) Espectros de UV/Vis en la región 500-1000 nm del compuesto **1** en CH₂Cl₂ 1 × 10⁻³ M obtenidos tras la adición de cantidades de oxidante crecientes. b) Dependencia lineal de la absorbancia a 855 nm (banda MM'CT) frente a la adición de oxidante.

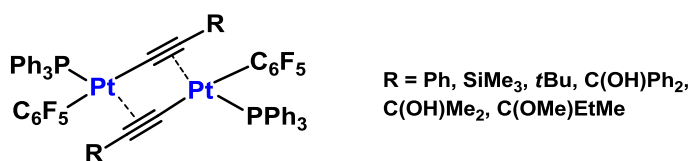
Esta banda puede compararse con la banda a 760 nm observada en la oxidación del FcC≡C-C≡CFc atribuida a transferencia de carga LMCT en el grupo ferricinio. En el compuesto mononuclear [*trans*-Pt(C≡CFc)₂(PEt₃)₂] la absorción análoga (LMCT) se observa a 1000 nm parcialmente mezclada con una banda de intervalencia (IVCT) en el rango 1200 – 1600 nm.¹⁶⁸ Por tanto, la banda que aparece tras la oxidación de [Pt(C≡CFc)₂(COD)] **1** a 855 nm se puede atribuir de forma tentativa a una transición similar asociada a CT a los grupos ferricinio. Recientes estudios teóricos en complejos de platino con grupos ferroceniletinilo atribuyen esta banda a una transferencia de carga desde el platino unido al fragmento acetilénico hasta el centro de Fe^{III} denotándolo como MM'CT.^{79,213}

De forma análoga, se llevó a cabo también la oxidación química del compuesto [Pt(C≡CFc)₂(dppf)] **2** en las mismas condiciones que el compuesto **1**, añadiendo sucesivamente equivalentes de oxidante a una disolución de **2** en CH₂Cl₂. La oxidación se llevó a cabo añadiendo “Magic lue” en un rango entre 0 y 2 equivalentes a pesar de contar con tres unidades de ferroceno, porque como se ha visto en la voltametría cíclica, este compuesto descompone tras las dos primeras oxidaciones. Tampoco en este caso se observa la banda del catión [N(p-C₆H₄Br)₃]⁺ a 700 nm al añadir [N(p-C₆H₄Br)₃][SbCl₆],

apareciendo una nueva banda a 925 nm, de nuevo consistente con una transición MM'CT.

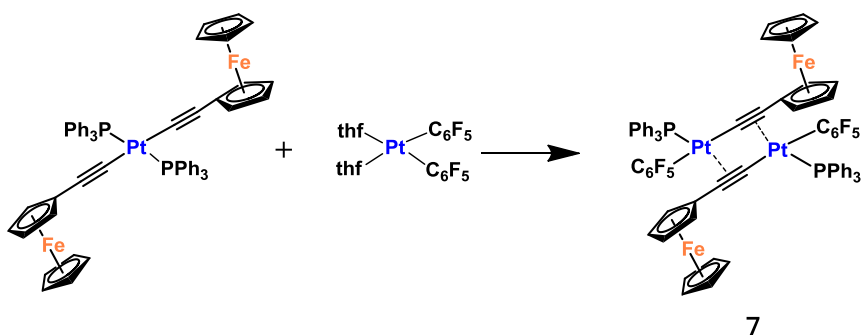
I-4 Síntesis, caracterización y estudio de propiedades del compuesto [trans,trans-Pt(μ-κC^α:η²-C≡CFc)(C₆F₅)(PPh₃)₂] 7.

En nuestro grupo de investigación se han obtenido con éxito complejos dinucleares de platino obtenidos mediante una profunda reorganización de ligandos entre los centros de platino por reacción de los derivados neutros [*trans*-Pt(C≡CR)₂L₂] con el solvato [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(thf)₂] (thf = tetrahidrofurano). Como puede observarse en el Esquema I-3, estos derivados homodinucleares de Pt [*trans,trans*-Pt(μ-κC^α:η²-C≡CR)(C₆F₅)(PPh₃)₂] (R = Ph, SiMe₃, *t*Bu, C(OH)Ph₂, C(OH)Me₂, C(OMe)EtMe)^{214,215} muestran un sistema de doble puente alquínico ζ/π entre los centros de platino.



Esquema I-3

Con la intención de preparar un complejo homodinuclear de platino con dos ligandos ferroceniletinilo, y así poder estudiar sus propiedades electroquímicas, se ha seguido el método descrito anteriormente por nuestro grupo en la síntesis de derivados diplatino, llevando a cabo la preparación de [*trans,trans*-Pt(μ-κC^α:η²-C≡CFc)(C₆F₅)(PPh₃)₂] 7 utilizando como productos de partida [*trans*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₃)₂]¹⁸⁷ y el complejo solvato [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(thf)₂] en CH₂Cl₂ (Ecuación I-2).



Ecuación I-2. Preparación de [*trans,trans*-Pt(μ-κC^α:η²-C≡CFc)(C₆F₅)(PPh₃)₂] 7.

Tras 20 horas de agitación se observa únicamente la formación selectiva del complejo $[trans,trans-Pt(\mu-\kappa C^{\alpha}: \eta^2-C \equiv C Fc)(C_6F_5)(PPh_3)]_2$ **7** con un 62 % de rendimiento. La formación de este producto implica, como en los derivados preparados previamente, una redistribución de ligandos, situándose el ligando PPh_3 en posición *cis* a los grupos alquinilo (Ecuación I-2).

El espectro de IR del complejo **7** muestra una absorción de intensidad fuerte a 2031 cm^{-1} que corresponde a la vibración $\nu(C \equiv C)$, que se encuentra en el rango típico observado en complejos con ligandos alquinilo puente.^{61,62}

El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ muestra un singlete a 12.34 ppm con satélites de platino con una constante ($^1J_{Pt-P} = 4195\text{ Hz}$) similar a la observado en derivados análogos.²¹⁴ El espectro de ^{19}F presenta tres grupos de señales que se asignan, como en los complejos **3** y **4**, a los F_o , F_p y F_m de los grupos C_6F_5 , confirmando su equivalencia en disolución. En este caso la señal de los flúor *orto* y también de los flúor *meta* aparecen ensanchadas, indicando la existencia de un comportamiento dinámico. Al bajar la T^a ambas señales se desdoblan exhibiendo un patrón de cinco señales distintas, en coherencia con la presencia de anillos C_6F_5 rígidos y la ausencia de un plano de coordinación en la molécula, como se ha confirmado por difracción de Rayos X.

La estructura obtenida mediante el estudio de difracción de Rayos X del compuesto $[trans,trans-Pt(\mu-\kappa C^{\alpha}: \eta^2-C \equiv C Fc)(C_6F_5)(PPh_3)]_2$ **7** se muestra en la Figura I-16, y los datos de distancias y ángulos más relevantes en la Tabla I-7.

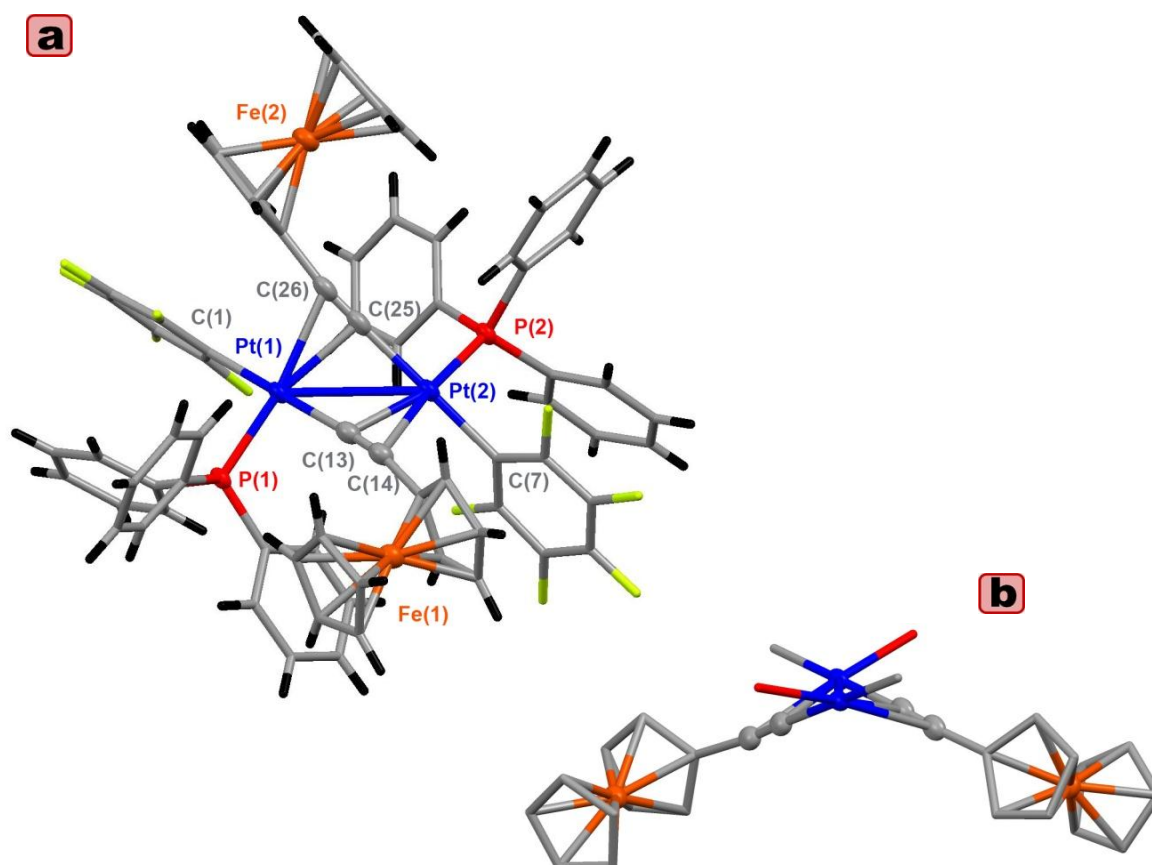


Figura I-16. a) Estructura molecular de $[trans,trans-Pt(\mu-\kappa C^{\alpha}:\eta^2-C\equiv CFc)(C_6F_5)(PPh_3)]_2$ 7. b) Vista del esqueleto central “ $Pt_2P_2C_2(\mu-\kappa C^{\alpha}:\eta^2-C\equiv CFc)_2$ ” perteneciente a la estructura de 7.

Tabla I-7. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto $[trans,trans-Pt(\mu-\kappa C^{\alpha}:\eta^2-C\equiv CFc)(C_6F_5)(PPh_3)]_2$ 7

Pt(1)-C(1)	2.064(8)	Pt(1)-C(13)	2.069(8)
C(13)-C(14)	1.047(10)	Pt(1)-P(1)	2.2295(18)
Pt(2)-C(7)	2.053(8)	Pt(2)-C(25)	2.082(9)
C(25)-C(26)	1.025(10)	Pt(2)-P(2)	2.2237(17)
Pt(1)···C(25)	2.287(7)	Pt(1)···C(26)	2.441(8)
Pt(2)···C(13)	2.283(7)	Pt(2)···C(14)	2.498(7)
Pt(1)-Pt(13)-C(14)	175.1(8)	Pt(2)-C(25)-C(26)	177.4(8)
C(13)-C(14)-C(15)	169.5(9)	C(25)-C(26)-C(27)	172.9(9)

El análisis estructural establece claramente que se trata de un compuesto dinuclear de platino estabilizado por un sistema de doble puente ferroceniletinilo ζ, π . La estructura es similar a las observadas previamente en los derivados $[trans,trans-Pt(\mu-\kappa C^{\alpha}:\eta^2-C\equiv CR)(C_6F_5)(PPh_3)]_2$ (R = *t*Bu, SiMe₃, C(OMe)EtMe, C(OH)Me₂,

$\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$),^{87,214,215} en los que el isómero formado selectivamente es el que presenta el ligando PPh_3 *cis* a los grupos ζ -alquinilo, evitando así las repulsiones estéricas entre el ligando fosfina y los sustituyentes R de los grupos alquinilo. En todos ellos existe una clara preferencia por una conformación plegada, a diferencia del derivado [*trans,trans*- $\text{Pt}(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2$],^{87,214} en el que se obtiene un dimetalaciclo central PtC_4Pt plano. Parece por tanto claro que los sustituyentes de los ligandos alquinilo tienen una clara influencia en la geometría final de estos derivados dinucleares. En este caso, el complejo posee también una estructura plegada con un ángulo diedral de 49.08° entre ambos planos de coordinación de los átomos de platino, similar a los observados con otros sustituyentes alquínlicos (R = $\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$ 49.26° , $\text{C}(\text{OMe})\text{EtMe}$ 47.5°). La conformación plegada obtenida con el sustituyente ferrocenilo parece coherente con la premisa de que el factor determinante para que la disposición sea plegada o plana parece ser el factor estérico. Como es de esperar en una disposición plegada, la distancia $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ ($3.2238(4)$ Å) es más corta que en una disposición plana ($3.653(1)$ Å),²¹⁴ siendo la distancia más corta de las descritas hasta ahora ($3.2238(4)$ – $3.5108(8)$ Å).

Los enlaces η^2 -alquinilo son claramente asimétricos, con las distancias Pt-C_α más cortas [$\text{Pt}(1)\text{-C}(25)$ $2.287(7)$; $\text{Pt}(2)\text{-C}(13)$ $2.283(7)$ Å] que las correspondientes Pt-C_β [$\text{Pt}(1)\text{-C}(26)$ $2.441(8)$; $\text{Pt}(2)\text{-C}(14)$ $2.498(7)$ Å], en contraste con la asimetría encontrada en los derivados con R = Ph o $\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$ (Pt-C_β más largos que Pt-C_α).

En este derivado es sorprendente las distancias $\text{C}\equiv\text{C}$ encontradas ($\text{C}(25)\text{-C}(26)$ $1.025(10)$ Å, $\text{C}(13)\text{-C}(14)$ $1.047(10)$ Å) muy cercanas a las del acetileno libre y claramente inferiores a las observadas en los derivados con ligandos alquinilo ζ/π puente [*trans,trans*- $\text{Pt}(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2$ (R = *t*Bu, SiMe₃, $\text{C}(\text{OMe})\text{EtMe}$, $\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$, $\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$) ($1.223(9)$ – $1.237(4)$ Å) e incluso inferiores a las de metaloalquinos terminales. Los fragmentos $\text{Pt-C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma$ se desvían de la linealidad [ángulos entorno al C_α $175.1(8)$, $177.4(8)^\circ$ y al C_β $169.5(9)$ – $172.9(9)^\circ$] algo menos que en los derivados relacionados [ángulos entorno a C_α $166.0(3)$ – $171.8(6)^\circ$ y al C_β $152.1(6)$ – $154.9(3)^\circ$].

Las propiedades electroquímicas del derivado [*trans,trans*- $\text{Pt}(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2$ **7**] se han medido mediante voltametría cíclica y diferencial de pulso en CH_2Cl_2 . Tanto la VC como el DPV muestran una única onda reversible a 0.59 V, que se asigna a la oxidación simultánea de los dos grupos ferrocenilo (Figura I-17). Como es de esperar, la oxidación en este complejo neutro ocurre a mayor potencial que

en los aniónicos, aunque la diferencia con el acetileno libre (~ 0.02 V) es menor que la observada en el complejo **1** (~ 0.16 V). Este hecho puede explicarse debido al enlace π de los grupos alquínilo a los centros de Pt, favoreciendo que los grupos Fc sean más pobres en densidad electrónica. La ausencia de dos ondas diferenciadas para cada uno de los grupos ferrocenilo sugiere que no existe interacción electrónica entre éstos ni a través de los átomos de Pt ni a través del espacio.

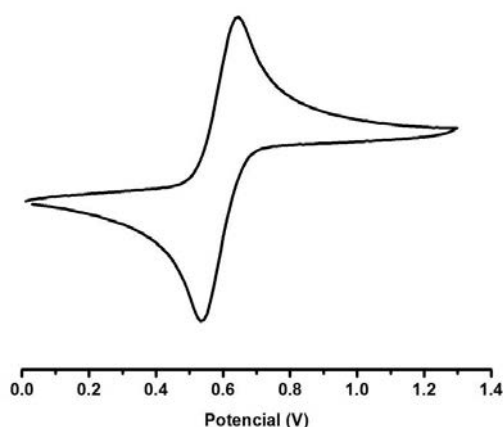


Figura I-17. Voltamograma del complejo $[trans,trans-Pt(\mu-\kappa C^{\alpha}:\eta^2-C\equiv CFc)(C_6F_5)(PPh_3)]_2$ **7** en CH_2Cl_2 (velocidad de barrido de 100 mV/s).

El espectro UV-vis del compuesto $[trans,trans-Pt(\mu-\kappa C^{\alpha}:\eta^2-C\equiv CFc)(C_6F_5)(PPh_3)]_2$ **7** está recogido en la Figura I-18 junto con los datos de absorción.

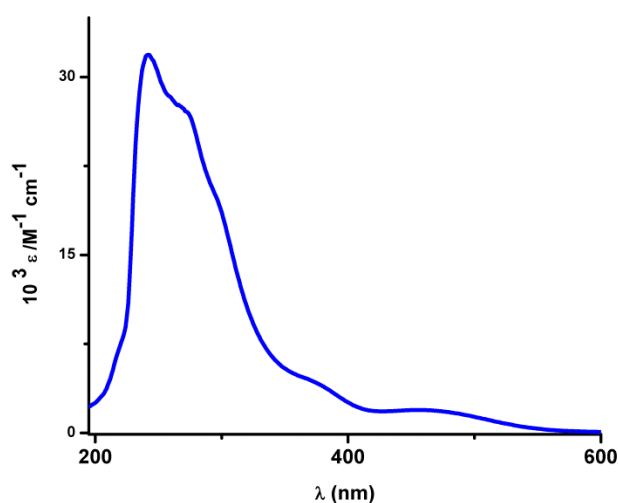


Figura I-18. Espectro de UV-vis del compuesto **7** en CH_2Cl_2 . λ_{max} (nm) ($10^3 \epsilon/M^{-1}cm^{-1}$): 242(32.1), 267(27.6), 298(19.9), 376(4.51), 457(2.06)

Tal y como se ha descrito con anterioridad en los complejos **1** – **6**, la banda de baja energía a 457 nm se puede asignar a una transferencia MLCT (M = Fe) con algo de carácter d-d. Por similitud con la banda a 363 nm encontrada en **2**, la banda localizada a 376 nm en el derivado **7** podría ser asignada de igual forma a una mezcla $\pi(\text{C}\equiv\text{C})\rightarrow\pi^*(\text{C}\equiv\text{C})/{}^1\text{MLCT}$.

Como ya se ha comentado previamente, las especies de valencia mixta en las que hay interacción electrónica entre los centros redox muestran en su espectro UV-vis-NIR la presencia de una transferencia de carga inter-valencia (IVCT).²⁰ Para confirmar la ausencia de comunicación electrónica se ha realizado una medida espectroelectroquímica en la región UV-vis-NIR utilizando una celda OTTLE (Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical),²⁹ en la que simultáneamente se realiza la oxidación gradual del complejo **7** *in situ* y se observan los cambios en su espectro. Como puede verse en la Figura I-19, la oxidación gradual de los grupos ferrocenilo produce el decrecimiento de la banda situada a 457 nm y el crecimiento simultáneo de una nueva banda localizada a 740 nm. Esta banda de baja energía es de nuevo comparable a la observada después de la oxidación de los complejos **1** y **2** y de los derivados [*trans*-Pt(C \equiv Cfc)₂(PEt₃)₂] (1000 nm) y Fc-C \equiv C-C \equiv C-Fc (760 nm),¹⁶⁸ que ha sido asignada a una transición MM'CT de los grupos ferricinio,^{79,204,213} por lo que proponemos una asignación similar. Debido a la ausencia de una banda IVCT en el espectro de la especie parcialmente oxidada se confirma que no existe comunicación electrónica entre los grupos ferrocenilo en [*trans,trans*-Pt(μ - κ C ^{α} : η^2 -C \equiv Cfc)(C₆F₅)(PPh₃)₂] **7**.

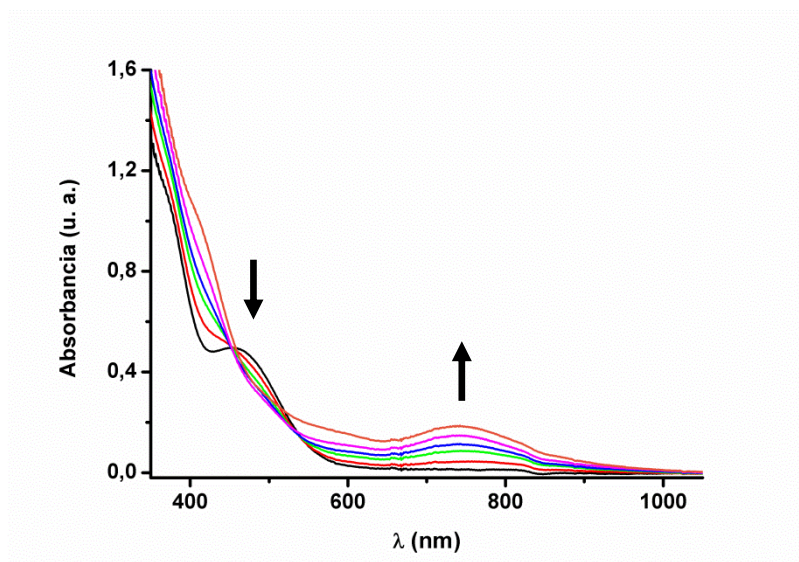


Figura I-19. Cambios en el espectro UV-vis-NIR tras la oxidación gradual de [*trans,trans*-Pt(μ - κ C^a: η ²-C \equiv CFc)(C₆F₅)(PPh₃)₂] **7** en CH₂Cl₂ en una celda OTTLE.

CAPÍTULO II

Preparación y
caracterización de
compuestos de alta
nuclearidad Pt-Tl-Fe

Preparación y caracterización de compuestos de alta nuclearidad Pt-Tl-Fe.

Una de las líneas de investigación más productivas de nuestro grupo de investigación se centra en el uso de sustratos aniónicos de platino con ligandos alquinilo en la construcción de sistemas heteropolimetálicos Pt-M (M= d^{10} , s^2),^{87,96,126-136} estabilizados a través de enlaces η^2 -(C \equiv CR)···M y/o enlaces Pt···M. Este estudio ha puesto de manifiesto que la naturaleza del sustrato de platino y los requerimientos electrónicos del heterometal condicionan la mayor o menor preferencia del heterometal a coordinarse a los centros básicos de Pt^{II} o a los fragmentos alquínílicos, determinando la estructura de los agregados finales y sus propiedades. En particular, una gran parte de los derivados sintetizados exhiben propiedades luminiscentes que pueden ser moduladas mediante modificaciones en los sustituyentes de los ligandos alquinilo a través de enlaces η^2 -(C \equiv C)···M y a través de las interacciones Pt···M y/o M···M'.

En este contexto, nuestro grupo de investigación ha estudiado las reacciones de las especies heterolépticas *cis* y *trans*-[Pt(C₆F₅)₂(C \equiv CR)₂]²⁻ (R = Ph, *t*Bu) frente a sales de Tl^I. En los sistemas heteropolimetálicos formados, el talio muestra una mayor afinidad por el centro de platino que por los fragmentos acetilénicos.^{126,130} En estos casos se generan especies hexacoordinadas en el centro de platino debido a la formación de dos enlaces directos Pt-Tl, que o bien dimerizan en el caso del sustrato [*trans,cis,cis*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C \equiv CPh)₂(Me₂CO)₂]₂¹³⁰ (Figura II-1.a) o polimerizan en el caso del isómero [*trans,trans,trans*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C \equiv C*t*Bu)₂(Me₂CO)₂] _{∞} ¹²⁶ (Figura II-1.b) a través de interacciones secundarias Tl-alquinilo (C α).

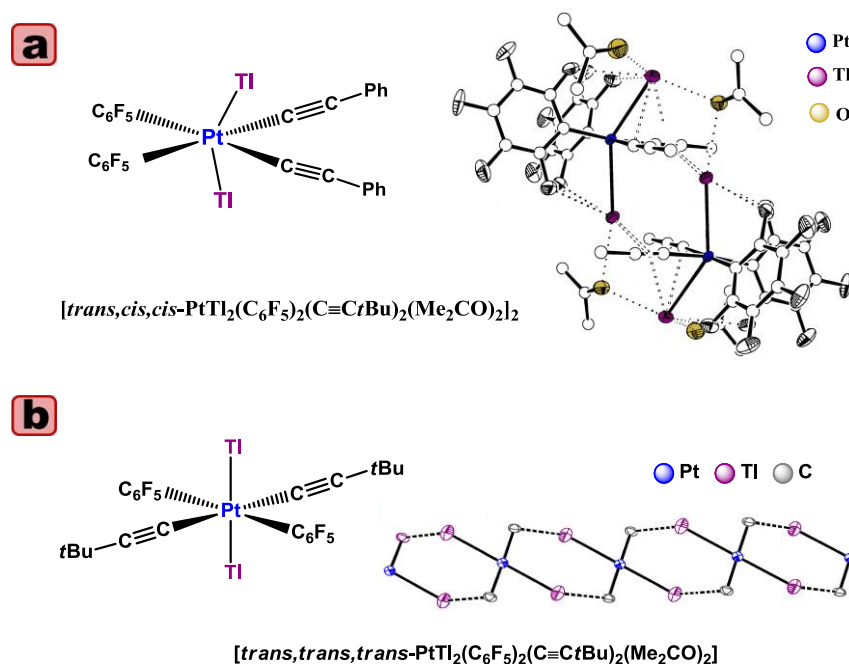


Figura II-1

El reemplazamiento de los grupos pentafluorofenilo por un sistema aromático plano como es el ligando ciclometalado benzoquinolato (bzq) modifica la estructura del sistema final. La estructura del derivado $[PtTl(bzq)(C\equiv CC_6H_5N-2)]_2$ muestra que la unidad Pt-Tl dimeriza a través de débiles interacciones $Tl-C_\beta(C\equiv C)$ y $Tl\cdots N(\text{piridilo})$, generando entidades tetranucleares Pt_2Tl_4 , que además se asocian a través de interacciones adicionales $Tl\cdots\pi$ y $\pi\cdots\pi$ entre los grupos bzq.¹³⁶

En contraste con este comportamiento, los sustratos homolépticos $[Pt(C\equiv CR)_4]$ ($R = Ph, tBu, SiMe_3, Tol, Np$) reaccionan con 2 equivalentes de sales de Tl^I generando clústers hexanucleares de estequiometría $[Pt_2Tl_4(C\equiv CR)_8]$, en los que los centros de talio se localizan, a modo de sándwich entre dos unidades $[Pt(C\equiv CR)_4]^{2-}$, mostrando una clara preferencia por los fragmentos alquinílicos y exhibiendo interacciones $Pt\cdots Tl$ de carácter débil (Figura II-2.a).^{128,131} Sorprendentemente, cuando se usa como precursor $[Pt(C\equiv CC_6H_4CF_3-4)]^{2-}$, que contiene el sustituyente aceptor CF_3 que reduce la capacidad dadora del ligando alquinilo, los centros de Tl muestran preferencia por coordinarse al centro básico de Pt. En este caso, se forman entidades trinucleares con dos enlaces Pt-Tl no soportados, que se asocian a su vez a través de interacciones secundarias $Tl\cdots\pi$ para generar especies columnares supramoleculares con disolvente de

cristalización $[\text{PtTl}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4\cdot(\text{acetona})_2]_\infty$ y $[\text{PtTl}_2(\text{C}\equiv\text{CR})_4\cdot(\text{acetona})(\text{dioxano})]_\infty$, respectivamente (Figura II-2.b).¹³¹ Estos resultados ponen de manifiesto que en estas especies la metalofilia Pt-Tl puede ser modulada electrónicamente modificando la naturaleza y estequiometría de los sustratos aniónicos de platino.

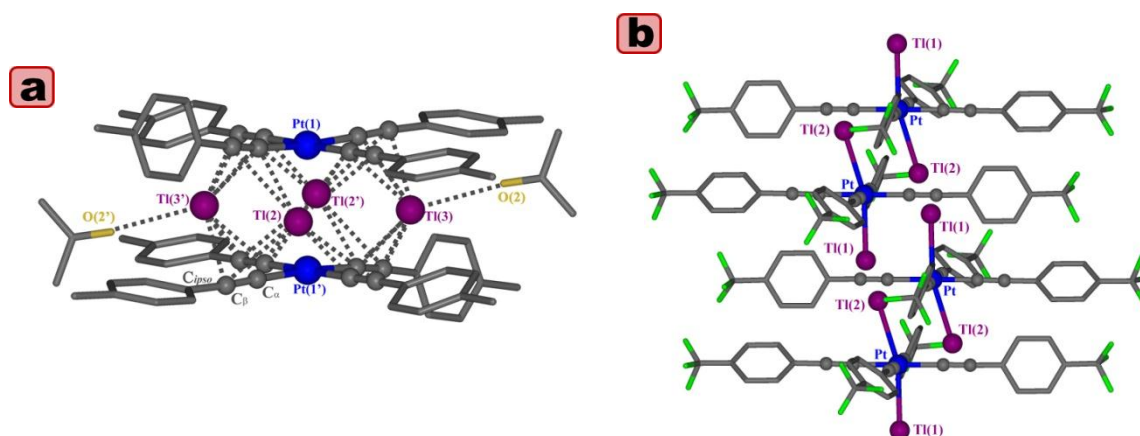


Figura II-2. a) Estructura molecular de $[\text{Pt}_2\text{Tl}_4(\text{C}\equiv\text{CTol})_8]\cdot 4\text{Me}_2\text{CO}$. b) Columnas generadas en la estructura de $[\text{PtTl}_2\{\text{C}\equiv\text{C}(4\text{-CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}_4(\text{Me}_2\text{CO})_2]_\infty$.

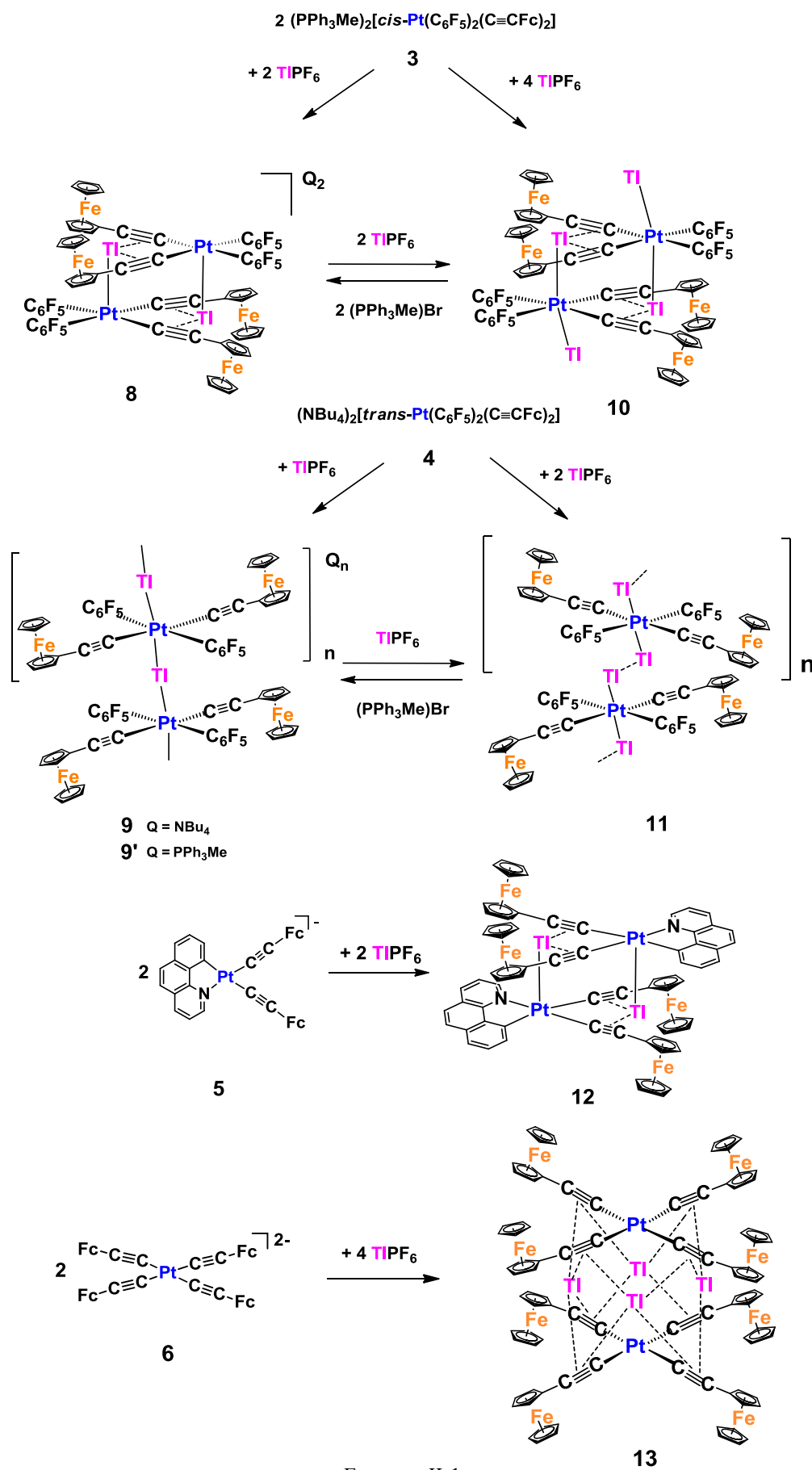
Como ya se ha comentado en la Introducción, los grupos alquínilo exhiben una amplia versatilidad en sus modos de coordinación, siendo ésta una de las razones por las que han sido activamente investigados como grupos clave en la formación de clústers y sistemas supramoleculares en las últimas décadas.^{35,87,103,105,106,108-111,113,216-221} Sin embargo, dentro de este campo, el número de compuestos de platino con sustituyentes ferroceniletínulo utilizados en la construcción de sistemas heteropolimetálicos es relativamente escaso.^{69,222} Por esta razón, hemos considerado de interés:

- Estudiar la reactividad de los nuevos sustratos aniónicos de Pt^{II} con grupos ferroceniletínulo, tanto heterolépticos $[\text{cis/trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^-$ como homolépticos $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]^{2-}$, frente a sales de Tl^{I} en diferentes estequiometrías.
- Caracterizar estructural y espectroscópicamente los derivados obtenidos y
- Analizar el comportamiento electroquímico y electroquímico de estos sistemas y compararlo con el observado en los sustratos de partida. Este estudio

se completa con un análisis teórico mediante cálculos de tipo DFT de los sistemas con configuración *trans*.

En este capítulo se recoge la síntesis de los compuestos $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\textit{trans,cis,cis}\text{-PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_2$, $[(\text{NBu}_4)\{\textit{trans,trans,trans}\text{-PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}]_n$, $[(\text{PMePh}_3)\{\textit{trans,trans,trans}\text{-PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}]_n$, $[\textit{trans,cis,cis}\text{-PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_2$, $[\textit{trans,trans,trans}\text{-PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_n$, $[\text{PtTl}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_2$ y $[\text{Pt}_2\text{Tl}_4(\text{C}\equiv\text{CFc})_8]$. Un resumen de los resultados de estas reacciones se recoge en el Esquema II-1.

Como puede apreciarse, las estructuras finales obtenidas dependen tanto de la geometría del precursor como de la relación Pt:Tl. A pesar de que la presencia de enlaces Pt-Tl en este tipo de agregados lleva frecuentemente asociadas interesantes propiedades luminiscentes, en estos compuestos, sin embargo, los grupos ferrocenilo desactivan la luminiscencia, ya que ninguno de ellos exhibe propiedades emisivas.

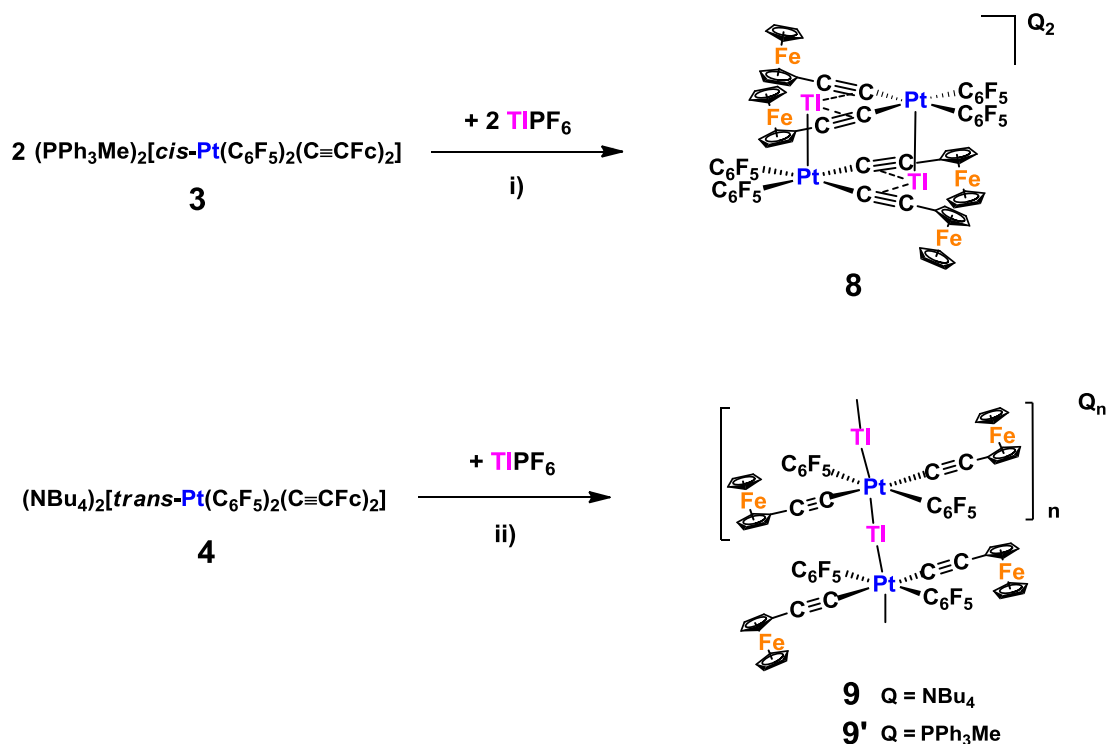


Esquema II-1

II-1 Preparación de compuestos heteropolimetálicos Pt-Tl-Fe.

En primer lugar se estudiaron las neutralizaciones parciales de los derivados $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFe})_2]$ **3** y $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFe})_2]$ **4**. Así, la reacción del precursor con disposición *cis*, $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFe})_2]$ **3** con 1 equivalente de TlPF_6 en acetona da lugar, tras cinco horas de agitación, al complejo octanuclear “ $\text{Pt}_2\text{Tl}_2\text{Fe}_4$ ” aniónico $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{trans,cis,cis-PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFe})_2]_2$ **8** (Esquema II-2.i). En este caso el Tl^{I} tiene una marcada preferencia por el centro básico de platino originando el fragmento “[$\text{PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFe})_2$]” que dimeriza mediante interacciones adicionales de tipo $\text{Tl}\cdots\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$.

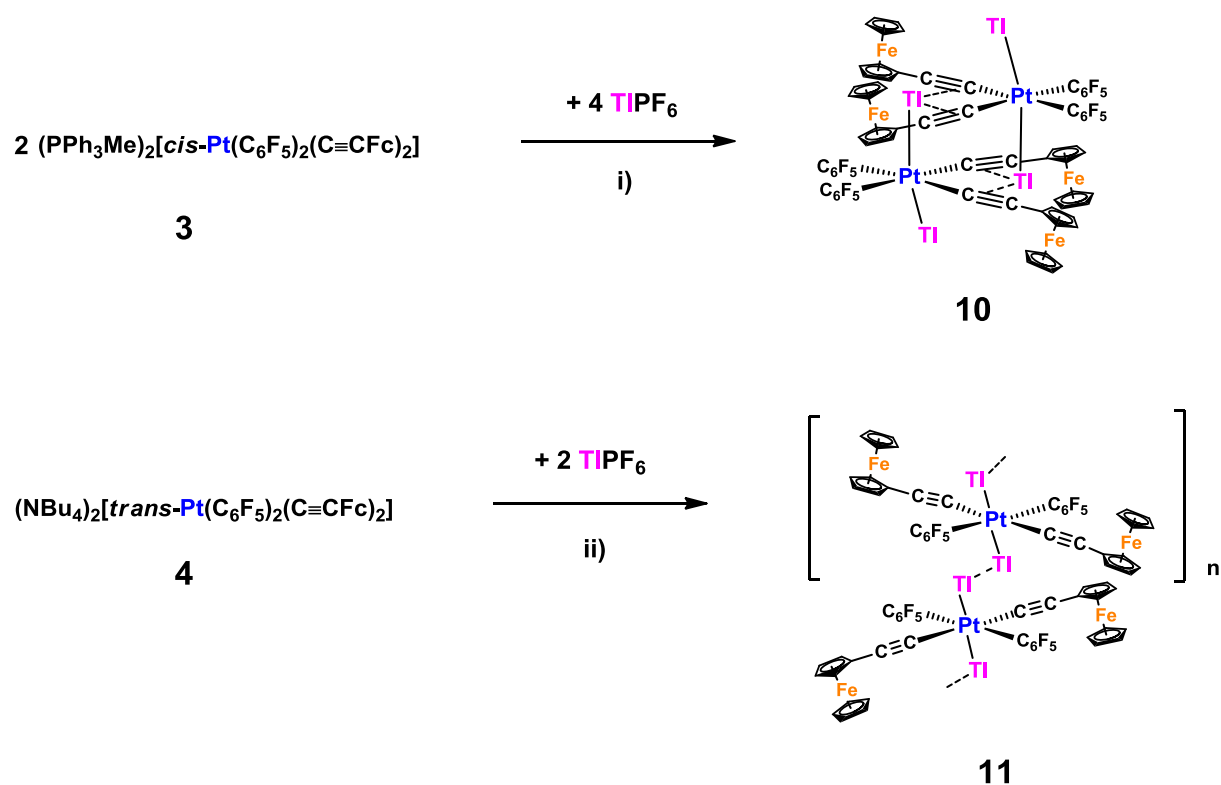
Sin embargo, la reacción del derivado con geometría *trans*, $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFe})_2]$ **4** con 1 equivalente de TlPF_6 evoluciona con formación de un complejo constituido por una cadena polimérica aniónica $[\text{PtTlFe}_2]_n$ $[(\text{NBu}_4)\{\text{trans,trans,trans-PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFe})_2\}]_n$ **9**, generada mediante enlaces $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Tl}^{\text{I}}$ (Esquema II-2.ii) en el que fragmentos $[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFe})_2]^{2-}$ se alternan con centros de Tl^{I} . Los diferentes tipos de estructuras encontradas tras la neutralización parcial de los complejo dianiónicos **3** y **4** (complejo discreto (**8**) o cadena 1-D (**9**)) demuestran la importancia de la geometría del producto de partida en la basicidad del centro de platino.



Esquema II-2

Así, en los fragmentos monoaniónicos con geometría *trans* [*trans*-PtTl(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]⁻ la metalofilia talio...platino entre unidades [-Tl^I-Pt^{II}...Tl^I-Pt^{II}...] _n compite de forma clara con posibles interacciones Tl^I...alquínilo, siendo la fuerza motriz de la formación de la cadena en **9 (9')**.

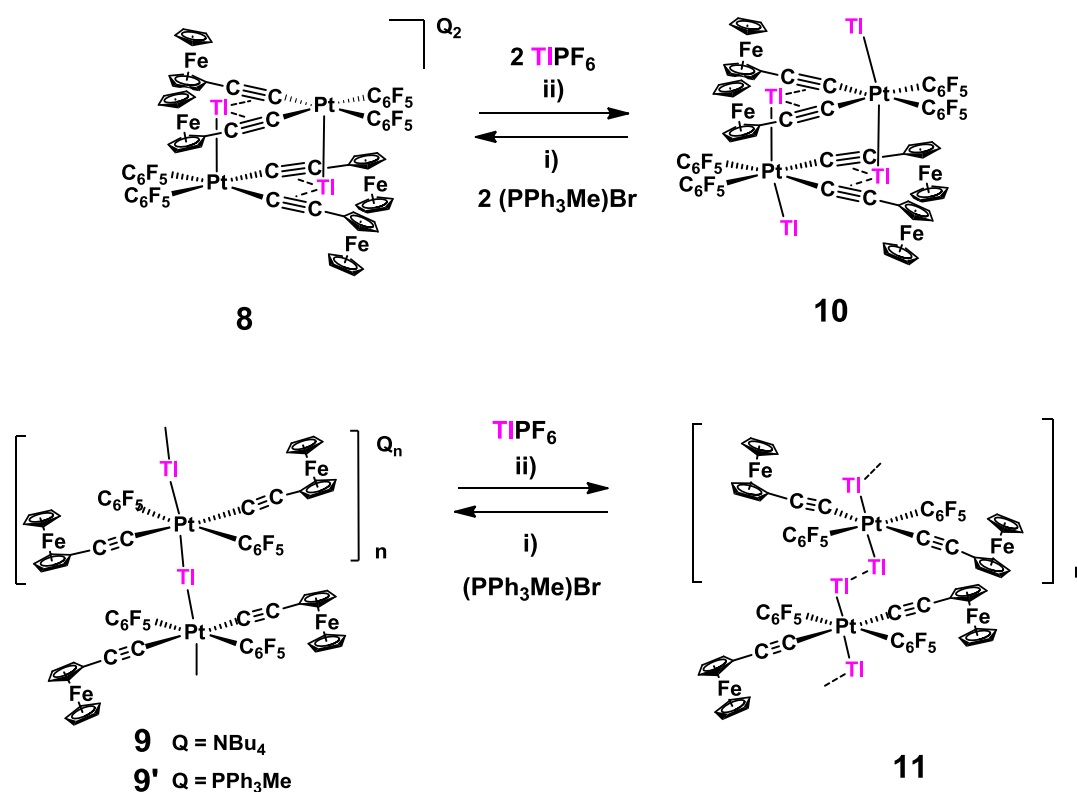
La neutralización completa de los precursores (PPh₃Me)₂[*cis*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] **3** y (NBu₄)₂[*trans*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] **4** con 2 equivalentes de Tl^I genera los correspondientes derivados finales neutros **10** y **11**, respectivamente. Como se esquematiza en el Esquema II-3, aunque en este caso ambos fragmentos aniónicos de platino *cis* (**3**) y *trans* (**4**) forman dos enlaces directos platino-talio, sin embargo, la asociación de las unidades Tl-Pt-Tl resultantes varía originando sistemas finales bien diferentes.



En el caso del precursor con geometría *cis* (**3**) se forma el complejo decanuclear discreto [PtTl₂Fe₂]₂, [*trans,cis,cis*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]₂ **10** por dimerización de las unidades PtTl₂Fe₂ a través de interacciones Tl...η²(C≡C) (Esquema II-3.i), mientras que en el isómero con geometría *trans* (**4**) se genera una rara cadena [PtTl₂Fe₂]_n, [*trans,trans,trans*-

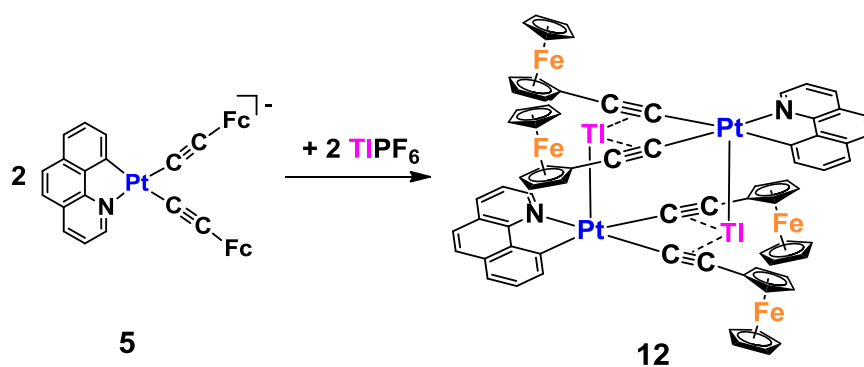
$\text{PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2]_n$ **11**, en el que las unidades trinucleares Tl-Pt-Tl se asocian a través de interacciones inusuales $\text{Tl}^{\text{I}}\cdots\text{Tl}^{\text{I}}$ (Esquema II-3.ii).

Cabe destacar que en los complejos neutros **10** y **11** se puede retirar fácilmente un centro de Tl^{I} mediante la adición de una fuente externa de iones Br^- . De hecho, la adición de un equivalente de $(\text{PPh}_3\text{Me})\text{Br}$ a **10** y **11** (Esquema II-4.i) produce la precipitación de TlBr , provocando que la reacción revierta hacia la formación de los derivados aniónicos **8** y **9'** ($\text{Q} = \text{PPh}_3\text{Me}$), respectivamente. Como cabía esperar, los complejos neutros **10** y **11** también se pueden preparar mediante la adición de un equivalente de TlPF_6 a los derivados **8** y **9** o **9'** (Esquema II-4.ii), siendo ambos procesos completamente reversibles.



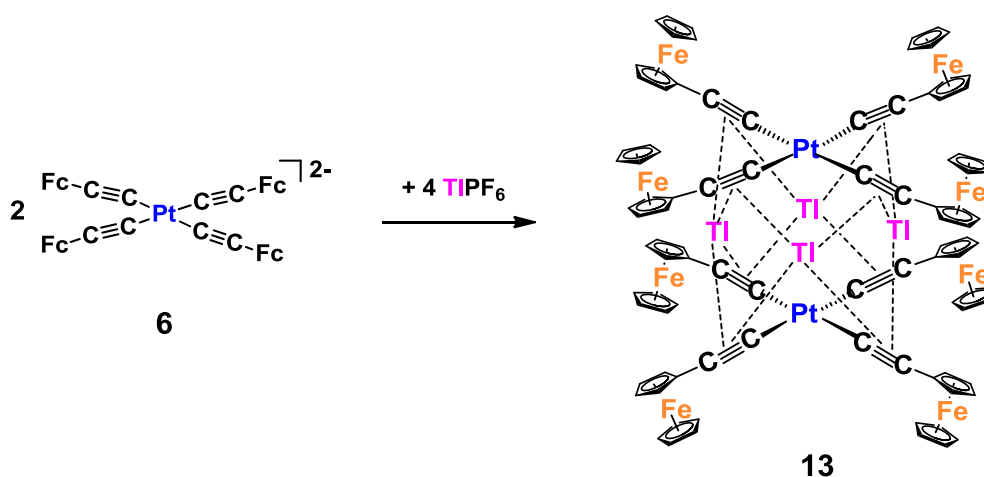
Esquema II-4

Como se muestra en la Reacción II-1, y de forma análoga al comportamiento descrito para el derivado con geometría *cis* (**3**), la reacción de neutralización del precursor con geometría *cis*, $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2]$ **5** con TlPF_6 en acetona da lugar al complejo octanuclear “ $\text{Pt}_2\text{Tl}_2\text{Fe}_4$ ” neutro $[\text{PtTl}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2]_2$ **12** con buen rendimiento (70 %). El talio tiene nuevamente una marcada preferencia por el centro de Pt originando el fragmento $[\text{PtTl}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2]$, que dimeriza por interacciones débiles $\text{Tl}\cdots\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$.



Reacción II-1

Finalmente, como se observa en la Reacción II-2, el tratamiento del derivado homoléptico $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]$ **6** con 2 equivalentes de TlPF_6 produce la formación de un complejo tetradecanuclear con geometría tipo sándwich $[\text{Pt}_2\text{Tl}_4(\text{C}\equiv\text{CFc})_8]$ **13** en el que los centros de talio prefieren la densidad electrónica de los grupos alquinilo, de modo que los centros de Tl se localizan entre dos unidades $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]^{2-}$, coordinándose preferencialmente a los ligandos alquinilo y formando sólo interacciones muy débiles $\text{Pt}^{\text{II}}\cdots\text{Tl}^{\text{I}}$, como ha sido confirmado por difracción Rayos X. Este comportamiento del precursor **6** es similar al observado previamente con otros derivados homolépticos $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{SiMe}_3, \text{Ph}, \text{Tol}$), aunque en este caso el complejo **13** es muy insoluble y precipita en el medio de reacción (acetona/diclorometano) como un sólido naranja.



Reacción II-2

II-2 Caracterización de los compuestos 8 – 13.

Los derivados heteropolinucleares Pt-Tl-Fe **8** – **13** son estables al aire y su caracterización está basada en datos analíticos (análisis elemental de C, H y N, MALDI-TOF), medidas de conductividad, métodos espectroscópicos (IR, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) y mediante difracción de Rayos X de monocristal.

Caracterización espectroscópica

Los valores de conductividad de los complejos aniónicos (**8**, **9** y **9'**) en disoluciones de acetona sugieren la estabilidad del complejo discreto **8** en disolución y la ruptura de la cadena en el caso de los derivados poliméricos [**9** (Q = NBu₄); **9'** (Q = PPh₃Me)]. Así, en el derivado (PPh₃Me)₂[*trans,cis,cis*-PtTl(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]₂ **8** se observa que tanto su medida de conductividad (Λ_M : 197.1 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) como el valor de la pendiente observada para la ecuación de Onsager (964) son típicas para electrolitos de tipo 2:1.²²³ Sin embargo, los complejos **9** y **9'** muestran una conductividad equivalente característica de un electrolito 1:1 (93 y 101 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$), indicando que la cadena polimérica se rompe probablemente en disolución en fragmentos monómeros [PtTl(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]⁻.

En el caso de los complejos neutros **10** y **11** se observaron pequeños valores de conductividad (Λ_m 21.3 **10**; 25.6 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}**11**), lo que parece sugerir un cierto grado de disociación en disolución, probablemente debido a la ruptura de la interacción Pt^{II}...Tl^I. Este hecho está de acuerdo con los estudios de RMN de estos derivados que analizaremos con posterioridad.$

La insolubilidad del complejo [Pt₂Tl₄(C≡CFc)₈] **13** impide llevar a cabo algún estudio de este derivado en disolución, mientras que el complejo [PtTl(bzq)(C≡CFc)₂]₂ **12** sólo es soluble en CH₂Cl₂ y CHCl₃, comportándose como no conductor en estos disolventes no dadores.

Los espectros de IR de los derivados **8** – **13** muestran las bandas de vibración de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ características en el intervalo 2113 – 2072 cm^{-1} , ligeramente desplazadas a mayores energías en relación a las observadas en sus precursores [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2094 – 2073 cm^{-1}]. Este hecho ha sido previamente atribuido a la formación de los enlaces Pt^{II}-Tl^I, que provocan

una menor retrodonación de densidad electrónica desde el centro de Pt a los orbitales $\pi^*C\equiv CR$ ($Pt \rightarrow \pi^*C\equiv CR$) y también a la existencia de una cierta contribución covalente asociada a la interacción η^2 -alquinilo...Tl.^{128,131}

Tabla II-1. Datos de RMN 1H en CD_3COCD_3 de los complejos **8 – 13** y de los correspondientes precursores

	Cp	C ₅ H ₄
(PPh ₃ Me) ₂ [<i>cis</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂] 3	3.87(s, 10H)	3.69(s, 4H), 3.56(s, 4H)
(NBu ₄) ₂ [<i>trans</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂] 4	3.94(s, 10H)	3.88(s, 4H), 3.75(s, 4H)
(NBu ₄) ₂ [Pt(bzq)(C≡CFc) ₂] 5	4.28(s, 5H), 4.26 (s, 5H)	4.35(s, 4H), 4.03 (s, 2H), 4.01 (s, 2H) ^b
(NBu ₄) ₂ [Pt(C≡CFc) ₄] 6	4.19(s, 20H Cp + 8H C ₅ H ₄)	3.94 (s, 8H) ^b
(PPh ₃ Me) ₂ [<i>trans,cis,cis</i> -PtTl(C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂] ₂ 8	4.05(s, 10H)	4.29(s, 4H), 3.86(s, 4H)
[(NBu ₄) ₂ { <i>trans,trans,trans</i> -PtTl(C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂ }] _n 9	3.95(s, 10H)	4.05(s, 4H), 3.88(s, 4H)
[<i>trans,cis,cis</i> -PtTl ₂ (C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂] ₂ 10	4.13(s, 10H)	4.40(s, 4H), 4.06(s, 4H)
[<i>trans,trans,trans</i> -PtTl ₂ (C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂] _n 11	4.03(s, 10H)	4.11(s, 4H), 3.96(s, 4H)
[PtTl(bzq)(C≡CFc) ₂] ₂ 12	4.25(s, 5H), 4.19 (s, 5H)	4.57(s, 2H), 4.47(s, 2H), 4.17(s, 2H), 4.13(s, 2H)
[Pt ₂ Tl ₄ (C≡CFc) ₈] 13	^a	

^a No es suficientemente soluble como para registrar el RMN de 1H .

^b CDCl₃

Los espectros de protón de **8 – 13** ponen de manifiesto claramente la interacción de los centros de Tl⁺ con los fragmentos de platino (Tabla II-1). Esta interacción se ve reflejada particularmente en las resonancias de protón de los anillos C₅H₄, que se desplazan sistemáticamente a mayores frecuencias en relación con sus correspondientes precursores utilizando el mismo disolvente (CD_3COCD_3 δ 4.29, 3.86 **8**; 4.40, 4.06 **10** vs 3.69, 3.56 **3**; 4.05, 3.88 **9**; 4.11, 3.96 **11** vs 3.88, 3.75 **4**; δ 4.57 – 4.13 **12** vs 4.35 – 4.01 CDCl₃ **5**). Los derivados con geometría *cis* **8** y **10** muestran un mayor desplazamiento respecto a (PPh₃Me)₂[*cis*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] **3** (Figura II-3.a) que los derivados *trans* **9** y **11** respecto a su correspondiente precursor (NBu₄)₂[*trans*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] **4** (Figura II-3.b). Este comportamiento puede estar relacionado con la presencia en disolución de especies monoméricas (**9** y **11**) o dímeros (**8** y **10**).

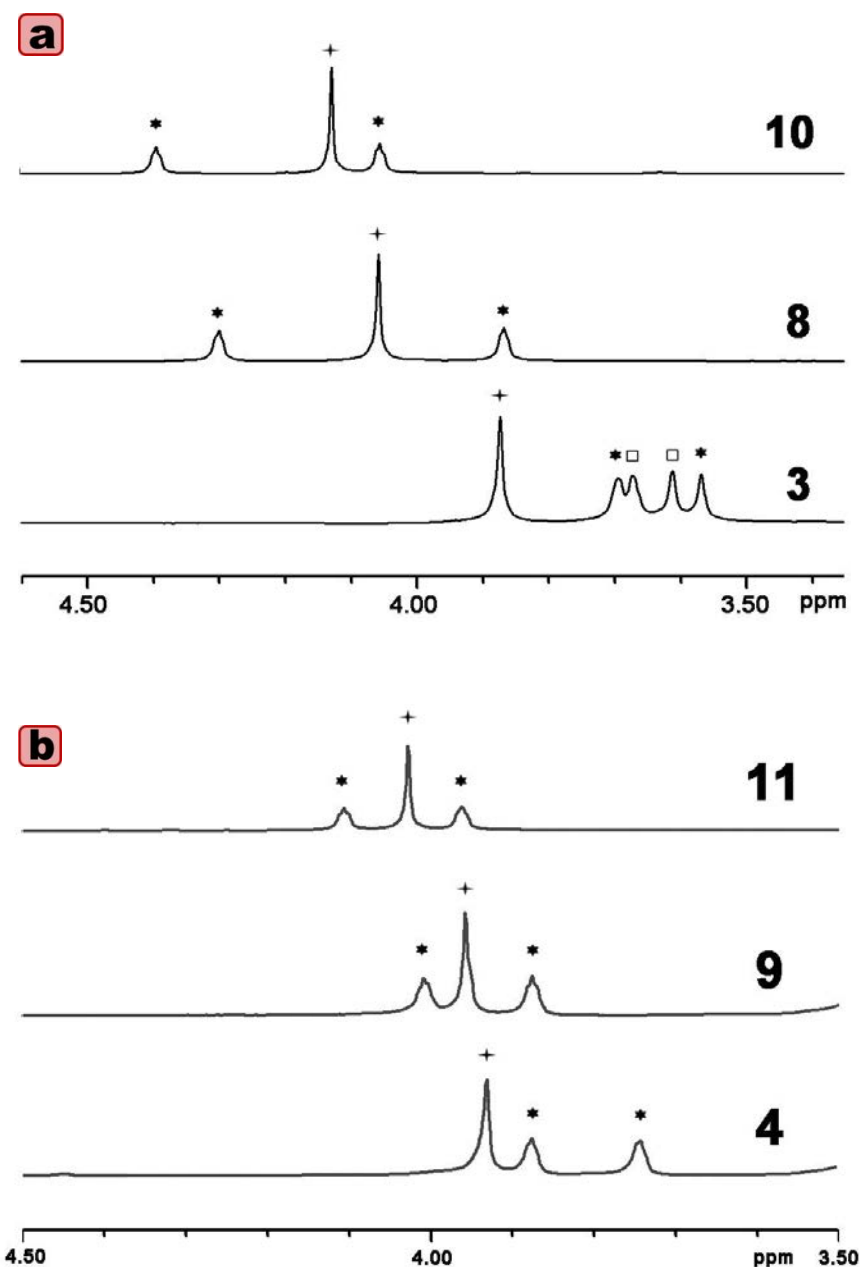


Figura II-3. Comparación de la región del grupo Fc de ^1H NMR (CD_3COCD_3) de a) **10**, **8** vs $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **3**, b) **11**, **9** vs $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **4**. \square (PPh_3Me); * C_5H_4 ; + Cp.

En la misma línea, los estudios de RMN de ^{19}F de los derivados **8-11** confirman el enlace de los centros de Tl^{I} a los fragmentos de Pt^{II} y la existencia de interacciones enlazantes $\text{Tl}\cdots\text{flúor-orto}$. Como ejemplo, en la Figuras II-4 y II-5 se muestra la región de los átomos de flúor *orto* en los espectros de los complejos con geometría *cis* **8** y **10** tomados a distintas temperaturas.

Como era de esperar, solamente se observa un único tipo de anillos C_6F_5 en todos los complejos. A baja temperatura, los complejos aniónicos (**8** y **9/9'**) exhiben un patrón rígido

para el fragmento $\{[\text{PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2]\}_n$ ($n = 2$, **8**; $n = 1$, **9**, **9'**) con los centros de Tl^+ interactuando con dos átomos de flúor *orto*, uno de cada anillo C_6F_5 estático ($o\text{-F}_{\text{endo}}$ en la Figura II-4), dando lugar a dos resonancias distintas para los átomos de flúor *orto* y *meta* (*endo* y *exo*). Los átomos de flúor *orto endo* ($o\text{-F}_{\text{endo}}$) aparecen como un doblete con una gran constante de acoplamiento debido a un contacto corto $^{203,205}\text{Tl}\text{-}^{19}\text{F}$ en ambos complejos (~ 3300 Hz **8**; ~ 3215 Hz **9**), con satélites de platino algo ensanchados en **8** ($^3J_{o\text{-Fendo-Pt}} \sim 230$ Hz). Los átomos de flúor *orto exo* ($o\text{-F}_{\text{exo}}$) se observan en **8** (Figura II-4) como un doblete debido al acoplamiento a cuatro enlaces al átomo de talio ($^4J_{\text{Fexo-Tl}} \sim 95$ Hz) con sus correspondientes satélites por acoplamiento al platino ($^3J_{\text{Fexo-Pt}} \sim 355$ Hz) y como un singlete ancho en el caso de **9** (ver los detalles en la parte experimental).

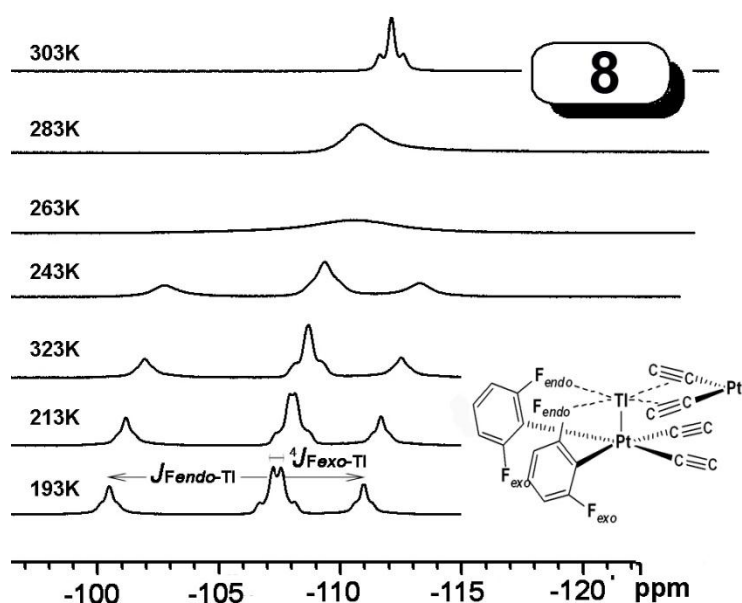


Figura II-4. Región de flúor *orto* de los espectros de RMN de ^{19}F en CD_3COCD_3 del complejo **8**.

Al incrementar la temperatura, las resonancias de los flúor *exo* y *endo* se ensanchan, coalescen y finalmente aparecen como una señal singlete a altas temperaturas, lo que implica un comportamiento dinámico. La ausencia de acoplamiento talio-flúor a altas temperaturas se puede atribuir a un proceso de intercambio rápido probablemente implicando la ruptura y formación del enlace platino-talio. La temperatura de coalescencia observada en los F_{orto} es más alta en el derivado con geometría *cis* **8** ($T_{\text{coalescencia}} \sim 260$ K) que en el complejo con geometría *trans* **9** ($T_{\text{coalescencia}} \sim 223$ K), lo que podría ser atribuido a la presencia de una

estructura dímica más rígida en disolución en el caso del complejo **8**, como la que se recoge en el Esquema II-2.

Como puede apreciarse en la Figura II-5, en el complejo neutro **10** la existencia de centros de talio no equivalentes (interno y externo) se ve reflejada en las constantes de acoplamiento. En la región de los flúor *orto* el singlete observado a temperatura ambiente coalesce a ~ 240 K, y se resuelve en dos resonancias prácticamente isocronas (*endo* y *exo*) con distinto patrón al disminuir la temperatura. A 193 K se observa un doblete con un fuerte acoplamiento a talio ($\delta -107.6$, $J_{\text{Tl}(1)\text{-Fo}} = 3618$ Hz, ${}^3J_{\text{Pt-Fo}} \sim 220$ Hz, *endo-Fo*), asignado por comparación con el complejo **8**, a las resonancias de los átomos de flúor *endo* internos. Además se observa un doblete de dobletes debido al acoplamiento con ambos átomos de talio, uno de corto alcance con el centro de Tl(2) (${}^3J_{\text{Tl}(2)\text{-Fo}} = 1970$ Hz) y otro de largo alcance con el centro de Tl(1) (${}^4J_{\text{Tl}(1)\text{-Fo}} = 175$ Hz), a su vez con satélites de platino (${}^3J_{\text{Pt-Fo}} \sim 367$ Hz), que se asigna a los átomos de flúor *exo*. El hecho de que se observe un acoplamiento a cuatro enlaces Tl(1)-Fo (${}^4J_{\text{Tl(1)-Fo}}$) sólo en el caso de los átomos de flúor *orto exo* no es raro y se puede atribuir al mejor solapamiento que posiblemente exista entre los orbitales de los átomos de Tl(1) ($6s$ $6p_z$) y Pt^{II} ($5d_z^2$ $6p_z$) que entre los orbitales del Tl(2) y el centro de Pt. De hecho, como se comentará posteriormente en la descripción de las estructuras cristalinas, el vector Pt-Tl(2) se desplaza de la perpendicular al fragmento platinato ($23.9(2)^\circ$) más que el enlace Pt-Tl(1) (12.1°).

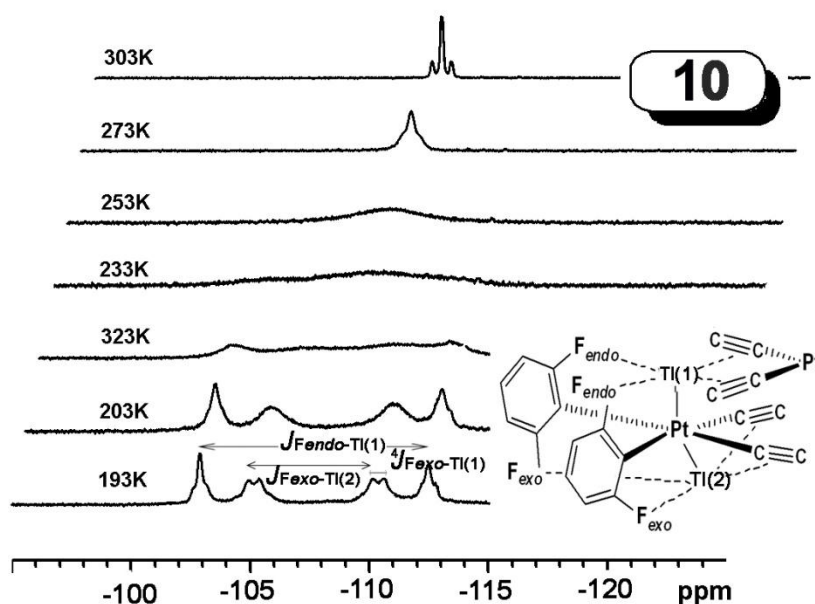


Figura II-5. Región de flúor *orto* de los espectros de RMN de ${}^{19}\text{F}$ en CD_3COCD_3 del complejo **10**.

Como en el caso de los complejos monoaniónicos **8** y **9**, la ausencia de acoplamiento $^{203,205}\text{Tl}-^{19}\text{F}$ que se observa en el complejo neutro [*trans,cis,cis*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]₂ **10** a altas temperaturas puede ser atribuido a una disociación parcial (apoyado por los bajos valores de conductividad observados en acetona), lo que facilita el intercambio rápido entre los átomos de talio no equivalentes.

Al igual que en **9**, el comportamiento dinámico en el derivado neutro con geometría *trans*, [*trans,trans,trans*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]_n **11** es más favorable. Así, **11** muestra en la región de flúor *orto* un doblete (δ -107.5, $J_{\text{F-F}} \sim 28$ Hz) con satélites de ^{195}Pt incluso a temperatura ambiente. Al disminuir la temperatura, las señales debidas a los átomos de flúor *orto* y *meta* se ensanchan pero no se llegan a resolver, lo que parece indicar la existencia de un comportamiento dinámico incluso a baja temperatura.

Caracterización estructural de los derivados 8 – 13 mediante difracción de Rayos X de monocristal

Se han determinado las estructuras cristalinas de (PPh₃Me)₂[*trans,cis,cis*-PtTl(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]₂·2CH₃COCH₃·2C₆H₁₄ (**8**·2CH₃COCH₃·2C₆H₁₄), [(PMePh₃)₃]{*trans,trans,trans*-PtTl(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]_n·1.5CH₂Cl₂ (**9'a**), [(PMePh₃)₃]{*trans,trans,trans*-PtTl(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]_n·3CH₃COCH₃ (**9'b**), [*trans,cis,cis*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]₂·4CH₃COCH₃ (**10**·4CH₃COCH₃), [*trans,trans,trans*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]_n·2(CH₃CH₂)₂O (**11**·2(CH₃CH₂)₂O), [PtTl(bzq)(C≡CFc)₂]₂·4CHCl₃ (**12**·4CHCl₃) y [Pt₂Tl₄(C≡CFc)₈]₂·2CH₃COCH₃·2CHCl₃ (**13**·2CH₃COCH₃·2CHCl₃). Las estructuras se pueden clasificar dentro de tres grupos: aquellas que se disponen en forma de dímeros discretos (**8**, **10** y **12**), aquellas que cristalizan en forma de cadenas unidimensionales (**9'a**, **9'b** y **11**) y la que se dispone en forma de clúster tetradecanuclear (**13**).

Las estructuras cristalinas de los derivados heterolépticos con configuración *cis* (**8**, **10** y **12**) revelan la dimerización de la entidad básica Pt-Tl originando especies Pt₂Tl₂Fe₄ (**8**, **12**) o de la unidad PtTl₂ dando lugar al sistema decanuclear Pt₂Tl₄Fe₄ (**10**). En estos derivados los centros ácidos de Tl^I muestran una clara preferencia por la formación de enlaces metalofílicos 6s²-d⁸ (Tl^I-Pt^{II}), mientras que las interacciones adicionales Tl^I...η²(C≡C) permiten la formación final de los dímeros.

En la Figura II-6 se muestran las estructuras moleculares de los derivados $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{trans},\text{cis},\text{cis}-\text{PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}$ ($\mathbf{8} \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}$) y $[\text{PtTl}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2]_2 \cdot 4\text{CHCl}_3$ ($\mathbf{12} \cdot 4\text{CHCl}_3$). Las distancias y los ángulos de enlace más relevantes se recogen en la Tabla II-2.

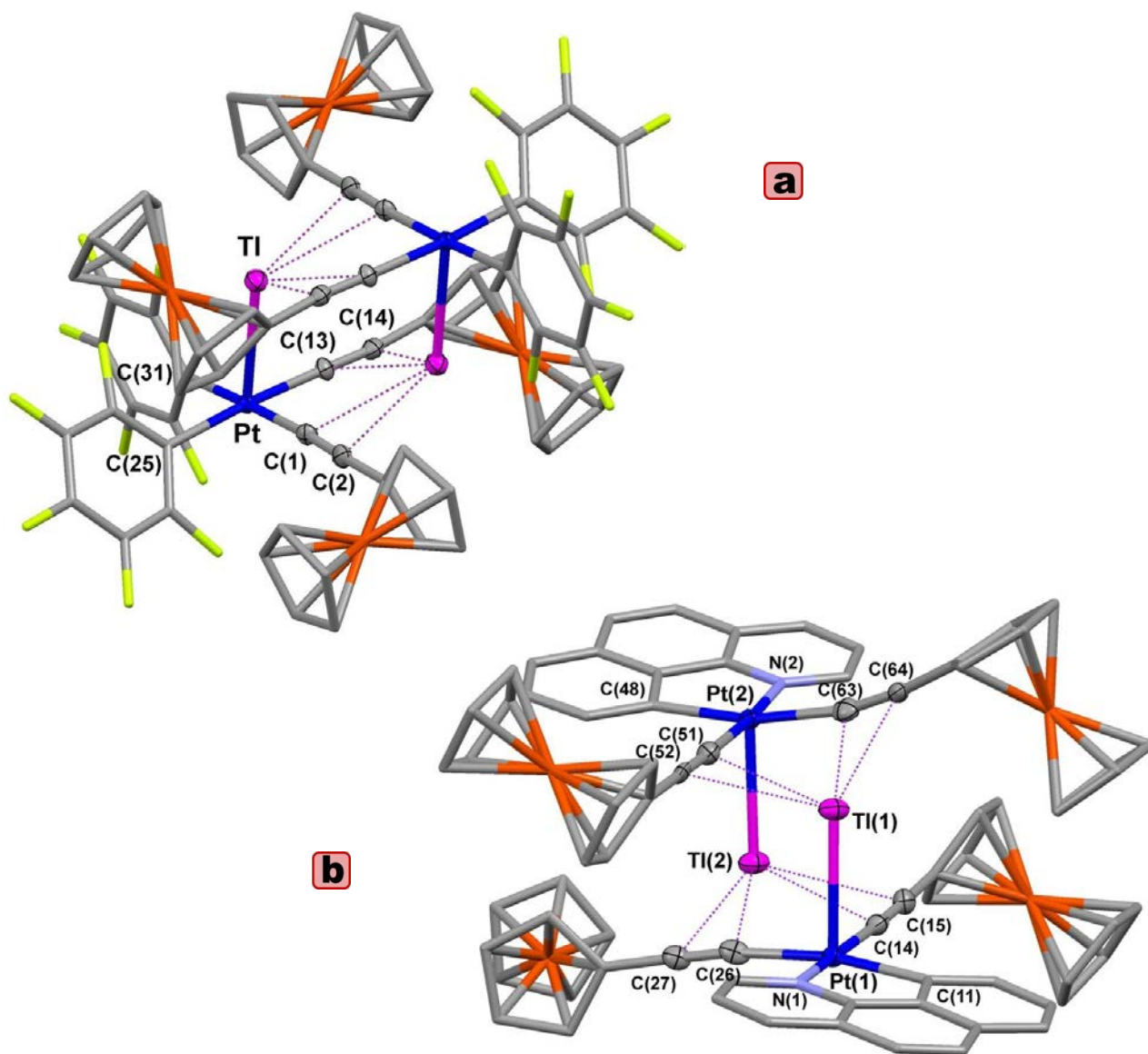


Figura II-6. Estructuras moleculares de los derivados $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{trans},\text{cis},\text{cis}-\text{PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}$ ($\mathbf{8} \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}$) y $[\text{PtTl}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2]_2 \cdot 4\text{CHCl}_3$ $\mathbf{12} \cdot 4\text{CHCl}_3$.

Tabla II-2: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para los compuestos $(PPh_3Me)_2[trans,cis,cis-PtTl(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2]_2 \cdot 2CH_3COCH_3 \cdot 2C_6H_{14}$ **8**· $2CH_3COCH_3 \cdot 2C_6H_{14}$ y $[PtTl(bzq)(C\equiv CFc)_2]_2 \cdot 4CHCl_3$ **12**· $4CHCl_3$

8 · $2CH_3COCH_3 \cdot 2C_6H_{14}$			
Pt-C(1)	2.008(5)	Pt-C(13)	2.001(6)
Pt-C(25)	2.088(5)	Pt-C(31)	2.072(5)
C(1)-C(2)	1.213(8)	C(13)-C(14)	1.208(8)
Pt(1)-Tl(1)	2.926(1)	Tl(1)-Tl(1)'	4.0271(3)
Tl(1)' ² -C(1)	2.997(5)	Tl(1)' ² -C(13)	3.084(5)
Tl(1)' ² -C(2)	2.956(5)	Tl(1)' ² -C(14)	3.019(6)
Pt-C(1)-C(2)	176.6(5)	Pt-C(13)-C(14)	178.8(5)
C(1)-C(2)-C(3)	177.5(6)	C(13)-C(14)-C(15)	174.4(6)
C(1)-Pt(1)-C(13)	90.7(2)	C(25)-Pt(1)-C(31)	92.2(2)
12 · $4CHCl_3$			
Pt(1)-C(14)	1.987(10)	Pt(2)-C(51)	1.980(10)
Pt(1)-C(26)	2.027(9)	Pt(2)-C(63)	2.014(9)
Pt(1)-C(11)	2.055(8)	Pt(2)-C(48)	2.057(8)
Pt(1)-N(1)	2.087(7)	Pt(2)-N(2)	2.078(7)
C(14)-C(15)	1.185(12)	C(51)-C(52)	1.204(12)
C(26)-C(27)	1.205(11)	C(63)-C(64)	1.210(11)
Pt(1)-Tl(1)	2.9135(5)	Pt(2)-Tl(2)	2.8511(5)
Tl(1)···C(51)	2.969(7)	Tl(1)···C(63)	2.982(9)
Tl(1)···C(52)	3.004(7)	Tl(1)···C(64)	3.050(9)
Tl(2)···C(14)	2.985(7)	Tl(2)···C(26)	2.919(9)
Tl(2)···C(15)	2.988(8)	Tl(2)···C(27)	2.991(9)
Tl(1)-Tl(2)	4.3221(6)		
Pt(1)-C(14)-C(15)	175.8(8)	Pt(1)-C(26)-C(27)	172.6(7)
Pt(2)-C(51)-C(52)	178.1(8)	Pt(2)-C(63)-C(64)	166.7(8)
C(14)-C(15)-C(16)	177.8(9)	C(51)-C(52)-C(53)	179.9(11)
C(26)-C(27)-C(28)	171.2(10)	C(63)-C(64)-C(65)	172.8(8)
N(1)-Pt(1)-C(11)	81.2(3)	N(2)-Pt(2)-C(48)	81.0(3)
C(14)-Pt(1)-C(26)	92.8(3)	C(51)-Pt(2)-C(63)	92.5(4)

Como puede observarse en la Figura II-6, ambos derivados $(PPh_3Me)_2[trans,cis,cis-PtTl(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2]_2 \cdot 2CH_3COCH_3 \cdot 2C_6H_{14}$ **8**· $2CH_3COCH_3 \cdot 2C_6H_{14}$ y $[PtTl(bzq)(C\equiv CFc)_2]_2 \cdot 4CHCl_3$ (**12**· $4CHCl_3$) muestran una estructura octanuclear formada por dos unidades “ $PtTl(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2$ ” o “ $PtTl(bzq)(C\equiv CFc)_2$ ” con una corta separación $Pt^{II}-Tl^I$ (2.926(1) Å **8**; 2.8511(5), 2.9135(5) Å **12**).^{126,130,131,136,224-237} Los centros de Tl^I muestran una clara preferencia por enlazarse a los átomos de Pt^{II} sugiriendo un solapamiento efectivo entre los orbitales 6s y 6pz del Tl^I y los orbitales $5d_{z^2}$ y 6pz del Pt^{II} . Las unidades $PtTlFe_2$ dimerizan para formar derivados $Pt_2Tl_2Fe_4$ mediante interacciones η^2 del centro de Tl de una unidad “ $PtTl(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2$ ” o “ $PtTl(bzq)(C\equiv CFc)_2$ ” a los fragmentos acetilénicos de la otra $[Tl \cdots C_\alpha/C_\beta$ 2.956(5) – 3.084(5) Å **8**; 2.919(9) – 3.050(9) Å **12**).^{126,128,130,131,136} En ambos

compuesto se observan contactos débiles secundarios entre el Tl^I y anillos Cp (Tl^I...C(Cp) 3.454(5) – 3.638(7) Å **8**; 3.37(1) – 3.613(9) Å **12**) y adicionalmente, en el caso de **8**, del Tl^I con los F_{orto} de ligandos C₆F₅ (Tl...F_o 3.035(3), 3.386(3) Å) que completan los requerimientos electrónicos de este centro, probablemente reduciendo el efecto del par solitario en los centros de talio y contribuyendo a la estabilidad final de los complejos.

Los anillos Cp de los grupos Fc adoptan una configuración girada y son no coplanares con el plano de coordinación del platino (ángulos diedrales = 84.00°, 52.8° **8**; 34.0°, 52.9°, 62.7°, 85.8° **12**).

En el análisis de la red extendida de **12** se observa la existencia de interacciones intermoleculares de tipo $\pi \cdots \pi$ (~3.275 – 3.372 Å) entre los grupos benzoquinolato de los fragmentos heteropolimetálicos Pt₂Tl₂Fe₄ adyacentes dando lugar a cadenas, lo que no es inusual en compuestos conteniendo grupos aromáticos planos.^{136,238-246}

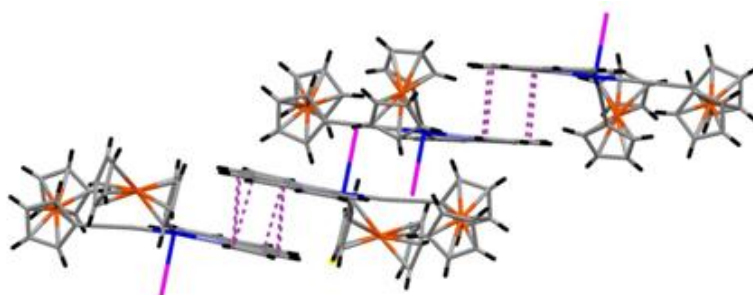


Figura II-7. Contactos $\pi \cdots \pi$ entre grupos bzq en el complejo **12**.

El complejo [*trans,cis,cis*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]₂·4CH₃COCH₃ **10**·4CH₃COCH₃ (Figura II-8, Tabla II-3) cristaliza mediante difusión lenta de dietil éter en una disolución de **10** en acetona como **10**·4CH₃COCH₃ y contiene un fragmento PtTl₂Fe₂ y dos moléculas de acetona en la celdilla unidad. La estructura generada por simetría es similar a la observada para el complejo **8**, pero en este caso forma un dímero neutro compuesto de dos unidades pentametálicas “PtTl₂Fe₂”.

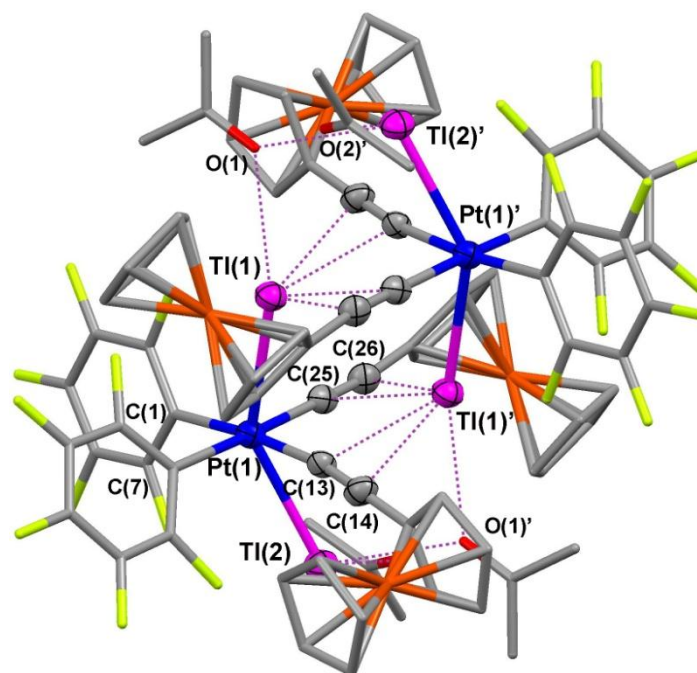


Figura II-8. Estructura molecular del derivado [*trans,cis,cis*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡Cfc)₂]₂·4CH₃COCH₃ **10**·4CH₃COCH₃.

Tabla II-3: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto [*trans,cis,cis*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡Cfc)₂]₂·4CH₃COCH₃ **10**·4CH₃COCH₃

Pt-C(13)	2.018(10)	Pt-C(25)	2.016(12)
Pt-C(1)	2.068(11)	Pt-C(7)	2.074(11)
C(13)-C(14)	1.239(16)	C(25)-C(26)	1.192(16)
Pt(1)-Tl(1)	3.0307(6)	Pt(1)-Tl(2)	2.9656(6)
Tl(1)-C(13)	2.92(1)	Tl(1)-C(14)	3.08(1)
Tl(1)-C(25)	2.95(1)	Tl(1)-C(26)	3.02(1)
Tl(1)-Tl(2)	4.2815(6)	Tl(1)-Tl(1)	3.9857(7)
Tl(1)-O(1)	2.934(9)	Tl(2)-O(2)	2.725(9)
Tl(2)-O(1)	2.856(9)		
Pt(1)-C(13)-C(14)	171.2(9)	Pt(1)-C(25)-C(26)	177.3(10)
C(13)-C(14)-C(15)	174.9(13)	C(25)-C(26)-C(36)	173.4(12)
C(13)-Pt(1)-C(25)	93.8(4)	C(1)-Pt(1)-C(7)	89.0(5)
Tl(1)-Pt(1)-Tl(2)	144.11(2)		

Como se puede observar en la Figura II-8, cada centro de Pt muestra una coordinación pseudo-octaédrica distorsionada con dos enlaces fuertes Pt-Tl (Tl-Pt-Tl 144.11(2)°; Pt-Tl 3.0307(6), 2.9656(6) Å). Las unidades “PtTl₂Fe₂” dimerizan mediante interacciones adicionales $\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})\cdots\text{Tl}^{\text{I}}$. En este caso estas interacciones se producen entre el centro de talio interno Tl(1) y los fragmentos alquínílicos de la otra unidad (Tl(1) \cdots C $_{\alpha}$ /C $_{\beta}$ 2.92(1) – 3.08(1) Å), con la contribución adicional de interacciones entre el centro de Tl(1) y dos moléculas de acetona que actúan como puente entre los átomos de Tl no equivalentes (μ - $\kappa^2\text{O}$) (Tl(1) \cdots O(1)

2.934(9); Tl(2)'...O(1) 2.856(9) Å). Las dos moléculas de acetona restantes solamente interaccionan con los átomos de Tl externos Tl(2) con una distancia Tl(2)-O(2) de 2.725(9) Å, siendo estos contactos ligeramente más cortos que los establecidos con las moléculas de acetona puente Tl- μ -O(1), aunque todos ellos son comparables a los encontrados en otras especies solvato de talio con acetona.^{126,130,131,247,248}

Cabe destacar que el vector Pt-Tl(1) es prácticamente perpendicular al plano de coordinación del platino (ángulo formado entre la normal del plano de coordinación del platino y el enlace Pt-Tl, 12.1(2)°), mientras que el vector Pt-Tl(2) está más desviado (23.9(2)°), lo que permite la existencia de contactos débiles entre el centro de Tl(2) y los C $_{\alpha}$ alquilínicos de su propia unidad (Tl(2)...C(13) 2.92(1) Å). Este hecho apoya la tesis comentada anteriormente en la descripción del RMN de ¹⁹F en disolución en el que se observa acoplamiento ⁴J_{Tl(1)-F_o sólo en el caso de los átomos flúor *orto exo* y que se atribuye al mejor solapamiento entre los orbitales de los átomos de Tl(1) y Pt(1). La esfera de coordinación de ambos cationes de Tl⁺ se completa mediante contactos débiles adicionales con los átomos flúor *orto* de los anillos pentafluorofenilo (Tl...F 3.049(6) – 3.230(7) Å).}

Como puede verse en la Figura II-9, los centros metálicos del esqueleto Pt₂Tl₄ son prácticamente coplanares, con una separación entre los centros de Tl(1) de 3.9857(7) Å, valor cercano a la suma de radios de van der Waals (3.92 Å). Los grupos ferrocenilo se localizan por encima y por debajo del plano Pt₂Tl₄ y adoptan una conformación casi girada, formando ángulos de 50.0° y 88.7° con el plano de coordinación del platino.

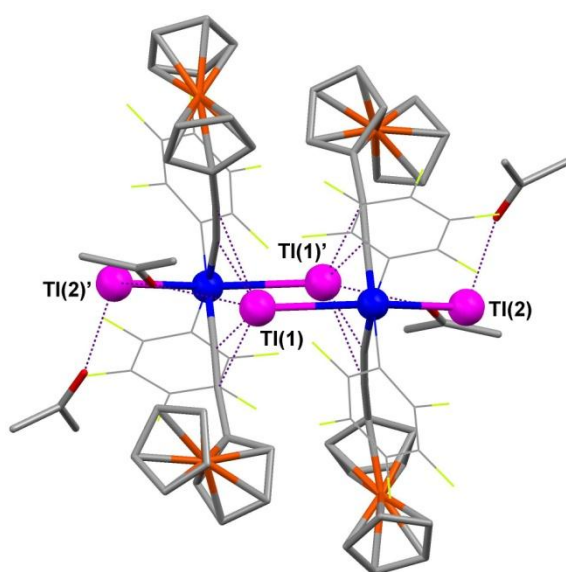


Figura II-9. Esqueleto metálico [Pt₂Tl₄] del derivado [*trans,cis,cis*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CfC)₂]·4CH₃COCH₃ **10**·4CH₃COCH₃.

Por lo tanto, como puede observarse en las Figuras II-6 a II-9, cuando se realiza la neutralización parcial o total de un derivado con geometría *cisoidal* se obtienen estructuras discretas que forman dímeros (**8**, **10** y **12**), en los que los centros de Tl^I se caracterizan por la formación de enlaces con los centros básicos de Pt^{II} y con los fragmentos alquinílicos, completando su coordinación mediante contactos secundarios débiles (Tl^I...C(Cp) (**8**, **12**), Tl^I...F_o (**8**, **10**) y Tl^I...O(acetona) **10**).

En contraste con los derivados heterolépticos de configuración *cis* que forman dímeros, los precursores de configuración *trans* adoptan estructuras en cadenas, construidas por fragmentos alternos [*trans*-PtTl(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]²⁻ e iones monovalentes Tl^I (**9'a** y **9'b** o fragmentos divalentes [Tl...Tl]²⁺ en **11**). Debemos destacar en este punto que las cadenas basadas en enlaces o interacciones Pt^{II}...Tl^I no son comunes,²⁴⁹ y sólo en muy raras ocasiones se han descrito sistemas extendidos de este tipo con enlaces Pt^{II}-Tl^I no soportados.^{224,225} Hasta donde nosotros sabemos, el derivado **11** es el primer ejemplo descrito que contiene una cadena formada por una secuencia de enlaces [-Tl^I...Tl^I-Pt^{II}-Tl^I...Tl^I-] como unidad de repetición.

El derivado [(PMePh₃){*trans,trans,trans*-PtTl(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂}]_n **9'** cristaliza como dos diferentes formas pseudopolimórficas al variar las condiciones de cristalización. Así, la lenta difusión de Et₂O en una disolución de **9'** en CH₂Cl₂ da lugar a agujas granates de composición **9'a**·1.5CH₂Cl₂, mientras la difusión de *n*-hexano en una disolución de acetona da lugar a cristales naranjas de composición **9'b**·3CH₃COCH₃.

En la Figura II-10 se muestran fragmentos de las cadenas aniónicas extendidas [{-Pt-Tl-}]_n formadas en **9'a** y **9'b** [(PMePh₃){*trans,trans,trans*-PtTl(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂}]_n **9'**) y las distancias y los ángulos de enlace más relevantes se recogen en la Tabla II-4.

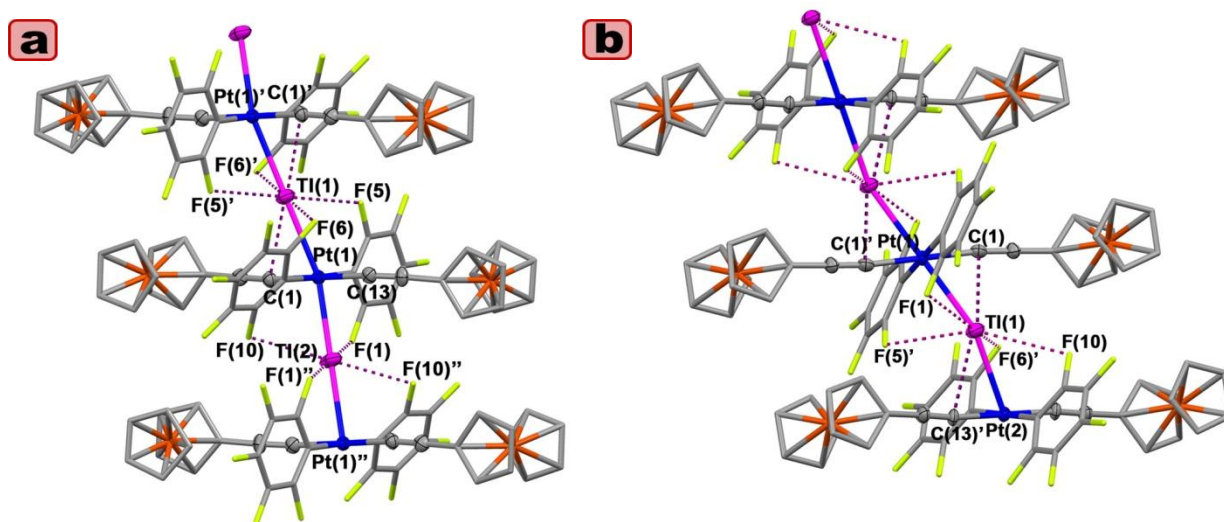


Figura II-10. Vistas de la estructura molecular del anión **9'** en **9'a**·1.5CH₂Cl₂ (a) y **9'b**·3CH₃COCH₃ (b). Los átomos de hidrógeno, los disolventes de cristalización y los cationes se omiten por claridad.

Tabla II-4: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para los compuestos 9'a ·1.5CH ₂ Cl ₂ y 9'b ·3CH ₃ COCH ₃ .				
	9'a ·1.5CH ₂ Cl ₂		9'b ·3CH ₃ COCH ₃	
Pt - C _α	Pt(1)-C(1)	2.013(6)	Pt(1)-C(1)	2.034(6)
	Pt(1)-C(13)	2.011(6)	Pt(1)-C(13)	2.016(5)
Pt - C _a	Pt(1)-C(25)	2.078(6)	Pt(1)-C(25)	2.080(6)
Pt - C _b	Pt(1)-C(31)	2.102(6)	Pt(2)-C(31)	2.063(6)
C _α - C _β	C(1)-C(2)	1.210(8)	C(1)-C(2)	1.205(8)
	C(13)-C(14)	1.208(8)	C(13)-C(14)	1.201(8)
Pt - Tl	Pt(1)-Tl(1)	2.9565(2)	Pt(1)-Tl(1)	3.0245(3)
	Pt(1)-Tl(2)	2.8826(2)	Pt(2)-Tl(1)	3.0049(2)
C _α - Pt - C _α '	C(1)-Pt(1)-C(13)	176.8(2)		
C _a - Pt - C _b	C(25)-Pt(1)-C(31)	177.5(2)		
Pt - C _α - C _β	Pt(1)-C(1)-C(2)	174.4(5)	Pt(1)-C(1)-C(2)	173.3(5)
Pt - C _α ' - C _β '	Pt(1)-C(13)-C(14)	170.2(6)	Pt(1)-C(13)-C(14)	173.6(5)
C _α - C _β - C _γ	C(1)-C(2)-C(3)	179.3(8)	C(1)-C(2)-C(3)	176.7(7)
C _α ' - C _β ' - C _γ '	C(13)-C(14)-C(15)	177.2(7)	C(13)-C(14)-C(15)	178.6(6)
Tl - Pt - Tl	Tl(1)-Pt(1)-Tl(2)	164.843(9)		
Pt - Tl - Pt			Pt(1)-Tl(1)-Pt(2)	151.507(11)

Como puede observarse en la Figura II-10, tanto el pseudopolimorfo granate como el naranja **9'a** y **9'b** cristalizan formando cadenas de iones $[trans-Pt(C_6F_5)_2(C\equiv CFC)_2]^{2-}$ y cationes Tl^+ . La secuencia del esqueleto metálico $\{-Pt-Tl-Pt-Tl-\}$ adopta una conformación ligeramente diferente en ambas formas. Así, como puede observarse, mientras en el pseudopolimorfo granate (**9'a**) el centro de Tl cae en el centro de inversión cristalográfica, en la forma naranja (**9'b**) los átomos de Pt son los que coinciden con el centro de inversión.

Como consecuencia, y debido a los centros de inversión, los ángulos centrados en el Tl en **9'a** y en el Pt en **9'b** son de 180°.

La principal diferencia encontrada entre las dos estructuras es que en la forma granate (**9'a**) las distancias Pt^{II}...Tl^I son algo más cortas que en la forma naranja (**9'b**) (Pt(1)-Tl(1)/Tl(2) 2.9565(2), 2.8826(2) Å **9'a** vs Pt(1)/Pt(2)-Tl(1) 3.0245(3), 3.0049(2) Å **9'b**) y el ángulo Tl(1)-Pt-Tl(2) (164.84(1°)) en **9'a** es más lineal que el ángulo Pt(1)-Tl(1)-Pt(2) (151.51(1°)) en **9'b**. Los ángulos de los vectores Pt-Tl con la normal a los planos de coordinación del platino son ligeramente diferentes en **9'a** (19.60(11)° y 11.97(11)°) y más similares en **9'b** (22.52(19)° y 20.10(16)°).

En ambas cadenas los centros de Tl^I muestran una geometría octaédrica. En **9'a**, el centro de Tl(1) se coordina a dos enlaces Pt-C_α de dos fragmentos platinato consecutivos [Tl(1)-Pt 2.9565(2) Å, Tl(1)...C(1) 3.015(16) Å] y a cuatro átomos de flúor *orto* [Tl...F_o 2.880(5), 3.119(3) Å], mientras que el centro de Tl(2) se enlaza fundamentalmente a ambos centros de Pt (2.8826(2) Å) y a los cuatro átomos de flúor *orto* [Tl...F_o 2.841(4), 2.981(4) Å]. En la forma naranja (**9'b**), la geometría octaédrica del Tl(1) es similar a la descrita en **9'a**, enlazándose a dos enlaces Pt-C_α [Tl(1)-Pt(1) 3.0245(3) Å, Tl(1)...C(1) 2.936(7) Å; Tl(1)-Pt(2) 3.0049(2) Å, Tl(1)...C(13') 2.995(8) Å] y a cuatro átomos de flúor *orto* [rango 3.164(3) – 3.307(4) Å].

Por otra parte, en la forma **9'a** los anillos η⁵-C₅H₄ de las unidades Fc son claramente perpendiculares al plano de coordinación del Pt (ángulos 87.32°, 87.68°), mientras que en **9'b** están inclinados (ángulos 77.31° y 74.46°). Por último, el análisis de las estructuras del cristal revela que los cationes [PPh₃Me]⁺ y las moléculas de disolvente se encuentran en ambos polimorfos en los canales formados cada cuatro cadenas, como se muestra en la Figura II-11.

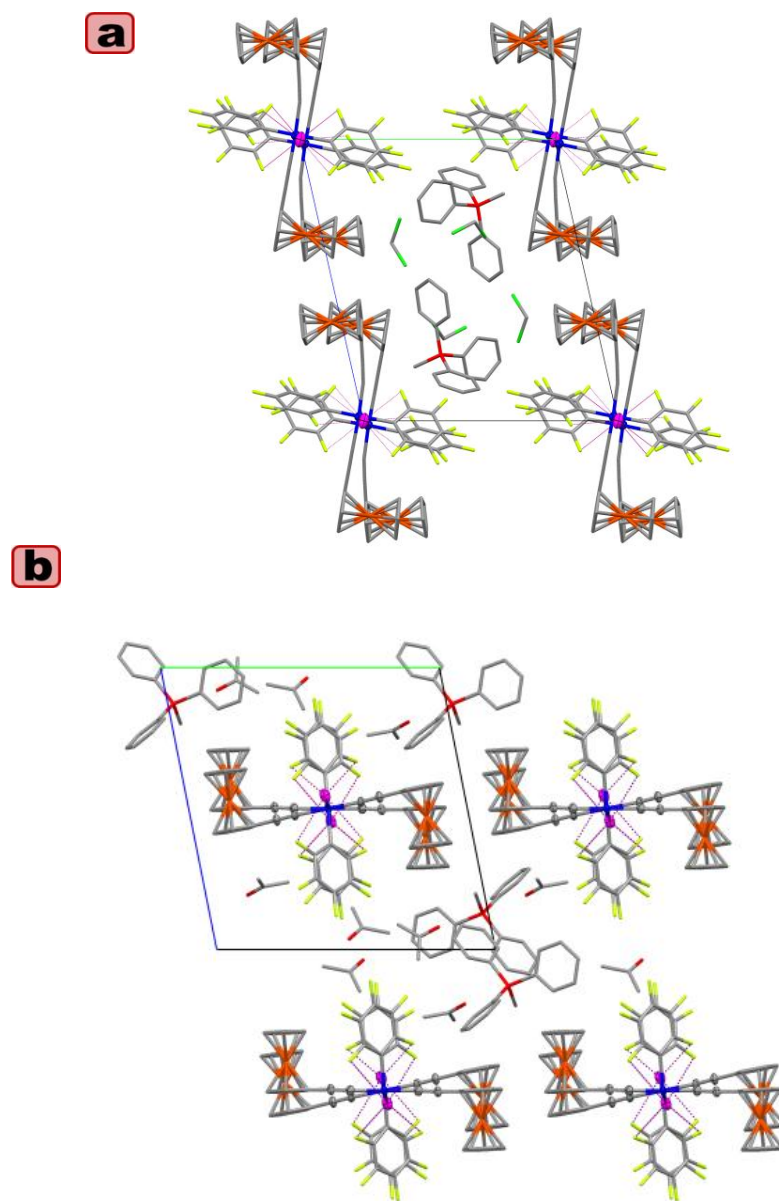


Figura II-11. Vista del empaquetamiento cristalino desde el eje cristalográfico *a* de los pseudopolimorfos **9'a**·1.5CH₂Cl₂ (a) y **9'b**·3CH₃COCH₃ (b).

El derivado neutro de configuración *trans*, [*trans,trans,trans*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]_n cristaliza por lenta difusión de dietil éter en una disolución de **11** en acetona, como [**11**·2(CH₃CH₂)₂O]_n. La Figura II-12 recoge diferentes visiones de la estructura molecular

del derivado $[\mathbf{11}\cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}]_n$, mientras que en la Tabla II-5 se resumen las distancias y los ángulos de enlace más relevantes.

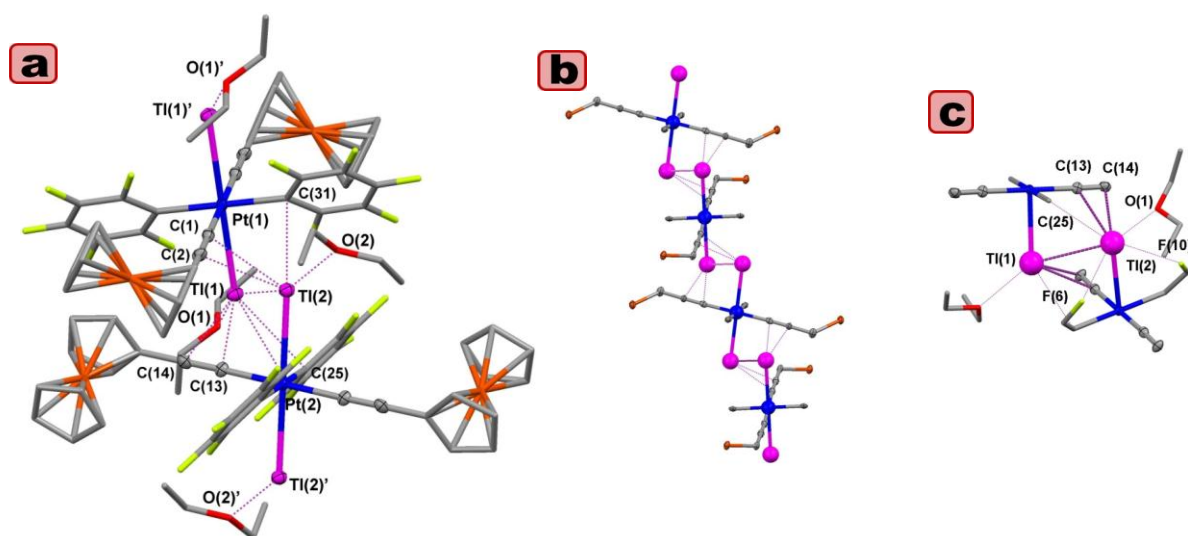


Figura II-12. Distintas vistas de la estructura molecular de $[\text{trans,trans,trans-PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFC})_2\cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}]_n$ $[\mathbf{11}\cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}]_n$. (a) Sección de la molécula (b) sección de la cadena mostrando el esqueleto metálico y (c) entorno de coordinación de los centros de talio.

Tabla II-5: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto $[\text{trans,trans,trans-PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFC})_2\cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}]_n$ $[\mathbf{11}\cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}]_n$.

Pt(1)-C(1)	2.017(8)	Pt(2)-C(13)	2.014(7)
Pt(1)-C(31)	2.092(6)	Pt(2)-C(25)	2.098(7)
C(1)-C(2)	1.205(10)	C(13)-C(14)	1.205(9)
Pt(1)-Tl(1)	3.0116(3)	Pt(2)-Tl(2)	3.0169(3)
Tl(1)···C(13)	3.010(8)	Tl(1)···C(14)	3.05(1)
Tl(2)···C(1)	2.981(9)	Tl(2)···C(2)	2.958(9)
Tl(1)-O(1)	2.877(5)	Tl(2)-O(2)	2.818(7)
Tl(1)-Tl(2)	3.6732(5)		
Pt(1)-C(1)-C(2)	177.8(7)	Pt(2)-C(13)-C(14)	177.1(6)
C(1)-C(2)-C(3)	178.1(8)	C(13)-C(14)-C(15)	179.1(9)
C(1)-Pt(1)-C(1)'	180.0(1)	C(31)-Pt(1)-C(31)'	180.0(1)
Tl(1)-Pt(1)-Tl(1)'	180.0		

Como puede apreciarse, el compuesto $[\text{trans,trans,trans-PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFC})_2\cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}]_n$ $[\mathbf{11}\cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}]_n$ cristaliza, al igual que el derivado monoaniónico **9'** (a y b) formando una cadena extendida. En este caso, sin embargo, la cadena está formada por unidades discretas PtTl_2Fe_2 con dos enlaces cortos $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Tl}^{\text{I}}$ (3.0116(3), 3.0169(3) Å) unidas a través de interacciones talofílicas cortas $\text{Tl}^{\text{I}}\cdots\text{Tl}^{\text{I}}$ de tan solo 3.6732(5) Å y contactos adicionales $\eta^2\text{-}(\text{C}\equiv\text{C})\cdots\text{Tl}^{\text{I}}$ ($\text{Tl}^{\text{I}}\cdots\text{C}_\alpha/\text{C}_\beta$ 2.958(9) – 3.05(1) Å).

La interacción de dos centros de Tl^+ para formar entidades $[Tl \cdots Tl]^{2+}$ se ha examinado recientemente mediante cálculos teóricos.^{250,251} La separación $Tl(1) \cdots Tl(2)$ observada en **11** es comparable a las observadas en derivados oligoméricos de $Tl(I)^{252}$ o en algunos complejos de oro-talio ($3.60 - 3.70 \text{ \AA}$),^{247,248} pero superior a las distancias encontradas en alquil o aril derivados de $Tl(I)^{253,254}$ o en el talio metálico (3.46 \AA).²⁵⁵ De hecho, como puede observarse en la Figura II-12.b, la estructura extendida se puede describir de modo alternativo como una cadena continua y escalonada de fragmentos “[*trans*- $Pt(C_6F_5)_2(C \equiv CFc)_2$]²⁻” (ángulo diedral entre planos consecutivos de $22.3(3)^\circ$) unidos mediante una unidad dicatiónica $[Tl \cdots Tl]^{2+}$.

El entorno local de coordinación de los centros de Tl^I en la unidad dinuclear se muestra en la Figura II-12.c. Como puede apreciarse, cada centro de Tl completa su coordinación con el átomo de oxígeno de una molécula de Et_2O ($Tl(1) \cdots O(1) 2.877(5) \text{ \AA}$; $Tl(2) \cdots O(2) 2.818(7) \text{ \AA}$) y con contactos a cuatro átomos de flúor *orto* ($2.840(5) - 3.031(7) \text{ \AA}$). Adicionalmente, cada centro de Tl^I mantiene una interacción con el átomo de C_{ipso} del anillo C_6F_5 *cis* al anillo alquinilo [$Tl \cdots C(C_6F_5) 3.207(8) \text{ \AA}$].

Ambos sustituyentes ferrocenilo adoptan una disposición *transoidal* en cada unidad $PtTl_2Fe_2$, formando ángulos diedrales con el plano de coordinación del platino de 62.8° y 56.0° , pero se orientan en contra de las agujas del reloj en unidades consecutivas (Figura II-12.b).

Hasta donde nosotros sabemos, este complejo representa el primer ejemplo descrito de un sistema polimérico que contiene la secuencia $[-Tl^I \cdots Tl^I - Pt^{II} - Tl^I \cdots Tl^I -]$ como esqueleto metálico.

El derivado **13** cristaliza en el grupo espacial $P21/n$ con una molécula de acetona y otra de cloroformo en la unidad asimétrica con una fórmula final $[Pt_2Tl_4(C \equiv CFc)_8] \cdot 2CH_3COCH_3 \cdot 2CHCl_3$ **13** $\cdot 2CH_3COCH_3 \cdot 2CHCl_3$ y muestra una estructura similar a la descrita previamente en otros complejos homolépticos similares $[Pt_2Tl_4(C \equiv CR)_8]$ ($R = tBu, Np$).^{128,131} En este caso, los centros de Tl^+ parecen tener una mayor preferencia por los fragmentos alquínílicos que por los centros de platino, dando lugar a una estructura tipo sándwich formada por dos fragmentos platinato eclipsados conectados mediante cuatro centros de Tl (Figura II-13 y Tabla II-6).

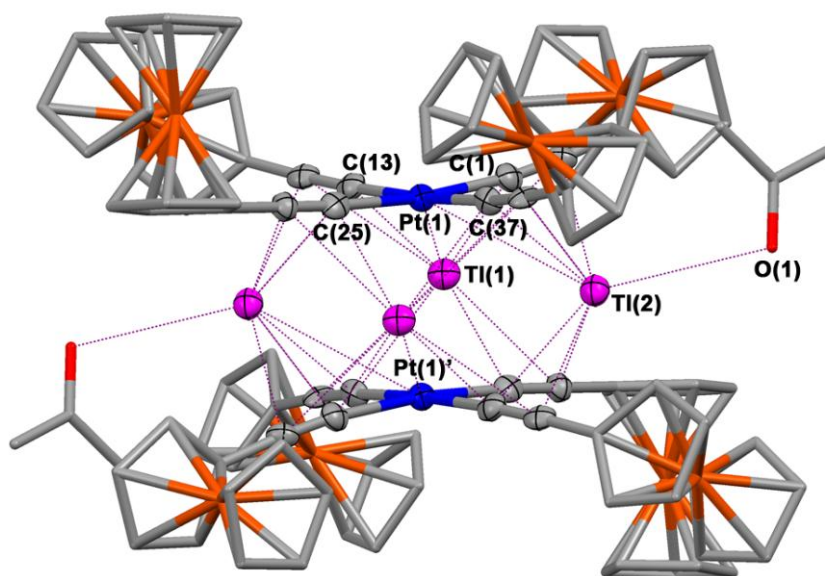


Figura II-13. Estructura molecular del derivado $[Pt_2Tl_4(C\equiv CFc)_8] \cdot 2CH_3COCH_3 \cdot 2CHCl_3 \cdot 13 \cdot 2CH_3COCH_3 \cdot 2CHCl_3$.

Tabla II-6: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto $[Pt_2Tl_4(C\equiv CFc)_8] \cdot 2CH_3COCH_3 \cdot 2CHCl_3 \cdot 13 \cdot 2CH_3COCH_3 \cdot 2CHCl_3$

Pt(1)-C(1)	2.001(9)	Pt(1)-C(13)	2.000(9)
Pt(1)-C(25)	2.004(9)	Pt(1)-C(37)	1.991(9)
C(1)-C(2)	1.207(11)	C(13)-C(14)	1.230(11)
C(25)-C(26)	1.209(11)	C(37)-C(38)	1.215(11)
Pt(1)-Tl(1)	3.5077(5)	Pt(1)'-Tl(1)	3.7538(5)
Pt(1)-Tl(2)	3.5559(5)	Pt(1)'-Tl(2)	3.6949(5)
Tl(1)-Tl(2)	4.4136(5)	Tl(1)-Tl(2)'	4.5076(5)
Tl(1)-C(1) / C(2)	2.910(9) / 3.250(9)	Tl(1)-C(13) / C(14)	2.839(9) / 3.194(9)
Tl(1)-C(25)' / C(26)'	2.952(8) / 3.066(8)	Tl(1)-C(37)' / C(38)'	3.044(8) / 3.185(8)
Tl(2)-C(1) / C(2)	2.939(8) / 3.249(8)	Tl(2)-C(37) / C(38)	2.838(9) / 3.155(9)
Tl(2)-C(13)' / C(14)'	3.009(9) / 3.164(8)	Tl(2)-C(25)' / C(26)'	2.911(9) / 3.120(10)
Tl(2)-O(1)	3.291(9)		
C(1)-Pt(1)-C(13)	91.7(4)	C(13)-Pt(1)-C(25)	89.3(4)
C(25)-Pt(1)-C(37)	88.6(3)	C(1)-Pt(1)-C(37)	89.9(4)
Pt(1)-C(1)-C(2)	173.9(8)	Pt(1)-C(13)-C(14)	173.6(8)
Pt(1)-C(25)-C(26)	176.0(8)	Pt(1)-C(37)-C(38)	173.3(8)
C(1)-C(2)-C(3)	175.6(9)	C(13)-C(14)-C(15)	176.0(9)
C(25)-C(26)-C(27)	177.0(9)	C(37)-C(38)-C(39)	176.2(9)
Pt(1)-Tl(1)-Pt(1)'	59.16(1)	Pt(1)-Tl(2)-Pt(1)'	59.33(1)
Tl(1)-Pt(1)-Tl(1)'	120.84(1)	Tl(2)-Pt(1)-Tl(2)'	120.67(1)
Tl(2)-Tl(1)-Tl(2)'	89.86(1)	Tl(1)-Tl(2)-Tl(1)'	90.14(1)

Cada centro de Tl^I posee una geometría de pirámide de base cuadrada ya que se enlaza de modo η^2 a cuatro fragmentos alquínlicos, dos asociados a cada fragmento de Pt

[Tl...C_α 2.838(9) – 3.044(8) Å; Tl...C_β 3.066(8) – 3.250(9) Å] que forman el plano basal, con el par solitario de Tl localizado en el vértice de la pirámide. Debemos señalar que estas distancias Tl...C_α y Tl...C_β son comparables a las encontradas en **8–12** y cercanas a la suma de los radios de Van der Waals del C_{sp} (1.78 Å) y del radio iónico de Tl^I (1.3 – 1.4 Å), lo que indica una notable contribución iónica de la interacción Tl^I...alquiniolo en estos sistemas. La molécula de acetona se localiza cerca del centro de Tl(2), pero tanto su orientación como la larga distancia Tl(2)-O(1) de 3.291(9) Å indican una interacción no enlazante.^{126,130,131,247,248}

El esqueleto metálico central Pt₂Tl₄ presenta unas distancias *trans* Pt...Pt relativamente cortas (3.5909(5) Å), dentro del intervalo observado en cadenas apiladas de Pt(II)²⁵⁶ y en los complejos de Pt(II) relacionados [Pt₂Tl₄(C≡CR)₈] (3.572(2) – 3.622(5), R = *t*Bu, Np).^{128,131}

Las distancias Pt...Tl [3.5077(5) – 3.7538(5) Å] son cercanas a la suma de los radios de Van der Waals del Tl (1.96 Å) y el Pt (1.75 Å), indicando la existencia de débiles interacciones heterometálicas.^{126,130,131,136,224-237} Finalmente, señalar que en este clúster los grupos ferrocenilo periféricos forman ángulos diedrales de 13.2°, 57.7°, 63.3° y 86.0° con el plano de coordinación del platino.

II-3 Estudio de las propiedades de los compuestos 8 – 12

Propiedades electroquímicas de los compuestos 8 – 12

Para analizar la influencia producida por la interacción de los centros de Tl^I con los fragmentos ferroceniletinil platinato, se llevaron a cabo estudios electroquímicos en los derivados **8-12**. Desafortunadamente, la insolubilidad del complejo [Pt₂Tl₄(C≡CFc)₈] **13** impide que se pueda realizar algún estudio de este derivado en disolución.

El comportamiento redox de los compuestos **8 – 12** se estudió mediante voltametría cíclica y voltametría de diferencial de pulso en CH₂Cl₂ y THF, excepto para los complejos **11** y **12**, que son insolubles en CH₂Cl₂ y THF, respectivamente. Las voltametrías cíclicas de todos los complejos se muestran en las Figuras II-14 – II-18 y los datos electroquímicos más importantes se recogen en la Tabla II-7. A modo de resumen y con propósitos comparativos, se incluyen también los datos electroquímicos de los precursores (**3**, **4** y **5**) y la pareja Fc/Fc⁺ en la Tabla II-7.

Tabla II-7. Datos electroquímicos obtenidos para los complejos **8 – 12** y sus correspondientes precursores^a

	E _{1/2} (V) CH ₂ Cl ₂	E _{1/2} (V) THF	K _c
Fc/Fc ⁺	0.46	0.60	
(PPh ₃ Me) ₂ [<i>cis</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂] 3	0.11, 0.22 ^b	0.26, 0.36 ^b	
(NBu ₄) ₂ [<i>trans</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂] 4	0.08, 0.22 ^b	0.24, 0.37 ^b	
(NBu ₄)[Pt(bzq)(C≡CFc) ₂] 5	0.18, 0.28 ^b		40
(PPh ₃ Me) ₂ [<i>trans,cis,cis</i> -PtTl(C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂] 8	0.34 ^b	0.44 ^b	
[(NBu ₄) _n { <i>trans,trans,trans</i> -PtTl(C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂ }] _n 9	0.27, 0.37	0.37, 0.47	40
[<i>trans,cis,cis</i> -PtTl ₂ (C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂] 10	0.37	0.54 ^c	
[<i>trans,trans,trans</i> -PtTl ₂ (C ₆ F ₅) ₂ (C≡CFc) ₂] _n 11		0.39, 0.47	22
[PtTl(bzq)(C≡CFc) ₂] 12	0.45 ^b		

^a Todas las medidas se llevaron a cabo a 25°C utilizando NBu₄PF₆ 0.1M. Velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹.

^b Junto con otras ondas debidas a productos electrogenerados.

^c Ep_a

Como se ha explicado en el capítulo anterior, los precursores aniónicos de estos derivados [(PPh₃Me)₂[*cis*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] **3**; (NBu₄)₂[*trans*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] **4** y (NBu₄)[Pt(bzq)(C≡CFc)₂] **5**] muestran dos ondas asignadas a la oxidación de los grupos ferrocenilo (0.08 – 0.18 / 0.22 – 0.28 V), junto con otras ondas cuyo origen se atribuye a la

formación de subproductos generados electroquímicamente después de la oxidación de ambas unidades ferrocenilo.

El estudio de las propiedades electroquímicas de los derivados $[\text{Pt-Tl}_x(\text{Fc})_2]$ ($x = 1,2$) (**8 – 12**) indica que la neutralización parcial con Tl^{I} (derivados **8** y **9**) o total (**10-12**) de los fragmentos aniónicos aumenta la estabilidad de las especies oxidadas, de tal modo que las especies oxidadas de **8 – 12** poseen una mayor estabilidad que la mostrada por las especies oxidadas de sus correspondientes precursores.

Como puede observarse en la Tabla II-7, en general, los potenciales $E_{1/2}$ obtenidos para los grupos Fc en estos derivados son más altos que en los precursores y también aumenta al aumentar el número de enlaces $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Tl}^{\text{I}}$. Este hecho puede explicarse por el efecto atractor de densidad electrónica de los cationes Tl^{I} , que probablemente reduce la componente retrodonora π desde el átomo de platino a los fragmentos ferroceniletinilo $[\text{Pt} \rightarrow \pi^*(\text{C} \equiv \text{CFc})]$.

Así, los derivados con geometría *trans*, tanto la especie aniónica $[\{\text{PtTlFc}_2\}^-]_n$ (**9**) como la neutra $[\text{PtTl}_2\text{Fc}_2]_n$ (**11**) muestran en su voltametría cíclica y diferencial de pulso dos ondas reversibles suficientemente bien resueltas ($E_{1/2}$ 0.27, 0.37 V CH_2Cl_2 ; 0.37, 0.47 V THF **9**; 0.39, 0.47 V THF **11**) (Figuras II-14 y II-15) que se asignan a la oxidación de ambos grupos ferrocenilo en la unidad $[\text{trans-PtTl}_x(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C} \equiv \text{CFc})_2]^n$ ($x = 1, n = -1$ **9**; $x = 2, n = 0$ **11**).

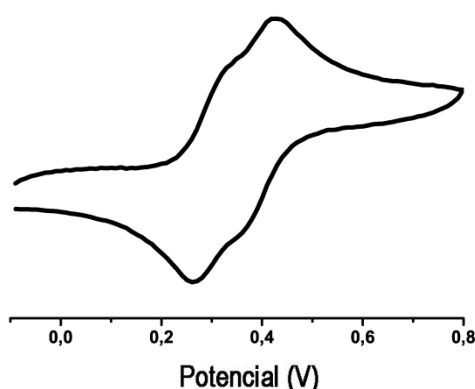


Figura II-14. Voltamograma del derivado **9** en CH_2Cl_2 a 25 °C.

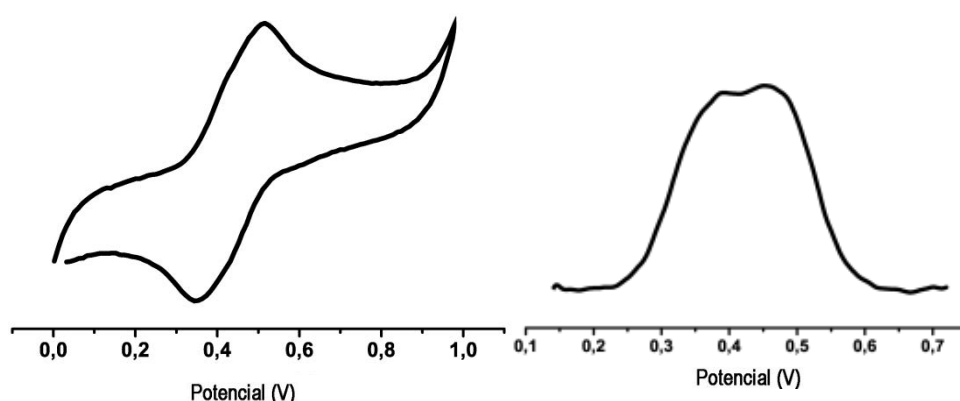


Figura II-15. Voltamograma y diferencial de pulso del derivado **11** en THF a 25 °C.

Cuando se comparan estos valores de oxidación con los correspondientes a los del precursor dianiónico (**4**) ($E_{1/2}$ 0.08, 0.22 V CH_2Cl_2 ; 0.24, 0.37 V THF), se observa que éstos aumentan notablemente en ambos disolventes en el caso del compuesto monoaniónico [*trans*- $\text{PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2$]⁻ (**9**) (0.37, 0.47 V THF). Sin embargo, este efecto se atenúa siendo mucho menor al formar el complejo neutro [*trans,trans,trans*- $\text{PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2$] **11** (0.39, 0.47 V **11** THF). Es de destacar que la interacción electrónica entre los grupos Fc también decrece siguiendo la misma tendencia: $\Delta E_{1/2}(\text{THF}) = 0.13 \text{ V } \mathbf{4} > 0.10 \text{ V } \mathbf{9} > 0.08 \text{ V } \mathbf{11}$, siendo la comunicación electrónica más importante en el derivado dianiónico precursor que en el derivado monoaniónico de Tl (**9**) y ésta ligeramente mayor que en el derivado neutro **11**. Ambos hechos pueden atribuirse, como ya hemos comentado, a la formación de los enlaces $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Tl}^{\text{I}}$, que probablemente reducen el solapamiento de los orbitales $\text{Pt}(d\pi)\cdots\pi\text{C}(sp)$ en la cadena $\text{C}\equiv\text{C-Pt-C}\equiv\text{C}$ y por tanto la comunicación electrónica entre los grupos ferrocenilo.

Un comportamiento similar se observa al comparar los datos electroquímicos de los precursores con geometría *cis*, $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **3** y $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **5**, respectivamente, con los resultados obtenidos para los correspondientes derivados Pt-Tl con geometría *cis* (**8**, **10** y **12**). Así, mientras los derivados precursores aniónicos (**3** y **5**) muestran ondas debidas a la formación de productos generados electroquímicamente incluso a baja temperatura (-78°C), el derivado aniónico $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{trans,cis,cis-PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_2$ **8** (Figura II-16.b) y el neutro $[\text{PtTl}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_2$ **12** (Figura II-17.b) exhiben a -78 °C una única onda, que ese asigna a la oxidación simultánea de todos los grupos Fc, lo que pone de manifiesto la mayor estabilidad

de las especies oxidadas en los complejos neutralizados con Tl^I , tanto en el parcialmente neutralizado (**8**) como en el totalmente neutralizado (**12**).

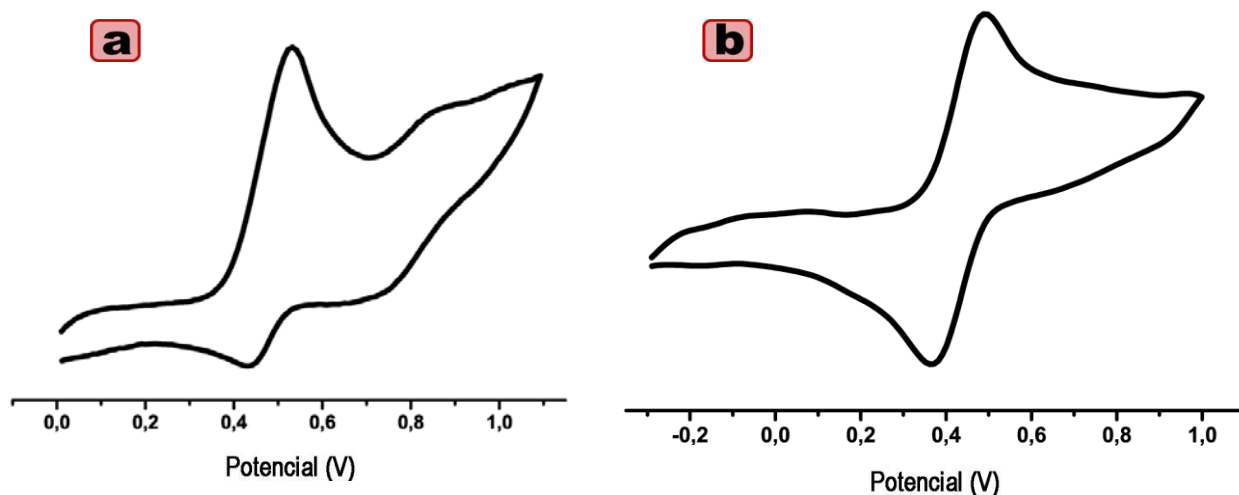


Figura II-16. Voltamograma del derivado **8** a 25°C (a) y -78°C (b) en THF.

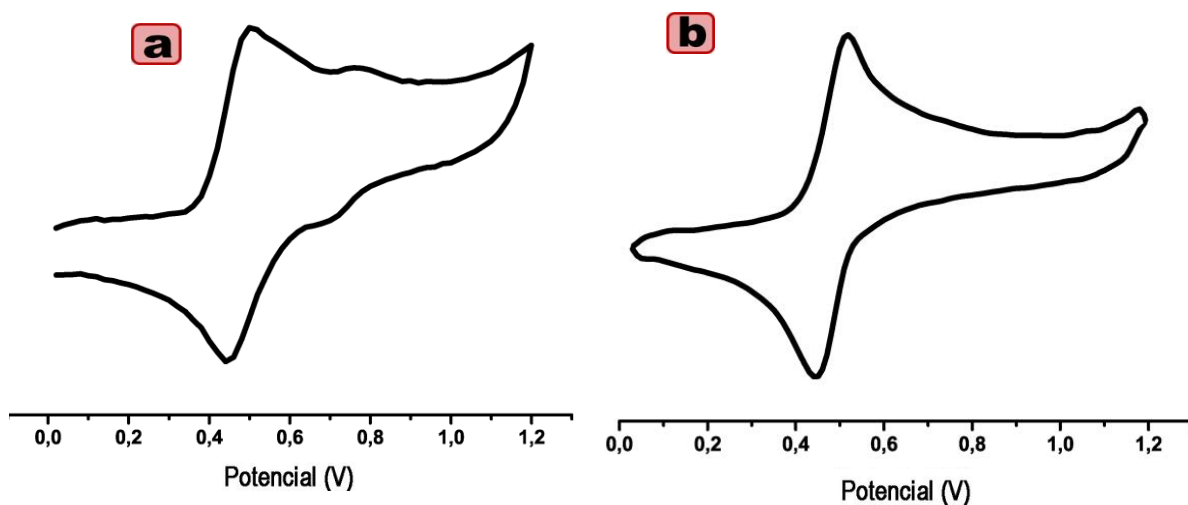


Figura II-17. Voltamograma del derivado **12** a 25°C (a) y -78°C (b) en THF.

Como puede observarse en las Figuras II-16.a y II-17.a, cuando las voltametrías cíclicas se realizan a 25 °C, los complejos **8** y **12** también muestran ondas adicionales, indicando que la estabilidad de las especies oxidadas en estos sistemas con geometría *cis* es menor que la encontrada en los derivados con geometría *trans* **9** y **11**.

En cualquier caso, a baja temperatura (-78 °C) también se observa un desplazamiento anódico del potencial de oxidación de los grupos Fc al compararlos con sus precursores (0.34 V **8**; 0.45 V **12** vs 0.11, 0.22 V **3**; 0.18, 0.28 V **5**) lo que indica la influencia directa de la presencia de enlaces Pt^{II}-Tl^I y Tl^I...(C≡C).

El compuesto neutro [*trans,cis,cis*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]₂ **10** muestra una única onda reversible en CH₂Cl₂ a 25°C a 0.37 V (Figura II-18), que es quasi-reversible en THF tanto a 25 °C como a baja temperatura (-78 °C) con un E_{pa} de 0.54 V a 25 °C. El diferente comportamiento observado al variar los disolventes se puede explicar teniendo en cuenta la diferente habilidad de coordinación de cada disolvente, aunque el efecto del disolvente puede ser mucho más complejo.¹⁵

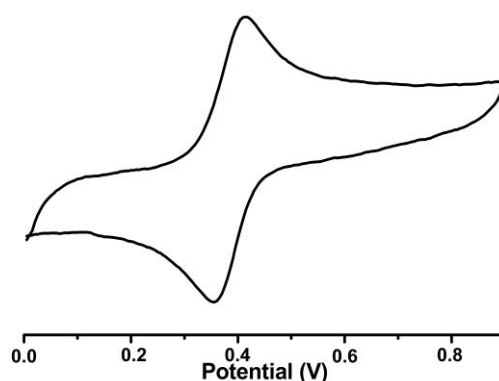


Figura II-18. Voltamograma del derivado **10** a 25°C en CH₂Cl₂.

En todos los casos, los derivados con geometría *cis* (**8**, **10** y **12**) muestran una mayor estabilidad de las especies oxidadas que las especies oxidadas de sus correspondientes precursores. Sin embargo, la escasa comunicación electrónica entre los grupos Fc observada en los precursores se pierde totalmente tras la coordinación de los centros de Tl^I a los fragmentos de platino.

Espectroelectroquímica de los compuestos 9 – 11

Como se ha comentado en la Introducción, la comunicación electrónica entre dos grupos redox activos se puede estudiar mediante técnicas de espectroelectroquímica.^{28,29} Recientemente, se han publicado las medidas espectroelectroquímicas de complejos del tipo $[\text{PtL}_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$, en los que un centro de Pt^{II} se intercala entre dos grupos ferrocenilacetiluro con distintos resultados. Rapenne y col.¹⁶⁸ han mostrado la existencia de una banda de transferencia de carga intervalencia (IVCT) en el complejo $[\textit{trans}\text{-Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$, poniendo de manifiesto cierta interacción entre los grupos ferrocenilo. Curiosamente, Lang y col.,⁶¹ han publicado la medida espectroelectroquímica del derivado $[\textit{trans}\text{-Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ en el que según los autores no se observa banda IVCT, por lo que descartan cualquier tipo de interacción entre los grupos ferroceniletinilo.

Por este motivo y con el fin de lograr un mejor conocimiento acerca de la comunicación electrónica entre los grupos ferroceniletinilo en complejos de Pt^{II} , se han realizado medidas espectroelectroquímicas *in situ* de los compuestos heteropolimetálicos con geometría *trans*- **9** y **11** y del derivado neutro con geometría *cis*- **10**, ya que muestran una gran estabilidad de sus especies oxidadas. Para llevar a cabo estas medidas se ha utilizado una celda OTTLE (Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical) tal y como se describe en la parte experimental. En las Figuras II-19 a II-21 se muestran los espectros más representativos de estos experimentos.

En todos los casos, los espectros UV/vis/NIR en CH_2Cl_2 de estos derivados muestran una banda de baja energía (465 **9**, 460 **10**, 480 nm **11**) que se atribuye, al igual que en sus precursores, (ver capítulo anterior) a una transición MLCT de las unidades ferroceniletinilo ($\text{C}\equiv\text{CFc}$), con algo de carácter *d-d*.

Como ya se ha comentado en el apartado anterior, el compuesto $[\textit{trans,cis,cis}\text{-PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_2$ **10** muestra una única onda reversible en su voltametría en CH_2Cl_2 , que se asigna a la oxidación simultánea de todos los grupos Fc, sugiriendo que no hay interacción electrónica entre ellos. La medida espectroelectroquímica de este complejo (Figura II-19) no muestra ninguna banda IVCT, lo que está de acuerdo con la ausencia de comunicación electrónica entre los grupos ferrocenilo. La oxidación gradual de este complejo produce la aparición de una banda de baja energía a 960 nm, que crece en intensidad hasta su

oxidación completa. Esta banda se atribuye, siguiendo asignaciones previas,^{79,204,213} a una transferencia metal-metal' MM'CT desde los fragmentos Pt-C≡C a los grupos ferricinio.

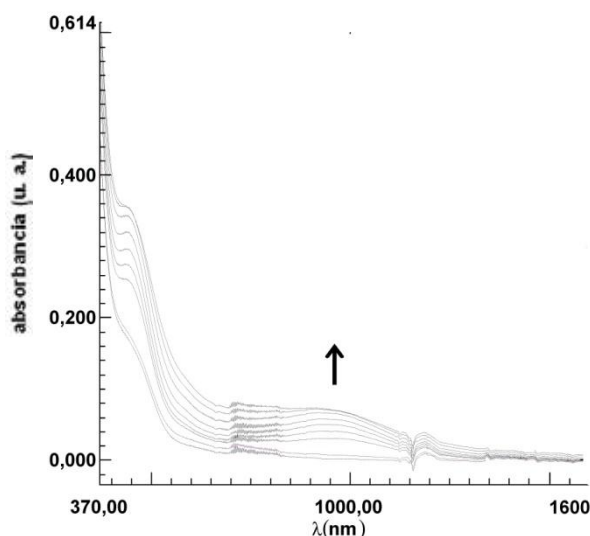


Figura II-19. Cambios en el espectro UV-vis-NIR tras la oxidación gradual de $[trans,cis,cis-PtTl_2(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2]_2$ **10** en CH_2Cl_2 en una celda OTTLE.

En contraste con el comportamiento mostrado por el derivado con geometría *cis*, los derivados con geometría *trans* (**9** y **11**) muestran en su voltametría cíclica dos ondas ligeramente separadas ($\Delta E_{1/2} = 0.10$ V, $K_c \sim 40$ **9**; $\Delta E_{1/2} = 0.08$ V, $K_c \sim 22$ **11**) por lo que el análisis de los espectros obtenidos durante la oxidación es complicado, ya que en el medio se forma una mezcla de especies de valencia mixta y totalmente oxidadas.^{61,257} En ambos complejos la oxidación de un grupo ferrocenilo en CH_2Cl_2 (**9**) o THF (**11**) produce el crecimiento gradual de una banda ancha de baja energía centrada en 1050 nm y 1100 nm para **9** y **11**, respectivamente (Figura II-20.a y II-21.a). Esta banda se atribuye a la superposición de dos bandas con perfil gaussiano con máximos a 1065 y 1185 nm en **9** (recuadro Figura II-20.a) y a 1069 y 1250 nm (recuadro Figura II-21.a) en el caso del complejo neutro **11**. La banda de mayor energía (1065 **9**, 1069 nm **11**) se asigna, como en el complejo anterior, a una transferencia MM'CT desde los grupos Pt-C≡C al grupo ferricinio, y la banda de baja energía a una banda intervalencia IVCT en las especies de valencia mixta. La presencia de la banda IVCT en ambos casos demuestra la existencia de comunicación electrónica entre los grupos Fc, como ya sugerían sus medidas electroquímicas. La oxidación total de estos derivados produce la desaparición de la banda IVCT (Figuras II-20.b y II-21.b), y un desplazamiento hacia el azul de la banda MM'CT (960 nm **9** y 1040 nm **11**). Se han observado

desplazamientos similares tras la oxidación total de los grupos ferricinio en otros complejos,⁶¹ y se atribuye a la menor energía de los orbitales Pt-C≡C tras la oxidación de los grupos Fc, lo que hace que la transición al grupo ferricinio sea de mayor energía.

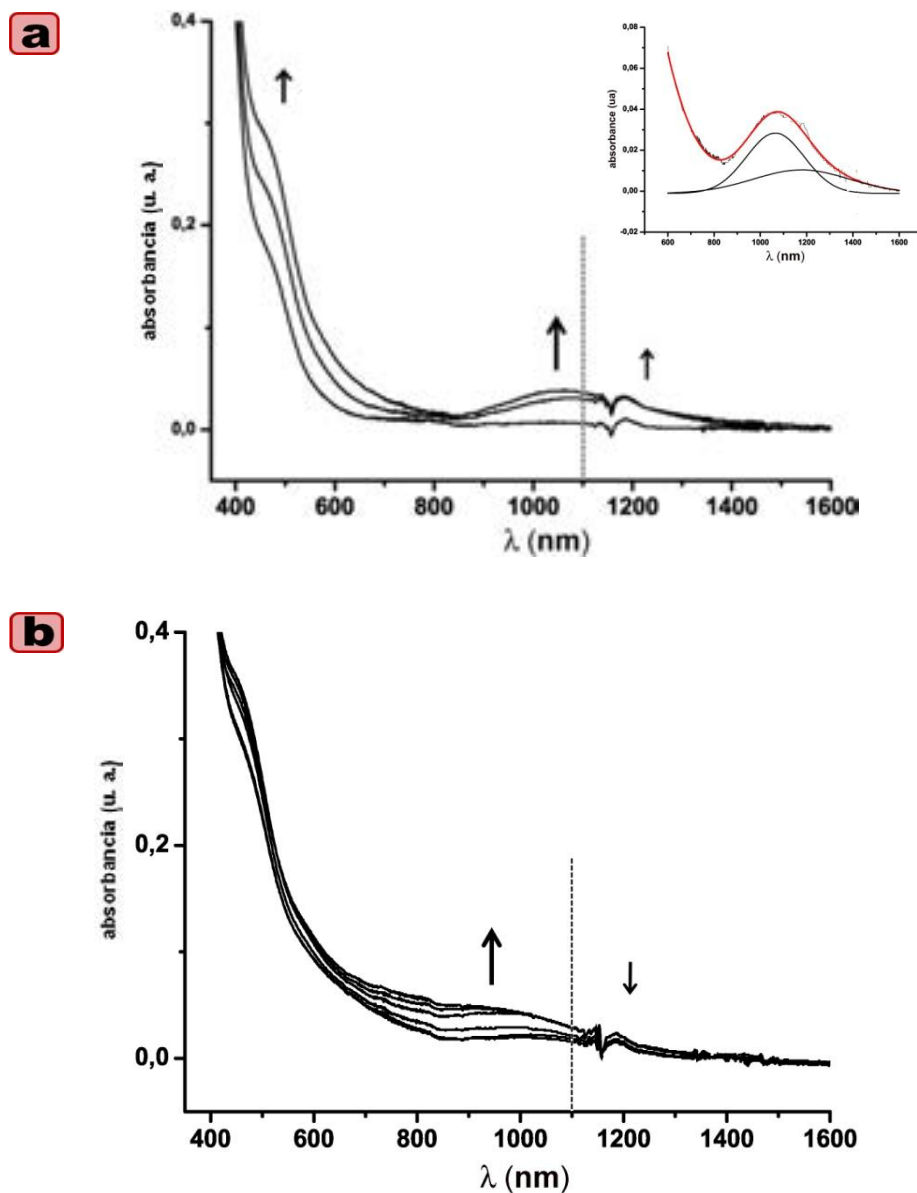


Figura II-20. Cambios en el espectro UV-Vis-NIR tras la oxidación parcial (a) y total (b) de **9** en CH₂Cl₂ en una celda OTTLE.

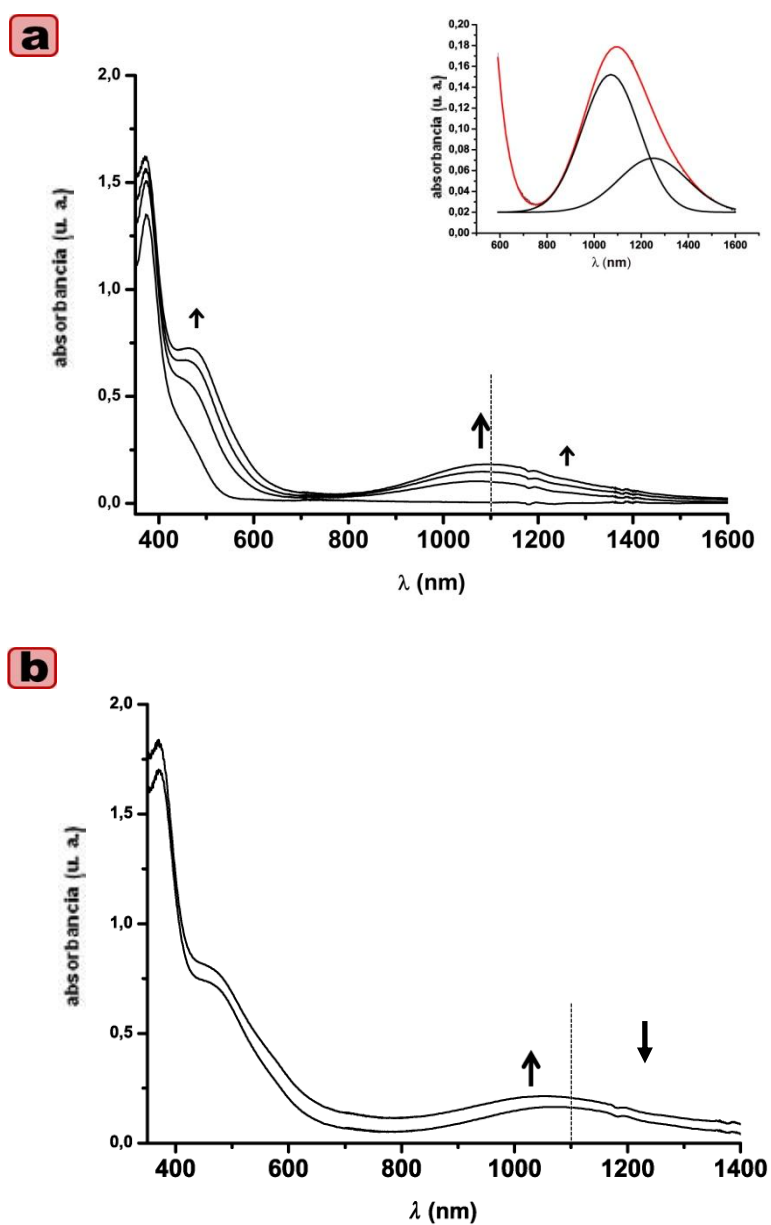


Figura II-21. Cambios en el espectro UV-Vis-NIR tras la oxidación parcial (a) y total (b) de **11** en THF en una celda OTTLE.

Estudios teóricos de los compuestos 9 – 11

Para profundizar en el estudio de la interacción electrónica en este tipo de sistemas se han llevado a cabo cálculos teóricos DFT (Density Functional Theory) en el anión del complejo precursor $[trans-Pt(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2]^{2-}$ **4²⁻**, el complejo neutro $[trans,cis,cis-PtPt_2(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2]_2$ **10** y en los fragmentos $\{PtPt(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2\}^-$ (**Modelo1**) y $\{PtPt_2(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2\}$ (**Modelo2**), que se utilizan como modelos de los complejos **9** y **11** en disolución.

El anión $[trans-Pt(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2]^{2-}$ **4²⁻** fue totalmente optimizado sin utilizar restricciones de simetría. Para los complejos **10**, **Modelo1** $\{PtPt(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2\}^-$ y **Modelo2** $\{PtPt_2(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2\}$ se utilizaron las estructuras obtenidas mediante difracción de Rayos X (**10**, **9** y **11**, respectivamente). En el caso de los **Modelo1** y **Modelo2** se restringen los datos a las correspondientes unidades discretas de las cadenas extendidas **9** y **11**, respectivamente.

Los orbitales moleculares más importantes obtenidos para estos derivados se muestran en las Figuras II-22 – II-25. Como se muestra en la Figura II-22, los orbitales frontera del dianión $[trans-Pt(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2]^{2-}$ **4²⁻** (HOMO-1 a LUMO+1) están fundamentalmente distribuidos a lo largo del fragmento $Fc-C\equiv C-Pt-C\equiv C-Fc$, sugiriendo, al igual que en estudios teóricos previos de sistemas similares de tipo $[trans-PtL_2(C\equiv CFc)_2]$,¹⁶⁸ la existencia de un camino posible para la comunicación electrónica entre los grupos ferrocenilo.

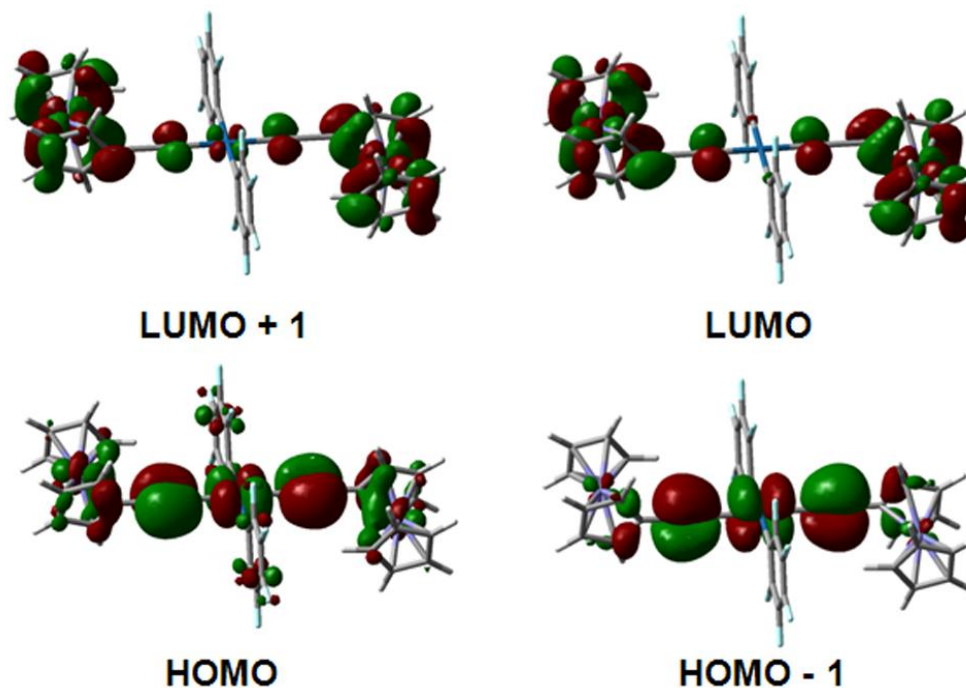


Figura II-22. Orbitales moleculares frontera calculados para el anión [*trans*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]²⁻ 4²⁻.

Como se puede ver en las Figuras II-23 y II-24, la formación de los enlaces Pt^{II}-Tl^I causa una importante modificación en los orbitales vacíos de menor energía, que poseen ahora una gran contribución de los átomos de talio. En cualquier caso, tanto en el **Modelo1** como en el **Modelo2** el HOMO es bastante similar al del precursor dianiónico, con contribución de ambos grupos Fc y del puente C≡C-Pt-C≡C. Este hecho apoya los resultados electroquímicos y espectroelectroquímicos obtenidos para los complejos **9** y **11**, ya que el orbital lleno de mayor energía está deslocalizado entre los grupos ferrocenilo, existiendo por tanto un camino para la posible interacción electrónica.

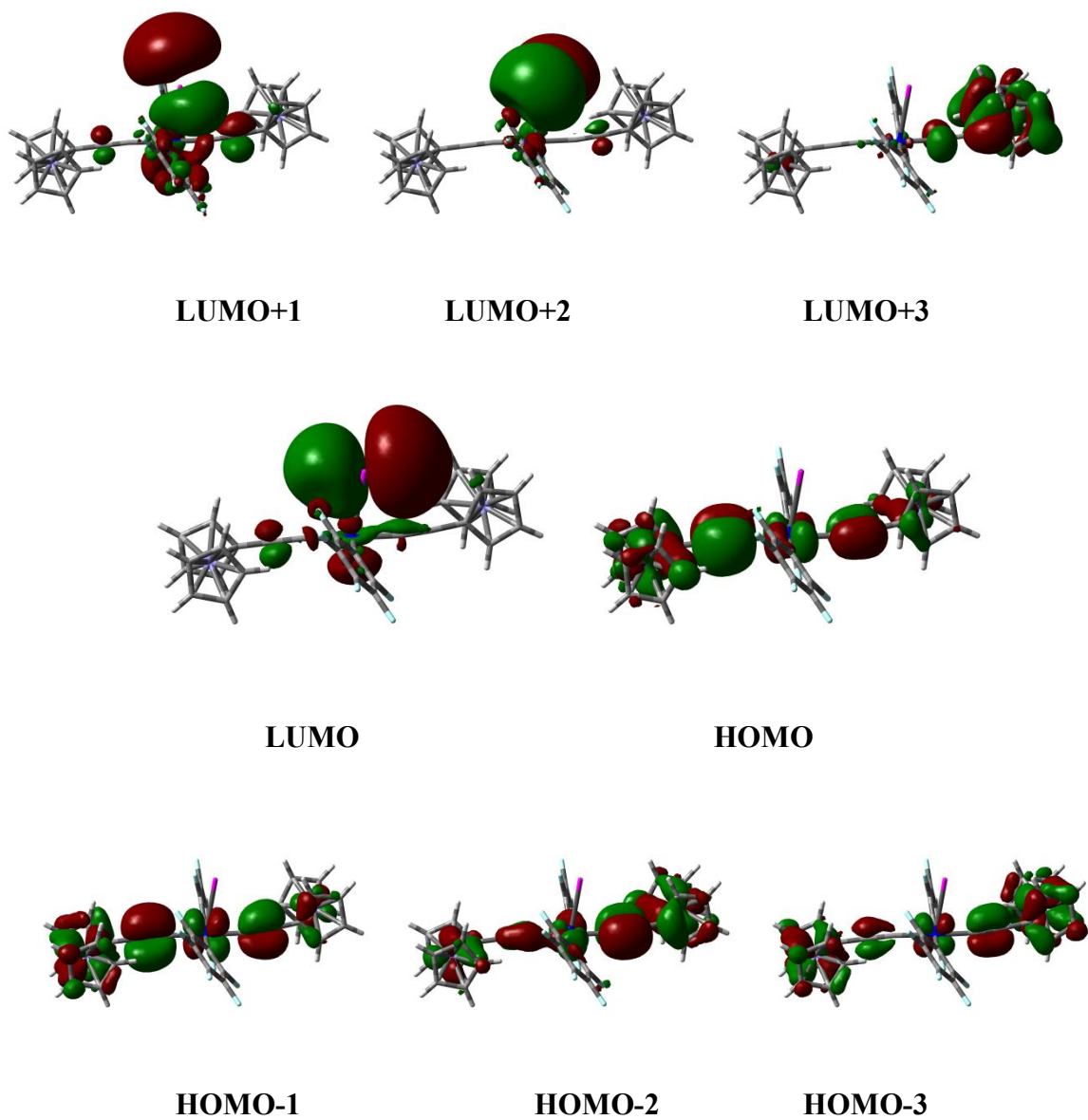


Figura II-23. Orbitales moleculares calculados para el **Modelo1** $\{\text{PtI}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}^-$.

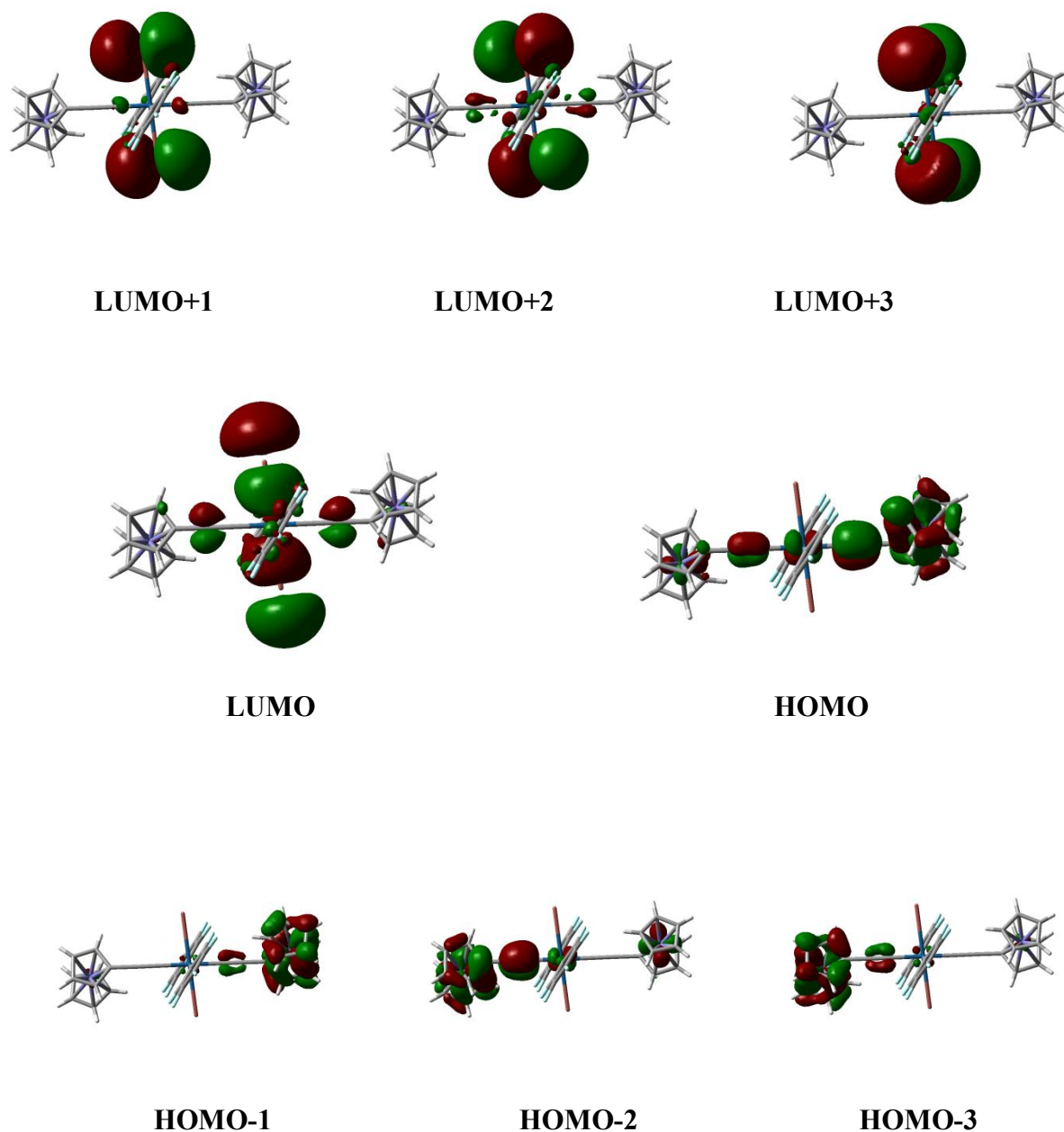


Figura II-24. Orbitales moleculares calculados para el **Modelo2** $\{\text{PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2\}$.

Este resultado contrasta con la naturaleza de los orbitales frontera encontrados en el derivado con geometría *cis*, $[\text{trans},\text{cis},\text{cis}-\text{PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2]_2$ **10** (Figura II-25), en el que ninguno de los orbitales frontera se encuentra deslocalizado a través del fragmento $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}$. En este caso, los orbitales vacíos de menor energía (LUMO a LUMO+3) están centrados en los esqueleto metálico (Pt y Tl), mientras los orbitales llenos de mayor energía

(HOMO a HOMO-3) se encuentran localizados en los grupos ferrocenilo discretos. Este resultado apoya de nuevo la ausencia de comunicación electrónica en los derivados con geometría *cis*, ya que no se ha encontrado ningún orbital de energía accesible para la comunicación electrónica entre los grupos ferrocenilo.

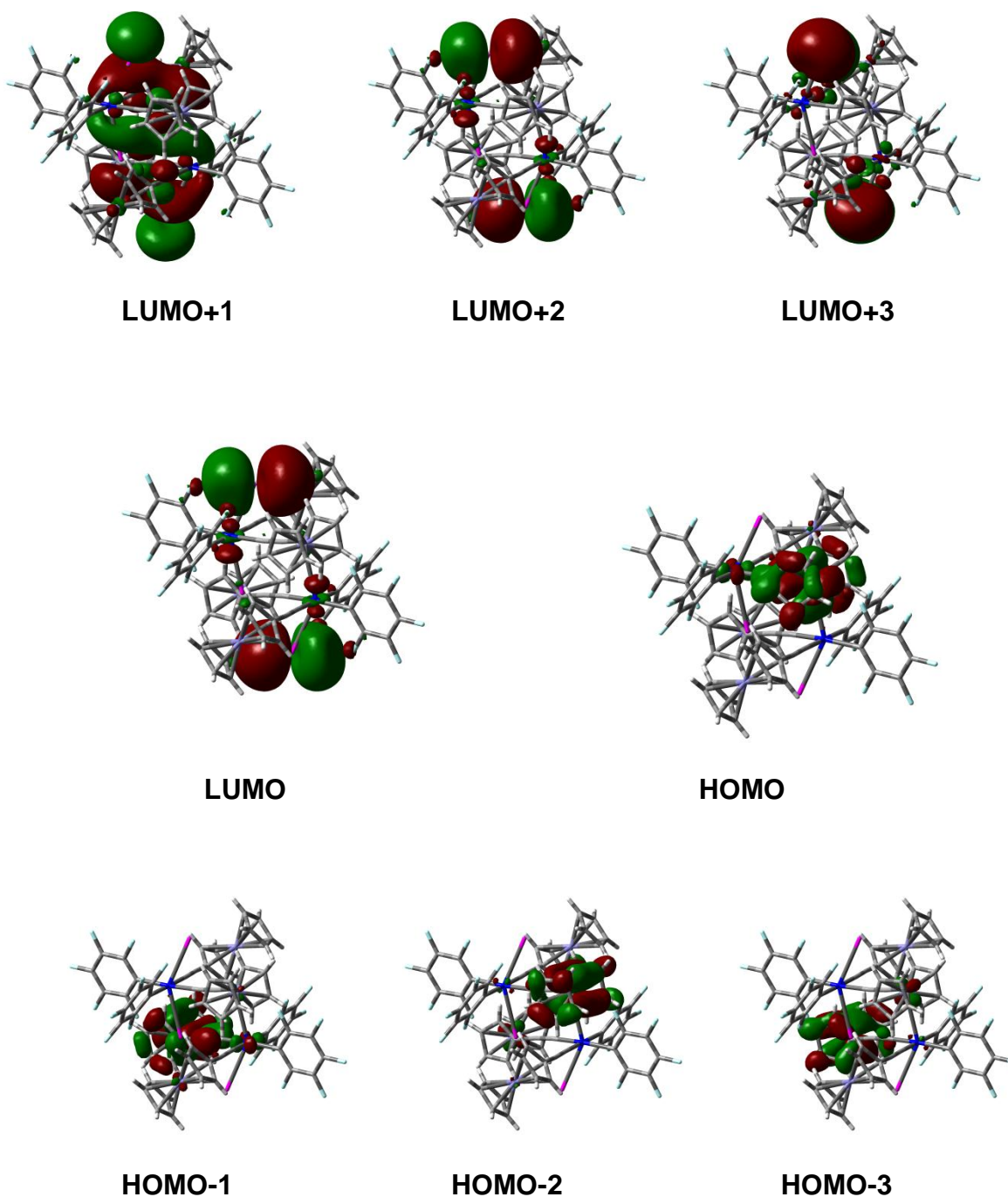


Figura II-25. Orbitales moleculares calculados para el complejo [*trans,cis,cis*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] **10**

CAPÍTULO III

Preparación y
caracterización de
compuestos de Pt^{II}
con ligandos alquino

Preparación y caracterización de compuestos de Pt^{II} con ligandos alquino.

El estudio de la reactividad de alquinos ha jugado un papel destacado en el desarrollo de la química de metales de transición. Estos ligandos además de exhibir interesantes modos de coordinación (Figura III-1) presentan una química muy rica. Su simple coordinación a uno o varios centros metálicos activa ataques nucleofílicos o electrofílicos, procesos de inserción y/o acoplamiento de ligandos que facilitan la formación estequiométrica o catalítica de nuevas moléculas.²⁵⁸⁻²⁶³

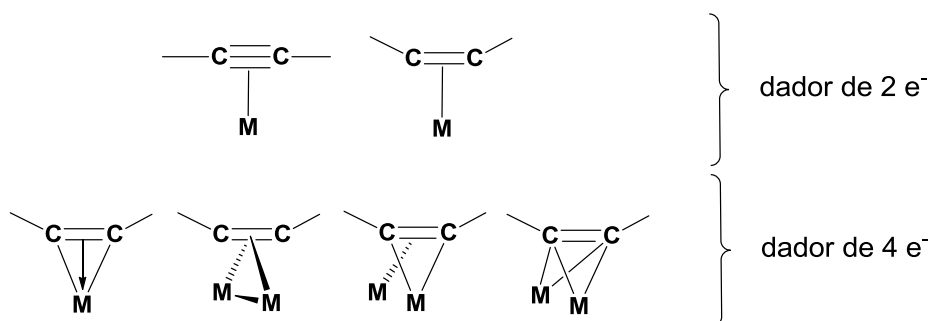
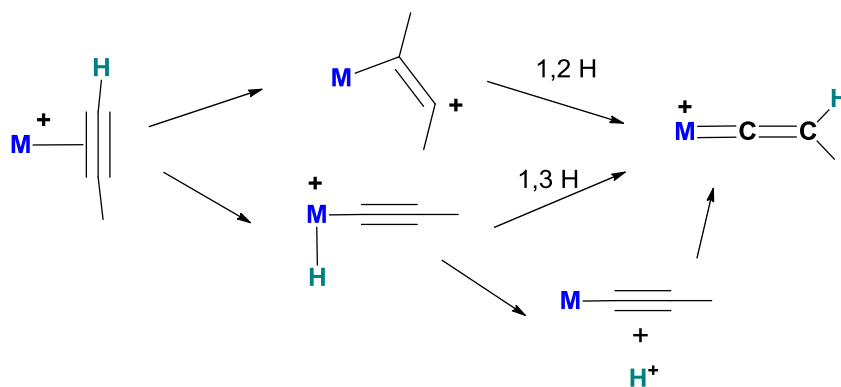


Figura III-1

Los alquinos terminales ($RC\equiv CH$) son particularmente interesantes. Por un lado, son una vía de entrada a la formación de alquinos metálicos $M-C\equiv CR$ que, como se ha señalado en la Introducción, muestran también una amplia versatilidad en su modo de coordinación y una rica reactividad. Por otra parte, pueden isomerizar fácilmente en la esfera de coordinación del metal a ligandos vinilideno, $M=C=C(H)R$ (Esquema III-1), cuyo estudio ha experimentado un impresionante desarrollo en los últimos años.^{107,264-266} Como se recoge en el Esquema III-1, y dependiendo de los fragmentos metálicos, esta isomerización puede tener lugar bien a través de una migración concertada 1,2 de H o bien a través de un proceso de adición oxidativa seguida de una migración concertada 1,3 de hidrógeno.



Esquema III-1

Los alquinos $-C\equiv C-$ se comportan como ligandos ζ -dadores (en ocasiones como ζ y π dadores) y en general proporcionan una considerable capacidad π -aceptora, por lo que suelen estabilizar metales en bajos estados de oxidación. Así, en la química del platino son bien conocidos los compuestos en los que centros de $Pt(0)$ ^{137,138,267} o clústers²⁶⁸ estabilizan ligandos alquino tanto internos como terminales y recientemente han experimentado un interés creciente debido a su implicación en procesos de activación de enlaces C-C (Figura III-2.a)²⁶⁹ o formación de enlaces C-C (Figura III-2.b).²⁷⁰

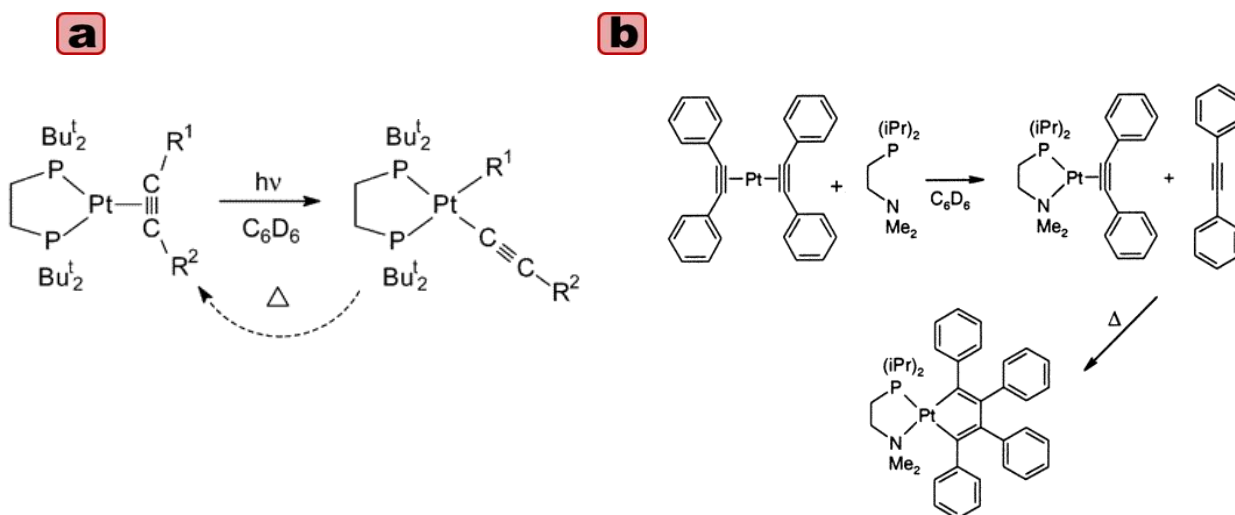


Figura III-2

En contraste con esta situación, a pesar de que se conocen ejemplos de complejos de Pt^{II} conteniendo ligandos alquino desde 1945,²⁷¹ éstos, sin embargo, son relativamente escasos y en general implican a alquinos internos.²⁷²⁻²⁸³ Tanto la considerable evidencia experimental como cálculos teóricos indican que el enlace Pt^{II}- η^2 (alquino) es débil, probablemente debido no sólo a la menor retrodonación desde el Pt^{II} a orbitales π^* del alquino sino a la existencia de una interacción desestabilizante entre los orbitales π_{\perp} llenos del alquino y los de simetría adecuada $d\pi$ llenos del Pt^{II}.²⁸⁴ De hecho, los ejemplos descritos hasta la fecha con alquinos terminales se limitan a fragmentos de Pt^{II} ricos en densidad electrónica tales como aniónicos^{285,286} o pentacoordinados^{276,287,288} (Figura III-3).

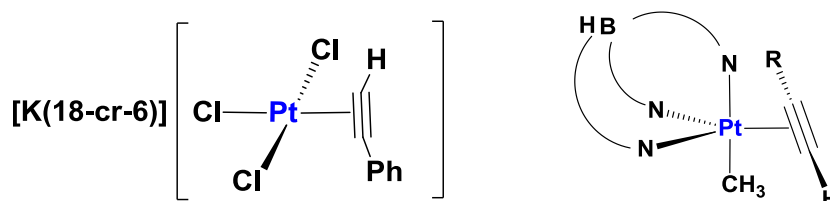


Figura III-3

La interacción de alquinos terminales con fragmentos catiónicos o neutros de Pt^{II}, en general, activa su electrofilia, lo que les hace susceptibles de ataques nucleofílicos o procesos de inserción proporcionando la entrada a nuevos ligandos (alquinilos, carbenos, cetonilos, alilos, butadienilos, etc) o en procesos de oligo o polimerización de alquinos (Figura III-4).^{137,138,275,289-294}

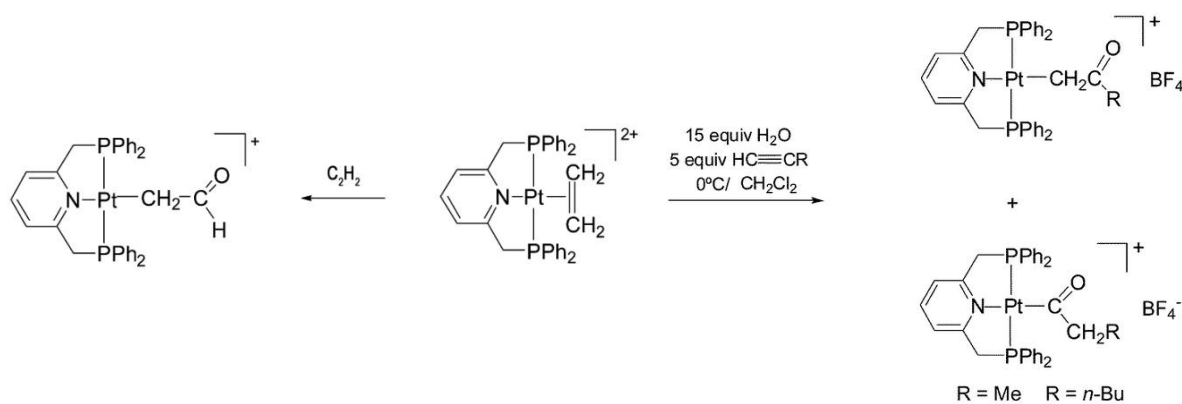


Figura III-4

Debido a las características electrónicas de los grupos C_6F_5 , los enlaces $Pt-C_6F_5$ son muy robustos y ofrecen una mayor dificultad a los procesos de inserción. Por ello los compuestos neutro [*cis*- $Pt(C_6F_5)_2(thf)_2$] y aniónico [$Pt(C_6F_5)_3(thf)$]⁻ han resultado ser precursores adecuados para la síntesis de complejos relativamente estables conteniendo dos o un alquino interno coordinados a Pt^{II} .^{273,274}

Tanto los datos espectroscópicos como estructurales revelan que en los complejos plano cuadrados de alquino de Pt^{II} , el fragmento acetileno se sitúa perpendicular al plano de coordinación experimentando tan solo pequeñas desviaciones a la linealidad ($17 - 21.4^\circ$).¹³⁸ Por este motivo y con fines comparativos consideramos de interés examinar la influencia del Pt^{II} en las propiedades electroquímicas de ligandos alquino con centros redox.

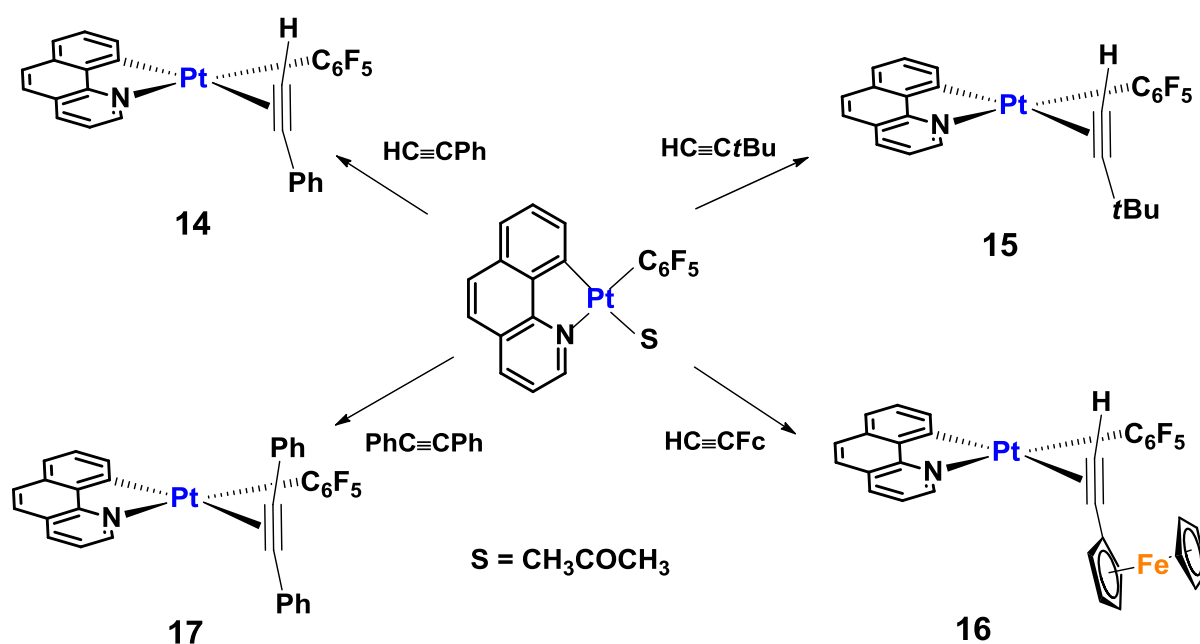
Recientemente, en nuestro grupo de investigación se ha descrito la preparación del complejo [$Pt(bzq)(C_6F_5)(CH_3COCH_3)$] que contiene una molécula de acetona fácilmente desplazable. Por ese motivo, decidimos examinar su reactividad frente a $HC\equiv CFc$ y $FcC\equiv CC\equiv CFc$, y con fines comparativos, frente a otros alquinos.

Además, en este capítulo se estudia con detalle la oxidación química de los compuestos [$Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-HC\equiv CR)$] ($R = Ph, Fc$), con generación, en el caso del derivado de Fc , de inusuales especies en las que se activa la formación de enlaces C-C y C-X y formación de benzoquinoleinas sustituidas en la esfera de coordinación del Pt .

III-1. Preparación y caracterización de compuestos de Pt^{II} con ligandos π -alquino

Como se muestra en el Esquema III-2, en la síntesis de los compuestos **14** – **17** se utiliza como producto de partida el complejo solvato [Pt(bzq)(C₆F₅)(CH₃COCH₃)] con el ligando ortometalado benzoquinolato. La presencia de una molécula de acetona de coordinación convierte a este derivado en un excelente precursor para la síntesis de nuevos compuestos mixtos [Pt(bzq)(C₆F₅)L]. La preparación del complejo [Pt(bzq)(C₆F₅)(CH₃COCH₃)] se ha descrito anteriormente en nuestro grupo de investigación²⁹⁵ y se realiza mediante reacción del complejo solvato [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(thf)₂] y el ligando benzoquinoleína (Hbzq) en disolución de acetona a reflujo, en la que se produce la ortometalación del ligando Hbzq con eliminación de HC₆F₅.

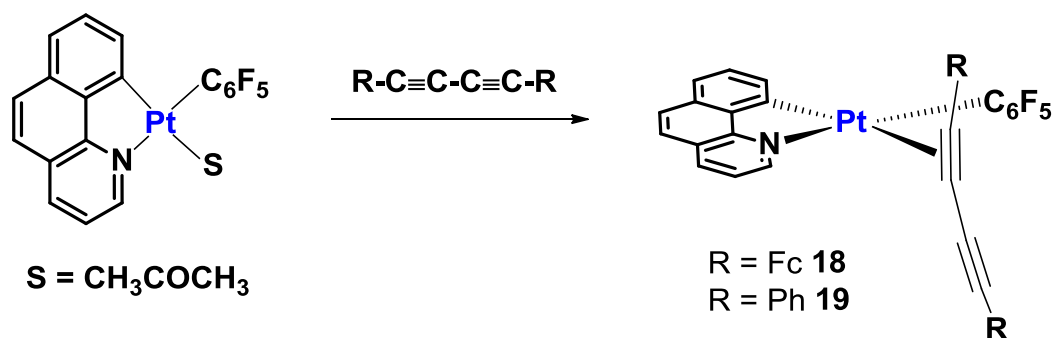
El tratamiento del complejo [Pt(bzq)(C₆F₅)(CH₃COCH₃)] con un equivalente del correspondiente ligando alquino terminal HC≡CR (R = Ph, *t*Bu, Fc) o con difenilacetileno (PhC≡CPh) en CH₂Cl₂ causa el desplazamiento de la molécula de acetona, dando lugar a los complejos [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡CR)] (R = Ph **14**, *t*Bu **15**, Fc **16**) y [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -PhC≡CPh)] **17**, respectivamente. Los productos **14**, **16** y **17** precipitan directamente en el medio de reacción debido a su baja solubilidad, mientras que el complejo con el *tert*-butilacetileno (**15**), debido a su mayor solubilidad, se obtiene por evaporación del disolvente y tratamiento del sólido resultante con dietiléter.



Esquema III-2

Las reacciones son selectivas y tienen lugar con retención de la geometría del precursor, que presenta los grupos de mayor influencia *trans* (C_6F_5 y C-metalado) en disposición mutuamente *cis*, en coherencia con el denominado efecto transfobia.^{296,297}

Es destacable que los compuestos **14** – **17** representan la primera serie de derivados cicloplatinados conteniendo ligandos η^2 -alquino. El éxito de las reacciones nos impulsó a examinar la reactividad con los ligandos 1,4-butadiino, $RC\equiv C-C\equiv CR$ ($R = Ph, Fc$). En la misma línea, como se muestra en la Ecuación III-1, los complejos $[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-RC\equiv C-C\equiv CR)]$ ($R = Fc$ **18**, Ph **19**) son generados en buenos rendimientos mediante reacción de los correspondientes diinos con el complejo solvato $[Pt(bzq)(C_6F_5)(CH_3COCH_3)]$. Los intentos de obtener derivados dinucleares con la coordinación simultánea de dos fragmentos Pt^{II} , uno a cada uno de los triples enlaces, han resultado infructuosos.



Ecuación III-1

Este hecho contrasta con la facilidad de obtener complejos dinucleares cerovalentes de platino enlazados a ligandos 1,4-butadiino del tipo $[\{Pt(PPh_3)_2\}_2(\mu-\eta^2:\eta^2-RC\equiv C-C\equiv CR)]$ ($R = Ph, Me$).²⁹⁸ En este caso, los complejos **18** y **19** se obtienen independientemente de la estequiometría de la reacción, siendo los únicos productos detectados aunque la reacción se lleve a cabo con dos equivalentes del complejo solvato $[Pt(bzq)(C_6F_5)(CH_3COCH_3)]$.

Los complejos **14** – **19** son estables al aire y su caracterización está basada en las técnicas analíticas (análisis elemental, MALDI-TOF) y espectroscópicas (IR, RMN de 1H , ^{19}F y $^{31}P\{^1H\}$) habituales.

Es destacable que en todos los derivados con alquinos (**14** – **17**) se observa el pico molecular. Sin embargo, mientras en el diferrocenilbutadiino (**18**) se observa un único pico a m/z 790 atribuible a $[M-C_6F_5]^+$, en el complejo **19** no hemos podido asignar ningún pico.

Por otra parte, los espectros de IR muestran una banda en el rango 1950 – 2017 cm^{-1} , que se asigna a la vibración $\nu(C\equiv C)$. La disminución de frecuencia respecto a la misma vibración en el correspondiente ligando libre (124 – 198 cm^{-1}) (Tabla III-1) es similar, aunque ligeramente inferior, a las observadas en los derivados aniónicos $K(18-cr-6)[PtCl_3(RC\equiv CH)]$ (181 – 206 cm^{-1}).²⁸⁵ El valor del desplazamiento sugiere una coordinación π del alquino con poca retrodonación a los orbitales π^* del enlace $C\equiv C$. De hecho, los desplazamientos observados son mucho menores a los encontrados en compuestos análogos con alquinos enlazados de modo $\eta^2-C\equiv C$ al centro de Pt^0 ,²⁹⁹ lo que está en coherencia con el menor carácter básico del centro de Pt^{II} , que retrodona menos densidad electrónica a los orbitales π^* del triple enlace. Como es de esperar, en el caso de los compuestos **18** y **19** se observan dos bandas que se asignan al correspondiente fragmento $C\equiv C$ libre (2150 cm^{-1} **18**, 2154 cm^{-1} **19**) y coordinado (1954 cm^{-1} **18**, 1950 cm^{-1} **19**). Por último, señalar que los complejos **14** – **16** con alquinos terminales, muestran también la vibración $\nu(H-C\equiv)$, desplazada a menores frecuencias en relación a los ligandos libres, en una zona similar (3215 – 3253 cm^{-1}) a las observadas en los compuestos aniónicos $K(18-cr-6)[PtCl_3(RC\equiv CH)]$ publicados previamente.²⁸⁵

Tabla III-1. Datos de las frecuencias de absorción $\nu(C\equiv C)$ y $\nu(H-C\equiv)$ en cm^{-1}

	$\nu(C\equiv C)$	$\nu(C\equiv C)$ ligando libre	$\Delta\nu(C\equiv C)$	$\nu(H-C\equiv)$	$\nu(H-C\equiv)$ ligando libre	$\Delta\nu(H-C\equiv)$
$[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-HC\equiv CPh)]$ 14	1985	2109	124	3233	3289	56
$[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-HC\equiv C^tBu)]$ 15	1974	2106	132	3253, 3245	3308	63
$[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-HC\equiv C^tFc)]$ 16	1996	2100	104	3215	3283	68
$[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-PhC\equiv CPh)]$ 17	2017	2210	193			
$[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-FcC\equiv CC\equiv C^tFc)]$ 18	2150, 1954	2146	192			
$[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-PhC\equiv CC\equiv CPh)]$ 19	2154, 1950	2148	198			

Los espectros de RMN de ^{19}F confirman la presencia del grupo pentafluorofenilo. No sólo el complejo $[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-PhC\equiv CPh)]$ **17** sino también los derivados $[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-HC\equiv CR)]$ (R = Ph **14**, Fc **16**) exhiben un patrón de tres señales (2 F_o , F_p y 2 F_m), indicando que el plano de coordinación es un plano de simetría

durante el tiempo de respuesta de la técnica en estos últimos. Este hecho se atribuye tentativamente a la fácil rotación del anillo C_6F_5 en estos compuestos a temperatura ambiente, aunque no es completamente descartable la rotación del alquino terminal en torno al enlace $Pt \cdots \eta^2-(C \equiv C)$. Este patrón también podría atribuirse a la existencia de un proceso de disociación rápido del alquino en una pequeña extensión, sin embargo los espectros de protón indican que los alquinos permanecen coordinados en disolución. El valor de las constantes de acoplamiento a platino observados en la señal debida a los F_{orto} , ${}^3J_{Pt-oF}$ (426 – 472 Hz), confirma que el grupo pentafluorofenilo se encuentra en una disposición *trans* al átomo de nitrógeno (de menor influencia *trans*) del grupo bzq, y que las reacciones tienen lugar con retención de la geometría del precursor. Los valores de acoplamiento a platino observados son, sin embargo, inferiores al del solvato precursor $[Pt(bzq)(C_6F_5)(CH_3COCH_3)]$ (${}^3J_{Pt-oF}$ 501 Hz), lo que está en coherencia con la mayor fortaleza de los enlaces $Pt-(\eta^2-C \equiv C)$ en relación al enlace $Pt-O$ (acetona).

Sin embargo, el patrón de los espectros de RMN de ${}^{19}F$ de los derivados $[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-HC \equiv C^tBu)]$ **15** y $[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-RC \equiv C-C \equiv CR)]$ (R = Fc **18**, Ph **19**) es coherente con un comportamiento rígido en disolución, exhibiendo el típico patrón de cinco señales distintas en coherencia con la ausencia de un plano de simetría debido a la coordinación perpendicular al plano de coordinación del platino tanto del $HC \equiv C^tBu$ o diinos como del anillo C_6F_5 . Este hecho podría atribuirse tentativamente al volumen estérico del grupo *t*Bu (**15**) o del fragmento $(-C \equiv CR)$ (R = Fc **18**, Ph **19**) que podría aumentar la barrera energética a la rotación del anillo C_6F_5 en torno al enlace Pt-C.

La Resonancia Magnética Nuclear de 1H de los complejos **14** – **19** muestra las señales del grupo bzq y de los correspondientes ligandos alquino. A modo de ilustración en la Figura III-5 se recoge el espectro de 1H del complejo $[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-HC \equiv CPh)]$ **14**. La señal más característica de los derivados con los alquinos terminales (**14** – **16**) es la del protón acetilénico que aparece como un singlete en el rango (δ 4.13 – 4.91) con los correspondientes satélites de acoplamiento a ${}^{195}Pt$ (${}^2J_{H-Pt} = 46 – 48$ Hz). Esta señal se desplaza a campo bajo en relación a los ligandos alquino libres, lo que está de acuerdo con la coordinación η^2 y una cierta rehibridación en los átomos de carbono ($C_{sp} \rightarrow C_{sp2}$), aunque tanto el valor del desplazamiento (Δ 1.83 ppm **14**, 2.07 ppm **15**, 1.76 ppm **16**) como la constante de acoplamiento a platino son menores que las observadas en compuestos de alquino de Pt^0 (Δ 4 – 5 ppm; ${}^2J_{H-Pt} \sim 60 – 70$ Hz).^{137,138}

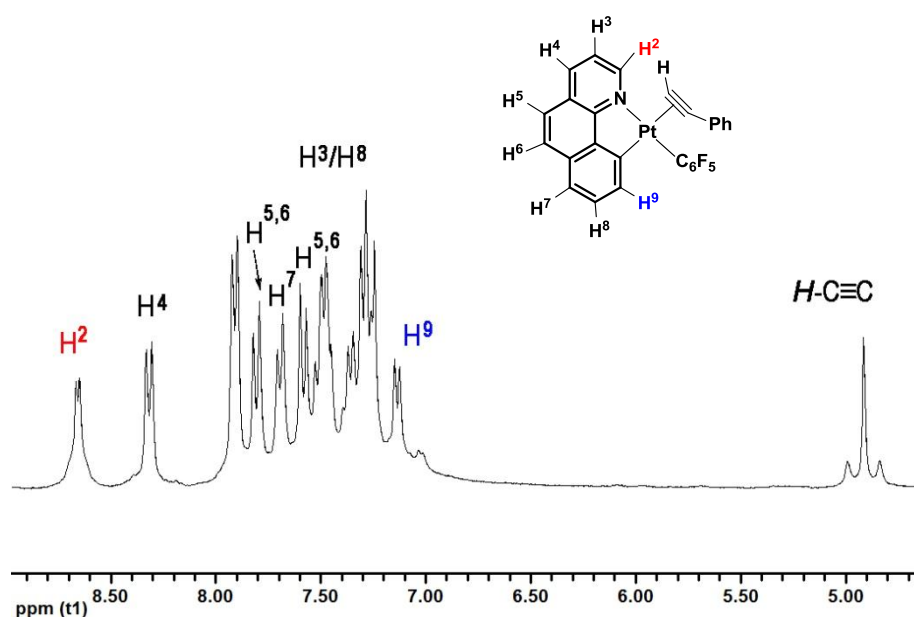


Figura III-5. Espectro de RMN de ¹H del compuesto [Pt(bzq)(C₆F₅)(η²-HC≡CPh)] **14** en CDCl₃ (400 MHz).

La asignación de las señales del ligando aromático ciclotmetalado se ha llevado a cabo utilizando la información obtenida de experimentos bidimensionales COSY (correlación ¹H-¹H). A modo de ejemplo se muestra el espectro COSY del derivado [Pt(bzq)(C₆F₅)(η²-HC≡CFc)] **16** (Figura III-6). La señal más característica del ligando benzoquinolato corresponde al protón H² (adyacente al N) que resuena en todos los derivados como el más desapantallado y muestra una constante de acoplamiento a ¹⁹⁵Pt en un rango de 25 – 45 Hz, típica de compuestos C^N cicloplatinados.^{171,300,301}

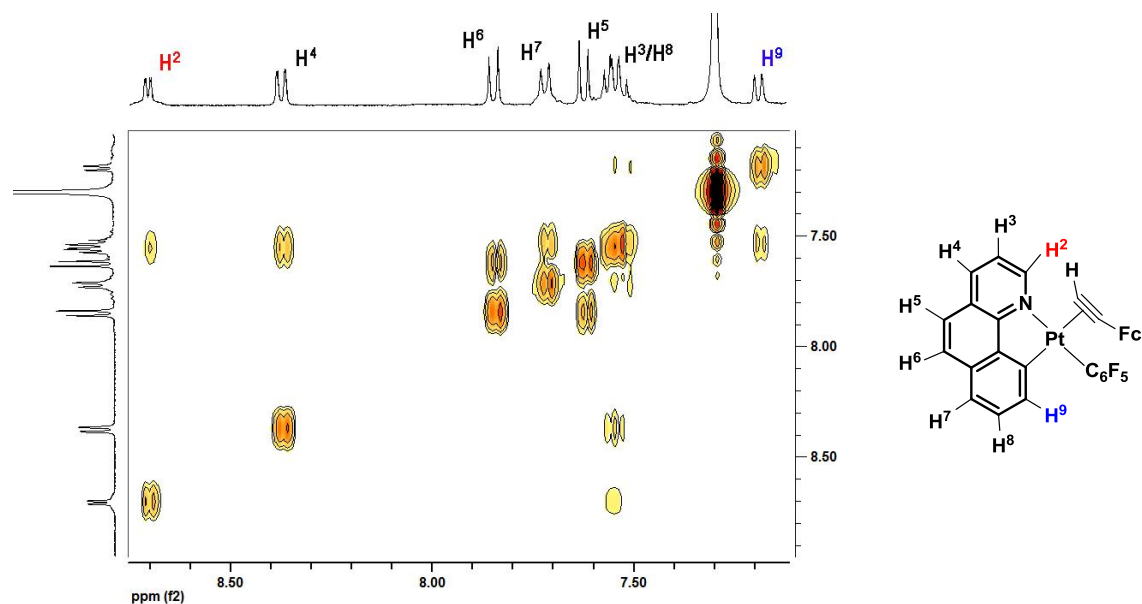


Figura III-6. Región de protones aromáticos del espectro COSY del complejo $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CFc})]$ **16** (CDCl_3 , 400.1 MHz).

En los derivados **14** – **17** el protón H^9 se observa de forma clara flanqueado por satélites de platino ($^3J_{\text{Pt-H}} = 49 \text{ Hz } \mathbf{14}$, $82 \text{ Hz } \mathbf{15}$, $68 \text{ Hz } \mathbf{16}$, $66 \text{ Hz } \mathbf{17}$) a frecuencias relativamente bajas (δ 7.08 – 7.19), de acuerdo con el esperado efecto anisotrópico del anillo C_6F_5 . Este hecho está de acuerdo con la formulación recogida en el Esquema III-2 y la disposición mutuamente *cis* del anillo C_6F_5 con el carbono metalado. En los complejos con los ligandos diino $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR})]$ ($\text{R} = \text{Fc } \mathbf{18}$, $\text{Ph } \mathbf{19}$) la señal H^9 aparece solapada con otras y su asignación no es inequívoca incluso con experimentos de correlación. En estos derivados, sin embargo, lo más sorprendente es la señal correspondiente al protón H^3 , que aparece inusualmente a frecuencias muy bajas (δ H^3 6.12 **18**, 6.10 **19**) como un doblete de dobletes por acoplamiento a los protones H^4 y H^2 . La presencia del segundo grupo acetilénico (libre) podría ser la causa de este apantallamiento. Probablemente, una coordinación del diino con una cierta inclinación respecto a la perpendicular del plano de coordinación podría colocar el anillo aromático del sustituyente sobre el protón H^3 , lo que podría explicar su apantallamiento, aunque esta explicación no deja de ser muy especulativa.

A modo de ejemplo en las Figuras III-7 y III-8 se muestran los espectros de ^1H y COSY (^1H - ^1H) del derivado $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-FcC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CFc})]$ **18**.

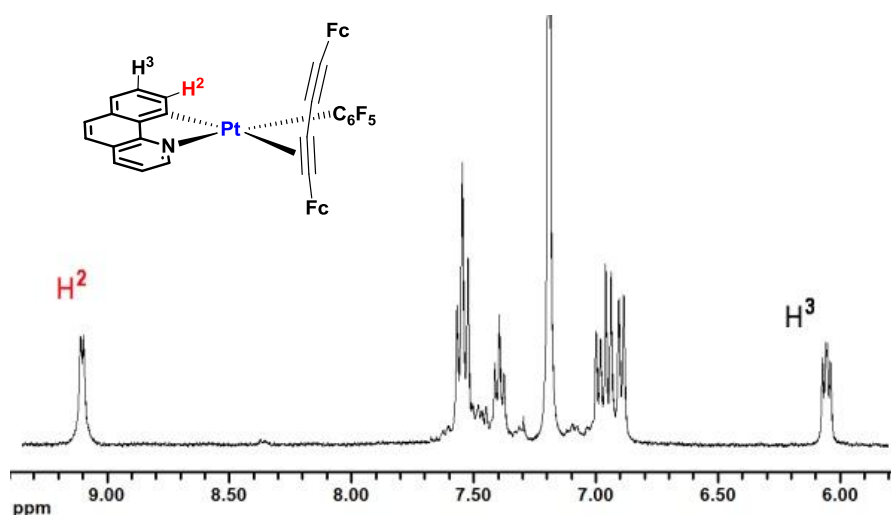


Figura III-7. Espectro de RMN de ¹H del compuesto [Pt(bzq)(C₆F₅)(η²-FcC≡CC≡CFc)] **18** en CDCl₃ (400.1 MHz).

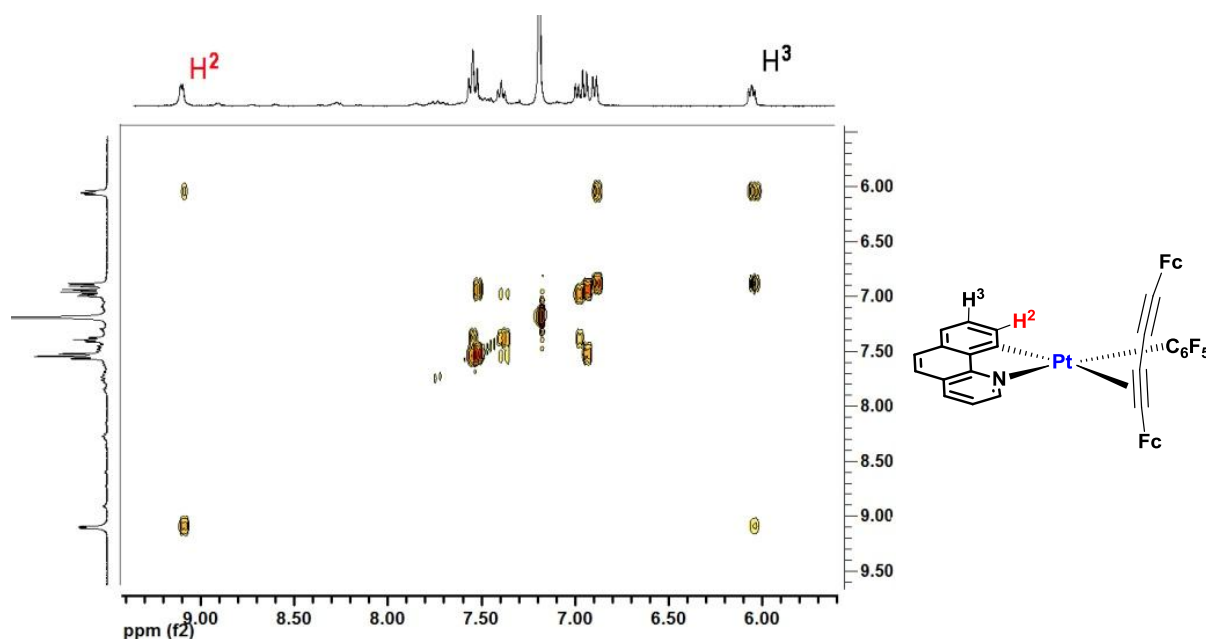


Figura III-8. Región de protones aromáticos del espectro COSY del [Pt(bzq)(C₆F₅)(η²-FcC≡CC≡CFc)] **18** (CDCl₃, 400.1 MHz).

Desafortunadamente, sólo en el caso del compuesto [Pt(bzq)(C₆F₅)(η²-HC≡C*t*Bu)] **15** se ha podido registrar el espectro de RMN de ¹³C{¹H} ya que los restantes exhiben una baja solubilidad. Las señales más características son las de los carbonos acetilnicos que se observan a 65.7 (≡C_αH) y a 95.1 (-C_β≡C), respectivamente. A pesar de la acumulación realizada, los satélites de platino no se observan en ninguna

de estas señales. Este hecho no es infrecuente en complejos de alquino de Pt^{II} y ha sido atribuido a relajación de spin (¹⁹⁵Pt) por anisotropía de desplazamiento químico.³⁰²⁻³⁰⁴

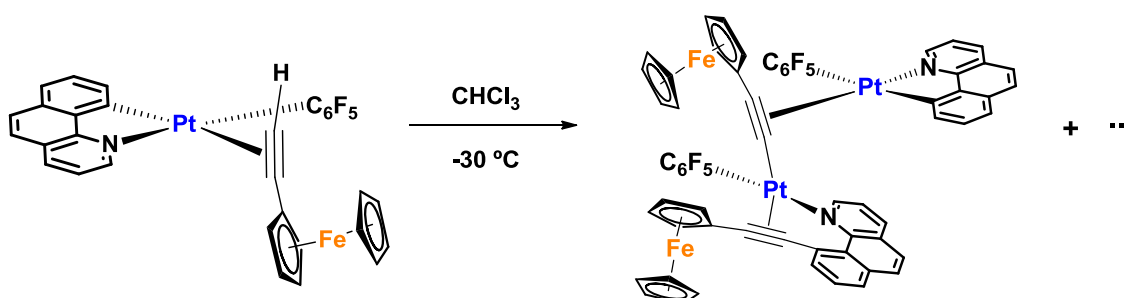
A pesar de la estabilidad mostrada por estos compuestos en estado sólido, mediante seguimiento por espectroscopía de RMN de ¹H y ¹⁹F se observa con el tiempo la formación de productos de descomposición en disolución de CDCl₃ en todos los derivados. Así, en el caso del complejo [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡CPh)] **14**, tras 2 horas en disolución de CDCl₃ comienzan a ser visibles las señales debidas a distintos productos de descomposición, entre los que se puede identificar mediante RMN de ¹H el complejo [Pt(bzq)(bzqH)(C₆F₅)], previamente descrito por nuestro grupo de investigación,²⁹⁵ ya que en este complejo uno de los protones del ligando Hbzq se encuentra a un valor de campo significativamente bajo (12.16 ppm). Tras 20 horas no se observa la señal del protón acetilénico característico del complejo [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡CPh)] **14** mostrando la descomposición total de este derivado. Tras este tiempo el espectro de RMN de ¹⁹F muestra la formación de distintos productos no identificados y de HC₆F₅. La presencia de HC₆F₅ sugiere que una de las posibles vías de descomposición probablemente implica la adición oxidativa del alquino con formación de un hidruro-acetiluro de Pt^{IV} [Pt(bzq)(C₆F₅)(H)(C≡CPh)], que previsiblemente evoluciona con eliminación reductiva de los grupos H y C₆F₅.

Curiosamente, el complejo [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡C*t*Bu)] **15** muestra una mayor estabilidad en disolución, ya que este compuesto sigue siendo el producto mayoritario tras 20 horas en disolución y tan sólo se observan pequeñas señales debidas a los productos de descomposición en su espectro de ¹H. Finalmente, tras varios días en disolución este compuesto (**15**) acaba descomponiendo de igual modo en distintos productos entre los que se pudo identificar de modo inequívoco el derivado [Pt(bzq)(bzqH)(C₆F₅)].

Por otro lado, la disolución de estos compuestos en un disolvente dador como THF da como resultado la sustitución del ligando alquino en los derivados [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡CR)] (R = Ph **14**, Fc **16**) por una molécula de THF, formándose el complejo solvato [Pt(bzq)(C₆F₅)(THF)]. Sin embargo, el derivado [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡C*t*Bu)] **15** se disuelve en THF sin que se observe la sustitución del ligando alquino, ya que en su espectro de RMN de ¹H en THF-*d*₆ se observa la señal del ligando alquino

coordinado al centro de Pt^{II} ($\delta_{H=C}$ 4.90) con sus correspondientes satélites por acoplamiento a ^{195}Pt ($^2J_{\text{Pt-H}} = 48$ Hz).

Desafortunadamente, todos nuestros intentos de obtener monocristales de estos complejos para su estudio por difracción de rayos X fueron infructuosos. Los únicos cristales obtenidos de modo repetitivo se obtuvieron por difusión muy lenta (~ 2 meses) de *n*-hexano en una disolución de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CFc})]$ **16** en CHCl_3 a -30 °C y corresponden al compuesto dinuclear de evolución generado en el medio, $[\text{Pt}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-C}\equiv\text{CFc})(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-C}\equiv\text{CFc})\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **20** (Esquema III-3). La estructura cristalina obtenida se muestra en la Figura III-9 y los ángulos y distancias más importantes están recogidos en la Tabla III-2.



Esquema III-3

Tabla III-2: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto $[\text{Pt}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-C}\equiv\text{CFc})(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-C}\equiv\text{CFc})\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **20**

Pt(1)-C(1)	2.25(1)	Pt(1)-C(2)	2.22(1)
Pt(1)-C(26)	2.02(1)	Pt(1)-N(1)	2.12(1)
Pt(1)-C(23)	2.03(1)	Pt(2)-N(2)	2.147(8)
Pt(2)-C(51)	2.18(1)	Pt(2)-C(52)	2.22(1)
Pt(2)-C(32)	2.04(1)	C(1)-C(2)	1.22(2)
C(51)-C(52)	1.22(2)	C(2)-C(3)	1.44(2)
C(52)-C(53)	1.44(1)		
Pt(2)-C(1)-C(2)	161(1)	C(1)-C(2)-C(3)	154(1)
C(50)-C(51)-C(52)	168(1)	C(51)-C(52)-C(53)	166(1)

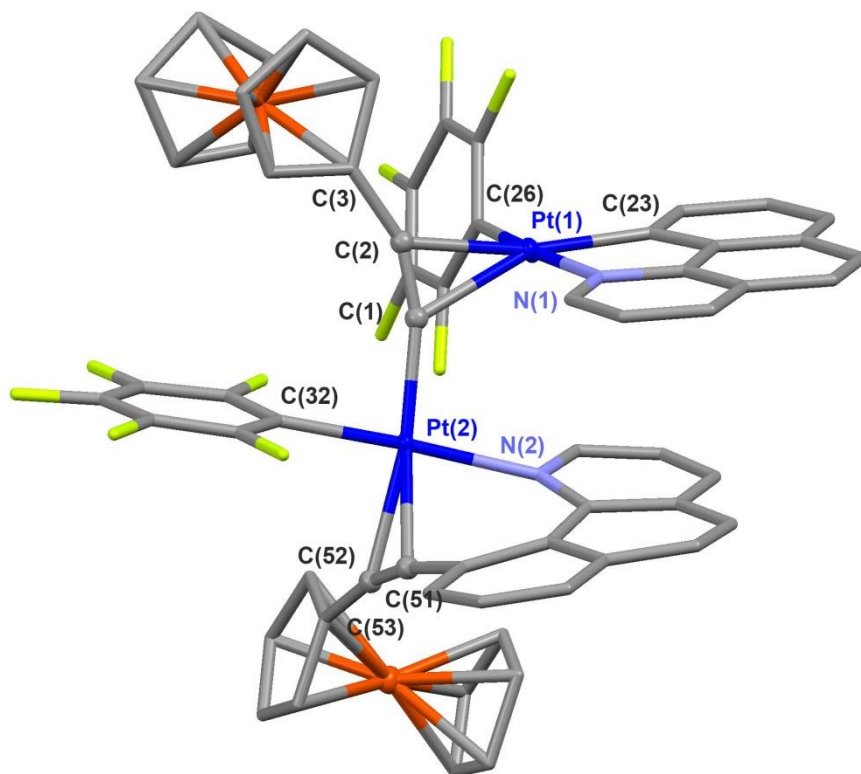


Figura III-9. Estructura molecular del derivado $[\text{Pt}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-C}\equiv\text{CFc})(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-C}\equiv\text{CFc})\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **20**

Como se muestra en la Figura III-9, la estructura obtenida no fue la esperada, sino el producto de evolución $[\text{Pt}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-C}\equiv\text{CFc})(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-C}\equiv\text{CFc})\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **20**. Lo más destacable en este producto de evolución es que está formado por la unión (η^2) del fragmento precursor $[\text{Pt}(1)(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ a un sorprendente ferrocenilacetiluro derivado de platino que contiene como ligando bidentado una benzoquinoleína sustituida por un grupo $\text{C}\equiv\text{CFc}$ en la posición 10 ($\text{bzq-C}\equiv\text{CFc}$). Esta benzoquinoleína actúa como quelato de tipo $\kappa\text{N}:\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$, $[\text{Pt}(2)(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-C}\equiv\text{CFc})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}\equiv\text{CFc})]$. La formación de este segundo fragmento de platino es muy inusual. Por un lado, su formación implica que se ha producido un acoplamiento reductivo de un grupo ferrocenilacetiluro ($\text{C}\equiv\text{CFc}$) con el C-metalado del ligando bzq , generándose la benzoquinoleína sustituida ($\text{bzq-C}\equiv\text{CFc}$), lo que probablemente tiene lugar a través de una adición oxidante previa del acetileno ($\text{HC}\equiv\text{CFc}$) seguida de una eliminación reductiva (C-C). Por otra parte, la presencia del segundo grupo acetiluro en el mismo centro de platino conlleva formalmente la eliminación de hidrógeno en el proceso. En este contexto, señalar que recientemente se ha publicado la formación de

clorobenzoquinoleina (bzq-Cl) libre por oxidación de [Pd(bzq)(OAc)]₂ con diclorurofeniliodo(III) (PhICl₂), demostrándose que ocurre a través de intermedios dinucleares de Pd(III)-Pd(III).^{305,306}

Los parámetros estructurales de distancias y ángulos de enlace son los esperados para estos enlaces. Así, el centro de Pt(1) completa su coordinación con la densidad electrónica π del ligando ferrocenilacetiluro con distancias Pt-C (2.25(1), 2.22(1) Å) esencialmente idénticas dentro del error experimental. La distorsión de este fragmento en los átomos de carbono C _{α} (161(1)°) y C _{β} (154(1)°) es notable sufriendo una remarcable rehibridación de los carbonos acetilénicos (C_{sp} \rightarrow C_{sp²}) debido a la coordinación. La coordinación del centro de Pt(2) al fragmento acetilénico de la bzq-C \equiv Cfc es también simétrica dentro del error experimental (Pt(2)-C(51) 2.18(1) Å, Pt(2)-C(52) 2.22(1) Å), aunque la desviación respecto de la linealidad es menor (C(50)-C(51)-C(52) 168(1)°; C(51)-C(52)-C(53) 166(1)°).

Las distancias C \equiv C encontradas (1.22(2) Å) son algo mayores que las habituales para los ligandos alquínicos terminales y están en el intervalo encontrado en otros derivados con grupos alquínico coordinados η^2 .⁸⁷

La separación Pt \cdots Pt (3.782 Å) excluye la existencia de una interacción entre los centros de platino, sin embargo los anillos bzq y bzq-C \equiv Cfc se encuentran relativamente próximos (C(25) – C(40) 3.399 Å) sugiriendo la presencia de interacciones π - π (Figura III-10.a). Por otra parte, el análisis de la red extendida revela que las moléculas contactan de forma transoidal a través de los grupos bzq (bzq \cdots bzq 3.374 Å, Figura III-10.b).

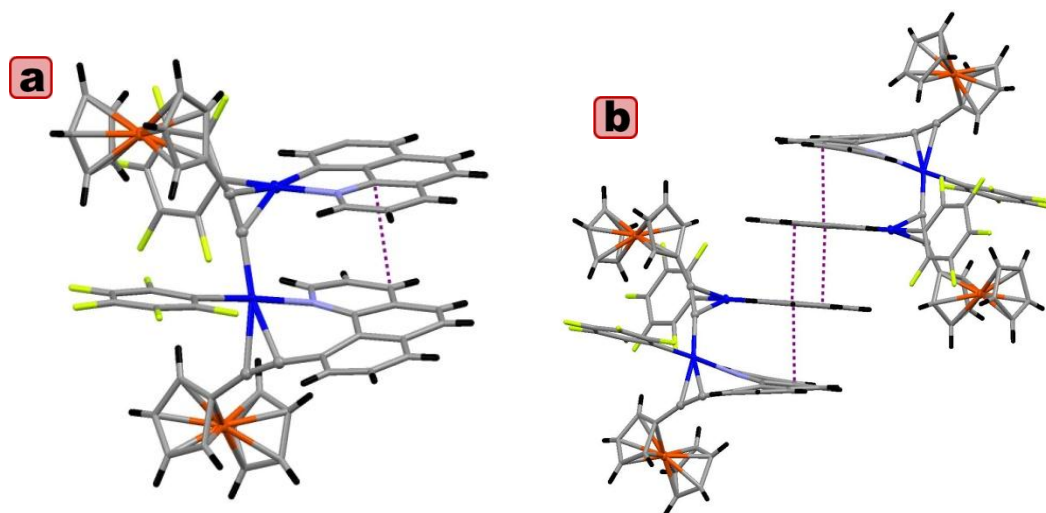


Figura III-10. Vista esquemática de las interacciones $\pi\cdots\pi$ entre los grupos $\text{bzq}\cdots\text{bzq-C}\equiv\text{CFc}$ (a) y $\text{bzq}\cdots\text{bzq}$ (b) en el compuesto **20**.

Todos los intentos de aislar este derivado puro de las diferentes muestras puestas a cristalizar del complejo **16** han resultado infructuosos.

III-2 Propiedades electroquímicas de los compuesto 14 – 19

La medida de las propiedades electroquímicas de los compuestos [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -RC≡CR')] (14 – 19) se ha llevado a cabo mediante el estudio de sus voltametrías cíclicas y diferenciales de pulso en CH₂Cl₂. Los datos obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla III-3 junto con los datos electroquímicos de la pareja Fc/Fc⁺ y los ligandos libres que contienen el grupo Fc.

Tabla III-3. Datos electroquímicos obtenidos para los complejos 14 – 19 ^a	
Compuesto	E _{1/2} (V)
Fc/Fc ⁺	0.46
HC≡CFc	0.61
FcC≡C-C≡CFc	0.49, 0.59
[Pt(bzq)(C ₆ F ₅)(η^2 -HC≡CPh)] 14	-1.75 ^b , -1.92 ^b
[Pt(bzq)(C ₆ F ₅)(η^2 -HC≡C <i>t</i> Bu)] 15	-
[Pt(bzq)(C ₆ F ₅)(η^2 -HC≡CFc)] 16	0.70
[Pt(bzq)(C ₆ F ₅)(η^2 -PhC≡CPh)] 17	-
[Pt(bzq)(C ₆ F ₅)(η^2 -FcC≡C-C≡CFc)] 18	0.66, 0.74
[Pt(bzq)(C ₆ F ₅)(η^2 -PhC≡C-C≡CPh)] 19	-

^a Todas las medidas se llevaron a cabo en CH₂Cl₂ usando NBu₄PF₆ como electrolito soporte y frente a Ag⁺/AgCl. Velocidad de barrido 100 mv/s.

^b E_{pc}

Como era de esperar, la voltametría cíclica de los complejos [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡CR)] (R = Ph 14, *t*Bu 15) y [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -PhC≡CPh)] 17 que no poseen ningún grupo Fc, no mostraron ninguna onda de oxidación en el barrido hacia el potencial anódico. Sin embargo, sí que se observan dos ondas irreversibles en el complejo [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡CPh)] 14 a -1.92 V y -1.75 V que se asignan de modo tentativo a la reducción del ligando ciclometalado. Este comportamiento ha sido observado previamente en otros compuestos de Pt^{II} con ligandos ortometalados.³⁰⁷

El complejo [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡CFc)] 16, que tiene un grupo HC≡CFc enlazado de modo η^2 , sí que muestra una onda a 0.70 V en el barrido hacia el potencial anódico, que se asigna al grupo Fc. Este potencial de oxidación es mayor que el observado para el ligando ferrocenilacetileno libre (0.61 V), por lo que no sigue la tendencia observada en los complejos de Pt^{II} con enlace ζ al grupo ferrocenilacetiluro, en los que se observa un potencial de oxidación menor que en el ligando libre. Este hecho apoya de nuevo el enlace de tipo π del ligando alquino, que retira densidad electrónica del triple enlace haciendo más difícil la oxidación del grupo Fc. Esta onda es

quasi-reversible ya que la separación entre el pico del potencial anódico y catódico depende de la velocidad del barrido. Además, la intensidad de los picos es igual solamente si el barrido se realiza a 50 mV/s con una ventana hasta 1.10 V (Figura III-11.a) o con la ventana completa del CH₂Cl₂ si la medida se realiza a una velocidad superior a 200 mV/s. Por el contrario, si la medida se realiza a una velocidad inferior a 200 mV/s utilizando la ventana completa del disolvente, se observa la aparición de picos adicionales (Figura III-11.b) y los picos dejan de ser de la misma intensidad, sugiriendo que el producto obtenido tras la oxidación del grupo ferrocenilo no es estable durante periodos largos de tiempo. Este hecho es comprensible, pues la oxidación del Fc tiene como consecuencia que disminuya la densidad electrónica en el enlace alquínico y por tanto el enlace al centro de Pt^{II} sea más débil.

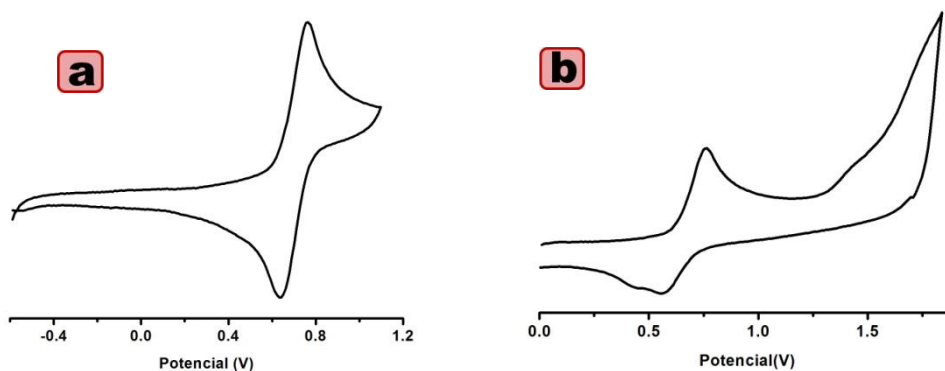


Figura III-11. Voltametría cíclica de [Pt(bzq)(C₆F₅)(η²-HC≡CFc)] **16** en CH₂Cl₂ con una velocidad de barrido de 50 mv/s hasta 1.10 V (a) y con la ventana completa (región anódica) del disolvente (b).

Las voltametrías cíclicas de los complejos [Pt(bzq)(C₆F₅)(η²-RC≡C-C≡CR)] (R = Fc **18**, Ph **19**) muestran un comportamiento similar al observado en los complejos con alquinos terminales **14** – **17**, ya que en el caso del complejo [Pt(bzq)(C₆F₅)(η²-PhC≡C-C≡CPh)] **19** no se observa ninguna onda en el barrido hacia el potencial anódico en la ventana del CH₂Cl₂ y sin embargo se observan dos ondas de oxidación en el complejo con grupos ferrocenilo [Pt(bzq)(C₆F₅)(η²-FcC≡C-C≡CFc)] **18** a 0.66 V y 0.74 V, que se asignan de nuevo a las oxidaciones de los grupos Fc (Figura III-12). Los mayores valores de potenciales de oxidación encontrados en el complejo **18** (0.66, 0.74 V) en relación a los del ligando 1,4-diferrocenilbutadiino libre (0.49, 0.59 V) son coherentes con la

disminución de la densidad electrónica en el fragmento $-C\equiv C-C\equiv C-$ debido a la coordinación η^2 de uno de los triples enlaces al centro de Pt^{II}.

Curiosamente, a pesar de que los grupos Fc dejan de ser equivalentes tras la coordinación η^2 en el diino y que cabría esperar un potencial de oxidación diferente entre ambos grupos Fc, sin embargo, la separación encontrada entre estas ondas ($\Delta E_{1/2} = 0.08$ V) es incluso inferior a la observada para el ligando FcC \equiv C-C \equiv CFc libre ($\Delta E_{1/2} = 0.10$ V). Esta menor comunicación se puede explicar por la distorsión provocada en el ligando diino por la donación de densidad electrónica del ligando al centro metálico y por la pérdida de la linealidad tras la coordinación del centro de Pt^{II}, lo que como se ha comentado en la Introducción, dificulta la comunicación electrónica entre los grupos ferrocenilo.

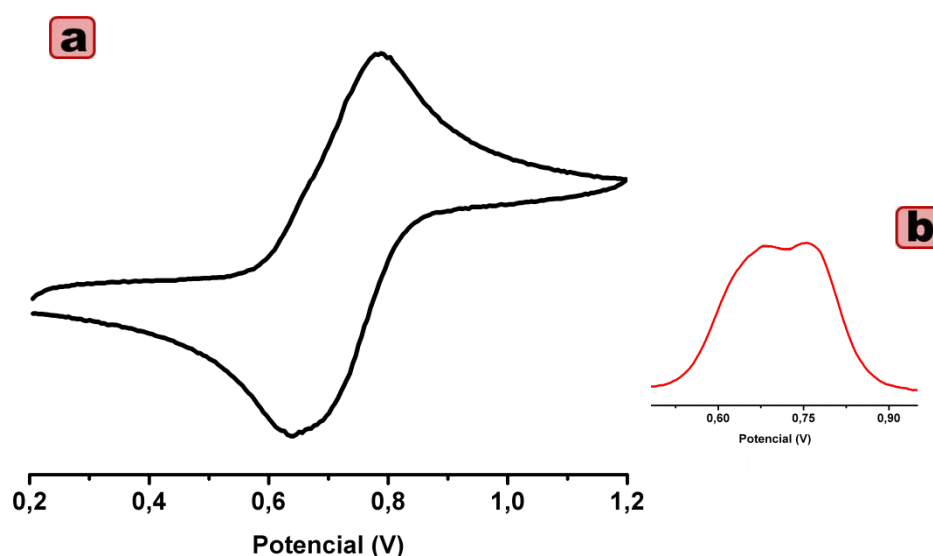


Figura III-13. Voltametría cíclica (a) y diferencial de pulso (b) de $[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-FcC\equiv C-C\equiv CFc)]$ **18** en CH_2Cl_2 con una velocidad de barrido de 50 mv/s.

III-3 Oxidación química de los derivados $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CR})]$ (R = Ph **14**, Fc **16**)

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos tras el estudio de las propiedades electroquímicas de los complejos $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CR})]$ (R = Ph **14**, Fc **16**) en el que se observa la poca estabilidad de las especies obtenidas tras oxidación de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CFc})]$ **16**, se decidió realizar la oxidación química de estos compuestos.

La oxidación química de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CFc})]$ **16** se llevó a cabo en CH_2Cl_2 utilizando como oxidante “magic blue” $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$. Curiosamente, tras la oxidación no se produjo el cambio de color esperado de naranja a verde (debido a la transformación del grupo ferroceno en ferricinio), sino la formación de una disolución de color rojo que tras evaporación del disolvente se trata con *n*-hexano, obteniéndose un sólido rojo intenso. Mediante lenta difusión de *n*-hexano en una disolución de este sólido rojo en diclorometano a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvieron unos pocos cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. En la Figura III-13 se muestra la estructura molecular obtenida y las distancias y ángulos de enlace más relevantes se recogen en la Tabla III-4.

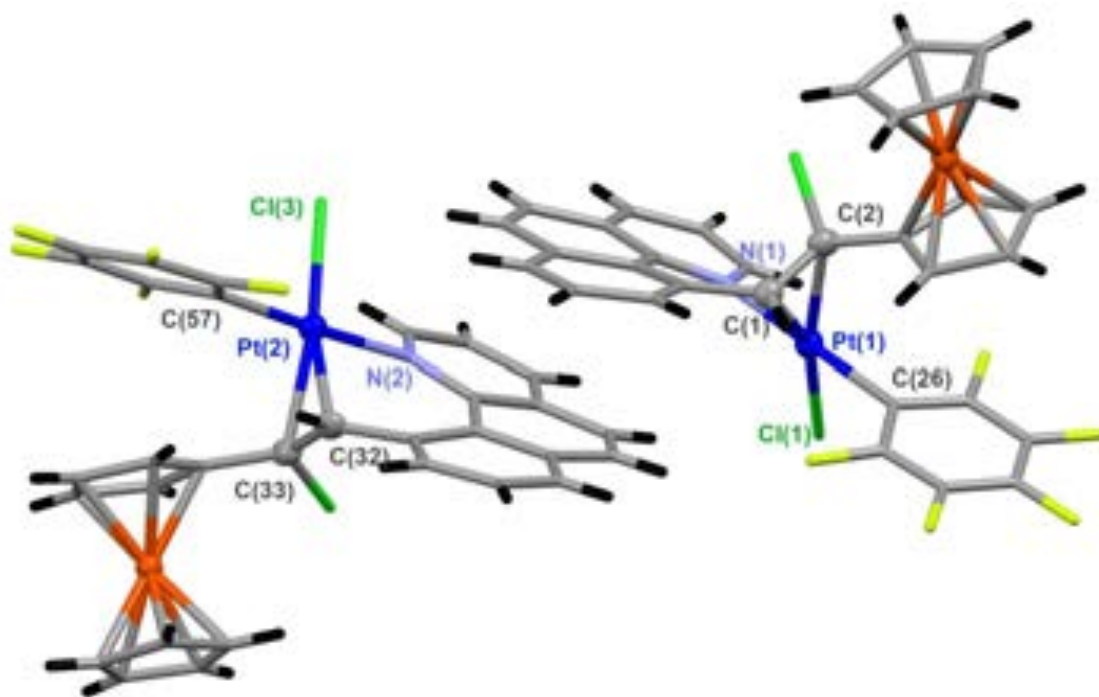


Figura III-13. Estructura cristalina del derivado $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-CH}=\text{CFcCl})]$ **21**.

Tabla III-4: Distancias (Å) y Ángulos (°) seleccionados para el compuesto [Pt(C₆F₅)Cl(κN : η^2 -bzq-CH=CFcCl)] **21**

Pt(1)-C(1)	2.099(5)	Pt(1)-C(2)	2.185(5)
Pt(1)-C(26)	2.024(6)	Pt(1)-Cl(1)	2.305(1)
Pt(1)-N(1)	2.095(4)	C(1)-C(2)	1.398(8)
C(2)-Cl(2)	1.770(5)		
Pt(2)-C(32)	2.094(5)	Pt(2)-C(33)	2.190(5)
Pt(2)-C(57)	2.017(6)	Pt(2)-Cl(3)	2.306(1)
Pt(2)-N(2)	2.108(4)	C(32)-C(33)	1.394(8)
C(33)-Cl(4)	1.761(5)		
C(26)-Pt(1)-Cl(1)	86.2(2)	Cl(1)-Pt(1)-N(1)	90.7(1)
C(57)-Pt(2)-Cl(3)	86.3(2)	Cl(3)-Pt(2)-N(2)	90.5(1)

El complejo **21** cristaliza conteniendo dos moléculas distintas en la celdilla unidad como [PtCl(κN : η^2 -bzq-CH=CFcCl)(C₆F₅)]₂·C₆H₁₁, pero ambas moléculas poseen distancias y ángulos de enlace muy similares sin diferencias significativas entre ellas. Como puede observarse en la Figura III-13, la estructura obtenida muestra la formación de [Pt(C₆F₅)Cl(κN : η^2 -bzq-CH=CFcCl)] **21**, en el que se han incorporado dos átomos de cloro que parecen proceder del contra-anión del oxidante. Su formación es inusual, ya que implica la formación de dos enlaces nuevos C-Cl y C(vinilo)-C(bzq), dando lugar al nuevo ligando (*E*)-10-(1-cloro-2-ferrocenilvinil)benzoquinoleína. Las distancias C-Cl (C(33)-Cl(4) 1.761(5), C(2)-Cl(2) 1.770(5) Å) y C-C (C(33)-C(bzq) 1.486(7), C(2)-C(bzq) 1.478(8) Å) en el ligando son típicas de enlaces sencillos.

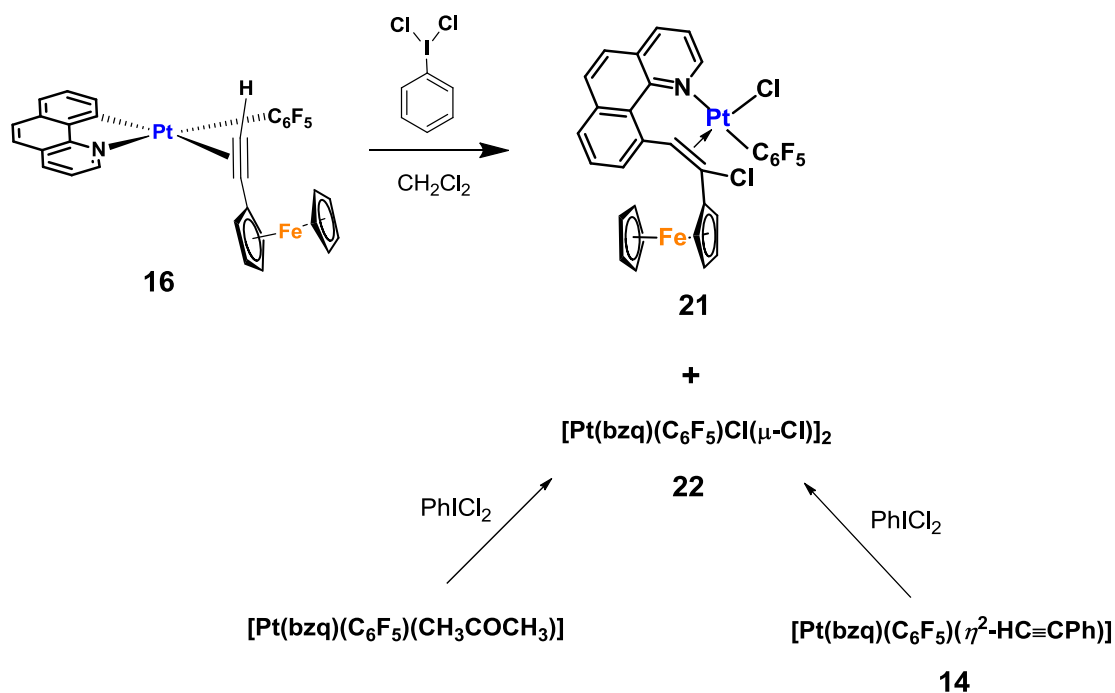
El complejo [Pt(C₆F₅)Cl(κN : η^2 -bzq-CH=CFcCl)] **21** mantiene la geometría plano cuadrada confirmando que no ha habido cambio formal en el estado de oxidación final del centro de Pt^{II}, ya que está enlazado a un átomo de cloro, un anillo C₆F₅ y al nuevo ligando formado bzq-CH=CFcCl que actúa como quelato κN : η^2 . Las distancias Pt-C(vinilo) (2.094(5) – 2.190(5) Å) y C=C (1.398(8), 1.394(8) Å) encontradas están en el rango habitual de vinilos enlazados η^2 a Pt^{II}.^{308,309} El doble enlace se encuentra coordinado de modo prácticamente perpendicular al plano de coordinación del Pt en ambas moléculas (88.69°, 87.42°). La coordinación perpendicular ha sido observada previamente en otros derivados de Pt^{II} con ligandos olefina y está de acuerdo con cálculos teóricos realizados en compuestos de Pt^{II} con ligandos olefina y acetilenos que han mostrado que la coordinación η^2 perpendicular del ligando insaturado al centro de platino está siempre más favorecida.^{272,310-313}

Con ánimo de obtener más información sobre la formación del complejo $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-CH=CFcCl})]$ **21** se llevó a cabo la reacción de oxidación de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CFc})]$ **16** utilizando como oxidante diclorurofeniliodo(III) (PhICl_2). La elección de este oxidante es debida a la posibilidad de obtener el producto deseado de forma más limpia, ya que añadiendo un equivalente del oxidante se completaría la estequiometría del producto final.

El PhICl_2 actúa como agente clorante y ha sido utilizado previamente tanto en la formación de complejos organometálicos tras oxidación del centro metálico,³¹⁴⁻³¹⁹ como en la cloración de ligandos alquino.³²⁰

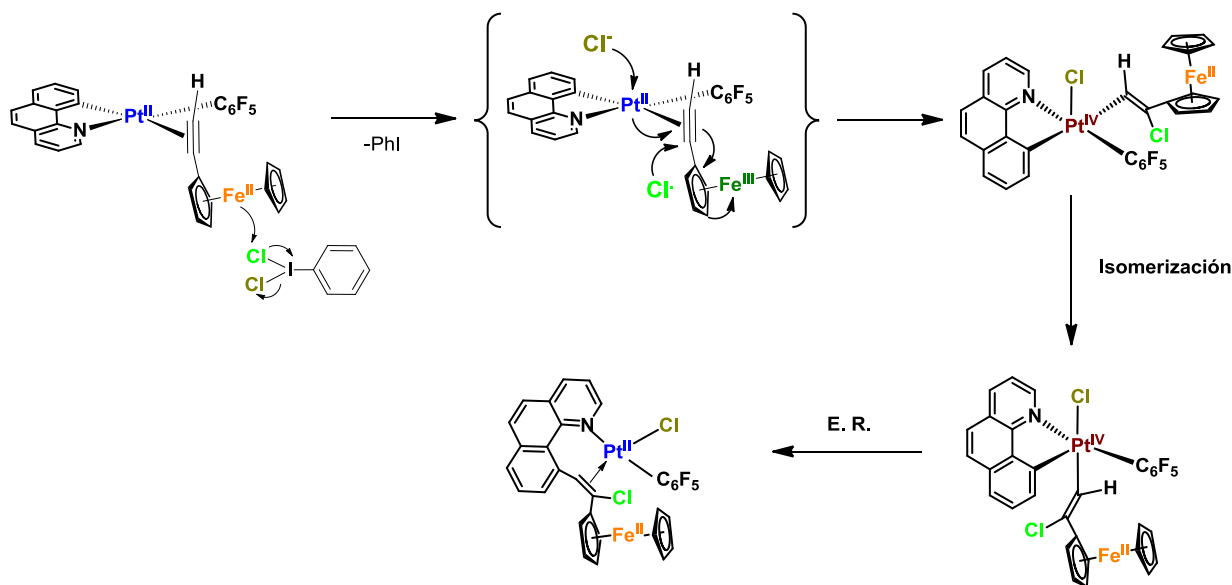
El tratamiento de una disolución naranja del complejo $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CFc})]$ **16** con un equivalente de PhICl_2 en CH_2Cl_2 , produce inmediatamente un cambio a rojo en el color de la disolución y la paulatina aparición de un precipitado de color amarillo en el medio. Tras 5 horas de agitación se filtra la suspensión amarilla y del filtrado rojo intenso se obtiene el compuesto $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-CH=CFcCl})]$ **21** como un sólido rojo microcristalino con un rendimiento moderado (48 %). Como se recoge en el Esquema III-4, el sólido amarillo que precipita en el medio de reacción se identifica como un complejo dinuclear de puentes cloro de Pt^{IV} , $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ **22** que se aísla con un rendimiento relativamente bajo (21 %). Su formación parece tener lugar por una vía competitiva y simultánea diferente a la del complejo con el ligando cloro-ferrocenilvinilbenzoquinoleína **21**, ya que el compuesto **21** una vez aislado es relativamente estable en disolución.

De hecho, el compuesto **22** se aísla como producto mayoritario en la oxidación directa del solvato $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ con PhICl_2 en un rendimiento más alto (62 %). Con el fin de examinar la influencia del alquino en el proceso y también con fines comparativos, se llevó a cabo la reacción entre el complejo $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh})]$ **14** y un equivalente de PhICl_2 en CH_2Cl_2 . Para nuestra sorpresa, esta reacción evoluciona también con formación del compuesto amarillo de Pt^{IV} $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ **22**, que va precipitando paulatinamente en el medio de reacción (26 %) probablemente por oxidación directa de Pt^{II} a Pt^{IV} con eliminación del $\text{HC}\equiv\text{CPh}$.



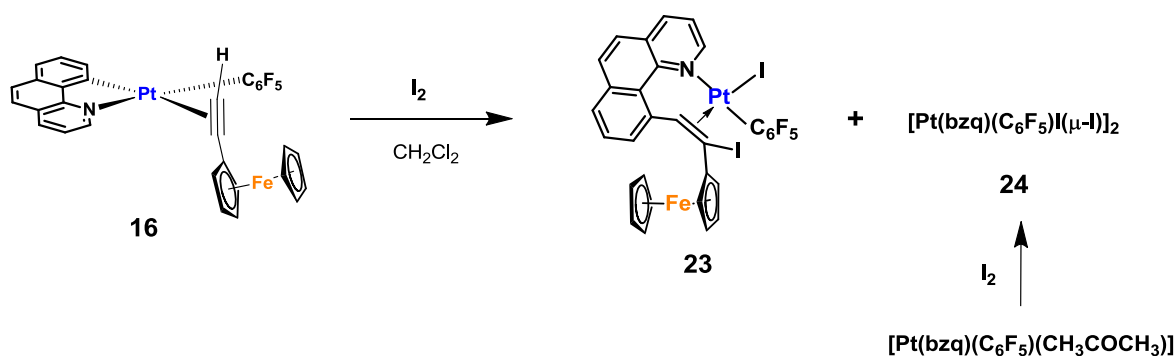
Esquema III-4

Estos resultados ponen de manifiesto que aunque el proceso neto que conduce a la formación de $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-CH=CFcCl})]$ **21** es una oxidación formal de 2 e⁻ y reducción del Cl₂, el grupo ferrocenilo parece jugar un papel importante. En el Esquema III-5 se recoge un mecanismo tentativo de formación del complejo $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-CH=CFcCl})]$ **21**. Así, el proceso podría tener lugar a través de la oxidación inicial de Fc a Fc⁺, con formación probablemente de átomos de Cl[•] e iones Cl⁻. La adición del átomo de Cl sobre el triple enlace origina la formación del fragmento cloroferrocenilvinilo a través de la reducción de Fc⁺ a Fc con oxidación simultánea del centro de Pt^{II} a Pt^{IV}. La presencia del ion cloruro estabilizaría una especie pentacoordinada de Pt^{IV} como intermedio clave donde se produce mediante acoplamiento reductivo el ligando final (*E*)-10-(1-cloro-2-ferrocenilvinil)benzoquinoleína. Las reducciones de Pt^{IV} a Pt^{II} en especies pentacoordinadas son bien conocidas.³²¹ La reacción es singular ya que el acoplamiento parece ser selectivo con el C metalado en lugar de producirse con el grupo C₆F₅. Queremos destacar que el acoplamiento del grupo vinilo con el grupo C₆F₅ en la especie pentacoordinada conllevaría previsiblemente la regeneración del dímico $[\text{Pt}(\text{bzq})(\mu\text{-Cl})_2]$ que es muy insoluble y la formación de la olefina Fc(Cl)C=C(C₆F₅)H libre.



El hecho de que el primer paso en la formación de **21** sea la oxidación del grupo ferrocenilo es coherente con el estudio de voltametría cíclica del derivado $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CFc})]$ **16**, que muestra un única onda de oxidación a 0.70 V asignada al grupo Fc. Por otra parte, hemos llevado a cabo la reacción oxidando en primer lugar en CH_2Cl_2 el ligando libre $\text{HC}\equiv\text{CFc}$ con PhICl_2 , que genera en el medio el compuesto $\text{HC}\equiv\text{CFc}^+$ de color verde. La adición del complejo solvato $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ produce un cambio de color inmediato a rojo en el color de la disolución y la aparición de una pequeña suspensión amarillo-verdosa. Una vez filtrada la suspensión, del filtrado se obtiene el derivado $[\text{PtCl}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-CH=CFcCl})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **21**.

Con fines comparativos consideramos de interés examinar la oxidación de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CFc})]$ **16** con I_2 (estequiometría 1:1). Curiosamente, la reacción evoluciona con formación de los derivados $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-CH=CFcI})]$ **23** y $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}(\mu\text{-I})_2]$ **24**, respectivamente (Esquema III-6). El complejo dinuclear de puentes iodo $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}(\mu\text{-I})_2]$ **24** es muy insoluble y precipita también en el medio de reacción. Tras su separación por filtración (23 %), del filtrado se aísla el complejo **23** como un sólido rojo oscuro en moderado rendimiento (55 %). Como era de esperar el complejo **24** se obtiene en un rendimiento más elevado mediante reacción directa del complejo solvato $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ y I_2 (72 %).



Esquema III-6

Los complejos **21** – **24** son estables al aire y fueron caracterizados mediante la técnicas analíticas (análisis elemental C, H, N y MALDI-TOF) y espectroscópicas (IR, RMN). Todos ellos exhiben, además de otros picos, el pico molecular con la distribución isotópica adecuada en los correspondientes espectros MALDI-TOF(+) (ver experimental).

Los espectros de infrarrojo de los complejos mononucleares de Pt^{II} [Pt(C₆F₅)X(κN:η²-bzq-CH=CFcX)] (X = Cl **21**, I **23**) presentan una banda fuerte localizada a 1373 cm⁻¹ **21** y 1376 cm⁻¹ **23**, que se asigna tentativamente a la vibración de tensión ν(C=C) del fragmento olefinico del ligando κN:η²-bzq-CH=CFcX y la banda correspondiente a la vibración X-sensible del grupo C₆F₅ (786 cm⁻¹ **21**, 805 cm⁻¹ **23**), que aparece en la región típica de compuestos de Pt^{II}. Más significativos son los espectros de RMN de ambos compuestos (**21**, **23**). Así, los espectros de ¹H muestran las señales correspondientes a la ferrocenilvinilbenzoquinoleína, siendo lo más destacable, la señal correspondiente al protón olefinico que aparece en la región esperada como un singlete (δ 6.44 **21**, 6.46 **23**) con un acoplamiento a platino de 75 Hz en ambos derivados (Figura III-14 para el complejo **23**).

Los restantes protones del ligando bzq-CH=C(X)Fc aparecen en la región esperada, siendo la señal más desapantallada la del protón H² en *orto* al nitrógeno coordinado (δ 9.79 **21**, 10.10 **23**). En ambos derivados los cuatro protones del

fragmento C₅H₄ del grupo ferrocenilo aparecen como señales bien separadas de acuerdo con la asimetría del complejo (Figura III-14).

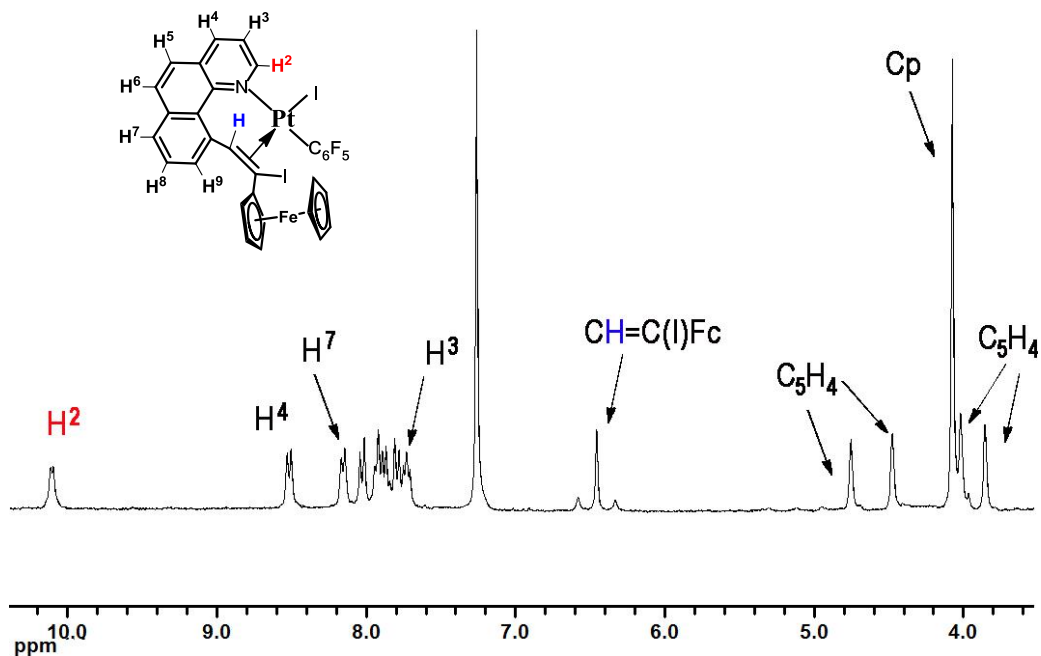


Figura III-14. Espectro de RMN de ¹H del compuesto [Pt(C₆F₅)I(κN:η²-bzq-CH=CFcI)] **23** en CDCl₃ (400.1 MHz).

Como se muestra en la Figura III-15 para el complejo **23**, los espectros de ¹⁹F de ambos derivados [PtX(κN:η²-bzq-CH=CFcX)(C₆F₅)] (X = Cl **21**, I **23**) exhiben el patrón esperado de cinco señales en el que se observan dos señales distintas para los átomos de flúor *orto* (δ -119.7, -126.5 **21**; -115.9, -125.5 **23**) y para los flúor *meta* (δ -163.2, -164.2 **21**; -163.7, -164.7 **23**) confirmado su inequivalencia y la rigidez del anillo pentafluorofenilo durante el tiempo de respuesta de la técnica.

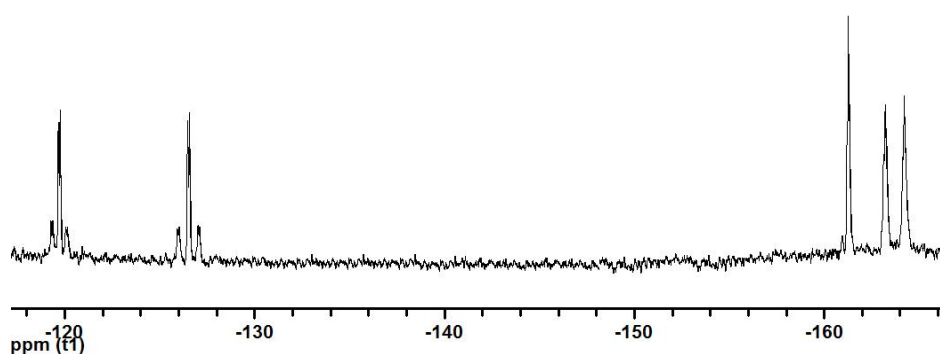


Figura III-15. Espectro de RMN de ¹⁹F del compuesto [Pt(C₆F₅)I(κN:η²-bzq-CH=CFcI)] **23** en CDCl₃ (282 MHz).

Los complejos de Pt^{IV} [Pt(bzq)(C₆F₅)X(μ-X)]₂ (X = Cl **22**, I **24**) muestran en su MALDI-TOF(+) el pico molecular menos un átomo halogenado ([M-X]⁺) en ambos derivados y el pico molecular en el caso del derivado con átomos de cloro [Pt(bzq)(C₆F₅)Cl(μ-Cl)]₂ **22**.

El análisis de sus espectros de IR confirma que se trata de compuestos de Pt^{IV}, ya que como se muestra en la Tabla III-5, tanto las bandas ν(C-C) como ν(C-F) se encuentran desplazadas a mayores frecuencias que en los complejos de Pt^{II}. Las vibraciones ν(C-C) y ν(C-F) se encuentran en el rango habitual de compuestos de Pt^{IV} con el ligando pentafluorofenilo.³²²⁻³²⁶ Además se observan en ambos casos dos vibraciones correspondientes a las vibraciones de los Pt-X terminales (237 cm⁻¹ **22**, 235 cm⁻¹ **24**) y puente (227 cm⁻¹ **22**, 202 cm⁻¹ **24**).

Tabla III-5. Datos de las frecuencias de absorción ν(C-C), ν(C-F) en cm⁻¹

	ν(C-C)	ν(C-F)	
[Pt(bzq)(C ₆ F ₅)(η ² -HC≡CFc)] 16	1498	1060	956
[Pt(C ₆ F ₅)Cl(κN:η ² -bzq-CH=CFcI)] 21	1502	1063	960
[Pt(bzq)(C ₆ F ₅)Cl(μ-Cl)] ₂ 22	1510	1075	968
[Pt(C ₆ F ₅)I(κN:η ² -bzq-CH=CFcI)] 23	1502	1066	957
[Pt(bzq)(C ₆ F ₅)I(μ-I)] ₂ 24	1507	1071	967

En la Figura III-17 se muestran algunas de las geometrías posibles de los complejos **22** y **24** en las que el grupo C_6F_5 se encuentra situado en disposición *trans* al átomo de nitrógeno del ligando bzq. Estas son las más favorables teniendo en cuenta el denominado efecto transobia y en las que además se mantendría la geometría *mer*-CCN del fragmento precursor “Pt(bzq)(C_6F_5)”.

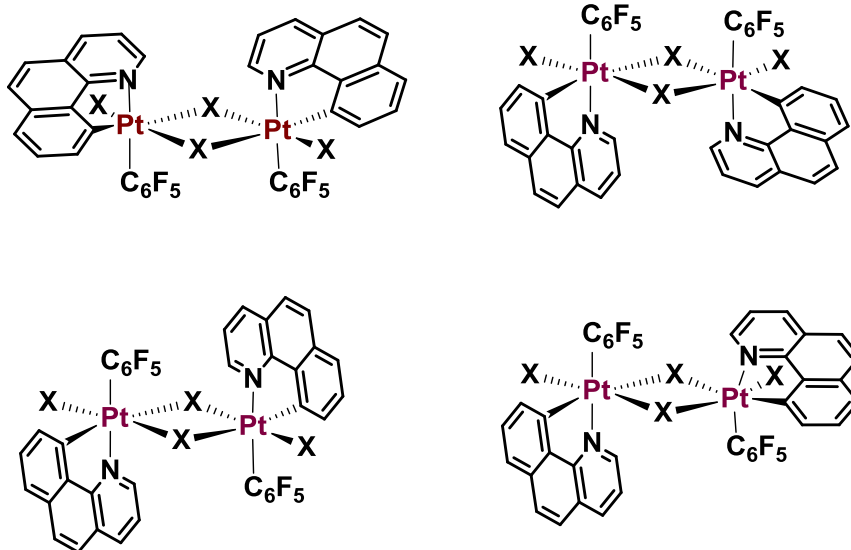
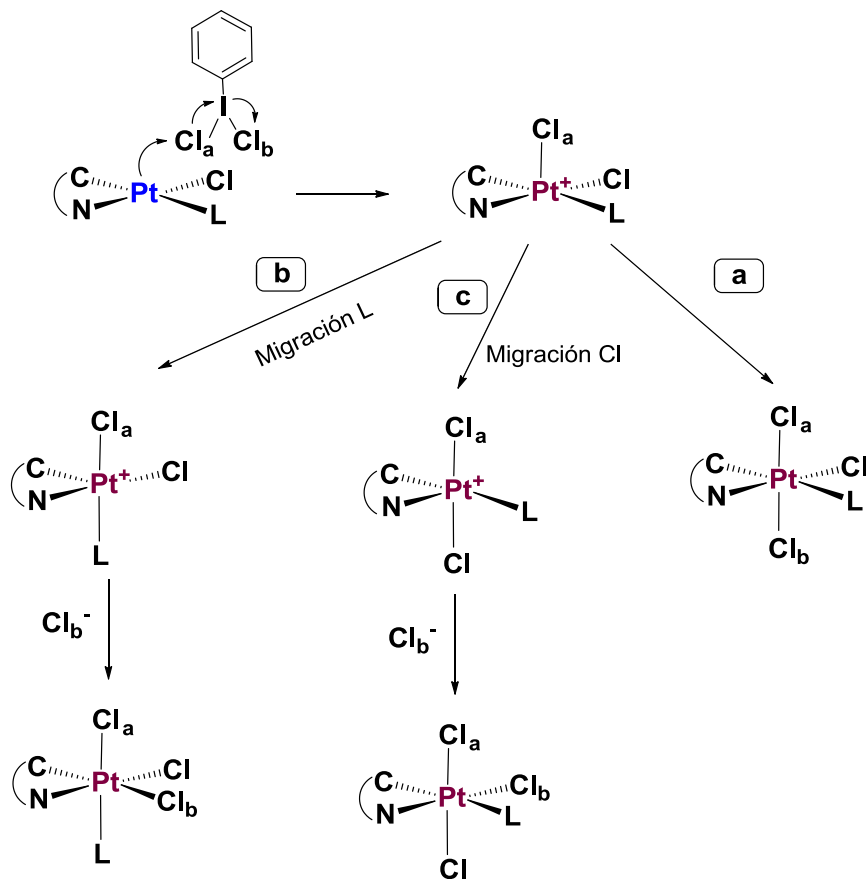


Figura III-17

Teniendo en cuenta los mecanismos propuestos en oxidaciones similares con $PhICl_2$, como la mostrada en el Esquema III-6,³¹⁹ el primer paso tras la oxidación de $Pt^{II} \rightarrow Pt^{IV}$ es la formación de un compuesto pentacoordinado con un átomo de cloro coordinado perpendicularmente al plano de coordinación del platino con la generación simultánea de un ión Cl^- y la eliminación de iodobenceno. La siguiente etapa implica la interacción del Cl^- con el fragmento de Pt^{IV} ocupando la posición vacante (camino a) o isomerización del intermedio como las dos rutas más probables (b, migración de L y c migración de cloro). El resultado final es una adición formal *cis* (ruta b) o *trans* (rutas a y c) de los átomos de cloro.

En el caso de la oxidación del solvato $[Pt(bzq)(C_6F_5)(CH_3COCH_3)]$ con $PhICl_2$ debido a la labilidad de la molécula de acetona una propuesta razonable sería su fácil sustitución con adición formal *cis* que asimilaría formalmente a la ruta b. Queremos

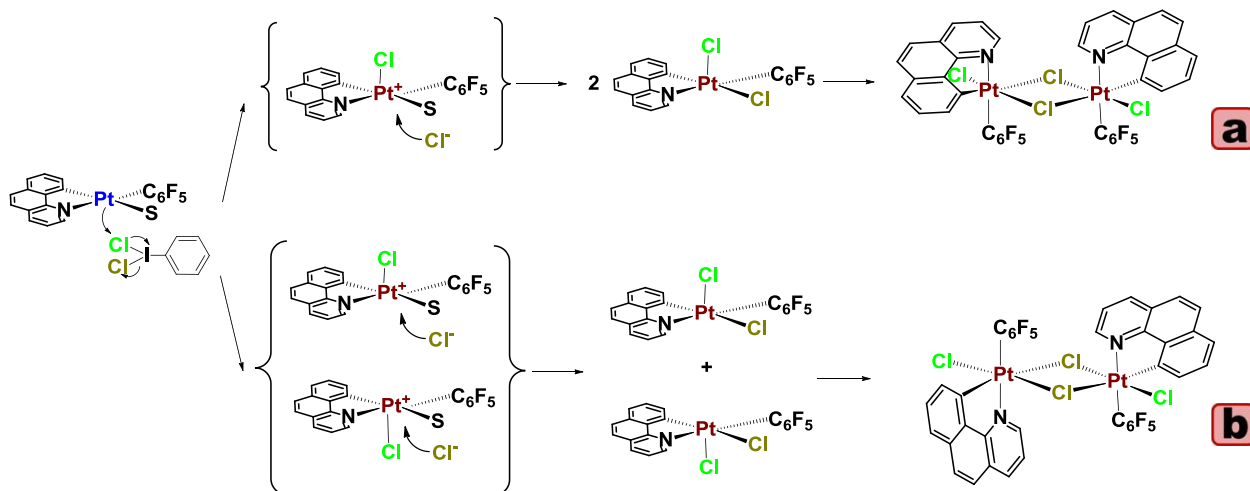
señalar que las adiciones formales cis, no sólo con PhICl₂ sino también con Cl₂ como oxidante son relativamente frecuentes.^{318,319,323,324}



Esquema III-6

Así, en el Esquema III-7 se postula un posible mecanismo de formación del compuesto [Pt(bzq)(C₆F₅)Cl(μ-Cl)]₂ **22** tras la reacción del complejo solvato [Pt(bzq)(C₆F₅)(CH₃COCH₃)] con PhICl₂. En primer lugar proponemos la formación de un intermedio pentanuclear catiónico con un átomo de cloro tras la oxidación del centro de platino a Pt^{IV}. Dependiendo de si el átomo de cloro se sitúa arriba o abajo del plano de coordinación formado por los ligandos bzq y C₆F₅ se pueden formar dos enantiómeros distintos de este intermedio. Como hemos comentado anteriormente, consideramos que el paso más probable es la sustitución de la molécula de acetona por el ión cloruro, formándose un intermedio en el que los dos átomos de cloro se encuentran en una disposición mutuamente *cis*. Asumiendo que no se produce la

isomerización de los intermedios pentacoordinados, la dimerización del fragmento $[\text{cis-Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2]$ genera el complejo $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ **22** con las dos posibles geometrías (a y b) representadas en el Esquema III-7.



Esquema III-7

Debemos destacar que aunque se generara un intermedio con los dos átomos de cloro situados mutuamente *trans*, bien por adición *trans* o isomerización del *cis*, la dimerización de los fragmentos $[\text{trans-Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2]$ originaría los mismos isómeros (a y b) representados en el Esquema III-7.

Por lo tanto, y de forma tentativa proponemos una de estas geometrías como la más probable para los complejos $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{X}(\mu\text{-X})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **22**, **24**).

Como ya se ha comentado con anterioridad, debido a la insolubilidad de estos derivados de Pt^{IV} , $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{X}(\mu\text{-X})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **22**, **24**) en los disolventes orgánicos habituales sólo se ha podido realizar su caracterización mediante RMN en $\text{dms}\text{-d}_6$, donde previsiblemente se produce la ruptura del complejo dinuclear formándose un compuesto de Pt^{IV} mononuclear con una molécula de $\text{dms}\text{-d}_6$ como ligando. La ruptura de cualquiera de las dos geometrías a y b propuestas en el Esquema III-7, (*trans* al cloro o

trans al C-metalado) origina a su vez dos únicos posibles isómeros con el ligando dmsó *trans* al cloro (Figura III-18.a) o *trans* al C(bzq) (Figura III-18.b).

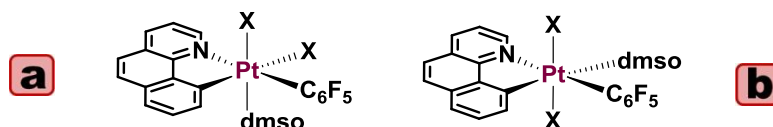


Figura III-18

Los espectros de ¹⁹F de estos derivados muestran a primera vista dos patrones distintos (Figura III-19), ya que en el caso del complejo [Pt(bzq)(C₆F₅)Cl(μ-Cl)]₂ **22** se observa un patrón dinámico de 3 señales (2 F_o, 1 F_p, 2 F_m), con las resonancias de 2 F_o y 2 F_m anchas, mientras que en el complejo [Pt(bzq)(C₆F₅)I(μ-I)]₂ **24** exhibe un patrón más rígido con señales distintas para los dos átomos de flúor *orto* y los dos flúor *meta*. En este compuesto las señales de F_o también aparecen ensanchadas y no se resuelven con claridad los acoplamientos a platino, lo que sugiere un comportamiento dinámico y probablemente la ausencia de un plano de coordinación en la molécula para el grupo C₆F₅. Estos patrones estarían en coherencia con una posible formulación *cis* (Figura 18.a) para la especie resultante en disolución y una mayor barrera energética a la rotación del grupo C₆F₅ en el diyodo derivado **24** debido al mayor requerimiento estérico de los átomos de yodo en relación a los de cloro.

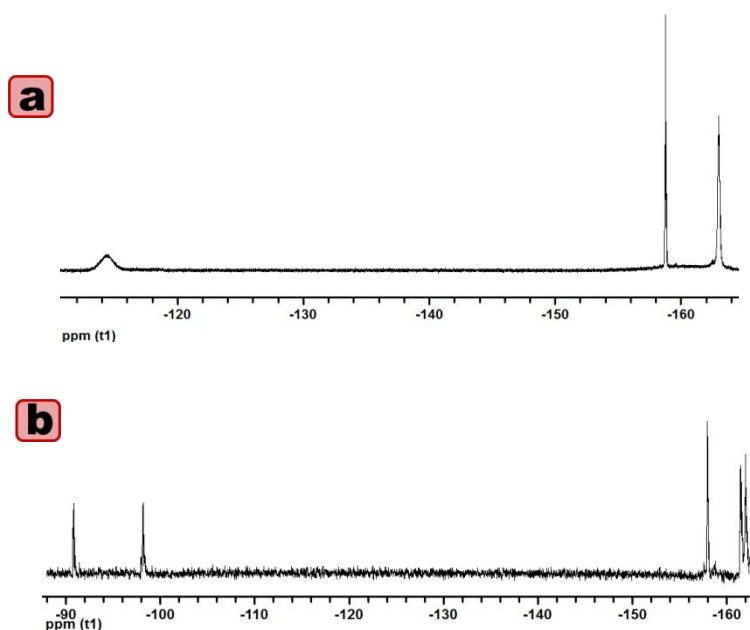


Figura III-19. Espectros de RMN de ^{19}F de los complejos $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ **22** (a) y $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}(\mu\text{-I})]_2$ **24**.

Los espectros de protón en ambos derivados son similares exhibiendo las señales esperadas para un grupo benzoquinolato. De acuerdo con la formulación propuesta para los derivados dinucleares (a y b en Esquema III-7) o los mononucleares con dimetilsulfóxido coordinado, la señal correspondiente a H^9 aparece en ambos compuestos notablemente apantallada (δ 7.13 **22**, 7.08 **24**) en coherencia con una disposición cis del anillo C_6F_5 y el C-metalado del grupo bzq. Las constantes de acoplamiento a Pt tanto del protón H^9 ($^3J_{\text{Pt-H}} = 35$ Hz **22**, 36 **24**) como del H^2 ($J_{\text{Pt-H}} = 19$ Hz **22**, 20 Hz **24**) son más pequeñas que las observadas en los derivados de Pt^{II} **14** – **19** de acuerdo con el aumento en el estado de oxidación del platino a Pt^{IV} . En ambos casos la señal del disolvente (dmsó) enmascara la del dmsó coordinado por lo que no es posible asignarla ni asegurar si se produce la coordinación por el átomo de azufre o el oxígeno, aunque esta última será previsiblemente termodinámicamente más estable.³²⁷

CAPÍTULO IV

Preparación y estudio de la reactividad y propiedades de compuestos de Pt^{II} con ligandos PPh₂C≡CFc y/o C≡CFc

Preparación y estudio de la reactividad y propiedades de compuestos de Pt^{II} con ligandos PPh₂C≡CFc y/o C≡CFc.

Los ligandos alquínifosfina PR_{3-n}(C≡CR')_n se han utilizado durante décadas debido a su amplia versatilidad y flexibilidad como ligandos polifuncionales^{88,89,92-95,98,139-141,147,160,328-332} y a la interesante reactividad química que éstos muestran cuando se encuentran coordinados a centros metálicos.^{91,95,97,139-156,328,333-344}

Como ligandos polifuncionales muestran una amplia variedad en sus modos de coordinación. En general se coordinan a través del átomo de fósforo (κ -P) como simples fosfinas, sobre todo cuando se coordinan a centros metálicos en su estado de oxidación habitual (Figura IV-1.a),^{88,89,92,94,95,98,151,162,329,345} aunque también se conocen algunos ejemplos con metales en bajos estados de oxidación en los que la coordinación se produce a través de la función alquino η^2 (Figura IV-1.b).^{152,159,161,346,347} Además, pueden actuar como ligandos puente de cuatro electrones, de tipo μ - κ P: η^2 , utilizando el par de electrones del fósforo y la densidad electrónica del enlace π (Figura IV-1.c).^{88,92,94,95,98,147,155,329,348}

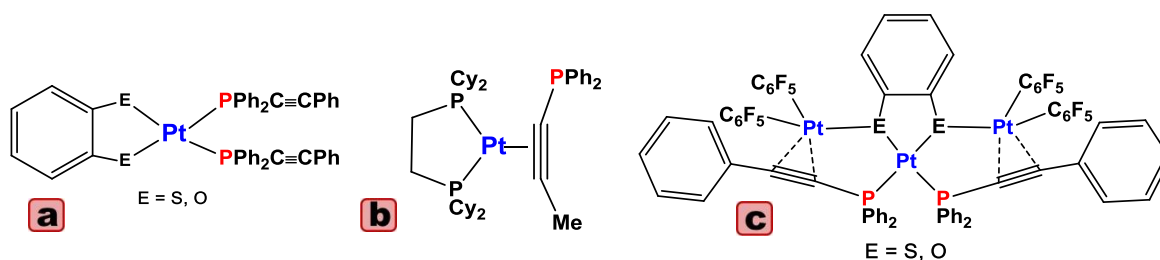
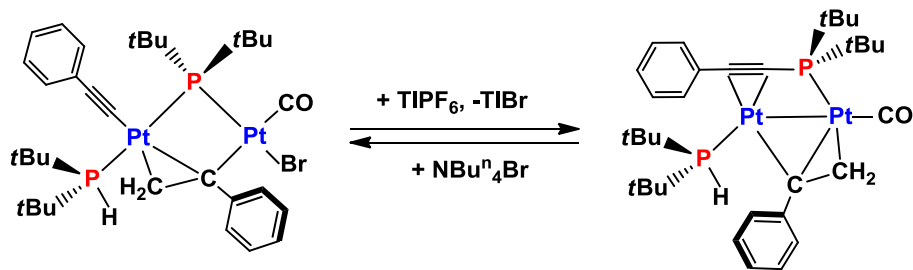


Figura IV-1

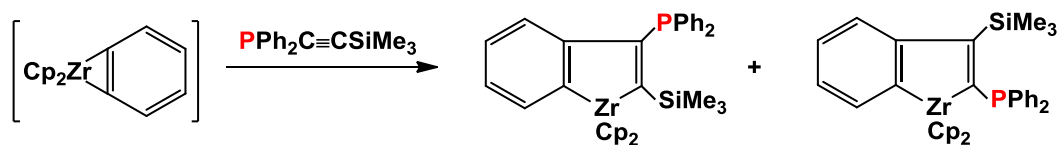
Por otra parte, la reactividad asociada a este tipo de ligandos resulta también muy rica e interesante. En este sentido, se han descrito procesos de ruptura fósforo-carbono que dan lugar a fragmentos fosfuro (PPh₂) y acetiluro (C≡CR),¹⁴¹⁻¹⁴⁸ que a menudo, se ven involucrados en reacciones posteriores de inserción y acoplamiento.³⁴⁹⁻

³⁵² Recientemente se ha publicado un ejemplo en el que la ruptura es reversible (Esquema IV-1).¹⁴⁸



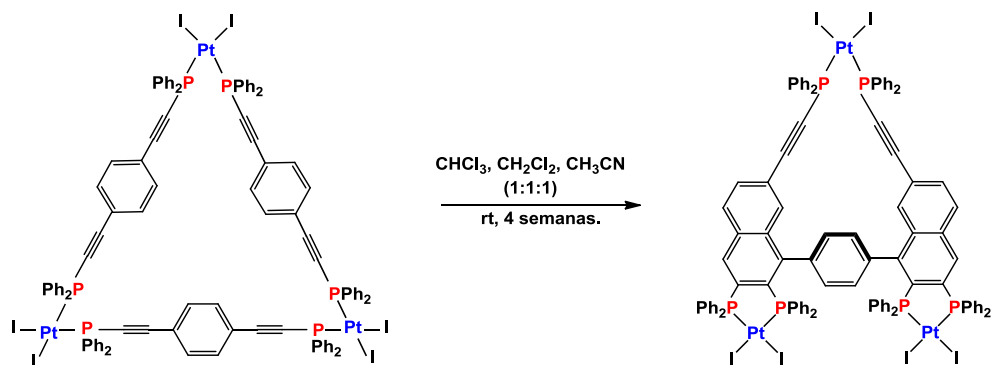
Esquema IV-1

Además, se han descrito ejemplos de procesos de inserción de alquínifosfinas en enlaces metal-hidruro o metal-carbono, especialmente reactivos^{91,95,149-152,338-343} (Esquema IV-2).³⁴³



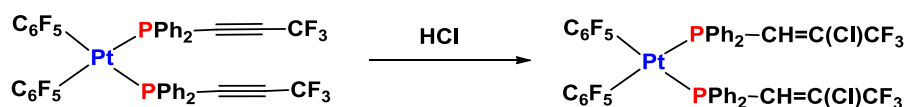
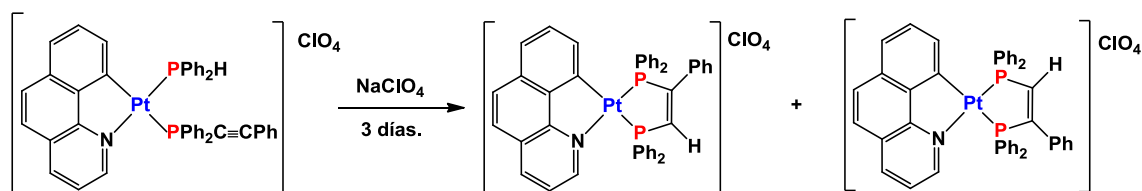
Esquema IV-2

Se han descrito también procesos en los que los fragmentos acetilénicos se ven implicados en reacciones de acoplamiento intramolecular^{91,95,97,151,153-157,337} favorecidos térmica, fotoquímicamente o bien mediante interacción con otro fragmento metálico, que al coordinarse a las unidades alquínicas, las aproxima, facilitando su acoplamiento (Esquema IV-3).¹⁵⁵



Esquema IV-3

Finalmente, la coordinación de estos ligandos induce una cierta polarización de la densidad electrónica del triple enlace, favoreciendo los procesos de ataque nucleófilo sobre el C_β y de ataque electrófilo sobre el C_α^{158-162,353-356} (Esquema IV-4).^{162,356}



Esquema IV-4

Una de las líneas de investigación de nuestro grupo de trabajo se centra en el estudio de la reactividad de ligandos PPh₂C≡CR en sustratos de Pt^{II} y Pt⁰ con resultados interesantes. En particular, se han descrito reacciones de acoplamiento intramolecular,^{91,95,97,151} demostrando que la proximidad entre dos grupos acetilénicos de dos ligandos alquínifosfina coordinados al centro metálico provoca reacciones de acoplamiento.

Por ejemplo, el tratamiento térmico o fotólisis de los complejos [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CR)₂] produce la formación de complejos como los mostrados en la Figura IV-2, del tipo bis(fosfino)naftaleno y/o complejos 1,2-difosfinoalqu-1-eno formados a través de una cicloadición [2+2+2] o activación de un enlace P-C(Ph), respectivamente.⁹⁷

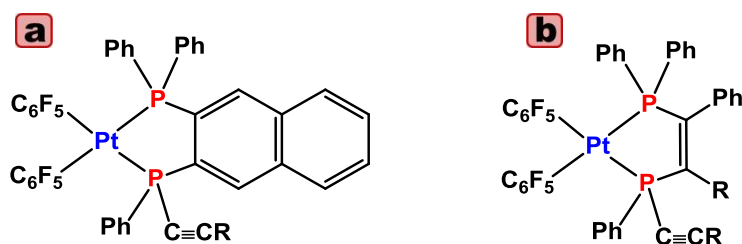
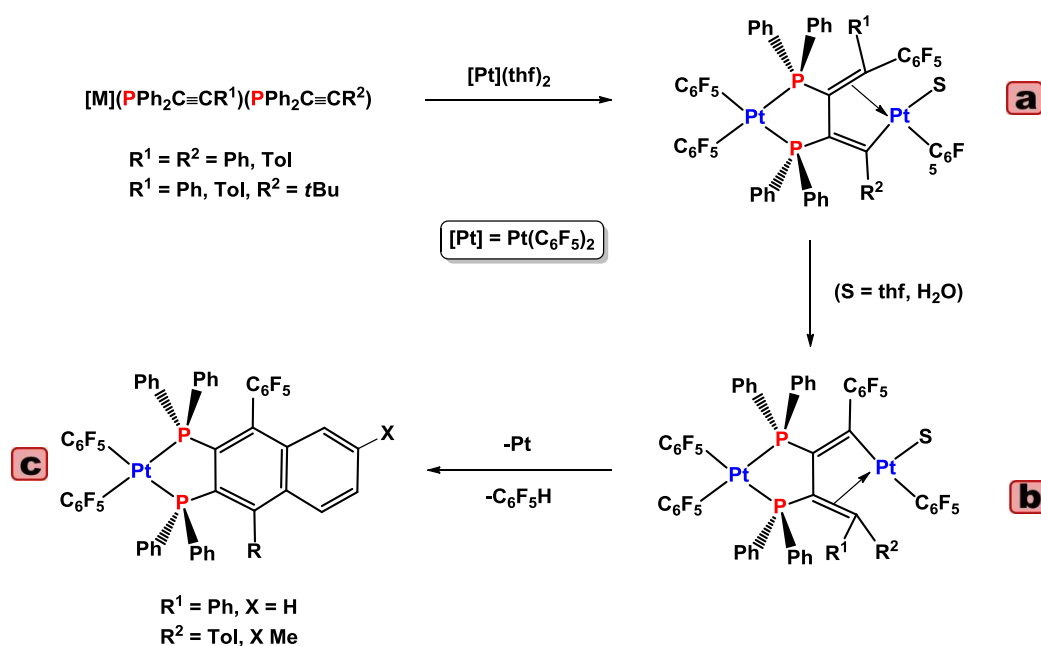


Figura IV-2

Así mismo, las reacciones de los sustratos [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CR)₂] (R = Ph, Tol) con el complejo solvato [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(thf)₂] evolucionan a través de aductos iniciales 1:1 del tipo bis(η^2 -alquino), que se detectan como intermedios a baja temperatura, hacia la formación de complejos bimetálicos, que contienen el ligando puente bis(difenilfosfina)butadienilo con una coordinación tipo μ -1 κ : η^2 CC':2 κ PP' (Esquema IV-5.a), formados mediante la inserción formal sucesiva de dos ligandos PPh₂C≡CR en un enlace Pt-C₆F₅, hecho sin precedente en la química del platino.^{91,95,151}

Estas especies neutras no son estables en disolución y evolucionan a través de una migración formal 4,1(R) en el fragmento dienilo a derivados isómeros intermedios, también con un ligando difosfinobutadienilo (Esquema IV-5.b), que finalmente evolucionan por eliminación de Pt y C₆F₅H hacia especies mononucleares del tipo bis(difenilfosfina)naftaleno, por anulación de un grupo R (Esquema IV-5.c).



Esquema IV-5

Por otro lado, a pesar del interés suscitado por sistemas basados en compuestos orgánicos con átomos de fósforo con conjugación π , debido a su posible utilización en dispositivos electrónicos moleculares,³⁵⁷⁻³⁶² los estudios descritos de comunicación electrónica a través de alquiniolfosfinas son muy reducidos. Hasta donde nosotros sabemos, sólo se ha publicado un escaso número de artículos en los que se describe la comunicación electrónica en complejos de rutenio con ligandos difosfina del tipo PPh₂C≡CPPh₂^{363,364} y PPh₂C≡C-C≡C-PPh₂.³⁶⁵

Recientemente se han publicado interesantes contribuciones empleando ferroceniletinilfosfinas. Por ejemplo se ha descrito la formación del ligando 1,2-diferrocenil-3,4-difosfinidenciclobuteno, a partir del ligando Mes*HP(C≡CFc) (Mes* = 2,4,6-*ter*-Bu₃C₆H₂), que a continuación se puede coordinar a fragmentos metálicos, como se muestra en la Figura IV-3.³⁶⁶

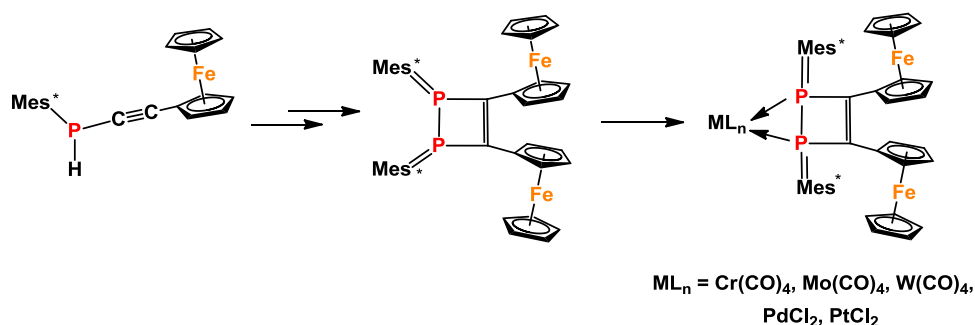


Figura IV-3

La publicación en 2006 de la síntesis de poliferroceniletinilfosfinas PPh_{3-n}(C≡CFc)_n (n = 1-3), llevada a cabo por Baumgartner y col.³⁶⁷ ha dado lugar a la publicación de nuevas e interesantes contribuciones en este campo. Hasta la fecha se ha descrito la síntesis de complejos heteropolimetálicos con centros de Pd^{II}, Pt^{II} y Au^I.^{61,367,368} En estos sistemas, que poseen varios ligandos PPh_{3-n}(C≡CFc)_n como grupos redox activos (Figura IV-4 para el complejo [PdCl₂(PPh(C≡CFc)₂)₂]), los estudios electroquímicos muestran una única onda para la oxidación de los grupos ferrocenilo, lo que fue explicado por los autores como ausencia de comunicación electrónica entre los grupos ferrocenilo de las alquinilfosfinas.

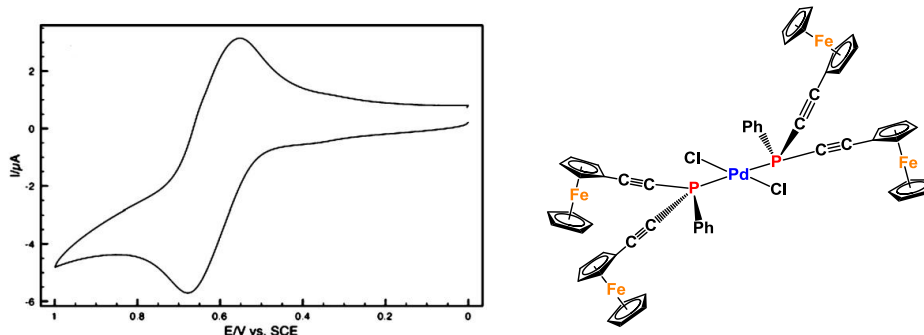


Figura IV-4. Voltamograma de [PdCl₂(PPh(C≡CFc)₂)₂] en CH₂Cl₂.

La síntesis de nuevos compuestos de Pt^{II}, tanto mono- como di-nucleares, utilizando el ligando ferroceniletinildifenilfosfina, posibilita el estudio de propiedades ópticas y electroquímicas, en las que se analiza en detalle la deslocalización electrónica dentro de la propia molécula.

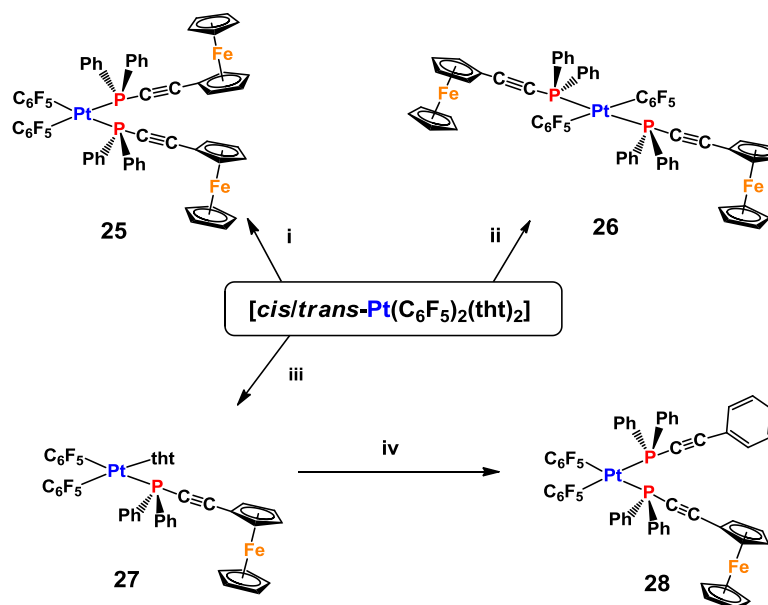
Como parte de nuestro interés en la química de los ligandos alquiniilfosfina y teniendo en cuenta el objetivo de este trabajo centrado en el estudio de la comunicación electrónica de sistemas con grupos ferroceniletinilo, nos propusimos investigar

- La preparación y caracterización de compuestos mononucleares de platino con ligandos PPh₂C≡CFc y/o grupos C≡CFc.
- Examinar la reactividad de algunas especies hacia el solvato [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(thf)₂] y analizar su comportamiento térmico y fotoquímico.
- Analizar las propiedades electrónicas y electroquímicas y estudiar la comunicación electrónica en estas especies.

Así, en este capítulo se describe la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de Pt^{II} de distintas geometrías *cis/trans* que contienen ferroceniletinildifenilfosfina (PPh₂C≡CFc) y grupos pentafluorofenilo (C₆F₅) o alquiniilo (C≡CR) (R = Fc, Ph *t*Bu) como coligandos. Por otra parte, el estudio de la reactividad de [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] y [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CR)₂] (R = Fc, Ph, Tol) frente a [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(thf)₂] nos ha permitido sintetizar los derivados dinucleares [$\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P}:2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] y [$\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] (R = Fc, Ph, Tol) y estudiar la evolución del primero de ellos. Así mismo, hemos analizado también el comportamiento térmico y fotoquímico de los derivados [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] y [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(PPh₂C≡CPh)]. Finalmente, hemos estudiado las propiedades ópticas y electroquímicas de estos derivados que contienen múltiples centros redox.

IV-1 Preparación de derivados de Pt^{II} con ligandos PPh₂C≡CFc y/o C≡CFc.

Este trabajo se inicia con la preparación del ligando ferroceniletinildifenilfosfina (PPh₂C≡CFc), que se realizó según la metodología descrita en la bibliografía.³⁶⁷ La síntesis de los complejos **25** – **28** se ha llevado a cabo siguiendo rutas bien establecidas y se resume en el Esquema IV-6.



i) ii) 2 equiv PPh₂C≡CFc, CH₂Cl₂; iii) 1 equiv PPh₂C≡CFc, CH₂Cl₂; iv) 1 equiv PPh₂C≡CPh, CH₂Cl₂

Esquema IV-6

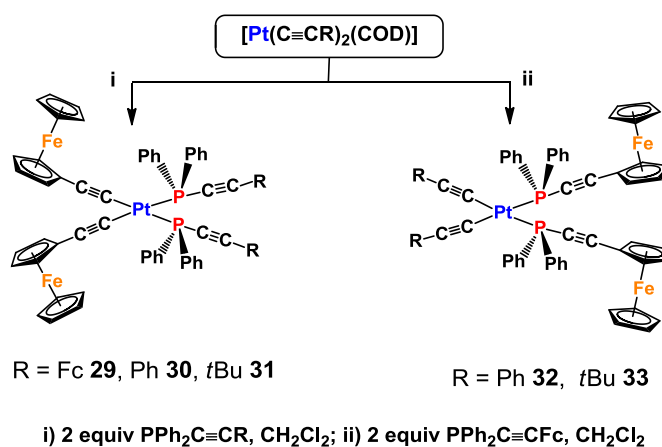
Así, el compuesto [cis-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **25** se sintetiza con buen rendimiento (72 %), como un sólido de color naranja, por tratamiento del derivado [cis-Pt(C₆F₅)₂(tht)₂] con 2 equivalentes del ligando PPh₂C≡CFc en CH₂Cl₂ (Esquema IV-6.i). De forma similar se obtiene el isómero [trans-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **26** por desplazamiento del ligando lábil tetrahidrotiofeno, utilizando en este caso como precursor el compuesto [trans-Pt(C₆F₅)₂(tht)₂] (Esquema IV-6.ii).

Como se recoge en el Esquema IV-6.iii, el tratamiento del complejo [cis-Pt(C₆F₅)₂(tht)₂], en CH₂Cl₂, con un solo equivalente del ligando PPh₂C≡CFc permite acceder al correspondiente derivado monofosfina [cis-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(tht)] **27**.

El sólido obtenido debe ser recristalizado en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$, de manera que el complejo **27** se obtiene con bajo rendimiento (13 %).

El derivado **27** puede ser precursor idóneo para la síntesis de nuevos derivados mononucleares mixtos con el ligando ferroceniletinildifenilfosfina, $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$. Así, cuando se trata el compuesto monofosfina [*cis*- $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{tht})$] **27** con 1 equivalente de $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$, se obtiene el compuesto [*cis*- $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})$] **28** como un sólido naranja (Esquema IV-6.iv), por sustitución del ligando tht en el compuesto inicial.

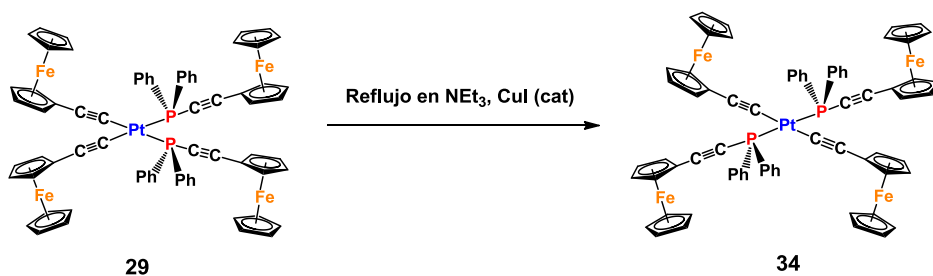
Como se resume en el Esquema IV-7.i, los complejos [$\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{COD})$] (R = Fc **1**, Ph, *t*Bu)^{369,370} que contienen el ligando ciclooctadieno son precursores idóneos para la preparación de compuestos neutros de tipo *cis*-bis(alquínilo)bis(alquínilfosfina)platino(II). Así, los derivados *cis*-bis(ferroceniletinil)bis(fosfina) [*cis*- $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2$] (R = Fc **29**, Ph **30**, *t*Bu **31**) se generan utilizando como precursor [$\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})$] 1 y 2 equiv. de las correspondientes alquínilfosfinas, mientras que para la síntesis de los complejos [*cis*- $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2$] (R = Ph **32**, *t*Bu **33**) se varía el precursor [$\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{COD})$] (R = Ph, *t*Bu) que se trata con dos equiv. de $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$ (Esquema IV-7.ii).



Esquema IV-7

El derivado con geometría *trans* que posee dos grupos ferrocenilacetiluro y dos ferrocenil(alquínil)fosfinas [*trans*- $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2$] **34** se sintetiza mediante reflujo durante 1 hora del derivado [*cis*- $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2$] **29** en trietilamina y en presencia de CuI como catalizador (Ecuación IV-1). Isomerizaciones similares de

geometría *cis* a *trans* se han observado previamente en otros derivados de Pt^{II} con ligandos alquinilo.³⁷¹ A pesar de que también se conocen isomerizaciones térmicas en este tipo de derivados,³⁷² en el caso del complejo [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **29** no se observa isomerización tras 2 horas a reflujo en disolución de tolueno, confirmado así el papel catalizador del sistema CuI/NEt₃ en la isomerización de **29** a **34**.



Ecuación IV-1

Cabe destacar que un tiempo después de la presentación de la memoria para optar al Diploma de Estudios Avanzados en el que aparecía descrito el complejo [*trans*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **34** y cuando el trabajo en el que se publicó dicho complejo ya estaba acabado,³⁷³ Lang y col. publicaron la preparación y la estructura molecular de este derivado, obtenido en su caso mediante reacción de [*cis*-PtCl₂(PPh₂C≡CFc)₂] con exceso de HC≡CFc en presencia de una base (HN^{*i*}Pr₂) y utilizando CuI como catalizador.⁶¹

IV-2 Caracterización de los compuestos 25 – 34

Los complejos **25 – 34** son estables al aire y han sido caracterizados por las técnicas analíticas y espectroscópicas (IR, masas, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) habituales. En el caso de los derivados **25 – 27**, sus estructuras han sido confirmadas mediante difracción de Rayos X de monocristal.

Caracterización espectroscópica

Los espectros de IR de estos derivados muestran bandas $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (2205 – 2156 cm^{-1}) en el rango de las encontradas en las fosfinas libres, lo que indica la presencia de triple enlace no coordinado y confirma así la coordinación de las fosfinas a través del átomo de fósforo. En todos los casos, se produce un ligero desplazamiento de la $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ hacia frecuencias más altas en relación a las fosfinas libres ($\Delta = 11 - 40 \text{ cm}^{-1}$). Este desplazamiento se puede explicar asumiendo la hipótesis de Suades y col., apoyada por cálculos teóricos,^{374,375} que sugiere que en los ligandos fosfinoalquino libres, la ocupación de los orbitales antienlazantes $\pi^* \text{C}\equiv\text{C}$ es más alta que cuando se coordinan ($\kappa\text{-P}$) a un centro metálico, como consecuencia de la deslocalización del par solitario del fósforo en dichos orbitales. Los valores de los desplazamientos observados en estos compuestos son del orden a las observadas por nuestro grupo de investigación en derivados análogos con $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ (R = Ph, Tol, *t*Bu).^{91,93} La presencia de bandas debidas a los ligandos alquinilo solamente se observa en los derivados **30** y **31** (2136, 2116 cm^{-1} **30**, 2133 cm^{-1} **31**).

Los espectros de RMN de ^1H muestran señales bien resueltas que confirman la presencia de los grupos ferrocenilo y los restantes grupos orgánicos en la relación esperada.

Los espectros de RMN multinuclear (ver parte Experimental) indican que en los compuestos **25**, **26**, **29 – 34** tanto los ligandos fosfinoalquino, como los dos grupos C_6F_5 (**25**, **26**), o alquinilos (**29 – 34**) son equivalentes de acuerdo con las formulaciones recogidas en los Esquemas IV-6,7 y Ecuación IV-1 para estos derivados. Así, los espectros de RMN de ^{19}F de [*cis*-Pt(C_6F_5)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **25** y [*trans*-

Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **26** muestran el patrón esperado para un único tipo de anillo C₆F₅ en el que el plano de coordinación es también plano de simetría, exhibiendo tres únicas señales de intensidad relativa 2:1:2 (*o*-F : *p*-F : *m*-F, sistema AA'MXX').

Sin embargo, los derivados [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(tth)] **27** y [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(PPh₂C≡CPh)] **28**, presentan el patrón correspondiente a dos tipos de anillos C₆F₅ en los espectros de RMN de ¹⁹F, mostrando dos triplete debidas a dos átomos de *p*-F diferentes, y dos señales también distintas para los átomos *o*-F y *m*-F, aunque en el derivado **27** los flúor *orto* aparecen como isocronos (Figura IV-5).

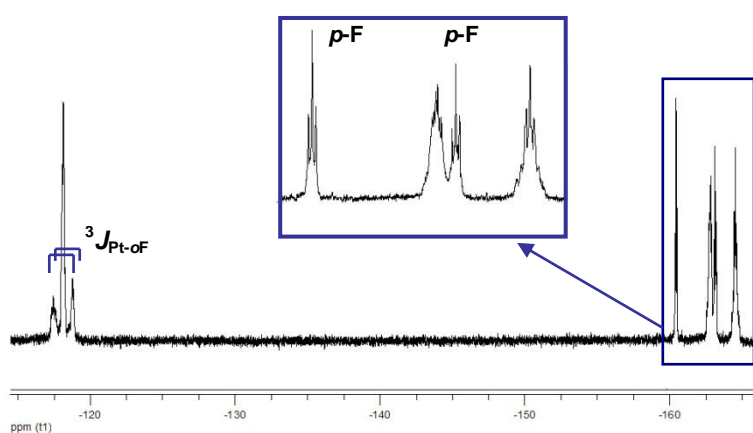


Figura IV-5. Espectro de RMN de ¹⁹F del compuesto [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(tth)] **27**.

Los espectros de RMN de ³¹P{¹H} de estos derivados (Tabla II-1) muestran un singlete en el caso de los complejos que poseen dos alquiniolfosfinas equivalentes (**25**, **26**, **29 – 34**) y dos singletes en el caso de [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(PPh₂C≡CPh)] **28** (δ -5.68, -6.59) con sus correspondientes satélites de ¹⁹⁵Pt. Como es de esperar, el valor de la constante de acoplamiento ¹J_{Pt-P} en los complejos con geometría *cis* (**25**, **28 – 33**) es menor (2322 – 2468 Hz) que en los derivados *trans* **26** y **34** (2832 y 2762 Hz, respectivamente). Este hecho está de acuerdo con la menor influencia *trans* de los ligandos fosfina en relación a los anillos C₆F₅ o a los ligandos alquiniol.^{91,93,98,151,329} El desapantallamiento experimentado por el átomo de fósforo tras la coordinación, que viene determinado por la magnitud del desplazamiento $\Delta\delta(P)$ [$\Delta\delta(P) = \delta(P)\text{complejos} - \delta(P)\text{(fosfina libre)}$] es comparable en todos los complejos (25.5 – 26.8, Tabla II-1).

Tabla II-1: Datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm y J en Hz) de los derivados **25** – **34** y de las fosfinas libres [$\Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{P})_{\text{complejo}} - \delta(\text{P})_{\text{fosfina libre}}$].

Compuesto	$\delta(\text{P})$	$^1J_{\text{P-Pt}}$	$\Delta\delta(\text{P})$
$\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$	-32.8		
$\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$	-33.5		
$\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu}$	-34.2		
[<i>cis</i> -Pt(C_6F_5) ₂ ($\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$) ₂] 25	-7.19	2409	25.6
[<i>trans</i> -Pt(C_6F_5) ₂ ($\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$) ₂] 26	-6.70	2832	26.1
[<i>cis</i> -Pt(C_6F_5) ₂ ($\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$)(<i>tht</i>)] 27	-5.97	2468	26.8
[<i>cis</i> -Pt(C_6F_5) ₂ ($\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$)($\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$)] 28	-5.68, -6.59 ^a	2466, 2415 ^a	26.2
[<i>cis</i> -Pt($\text{C}\equiv\text{CFc}$) ₂ ($\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$) ₂] 29	-7.28	2346	25.5
[<i>cis</i> -Pt($\text{C}\equiv\text{CFc}$) ₂ ($\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$) ₂] 30	-6.74	2337	26.1
[<i>cis</i> -Pt($\text{C}\equiv\text{CFc}$) ₂ ($\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu}$) ₂] 31	-8.34	2352	24.5
[<i>cis</i> -Pt($\text{C}\equiv\text{CPh}$) ₂ ($\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$) ₂] 32	-6.59	2350	26.2
[<i>cis</i> -Pt($\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu}$) ₂ ($\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$) ₂] 33	-6.39	2322	26.4
[<i>trans</i> -Pt($\text{C}\equiv\text{CFc}$) ₂ ($\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$) ₂] 34	-6.34	2762	26.5

^a $\delta(\text{P})$ y $^1J_{\text{P-Pt}}$ atribuida tentativamente a $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$

Únicamente se ha podido registrar el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del derivado **25** ya que los restantes son poco solubles. En este compuesto se resuelven bien las señales de los grupos ferrocenilo como cinco singletes en la región esperada (61.4 – 72.2 ppm). Sin embargo, de los carbonos acetilénicos sólo puede asignarse la señal correspondiente a los átomos de carbono C_β , que aparece como un sistema de segundo orden (AXX') centrado a 109.4 ppm con un parámetro $|^2J_{\text{C}_\beta\text{-P}} + ^4J_{\text{C}_\beta\text{-P}}|$ de 16 Hz, similar a los valores descritos por nuestro grupo en complejos análogos.^{89,91}

Caracterización estructural de 25, 26 y 27 mediante difracción de Rayos X en monocristal.

Los parámetros estructurales encontrados para el derivado [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **25** (Figura IV-6, Tabla IV-2) son similares a los obtenidos previamente en nuestro grupo en derivados análogos [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CR)₂] (R = Ph, Tol, *t*Bu).⁹¹

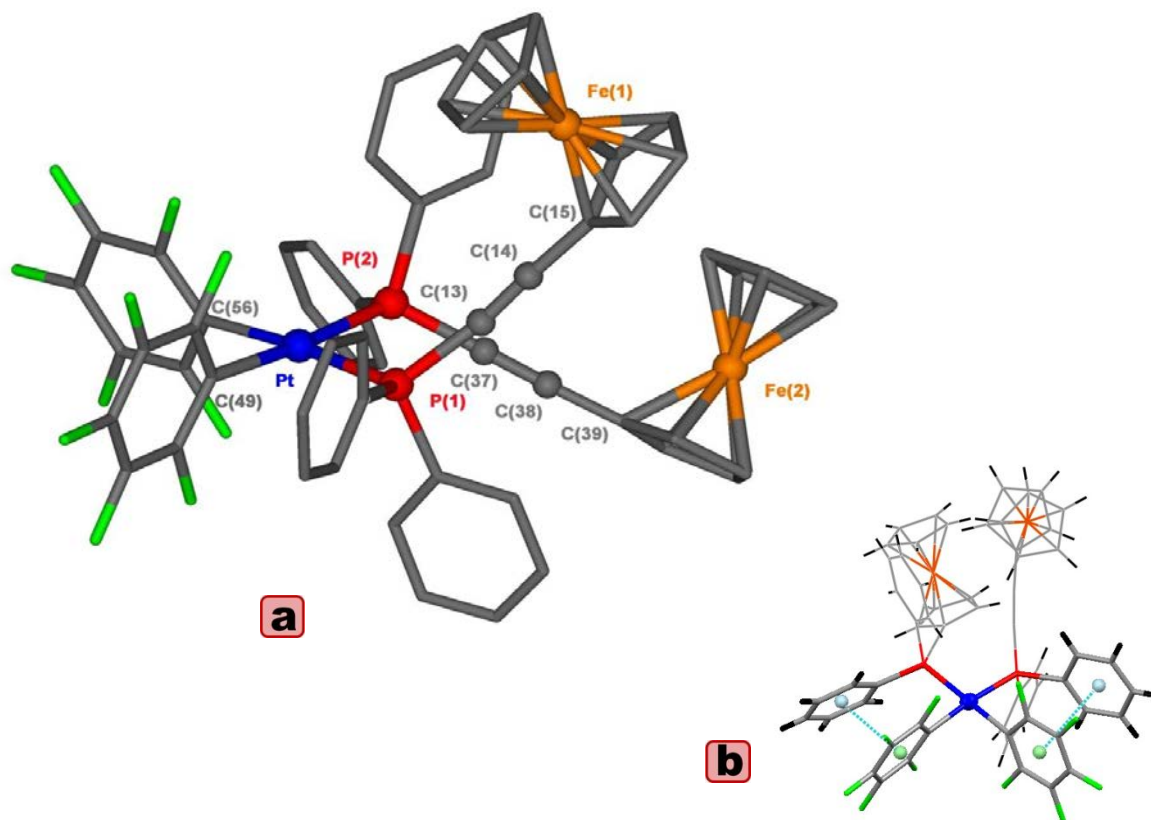


Figura IV-6. Estructura molecular del complejo [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂]

25

Tabla IV-2: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto [<i>cis</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂]·CHCl ₃ , 25 ·CHCl ₃			
Pt-P(1)	2.288(2)	Pt-P(2)	2.285(2)
Pt-C(49)	2.068(5)	Pt-C(55)	2.069(5)
C(37)-C(38)	1.197(8)	C(13)-C(14)	1.197(7)
P(1)-Pt-P(2)	93.12(5)	C(49)-Pt-C(55)	87.2(2)
P(1)-C(13)-C(14)	179.4(5)	C(13)-C(14)-C(15)	178.3(6)
P(2)-C(37)-C(38)	171.6(5)	C(37)-C(38)-C(39)	176.4(7)

Así, el átomo de platino presenta una disposición plano cuadrada con distancias Pt-C y Pt-P dentro del rango habitual.^{91,95,97,98,153-155,329,368} Por otra parte, los parámetros asociados a las fosfinas (distancias $C_{\alpha}\equiv C_{\beta}$ y ángulos P- C_{α} - C_{β} y C_{α} - C_{β} - C_{γ}) se encuentran dentro del rango esperado para estos ligandos.^{91,95,97,98,153-155,329,368} Las dos unidades P-C \equiv C en disposición *cis* muestran un ángulo de torsión C_{α} -P'- C_{α}' de 65.03°, similar a los encontrados en otros complejos de Pt^{II} con alquini fosfinas en disposición *cis* [*cis*-Pt(C₅F₅)₂(PPh₂C \equiv CR)₂] (R = Ph 65.3(6)°, Tol 68.9(6)°, *t*Bu 70.7(4)°) y algo superior que el ángulo de torsión encontrado en los complejos publicados anteriormente con el ligando ferroceniletinildifenilfosfina ([*cis*-MCl₂(PPh₂C \equiv CFc)₂] (M = Pt, 56.2°; M = Pd, 56.7°).³⁶⁷ Debemos destacar que la separación entre los átomos de C_α, que se ha relacionado con la facilidad del acoplamiento de las unidades acetilénicas, es de 3.303(9) Å. Este valor es comparable a los encontrados en [*cis*-Pt(C₅F₅)₂(PPh₂C \equiv CPh)₂] (3.20(2) Å) y [*cis*-Pt(C₅F₅)₂(PPh₂C \equiv CTol)₂] (3.34(2) Å)⁹¹ que sufren acoplamiento intramolecular de ambos ligandos alquini fosfina.⁹⁷

Cabe destacar que la disposición *cis* de este derivado, permite la existencia de contactos $\pi\cdots\pi$ entre los grupos C₆F₅ y los anillos fenílicos (C(49-54) \cdots C(31-36) y C(55-60) \cdots C(7-12)) con distancias promedio entre los centroides de 3.258(8) y 3.118(9) Å y ángulos entre planos de 13.3(3)° y 21.0(2)° (Figura IV-6.b). Estas interacciones son interesantes ya que en ocasiones juegan un papel determinante en el apilamiento supramolecular³⁷⁶ y en algunos casos se han manifestado como la fuerza motriz en procesos de cristalización.^{377,378}

El compuesto **26** cristaliza como [*trans*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C \equiv CFc)₂] \cdot 1.5CH₂Cl₂ **26** \cdot 1.5CH₂Cl₂ (Figura IV-7, Tabla IV-3). La presencia de un centro de inversión en el Pt implica la existencia de una coordinación totalmente plano-cuadrada con los ligandos PPh₂C \equiv CFc en disposición *trans*. Las distancias Pt-P, P-C_α, C_α-C_β y ángulos P-C_α-C_β, C_α-C_β-C_γ están en el rango habitual^{91,95,97,98,153-155,329,368} y son similares a las encontradas en el isómero *cis* (**25**).

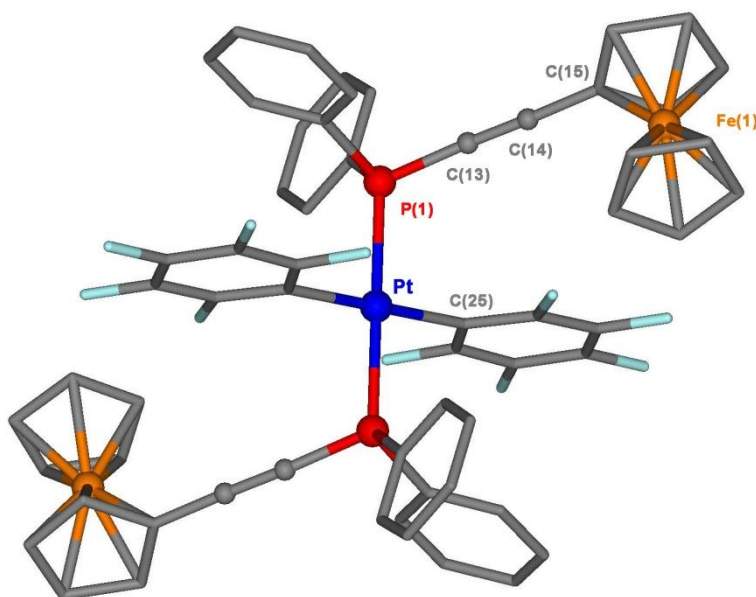


Figura IV-7. Estructura molecular del complejo $[trans\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]\cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **26** $\cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Tabla IV-3: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto $[trans\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]\cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **26** $\cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Pt-P(1)	2.291(2)	Pt-C(25)	2.068(5)
C(13)-C(14)	1.199(8)	Pt-C(13)	1.743(6)
P(1)-Pt-P(1) ^a	180.0(1)	P(1)-Pt-C(25)	90.24(15)
P(1)-C(13)-C(14)	171.9(5)	C(13)-C(14)-C(15)	178.4(6)
Pt-P(1)-C(13)	113.5(2)		

Operaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes: $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ y $-x+1, y, -z+3/2$

Lo más relevante de este compuesto es su empaquetamiento tridimensional (Figura IV-8). Las moléculas se organizan formando capas a lo largo de los ejes *c* y *b* ya que cada molécula mantiene contactos $\pi\cdots\pi$ (3.18(2) Å) entre los anillos C₆F₅ y los anillos ciclopentadienilo de los grupos ferrocenilo de otras 4 moléculas adyacentes (Figura IV-8.a). Las capas formadas se conectan adicionalmente entre sí mediante dos tipos de interacciones con el disolvente de cristalización implicando una molécula de CH₂Cl₂ (Figura IV-8.b) o tres moléculas (Figura IV-8.c), formando una estructura final tridimensional. Se observan contactos entre los átomos de F(C₆F₅) de moléculas de **26** en distintas capas y los H de una molécula de CH₂Cl₂ (F \cdots H 2.455(4) Å) (Figura IV-8.b), junto con contactos entre moléculas de **26** a través de tres moléculas de CH₂Cl₂ (Cl \cdots H, 2.495(8) Å; C(Ph) \cdots H(CH₂Cl₂ 2.589(7) Å) (Figura IV-8.c).

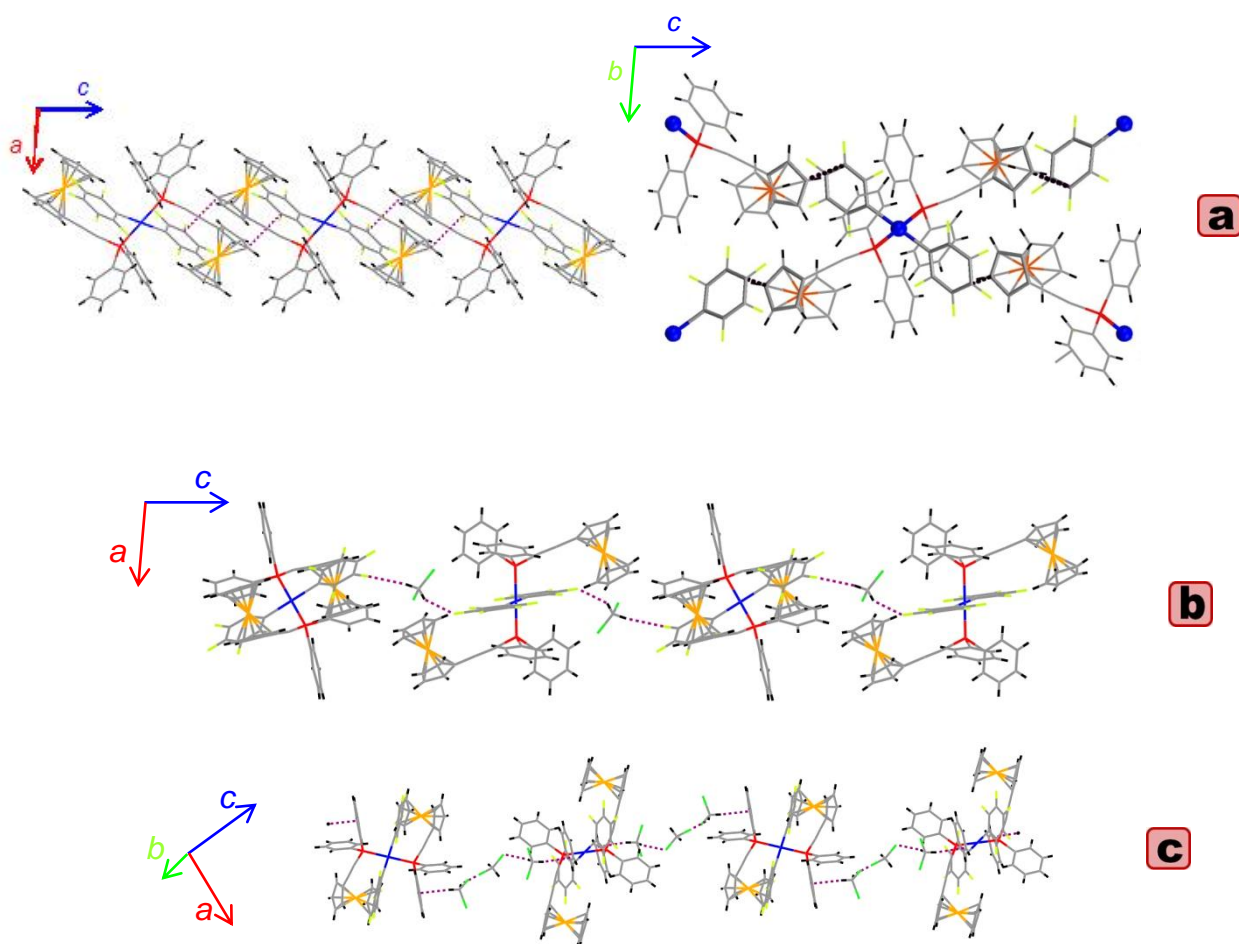
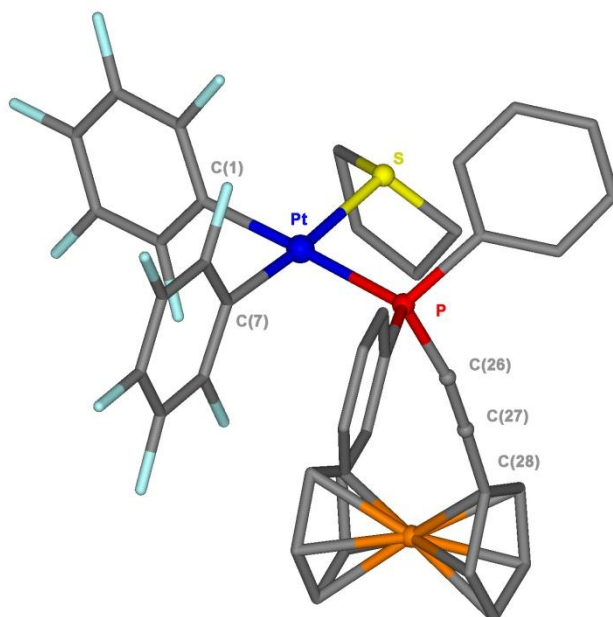


Figura IV-8. Vistas de los contactos $\pi \cdots \pi$ entre los anillos C_6F_5 y ciclopentadienilo entre moléculas del complejo **26** (a) que dan lugar a capas bidimensionales que se unen obteniéndose una red tridimensional mediante la interacción con una (b) $F \cdots H$ 2.455(4) Å o tres (c) ($Cl \cdots H$ 2.495(8) Å y $C(Ph) \cdots H(CH_2Cl_2)$ 2.589(7) Å) moléculas de CH_2Cl_2 .

La estructura molecular del compuesto $[cis-Pt(C_6F_5)_2(PPh_2C \equiv CFc)(tht)]$ **27** (Figura IV-9, Tabla IV-4) confirma la coordinación *cis* de los dos anillos C_6F_5 al centro de platino, que completa su geometría plano cuadrada con el átomo de azufre del ligando tht y el fósforo de la alquiniolfosfina. Las distancias $Pt-C_{ipso}(C_6F_5)$ son sensiblemente diferentes (2.075(5), 2.036(5) Å), lo que refleja la presencia de diferentes ligandos en disposición *trans*, el átomo de P(1) del ligando $PPh_2C \equiv CFc$ y el átomo de azufre del ligando tetrahidrotiofeno. La distancia $Pt-S$ (2.356(2) Å) es similar a la encontrada en compuestos relacionados con el ligando tht terminal.⁹³

Figura IV-9. Estructura molecular del complejo [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(tht)] **27**Tabla IV-4: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(tht)] **27**

Pt-P	2.286(2)	Pt-S	2.356(2)
Pt-C(1)	2.075(5)	Pt-C(7)	2.036(5)
C(26)-C(27)	1.208(8)	Pt-C(26)	1.742(6)
P-Pt-S	92.02(6)	C(1)-Pt(1)-C(7)	88.3(2)
P(1)-C(26)-C(27)	168.9(6)	P(1)-Pt(1)-C(17)	89.0(2)
Pt-P-C(26)	112.3(2)	C(26)-C(27)-C(28)	178.2(7)

Las distancias Pt-P, Pt-C, C_α-C_β son comparables a las encontradas en **25** y **26**, sin embargo, el ángulo P-C_α-C_β experimenta una mayor distorsión de la linealidad (168.9(6) °).

En la estructura cristalina de **27** se generan capas a lo largo de los ejes *a* y *b* mediante contactos intermoleculares F(C₆F₅)...H(Ph) (2.525(5), 2.552(4) Å) (Figura IV-10). La estructura tridimensional final se forma mediante contactos débiles adicionales (F...H-C(tht) (2.615(5), 2.656(4) Å), F...H-C(Fc) (2.622(5) Å), F...C(Fc) (3.14(2) Å), C(Fc)-H...C(Ph) (2.893(6) Å), C(Fc)-H...C(Fc) (2.89 Å), C(Ph)-H...C(Fc) (2.882(9), 2.81(2) Å), C(tht)-H...C(C₆F₅) (2.815(8) Å) y C(Fc)-H...H-C(Fc) (2.32 Å)), siendo todos ellos menores que la suma de los radios de van der Waals de los átomos implicados.¹⁹²

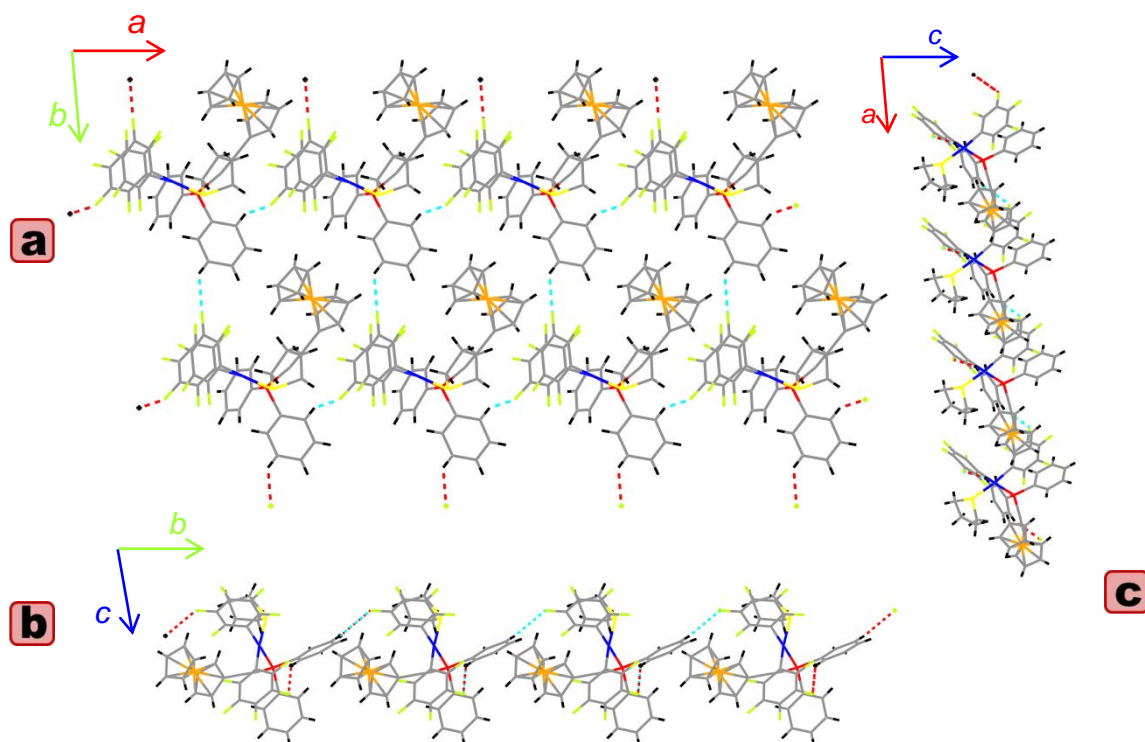


Figura IV-10. Vista de una capa de la estructura expandida del complejo **27** a través de los ejes *c* (a), *a* (b) y *b* (c) formada por las interacciones F...H(Ph) más fuertes.

IV-3 Estudio de la reactividad de $[cis-Pt(C_6F_5)_2(PPh_2C\equiv CFc)_2]$ (25) y $[cis-Pt(C\equiv CFc)_2(PPh_2C\equiv CR)_2]$ (R = Fc 29, Ph 30, *t*Bu 31) frente a $[cis-Pt(C_6F_5)_2(thf)_2]$

Síntesis de los derivados 35 – 38

Como se ha comentado al inicio de este capítulo, los ligandos alquínilfosfina muestran un comportamiento muy versátil en química de la coordinación, ya que pueden participar en procesos de acoplamiento e inserción e incluso existe la posibilidad de que estos ligandos se transformen en fragmentos fosforo y alquínilo.

En esta área, nuestro grupo de trabajo ha examinado la reactividad de los derivados $[cis-Pt(C\equiv CR')_2(PPh_2C\equiv CR)_2]$ (R, R' = Ph, *t*Bu) frente a las especies $[cis-M(C_6F_5)_2(thf)_2]$ (M = Pt, Pd). El tratamiento con 1 equiv. del complejo solvato conduce a la obtención de derivados homo o heterodinucleares $[\{Pt(PPh_2C\equiv CR)_2(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CR')_2\}M(C_6F_5)_2]$, en los que los ligandos alquínilo se coordinan η^2 de forma preferente al centro de Pt^{II} o Pd^{II} de la unidad “M(C₆F₅)₂” (Figura IV-11.a).⁸⁹ Si la reacción se lleva a cabo con 2 equiv. de $[cis-M(C_6F_5)_2(thf)_2]$ la estructura final del derivado obtenido depende de los sustituyentes en los ligandos alquínilo y en la alquínilfosfina y del centro metálico. Así, se pueden obtener derivados trinucleares con los centros de platino conectados por sistemas de puentes mixtos de tipo alquínilo/alquínilfosfina (Figura IV-11.b) o sólo a través de los ligandos alquínilo, que presentan un modo de coordinación de tipo $\mu_3-\eta^2-C\equiv CR$, cuando éstos son grupos arilo (Figura IV-11.c).⁸⁹

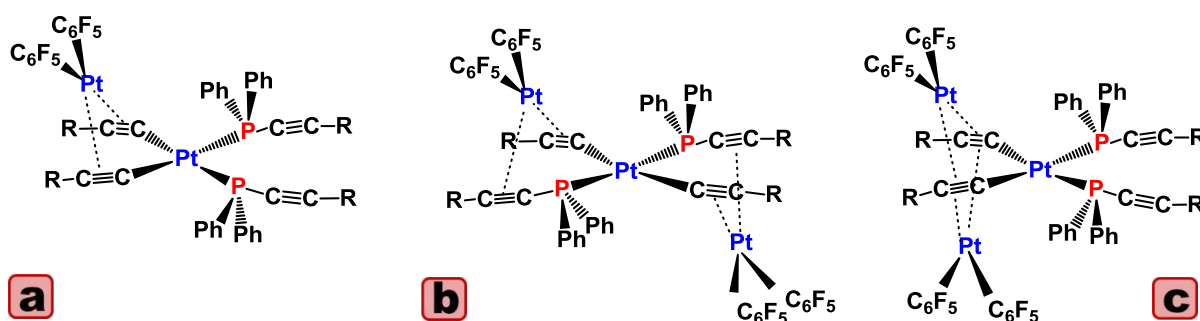
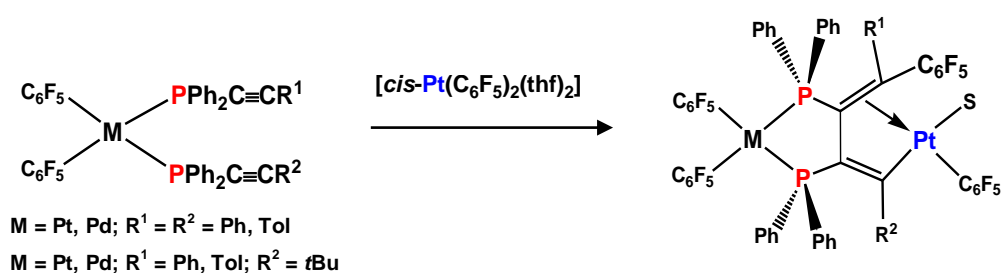


Figura IV-11

Cuando se fuerza la coordinación η^2 de los ligandos $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ el resultado es diferente. Así, los sustratos $[\text{cis-M}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}^2)]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) han mostrado un patrón de reactividad muy poco frecuente frente a la especie $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$, ya que se consigue, en condiciones muy suaves de reacción, la inserción sucesiva de dos funciones alquino de las unidades $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ coordinadas en un enlace $\text{Pt-C}_6\text{F}_5$ muy robusto. Se forman así especies bimetalicas que contienen ligandos asimétricos del tipo 2,3-bis(difenilfosfina)butadienilo actuando de puente tetradentado $\text{M}-\kappa^2\text{PP}':\kappa\text{C}:\eta^2\text{CC}'$ entre los dos centros metálicos (Ecuación IV-2), como se ha confirmado con varios estudios por difracción de Rayos X.^{91,151}



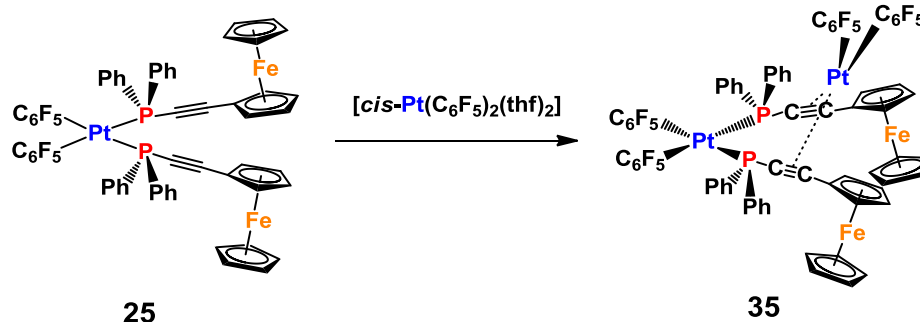
Ecuación IV-2

El análisis de la reacción mediante RMN a baja temperatura, confirma que la reacción tiene lugar a través de la formación de aductos 1:1 intermedios de tipo bis(η^2 -alquino), bis $[\mu-\kappa\text{P}:\eta^2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})]$, que no han podido ser aislados, pero sí detectados y caracterizados en disolución. El proceso parece favorecerse con grupos arilo aceptores como sustituyentes $\text{R}^{1,2}$ en las funciones alquínico. Así, es destacable que para que el proceso de inserción tenga lugar el sustituyente en la alquínilfosfina debe tener al menos un grupo $\text{R} = \text{Ph}, \text{Tol}$. De hecho, utilizando como sustrato el complejo $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CtBu})_2]$ el proceso de inserción no tiene lugar ni en condiciones de reflujo, ni tampoco se forma el aducto correspondiente, lo que está de acuerdo con una menor capacidad de coordinación η^2 del fragmento $\text{P-C}\equiv\text{CtBu}$.

En este apartado se describen los resultados obtenidos al estudiar la reactividad de los derivados $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **25** y $[\text{cis-Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ ($\text{R} = \text{Fc}$ **29**, Ph **30**, tBu **31**) frente a la especie solvato de Pt^{II} , $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$.

El complejo mononuclear $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **25** reacciona rápidamente con la especie solvato $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$ en CH_2Cl_2 a baja temperatura (-

10 °C) generando el compuesto dinuclear de color rojo [$\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P:}2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] **35**, en el que los ligandos ferrocenilfosfina se coordinan η^2 al centro de Pt^{II} (Ecuación IV-3), con buen rendimiento (79 %).

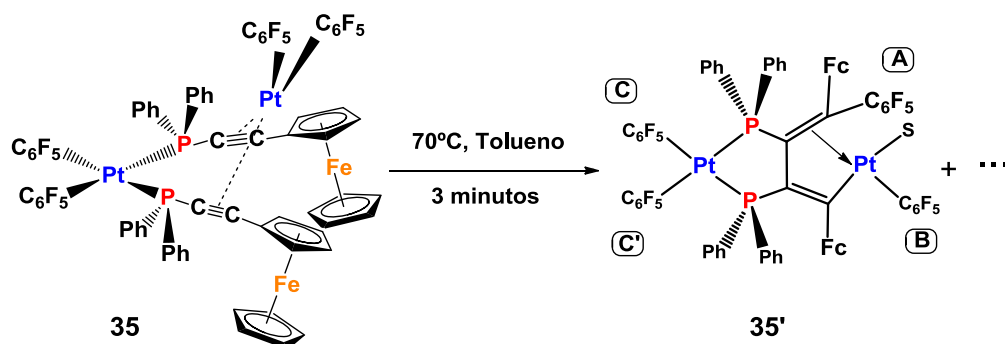


Ecuación IV-3

La formación del compuesto **35** como un sólido estable es sorprendente, ya que en todas las reacciones llevadas a cabo con compuestos similares [$\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}^2)$] ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph, Tol; R}^1 = t\text{Bu, R}^2 = \text{Ph, Tol}$) y la especie solvato [$\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2$], se ha observado una rápida evolución, incluso a baja temperatura, al derivado con el ligando butadienilo puente entre los centros metálicos (Ecuación IV-2).

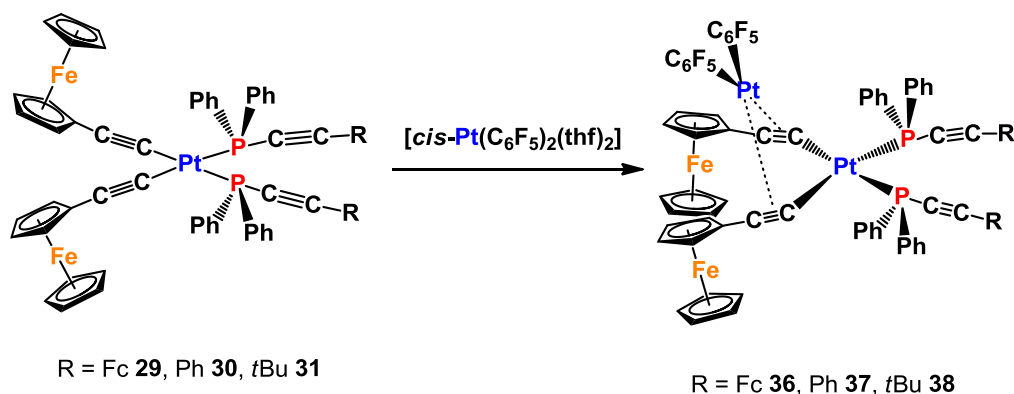
El aducto obtenido [$\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P:}2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] **35** en esta reacción es análogo al intermedio propuesto mediante datos espectroscópicos a baja T^a en las reacciones anteriores. El derivado **35** es sólo estable en estado sólido y se disocia en disolventes dadores como acetona o tetrahidrotiofeno en segundos, generando los precursores **25** y [$\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{S})_2$] ($\text{S} = \text{thf o acetona}$), pero es moderadamente estable en disolventes no dadores como CHCl_3 , CH_2Cl_2 o tolueno, por lo que ha podido ser caracterizado mediante métodos analíticos, espectroscópicos y también mediante difracción de Rayos X. De hecho, el control por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de las disoluciones de [$\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P:}2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] **35** a temperatura ambiente en CDCl_3 muestra que a las 3 horas se empieza a detectar la señal correspondiente al producto de partida (**25**) y es la única señal visible en fósforo a los 4 días. Es remarcable que el complejo **35** no evoluciona hacia productos de inserción a temperatura ambiente y se podría atribuir al carácter dador del sustituyente ferrocenilo. Estos resultados parecen indicar que el orden de capacidad enlazante η^2 observada en las reacciones llevadas a cabo es $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{arilo}) > \text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc} > \text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu}$.

Con el fin de inducir algún proceso de inserción se examinó el comportamiento térmico de **35** en estado sólido o a reflujo. Se observó que el prolongado calentamiento, tanto en estado sólido como en CHCl_3 o tolueno, sólo genera abundante descomposición. Sin embargo, cuando una disolución de **35** en tolueno se calienta a 70°C , en tan sólo tres minutos se observa en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F las señales correspondientes al compuesto análogo de inserción **35'** (Ecuación IV-4), que se comentarán en el siguiente apartado, aunque los espectros no son limpios, ya que también se producen otras especies de descomposición, además del precursor **35**. Los intentos de aislar **35'** puro de la mezcla han resultado infructuosos.



Ecuación IV-4

Los resultados son diferentes cuando se utiliza como precursores los derivados que contienen los grupos ferrocenilacetiluro [$\text{cis-Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2$] ($\text{R} = \text{Fc}$ **29**, Ph **30**, $t\text{Bu}$ **31**) frente al complejo [$\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2$] en CH_2Cl_2 a 0°C (Ecuación IV-5), ya que se generan los compuestos [$\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] ($\text{R} = \text{Fc}$ **36**, Ph **37**, $t\text{Bu}$ **38**) con buen rendimiento (68 – 74 %), en los que se forman dos enlaces η^2 -bis(alquinilo) entre los ferrocenilacetiluros ($\text{C}\equiv\text{CFc}$) y el fragmento “ $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ”. Este resultado es consistente con las reacciones descritas por nuestro grupo de los derivados *cis*-bis(alquinilo)bis(alquinilfosfina) frente a los sustratos “ $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ”, en los que los grupos alquinilo ($\text{C}\equiv\text{CR}$) exhiben una mayor preferencia a coordinarse como puente η^2 , en relación a los ligandos $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$.⁸⁹



Ecuación IV-5

Cuando la reacción entre $[cis-Pt(C\equiv CFc)_2(PPh_2C\equiv CFc)_2]$ y $[cis-Pt(C_6F_5)_2(thf)_2]$ se realiza utilizando una estequiometría (1:2) también se obtiene como único producto el derivado **36**, lo que contrasta con los resultados obtenidos al realizar esta reacción con los productos análogos con R = Ph o t u en los que los dos fragmentos “Pt(C₆F₅)₂” se enlazan mediante enlaces η^2 -bis(alquínilo) a los ligandos alquínilfosfina y acetiluro ó solo a los ligandos acetiluro, dependiendo de los grupos R implicados.⁸⁹ Este distinto comportamiento puede deberse principalmente a un mayor requerimiento estérico del grupo Fc que el requerido por los sustituyentes estudiados anteriormente.

Caracterización de los derivados 35 – 38 y 35'

Los compuestos **35** – **38** han sido caracterizados por las técnicas espectroscópicas habituales y los detalles se recogen en la parte experimental. Además, en el caso de los compuestos **35** y **38** sus estructuras se han confirmado por difracción de Rayos X. Los datos más relevantes de los espectros infrarrojo se detallan en la Tabla IV-5. Como es de esperar, el compuesto $[\{Pt(C_6F_5)_2(\mu-1\kappa P:2\eta^2-PPh_2C\equiv CFc)_2\}Pt(C_6F_5)_2]$ **35** muestra un notable desplazamiento de la vibración $\nu(C\equiv C)$ de la alquínilfosfina respecto al producto de partida, coherente con la presencia de grupos C≡C coordinados η^2 , asociado a la pérdida de densidad electrónica en el triple enlace (2018 cm⁻¹ **35**, 2186, 2165 cm⁻¹ **25**). En la misma línea, los derivados $[\{Pt(PPh_2C\equiv CR)_2(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CFc)_2\}Pt(C_6F_5)_2]$ (R = Fc **36**, Ph **37**, tBu **38**) presentan dos grupos de bandas de absorción en la zona correspondiente a la vibración $\nu(C\equiv C)$, una banda de alta frecuencia localizada a valores próximos a los observados en los derivados precursores (2159 cm⁻¹ con hombro a 2188 cm⁻¹ **36**; 2175 cm⁻¹ **37**; 2208,

2168 cm^{-1} **38**) por lo que se atribuye a la $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ del ligando $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ terminal y un segundo grupo de bandas de más baja frecuencia (2028 cm^{-1} acompañada de un hombro a 2071 cm^{-1} **36**; 2019, 2034 cm^{-1} **37**; 2034, 1991 cm^{-1} **38**) y que se asigna a la $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ del ligando etinilferroceno puente.

Tabla IV-5: Datos de IR (cm^{-1}) de los compuestos 35 – 38		
Compuesto	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}), \text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}), \text{C}\equiv\text{CFc}$
$[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu-1\kappa\text{P}:2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ 35	2018(f)	
$[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\mu-\eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ 36	2188(h), 2159(f)	2071(h), 2028(a)
$[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu-\eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ 37	2175(f)	2034(d), 2019(d)
$[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})_2(\mu-\eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ 38	2208(m), 2168(f)	2034(m), 1991(d)

Los espectros de resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{19}F , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) muestran las señales esperadas para los diferentes grupos de ligandos (ver parte Experimental). Así, el espectro de ^{19}F del derivado $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu-1\kappa\text{P}:2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **35** muestra el patrón correspondiente a dos tipos de anillos C_6F_5 inequivalentes (2F_p) que se comportan como rígidos durante el tiempo de respuesta de la técnica (Figura IV-12) exhibiendo 4 señales en la región de los F *orto* (2 : 2 : 2 : 2) y tres (2 : 2 : 4) en la región de los F *meta*.

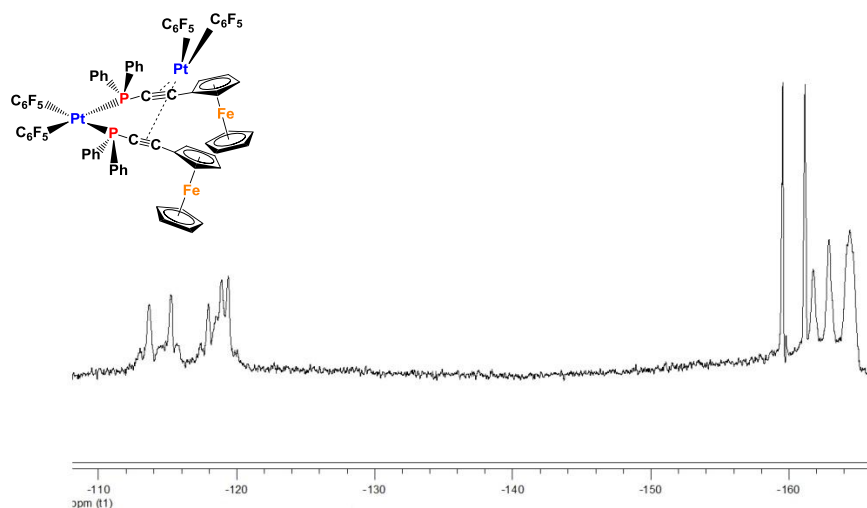


Figura IV-12. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu-1\kappa\text{P}:2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **35**.

De acuerdo con la presencia de un sistema de doble puente acetiluro de tipo V-shape, los derivados $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2(\mu-\eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ ($\text{R} = \text{Fc}$ **36**, Ph **37**, $t\text{Bu}$ **38**) exhiben 5 señales distintas (sistema AFMRX) correspondientes a la presencia de un solo tipo de anillo C_6F_5 en el que los átomos de F *exo* y *endo* son inequivalentes.

Este hecho indica, al igual que en el derivado **35**, que la rotación de los anillos C₆F₅ está impedida o es más lenta que el tiempo de respuesta de la técnica, lo que contrasta con el usual comportamiento fluxional de derivados homo y heterometálicos relacionados estabilizados por sistemas de doble puente arilacetiluro.^{89,138,215,370,379-381}

En coherencia con la equivalencia de las alquiniolfosfinas, el espectro de ³¹P{¹H} del derivado [$\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P:}2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] **35** exhibe un singlete con satélites de platino (δ 4.17; $^1J_{\text{Pt-P}} = 2501$ Hz), que aparece desplazado a frecuencias más altas en relación al precursor (δ -7.19; $^1J_{\text{Pt-P}} = 2409$ Hz **25**). Este desplazamiento es característico de sistemas con ligandos $\mu\text{-}1\kappa\text{P:}2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$, asociándose con la pérdida de densidad electrónica en los enlaces π C≡C debido a la coordinación η^2 .^{88,92,93,98,126,329} Por el contrario, la resonancia del fósforo-31 en los derivados **36** – **38** se observa a frecuencias más bajas ($\delta = -11.69$ **36**, -11.14 **37**, -13.31 **38**) en relación a sus precursores ($\delta = -7.28$ **29**, -6.74 **30**, -8.34 **31**). Este hecho es indicativo de la presencia de fosfinas coordinadas de forma terminal ($\kappa\text{-P}$) y coherente con la coordinación η^2 del fragmento “Pt(C₆F₅)₂” a los ligandos alquiniilo (C≡CFc). En estos compuestos, la constante de acoplamiento a ¹⁹⁵Pt, ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2849$ Hz **36**, 2677 Hz **37**, 2690 Hz **38**) es superior a la observada en los precursores ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2346$ Hz **29**, 2337 Hz **30**, 2352 Hz **31**) debido a la menor influencia *trans* de los grupos acetiluro cuando actúan como ligandos puente.

Como hemos comentado anteriormente, el compuesto de inserción **35'** sólo ha podido ser detectado en el medio de reacción junto con otros productos de descomposición, incluido el precursor **25**. Los datos más característicos son por un lado, en el espectro de ¹⁹F la observación de las señales correspondientes al grupo C₆F₅ insertado (C-C₆F₅) en el que la separación entre las resonancias de los flúor-*orto* y *para* se reduce siendo tan sólo de ~ 16 ppm (-136.6 ; -137.4 oF^Δ; -135.8 pF^Δ) y, por otra parte, en el espectro de ³¹P{¹H} (Figura IV-13) la presencia de dos señales notablemente desplazadas a frecuencias altas, característico de la formación del anillo rígido en la difosfina final (δ 21.11; 33.11) y en valores de acoplamiento a platino (2336, 2324 Hz) similares a las observadas previamente en los compuestos análogos.⁹¹

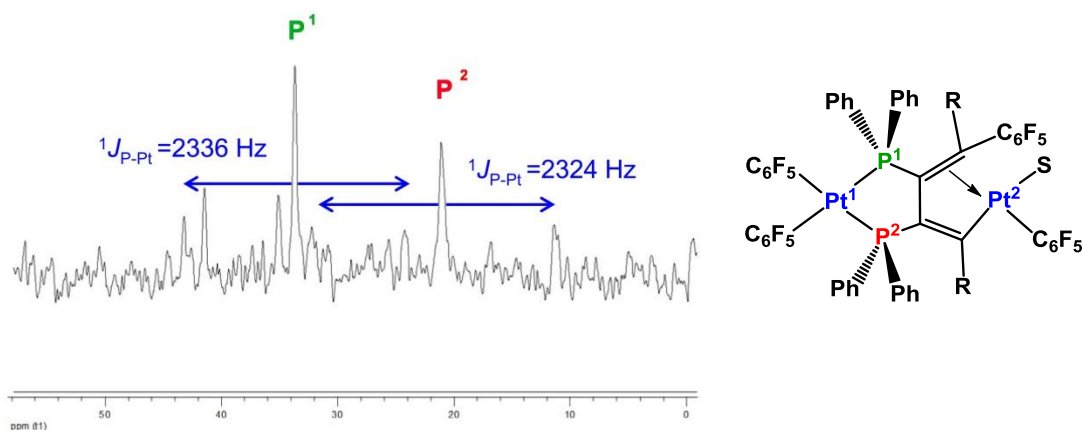


Figura IV-13. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del derivado **35'**.

Caracterización de 35 y 38 mediante difracción de Rayos X en monocristal.

En la Figura IV-14 se muestra la estructura molecular del derivado $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P:}2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **35**. Las distancias y los ángulos de enlace más relevantes se recogen en la Tabla IV-6.

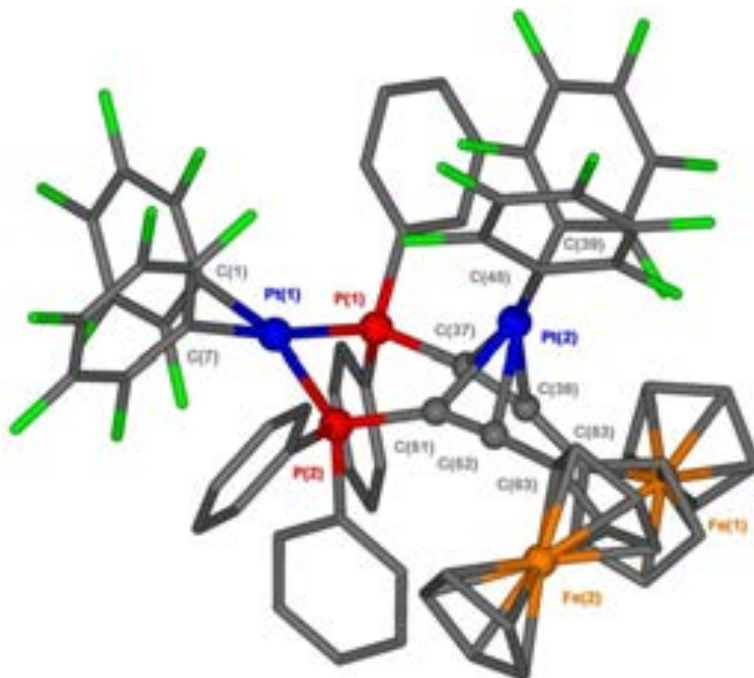


Figura IV-14. Estructura molecular del derivado $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P:}2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **35**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Tabla IV-6: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto [$\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P}:2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **35**·2CH₂Cl₂.

Pt(1)-P(1)	2.304(2)	Pt(1)-P(2)	2.287(2)
Pt(1)-C(1)	2.082(6)	Pt(1)-C(7)	2.065(6)
C(37)-C(38)	1.240(8)	C(51)-C(52)	1.218(8)
Pt(2)-C(37)	2.232(5)	Pt(2)-C(38)	2.272(5)
Pt(2)-C(51)	2.179(5)	Pt(2)-C(52)	2.399(5)
Pt(2)-C(39)	2.033(5)	Pt(2)-C(45)	2.032(6)
P(1)-Pt(1)-P(2)	94.21(5)	C(1)-Pt(1)-C(7)	87.5(2)
P(1)-C(37)-C(38)	164.3(5)	P(2)-C(51)-C(52)	149.9(5)
C(37)-C(38)-C(53)	164.1(6)	C(51)-C(52)-C(63)	174.6(6)
C(39)-Pt(2)-C(45)	86.1(2)		

La estructura confirma los datos espectroscópicos, observándose cómo ambas funciones alquinílicas de los ligandos PPh₂C≡CFc se coordinan de modo η^2 al fragmento “[Pt(C₆F₅)₂]”. Es de destacar cómo a pesar de que los dos fragmentos de platino son idénticos, los entornos de coordinación son diferentes, con el platino Pt(1) reteniendo la coordinación a los dos átomos de P y el Pt(2) enlazándose a ambas funciones alquino. Curiosamente, la simple migración de una fosfina entre los centros de platino con un cambio en su modo de coordinación de $\mu\text{-}1\kappa\text{P}:2\eta^2$ a $\mu\text{-}2\kappa\text{P}:1\eta^2$ hubiera generado un compuesto simétrico. De hecho, los escasos ejemplos que se conocen de derivados dimetálicos con un doble sistema de puentes $\mu\text{-}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2$, implican sistemas simétricos con un átomo de fósforo y una unidad alquino coordinada a cada centro metálico.^{140,382-385} Como consecuencia de la coordinación η^2 , las distancias C^α≡C^β encontradas para el compuesto [$\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P}:2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] **35** son considerablemente más largas (1.240(8), 1.218(8) Å) que para su precursor [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **25** (1.197(8), 1.197(7) Å) y los fragmentos PPh₂-C≡CFc se distorsionan de forma notable respecto de la linealidad [C_α, P(1)-C(37)-C(38), 164.3(5)°, P(2)-C(51)-C(52), 149.9(5)° y C_β, C(37)-C(38)-C(53), 164.1(6)°, C(51)-C(52)-C(63), 174.6(6)°]. La coordinación del Pt(2) a los triples enlaces es ligeramente asimétrica con distancias Pt-C_α (2.232(5), 2.179(5) Å) sensiblemente más cortas que las Pt-C_β (2.272(5), 2.399(5) Å).

El diferente entorno electrónico de ambos centros metálicos se manifiesta en el hecho de que las distancias Pt(2)-C_{ipso}(C₆F₅) (2.033(5) y 2.032(6) Å) son ligeramente más cortas que las distancias Pt(1)-C_{ipso}(C₆F₅) (2.082(6), 2.065(6) Å). Esta diferencia de ~ 0.045 Å apunta a que en los grupos $\mu\text{-}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})$ la influencia *trans* de los fragmentos acetilénicos es menor que la de los átomos de fósforo. Finalmente, comentar

que la distancia entre ambos átomos de C_α (C(37...C(51)) de 2.918(8) Å es menor que en el derivado mononuclear precursor **25** (3.303(9) Å), una característica que podría explicar la formación del derivado tipo butadienilo **35'** bajo condiciones térmicas.

La estructura molecular del derivado $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})_2(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **38** muestra en la Figura IV-15 (Tabla IV-7). Como puede observarse, la estructura confirma la coordinación η^2 del fragmento “Pt(C₆F₅)₂” a ambos fragmentos ferroceniletinilo, mientras que los ligandos *tert*-butil(etinil)fosfina permanecen como ligandos terminales, en concordancia con los datos espectroscópicos. La preferencia del fragmento “Pt(C₆F₅)₂” a enlazarse η^2 a los grupos C≡C de los ligandos alquínilfosfina antes que a los fragmentos acetilénicos de los grupos alquínilo ya se ha puesto de manifiesto con anterioridad en otros complejos similares de Pt^{II}.⁸⁹

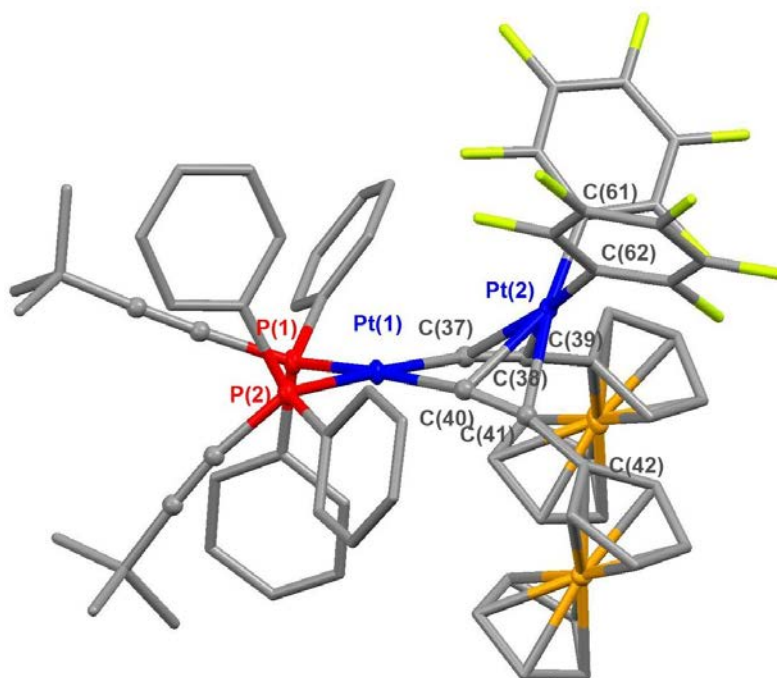


Figura IV-15. Estructura molecular del derivado $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})_2(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **38**

Tabla IV-7: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto [$\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})_2(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] **38**

Pt(1)-P(1)	2.270(2)	Pt(1)-P(2)	2.277(2)
Pt(1)-C(37)	1.979(6)	Pt(1)-C(40)	1.991(5)
C(37)-C(38)	1.228(6)	C(40)-C(41)	1.219(7)
Pt(2)-C(61)	1.998(5)	Pt(2)-C(67)	1.987(5)
Pt(2)-C(37)	2.282(5)	Pt(2)-C(38)	2.307(5)
Pt(2)-C(40)	2.225(5)	Pt(2)-C(41)	2.264(5)
P(1)-Pt(1)-P(2)	96.34(5)	C(37)-Pt(1)-C(40)	77.8(2)
Pt(1)-C(37)-C(38)	167.8(5)	Pt(1)-C(40)-C(41)	155.5(5)
C(37)-C(38)-C(39)	168.3(5)	C(40)-C(41)-C(42)	161.5(5)

El sistema puente formado adopta una disposición con forma de V dando lugar a una separación Pt \cdots Pt (3.2236(3) Å) relativamente corta. La distancias Pt-C $_{\alpha}$ /C $_{\beta}$ (2.225(5) – 2.307(5) Å) y la distorsión de los grupos que forman el puente $\mu-\eta^2-\text{C}\equiv\text{CFc}$ son similares a las encontradas en el complejo [(dppe)Pt($\mu-\text{C}\equiv\text{CPh}$)₂Pt(C₆F₅)₂].³⁷⁰ Los grupos Fc adoptan en este caso una disposición *cisoidal* y muestran ángulos de torsión similares con el plano de coordinación del Pt(1) (44.8(2)° y 49.5(2)°), lo que contrasta con los ángulos de torsión encontrados en el complejo **35**, claramente diferentes (52.5(2)° y 88.5(2)°).

Tratamiento Térmico y Fotoquímico de los compuestos **25** y **28**

Como se ha comentado brevemente en la Introducción del capítulo, nuestro grupo de investigación ha descrito recientemente las transformaciones ocurridas en los complejos mononucleares $[\text{Pt}](\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ($[\text{Pt}] = \text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, $\text{R} = \text{Ph}$, Tol)⁹⁷ por tratamiento térmico o irradiación. Teniendo en cuenta este trabajo, realizado con varios ligandos alquilfosfina, se decidió someter a los compuestos **25** y **28** a procesos térmicos y fotoquímicos.

Todos los ensayos llevados a cabo con el derivado **25** han sido infructuosos. Así, el tratamiento fotoquímico (irradiación de una disolución de tolueno a temperatura ambiente con una lámpara de arco de mercurio de media presión de 400 W) del derivado $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **25**, produce tan solo su isomerización parcial al isómero $[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **26**. El seguimiento de la irradiación de **25** mediante RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra la lenta formación del isómero *trans* (Figura IV-16). Tras 4 horas de irradiación, se consigue una mezcla de los dos isómeros en una proporción 80:20 (*cis* : *trans*)

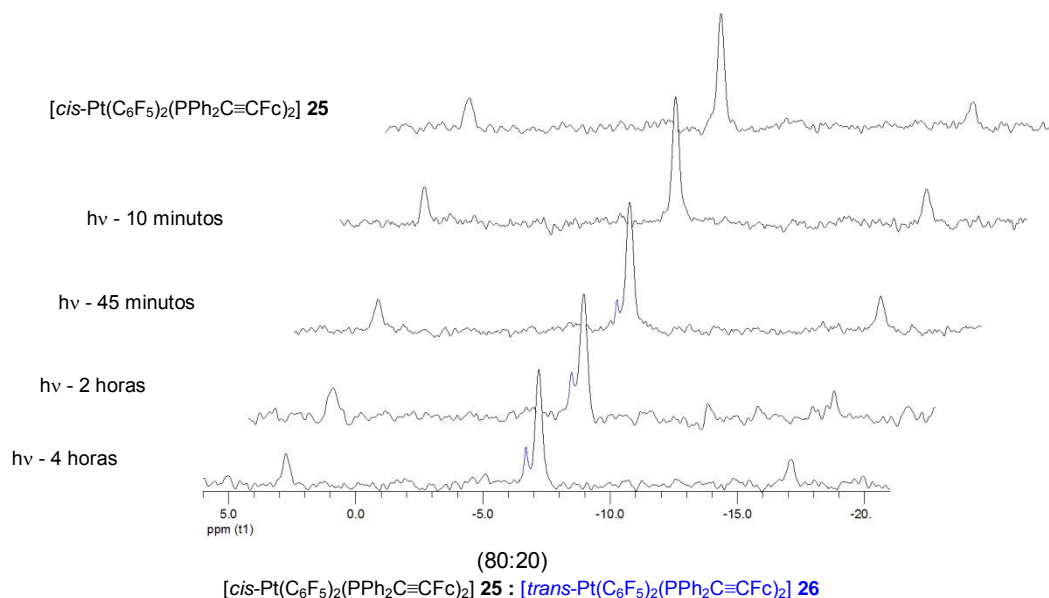


Figura IV-16. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ tras distintos tiempos de irradiación de una disolución de **25** en tolueno.

Por otra parte, el tratamiento térmico de $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **25**, mediante pirólisis de una muestra sólida a 170°C, solamente genera un residuo negro. El

tratamiento de dicho residuo con CDCl₃ y posterior filtración produce un filtrado casi incoloro cuyo RMN de ³¹P{¹H} muestra las señales correspondientes al producto de partida.

En contraste con este comportamiento, el tratamiento fotoquímico del sustrato [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(PPh₂C≡CPh)] **28** mediante irradiación de una disolución de tolueno, da lugar a la formación de un producto que se formula, por comparación con los resultados anteriores obtenidos por nuestro grupo de investigación al irradiar las especies mixtas [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡C*t*Bu)(PPh₂C≡CR)] (R = Ph, Tol, *t*Bu), como el derivado [*cis*-Pt(C₆F₅)₂{PPh₂C(Ph)=C(Ph)PPh(C≡CFc)}] **28'** (Figura IV-17.a), conteniendo un ligando del tipo 1,2-difosfinoalqueno, cuya formación implica la adición formal selectiva 2,1 de un enlace P-C(Ph) del ligando PPh₂C≡CFc al grupo C≡CPh de la otra fosfina.

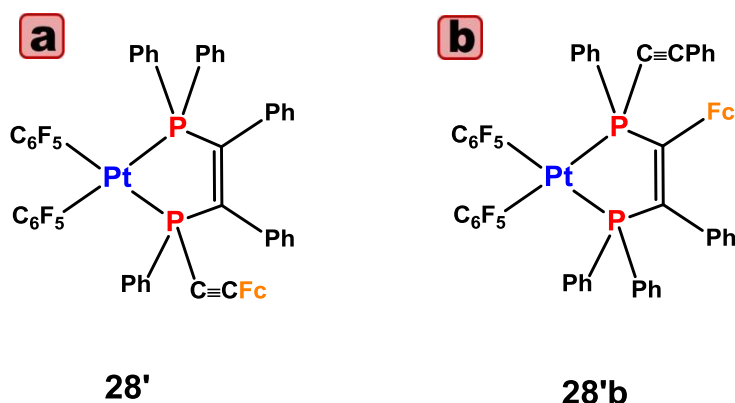
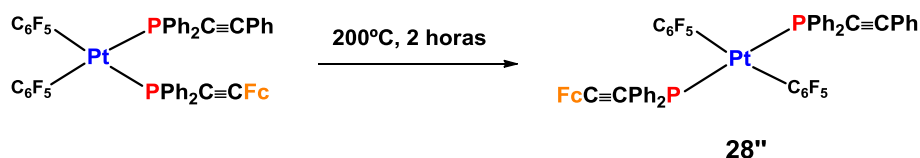


Figura IV-17

El espectro de RMN de ³¹P{¹H} muestra la presencia de dos resonancias singlete bien separadas (δ 58.98, 28.49) fuertemente desapantalladas respecto al producto de partida (δ -5.68, -6.59). Esta asignación está en concordancia con asignaciones previas.⁹¹ No obstante, los datos espectroscópicos no descartan la posibilidad de que la activación del enlace P-Ph se haya producido en la fosfina PPh₂C≡CPh formando el isómero **28'b** (Figura IV-17.b). Desafortunadamente, todos los intentos de obtener cristales para confirmar la estructura han resultado hasta la fecha infructuosos.

Por otro lado, el derivado [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(PPh₂C≡CPh)] **28** se sometió a tratamiento térmico durante dos horas. La pirólisis de una muestra sólida a 200°C, dio como resultado el isómero [*trans*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(PPh₂C≡CPh)] **28''** (Ecuación IV-6). Los intentos de obtener cristales de este isómero han resultado infructuosos.



Ecuación IV-6

Su espectro de ³¹P{¹H} presenta una señal ancha a -6.57 ppm sugiriendo que la resonancia de ambos tipos de fósforo es esencialmente isocrona por lo que la esperada ²J_{P-P'} no se resuelve. Por otra parte, el espectro de ¹⁹F exhibe tres señales que corresponden al patrón 2:1:2 de los *o*-F, *p*-F y *m*F de un solo tipo de anillo C₆F₅.

IV-4 Estudio de las propiedades de los compuestos 25 – 38

Propiedades ópticas de los compuestos 25 – 38

Se han registrado los espectros de UV-vis de los compuestos **25 – 38** en CH₂Cl₂. Los datos obtenidos se recogen en la Tabla IV-8 en la que también se incluyen, con fines comparativos, las bandas de absorción del ligando PPh₂C≡CFc y del HC≡CFc. A modo de ilustración en la Figura IV-18 se recogen los espectros de algunos compuestos seleccionados.

Tabla IV-8. Datos de absorción UV-vis ^a

Compuesto	λ_{\max} (nm) ($10^3 \epsilon/M^{-1}cm^{-1}$)
HC≡CFc	236(49.4), 262(8.60), 270(7.77), 336(0.29), 443(0.33)
PPh ₂ C≡CFc	232(31.4), 275(14.95), 345(0.54), 446(0.43)
[<i>cis</i> -PtCl ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂]	234(46.7), 272(25.9), 336(3.07), 449(0.84)
[<i>cis</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂] 25	239(45.5), 282(23.1), 335(3.59), 358(h, 1.62), 448(0.89)
[<i>trans</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂] 26	231(46.7), 260(28.4), 287(20.8), 326(2.96), 360(h, 1.22), 448(0.70)
[<i>cis</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂ C≡CFc)(tbt)] 27	235(40.6), 275(12.9), 283(12.4), 326(1.68), 358(h, 0.62), 448(0.42)
[<i>cis</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂ C≡CFc)(PPh ₂ C≡CPh)] 28	232(56.5), 264(30.8), 276(26.9), 324(2.49), 448(0.89)
[<i>cis</i> -Pt(C≡CFc) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂] 29	232(53.9), 275(26.4), 289(23.0), 317(12.7), 359(4.47), 444 ^b (2.01)
[<i>cis</i> -Pt(C≡CFc) ₂ (PPh ₂ C≡CPh) ₂] 30	230(81.0), 262(65.1), 277(50.9), 318(19.1), 371(5.79), 450 ^b (1.83)
[<i>cis</i> -Pt(C≡CFc) ₂ (PPh ₂ C≡CtBu) ₂] 31	230(62.6), 255(29.8), 319(15.0), 362(4.91), 446(1.19)
[<i>cis</i> -Pt(C≡CPh) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂] 32	231(50.7), 270(31.3), 294(24.7), 354(5.16), 447(1.42)
[<i>cis</i> -Pt(C≡CtBu) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂] 33	230(46.9), 260(29.0), 309(17.9), 329(14.9), 448(2.10)
[<i>trans</i> -Pt(C≡CFc) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂] 34	236(42.7), 267(25.7), 276(25.1), 333(9.61), 385(4.68), 448 ^b (2.24)
[{Pt(C ₆ F ₅) ₂ (μ -1 κ P:2 η^2 -PPh ₂ C≡CFc) ₂ }Pt(C ₆ F ₅) ₂] 35	237(45.6), 267(26.9), 287(17.5), 337(3.69), 479(1.44)
[{Pt(PPh ₂ C≡CFc) ₂ (μ - η^1 : η^2 -C≡CFc) ₂ }Pt(C ₆ F ₅) ₂] 36	233(81.8), 279(41.5), 331(13.5), 365(7.63), 451 ^b (3.13)
[{Pt(PPh ₂ C≡CPh) ₂ (μ - η^1 : η^2 -C≡CFc) ₂ }Pt(C ₆ F ₅) ₂] 37	230(85.6), 260(62.8), 278(49.9), 310(18.5), 377(5.26), 461(2.33)
[{Pt(PPh ₂ C≡CtBu) ₂ (μ - η^1 : η^2 -C≡CFc) ₂ }Pt(C ₆ F ₅) ₂] 38	231(95.3), 276(33.2), 300(25.6), 340(13.0), 375(7.68), 458(3.69)

^a CH₂Cl₂ a temperatura ambiente, $\sim 5 \times 10^{-5}$ M

^b La deconvolución de las bandas de baja energía encaja con dos bandas solapadas (~ 415 y 465 nm **29**; ~ 420 y 470 nm **34**; ~ 438 y 462 nm **36**)

En el ligando libre PPh₂C≡CFc las bandas de baja energía aparecen ligeramente desplazadas hacia el rojo (345, 446 nm) en relación al HC≡CFc, probablemente debido a la presencia del grupo PPh₂.

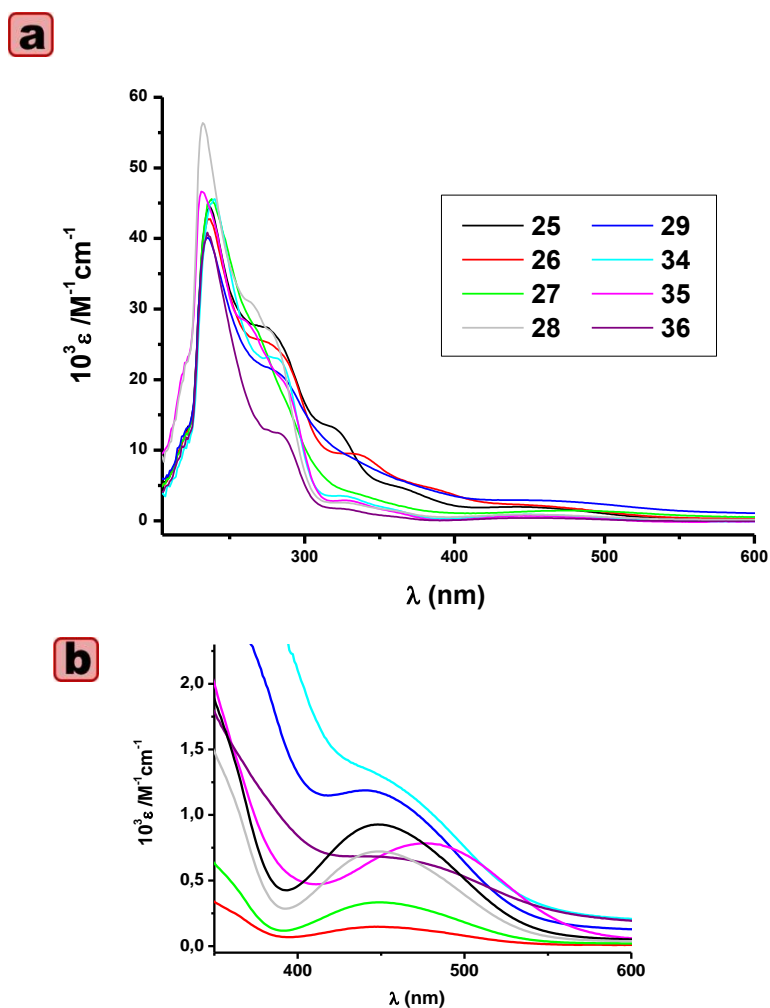


Figura IV-18. Espectros de UV-vis en CH_2Cl_2 5×10^{-5} M de compuestos seleccionados.

Como se muestra en la Figura IV-18, los derivados **25** – **38** muestran bandas de alta energía ($\lambda < 300$ nm), asignadas a transiciones π - π^* centradas en los distintos ligandos (C_6F_5 , $\text{C}\equiv\text{CFc}$, $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$), que también se observan en la alquiniolfosfina libre y en el ferrocenilacetileno. Además, se observan absorciones entre 300 – 400 nm, que se asignan tentativamente a una mezcla de transiciones ^1IL ($\pi \rightarrow \pi^*$ $\text{C}\equiv\text{CR}$, $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$, Fc) y $^1\text{MLCT}$ ($\text{Pt}(\text{d}) \rightarrow \text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$) y/o ($\text{d}\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{CR})$). Debemos señalar, que en general, la presencia de ligandos alquiniolo coordinados ($\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{CR}$) en los derivados **29** – **34** aumenta notablemente los valores de absorptividad molar (ϵ) de las bandas localizadas entre 300 y 400 nm, debido probablemente a la contribución de una mezcla de transiciones ^1IL y $^1\text{MLCT}$.

Curiosamente, a pesar de la diferente geometría, los espectros electrónicos de los isómeros [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **25** y [*trans*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **26** son similares. Las bandas localizadas a 335 nm (**25**) y 326 nm (**26**) en ambos compuestos son comparables con la observada en la PPh₂C≡CFc libre (345 nm), por lo que se asigna a una transición ¹IL, mientras que las absorciones a 358 nm (**25**) y 360 nm (**26**) probablemente tienen una cierta componente platino – ligando (¹MLCT). Sin embargo, el isómero [*trans*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **34** muestra las bandas de baja energía desplazadas hacia el rojo (333, 385, 448 nm) en comparación con las observadas en el derivado [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **29** (317, 359, 444 nm) (Figura IV-18). Este comportamiento ha sido observado en otros complejos mononucleares de tipo bis(alquinil)platino(II) con configuraciones *cis/trans*,^{172,386-388} y apunta a una deslocalización π más efectiva de las unidades alquinílicas (Fc-C≡C-Pt-C≡CFc) en el isómero *trans* (**34**). En estos derivados, la banda de 385 nm (**34**) y 359 nm (**29**) se atribuye, de acuerdo con asignaciones previas y estudios teóricos, a una mezcla de transiciones ¹IL π-π* (C≡CFc) y transferencia de carga platino-ligando alquinilo π(Pt) → π*(C≡CR) (¹MLCT).^{172,386,387}

Al igual que se observa en los complejos **1-5**, todos ellos (**25 – 38**) también muestran una absorción de baja intensidad en el rango (444 – 479 nm) debido a la presencia de grupos Fc (Figura IV-18.b). Como ya se ha comentado en la discusión de las propiedades ópticas del primer capítulo, las bandas de baja energía que aparecen en el espectro de UV/vis del HC≡CFc (336, 443 nm) y de otros derivados M-C≡CFc se asignan a transiciones ¹IL π→π* centradas en el ligando ferrocenilo y MLCT respectivamente, con cierto carácter d-d en ambas bandas.^{195,196}

En los complejos que contienen los ligandos C₆F₅ (**25 – 28**) esta banda de baja energía aparece a 448 nm, indicando una baja influencia de los coligandos y de la geometría (*cis* o *trans*) de los ligandos ferroceniletinilfosfina en esta transición. En la misma línea, en los alquinil derivados (**29 – 34**), esta banda se observa entre 444 y 450 nm, con escasa influencia de la fosfina (444 nm **29**, 450 nm **30**, 446 nm **31**) o del sustituyente del ligando alquinilo (447 nm **32**, 448 nm **33**, 448 nm **34**).

Sin embargo, la coordinación del fragmento “Pt(C₆F₅)₂” al derivado mononuclear [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **25** formando el compuesto dinuclear de platino [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(μ-1 κP:2 η²-PPh₂C≡CFc)₂]Pt(C₆F₅)₂] **35** produce un notable

desplazamiento al rojo en dicha banda (448 nm **25**, 479 nm **35**) (Figura IV-19). Este hecho puede ser explicado debido a que la coordinación del fragmento “Pt(C₆F₅)₂” aumenta la acidez de los fragmentos Fc, estabilizando el LUMO y en consecuencia disminuyendo el *gap* de la transición.

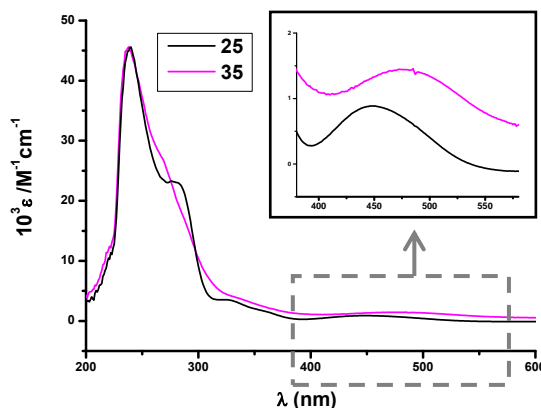


Figura IV-19. a) Espectros de absorción de [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **25** y [Pt(C₆F₅)₂(μ-1κP:2η²-PPh₂C≡CFc)₂]Pt(C₆F₅)₂] **35**.

En los derivados con un sistema de doble puente acetiluro (**36** – **38**) el cambio más aparente en relación a sus precursores (**29** – **31**) es un menor ensanchamiento de esta banda de baja energía, lo que se traduce en un ligero incremento en los valores de ϵ (ver Tabla IV-8).

Por otra parte, la comparación de los coeficientes de extinción de la absorción de baja energía en estos complejos indica que hay un ligero aumento en la intensidad, que es proporcional al número de centros de Fe(II). Así, los compuestos con cuatro centros Fe(II) [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **29** y [*trans*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **34** presentan coeficientes de extinción molar más altos que sus homólogos con dos centros de Fe(II) (**30** – **33**) y que los análogos con C₆F₅, [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **25** y [*trans*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **26**. Este aumento en los coeficientes de extinción refleja el efecto sumatorio de cromóforos y se ha observado en otros sistemas metálicos con múltiples cromóforos, tales como metalodendrimeros³⁸⁹ ó polifosfinas de Ru(II).³⁶⁵

Propiedades electroquímicas de los compuestos 25 – 38

Las propiedades electroquímicas de los compuestos **25 – 38** se han medido mediante experimentos de voltametría cíclica (CV) y diferencial de pulso (DPV). En la Tabla IV-9 se recogen los E_{1/2} de las oxidaciones que se producen en los compuestos **25 – 38**, así como los potenciales del etinilferroceno y del ligando PPh₂C≡CFc.

Tabla IV-13. Datos electroquímicos obtenidos para los complejos **25 – 38**^a

Compuesto	E _{1/2} (V)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	K _c
Fc/Fc ⁺	0.46	0.49	0.42	
HC≡CFc/HC≡CFc ⁺	0.61	0.65	0.56	
PPh ₂ C≡CFc/PPh ₂ C≡CFc ⁺	0.61	0.66	0.55	
[<i>cis</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂] 25	0.72	0.78	0.66	
[<i>trans</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂] 26	0.71	0.79	0.63	
[<i>cis</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂ C≡CFc)(tht)] 27	0.73	0.79	0.68	
[<i>cis</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂ C≡CFc)(PPh ₂ C≡CPh)] 28	0.72	0.79	0.67	
[<i>cis</i> -Pt(C≡CFc) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂] 29	0.37, 0.46, 0.64, 0.77 ^b			33
[<i>cis</i> -Pt(C≡CFc) ₂ (PPh ₂ C≡CPh) ₂] 30	0.37, 0.45	0.42, 0.49	0.32, 0.41	23
[<i>cis</i> -Pt(C≡CFc) ₂ (PPh ₂ C≡C <i>t</i> Bu) ₂] 31	0.36, 0.44	0.40, 0.48	0.31, 0.40	23
[<i>cis</i> -Pt(C≡CPh) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂] 32	0.68	0.74	0.62	
[<i>cis</i> -Pt(C≡C <i>t</i> Bu) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂] 33	0.70	0.75	0.65	
[<i>trans</i> -Pt(C≡CFc) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₂] 34	0.31, 0.40, 0.69	0.37, 0.45, 0.74	0.28, 0.36, 0.64	33
[{Pt(C ₆ F ₅) ₂ (μ-1κP:2η ² -PPh ₂ C≡CFc) ₂ }Pt(C ₆ F ₅) ₂] 35	0.69, 0.77	0.73, 0.82, 0.91 ^c	0.64, 0.73	23
[{Pt(PPh ₂ C≡CFc) ₂ (μ-η ¹ :η ² -C≡CFc) ₂ }Pt(C ₆ F ₅) ₂] 36	0.54, 0.61, 0.73	0.58, 0.64, 0.77	0.50, 0.57, 0.64	15
[{Pt(PPh ₂ C≡CPh) ₂ (μ-η ¹ :η ² -C≡CFc) ₂ }Pt(C ₆ F ₅) ₂] 37	0.55, 0.62	0.58, 0.65	0.48, 0.59	15
[{Pt(PPh ₂ C≡C <i>t</i> Bu) ₂ (μ-η ¹ :η ² -C≡CFc) ₂ }Pt(C ₆ F ₅) ₂] 38	0.55, 0.62	0.59, 0.65	0.51, 0.58	15

^a Todas las medidas se llevaron a cabo en CH₂Cl₂ y usando NBu₄PF₆ como electrolito soporte y frente a Ag⁺/AgCl. Velocidad de barrido 100 mV/s.

^b Datos obtenidos en el voltamograma de diferencial de pulso.

^c Asignada tentativamente a la oxidación irreversible del centro de Pt o a un producto de descomposición.

Como ya se ha comentado anteriormente, el etinilferroceno muestra un potencial de oxidación ~ 0.15 V mayor que el ferroceno debido a la deslocalización π de la densidad electrónica que se produce a través del triple enlace. El voltamograma de la alquinilfosfina PPh₂C≡CFc, muestra al igual que el etinilferroceno HC≡CFc, una onda de oxidación reversible a 0.61 V, lo que sugiere que el cambio de H por el grupo PPh₂ no tiene prácticamente influencia en las propiedades electroquímicas del fragmento C≡CFc. Sin embargo, cuando el ligando PPh₂C≡CFc se encuentra enlazado al centro de Pt^{II} se produce un desplazamiento a mayores potenciales de la oxidación del grupo Fc, siendo éste más difícil de oxidar en todos los casos que el ligando libre. Este hecho se observa tanto en los derivados de C₆F₅ (0.71–0.73 V **25 – 28**) como en los alquinílicos (0.68 V **32**, 0.70 V **33**) y es indicativo de cierta transferencia de densidad electrónica al centro de Pt a través del átomo de fósforo, lo que hace más difícil la oxidación de los

grupos Fc. Un desplazamiento similar de los potenciales de oxidación ha sido descrito por Baumgartner y col. en los complejos $[\text{MX}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ ($\text{M} = \text{Pt}$, $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{M} = \text{Pd}$, $\text{X} = \text{Cl}$, I ; 0.60-0.64 V vs SCE).³⁶⁷ En este sentido cabe recordar que este comportamiento contrasta, como ya se ha descrito en capítulos anteriores, con el hecho de que la coordinación ζ de grupos etinilferroceno a centros metálicos produce un desplazamiento catódico de los potenciales de oxidación, siendo por tanto más fácil de oxidar el grupo ferrocenilo en los sistemas $[\text{M}]-\text{C}\equiv\text{CFc}$ que en el ligando $\text{HC}\equiv\text{CFc}$ libre.^{63,68,79,203,205,206,390-394} Este hecho se ha atribuido a una parcial transferencia electrónica del metal al grupo Fc vía conjugación π y/o mediante efectos inductivos.

Los compuestos mixtos, $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{tht})]$ **27** y $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$ **28** muestran el patrón previsto para un solo grupo ferrocenilo (Figura IV-20), con una única onda en la voltametría cíclica y en la voltametría de diferencial de pulso (0.73 V **27**, 0.72 V **28**). En ninguno de los dos casos se observó la oxidación del centro de Pt^{II} .

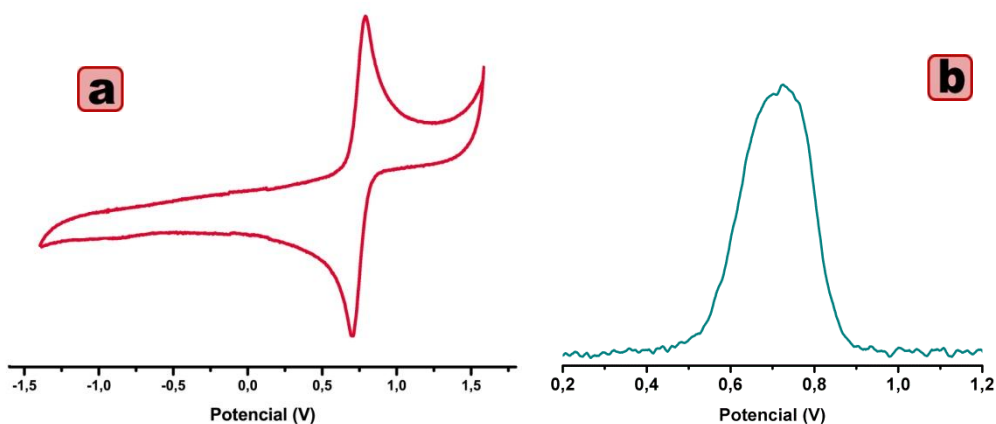


Figura IV-20. a) Voltamograma de $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{tht})]$ **27** con velocidad de barrido de 100 mV/s. b) Diferencial de pulso de $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$ **28** con velocidad de barrido de 2 mV/s.

Sin embargo, mientras la onda en el derivado **27** es reversible, en el caso del complejo con fosfinas mixtas $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$ **28**, la onda observada es quasi-reversible, ya que al aumentar la velocidad de barrido en la voltametría cíclica, aumenta la separación entre los picos anódico y catódico (Figura IV-21).

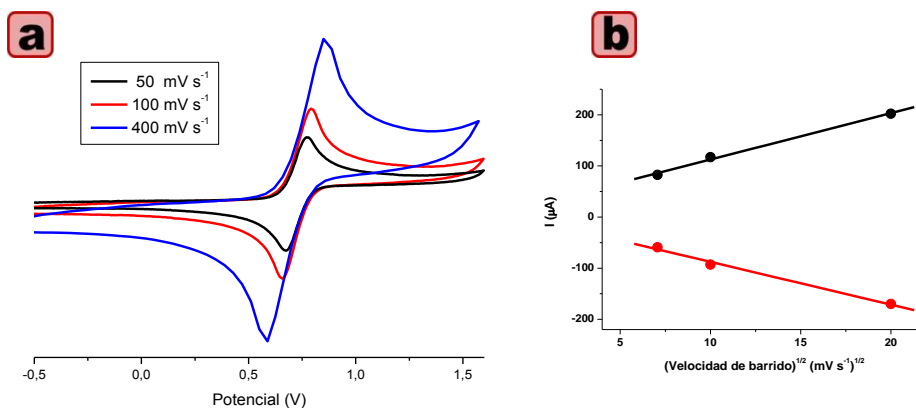


Figura IV-21. a) Voltametría cíclica de $[cis\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$ **28** en CH_2Cl_2 con distintas velocidades de barrido. b) Dependencia lineal de la Intensidad frente a la velocidad de barrido.

A pesar de la presencia de dos grupos ferrocenilo en los compuestos $[cis\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **25** y $[trans\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **26**, sus voltametrías cíclicas muestran una única onda reversible que se atribuye a la oxidación simultánea de los dos grupos ferrocenilo de los ligandos $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$, (Figura IV-22) lo que sugiere una interacción muy débil o incluso nula entre los grupos ferrocenilo.^{15,16} Comparando los $E_{1/2}$ de oxidación encontrados en estos isómeros *cis* y *trans* (0.72 V **25**, 0.71 V **26**) no se observa prácticamente diferencia, pero si profundizamos más en su comportamiento y comparamos los valores de separación de los picos $\Delta E_p'$ [$\Delta E_p' = E_{pa} - E_{pc}$] encontrados, en el caso del complejo $[cis\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **25** este valor ($\Delta E_p' = 0.12$ V) es igual al encontrado en el complejo $[cis\text{-PtCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ ³⁶⁷ y similar al de la alquilfosfina libre ($\Delta E_p' = 0.11$ V), lo que indica una clara ausencia de comunicación electrónica entre los grupos Fc. En el caso del complejo $[trans\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **26** este valor es algo mayor ($\Delta E_p' = 0.16$ V), por lo que es posible la existencia de una cierta interacción electrónica, aunque ésta sigue siendo muy pequeña (Figura IV-22). El diferente comportamiento electroquímico de una especie dependiendo de su geometría ya ha sido comprobado anteriormente, siendo este resultado consecuente con los obtenidos en los capítulos anteriores y otros estudios

publicados, en los que la interacción electrónica entre dos centros redox es mayor en sistemas con geometría *transoidal* que *cisoidal*.³⁹⁵

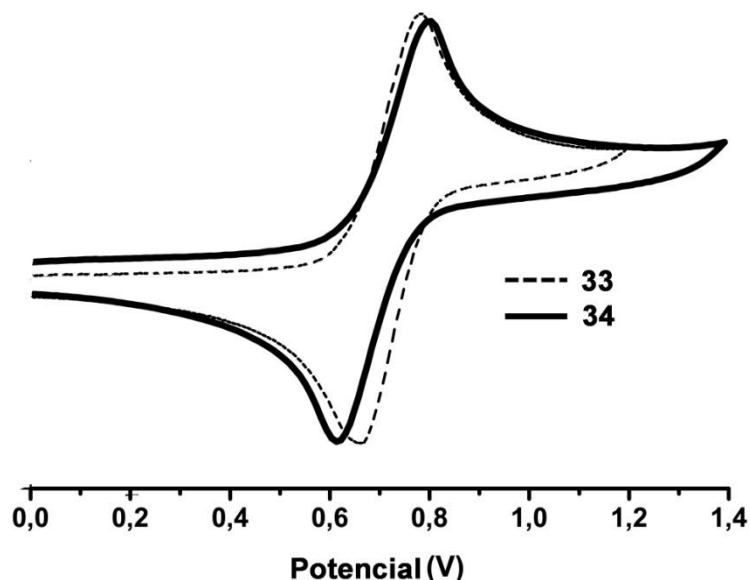


Figura IV-22: Voltamogramas de los derivados $[cis\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **25** (línea discontinua) y $[trans\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **26** (línea continua) con velocidad de barrido de 100 mV/s.

El isómero *trans*, $[trans\text{-Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **34**, con cuatro centros redox activos, muestra tres ondas reversibles en su voltametría cíclica, al igual que en el diferencial de pulso (Figura IV-23). Las dos primeras ondas (0.31, 0.40 V) pueden asignarse a la oxidación de los grupos Fc de los ligandos alquinilo, que se encuentran en disposición mutuamente *trans*, y por tanto, tienen más favorecida la comunicación electrónica. La tercera onda (0.69 V) se asigna de modo tentativo a la oxidación simultánea de los dos Fc de los ligandos $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$, lo que vuelve a demostrar que la deslocalización electrónica a través del fragmento $\text{C}\equiv\text{C}\text{-Pt}\text{-C}\equiv\text{C}$ es más favorable que a través de la unidad $\text{C}\equiv\text{C}\text{-P}\text{-Pt}\text{-P}\text{-C}\equiv\text{C}$. Es decir, la introducción de átomos adicionales de P entre el C(sp) y el Pt en el isómero *trans* aísla los grupos Fc.

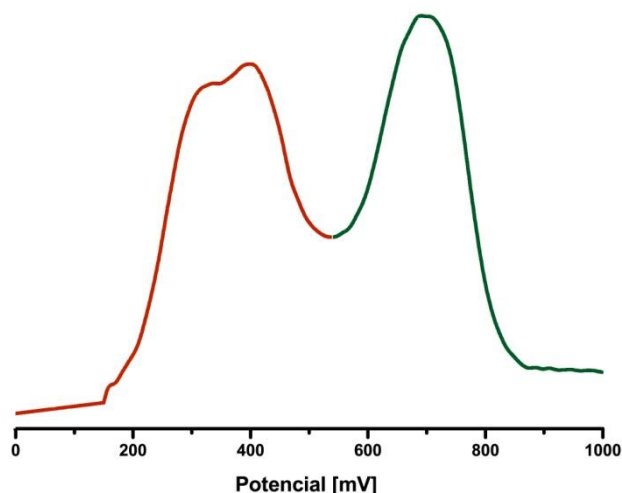


Figura IV-23. Diferencial de pulso del derivado [*trans*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **34** en CH₂Cl₂.

Curiosamente, el isómero análogo [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **29**, muestra una voltametría cíclica con cuatro ondas reversibles entre 0.37 y 0.77 V que no se llegan a resolver, y un diferencial de pulso en el que pueden verse las cuatro ondas parcialmente solapadas (Figura IV-24.a). Las dos primeras ondas se asignan a las oxidaciones de los grupos ferrocenilacetiluro (0.37, 0.46 V), ya que están en un rango similar a los valores de $E_{1/2}$ encontrados en los compuestos neutros que contienen este ligando descritos en el capítulo I (**1**, **2**) y en los complejos [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CR)₂] (R = Ph **30**, *t*Bu **31**) (0.37, 0.45 V **30**; 0.36, 0.44 V **31**). Sin embargo, como se muestra en la Figura IV-24.b, los complejos **30** y **31** exhiben pequeñas ondas a potenciales superiores marcados con *, probablemente debidas a la presencia en el medio de productos de descomposición generados electroquímicamente. Teniendo en cuenta la presencia de estas ondas en los derivados **30** y **31** y la falta de comunicación entre los grupos ferrocenilo observada en el complejo [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **25**, las dos ondas que se observan a mayores potenciales (0.64 y 0.77 V) en el complejo [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **29** probablemente se deben a una mezcla de ondas debidas a la oxidación de los grupos ferrocenilo en las alquililfosfinas (PPh₂C≡CFc) en el complejo **29** y a productos generados electroquímicamente.

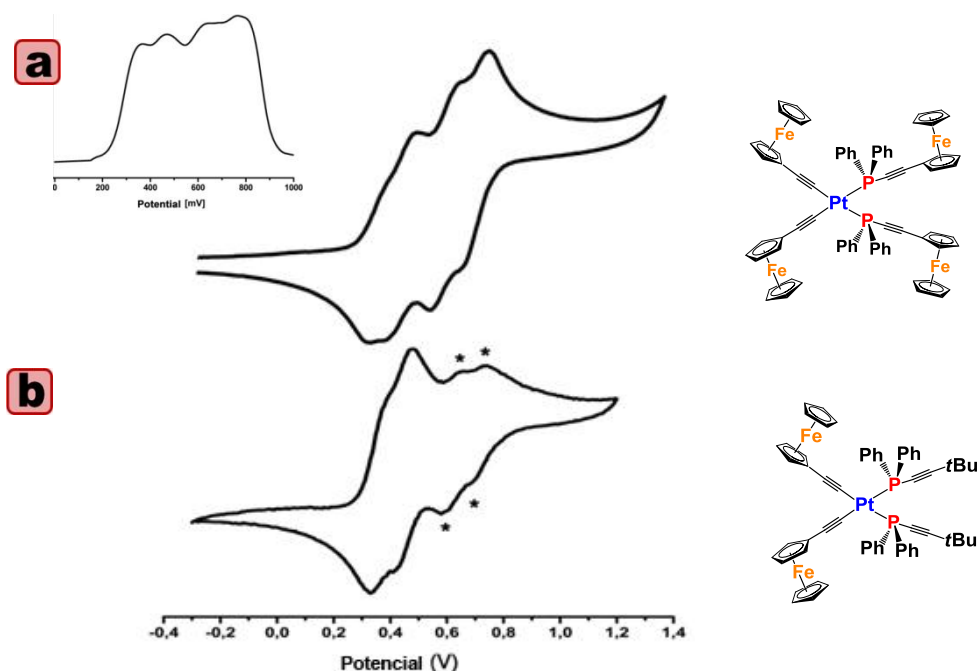


Figura IV-24. Voltametría cíclica y diferencial de pulso del derivado **29** (a) y voltametría cíclica de **31** (b) en CH_2Cl_2 a 100 mV/s.

La separación observada entre las dos primeras ondas permite estimar la constante de coproporciónación^{15,16,30} ($K_c = \exp[(\varepsilon_2^\circ - \varepsilon_1^\circ)/25.69]$) de los complejos **28** – **31** y **34**. Estos valores ($K_c \sim 33$ **29**, **23 30**, **23 31** y **33 34**) permiten clasificar a las especies de valencia mixta de estas especies como compuestos de Clase II en la clasificación Robin-Day.

La coordinación del fragmento “ $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ” a los complejos **25** y **29** – **31** produce un gran cambio en sus propiedades electroquímicas. Así, el compuesto diplatino [$\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P:}2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] **35** muestra un comportamiento radicalmente distinto al encontrado para su precursor **25**. En la voltametría cíclica de **35** se observan dos ondas reversibles (0.69, 0.77 V) que se asignan a las oxidaciones de los dos grupos Fc de la molécula. Como se muestra en la Figura IV-25, la separación de los procesos redox observada en el compuesto **35** ($E_{1/2}(2) - E_{1/2}(1) = 0.08$ V) sugiere cierta comunicación electrónica entre los grupos Fc, por lo que su especie parcialmente oxidada puede ser clasificada como especie de valencia mixta de Clase II en la clasificación de Robin-Day ($K_c = 22.6$). Este resultado contrasta con el observado en el complejo mononuclear **25** en el que no se aprecia ninguna comunicación electrónica entre los grupos Fc a través del fragmento “ $\text{-C}\equiv\text{C-PPh}_2\text{-Pt-PPh}_2\text{-C}\equiv\text{C-}$ ”. Adicionalmente,

también se observa una onda irreversible a 0.91 V de menor intensidad (▲ en Figura IV-25) que puede ser debida a la oxidación de un centro de Pt o a alguna especie generada electroquímicamente.

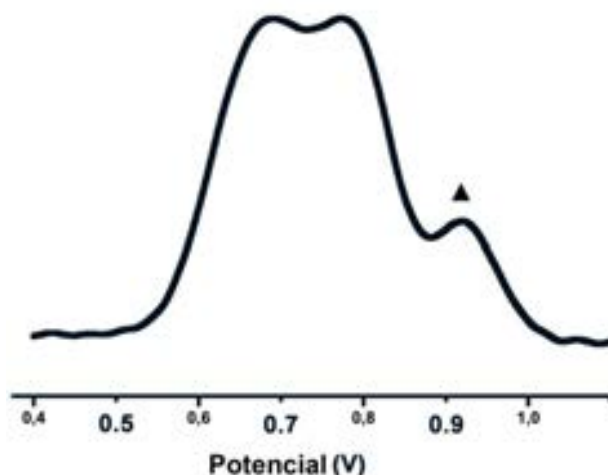


Figura IV-25. Diferencial de pulso del derivado [$\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P:}2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] **35** en CH_2Cl_2 a velocidad de barrido de 10 mV/s.

El hecho de que la coordinación del fragmento “ $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ” permita la existencia de comunicación electrónica entre ambos grupos Fc puede explicarse de varias maneras. La posible interacción a través del puente “ $\text{C}\equiv\text{C-PPh}_2\text{-Pt}_1\text{-PPh}_2\text{-C}\equiv\text{C}$ ” previsiblemente se vería aún más desfavorecida, debido a la menor densidad electrónica en los fragmentos $\text{P-C}\equiv\text{C}$, por lo que la comunicación se debe producir a través de los enlaces $(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})$ y el centro de platino del fragmento “ $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ” o a través del espacio³⁹⁶⁻⁴⁰⁰ (directamente por interacción de los orbitales π de los grupos Fc cercanos). Esta última posibilidad parece la más probable, ya que concuerda con el comportamiento electroquímico observado en los complejos **36** – **38**, que se explica a continuación, y sería coherente con la pequeña separación observada en la estructura molecular del complejo **35** entre los anillos C_5H_4 de los dos grupos ferrocenilo ($\text{C}(54)\cdots\text{C}(67)$ 3.429(9) Å, Figura IV-26).

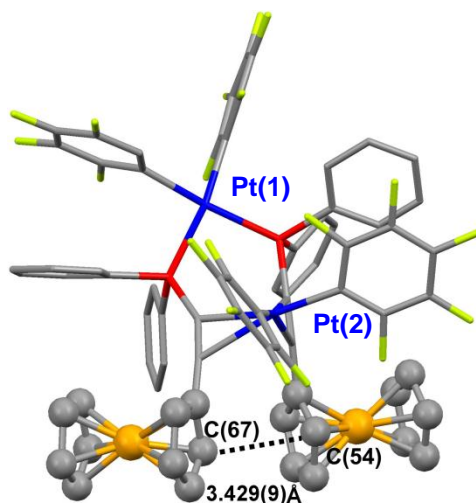


Figura IV-26. Vista de la estructura cristalina del complejo **35** mostrando la distancia entre los anillos ciclopentadienilo de los dos grupos ferrocenilo

El desplazamiento catódico observado en la primera onda de este complejo respecto a su precursor (0.69 V **35**, 0.72 V **25**) es sorprendente teniendo en cuenta que el grupo “Pt(C₆F₅)₂” retira densidad electrónica al enlazarse a los grupos alquínilo. Este desplazamiento también se ha observado en otros complejos con grupos ferrocenilo con interacciones a través del espacio,^{396,397} que muestran un menor valor de potencial de oxidación en las especies bimetalicas que en los que poseen un único grupo ferrocenilo. En cualquier caso, debido a la coordinación η^2 del fragmento “Pt(C₆F₅)₂” a los ligandos alquínilfosfina, el grado de interacción electrónica entre los grupos Fc es mayor que en su precursor.

Sorprendentemente, la coordinación del fragmento “Pt(C₆F₅)₂” a los ligandos ferroceniletinilo en los complejos [$\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] (R = Fc **36**, Ph **37**, *t*Bu **38**) produce un efecto distinto en sus propiedades electroquímicas en relación a sus precursores. A modo de ilustración en la Figura IV-27 se recoge la VC de **38** y su precursor **31**. Estos complejos (**36** – **38**) muestran dos ondas reversibles en sus voltametrías cíclicas y diferenciales de pulso (0.54, 0.61 V **36**; 0.55, 0.62 V **37**; 0.55, 0.62 V **38**) que se asignan a la oxidación consecutiva de los grupos Fc de los ligandos ferroceniletinilo. Como puede observarse en la Figura IV-30 que compara los complejos **31** y **38**, estas ondas se encuentran desplazadas a mayores valores de $E_{1/2}$ que en sus

precursores (0.37, 0.46 V **29**; 0.37, 0.45 V **30**; 0.36, 0.44 V **31**), lo que es coherente con la coordinación η^2 del grupo “Pt(C₆F₅)₂” y la consecuente reducción de la densidad electrónica a través del triple enlace haciendo más difícil la oxidación de los grupos Fc. La separación observada entre las ondas en estos complejos es menor ($\Delta E_{1/2} = 0.07$ V) a la observada en sus precursores (0.09 V **36**; 0.08 V **37**, **38**) sugiriendo una menor interacción entre los grupos ferrocenilo.

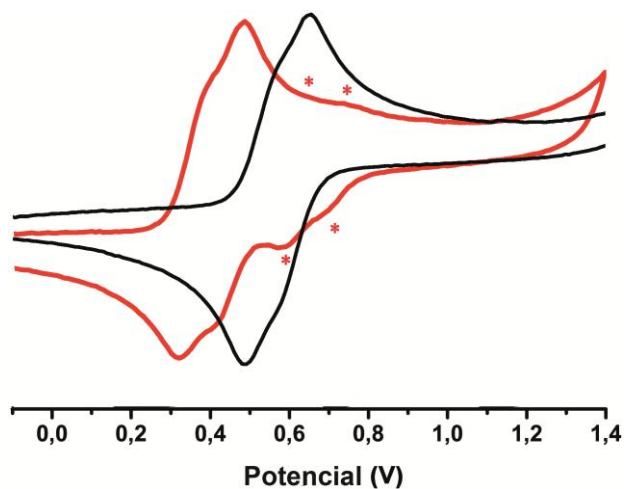


Figura IV-27. Voltametría cíclica de los complejos [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡C*t*Bu)₂] **31** (línea roja) y [{Pt(PPh₂C≡C*t*Bu)₂(μ - η^1 : η^2 -C≡CFc)₂}Pt(C₆F₅)₂] **38** (línea negra) en CH₂Cl₂ a velocidad de barrido de 100mV/s. La VC de **31** muestra ondas de subproductos (*) debidos a la oxidación de compuestos electrogenerados.

Como era de esperar, en el caso del complejo [{Pt(PPh₂C≡CFc)₂(μ - η^1 : η^2 -C≡CFc)₂}Pt(C₆F₅)₂] **36** con 4 grupos Fc aparece una onda reversible adicional. Como se ilustra en la Figura IV-28 las dos primeras ondas a 0.54 V y 0.61 V se asignan, como ya hemos comentado, a las oxidaciones de los grupos Fc de los ligandos alquiniilo y la onda a 0.73 V a la oxidación simultánea de los dos grupos ferrocenilo de las alquiniilfosfinas.

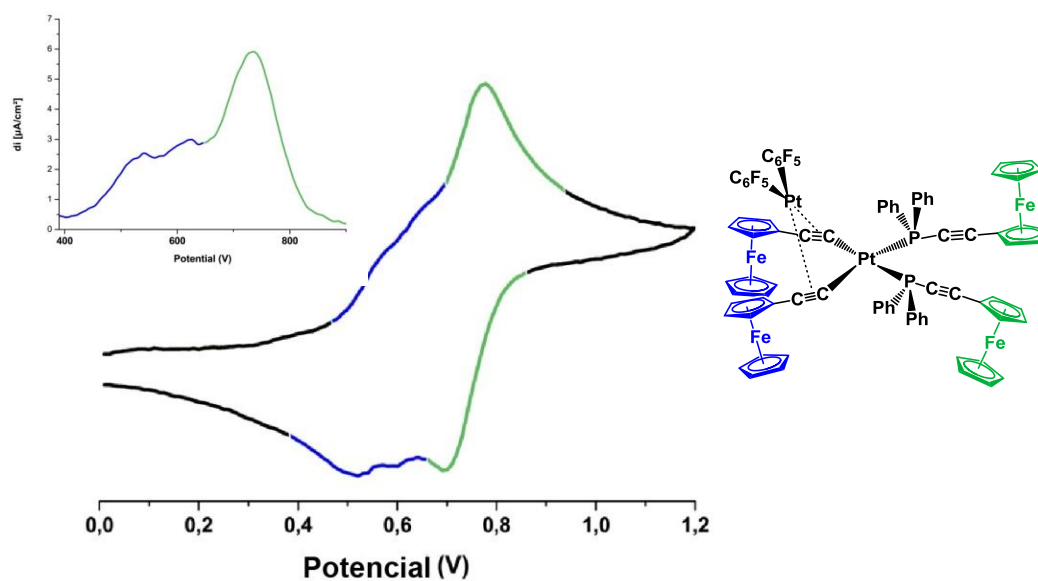


Figura IV-28. Voltametría cíclica y diferencial de pulso del complejo $[\{Pt(PPh_2C\equiv CFc)_2(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CFc)_2\}Pt(C_6F_5)_2]$ **36** en CH_2Cl_2 .

La separación observada entre las ondas en los complejos con dos centros de platino permite el cálculo de sus constantes de coproporción K_c (23 **35**; 15 **36** – **38**) lo que convierte a las especies parcialmente oxidadas de estos compuestos como de Clase II en la clasificación de Robin y Day.

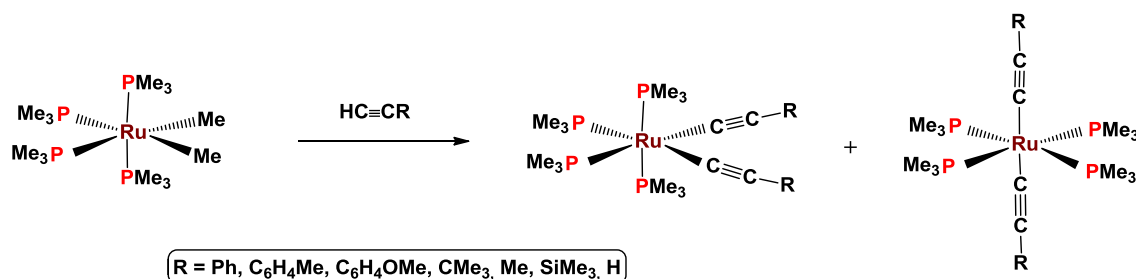
CHAPTER V

Synthesis
characterization
and properties of
new octahedral
alkynylphosphine
Ru^{II} complexes.

Synthesis characterization and properties of new octahedral alkynylphosphine Ru^{II} complexes.

As commented in the Introduction, the field of metal alkynyl systems is of great interest, among other reasons, due to the linear geometry, rigidity and possible π electron conjugation of the alkynyl fragments, that made these systems interesting candidates for molecular and optoelectronic devices.^{10,401-404} In this area, ruthenium-alkynyl complexes have attracted significant attention because of their potential applications in optical materials, including nonlinear optics^{124,405-410} and more recently nanoparticles stabilized by Ru-C \equiv C bonds,⁴¹¹ colorimetric⁴¹² and fluorescent⁴¹³ sensors and the development of conducting materials.^{36,414-418}

A related contribution with the work presented in this chapter is the publication by Field and coworkers in 2008 on the preparation of bis-alkynyl ruthenium complexes [*cis/trans*-Ru(C \equiv CR)₂(PMe₃)₄]⁴¹⁹ by a simple ζ -bond metathesis between [*cis*-RuMe₂(PMe₃)₄] and the corresponding HC \equiv CR. These complexes represent the first reported Ru^{II} derivatives with two alkynyl and four monodentated phosphine ligands. As is shown in the Scheme V-1 they are isolated as a mixture of isomers, but the authors demonstrated the occurrence of an easy photoisomerization (from *cis* to *trans* geometry) being the process, in some cases, thermally reversible.



Scheme V-1

Although alkynylphosphines have been intensively investigated due to their versatility and flexibility as polyfunctional ligands,^{139-141,328} and a great number of examples have been reported with a wide range of transition metals,^{139-141,328} Ru^{II} complexes bearing alkynylphosphines are rare in the literature.^{92,94,330,345,420-425} The known examples include half-sandwich,^{92,94,420,421,424} Ru₃ clusters^{423,425} and only a few octahedral complexes have been reported^{330,345,423} (Figure V-1).

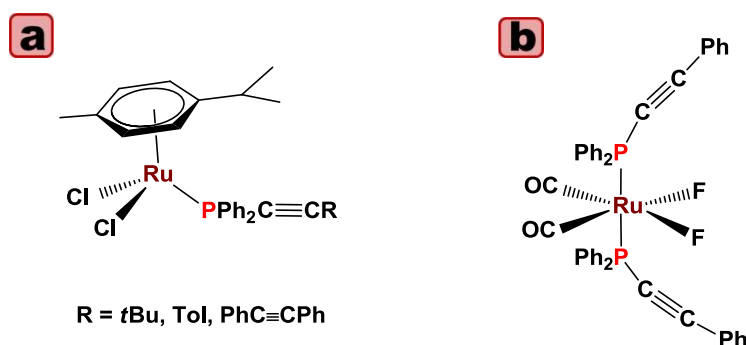
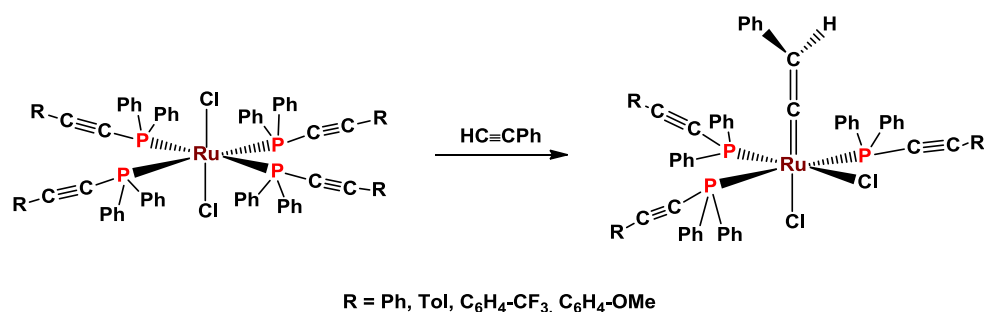


Figure V-1. Some examples of Ru^{II} complexes bearing alkynylphosphine ligands from references 31 (a) and 37 (b).

Within this area, a few years ago our group reported the synthesis of several six-coordinated Ru^{II} complexes [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡C-C₆H₄X)₄] (X = H, Me, OMe, CF₃) by simple reaction of RuCl₃·xH₂O with PPh₂C≡CR.³⁴⁵ Probably due to the steric demanding of the alkynylphosphine ligand, these complexes undergo a facile PPh₂C≡CR substitution by PhC≡CH leading to vinylidene complexes [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHPh)(PPh₂C≡CR)₃] (Reaction V-1) with concomitant reorganization of the geometry and were found to show high efficiencies as precatalysts in the ring-opening metathesis polymerization of norbornene.



Reaction V-1

As part of the study of new complexes with interesting electrochemical properties bearing ferrocenylalkynylphosphine and/or ferrocenylacetylde ligands, we considered of interest to synthesize and to examine the electrochemical properties of new series of octahedral Ru^{II} complexes containing these ligands. In this chapter we report the synthesis, characterization and electrochemical properties of the new complexes: [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄], [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHR)(PPh₂C≡CFc)₃] (R = Ph, Tol), [*trans/cis*-Ru(C≡CR')₂(PPh₂C≡CR)₄] (R = Ph, Tol, Fc; R' = Ph, Tol) and the ketovinyl derivative [*mer*-Ru{κC, O-C(CH₂COCH₃)=CHPh}Cl(PPh₂C≡CPh)₃].

V-1 Synthesis and characterization of alkynylphosphine Ru^{II} complexes.

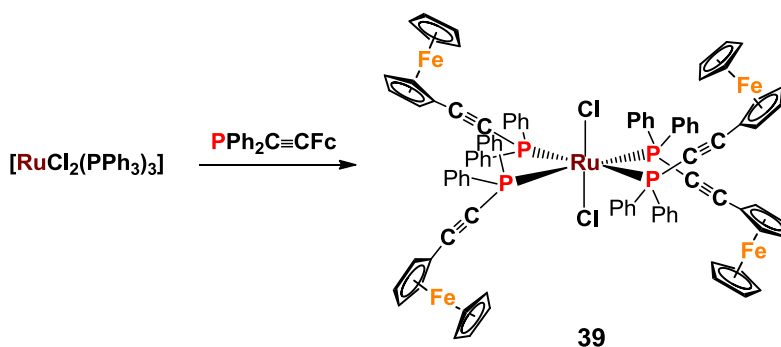
Synthesis and characterization of [trans-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] (39) and [mer,cis-RuCl₂(C=CHR)(PPh₂C≡CFc)₃] (R = Ph 40a, Tol 40b)

As commented in previous chapters, due to the additional interest that ligands with redox active groups provide to organometallic complexes, we firstly became interested in the preparation of the octahedral complex [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] **39**. However, we note that all attempts carried out to prepare **39** following the procedure previously reported by our group for complexes [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡C-C₆H₄X)₄] (X = H, Me, OMe, CF₃)³⁴⁵ (Reaction V-1), starting from RuCl₃·xH₂O and the ferrocenylphosphine PPh₂C≡CFc, were unsuccessful.

Finally, the compound [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] **39** was successfully prepared from the starting complex [RuCl₂(PPh₃)₃] by reaction with 4.5 equiv. of PPh₂C≡CFc in CH₂Cl₂ (Reaction V-2). Interestingly, the displacement of PPh₃ in the precursor takes place under very mild conditions within minutes (1 – 3 min) and, alternatively, complexes [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CR)₄] (R = Ph, Tol) employed in this work, were also obtained by this synthetic procedure in very high yield (~ 90 %) (see Experimental Section). The fast displacement of the PPh₃ ligand seems to be favored by the better electron donor nature of the alkynylphosphine ligands caused by the presence of the C≡CR unit. The reactions between [RuCl₂(PPh₃)₃] and PPh₂C≡CR are clean, and only the *trans*-configured six-coordinated complexes are formed (see spectroscopic characterization) even when the reactions are carried out in a molar ratio of 1:3.

We note that [RuCl₂(PPh₃)₃] has been previously used as precursor for the synthesis of complexes of type [RuCl₂L₄] [L = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA), N-heterocyclic carbene (NHC), dpdm, dppe, PPh₂(CH₂)₄PPh₂ (ampy), PMe₃].⁴²⁶⁻

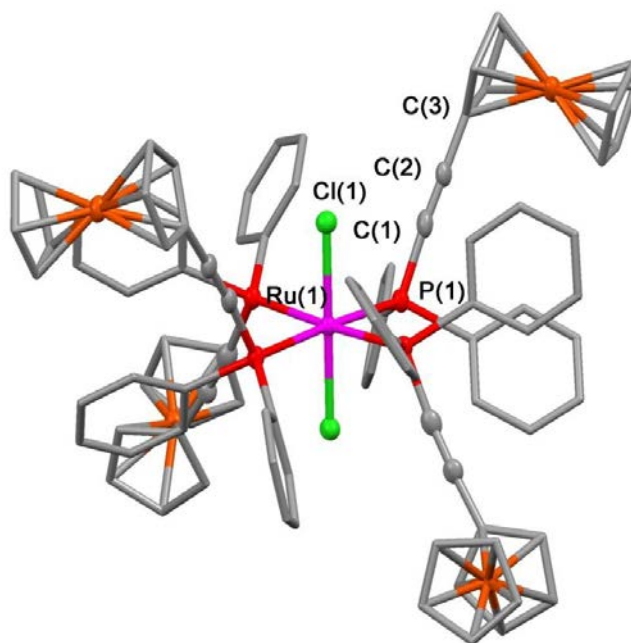
431



Reaction V-2

The IR spectrum of [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] **39** shows two ν(C≡C) strong bands (2180, 2161 cm⁻¹) in the typical range of *P*-coordinated PPh₂C≡CR ligands.³⁴⁵ The shift to higher wavenumbers in relation to free PPh₂C≡CFc (2146 cm⁻¹) is comparable to those found in complexes [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CR)₄] (R = Ph, 24 cm⁻¹; Tol 27 cm⁻¹).³⁴⁵

The compound [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] **39** was characterized by an X-ray diffraction study. X-ray quality crystals of this complex were grown by slow diffusion at -30°C of *n*-hexane into a solution of the crude in CH₂Cl₂. Its molecular structure is shown in Figure V-2 and the selected distances and angles are collected in Table V-1.

Figure V-2 View of the molecular structure of [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] **39**.

Ru(1)-P(1)	2.3975(9)	Ru(1)-Cl(2)	2.4209(13)
P(1)-C(1)	1.775(5)	C(1)-C(2)	1.183(6)
C(2)-C(3)	1.429(6)	H(14)-Cl(1)	2.5866(1)
H(20)-Cl(1)	2.6005(2)	H(18)-C(1)	2.466(4)
H(24)-C(1)	2.535(4)	H(18)-C(2)	2.742(5)
H(24)-C(2)	2.819(4)		
P(1)-Ru(1)-P(1)'	90.057(2)	P(1)-Ru(1)-P(1)''	176.39(6)
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	91.80(3)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)'	88.20(3)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(1)'	180.0	P(1)-C(1)-C(2)	174.3(4)
C(1)-C(2)-C(3)	177.2(5)		

As expected, the ruthenium center presents a distorted octahedral coordination mode with the chlorine atoms occupying two mutually *trans* positions. The structural details are similar to those seen for [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄] and in the range observed for other ruthenium-chloride derivatives.⁴³¹⁻⁴³³ In particular, the Ru-P distance [2.3975(9) Å] is slightly shorter than that found in [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄] [2.4077(8) Å],³⁴⁵ but longer than those reported in other [RuCl₂L₄] complexes [L = PPhH₂ 2.318(3), 2.319(3);^{432,433} PTA 2.316 – 2.353 Å],⁴³¹ indicative of weaker P-Ru bonds probably due to the more sterically demanding alkynylphosphine ligands. Owing to the symmetry, the four phosphorus atoms and the Ru center lie in the same plane and the mutually *trans* C≡CFc fragments are located above and below of this plane, forming a tetrahedral disposition around the ruthenium(II) center.

As is shown in Figure V-3, the disposition of the *trans*-PPh₂C≡CFc ligands allows the existence of cooperative close intramolecular contacts (four H_{endo}) between the *ortho* phenyl proton groups with both, the chlorine atoms and the free C≡C alkynyl (four H_{exo}) as acceptor fragments. The observed C-H...Cl [2.5866(1), 2.6005(2) Å] and C-H...C≡C [2.466(4) – 2.819(4) Å] distances are shorter than the sum of the corresponding van der Waals radii of the involved atoms ($r_{\text{H}} + r_{\text{Cl}} = 1.20 + 1.75 = 2.95 \text{ \AA}$; $r_{\text{C}_{\text{sp}}} + r_{\text{H}} = 1.78 + 1.20 = 2.98 \text{ \AA}$) and within the range reported in other related systems.³⁴⁵

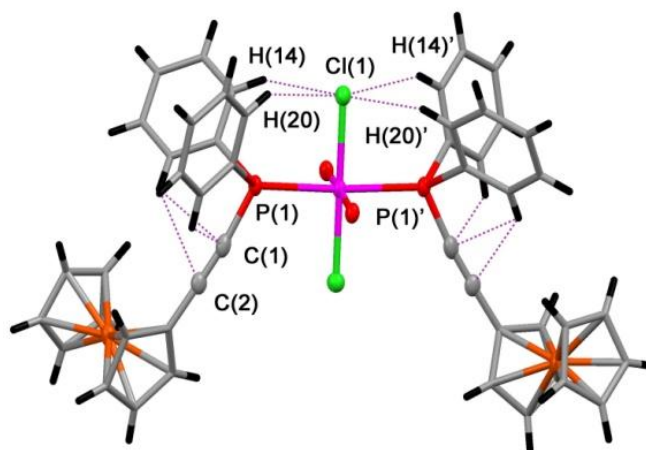


Figure V-3. View of the close C-H⋯Cl and C-H⋯C≡C intramolecular contacts in **39**.

As we previously noted for $[trans\text{-RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ (R = Ph, Tol), the characterization of **39** in solution is made at low temperature due to the low stability of these complexes in solution and the occurrence of a dissociative equilibrium with free alkynylphosphine. As can be seen in Figure V-4.b, the room temperature $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of complex **39** exhibits the expected singlet resonance at δ -3.97, together with an additional signal at -32.9 ppm due to free $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{Cfc}$ in a molar ratio 3:4, indicating a higher dissociation ($\sim 20 - 25\%$) than that previously observed for the related complexes $[trans\text{-RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ (R = Ph, Tol) ($\sim 5 - 10\%$). As shown in Figure V-4.a, upon cooling the temperature, the free alkynylphosphine signal almost disappears, shifting the equilibrium towards complex **39**.

The complex exhibits a relatively rigid structure in solution, as confirmed by the low temperature proton spectrum (Figure V-5) which displays separated signals for the *ortho* (δ 9.11 and 6.56) and *meta* (δ 7.02 and 6.79) protons of the phenyl groups, indicating hindering rotation around the P-C(Ph) bond, probably favored by the presence of the secondary contacts between the *ortho*-phenyl proton with the chlorine and C≡C fragments as confirmed by X-ray diffraction.

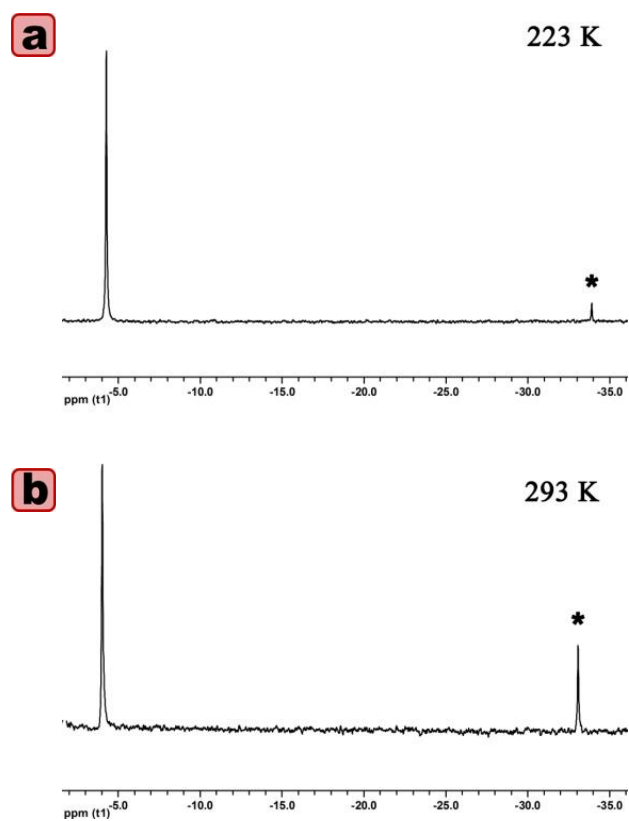


Figure V-4. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **39** in CDCl_3 at 223 K (a) and 293 K (b). * free $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$.

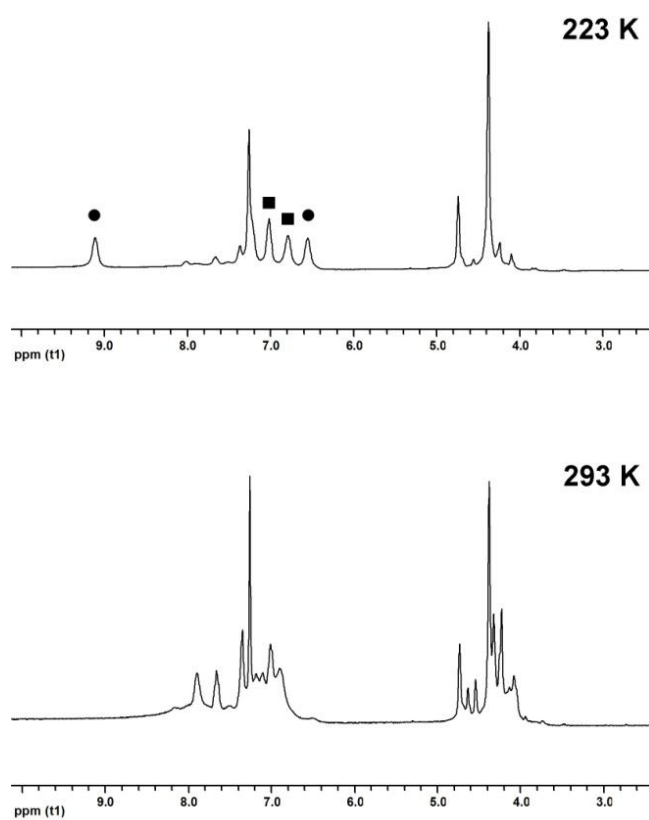
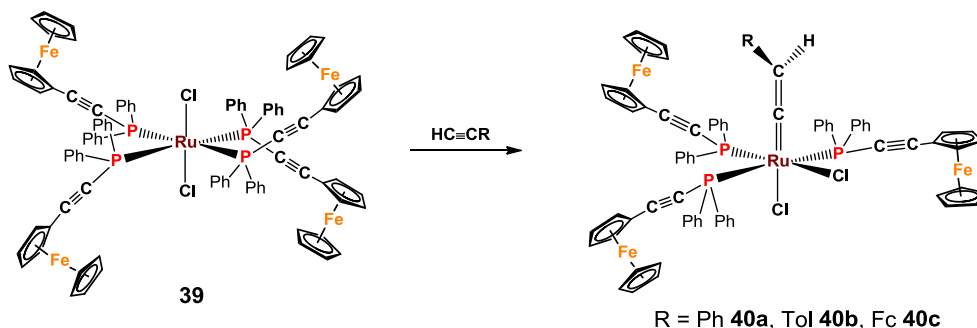


Figure V-5. ^1H NMR spectra of **39** in CDCl_3 at 223 and 293 K. ■ m - PPh_2 , ● o - PPh_2 .

Probably due to the higher dissociation of the phosphine ligand found in this derivative, we have observed that the reaction of **39** with alkynes is faster than that previously reported for [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CR)₄] (R = Ph, Tol).³⁴⁵ Thus, as shown in Scheme V-2, the reaction of [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] **39** with an excess of alkyne ligand HC≡CR (R = Ph, Tol) in CH₂Cl₂ gives rise to the formation of the vinylidene complexes [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHR)(PPh₂C≡CFc)₃] (R = Ph **40a**, Tol **40b**). The reaction is completed within minutes (15 min), contrasting with the previously reported 15 h necessary for completion of the analogous reaction starting from [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CR)₄] (R = Ph, Tol).³⁴⁵ Unfortunately, all attempts to obtain the related ferrocenylvinylidene complexes were fruitless. For complexes [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CR)₄] (R = Ph, Tol) no reaction was detected with HC≡CFc before decomposition of the precursors. In the case of complex [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] **39**, the reaction with HC≡CFc evolves with initial formation of the expected [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHFc)(PPh₂C≡CFc)₃] **40c** complex, as observed by NMR spectroscopy (³¹P{¹H}: δ 2.08 (t), 1.32 (d) (²J_{P-P} = 27.5 Hz); ¹H: δ ~ 5.50 (C=CH)). However, due to its rapid decomposition in solution, it could not be isolated as a pure product.



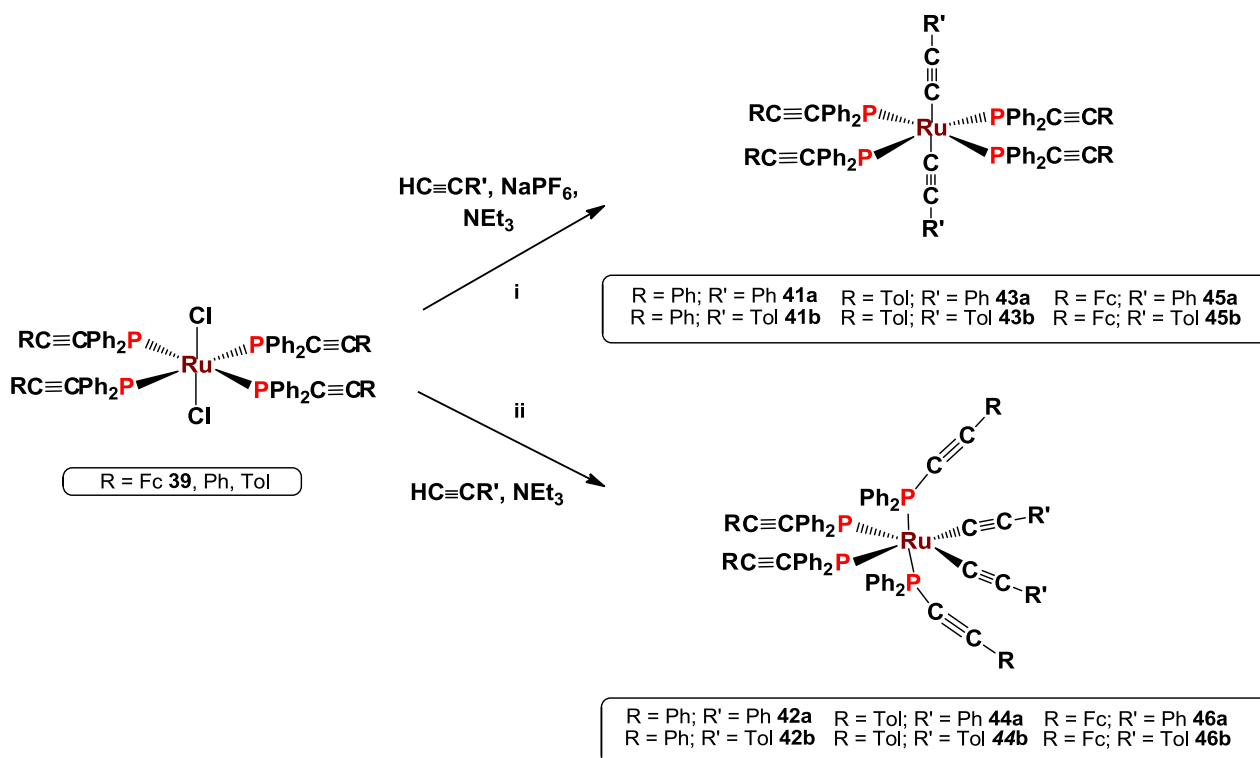
Scheme V-2

The vinylidene complexes [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHR)(PPh₂C≡CFc)₃] (R = Ph **40a**, Tol **40b**) show the expected triplet (δ 2.64 **40a**, 2.94 **40b**) and doublet (δ -0.36 **40a**, -0.16 **40b**) signals in their ³¹P{¹H} NMR spectra, thus confirming the same geometry observed in the previously reported vinylidene complexes [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHPh)(PPh₂C≡CR)₃] (R = Ph, Tol).³⁴⁵ Distinctive features are also the ν(C=C) band of the vinylidene ligand (1622 **40a**, 1632 cm⁻¹ **40b**) together with those ν(C≡C) of the PPh₂C≡CFc group (2182, 2157 **40a**, 2182, 2157 cm⁻¹ **40b**) in their IR spectra, the =CHPh resonance, which appears as a multiplet at δ 5.15 in their ¹H NMR

spectra and a characteristic low-field resonance at δ 359.6 (q, $^2J_{C-P} \sim 35$ Hz, **40a**) and 360.0 (**40b**) attributed to the α -carbon of the vinylidene unit in their $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra.

Synthesis and characterization of trans/cis [Ru(C \equiv CR') $_2$ (PPh $_2$ C \equiv CR) $_4$] (41 – 46) and [mer-Ru{ κ C,O-C(CH $_2$ COCH $_3$)=CHPh}Cl(PPh $_2$ C \equiv CPh) $_3$] (47).

Alkynes are known to react with ruthenium complexes in the presence of a base to generate alkynyl complexes.^{108,412,413,418,434-438} By starting with halide derivatives, the addition of a suitable halide scavenger has been also reported.^{414,439-446} Therefore we examined the possibility of formation of mixed alkynyl-alkynylphosphine ruthenium complexes by reaction of the dichloride complexes [*trans*-RuCl $_2$ (PPh $_2$ C \equiv CR) $_4$] (R = Fc **39**, Ph, Tol,) with terminal alkynes (HC \equiv CR'; R' = Ph, Tol) and NEt $_3$ as a base and, in the presence or absence of NaPF $_6$ as an abstractor of Cl $^-$. As illustrated in Scheme V-3, we found that the final geometry depends on the presence or absence of NaPF $_6$ to favor the abstraction of the chloride ligands.



Scheme V-3

Thus, when the reactions are carried out in the simultaneous presence of NEt_3 and NaPF_6 in dichloromethane (Scheme V-3.i), they evolve with substitution of both chlorine atoms and formation of the *trans*-configured complexes [*trans*- $\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_4$] (**41**, **43** and **45**) as final complexes, which are isolated in moderate yields (33 – 54 %) as pale yellow (**41** and **43**) or orange (**45**) solids after work-up. We should note that complexes [*trans*- $\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_4$] (R = Ph **41a**, Tol **43b**) were previously prepared in our research group.⁴⁴⁷

Monitoring some of the reactions by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy showed that the formation of the *trans*-configured complexes is relatively slow and clearly takes place through the initial formation of the *cis*-isomers, which are concomitantly seen in the reaction mixture. For instance, after 90 min of stirring the reaction mixture [*trans*- $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$] / $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ / NEt_3 / NaPF_6 reveals the presence of [*trans*- $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$], [*trans*- $\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$] **41a** and [*cis*- $\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$] **42a** in a molar ratio of *ca.* 1.5 : 2 : 6 together with free phosphine and $\text{OPPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$, which are also present in small amounts. The precursor is consumed in ~ 4 h, and the complexes **42a** (*cis*) and **41a** (*trans*) are still present in *ca.* ~ 6 : 4. After 8 h, the **41a** (*trans*) isomer was shown to be the main product of the reaction.

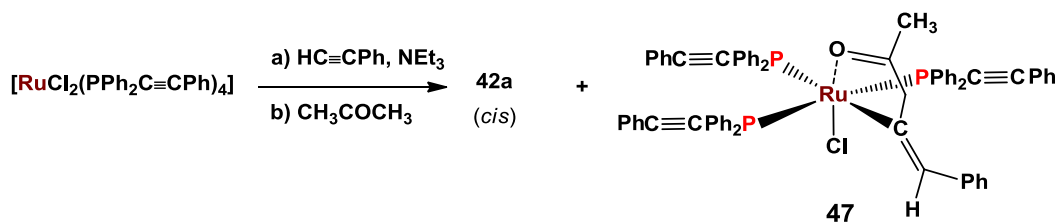
However, when the reactions are carried out in the absence of NaPF_6 the formation of the *trans* isomers is not detected. Under these conditions (Scheme V-3.ii) the reactions are faster and evolve mainly with formation of the *cis*-configured complexes, which are also isolated as beige (**42** and **44**) or orange (**46**) solids in moderate yields (25 – 57 %) by concentration to *ca.* 2 mL and addition of diethylether.

Despite our efforts, the reactions of [*trans*- $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_4$] (R = Fc **39**, Ph, Tol,) with ferrocenylacetylene, in the presence of a base, evolve with formation of mixtures from which we were not able to isolate a pure product.

As commented in the beginning of this chapter, although photoisomerization of octahedral complexes and the thermally reversible nature of this process, has been previously reported in other Ru^{II} complexes,^{419,448-450} all attempts to isomerize one of

the *cis* derivatives (once isolated as pure complexes) to the *trans* failed, either by heating or ultraviolet irradiation. As followed by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy, the only phosphorus-containing product formed in all attempts was oxidized alkynylphosphine. In order to gain some insight relative to the stability of both isomers, DFT calculations (Gaussian03, B3LYP/LanL2Dz) were performed on *trans/cis* isomer complexes $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$ **41a** and **42a** and the results are shown in the Theoretical Calculations Section (V-2).

To our surprise, in the synthesis of the *cis*-configured complex **42a** we systematically observed the formation of an unusual ketovinyl derivative complex [*mer*- $\text{Ru}\{\kappa\text{C},\text{O}-\text{C}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)=\text{CHPh}\}\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$ **47** by modifying the work up of the final reaction mixture (Reaction V-3). After filtration of the *cis* derivative **42a**, treatment of the filtrate (see Experimental Section) with acetone gives rise to a solution from which the pale yellow complex **47** crystallized in small yield (17 %).



The structure of this complex was determined by a single-crystal X-ray diffraction study (see below), which confirmed the presence of a chloride ligand and the formation of a ketovinyl group, $\text{C}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)=\text{CHPh}$, acting as a $\kappa^2\text{C},\text{O}$ chelating ligand.

The formation of **47** was unexpected because involves not only activation of a C-H bond of a CH_3COCH_3 molecule, but also its formal addition to a $\text{C}\equiv\text{C}$ triple bond. Activation of acetone in basic media yielding ketovinyl derivatives has many precedents.^{193,451-454} In ruthenium chemistry the activation of acetone by a hydroxide bridging complex to give a ketovinyl bridging derivative has been reported.⁴⁵⁵ *Endo* vinylketones having also a five-membered ring have been generated by a combination of insertion and hydration processes of $[\text{Tp}(\text{NH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)\text{Ru}-\text{Cl}]$ with $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ in

the presence of H₂O.⁴⁵⁶ In the case of complex **47**, the mechanism of its formation is unclear, and it was not deeply investigated. We observed that performing the reaction of [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄] with HC≡CPh and NEt₃ in a mixture of CH₂Cl₂/acetone, complex **47** was also generated as a by-product, but its yield was similar, being the main product the *cis* ruthenium complex **42a**. We also note that the attempts to obtain complex **47** by treatment of the previously reported [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHPh)(PPh₂C≡CPh)₃]³⁴⁵ complex with acetone in presence of base (NEt₃, KOH...) were fruitless, thus excluding the formation of this vinylidene derivative as intermediate in the mechanism leading to **47**.

Complexes **41** – **47** are air stable solids and they have been characterized by usual analytical (elemental analysis, MALDI-TOF) and spectroscopic techniques (IR, ¹H, ¹³C{¹H}, and ³¹P{¹H} NMR). The structures of [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41a**, [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CFc)₄] **46a** and [*mer*-Ru{κC,O-C(CH₂COCH₃)=CHPh}Cl(PPh₂C≡CPh)₃] **47** have been also confirmed by x-ray diffraction studies.

The molecular structures of [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41a** and [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CFc)₄] **46a** are shown in Figure V-6 and selected distances and angles for both complexes are collected in Table V-2.

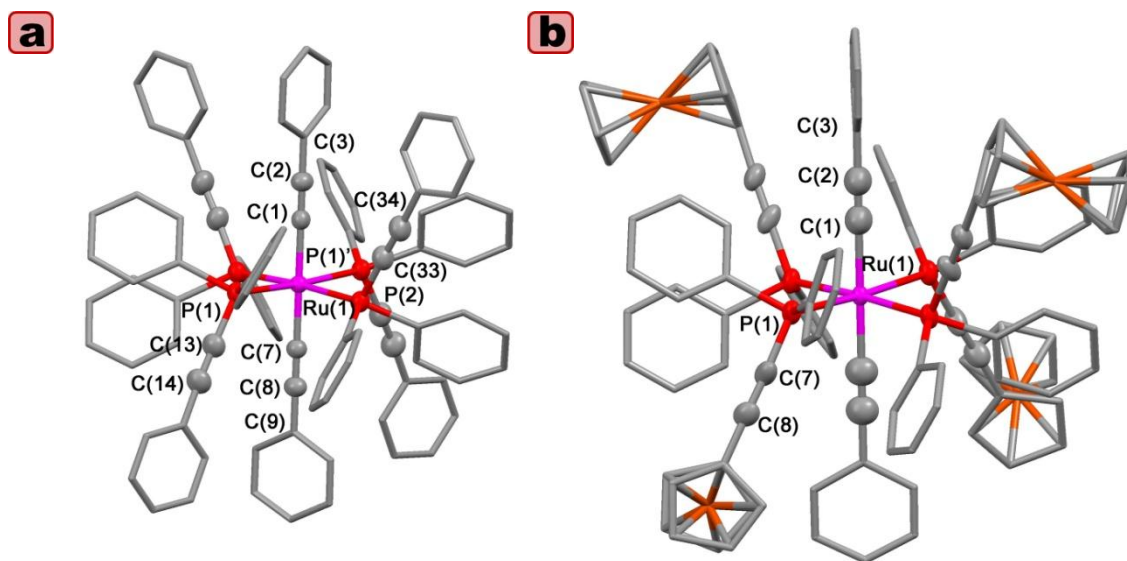


Figure V-6. View of the molecular structure of a) [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] (**41a**) and b) [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CFc)₄] (**46a**).

Table V-2. Selected distances (Å) and angles (°) for complexes 41a and 46a ·2CHCl ₃ ·2hexane			
[<i>trans</i> -Ru(C≡CPh) ₂ (PPh ₂ C≡CPh) ₄] 41a			
Ru(1)-P(1)	2.3843(4)	P(1)-C(7)	1.758(3)
C(7)-C(8)	1.188(3)	C(8)-C(9)	1.450(3)
Ru(1)-C(1)	2.062(2)	C(1)-C(2)	1.218(3)
C(2)-C(3)	1.442(3)		
C(1)-Ru(1)-P(1)	87.781(17)	P(1)-Ru(1)-P(1)'	175.56(3)
P(1)-C(7)-C(8)	177.9(2)	C(7)-C(8)-C(9)	177.3(3)
Ru(1)-C(1)-C(2)	180.0	C(1)-C(2)-C(3)	180.0
[<i>trans</i> -Ru(C≡CPh) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₄]·2CHCl ₃ ·2hexane 46a ·2CHCl ₃ ·2hexane			
Ru(1)-P(1)	2.3724(14)	P(1)-C(7)	1.753(7)
C(7)-C(8)	1.195(10)	C(8)-C(9)	1.433(10)
Ru(1)-C(1)	2.132(12)	C(1)-C(2)	1.103(16)
C(2)-C(3)	1.452(17)		
C(1)-Ru(1)-P(1)	92.06(5)	P(1)-Ru(1)-P(1)'	175.88(10)
P(1)-C(7)-C(8)	177.7(6)	C(7)-C(8)-C(9)	178.1(7)
Ru(1)-C(1)-C(2)	180.0	C(1)-C(2)-C(3)	180.0

As expected, the ruthenium center presents in both structures a distorted octahedral coordination mode with the alkynyl groups occupying two mutually *trans* positions. Complexes **41a** and **46a** crystallize in the *P*-4/2₁/*c* and *I*-4 groups respectively, the ruthenium, C_α, C_β, and C_γ atoms being in a quaternary axis. Therefore, the alkynyl fragments in both structures are totally linear (Ru-C_α-C_β and C_α-C_β-C_γ 180°). The structural details are in the range of what is usually observed for neutral bis(alkynyl)phosphine complexes [RuP₄(C≡CR)₂].⁴⁵⁷ Note that the Ru-P distances are slightly shorter than those found in their precursors [2.3843(4) Å **41a**, 2.4077(8) Å [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄]; 2.3724(14) Å **46a**, 2.3975(9) Å **47**]. As shown in Figure V-7, short contacts between the *ortho* protons of the PPh₂ entities and the alkynyl carbons of both alkynylphosphines and alkynyl ligands are seen (2.467 – 2.583 Å). These contacts are in the range found in other complexes with C-H...C≡C interactions.

172,345,458-460

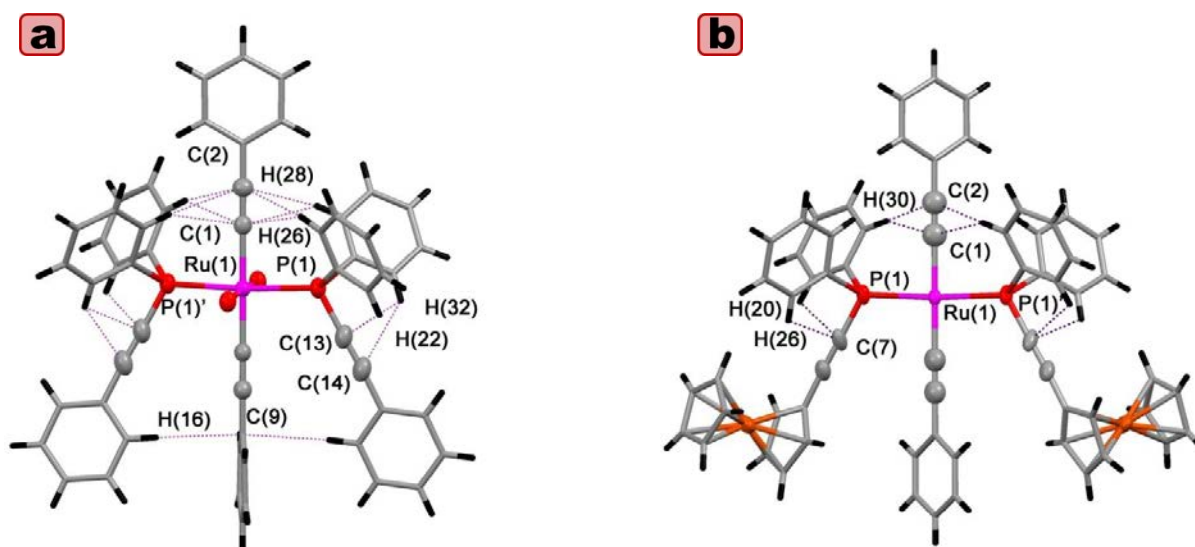


Figure V-7. View of the short C-H...C contacts in **41a** (a) and **46a** (b).

The IR spectra of the bis(alkynyl) complexes **41** – **46** show the expected $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ bands ($2163 - 2185 \text{ cm}^{-1}$, *trans*; $2161 - 2182 \text{ cm}^{-1}$, *cis*) for the alkynylphosphine ligands and the $\text{C}\equiv\text{CR}$ moieties ($2063 - 2065 \text{ cm}^{-1}$, *trans*; $2072 - 2080 \text{ cm}^{-1}$, *cis*). The *trans* geometry of **41**, **43** and **45** is in accordance with the presence in their $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of a single and slightly downfield singlet resonance in relation to the precursors (δ 3.99 – 5.90). However, the *cis*-configured complexes **42**, **44** and **46** display two triplets in the range (δ 2.62 – 3.17; -4.10 – -2.55) with the expected characteristic mutually *cis* ($^2J_{\text{P-P}} \sim 37 \text{ Hz}$) coupling constant. The low solubility of the complexes hampered the acquisition of the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra and only for complexes **41a** and **43a** could the acetylenic carbon resonances be observed after prolonged accumulation (See Experimental Section). It is worth noting that complexes **41** – **44** (R, R' = Ph, Tol) are more stable in solution than their precursors ($[\text{trans-RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ R = Ph, Tol). They only show partial decomposition after a week in CDCl_3 solution, while complexes with the ferrocenylalkynylphosphine ligand (**45** and **46**) decompose in solution in hours.

The short C-H...C contacts between the *ortho* protons of the PPh_2 entities and the $\text{C}\equiv\text{CR}$ atoms of both alkynylphosphines and alkynyl ligands observed in the solid state (Figure V-5) are also maintained in solution at low temperature. This conclusion is extracted from the variable-temperature ^1H NMR spectra recorded for the

trans configured complexes **41a** and **43a**, as illustrative examples. As shown in Figure V-8 for [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41a**, two different signals are seen at low temperature for the *endo* and *exo* protons in the *ortho* and *meta* positions, of the phenyl groups due to the PPh₂ units. This pattern indicates that the interactions of these protons with the alkynyl fragments hinder the rotation of the Ph rings around the P-C bonds on the NMR time scale. Upon increasing the temperature, the *ortho* protons signals clearly broaden, being the coalescence temperature of 263 K, and a broad single signal is still seen at 313 K. The energetic barrier calculated for this process is similar in both complexes ($\Delta G^{\ddagger}_{263} \sim 47.2$ KJ/mol **41a**, $\Delta G^{\ddagger}_{263} \sim 46.6$ KJ/mol **43a**) and also comparable to the observed in [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄] ($\Delta G^{\ddagger}_{263} \sim 46.5$ KJ/mol).³⁴⁵

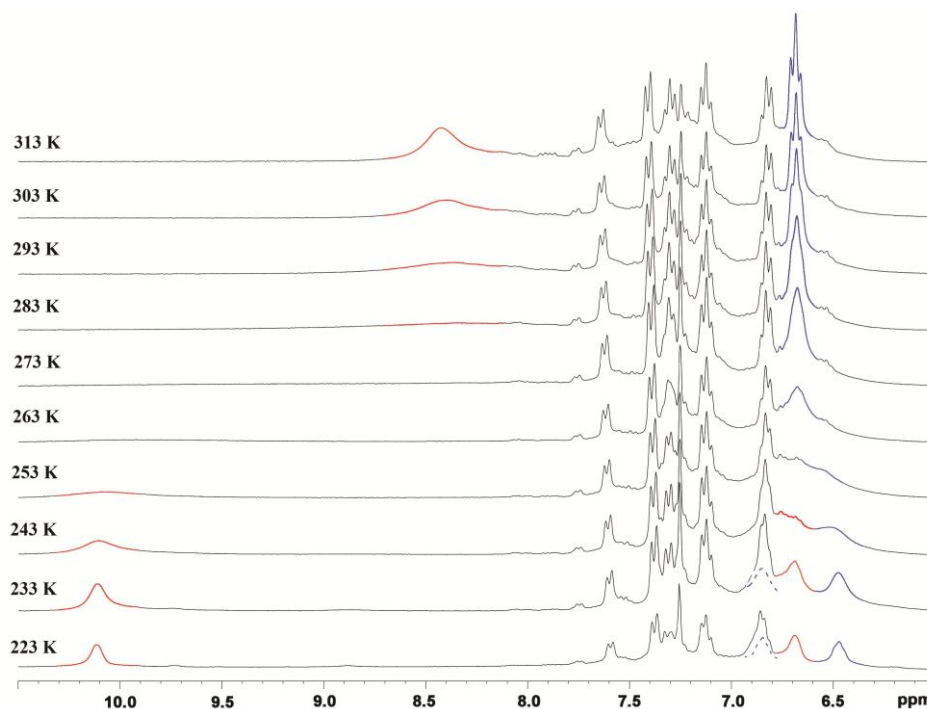
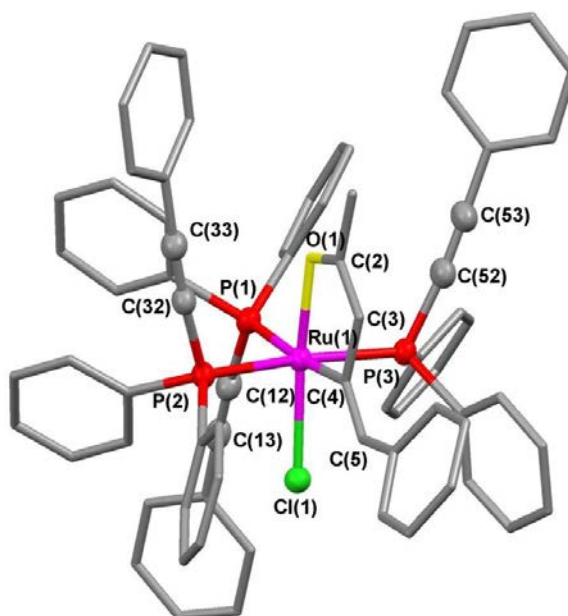


Figure V-8. Variable-temperature ¹H NMR spectra (400 MHz) in CDCl₃ in the aromatic region of [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] (**41a**) ($\sim 1 \times 10^{-3}$ M).

As commented before, the molecular structure of the ketonyl derivative [*mer*-Ru{ κ C,*O*-C(CH₂COCH₃)=CHPh}Cl(PPh₂C≡CPh)₃] **47** was determined by X-ray crystallography (Figure V-9 and Table V-3).

Figure V-9. Molecular structure of $[mer\text{-Ru}\{\kappa C,O\text{-C}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)=\text{CHPh}\}\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$ **47**.Table V3. Selected distances (Å) and angles (°) for complex **47**·0.5(CH₃COCH₃)

$[mer\text{-Ru}\{\kappa C,O\text{-C}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)=\text{CHPh}\}\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$ 47 ·0.5(CH ₃ COCH ₃)			
Ru(1)-P(1)	2.3698(7)	Ru(1)-P(2)	2.3490(7)
Ru(1)-P(3)	2.3458(7)	Ru(1)-C(4)	2.069(3)
Ru(1)-O(1)	2.129(2)	Ru(1)-Cl(1)	2.4116(7)
C(2)-O(1)	1.243(4)	C(2)-C(3)	1.295(4)
C(3)-C(4)	1.445(4)	C(4)-C(5)	1.317(4)
C(1)-C(2)	1.494(5)	C(5)-C(6)	1.472(4)
C(12)-C(13)	1.192(4)	C(32)-C(33)	1.212(4)
C(52)-C(53)	1.202(4)	P(1)-C(12)	1.756(3)
P(2)-C(32)	1.752(3)	P(3)-C(52)	1.757(3)
O(1)-Ru(1)-Cl(1)	171.17(6)	O(1)-Ru(1)-P(1)	95.07(6)
O(1)-Ru(1)-P(2)	90.79(6)	O(1)-Ru(1)-P(3)	90.09(6)
P(1)-Ru(1)-C(4)	173.90(8)	P(2)-Ru(1)-P(3)	171.16(2)
P(1)-Ru(1)-P(2)	93.91(3)	P(1)-Ru(1)-P(3)	94.78(3)
P(1)-C(12)-C(13)	172.8(3)	P(2)-C(32)-C(33)	172.5(3)
P(3)-C(52)-C(53)	174.3(3)	C(12)-C(13)-C(14)	177.4(3)
C(32)-C(33)-C(34)	177.0(3)	C(52)-C(53)-C(54)	179.1(4)
Ru(1)-C(4)-C(5)	78.48(10)	Ru(1)-C(4)-C(3)	109.07(18)
C(4)-C(5)-C(6)	132.4(3)	C(4)-C(3)-C(2)	116.6(2)
C(3)-C(2)-O(1)	124.8(3)	C(3)-C(2)-C(1)	115.5(3)
Ru(1)-O(1)-C(2)	110.6(2)		

The X-ray diffraction analysis reveals a distorted octahedral geometry around the ruthenium center with a *mer* disposition of the alkynylphosphine ligands, and the chloride in *trans* position to the oxygen atom of the formed chelate. The five-membered oxoruthenium cycle is planar (torsion angle between 1.16 and 2.83°) with the phenyl

ring of the *exo* double bond slightly twisted ($\sim 30.5^\circ$) and in a *trans* disposition to the ruthenium centre. The Ru(1)-C(4) [2.069(3) Å] and Ru(1)-O(1) [2.129(2) Å] bond distances are comparable to those observed for other Ru-C(vinyl) and Ru-O (ketone, acetate) complexes.⁴⁶¹⁻⁴⁶⁵ In the ligand, the *exo* C=C double [C(4)-C(5) 1.317(4) Å] and single C(3)-C(4) [1.445(4) Å] bonds within the cycle are unremarkable, but the C(2)-C(3) distance [1.295(4) Å] is clearly shorter than expected for a single bond. All the Ru-P lengths are smaller than that found in its precursor [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄], probably due to the loss of one steric-demanding alkynylphosphine ligand. As expected, the Ru-P(1) distance [2.3698(7) Å] is slightly longer than the remaining Ru-P distances [2.3490(7), 2.3458(7) Å], in accordance to the stronger *trans* influence exerted by the vinyl carbon atom relative to the phosphine ligands.

Weak secondary Cl⋯H [2.7558(7) – 2.8247(7) Å] and O⋯H [2.570 (2) Å] contacts with three or two *ortho* hydrogen atoms of the phenyl rings of the PPh₂ groups are seen (see Figure V-10). Also weak C-H⋯(C≡C) contacts are found between two *ortho* protons of the PPh₂ groups and the triple bond of each alkynylphosphine [2.5278(3) – 2.640(3) Å].

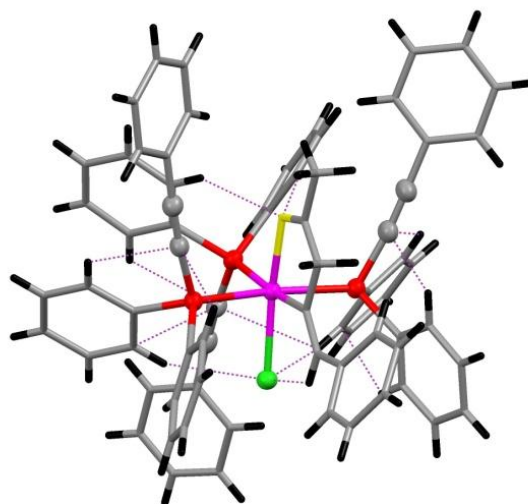


Figure V-10. View of the molecular structure of **47** showing the weak secondary Cl⋯H, O⋯H and C-H⋯(C≡C) contacts.

The IR spectrum of [*mer*-Ru{ κ C,*O*-C(CH₂COCH₃)=CHPh}Cl(PPh₂C≡CPh)₃] **47** exhibits a strong broad band at 2172 cm⁻¹ due to the ν (C≡C) vibrations of the

terminal alkynylphosphine ligands and two additional strong bands at 1621 and 1592 cm^{-1} , which are attributable to the $\nu(\text{C}=\text{C})$ and $\nu(\text{C}=\text{O})$ vibrations of the chelating $\text{C}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)=\text{CHPh}$. In spite of the asymmetry of the complex, the room temperature $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **47** shows a singlet resonance (δ 13.2), suggesting the occurrence of a dynamic behavior which equilibrates the phosphine ligands probably associated to a possible hemilabile behavior of the ketovinyl ligand. As shown in Figure V-11, by lowering the temperature the signal broadens, coalesces (~ 270 K) and finally splits at 240 K in two close different resonances (AB_2 system) located at 13.94 and 13.42 ppm with a coupling constant of 25 Hz in agreement with the solid state structure. In the ^1H NMR spectrum, the characteristic vinyl proton of the ligand appears at 4.57 ppm and correlates with a doublet resonance ($^3J_{\text{P-C}} \sim 4.5$ Hz) at 120.51 ppm in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum, whereas the methyl proton is seen at 2.30 ppm. A signal at 1.26 ($\delta^{13}\text{C}$ 45.87) is tentatively assigned to the methylenic CH_2 group.

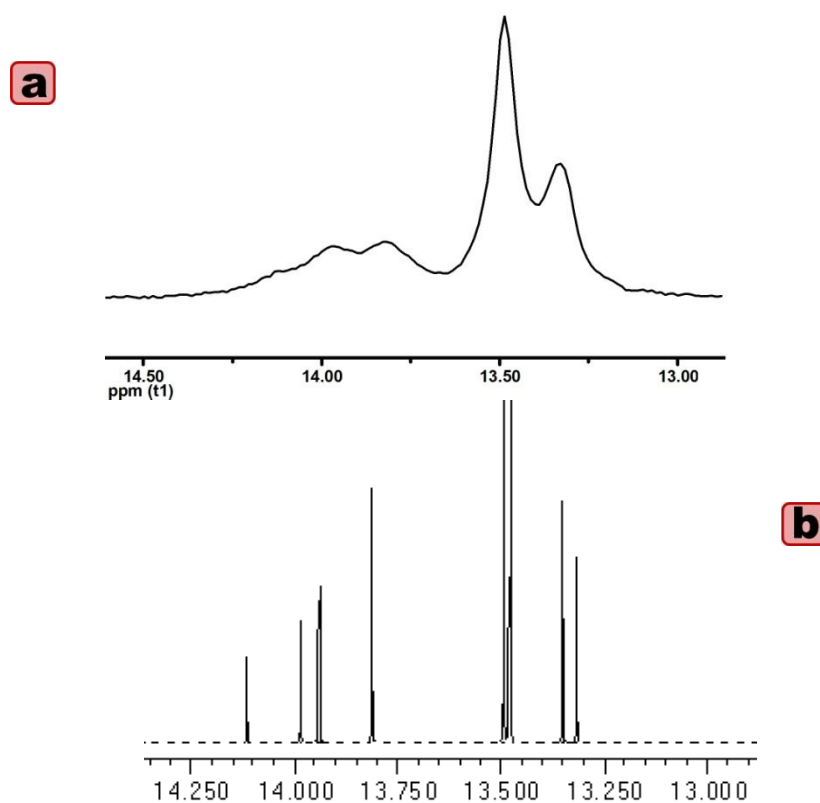


Figure V-11. Experimental (a) and simulated (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spectra at 240 K of $[\text{mer-Ru}\{\kappa\text{C},\text{O}-\text{C}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)=\text{CHPh}\}\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$ **47**.

V-2 Theoretical calculations

In order to gain further insight in the *cis/trans* isomerization process in complexes **41** – **46**, DFT calculations (Gaussian03, B3LYP/LanL2Dz) were performed on *trans/cis* isomer complexes [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41a** and [*cis*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **42a** (see Appendix 2). The DFT-optimized structures of **41a** and **42a** are shown in Figure V-12, and a comparison of related distances found in X-Ray diffraction studies and the DFT optimized structure for [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41a** in Table V-4.

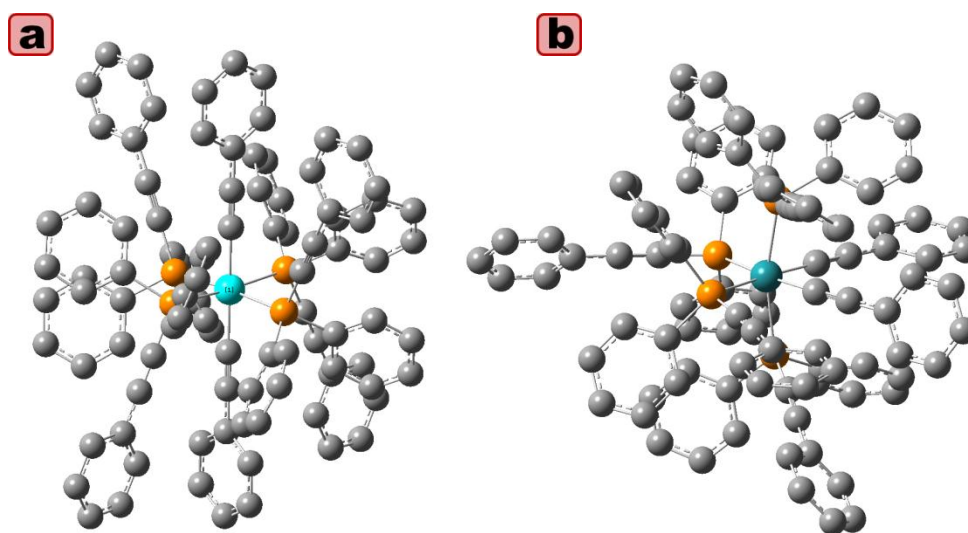


Figure V-12. DFT-optimized structure of [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41a** (a) and [*cis*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **42a** (b).

Table V-4. Comparison of selected distances found in X-ray diffraction studies and DFT optimized for [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41a**

	X-ray	DFT
Ru - P	2.3840(4), 2.3856(4)	2.48326
P - C _α	1.761(3), 1.757(3)	1.76892
C _α - C _β	1.189(4), 1.192(4)	1.21774
C _β - C _γ	1.443(4), 1.444(4)	1.42810
Ru - C _α	2.065(3), 2.061(3)	2.08666
C _α - C _β	1.214(4), 1.217(4)	1.23479
C _β - C _γ	1.443(4), 1.438(4)	1.42791

The calculated geometry of the *trans* isomer compares well that found by the X-ray diffraction study for **41a**, the biggest difference is observed in the Ru-P distances, being the calculated values slightly longer. DFT calculations show that the *trans* isomer is ~ 75.6 KJ mol⁻¹ more stable than the *cis* isomer. This result contrasts with the reported calculations performed with *cis/trans* [Ru(C≡CMe)₂(PMe₃)₄],⁴¹⁹ in which the difference between the isomers is only 7.6 KJ mol⁻¹.

The Table V-5 shows the composition of frontier MO for complexes **41a** and **42a** in terms of metal centers and ligands.

Table V-5. Composition in fragments for frontier MO of complexes **41a** and **42a**.

[<i>trans</i> -Ru(C≡CPh) ₂ (PPh ₂ C≡CPh) ₄] 41a					
MO	eV	Symmetry	Ru	PPh ₂ C≡CPh	C≡CPh
L+4	-0.97	B	26	74	0
L+3	-1.03	B	9	91	0
L+2	-1.06	A	0	100	0
L+1	-1.07	E	0	99	0
LUMO	-1.07	E	0	99	0
HOMO	-4.63	E	37	4	59
H-1	-4.63	E	37	4	59
H-2	-5.49	E	5	23	72
H-3	-5.49	E	5	23	72
H-4	-5.91	B	76	24	0
[<i>cis</i> -Ru(C≡CPh) ₂ (PPh ₂ C≡CPh) ₄] 42a					
MO	eV	Symmetry	Ru	PPh ₂ C≡CPh	C≡CPh
L+4	-0.62	A	5	89	5
L+3	-0.89	A	6	92	2
L+2	-0.97	A	2	97	1
L+1	-1.04	A	8	90	2
LUMO	-1.30	A	1	98	0
HOMO	-4.53	A	32	4	63
H-1	-4.58	A	25	5	70
H-2	-5.49	A	37	8	55
H-3	-5.49	A	14	9	78
H-4	-5.91	A	7	91	2

Both complexes show a similar distribution of the frontier MO, being the highest energy occupied orbitals mainly centred at the ruthenium center and the alkynyl fragments, and the lowest energy empty orbitals centred at the alkynylphosphine ligands.

V-3 Study of properties of complexes 39 – 47

Electrochemical properties of complexes 39 – 47

The electrochemical properties of **39** – **47** were investigated by cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) in dichloromethane. All electrochemical data are collected in Table V-6 and some of the voltammograms are depicted in Figures V-13 – V-16.

Table V-6. Electrochemical data for complexes **39** – **47**, the free ligands HC≡CFc and PPh₂C≡CFc and the complexes [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄] and [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CTol)₄].^a

	<i>E</i> _{1/2} (V) CH ₂ Cl ₂
Fc/Fc ⁺	0.46
HC≡CFc/HC≡CFc ⁺	0.61
PPh ₂ C≡CFc/PPh ₂ C≡CFc ⁺	0.61
[<i>trans</i> -RuCl ₂ (PPh ₂ C≡CPh) ₄]	0.69
[<i>trans</i> -RuCl ₂ (PPh ₂ C≡CTol) ₄]	0.67
[<i>trans</i> -RuCl ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₄] 39	0.66, 0.91
[<i>mer,cis</i> -RuCl ₂ (=C=CHPh)(PPh ₂ C≡CFc) ₃] 40a	0.70, 1.13
[<i>mer,cis</i> -RuCl ₂ (=C=CHTol)(PPh ₂ C≡CFc) ₃] 40b	0.68, 1.02
[<i>trans</i> -Ru(C≡CPh) ₂ (PPh ₂ C≡CPh) ₄] 41a	0.64
[<i>trans</i> -Ru(C≡CTol) ₂ (PPh ₂ C≡CPh) ₄] 41b	0.55
[<i>cis</i> -Ru(C≡CPh) ₂ (PPh ₂ C≡CPh) ₄] 42a	0.65
[<i>cis</i> -Ru(C≡CTol) ₂ (PPh ₂ C≡CPh) ₄] 42b	0.61
[<i>trans</i> -Ru(C≡CPh) ₂ (PPh ₂ C≡CTol) ₄] 43a	0.60
[<i>trans</i> -Ru(C≡CTol) ₂ (PPh ₂ C≡CTol) ₄] 43b	0.52
[<i>cis</i> -Ru(C≡CPh) ₂ (PPh ₂ C≡CTol) ₄] 44a	0.64
[<i>cis</i> -Ru(C≡CTol) ₂ (PPh ₂ C≡CTol) ₄] 44b	0.57
[<i>trans</i> -Ru(C≡CPh) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₄] 45a	0.61, 0.71, 0.90
[<i>trans</i> -Ru(C≡CTol) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₄] 45b	0.45, 0.71, 0.84
[<i>cis</i> -Ru(C≡CPh) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₄] 46a	0.60 ^b , 0.69, 0.93 ^b
[<i>cis</i> -Ru(C≡CTol) ₂ (PPh ₂ C≡CFc) ₄] 46b	0.57 ^b , 0.71, 0.91 ^b
[<i>mer</i> -Ru{κC,O-C(CH ₂ COCH ₃)=CHPh}Cl(PPh ₂ C≡CPh) ₃] 47	0.56

^a All measurements were carried out at 25°C with 0.1M NBu₄PF₆. Scan rate 100 mV s⁻¹ and vs Ag/AgCl reference electrode. ^b E_p

The *trans/cis* complexes **41** – **44** show a unique wave on sweeping at anodic potential, which is attributed to the only redox active site Ru^{II}/Ru^{III} couple. In all these derivatives, the presence of the alkynyl ligands produces a cathodic shift of the potential compared to their dichloro precursors (e.g. [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄] 0.69 V vs [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41a** 0.64 V), confirming that the alkynyl ligands act

as better σ -donors than the chloro ligands. As expected, this effect is more pronounced in the tolylacetylide complexes, due to higher electron-rich nature of the $\text{C}\equiv\text{CTol}$ group in relation to the $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ligand (Figure V-13).

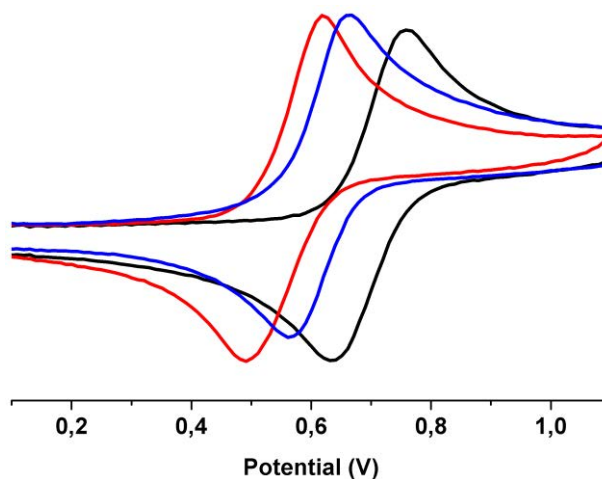


Figure V-13. Comparative CV of complexes [*trans*- $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$] (black line), [*trans*- $\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CTol})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$] **41b** (red line) and [*cis*- $\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CTol})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$] **42b** (blue line) in CH_2Cl_2 at 25°C at a scan rate of 100 mV s^{-1} ($\sim 5 \times 10^{-4} \text{ M}$).

In addition, the $E_{1/2}$ of the $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ couple depends on the geometry, with the *cis*-configured complexes exhibiting higher $E_{1/2}$ oxidation potential than the *trans* isomers, this effect being more pronounced in the tolylacetylide derivatives. The sensitivity of the redox response to the nature of the alkynyl substituent and also to the configuration *cis* or *trans* is consistent with the arylacetylide character of the HOMO (59 % **41a**, 63 % **42a**) in these complexes, as suggested by DFT calculation (see Table V-5). This fact is in accordance with the non-innocent redox behavior previously shown by carbon-rich ligands in other metal-complexes with unsaturated ligands,^{13,416,444,466-468} which suggests that the oxidation cannot be described as only metal-centered since the alkynyl ligands have an important role in the oxidation process. The substituent in the alkynylphosphine seems to have also a small influence with slight cathodic shifts in complexes containing the more electron donor $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol}$ ligand. The ketovinyl complex **47** shows a single wave at low potential (0.56 V), probably reflecting the donor effect of the oxometallacycle.

The analysis of the ferrocenyl-containing derivatives **39**, **40**, **45** and **46** is much more complex, since they contain within each molecular entity two distinct electroactive sites, the ferrocenyl (Fc) groups and the ruthenium center, and it is not *a priori* obvious which one of the two $M^{II/III}$ couples is oxidized at lower potential. This oxidation would involve the formation of heterometallic mixed-valent intermediates Fc^+/Ru^{II} or Fc/Ru^{III} , which depends on the molecular configuration and environment.⁴⁶⁹ Furthermore, in the case of [*trans*- $RuCl_2(PPh_2C\equiv CFc)_4$] **39**, the appearance of the signal of free alkynylphosphine in its $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectrum at 20°C (*vide supra*) must be taken into account. As observed in Figure V-14, the CV of complexes [*trans*- $RuCl_2(PPh_2C\equiv CFc)_4$] **39**, and the vinylidene derivatives [*mer,cis*- $RuCl_2(C=CHPh)(PPh_2C\equiv CFc)_3$] **40a** and [*mer,cis*- $RuCl_2(C=CHTol)(PPh_2C\equiv CFc)_3$] **40b** show a similar pattern, with two reversible waves being observed in all the voltammograms.

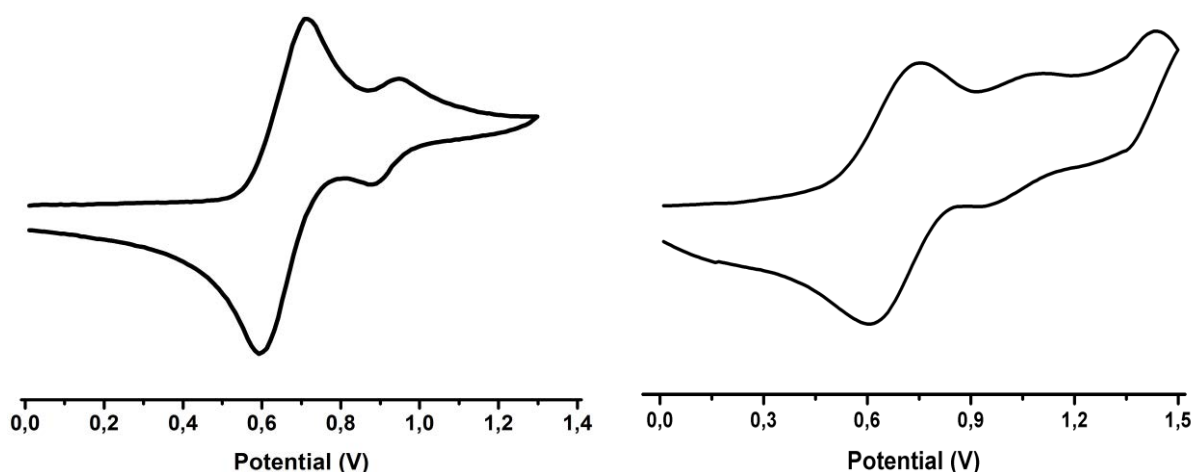


Figure V-14. CV of complexes [*trans*- $RuCl_2(PPh_2C\equiv CFc)_4$] **39** and [*mer,cis*- $RuCl_2(C=CHPh)(PPh_2C\equiv CFc)_3$] **40a** in CH_2Cl_2 at 25°C (scan rate 100 $mV s^{-1}$).

The first wave is tentatively assigned to the ferrocenyl groups of the $PPh_2C\equiv CFc$ ligands, based on the bigger current observed for this wave and the results of the UV-vis-NIR spectroelectrochemistry studies (*vide infra*). The slight anodic shift for the Fc groups (50 mV **39**, 90 mV **40a**, 70 mV **40b**) upon coordination of the $PPh_2C\equiv CFc$ (see Table V-6) has been previously observed in other $[M-PPh_2C\equiv CFc]$ complexes.³⁷³ The second wave could be assigned to the Ru^{II}/Ru^{III} couple or to electrogenerated by-products. We note that when the CV of complex **39** was carried out at lower

temperatures both waves were visible, but it was also observed some electrodeposition on the surface of the electrode (Figure V-15).

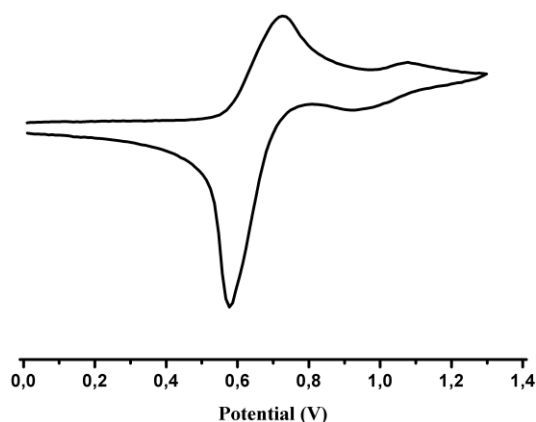


Figure V-15. CV of complex [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] **39** in CH₂Cl₂ at a scan rate of 100 mV s⁻¹ at -50°C

The voltammograms of the four ferrocenyl acetylide complexes [*trans*-Ru(C≡CR)₂(PPh₂C≡CFc)₄] **45** and [*cis*-Ru(C≡CR)₂(PPh₂C≡CFc)₄] **46** are more complicated (Figure V-16 for **45b** and **46a**), showing a predominant wave around 0.7 V in both, the *trans* and *cis* isomers, together with small waves at lower (0.61 – 0.45 V) and higher potentials (0.91 – 0.84 V), which almost disappear in the second scan.

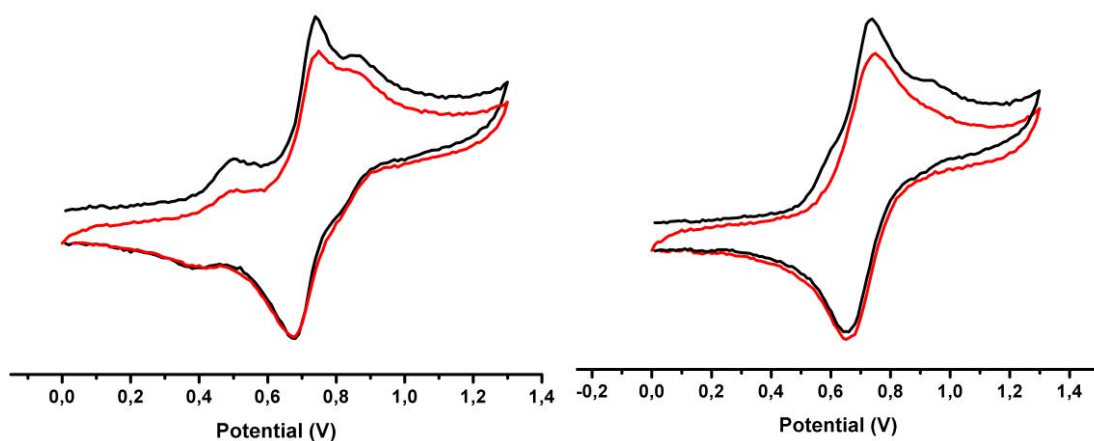


Figure V-16. CV of complexes [*trans*-Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CFc)₄] **45b** (a) and [*cis*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CFc)₄] **46a** (b) in CH₂Cl₂ at a scan rate of 50 mV s⁻¹ at 25°C (black and red lines correspond to the first and second scans, respectively).

Spectroelectrochemical properties of complexes 40, 41a and 46b

The study of the absorption spectra of the oxidized species should indicate which one of the M^{II}/M^{III} couples is oxidized first in these complexes.⁴⁶⁹ Aiming to get more insight in the behavior of these complexes, we have carried out *in situ* spectroelectrochemical (SEC) measurements of the selected complexes: *trans*-configured tolylacetylide derivatives [*trans*-Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41b** and [*cis*-Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CFc)₄] **46b**, and the vinylidene complexes [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHPh)(PPh₂C≡CFc)₃] **40a**, [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHTol)(PPh₂C≡CFc)₃] **40b** and [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHTol)(PPh₂C≡CPh)₃],⁴⁴⁷ this latter for comparison purposes.

Representative spectra obtained in the SEC experiments are depicted in Figures V-17 – V-20. All UV-vis-NIR spectra were registered in 0.1 M NBu₄PF₆ dichloromethane solutions in an optically transparent thin-layer electrolytic (OTTLE) cell. In relation to these studies, we note that the optical spectra of several bis(alkynyl) cationic complexes [*trans*-Ru(C≡CR)₂(L-L)₂]⁺ (L-L = dppe,⁴⁷⁰ dppe⁴⁰⁸), generated in a similar way, have been reported. In these complexes, the observed low-energy band in the near-IR region [7520 – 9179 cm⁻¹ (1330 -1090 nm)] has been assigned as LMCT,⁴⁷⁰ due to the promotion of an electron from an ethynyl *p* orbital to the partially occupied HOMO (Ru^{III} + C≡C).⁴⁰⁸

In the case of our complexes, the oxidation of [*trans*-Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41b**, containing only the Ru^{II} as redox-active center, and that of [*trans*-Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CFc)₄] **46b** (combining Fc and Ru^{II} centers) are clearly different. As can be seen in Figure V-17.a, oxidation of [*trans*-Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41b** produces the gradual growth of a near-IR band (~ 1100 nm), which exhibits a vibronic progress ($\Delta\nu \sim 2000$ cm⁻¹) consistent with the involvement of C≡C fragments. In accordance with assignments in related bis(alkynyl)bis(diphenylphosphine) complexes,⁴⁰⁸ this band is ascribed as alkynyl-to-metal charge transfer in nature (LMCT) from the donor alkynyl C≡CTol to the Ru^{III} center.

By contrast, oxidation of [*trans*-Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CFc)₄] **46b** (Figure V-17.b), containing also tolylacetylide groups and ferrocenylethynylphosphine ligands, evolves with the appearance of a band around 720 nm. The absence of a band in the

typical range of Ru^{III} complexes [*trans*-Ru(C≡CR)₂(diphosphine)₂]⁺ suggests that in this complex the first oxidation is located on the ferrocenyl group of the alkynylphosphines. In fact, ferrocenium systems are known to exhibit a weak absorption band around 700 nm ($\lambda = 698$ nm for FcC≡CH)⁺,⁴⁷¹ assigned broadly to LMCT. In complex **46b**, the lowest energy band observed in the oxidation is therefore tentatively ascribed to as LMCT centered on the coordinated PPh₂C≡CFc groups.

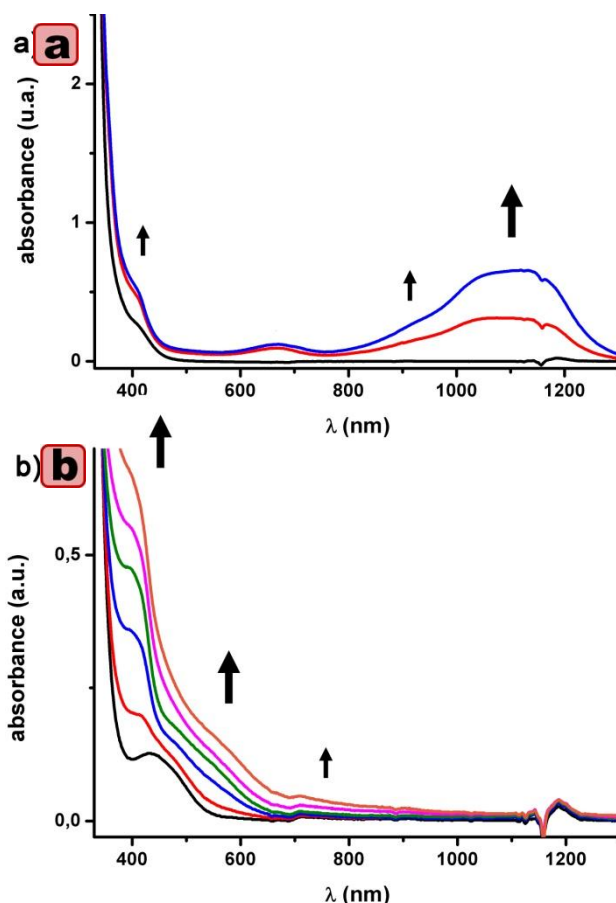


Figure V-17. Spectroscopic changes upon gradual oxidation of a) [*trans*-Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CPh)₄] (**41b**) and b) [*trans*-Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CFc)₄] (**46b**) in an OTTLE cell.

These results compare well with those found for the ruthenium vinylidene complexes [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHTol)(PPh₂C≡CPh)₃]⁴⁴⁷ (only with the Ru^{II} as redox-active center) and [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHR)(PPh₂C≡CFc)₃] (R = Ph **40a**, R = Tol **40b**) (combining Fc and Ru^{II} centers). Thus, the oxidation of the mononuclear complex [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHTol)(PPh₂C≡CPh)₃] produces the growing of a broad low-energy band located around 850 nm (Figure V-18). Although the assignment of this near-IR

band is not obvious, following previous works it could be tentatively attributed to a LF or LMCT transfer related to the Ru^{III} center.⁴⁶⁹

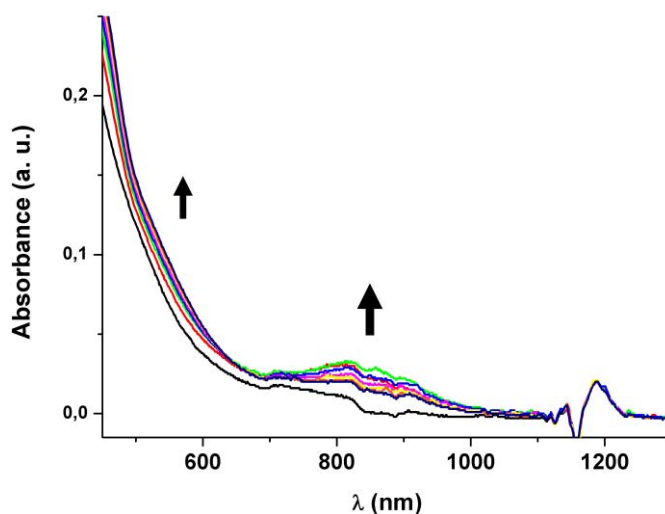


Figure V-18. Spectroscopic changes upon gradual oxidation of $[mer,cis-RuCl_2(C=CHTol)(PPh_2C\equiv CPh)_3]$ in CH_2Cl_2 in an OTTLE cell.

By contrast, in the oxidation of **40a** and **40b** the lowest energy band observed is centered around 670 nm (Figures V-19 for **40a** and V-20 for **40b**), suggesting again that the initial oxidation takes place on the ferrocene group.

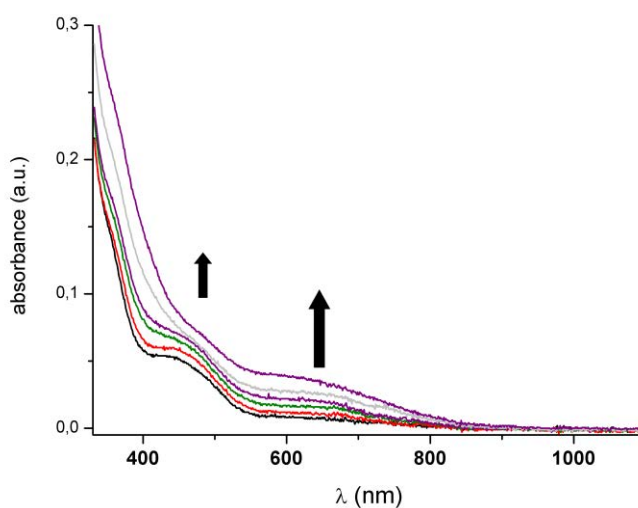


Figure V-19. Spectroscopic changes upon gradual oxidation of $[mer,cis-RuCl_2(C=CHPh)(PPh_2C\equiv CPh)_3]$ **40a** in CH_2Cl_2 in an OTTLE cell.

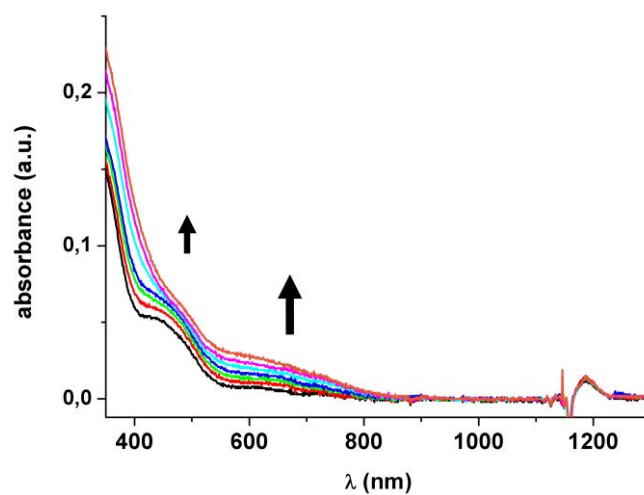


Figure V-20. Spectroscopic changes upon gradual oxidation of $[mer,cis-RuCl_2(C=CHTol)(PPh_2C\equiv CFC)_3]$ **40b** in CH_2Cl_2 in an OTTLE cell.

RESUMEN

El interés del estudio de sistemas que contienen dos o más centros redox activos se debe, entre otros motivos, a sus inusuales propiedades espectroscópicas, el papel que juegan estos sistemas en importantes procesos bioquímicos o a su potencial uso en el diseño de dispositivos electrónicos moleculares. En este campo, y dentro del estudio de interacciones electrónicas en especies organometálicas, una gran parte de los trabajos publicados se ha llevado a cabo en complejos con centros metálicos enlazados a través de ligandos insaturados, en especial, ligandos de tipo di o poliino. Esto se debe al eficiente solapamiento $d\pi-p\pi$ entre los átomos metálicos y los fragmentos acetilnicos que convierte a estos sistemas en excelentes candidatos para el estudio de comunicación electrónica entre los centros redox.

Tras su descubrimiento en 1951 y el trabajo pionero de Cowan y col., el grupo ferrocenilo (Fc) ha sido ampliamente utilizado como centro redox para evaluar la capacidad de transferencia electrónica de un sistema, debido a su robustez, versatilidad sintética y su conocido comportamiento redox. En esta área, el ligando etinilferroceno ($C\equiv C-Fc$) ha demostrado ser un ligando idóneo para realizar estudios de comunicación electrónica a través de distintos puentes. Este hecho se atribuye a la buena interacción del grupo ferrocenilo con el sistema acetilénico π , que se basa en el solapamiento entre los orbitales d del metal (Fe) y los orbitales π del Cp con el triple enlace.

Con esto en mente y debido a la amplia experiencia del grupo “Materiales Moleculares Organometálicos”, dirigido por la Prof. Elena Lalinde, en la síntesis de compuestos organometálicos con ligandos alquínilo y/o alquínilfosfina, consideramos de interés realizar la síntesis de compuestos organometálicos con ligandos $-C\equiv CFc$ y/o $PPh_2C\equiv CFc$ utilizando como centros redox activos dos o más grupos ferrocenilo. El trabajo llevado a cabo durante esta Tesis se ha centrado en el diseño, preparación y estudio de propiedades electroquímicas de nuevos sistemas heterometálicos Pt-Fe (Capítulos I, III y IV), Pt-Tl-Fe (Capítulo II) y Ru-Fe (Capítulo V).

En el primer capítulo se ha abordado la síntesis de nuevos compuestos de Pt^{II} , tanto neutros como aniónicos con el grupo etinilferroceno. Los compuestos aniónicos correspondientes a este capítulo se han utilizado como precursores de sistemas

heteropolimetálicos Pt-Tl-Fe mediante reacciones de neutralización con una sal de Tl^I (Capítulo II).

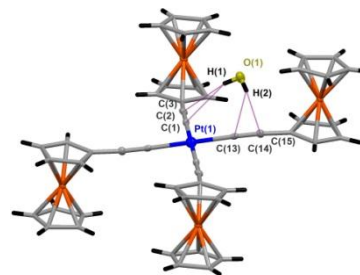
En el Capítulo III se presenta la preparación de los primeros ejemplos conocidos de complejos cicloplatinados coordinados η^2 a ligandos alquino terminales o internos y a diinos. También se ha llevado a cabo la oxidación química del complejo [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡CFc)] (Hbzq = benzoquinoleina) con PhICl₂ y I₂.

Por otro lado, se han preparado diversos complejos mononucleares y dinucleares de platino con ferroceniletinilo (C≡CFc) y/o ferroceniletinildifenilfosfina (PPh₂C≡CFc). El estudio electroquímico de estos compuestos nos ha permitido comparar la interacción electrónica remota entre los grupos ferrocenilo de los ligandos C≡CFc o PPh₂C≡CFc coordinados a un centro de Pt^{II} (Capítulo IV).

En el Capítulo V se describe la síntesis, caracterización y estudio de propiedades electroquímicas de nuevos compuestos de Ru^{II} con ligandos alquínifosfina con ligandos cloro, vinilideno o alquino como coligandos. Dada la presencia de grupos redox distintos (Ru^{II} y Fc) en algunos de estos derivados, se han estudiado sus propiedades mediante técnicas electroquímicas y espectroelectroquímicas en la región UV-vis-NIR.

Capítulo 1. Preparación y caracterización de compuestos de Pt^{II} con grupos ferrocenilacetiluro.

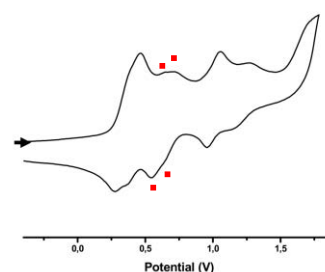
- En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de una serie de compuestos de Pt^{II} con ligandos ferroceniletinilo tanto neutros [Pt(C≡CFc)₂(COD)] **1**, [Pt(dppf)(C≡CFc)₂] **2**, como aniónicos (PMePh₃)₂[*cis*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] **3**, (NBu₄)₂[*trans*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] **4**, (NBu₄)[Pt(bzq)(C≡CFc)₂] **5** y (NBu₄)₂[Pt(C≡CFc)₄] **6**. Así mismo, se ha sintetizado y caracterizado el derivado diplatino [*trans,trans*-Pt(μ-κC^α: η^2 -C≡CFc)(C₆F₅)(PPh₃)₂] **7**.



- Los estudios electroquímicos llevados a cabo indican que la oxidación de los grupos ferrocenilo es más fácil en los derivados aniónicos (**3** – **6**) que en los neutros (**1**, **2**), lo que puede ser atribuido a la mayor densidad electrónica en los compuestos aniónicos.

Por otra parte, en las especies heterolépticas **2** – **5**, que poseen dos grupos ferroceniletinilo, se observa una débil interacción electrónica entre los grupos Fc, que depende de la carga del complejo y su geometría (*dianiónicos* (**4** (*trans*) > **3** (*cis*)) > *monoaniónico* **5** > *neutros* (**2** > **1**)). La presencia de ondas adicionales en las voltametrías cíclicas de estos derivados indica la inestabilidad de las especies formadas tras sus correspondientes oxidaciones.

Los complejos $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **2** y $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **5** muestran en su voltametría cíclica un acoplamiento inducido oxidativamente para dar $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc}$, que también se ha observado mediante oxidación química con $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ en CH_2Cl_2 .



Finalmente, los estudios electroquímicos en el derivado $[\textit{trans,trans}\text{-Pt}(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ **7** sugieren que no existe interacción electrónica entre los grupos Fc, confirmado por estudios de espectroelectroquímica, en los que no se detecta banda de transferencia de carga inter-valencia (IVCT).

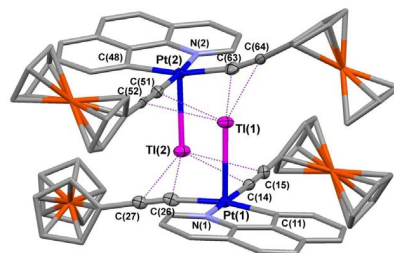
- Los derivados aniónicos sintetizados **3** – **6** se pueden emplear como unidades de construcción básicas de nuevos sistemas heterometálicos, debido a la presencia de grupos alquínilo que pueden coordinarse η^2 y al centro básico de Pt^{II} . En el Capítulo II se describe la reactividad de estos derivados aniónicos frente a TIPF_6 .

Capítulo 2. Preparación y caracterización de compuestos de alta nuclearidad Pt-Tl-Fe.

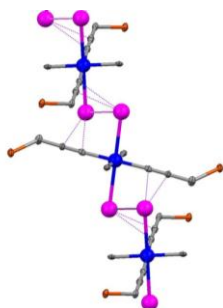
- Así, las reacciones de los complejos aniónicos **3** – **6** con TIPF_6 han dado lugar a los compuestos heteropolinucleares $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Tl}^{\text{I}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\textit{trans,cis,cis}$

$\text{PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_2$ **8**, $[(\text{NBu}_4)\{\text{trans,trans,trans-PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}]_n$ **9**, $[(\text{PMePh}_3)\{\text{trans,trans,trans-PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}]_n$ **9'**, $[\text{trans,cis,cis-PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_2$ **10**, $[\text{trans,trans,trans-PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_n$ **11**, $[\text{PtTl}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_2$ **12** y $[\text{Pt}_2\text{Tl}_4(\text{C}\equiv\text{CFc})_8]$ **13** cuyas estructuras se han confirmado mediante estudios de difracción de rayos X.

Estos estudios revelan que los precursores heterolépticos con geometría *cis* $(\text{PMePh}_3)_2[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **3** y $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **5** reaccionan con Tl^{I} para formar dímeros discretos (octanucleares $[\text{PtTlFe}_2]_2$ **8** y **12** o decanuclear $[\text{PtTl}_2\text{Fe}_2]$ **10**) basados en unidades heterometálicas con fuertes enlaces metalofílicos $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Tl}^{\text{I}}$, que dimerizan mediante interacciones adicionales $\text{Tl}^{\text{I}}\cdots\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$.



Sin embargo, las reacciones del precursor con geometría *trans* $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **4** con 1 o 2 equivalentes de Tl^{I} dan lugar a estructuras en cadenas, construidas por fragmentos alternos platinato e iones monovalentes Tl^{I} (**9** y **9'**) o fragmentos divalentes $[\text{Tl}\cdots\text{Tl}]^{2+}$ (**11**) conectadas por enlaces $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Tl}^{\text{I}}$ y contactos $\text{Tl}\cdots\text{alquinilo}$. Estas especies son poco usuales, ya que se conocen muy pocos ejemplos de sistemas extendidas con enlaces $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Tl}^{\text{I}}$ no soportados, siendo el derivado **11** el primer ejemplo descrito que contiene una cadena formada por una secuencia de enlaces $[\text{Tl}^{\text{I}}\cdots\text{Tl}^{\text{I}}-\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Tl}^{\text{I}}\cdots\text{Tl}^{\text{I}}]$ como unidad de repetición.

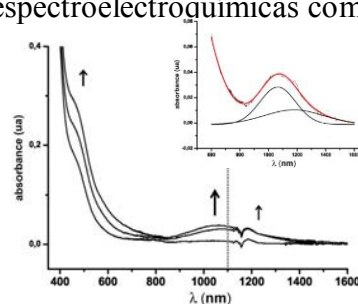


- En el sistema $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]^{2-}/2\text{Tl}^+$ los centros de talio muestran una mayor preferencia por los fragmentos alquinilo que por los centros de platino, dando lugar a un derivado tetradecanuclear $[\text{Pt}_2\text{Tl}_4(\text{C}\equiv\text{CFc})_8]$ **13** de tipo sándwich, formado por dos fragmentos platinato eclipsados conectados mediante cuatro centros de Tl.

- Los estudios de RMN de ^{19}F a temperatura variable de los derivados **8** – **11** confirman la retención de enlaces Pt-Tl en disolución y la existencia de interacciones enlazantes Tl \cdots fl o *r-orto*.
- Los estudios electroquímicos sobre estos derivados han demostrado que la coordinación de los centros de Tl^I a los fragmentos ferroceniletinilplatino incrementa la estabilidad de las especies oxidadas, siendo este efecto más notable en los derivados con geometría *trans* **9** y **11**.

Además, la coordinación de Tl^I a los fragmentos de platino reduce la densidad electrónica disponible en los fragmentos Fc-C \equiv C-Pt-C \equiv C-Fc, produciendo un desplazamiento anódico de los potenciales de oxidación de los grupos ferrocenilo en todos los derivados. El desplazamiento es mayor al aumentar la relación Tl/Pt y es más notable en los derivados con geometría *cis* (**8**, **10** y **12**), probablemente debido a la presencia de interacciones secundarias Tl^I \cdots η^2 (C \equiv C), que mantienen los dímeros en disolución.

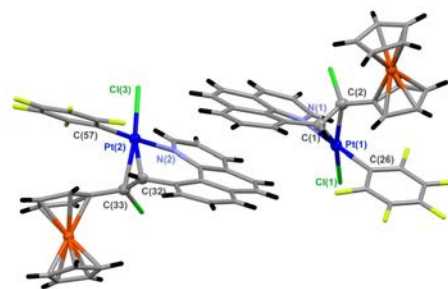
Tanto las medidas electroquímicas (CV y DPV) y espectroelectroquímicas como los cálculos DFT muestran un cierto grado de interacción electrónica entre los grupos ferrocenilo en los complejos con geometría *trans* **9** y **11**, que no se manifiesta en los derivados con geometría *cis* **8**, **10** y **12**.



Capítulo 3. Preparación y caracterización de compuestos de Pt^{II} con ligandos alquino.

- En este capítulo se describe la síntesis, caracterización y propiedades electroquímicas de una serie de compuestos de Pt^{II} con alquinos terminales [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC \equiv CR)] (R = Ph **14**, *t*Bu **15**, Fc **16**), internos [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -PhC \equiv CPh)] **17** y diinos [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -RC \equiv C-C \equiv CR)] (R = Ph **18**, Fc **19**). Estos compuestos constituyen las primeras referencias bibliográficas de alquinos coordinados a un fragmento cicloplatino.

- La oxidación química del derivado $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CFc})]$ **16** con PhICl_2 y I_2 evoluciona con formación de los inusuales complejos de vinilbenzoquinoleina $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{X}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-CH}=\text{CFcX})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **21**, I **23**) y pequeñas cantidades de los derivados de Pt^{IV} $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{X}(\mu\text{-X})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **22**, I **24**), respectivamente. Los derivados **21** y **23** se generan tras la oxidación del grupo ferrocenilo, que induce la inusual formación final de dos enlaces C-X ($\text{X} = \text{Cl}$, I) y C-C con formación de los ligandos olefinicos (*E*)-10-(1-X-2-ferrocenilvinil)benzoquinoleina ($\text{X} = \text{Cl}$, I). Alternativamente, los derivados de Pt^{IV} **22** y **24** pueden obtenerse en alto rendimiento mediante oxidación química de los complejo $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh})]$ **14** o $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{acetona})]$ utilizando PhICl_2 y I_2 , respectivamente.

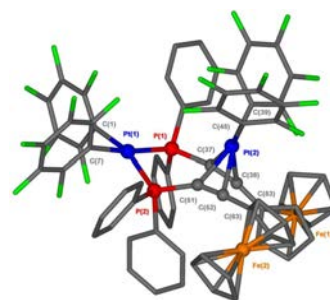


Capítulo 4. Preparación y estudio de la reactividad y propiedades de compuestos de Pt^{II} con ligandos $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$ y/o $\text{C}\equiv\text{CFc}$.

- Se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de una serie de compuestos de Pt^{II} con ligandos $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$ y/o $\text{C}\equiv\text{CFc}$ como ligandos terminales [*cis/trans*- $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2$] **25/26**, [*cis*- $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{thf})$] **27**, [*cis*- $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})$] **28**, [*cis/trans*- $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2$] **29/34**, [*cis*- $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2$] ($\text{R} = \text{Ph}$ **30**, *t*Bu **31**) [*cis*- $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2$] ($\text{R} = \text{Ph}$ **32**, *t*Bu **33**) y se ha examinado la reactividad de algunos de ellos frente al solvato [*cis*- $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2$].
- Así, la reacción del complejo [*cis*- $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2$] con **25** genera el complejo [$\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P}:2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] **35**, en el que los dos ligandos ferrocenilfosfina se coordinan de forma η^2 , mientras que las reacciones análogas con los compuestos **29** – **31** dan lugar a sistemas [$\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-}$

$\text{C}\equiv\text{CFc}\}_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ ($\text{R} = \text{Fc}$ **36**, Ph **37**, Tol **38**), que contienen un doble puente ferroceniletinilo ($\mu\text{-C}\equiv\text{CFc}$) de tipo quelato.

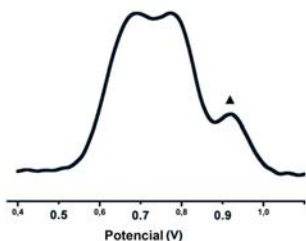
El derivado bis(η^2 -alquini fosfina) **35** (caracterizado mediante difracción de Rayos X) no es estable en disolución y evoluciona con parcial descomposición hacia el producto de doble inserción con un ligando butadienilo puente $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{S})\mu\text{-}\{\text{C}(\text{Fc})=\text{C}(\text{PPh}_2)\text{C}(\text{PPh}_2)=\text{C}(\text{Fc})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **35'**, como se ha confirmado mediante técnicas espectroscópicas.



- Por otra parte, se ha examinado la reactividad de los derivados $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **25** y $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$ **28** bajo condiciones térmicas y fotoquímicas. Se ha observado que el complejo **25** isomeriza parcialmente al derivado *trans*, $[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **26** bajo condiciones fotoquímicas, mientras que el tratamiento térmico sólo conduce a su descomposición. Por el contrario, el tratamiento fotoquímico del derivado **28**, da lugar a la formación de un derivado de tipo *cis*-1,2-difosfinoalqueno **28'**, tras la activación de un enlace P-C(Ph) en uno de los ligandos fosfinoalquino, mientras su tratamiento térmico produce su isomerización generando el derivado $[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$ **28''**.
- Se han estudiado las propiedades electroquímicas de todos los derivados **25** – **33**. Los complejos $[\text{cis/trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **25/26**, que contienen dos grupos ferrocenilo, muestran en su CV y DPV un única onda reversible, lo que sugiere una interacción electrónica muy débil (**26**) o incluso nula (**25**) entre los grupos Fc. Por otra parte, del análisis de los resultados electroquímicos de los sistemas que contienen ligandos $\text{C}\equiv\text{CFc}$ y $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$ conjuntamente $[\text{cis/trans-Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$, se deduce que las oxidaciones de los grupos Fc son en general más fáciles en las unidades Pt- $\text{C}\equiv\text{CFc}$ que en las unidades Pt- $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$. Además, analizando la separación de las ondas de oxidación se deduce que la interacción remota entre los grupos Fc, tanto en el derivado *cis* como en el *trans*, es más favorable a través de las unidades $\text{Fc-C}\equiv\text{C-Pt-C}\equiv\text{CFc}$

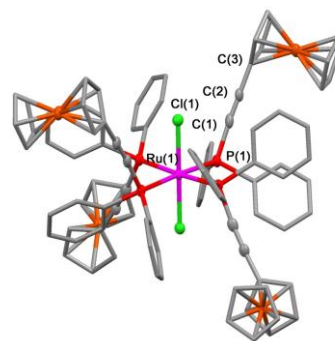
que a través de los fragmentos $\text{FcC}\equiv\text{C-Pt-P-C}\equiv\text{CFc}$, lo que indica que la introducción de átomos de P entre el C(sp) y el Pt aísla los grupos Fc.

- Los compuestos diplatino $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}\kappa\text{P}:2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **35** y $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **36** – **38** muestran un comportamiento electroquímico distinto al de sus precursores. Así, en el complejo **35** la coordinación η^2 del fragmento “ $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ” a los ligandos $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$, facilita la aproximación de los grupos Fc y la existencia de una interacción entre estos grupos ausente en el compuesto precursor **25**. Por el contrario, la coordinación η^2 de la unidad “ $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ” al fragmento quelato “ $\text{cis-Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2$ ” en los derivados **36** – **38** dificulta la oxidación de los grupos Fc y reduce la posible interacción entre los grupos Fc respecto a sus precursores, probablemente debido a la disminución de la densidad electrónica en los fragmentos acetilénicos.



Capítulo 5. Síntesis, caracterización y propiedades de complejos de Ru^{II} con ligandos alquinilfosfina.

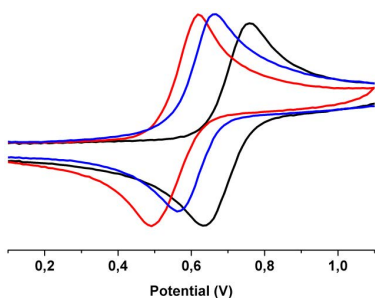
- Se ha sintetizado y caracterizado una serie de compuestos de Ru^{II} con alquinilfosfinas: el dicloro derivado $[\text{trans-RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_4]$ **39**, los complejos de tipo vinilideno con el ligando $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$ $[\text{mer,cis-RuCl}_2(\text{C}=\text{CHR})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_3]$ (R = Ph **40a**, Tol **40b**) y una serie de isómeros *trans* y *cis* con ligandos alquinilo $[\text{trans/cis-Ru}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ (R = Ph, Tol, Fc; R' = Ph, Tol) (**41** – **46**).



- Es remarcable que no se ha observado fotoisomerización por irradiación con luz ultravioleta o tratamiento térmico entre los isómeros $[\text{cis/trans-Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$ **41a/42a**, en contraste con la fácil isomerización

encontrada previamente en los derivados análogos con PMe_3 . Por otra parte, en la síntesis de $[\text{cis-Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$ **42a** se observó la formación inesperada, con un bajo rendimiento, del cetovinyl derivado $[\text{mer-Ru}\{\kappa\text{C},\text{O}-\text{C}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)=\text{CHPh}\}\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$ **47**, generado por activación formal de un enlace C-H en acetona.

- El estudio de las propiedades electroquímicas revela que los complejos en los que el centro de Ru^{II} es el único centro redox activo (**41** - **44**) muestran un comportamiento simple exhibiendo una sola onda reversible debida al par $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$. En estos derivados, la presencia de los grupos alquínilo produce un desplazamiento catódico de su potencial de oxidación comparado con sus precursores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Tol}$), que depende del sustituyente del grupo alquínilo ($\text{C}\equiv\text{CTol} > \text{C}\equiv\text{CPh}$) y la geometría de los complejos (*trans* **41**, **43** > *cis* **42**, **44**).



Por otra parte, los complejos que contienen el ligando $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$ (**39**, **40**, **45**, **46**) muestran un comportamiento electroquímico más complejo. Los estudios espectroelectroquímicos comparativos de las especies parcial y totalmente oxidadas de algunos derivados seleccionados (**46b** vs **41b** y los complejos vinilideno $[\text{mer},\text{cis-RuCl}_2(\text{C}=\text{CHR})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_3]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ **40a**, Tol **40b**) vs $[\text{mer},\text{cis-RuCl}_2(\text{C}=\text{CHTol})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$ sugieren que la primera oxidación en estos complejos ocurre en el grupo ferrocenilo.

CONCLUSIONES

En esta Memoria se ha abordado con éxito la preparación de especies de Pt^{II} y Ru^{II} con ligandos que contienen fragmentos C≡CFc como centros redox activos. Mediante el estudio de las propiedades electroquímicas se ha puesto de manifiesto la influencia tanto de los ligandos y metales que unen los grupos ferrocenilo, como la carga y geometría de los complejos en la interacción electrónica de los grupos Fc.

La utilización como precursores de los complejos aniónicos de Pt^{II} con dos ligandos ferroceniletinilo ha dado lugar a la formación de compuestos heterometálicos Pt^{II}-Tl^I-Fe^{II} en los que los centros de Tl^I se enlazan al centro básico de Pt^{II} e interaccionan con la densidad electrónica de los grupos alquínilo, en mayor o menor extensión según los sistemas. El estudio electroquímico ha puesto de manifiesto que en los sistemas Pt^{II}-Tl^I-Fe^{II} la estabilidad de las especies oxidadas es mayor que la observada en sus correspondientes precursores.

Se han preparado los primeros derivados conteniendo alquinos (terminales o internos) o diinos coordinados η^2 a un fragmento cicloplatinado. La oxidación química del complejo con el ligando η^2 -HC≡CFc genera, además de compuestos de Pt^{IV}, derivados inusuales de Pt^{II} en los que se activan el fragmento ciclometalado y el alquino, con formación final de nuevos enlaces C-X (X = Cl, I) y C-C.

Los estudios comparativos de complejos de Pt^{II} con dos ligandos ferroceniletinilo (-C≡CFc) y/o dos ligandos ferroceniletinildifenilfosfina (PPh₂C≡CFc) han demostrado que el grupo “PPh₂” tiene un papel aislante en la interacción electrónica entre los grupos Fc, ya que la interacción electrónica es más fácil a través de la unidad FcC≡C-Pt-C≡CFc que a través del fragmento FcC≡C-Pt-P-C≡CFc. Por otro lado, la formación de complejos diplatino en los que uno de los centros de Pt se enlaza al triple enlace de dos ligandos ferroceniletinilo o ferroceniletinilfosfina en posición mutuamente *cis* permite modular, aumentando o decreciendo, la interacción electrónica entre los grupos Fc.

Los distintos potenciales de oxidación observados en los complejos de Ru^{II} con diferentes grupos alquínilo han revelado el carácter no inocente de estos ligandos en la oxidación del centro metálico. A pesar del complicado análisis de

especies que contienen los centros redox activos $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ y Fc/Fc^+ , mediante técnicas electroquímicas y espectroelectroquímicas se ha llegado a la conclusión de que siempre se oxida más fácilmente el grupo Fc perteneciente a la $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$ que el centro de Ru^{II} .

SUMMARY

The interest in systems containing two or more redox-active centers is due, among other reasons, to their unusual spectroscopic properties, their important role in biological processes or to their possible use in the design of molecular electronic devices. In this field, and concerning to the study of electronic interactions in organometallic species, much of the research work has been carried out on complexes with metallic centers connected through unsaturated ligands, especially, di- or poly-yne ligands. This fact is mainly due to the efficient $d\pi$ - $p\pi$ overlapping between metallic atoms and acetylenic fragments, which makes these systems excellent candidates for the studies on electronic communication between redox centers.

After its discovery in 1951 and the pioneer work of Cowan and coworkers, the ferrocenyl (Fc) group has been widely used as a redox center to evaluate the extent of electronic interaction in different systems due to its robustness, synthetic versatility and known redox behavior. Ferrocenylethynyl ($C\equiv C$ -Fc) has been shown to be an ideal ligand for the studies in electronic communication through different connectors. This fact has been attributed to the excellent interaction of the ferrocenyl group with the acetylenic π system, which is based on the overlapping between the d orbitals of the metal (Fe) and the π orbitals of the Cp with the triple bond.

With this in mind and taking into account the extensive experience of the “*Materiales Moleculares Organometálicos*” research group, headed by Prof. Elena Lalinde, in the synthesis of organometallic compounds with alkynyl and/or alkynylphosphine ligands, we considered of great interest to carry out the synthesis of a series of organometallic complexes with two or more ferrocenyl groups as redox-active centers, using the $-C\equiv C$ Fc and/or $PPh_2C\equiv C$ Fc ligands. The research carried out during this Thesis has been focused on the design, preparation and study of electrochemical properties of new heterometallic Pt-Fe (Chapters I, III and IV), Pt-Tl-Fe (Chapter II) and Ru-Fe (Chapter V) systems.

The first chapter deals with the synthesis of new neutral and anionic Pt^{II} complexes bearing the ethynylferrocene ligand. The anionic complexes corresponding to this chapter have been used as precursors to high-nuclearity Pt-Tl-Fe heterometallic systems by neutralization reactions with a Tl^I salt (Chapter II).

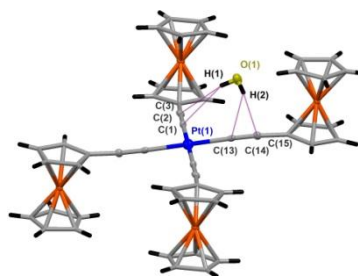
In the Chapter III we present the preparation of the first known examples of complexes containing an alkyne (terminal or internal) or diyne η^2 coordinated to a cycloplatinated fragment. In addition, the chemical oxidation of $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CFc})]$ (Hbzq = benzoquinoline) with PhICl_2 and I_2 has been studied.

On the other hand, we have prepared a series of mono and dinuclear platinum complexes with ferrocenylethynyl ($\text{C}\equiv\text{CFc}$) and/or ferrocenylethynyldiphenylphosphine ($\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$) ligands. The study of the electrochemical properties of these complexes has allowed us to compare the remote electronic interaction between the ferrocenyl groups of the $\text{C}\equiv\text{CFc}$ or $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$ ligands coordinated to a Pt^{II} centre (Chapter IV).

In chapter V we describe the synthesis, characterization and study of the electrochemical properties of new Ru^{II} complexes with alkynylphosphine ligands bearing chloro, vinylidene or alkynyl as coligands. Due to the presence of different redox centers (Ru^{II} and Fc) in some of these derivatives, their electrochemical properties have been studied by electrochemical and spectroelectrochemical techniques in the UV-vis-NIR region.

Chapter 1. Preparation and characterization of Pt^{II} complex with ferrocenylethynyl groups.

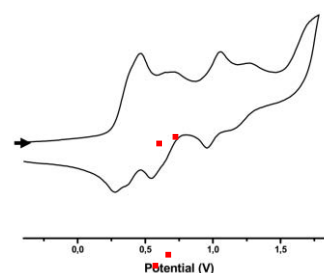
- In this chapter we describe the synthesis and characterization of a series of Pt^{II} complexes with ferrocenylethynyl ligands both neutral $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]$ **1**, $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **2**, and anionic $(\text{PMePh}_3)_2[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **3**, $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **4**, $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **5** and $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]$ **6**. In addition we have synthesized and characterized the diplatinum complex $[\text{trans,trans-Pt}(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ **7**.
- The electrochemical studies carried out on these complexes reveal that the oxidation of the ferrocenyl groups is easier in the anionic (**3 – 6**) than in the



neutral (**1**, **2**) derivatives, which could be attributed to the presence of a higher electronic density in the anionic complexes.

On the other hand, the heteroleptic species **2** – **5**, which have two ferrocenylethynyl groups, show a weak electronic interaction between the Fc groups, which depends on the charge and geometry of the complexes (*dianionic* (**4** (*trans*) > **3** (*cis*)) > *monoanionic* **5** > *neutral* (**2** > **1**)). The presence of additional waves in the cyclic voltammograms in these derivatives indicates that the species formed after their oxidation are not stable.

Complexes $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **2** and $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **5** reveal in their CV the occurrence of an oxidatively induced coupling to give $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc}$, which has been also observed by chemical oxidation with $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ in CH_2Cl_2 .



Finally, the electrochemical studies on $[\textit{trans,trans}\text{-Pt}(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ **7** suggest that there is not electronic interaction between the Fc groups. This fact has been also confirmed by an spectroelectrochemical study that revealed that there is not an Inter-Valence Charge Transfer (IVCT) band.

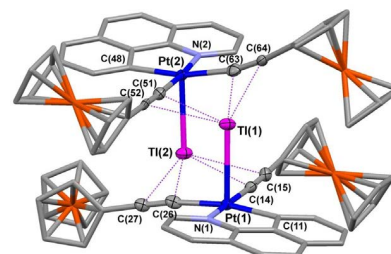
- The anionic derivatives **3** – **6** can be used as basic building blocks for new heterometallic systems due to the presence of alkynyl groups which can act as η^2 ligands and to the basic Pt^{II} center. In chapter II is described the reactivity of these anionic derivatives (**3** – **6**) towards TIPF_6 .

Chapter 2. Preparation and characterization of high-nuclearity Pt-Tl-Fe complexes.

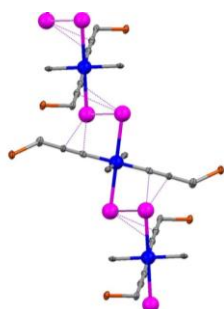
- Thus, the reactions of the anionic complexes **3** – **6** with TIPF_6 have allowed us to synthesize the heteropolynuclear compounds $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Tl}^{\text{I}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\textit{trans,cis,cis}\text{-PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_2$ **8**, $[(\text{NBu}_4)\{\textit{trans,trans,trans}\text{-PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}]_n$ **9**, $[(\text{PMePh}_3)\{\textit{trans,trans,trans}\text{-PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}]_n$

9', $[trans,cis,cis-PtTl_2(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2]_2$ **10**, $[trans,trans,trans-PtTl_2(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2]_n$ **11**, $[PtTl(bzq)(C\equiv CFc)_2]_2$ **12** and $[Pt_2Tl_4(C\equiv CFc)_8]$ **13**, whose structures have been confirmed by X-ray diffraction studies.

These studies reveal that the heteroleptic precursors with *cis* geometry, $(PMePh_3)_2[trans-Pt(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2]$ **3** and $(NBu_4)[Pt(bzq)(C\equiv CFc)_2]$ **5** react with Tl^I giving rise to discrete dimers (octanuclear $[PtTlFe_2]_2$ **8** and **12** or decanuclear $[PtTl_2Fe_2]$ **10**) which are based on heterometallic units with strong $Pt^{II}-Tl^I$ metallophilic bonds, which dimerize through additional $Tl^I \cdots \eta^2(C\equiv C)$ interactions.



However, the reactions of the precursor with *trans* geometry, $[trans(NBu_4)_2[trans-Pt(C_6F_5)_2(C\equiv CFc)_2]$ **4** with 1 or 2 equivalents of Tl^I give rise to extended chain structures, which are constructed by alternating platinate fragments and monovalent Tl^I ions (**9** and **9'**) or divalent $[Tl \cdots Tl]^{2+}$ units (**11**)



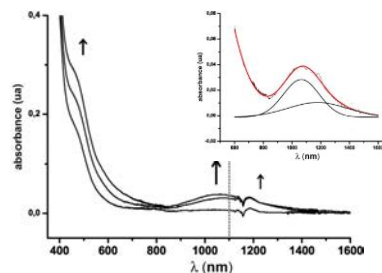
connected by $Pt^{II}-Tl^I$ bonds and $Tl \cdots$ alkynyl contacts. These extended networks based on $Pt^{II}-Tl^I$ backbones are unusual, and only rarely have been generated by unsupported $Pt^{II}-Tl^I$ bonds, the complex **11** being the first reported chain containing the $[Tl^I \cdots Tl^I - Pt^{II} - Tl^I \cdots Tl^I]$ sequence as repeating unit.

In the $[Pt(C\equiv CFc)_4]^{2-}/2Tl^+$ system, the thallium centers exhibit a higher bonding preference for the alkynyl fragments than for the platinum center, affording the tetradecanuclear sandwich-type derivative $[Pt_2Tl_4(C\equiv CFc)_8]$ **13**, formed by two eclipsed platinate fragments connected by four Tl centers.

- Temperature dependent ^{19}F NMR studies carried out with complexes **8** – **11** confirm the retention of $Pt^{II}-Tl^I$ bonds in solution and show the extent of the $Tl \cdots ortho$ -fluorine bonding interactions.
- Electrochemical studies on these derivatives have shown that the Tl^I coordination to the ferrocenylethynyl platinate fragments clearly increases the stability of the full oxidized species, this effect being more remarkable in the *trans*-configured systems **9** and **11**.

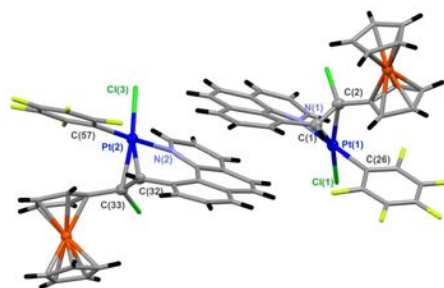
In addition, in all systems the coordination of Tl^I to the platinum fragments reduces the electronic density available on the $Fc-C\equiv C-Pt-C\equiv C-Fc$ fragments, thus causing an anodic shift in the oxidation potential of the Fc groups, which increases with the Pt/Tl ratio. The observed anodic shift is higher in the *cis*-configured complexes (**8**, **10** and **12**), likely due to the presence of secondary $Tl^I \cdots \eta^2(C\equiv C)$ contacts, which stabilizes the dimer entities in solution.

Electrochemical (CV and DPV) and spectroelectrochemical measurements and DFT calculations suggest some degree of electronic communication between the Fc groups in the *trans*-configured derivatives (**9** and **11**), which is essentially lost in the *cis*-configured complexes (**8**, **10** and **12**).



Chapter 3. Preparation and characterization of Pt^{II} compounds with alkyne ligands.

- In this chapter, we describe the synthesis, characterization and electrochemical properties of a series of Pt^{II} compounds with terminal $[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-HC\equiv CR)]$ ($R = Ph$ **14**, *t*Bu **15**, Fc **16**) and internal alkynes $[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-PhC\equiv CPh)]$ **17** and diynes $[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-RC\equiv C-C\equiv CR)]$ ($R = Ph$ **18**, Fc **19**). These compounds are the first reported examples of complexes having an alkyne coordinated to a cycloplatinate fragment.
- The chemical oxidation of the complex $[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-HC\equiv CFc)]$ **16** with $PhICl_2$ and I_2 evolves with formation of the unusual vinylbenzoquinoline compounds $[Pt(C_6F_5)X(\kappa N:\eta^2-bzq-CH=CFcX)]$ ($X = Cl$ **21**, I **23**) and small amounts of the corresponding species of Pt^{IV} $[Pt(bzq)(C_6F_5)X(\mu-X)]_2$ ($X = Cl$ **22**, I **24**). Compounds **21** and **23** are generated by initial oxidation of the Fc group in complex **16**, which induces the formation of two $C-X$ ($X = Cl, I$) and $C-C$ bonds, with

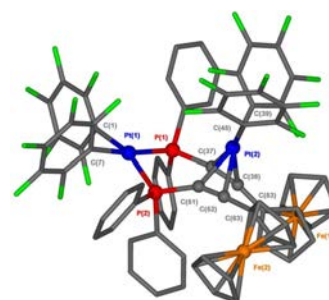


final formation of the olefin (*E*)-10-(1-*X*-2-ferrocenylvinyl)benzoquinoleine (*X* = Cl, I) ligands.

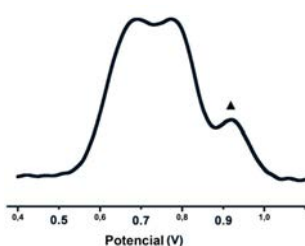
Alternatively, the Pt^{IV} derivatives **22** and **24** can be obtained in high yield by chemical oxidation of the complexes [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡CPh)] **14** or [Pt(bzq)(C₆F₅)(acetone)] with PhICl₂ and I₂, respectively.

Chapter 4. Preparation and study of the reactivity and properties of Pt^{II} compounds with PPh₂C≡CFc and/or C≡CFc ligands.

- A series of Pt^{II} compounds containing PPh₂C≡CFc and/or C≡CFc as terminal ligands, [cis/trans-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **25/26**, [cis-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(tbt)] **27**, [cis-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(PPh₂C≡CPh)] **28**, [cis/trans-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **29/34**, [cis-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CR)₂] (R = Ph **30**, *t*Bu **31**) and [cis-Pt(C≡CR)₂(PPh₂C≡CFc)₂] (R = Ph **32**, *t*Bu **33**) has been synthesized and characterized and the reactivity of some of them towards the solvate complex [cis-Pt(C₆F₅)₂(thf)₂] has been examined.
- Thus, the reaction of [cis-Pt(C₆F₅)₂(thf)₂] with **25** generates the complex [{Pt(C₆F₅)₂(μ -1 κ P:2 η^2 -PPh₂C≡CFc)₂}Pt(C₆F₅)₂] **35**, having two alkynylferrocenylphosphine coordinated as η^2 ligands, while the reactions with compounds **29** – **31** give rise to diplatinum systems [{Pt(PPh₂C≡CR)₂(μ - η^1 : η^2 -C≡CFc)₂}Pt(C₆F₅)₂] (R = Fc **36**, Ph **37**, Tol **38**), containing a doubly-ferrocenylethynyl (μ -C≡CFc) bridging chelating-type.
- The bis(η^2 -alkynylphosphine) derivative **35** (characterized by X-ray diffraction) is not stable in solution and evolves with partial decomposition to the double insertion product containing a butadienyl bridging ligand [Pt(C₆F₅)(S) μ -{C(Fc)=C(PPh₂)C(PPh₂)=C(Fc)(C₆F₅)}Pt(C₆F₅)₂] **35'**, as it has been confirmed by spectroscopic means.



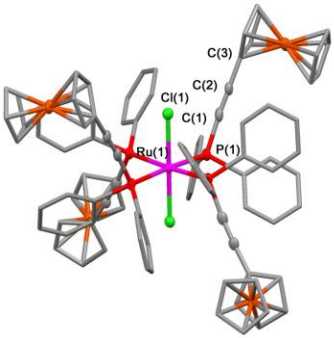
- The reactivity of complexes $[cis\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **25** and $[cis\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$ **28** under thermal and photochemical conditions has been examined. It has been observed that the complex **25** partially isomerizes under photochemical conditions to the *trans* derivative $[trans\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **26**, while the thermal treatment only causes its decomposition. By contrast, under photochemical treatment the mixed derivative **28** gives rise to the formation of the *cis*-1,2-diphosphinoalkene complex **28'**, by activation of a P-C(Ph) bond in one of the alkynylphosphine ligand, whereas its thermal treatment evolves with isomerization generating $[trans\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPH}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$ **28''**.
- The electrochemical properties of all derivatives (**25** – **33**) have been studied. Complexes $[cis/trans\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **25/26**, containing two ferrocenyl groups, exhibit in their CV and DPV a single reversible wave, suggesting a very weak (**26**) or even null (**25**) electronic communication between the Fc groups. Furthermore, from the analysis of the electrochemical results of the systems containing simultaneously C \equiv CFc and PPh₂C \equiv CFc ligands, $[cis/trans\text{-Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$, it has been shown that the Fc-centered oxidations are in general easier in the Pt-C \equiv CFc units than in the Pt-PPh₂C \equiv CFc entities. In addition, taking into account the separations observed between the oxidation waves, the interaction between the remote ferrocenyl groups in both, *cis* and *trans* configured platinum derivatives, seems to be higher through the Fc-C \equiv -Pt-C \equiv CFc units than through the FcC \equiv C-P-Pt-P-C \equiv CFc moieties, thus indicating a clear insulating role of the phosphorous atom between the C(sp) and the Pt in the transference of electronic density.
- The diplatinum compounds $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P}:2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **35** and $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **36** – **38** show an electrochemical behaviour different than their precursors. Thus, in complex **35** the η^2 coordination of the “Pt(C₆F₅)₂” fragment to the PPh₂C \equiv CFc ligands posibilitates the approach of the Fc groups and the electronic interaction between these groups, which is absent in



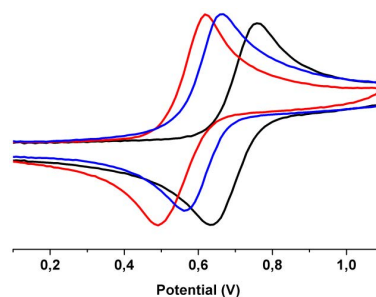
the precursor complex **25**. In contrast, in complexes **36 – 38**, the η^2 coordination of the “Pt(C₆F₅)₂” unit to the “*cis*-Pt(C≡CFc)₂” chelating fragment makes more difficult the oxidation of the Fc groups and reduces the interaction between the Fc groups in relation to their precursors, probably due to the lower electronic density in the acetylenic fragments.

Capítulo 5. Synthesis, characterization and properties of Ru^{II} complexes with alkynylphosphine ligands

- A series of Ru^{II} compounds with alkynylphosphines has been synthesized and characterized: the dichloride [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] **39**, the vinylidene-type [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHR)(PPh₂C≡CFc)₃] (R = Ph **40a**, Tol **40b**) derivatives containing the PPh₂C≡CFc ligand and a series of isomers *trans* and *cis* with alkynyl ligands [*trans/cis*-Ru(C≡CR')₂(PPh₂C≡CR)₄] (R = Ph, Tol, Fc; R' = Ph, Tol) (**41 – 46**).


- It is remarkable that no photoisomerization has been found between the isomers [*cis/trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41a/42a** by irradiation with ultraviolet light or thermal treatment, contrasting with the easy photoisomerization observed in the analogous derivatives with PMe₃. In addition, in the synthesis of [*cis*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **42a**, it was observed the unexpected formation, in low yield, of the ketovinyl derivative [*mer*-Ru{κC,O-C(CH₂COCH₃)=CHPh}Cl(PPh₂C≡CPh)₃] **47**, generated by formal activation of a C-H bond in the acetone solvent.
- The study of the electrochemical properties reveals that the complexes with only Ru^{II} as active redox center (**41 – 44**) show a simple behaviour exhibiting only a reversible wave assigned to the Ru^{II}/Ru^{III} couple. In these derivatives, the presence of the alkynyl groups causes a cathodic shift of the oxidation potential

compared with their precursors $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Tol}$), which depends on the alkynyl substituent ($\text{C}\equiv\text{CTol} > \text{C}\equiv\text{CPh}$) and the geometry of the final complexes (*trans* **41**, **43** > *cis* **42**, **44**).



Furthermore, complexes containing $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$ ligands (**39**, **40**, **45**, **46**) exhibit an electrochemical behaviour more complex. Spectroelectrochemical comparative studies of the *in situ* partial and totally oxidized species of some selected complexes (**46b** vs **41b** and the vinylidene complexes [*mer,cis*- $\text{RuCl}_2(\text{C}=\text{CHR})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_3$] ($\text{R} = \text{Ph}$ **40a**, Tol **40b**) vs [*mer,cis*- $\text{RuCl}_2(\text{C}=\text{HTol})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3$]) suggest that the first oxidation of these compounds occurs at the ferrocene site.

CONCLUSIONS

In this thesis we report the successful preparation of Pt^{II} and Ru^{II} systems with ligands containing C≡CFc fragments as redox active centers. The study of their electrochemical properties has shown the influence in the electronic interaction between the ferrocenyl groups of both the ligands and the metals connecting the Fc moieties and the charge and geometry of the complexes.

The use of anionic Pt^{II} complexes, containing two ferrocenylethynyl ligands, as precursors has resulted in the formation of heterometallic Pt^{II}-Tl^I-Fe^{II} complexes in which the Tl^I centers are bonded to the basic Pt^{II} center and interact with the electronic density of the alkynyl groups, with a larger or lower extension depending on the systems. The study of the electrochemical properties reveals that in the Pt^{II}-Tl^I-Fe^{II} systems the stability of the oxidized species is higher than that observed in their corresponding precursors.

We have prepared the first known examples containing an alkyne (terminal or internal) or a diyne η^2 coordinated to a cycloplatinated fragment. Chemical oxidation of the complex having the η^2 -HC≡CFc ligand generates, together with Pt^{IV} complexes, unusual Pt^{II} derivatives in which there has been activation of the alkyne and the cyclometallated group with final formation of new C-X (X = Cl, I) and C-C bonds.

Comparative studies of Pt^{II} complexes with two ferrocenylethynyl (-C≡CFc) and/or ferrocenylethynyldiphenylphosphine (PPh₂C≡CFc) ligands have shown that the “PPh₂” group has an isolating role in the electronic interaction between the Fc groups, as the electronic transference is easier through the FcC≡C-Pt-C≡CFc unit than in the FcC≡C-P-Pt-P-C≡CFc fragment. On the other hand, the formation of diplatinum complexes in which one of the Pt centers is bonded to the triple bond of two ferrocenylethynyl or ferrocenylethynylphosphine ligands in a mutually cis position, allows to tune, increasing or decreasing, the electronic interaction between the Fc groups.

The different oxidation potentials observed in the Ru^{II} complexes with different alkynyl groups have shown the non-innocent behaviour of these ligands in

the oxidation of the metallic center. Despite the complicated analysis of the species containing both redox-active centers $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ y Fc/Fc^+ , using electrochemical and spectroelectrochemical techniques we have conclude that the Fc groups of the $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$ ligand is always easier to oxidize than the Ru^{II} center.

EXPERIMENTAL

A. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y ESPECTROSCÓPICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.

Análisis elemental.

Los análisis elementales de C, H, N de todos los compuestos descritos en esta Memoria han sido llevados a cabo en un microanalizador Perkin Elmer 240B CHNS/O.

Espectros de Masas.

Los espectros de masas se han llevado a cabo en un espectrómetro V.G. Autoespec, mediante las técnicas FAB (utilizando alcohol 3-nitrobencílico (nba) como matriz), y electrospray en un HP5989B con interfase API-ES HP 59987A (en el modo ión negativo utilizando metanol como fase móvil).

Los espectros MALDI-TOF fueron realizados en un espectrómetro Bruker Microflex MALDI-TOF, operando en modo lineal y reflector, empleando ditranol como matriz.

Espectros de Absorción de Infrarrojo.

Los espectros IR de los sólidos se registraron sobre emulsiones de las muestras en Nujol, entre dos láminas de polietileno como soporte o en KBr, utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR 1000, que cubre la región comprendida entre 4000 y 200 cm^{-1} .

Espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se han realizado en espectrofotómetros Bruker ARX 300 y ADX 400, utilizando como referencias externas, tetrametilsilano para ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, CFCl_3 para ^{19}F y 85% H_3PO_4 para $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Medidas de conductividad en disolución.

Las medidas de conductividad se han realizado sobre disoluciones de concentración aproximada 5×10^{-4} M en nitrometano, empleando para ello un conductímetro Crison GLP31 o JENWAY 4510.

En función de los valores obtenidos (ver Tabla) se determina qué tipo de electrolito está presente en disolución.

	Electrolito 1:1	Electrolito 2:1	Electrolito 3:1	Electrolito 4:1
nitrometano	75-95	100-180	220-260	290-330

Determinación estructural por difracción de Rayos X.

La toma de datos de intensidad se realizó con un difractómetro de detección de área NONIUS κ -CCD (con un controlador de temperatura Oxford Instruments), utilizando una radiación monocromática de molibdeno ($\text{MoK}\alpha$). Las imágenes se procesaron empleando los programas DENZO y SCALEPACK,⁴⁷² y las correcciones de absorción se realizaron mediante SORTAV,⁴⁷³ Multiscan,⁴⁷³ Scalepack⁴⁷² ó XABS2.⁴⁷⁴

Las estructuras se resolvieron por Métodos Directos, Patterson o Fourier usando los programas DIRDIF92⁴⁷⁵ o SHELXL-97⁴⁷⁶ (integrado en el paquete WingX), y se refinaron por mínimos cuadrados de la matriz total de F^2 (utilizándose el programa SHELX-97).

Las estructuras fueron resueltas por los doctores Jesús Berenguer, Álvaro Díez y Julio Fernández. En el Apéndice I se recogen los datos más relevantes de los cristales presentados y los métodos de resolución y corrección de absorción.

Espectroscopia de absorción.

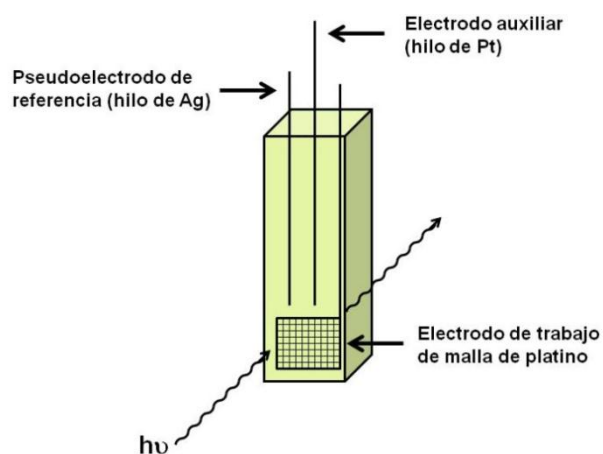
Los espectros UV de los compuestos en disolución se han llevado a cabo en un espectrofotómetro Hewlet Packard 8453, registrándose en el rango del visible, UV cercano y parte de NIR (200-1100 nm).

Voltametría cíclica y diferencial de pulso.

Tanto los experimentos de voltametría cíclica como diferencial de pulso se han llevado a cabo en una disolución de concentración 5×10^{-4} M en CH_2Cl_2 o THF y utilizando como electrolito soporte NBu_4PF_6 . Se ha empleado un potenciostato Voltalab PST050 con una configuración de tres electrodos (hilo de Pt como electrodo auxiliar, disco de Pt como electrodo de trabajo y un electrodo Ag/AgCl como referencia), en el que la pareja Fc/Fc^+ posee un $E_{1/2} = 0.46$ V.

Espectroelectroquímica.

Los experimentos de espectroelectroquímica se han llevado a cabo en CH_2Cl_2 y utilizando como electrolito soporte NBu_4PF_6 . Se ha empleado un espectrómetro Shimadzu UV-3600 y un potenciostato Voltalab PST050 conectado a una celda OTTLE (*Optically Transparent Thin-Layer (spectro)Electrochemical*) artesanal con una configuración de tres electrodos (hilo de Pt como electrodo auxiliar, malla de Pt como electrodo de trabajo y un hilo de Ag como pseudoreferencia) con 1 mm. de camino óptico.

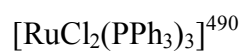
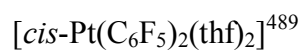
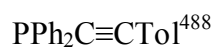
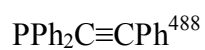
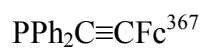
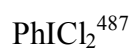
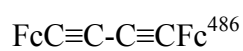
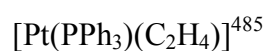
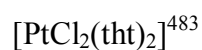
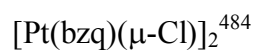
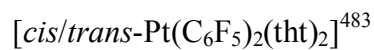


Cálculos teóricos.

Todos los cálculos DFT (*Density functional theory*) se han llevado a cabo utilizando el programa Gaussian 03,⁴⁷⁷ a un nivel B3LYP,⁴⁷⁸⁻⁴⁸⁰ usando el pseudopotencial LanL2DZ⁴⁸¹ para los átomos de rutenio y platino y el set base 6-31G(d,p) para los átomos de los ligandos.

B. PREPARACIÓN DE PRODUCTOS DE PARTIDA.

La preparación de los productos de partida se ha realizado mediante los métodos expuestos en las referencias bibliográficas que se indican a continuación:



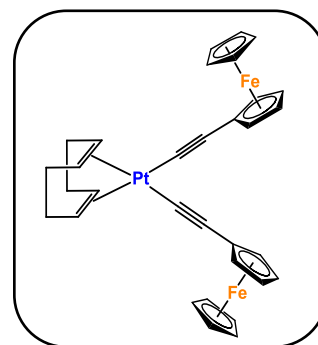
C. SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS

Todos las reacciones se llevan a cabo bajo atmósfera de Ar utilizando disolventes secos obtenidos de un sistema de purificación de disolventes M-BRAUN MB SPS-800.

Síntesis de $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]$ **1**

Aunque la síntesis de este compuesto ha sido descrita previamente por Wrackmayer y col,³⁶⁷ se incluye aquí la preparación que nosotros hemos llevado a cabo y su caracterización espectroscópica para facilitar la consulta de los datos y porque se ha llevado a cabo su caracterización mediante difracción de Rayos X.

Sobre una suspensión blanca de $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ (0.445 g, 1.189 mmol) en 20 mL de EtOH absoluto desoxigenado a -10°C , se añade lentamente una disolución que contiene NaOEt, recién preparada a partir de Na (0.109 g) en EtOH absoluto (20 mL) y $\text{HC}\equiv\text{CFc}$ (0.501 g, 2.379 mmol). Tras 2 horas de agitación a esa temperatura el sólido naranja obtenido se filtra al aire y se lava con *n*-hexano (2×5 mL), obteniendo **1** como un sólido naranja microcristalino (0.405 g, 47 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{Pt}$: C, 53.28; H, 4.19. Encontrados C 53.15; H 4.22.

(ES+): m/z 722 $[\text{M}]^+$ (100%).

IR ν_{max} (Nujol)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2134 (h), 2115 (m).

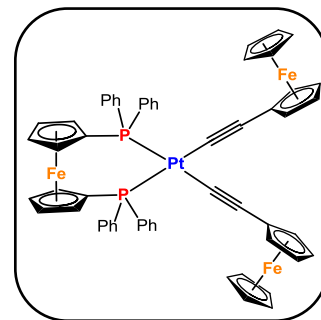
δ_{H} (300.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 5.61 (s, $J_{\text{Pt-H}} = 42.7$ Hz, 4H, =CH, COD), 4.35 (s, 4H, C_5H_4), 4.19 (s, 10H, Cp), 4.06 (s, 4H, C_5H_4), 2.53 (s, 8H, CH_2 , COD).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Preparación de monocristales: Por lenta difusión de *n*-hexano sobre una disolución de **1** en CHCl_3 a -30°C , se obtienen cristales naranja de tamaño adecuado para su estudio por difracción de Rayos X.

Síntesis de $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{dppf})]$ **2**

A una disolución de $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{COD})]$ (0.2 g, 0.27 mmol) en 20 mL de CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, se añade difenilfosfinoferroceno (dppf) (0.15g, 0.27 mmol). La disolución obtenida se agita 1 hora, se evapora a pequeño volumen (~5 mL) y se trata con 3 mL de EtOH precipitando **2** como un sólido naranja (0.26 g, 80 %).



Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_{58}\text{H}_{46}\text{Fe}_3\text{P}_2\text{Pt}$: C, 59.67; H, 3.97. Encontrados C, 59.38; H, 3.88.

MALDI-TOF (+): m/z 1168 $[\text{M}]^+$ (67%), 958 $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{dppf})]^+$ (27%), 749 $[\text{Pt}(\text{dppf})]^+$ (100%).

IR ν_{max} (Nujol)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2129 (m), 2116 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 7.87 (m, 8H, Ph), 7.37 (m, 12H, Ph), 4.28 (s, 4H $_{\alpha}$, dppf), 4.18 (s, 4H $_{\beta}$, dppf), 3.94 (s, 10H, Cp, Fc), 3.88 (s, 4H, C $_5$ H $_4$, Fc), 3.83 (s, 4H, C $_5$ H $_4$, Fc).

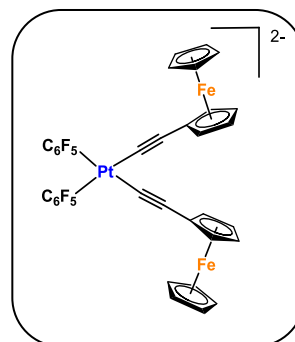
δ_{P} (121.5 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 13.15 (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2363$ Hz).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 135.1 (pt, $J_{\text{C-P}} = 11.5$ Hz, *o*-C, Ph), 133.4 (AXX', se observa un patrón de 5 líneas, $|^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 57.3$ Hz, *i*-C, Ph), 130.4 (s, *p*-C, Ph), 127.8 (pt, $J_{\text{C-P}} = 10.7$ Hz, *m*-Ph), 105.9 (AXX', se observa un patrón de 5 líneas, $^3J_{\text{C-Ptrans}} + ^3J_{\text{C-Pcis}}| = 35.9$ Hz, $\equiv\text{C}_{\beta}$), 98.4 (AXX', dd, $|^2J_{\text{C-Ptrans}} + ^2J_{\text{C-Pcis}}| = 176.5$ Hz, C $_{\alpha}\equiv$), ~75.8 (AXX', $|^3J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| \sim 59$ Hz, C-P, C $_5$ H $_4$, dppf), 75.4 (pt, $J_{\text{C-P}} = 10$ Hz, C $_{\alpha}$, dppf), 72.7 (pt, $J_{\text{C-P}} = 6.4$ Hz, C $_{\beta}$, dppf), 71.9 (s, *i*-C, C-P, C $_5$ H $_4$, Fc), 70.6 (s, C $^{2/5}$, Fc), 69.4 (s, Cp, Fc), 66.6 (s, C $^{3/4}$, Fc).

Preparación de monocristales: Por lenta difusión de *n*-hexano en una disolución de **2** en CH₂Cl₂ a -30 °C, se obtienen cristales rojos de tamaño adecuado para su estudio por difracción de Rayos X.

Síntesis de $(\text{PMePh}_3)_2[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **3**

A una disolución de $\text{LiC}\equiv\text{CFc}$ (2.83 mmol) a -78°C , recién preparada en Et_2O (40 mL) a partir de $\text{HC}\equiv\text{CFc}$ (0.59 g, 2.83 mmol) y $n\text{-BuLi}$ 1.6 N (1.77 mL, 2.83 mmol), se añade $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{tth})_2]$ (0.40 g, 0.566 mmol). La mezcla se agita a esa temperatura durante 30 min. y después se deja que alcance la temperatura ambiente (~ 1 hora). Se evapora a sequedad y el residuo se trata con una mezcla de $\text{H}_2\text{O}/i\text{PrOH}$ (40:60). La disolución se filtra a través de tierra de diatomeas, bajo atmósfera de Ar, sobre una disolución que contiene $(\text{PMePh}_3)\text{Br}$ (2.5 eq.) en H_2O (5 mL) precipitando **3** como un sólido naranja (0.51 g, 60 %).



Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_{74}\text{H}_{54}\text{F}_{10}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Pt}$: C, 59.18; H, 3.62. Encontrados C 59.07; H, 3.71.

MALDI-TOF (-): m/z 948 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^-$ (44%), 780 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^-$ (100%), 529 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (80%).

IR $\nu_{\text{max}}(\text{Nujol})/\text{cm}^{-1}$: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2090 (h), 2081 (m); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5 \text{ Xsens})$ 801 (m), 781 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 7.85 (m, 12H, *o*-Ph), 7.67 (m, 6H, *p*-Ph), 7.57 (m, 12H, *m*-Ph), 3.88 (s, 4H, C_5H_4), 3.86 (s, 10H, Cp), 3.84 (s, 4H, C_5H_4), 3.73 (d, 6H, $^2J_{\text{P-H}} = 12.7$ Hz, Me, PMePh_3).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 21.7 (s, PMePh_3).

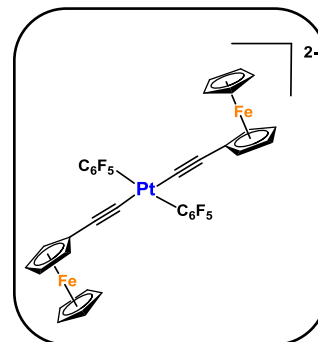
δ_{F} (282.4 MHz; CD_3Cl_3 ; 20°C): -114.5 (dm, $^3J_{\text{Pt-F}_o} = 388$ Hz, 4 F_o), -167.9 (m, 4 F_m), -168.8 (t, 2 F_p).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Λ_{M} (nitrometano): $148 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **4**

A una disolución de $\text{LiC}\equiv\text{CFc}$ (1.41 mmol), recién preparada en Et_2O (40 mL) a -78°C , a partir de $\text{HC}\equiv\text{CFc}$ (0.29 g) y $n\text{-BuLi}$ 1.6 N (0.88 mL), se añade $[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{tht})_2]$ (0.2 g, 0.28 mmol). La mezcla se agita a esa temperatura durante 30 min. y después se deja que alcance temperatura ambiente agitando durante 5 horas. Se evapora a sequedad y el residuo se trata con 50 mL de H_2O . La disolución obtenida se filtra rápidamente a través de tierra de diatomeas bajo atmósfera de Ar sobre una disolución acuosa (10 mL) de $(\text{NBu}_4)\text{Br}$ (0.23 g, 0.7 mmol) precipitando **4** como un sólido naranja (0.29 g, 72 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{68}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{Fe}_2\text{F}_{10}\text{Pt}$: C, 57.03; H, 6.33; N, 1.96.

Encontrados C, 56.98; H, 6.41; N, 1.95.

MALDI-TOF (-): m/z 738 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})]^-$ (100%), 529 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (12%).

IR ν_{max} (Nujol)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2093 (m); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5 \text{ Xsens})$ 759 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 4.08 (s, 10H, Cp), 3.88 (s, 4H, C_5H_4), 3.80 (s, 4H, C_5H_4), 3.34 (m, 16H, NCH_2^- , NBu_4), 1.54 (m, 16H, $-\text{CH}_2^-$, NBu_4), 1.30 (m, 16H, $-\text{CH}_2^-$, NBu_4), 0.86 (t, 24H, $-\text{CH}_3$, NBu_4).

δ_{H} (300.1 MHz; CD_3COCD_3 ; 20°C): 3.93 (s, 10H, Cp), 3.88 (s, 4H, C_5H_4), 3.74 (s, 4H, C_5H_4), 3.44 (m, 16H, NCH_2^- , NBu_4), 1.76 (m, 16H, $-\text{CH}_2^-$, NBu_4), 1.40 (m, 16H, $-\text{CH}_2^-$, NBu_4), 0.94 (t, 24H, $-\text{CH}_3$, NBu_4).

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -112.0 (dm, $^3J_{\text{Pt-Fo}} = 390$ Hz, 4 F_o), -168.7 (m, 4 F_m), -169.5 (t, 2 F_p).

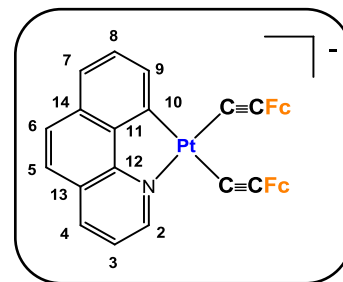
δ_{F} (282.4 MHz; CD_3COCD_3 ; 20°C): -110.2 (dm, $^3J_{\text{Pt-Fo}} = 418$ Hz, 4 F_o), -169.3 (m, 4 F_m), -171.3 (t, 2 F_p).

δ_C (100.62 MHz; CD_2Cl_2 ; 20°C): Sólo se observan señales debidas a los grupos Fc y NBu_4^+ : 69.6 (s, Cp, Fc), 65.8 (s, *i*-C, C_5H_4) , 65.6 (s, $C^{2/5}$, C_5H_4), 64.3 (s, $C^{3/4}$, C_5H_4), 59.4 (s, N- CH_2 , NBu_4), 24.8 (s, - CH_2 -), 19.8 (s, - CH_2 -), 14.1 (s, - CH_3 , NBu_4).

Λ_M (nitrometano): $135 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **5**

A una disolución de $\text{LiC}\equiv\text{CFc}$ (3.42 mmol) a -78°C , recién preparada en Et_2O (30 mL) a partir de $\text{HC}\equiv\text{CFc}$ (0.723 g, 3.42 mmol) y $n\text{-BuLi}$ 1.6 N (2.15 mL), se añade $[\text{Pt}(\text{bzq})(\mu\text{-Cl})_2]$ (0.4 g, 0.49 mmol). La mezcla se deja que alcance temperatura ambiente y se agita durante 1.5 h. El disolvente se evapora a sequedad y el residuo marrón se extrae con 50



mL de CHCl_3 . Se filtra a través de tierra de diatomeas bajo atmósfera de Ar y el filtrado se trata con $(\text{NBu}_4)\text{Br}$ (0.237 g, 0.73 mmol). La disolución se evapora de nuevo a sequedad, y se trata con acetona fría (~ 5 mL) precipitando **5** como un sólido naranja (0.372 g, 37 %)

Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{53}\text{H}_{62}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{Pt}$: C, 61.57; H, 6.04; N, 2.71. Encontrados C, 61.20; H, 5.91; N, 2.65.

MALDI-TOF (-): m/z 1373 $[\text{Pt}_2(\text{bzq})_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_3]^-$ (5%), 791 $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^-$ (36%).

IR ν_{max} (Nujol)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2100 (mf), 2083 (f)

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 10.22 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, $^3J_{\text{Pt-H}} = 26.3$ Hz, H^2 , bzq), 8.72 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{Pt-H}} = 41.1$ Hz, H^9 , bzq), 8.24 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, H^4 , bzq), 7.73 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.8$ Hz, 1H, bzq), 7.60-7.44 (m, 4H, bzq), 4.35 (s br, 4H, C_5H_4), 4.28 (s, 5H, Cp), 4.26 (s, 5H, Cp), 4.03 (s, 2H, C_5H_4), 4.01 (s, 2H, C_5H_4), 3.26 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$, NBu_4), 1.39 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$, NBu_4), 1.19 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$, NBu_4), 0.78 (t, 12H, $-\text{CH}_3$, NBu_4).

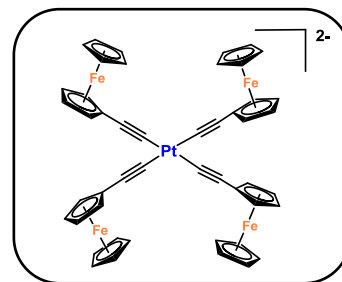
δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3 ; -40°C): 163.4 (s, C^{10}), 157.7 (s, C^{12}), 150.1 (s, C^2), 143.6 (s, C^{11}), 135.6 (s, C^4), 134.7 (s, C^9), 132.9 (s, $\text{C}^{13/14}$), 129.3 (s, C^7), 129.2 (s, C^8), 126.0 (s, $\text{C}^{13/14}$), 124.3 (s, $\text{C}_{\alpha\equiv}$), 122.4 (s, $\text{C}^{5/6}$), 120.9 (s, C^3), 119.7 (s, $\text{C}^{5/6}$), 101.0 (s, $J_{\text{Pt-C}\beta} = 245$ Hz, $\equiv\text{C}_{\beta}$, *trans*-C), 97.4 (s, $J_{\text{Pt-C}\beta} = 450$ Hz, $\equiv\text{C}_{\beta}$, *trans*-N), 92.1 (s, $\text{C}_{\alpha\equiv}$), 70.2 (s, $\text{C}^{2/5}$, Fc), 70.0 (s, $\text{C}^{2/5}$, Fc), 69.9 (s, *i*-C, C_5H_4 , Fc), 69.4 (s, Cp, Fc), 69.2 (s, *i*-C, C_5H_4 , Fc),

66.5 (s, C^{3/4}, Fc), 66.2 (s, C^{3/4}, Fc), 57.7 (s, N-CH₂, NBu₄), 23.5 (s, -CH₂-), 19.2 (s, -CH₂-), 13.8 (s, -CH₃, NBu₄).

Λ_M (nitrometano): 79.2 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A una disolución de $\text{LiC}\equiv\text{CFc}$ (4.73 mmol), recién preparada en Et_2O (50 mL) a -78°C , se añade $[\text{PtCl}_2(\text{tht})_2]$ (0.35 g, 0.79 mmol). Tras agitación a baja temperatura durante 5 minutos, la mezcla se deja que alcance temperatura ambiente ($\sim 2\text{h}$). El disolvente se evapora a sequedad, el residuo se extrae con una mezcla $i\text{PrOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50:50) y se filtra sobre tierra de diatomeas bajo atmósfera de Ar. El tratamiento del filtrado con $(\text{NBu}_4)\text{Br}$ (0.64 g, 1.98 mmol) provoca la precipitación de **6** como un sólido naranja (0.40 g, 33 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{N}_2\text{Fe}_4\text{O}_2\text{Pt}$: C, 61.90; H, 7.27; N, 1.80. Encontrados C, 61.82; H, 7.17; N, 1.78.

MALDI-TOF (-): No se observó el pico molecular.

IR $\nu_{\text{max}}(\text{Nujol})/\text{cm}^{-1}$: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2074 (mf), también se observan bandas a 3480 (f) y 1635 debido al H_2O .

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 4.19 (s, 28H, Fc), 3.94 (pt, 8H, C_5H_4), 3.65 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$, NBu_4), 3.02 (s, H_2O), 1.74 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$, NBu_4), 1.61 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$, NBu_4), 1.01 (t, 24H, $-\text{CH}_3$, NBu_4).

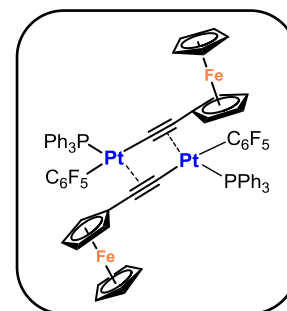
δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 112.4 (pt, $J_{\text{Pt-C}} = 990$ Hz, $\text{C}_{\alpha\equiv}$), 97.2 (pt, $J_{\text{Pt-C}} = 292$ Hz, $\equiv\text{C}_{\beta}$), 75.5 (s, $i\text{-C}$, C_5H_4 , Fc), 70.1 (s, $\text{C}^{2/5}$, C_5H_4 , Fc), 66.5 (s, Cp, Fc), 66.3 (s, $\text{C}^{3/4}$, C_5H_4 , Fc), 59.4 (s, N- CH_2 , NBu_4), 24.8 (s, $-\text{CH}_2-$), 20.0 (s, $-\text{CH}_2-$), 14.2 (s, $-\text{CH}_3$, NBu_4).

Λ_{M} (nitrometano): $138 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

Preparación de monocristales: Se obtienen cristales rojos por lenta evaporación de una disolución saturada de **6** en CH_2Cl_2 temperatura ambiente.

Síntesis de $[trans,trans-Pt(\mu-\kappa C^{\alpha}: \eta^2-C \equiv C Fc)(C_6F_5)(PPh_3)]_2$ **7**

A una suspensión de $[trans-Pt(C \equiv C Fc)_2(PPh_3)_2]$ (0.15g, 0.132 mmol) en 20 mL de CH_2Cl_2 se añade $[cis-Pt(C_6F_5)_2(thf)_2]$ (0.089, 0.132 mmol) y la mezcla se deja agitando 20 horas. La suspensión resultante se filtra al aire y el filtrado se lleva a pequeño volumen (2 mL) y se trata con EtOH (5 mL) provocando la precipitación de **7** como un sólido naranja (0.136 g, 62 %).



Análisis elemental: Calculado para $C_{72}H_{48}F_{10}Fe_2P_2Pt_2$: C, 51.88; H, 2.90. Encontrados C, 51.66; H, 2.71.

MALDI-TOF (+): m/z 1665 $[M - H]^+$ (41%).

IR ν_{max} (Nujol)/ cm^{-1} : $\nu(C \equiv C)$ 2031 (mf); $\nu(C_6F_5)$ 789 (f).

δ_H (300.1 MHz; $CDCl_3$; 20°C): 7.81 (m, 12H, Ph), 7.37 (m, 18H, Ph), 3.77 (s, 4H, C_5H_4 , Fc), 3.52 (s, 14H, C_5H_4 , Cp, Fc).

δ_P (121.5 MHz; $CDCl_3$; 20°C): 12.34 (s, $^1J_{Pt-P} = 4195$ Hz).

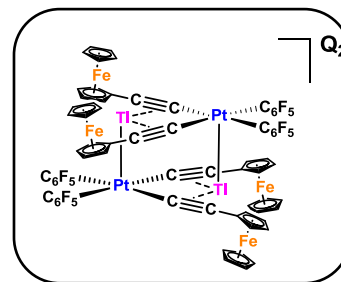
δ_F (282.4 MHz; $CDCl_3$; -40°C): -116.3 (d, ancho $^3J_{Pt-Fo} = 235$ Hz, $2F_o$), -119.5 (d, ancho $^3J_{Pt-Fo} = 298$ Hz, $2F_o$), -164.2 (m, $2F_m$), -164.6 (t, $2F_p$), -165.6 (m, $2F_m$).

δ_C (100.62 MHz; $CDCl_3$; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Preparación de monocristales: Por lenta difusión de *n*-hexano en una disolución de **7** en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, se obtienen cristales naranjas de tamaño adecuado para su estudio por difracción de Rayos X.

Síntesis de $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{trans},\text{cis},\text{cis}-\text{PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFe})_2]_2$ **8**

A una disolución de $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{cis}-\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFe})_2]$ (**3**) (0.110 g, 0.073 mmol) en acetona (20 mL) se añade TlPF_6 (0.026 g, 0.073 mmol) y la mezcla se agita durante 5 horas. La disolución se evapora a menor volumen (~ 5 mL), observándose la formación de un precipitado naranja, que se filtra y se lava con Et_2O (0.085 g, 81%).



Este complejo se puede sintetizar alternativamente por adición de $(\text{PPh}_3\text{Me})\text{Br}$ (0.020 g, 0.074 mmol) a una disolución de $[\text{trans},\text{cis},\text{cis}-\text{PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFe})_2]_2$ (**10**) (0.100 g, 0.074 mmol) en acetona (0.092 g, 88 %).

Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{55}\text{H}_{36}\text{F}_{10}\text{Fe}_2\text{PPtTl}$: C, 46.23; H, 2.54. Encontrados C, 46.57; H, 2.42.

MALDI-TOF (-): m/z 1152 $[\text{PtTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFe})_2]^-$ (100%).

IR ν_{max} (Nujol)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2113 (h), 2089 (m); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5 \text{ X}_{\text{sens}})$ 787 (m), 772 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CD_3COCD_3 ; 20°C): 7.97-7.79 (m, 15H, Ph), 4.29 (s, 4H, C_5H_4), 4.05 (s, 10H, Cp), 3.86 (s, 4H, C_5H_4), 3.24 (d, 3H, $^2J_{\text{P-H}} \sim 14$ Hz, Me, PPh_3Me).

δ_{P} (121.5 MHz; CD_3COCD_3 ; 20°C): 21.8 (s, PPh_3Me).

δ_{F} (376.5 MHz; CD_3COCD_3 ; 40°C): -108.6 (dm, $^3J_{\text{Pt-F}_o} \sim 308$ Hz, 4F_o), -162.8 (m, 4F_m), -163.6 (t, 2F_p).

δ_{F} (376.5 MHz; CD_3COCD_3 ; 20°C): -108.2 (a, 4F_o), -162.7 (m, 4F_m), -163.5 (t, 2F_p).

La señal de F_{orto} (y también los F_{meta}) se resuelven en dos señales diferentes a baja T^a (-80°C): δ -106.2 (d, $J_{\text{F-Tl}} \sim 3300$ Hz, $^3J_{\text{Pt-F}_o} \sim 230$ Hz, 2 *endo-F*_o), -107.6 (d, $^4J_{\text{F}_o\text{-Tl}} \sim 95$ Hz, $^3J_{\text{Pt-F}_o} \sim 355$ Hz, 2 *exo-F*_o), -161.3 (m, 2F_m), -161.7 (m, 2F_m), -167.0 (m, 2F_p) (F_o : $\Delta G^\ddagger = 52$ KJ/mol, $T_{\text{coalescencia}} = 260\text{K}$; F_m : $\Delta G^\ddagger = 55$ KJ/mol, $T_{\text{coalescencia}} = 240\text{K}$).

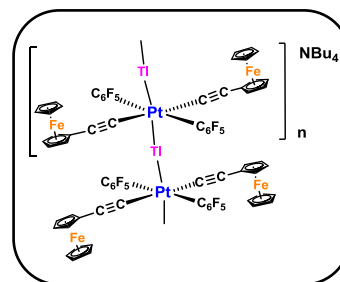
δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Λ_M (acetona): $197.1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

Preparación de monocristales: Por lenta difusión a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ de *n*-hexano en una disolución de **8** en acetona, se obtienen cristales de color rojo adecuados para su estudio por difracción de Rayos X.

Síntesis de $[(\text{NBu}_4)\{\text{trans,trans,trans-PtTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}]_n$ **9**

A una disolución de $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ (**4**) (0.100 g, 0.070 mmol) en acetona (20 mL) se añade TIPF_6 (0.024 g, 0.0070 mmol). Tras 5 h de agitación, la disolución se evapora a ~ 5 mL y el precipitado naranja resultante se filtra y se lava con Et_2O (0.079 g, 81 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{F}_{10}\text{Fe}_2\text{PtNTi}$: C, 44.80; H, 3.90; N, 1.00. Encontrados C, 44.56; H, 3.80; N 1.01.

MALDI-TOF (-): m/z 1152 $[\text{PtTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^-$ (100%).

IR ν_{max} (Nujol)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2094 (m); $\nu(\text{NBu}_4)$ 880 (m); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5 \text{ X}_{\text{sens}})$ 767 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CD_3COCD_3 ; 20°C): 4.00 (s, 4H, C_5H_4), 3.95 (s, 10H, Cp), 3.88 (s, 4H, C_5H_4), 3.44 (m, 8H, NCH_2^- , NBu_4), 1.82 (m, 8H, $-\text{CH}_2^-$, NBu_4), 1.44 (m, 8H, $-\text{CH}_2^-$, NBu_4), 0.98 (t, 12H, $-\text{CH}_3$, NBu_4).

δ_{F} (376.5 MHz; CD_3COCD_3 ; 40°C): -114.1 (dm, $^3J_{\text{Pt-F}_o}$ 275, 4 F_o), -167.7 (m, 4 F_m), -168.5 (t, 2 F_p).

δ_{F} (376.5 MHz; CD_3COCD_3 ; 20°C): -113.1 (m, 4 F_o), -166.8 (m, 4 F_m), -167.6 (t, 2 F_p).

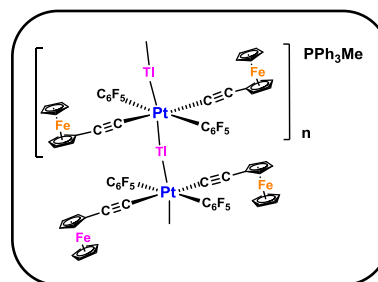
Al bajar la temperatura, la señal de F_o se ensancha desdoblándose a -80 °C en un doblete ancho centrado en δ -111.5 ($J_{\text{F}_o-\text{Ti}} \sim 3215$) y un singlete ancho a -110.8 ppm (F_o : $\Delta G^\ddagger \sim 42$ KJ/mol; $T_{\text{coalescencia}} \sim -50$ °C).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Λ_{M} (acetona): 93 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Síntesis de $[(\text{PPh}_3\text{Me})\{\text{trans,trans,trans-PtTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}]_n \mathbf{9}'$

A una disolución de $[\text{trans,trans,trans-PtTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_n$ (**9**) (0.100 g, 0.074 mmol) en acetona (20 mL) se añade $(\text{PPh}_3\text{Me})\text{Br}$ (0.020 g, 0.074 mmol) produciéndose la precipitación de TlBr y la formación de **9'** como un sólido naranja (0.089 g, 85 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{55}\text{H}_{36}\text{F}_{10}\text{Fe}_2\text{PPtTi}$: C, 46.23; H, 2.54. Encontrados C, 46.12; H, 2.61.

MALDI-TOF (-): m/z 1152 $[\text{PtTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^-$ (100%).

IR $\nu_{\text{max}}(\text{Nujol})/\text{cm}^{-1}$: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2094 (m); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5 \text{ Xsens})$ 767 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CD_3COCD_3 ; 20°C): 7.97-7.75 (m, 15H, Ph), 4.01 (s, 4H, C_5H_4), 3.95 (s, 10H, Cp), 3.88 (s, 4H, C_5H_4), 3.23 (d, 3H, $^2J_{\text{H-P}} \sim 14$, Me, PPh_3Me).

δ_{P} (121.5 MHz; CD_3COCD_3 ; 20°C): 21.8 (s, PPh_3Me).

δ_{F} (282.4 MHz; CD_3COCD_3 ; 30°C): -113.2 (a, $4F_o$), -166.9 (m, $4F_m$), -167.6 (t, $2F_p$).

δ_{F} (282.4 MHz; CD_3COCD_3 ; 20°C): -113.1 (a, $4F_o$), -166.8 (m, $4F_m$), -167.5 (t, $2F_p$).

Al bajar la temperatura, la señal de F_o se ensancha desdoblándose a -80 °C en un doblete ancho centrado en δ -111.9 ($J_{F_o\text{-Ti}} \sim 3200$) y un singlete ancho a -110.5 ppm (F_o : $\Delta G^\ddagger \sim 48$ KJ/mol; $T_{\text{coalescencia}} \sim 230$ K).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

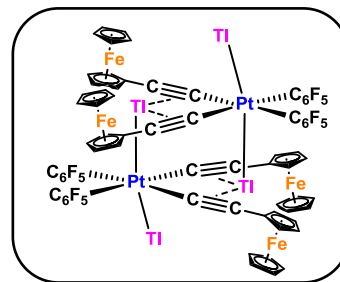
Λ_{M} (acetona): $101 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Preparación de monocristales: Se han obtenido cristales de dos diferentes pseudopolimorfos. Por lenta difusión a -30 °C de Et_2O en una disolución saturada de **9'**

en CH_2Cl_2 se obtuvieron agujas de color granate **9'a** ($9' \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$). Sin embargo por lenta difusión a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ de *n*-hexano sobre una disolución de **9'** en acetona se formaron cristales de tipo bloque de color naranja **9'b** ($9' \cdot 3\text{CH}_2\text{COCH}_3$).

Síntesis de [*trans,cis,cis*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]₂ **10**

A una disolución de (PMePh₃)₂[*cis*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] (0.110 g, 0.073 mmol) en acetona (20 mL) se añade TlPF₆ (0.051 g, 0.146 mmol) y la mezcla se agita durante 4 horas. La suspensión resultante se filtra obteniéndose **10** como un sólido naranja (0.069 g, 70 %).



Este complejo puede ser sintetizado alternativamente mediante adición de TlPF₆ (0.024 g, 0.070 mmol) a una disolución de (PPh₃Me)₂[*trans,cis,cis*-PtTl(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]₂ (**8**) (0.100 g, 0.070 mmol) en acetona.

Análisis elemental: Calculados (%) para C₃₆H₁₈F₁₀Fe₂PtTl₂: C, 31.89; H, 1.34. Encontrados C, 31.65; H, 1.28.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1152 [PtTl(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]⁺ (100%), 1356 [PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]⁺ (30%), 1561 [PtTl₃(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]⁺ (15%).

IR *v*_{max}(Nujol)/cm⁻¹: *v*(C≡C) 2082 (m); *v*(C₆F₅ X_{sens}) 790 (m), 782 (m).

δ_H (300.1 MHz; CD₃COCD₃; 20°C): 4.40 (s, 4H, C₅H₄), 4.13 (s, 10H, Cp), 4.06 (s, 4H, C₅H₄), 3.24 (d, 3H, ²*J*_{P-H} ~ 14 Hz, Me, PPh₃Me).

δ_F (376.5 MHz; CD₃COCD₃; 30°C): -109.5 (dm, ³*J*_{Pt-F_o} = 315 Hz, 4F_o), -161.5 (m, 4F_m), -161.6 (t, 2F_p).

δ_F (376.5 MHz; CD₃COCD₃; 20°C): -109.3 (m, 4F_o), -161.5 (m, 4F_m + 2F_p).

δ_F (376.5 MHz; CD₃COCD₃; -80°C): -107.6 (dm, *J*_{F-Tl(1)} = 3618 Hz, ³*J*_{F-Pt} = 220 Hz, 2 *endo*-F_o), -107.8 (dm, a, ⁴*J*_{F-Tl(1)} ~ 175 Hz, *J*_{F-Tl(2)} = 1970 Hz, ³*J*_{F-Pt} ~ 367 Hz, 2 *exo*-F_o), -159.8 (m, 2F_m), 160.1 (m, 2F_m), -161.0 (m, 2F_p). (F_o: Δ*G*[#] = 48 KJ/mol, T_{coalescencia} ~ 240 K).

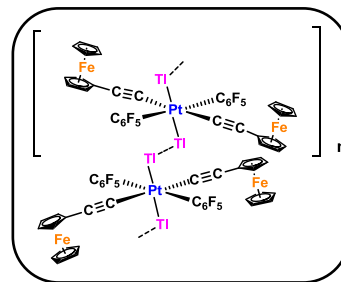
δ_C (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Λ_M (acetona): $21.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Preparación de monocristales: Se obtienen cristales rojos adecuados para su estudio por difracción de Rayos X por lenta difusión de dietil éter sobre una disolución de **10** en acetona a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Síntesis de [*trans,trans,trans*-PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]_n **11**

A una disolución de (NBu₄)₂[*trans*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] (**4**) (0.100 g, 0.070 mmol) en acetona (20 mL) se añade TlPF₆ (0.049 g, 0.140 mmol) y la mezcla se agita durante 4 horas. La suspensión resultante se filtra obteniéndose **11** como un sólido naranja (0.067 g, 70 %).



Este complejo puede ser sintetizado alternativamente mediante adición de TlPF₆ (0.025 g, 0.072 mmol) a una disolución de (NBu₄)₂[*trans*-Pt(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂] (0.100 g, 0.072 mmol) en acetona.

Análisis elemental: Calculados (%) para C₃₆H₁₈F₁₀Fe₂PtTl₂: C, 31.89; H, 1.34.

Encontrados C, 32.21; H, 1.33.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1151 [PtTl(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂ - H]⁺ (30%), 1356 [PtTl₂(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]⁺ (100%), 1561 [PtTl₃(C₆F₅)₂(C≡CFc)₂]⁺ (98%).

IR ν_{\max} (Nujol)/cm⁻¹: ν (C≡C) 2108 (m), 2100 (h), 2087 (m), 2072 (f); ν (C₆F₅ X_{sens}) 772 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CD₃COCD₃; 20°C): 4.11 (s, 4H, C₅H₄), 4.03 (s, 10H, Cp), 3.96 (s, 4H, C₅H₄).

δ_{F} (376.5 MHz; CD₃COCD₃; 20°C): -107.5 (dm, ³J_{Pt-F_o} = 272 Hz, 4F_o), -161.0 (m, 4F_m), -161.3 (t, 2F_p). Tras enfriamiento a -80°C las señales de F_o se ensanchan pero no se alcanza la temperatura de coalescencia.

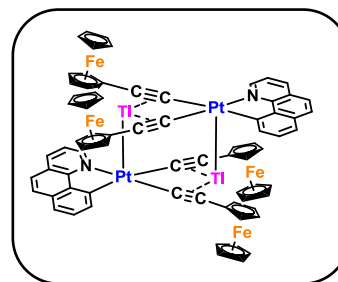
δ_{C} (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Λ_{M} (acetona): 25.6 Ω^{-1} cm² mol⁻¹.

Preparación de monocristales: Se obtienen cristales naranjas de **11** por lenta difusión de dietil éter sobre una disolución de **11** en acetona a -30 °C.

Síntesis de $[\text{PtTi}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]_2$ **12**

A una disolución de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ (**5**) (0.100 g, 0.097 mmol) en acetona (20 mL) se añade TIPF_6 (0.034 g, 0.097 mmol) y la mezcla se agita durante 4 horas. La suspensión resultante se filtra obteniéndose **12** como un sólido naranja (0.067 g, 70 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{PtNTi}$: C, 44.63; H, 2.63; N, 1.41.

Encontrados C, 44.55; H, 2.72; N 1.52.

MALDI-TOF (+): m/z 995 $[\text{PtTi}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^+$ (17%), 1200 $[\text{PtTi}_2(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^+$ (100%).

IR $\nu_{\text{max}}(\text{Nujol})/\text{cm}^{-1}$: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2096 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CD_3COCD_3 ; 20°C): 9.75 (d, $J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz, $J_{\text{Pt-H}} = 28.9$ Hz, H^2 , bzq), 8.60 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.6$ Hz, $J_{\text{Pt-H}} = 41.4$ Hz, H^9 , bzq), 8.29 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, H^4 , bzq), 7.84 (AB, $J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, 1H, bzq), 7.69 (m, 1H, bzq), 7.60 (AB, $J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, 1H, bzq), 7.48-7.45 (m, 2H, bzq), 4.57 (s, 2H, C_5H_4), 4.47 (s, 2H, C_5H_4), 4.25 (s, 5H, Cp), 4.19 (s, 5H, Cp), 4.17 (s, 2H, C_5H_4), 4.13 (s, 2H, C_5H_4).

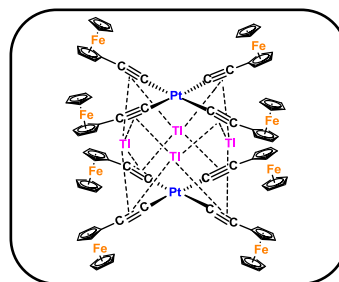
δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Λ_{M} (acetona): $0.05 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

Preparación de monocristales: Mediante lenta difusión a temperatura ambiente de Et_2O sobre una disolución de **12** en acetona se obtuvieron cristales naranja adecuados para un estudio por difracción de Rayos X.

Síntesis de $[\text{Pt}_2\text{Tl}_4(\text{C}\equiv\text{CFc})_8]$ **13**

A una disolución de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]$ **6** (0.100 g, 0.066 mmol) en una mezcla 1:1 acetona/diclorometano (30 mL) se añade TIPF_6 (0.046 g, 0.132 mmol), produciéndose la precipitación inmediata de **13** como un sólido naranja, que se filtra y se lava con acetona (0.089 g, 94 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{Fe}_8\text{Pt}_2\text{Tl}_4$: C, 40.04; H, 2.52.

Encontrados C, 40.21; H, 2.38.

MALDI-TOF (+): m/z 1441 $[\text{PtTl}_2(\text{C}\equiv\text{CFc})_4 + \text{H}]^+$ (18%), 1645 $[\text{PtTl}_3(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]^+$ (100%), 3085 $[\text{Pt}_2\text{Tl}_5(\text{C}\equiv\text{CFc})_8]^+$ (25%).

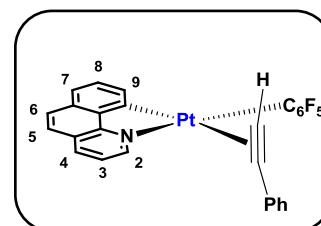
IR ν_{max} (Nujol)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2082 (f).

No se pudo realizar el espectro de RMN de ^1H ni el $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ por la escasa solubilidad del producto en los disolventes deuterados habituales.

Preparación de monocristales: Mediante lenta difusión de una disolución de TIPF_6 en acetona a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ sobre una disolución del precursor $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]$ **6** en cloroformo se obtuvieron cristales naranja de **13** adecuados para su estudio por difracción de Rayos X.

Síntesis de [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡CPh)] **14**

A una disolución de [Pt(bzq)(C₆F₅)(CH₃COCH₃)] (0.130 g, 0.217 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade HC≡CPh (0.024 mL, 0.217 mmol). Tras 30 minutos de agitación se evapora la disolución hasta ~ 5 mL, lo que causa la precipitación de **14** como un sólido amarillo (0.098 g, 70 %).



Análisis elemental: Calculado para C₂₇H₁₄F₅NPt: C, 50.47; H, 2.20; N, 2.18.

Encontrados C, 50.06; H, 1.88; N, 1.98.

MALDI-TOF (-): m/z 641 [M - H]⁻ (28%).

IR ν_{\max} (Nujol)/cm⁻¹: $\nu(\equiv\text{C-H})$ 3233 (s); $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1985 (m); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5)_{\text{X-sens}}$ 802 (m).

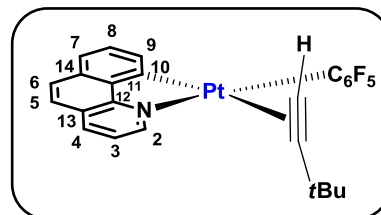
δ_{H} (400.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 8.62 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.0$, $^3J_{\text{Pt-H}} = 25$ Hz, H², bzq), 8.28 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, H⁴, bzq), 7.85 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, 2H, *o*-Ph), 7.76 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, H^{5,6}, bzq), 7.64 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, H⁷, bzq), 7.54 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, H^{5,6}, bzq), 7.43 (m, H³ / H⁸, bzq), 7.33 – 7.21 (m, 3H, *m,p*-Ph), 7.08 (d, $J = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{Pt-H}} = 49$, H⁹, bzq), 4.91 (s, $J_{\text{Pt-H}} = 46$ Hz, 1H, HC≡CPh).

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl₃; 20°C): -118.7 (d, $J_{\text{Pt-oF}} = 450$, 2*o*-F), -162.3 (t, 1*p*-F), -164.0 (m, *m*-F).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Síntesis de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{C}t\text{Bu})]$ **15**

A una disolución de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ (0.080 g, 0.134 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade $\text{HC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$ (0.016 mL, 0.134 mmol). Tras 30 minutos de agitación el disolvente se evapora y el residuo obtenido se trata con Et_2O (5 mL), obteniéndose **15** como un sólido amarillo (0.036 g, 43 %).



Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{F}_5\text{NPt}$: C, 48.24; H, 2.91; N, 2.25.

Encontrados C, 47.98; H, 2.83; N, 2.01.

MALDI-TOF (+): m/z 620 $[\text{M}]^+$ (8%).

IR $\nu_{\text{max}}(\text{Nujol})/\text{cm}^{-1}$: $\nu(\equiv\text{C-H})$ 3253, 3245 (f); $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1974 (m); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5)_{\text{X-sens}}$ 802 (f).

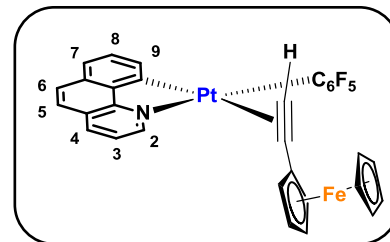
δ_{H} (400.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 8.81 (d, $J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz, $^3J_{\text{Pt-H}} = 45$ Hz, H^2 , bzq), 8.39 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, H^4 , bzq), 7.83 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, $\text{H}^{5,6}$, bzq), 7.70 (d, $J_{\text{H-H}} \approx 8$ Hz, H^7 , bzq), 7.61 (m, $\text{H}^3 / \text{H}^{5,6}$, bzq), 7.51 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, H^8 , bzq), 7.18 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{Pt-H}} = 82$, H^9 , bzq), 4.15 (s, $J_{\text{Pt-H}} = 50$ Hz, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$), 1.33 (s, 9H, $t\text{Bu}$).

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -115.2 (d, $J_{\text{Pt-oF}} = 448$, $o\text{-F}$), -120.8 (d, $J_{\text{Pt-oF}} = 445$, $o\text{-F}$), -162.5 (t, $1p\text{-F}$), -164.0 (m, $m\text{-F}$), -164.6 (m, $m\text{-F}$).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 143.7 (s, bzq), 137.7 (s, bzq), 133.7 (s, bzq), 129.2 (s, bzq), 124.4 (s, bzq), 122.6 (s, bzq), 120.9 (s, bzq), 120.8 (s, bzq), 95.1 (s, $\text{C}\equiv\text{CR}$), 65.7 (s, $\text{H-C}\equiv$), 30.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Síntesis de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CFc})]$ **16**

El complejo **16** fue sintetizado como un sólido naranja siguiendo un procedimiento similar al del compuesto **14**, añadiendo $\text{HC}\equiv\text{CFc}$ (0.035 g, 0.167 mmol) a una disolución de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ (0.100 g, 0.167 mmol) (0.081 g, 65 %).



Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{F}_5\text{FeNPt}$: C, 49.62; H, 2.42; N 1.87.

Encontrados C, 49.48; H, 2.36; N, 1.53.

MALDI-TOF (+): 750 $[\text{M}]^+$ (8%).

IR $\nu_{\text{max}}(\text{Nujol})/\text{cm}^{-1}$: $\nu(\equiv\text{C-H})$ 3215 (s); $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1996 (m); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5)_{\text{X-sens}}$ 809 (m).

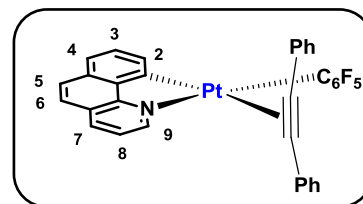
δ_{H} (400.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 8.67 (dd, $J_{\text{H-H}} = 5.2$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{Pt-H}} \approx 25$ Hz, H^2 , bzq), 8.33 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz, H^4 , bzq), 7.81 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, $\text{H}^{5,6}$, bzq), 7.68 (d, $J_{\text{H-H}} \approx 7.6$ Hz, H^7 , bzq), 7.58 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, $\text{H}^{5,6}$, bzq), 7.51 (m, H^3 / H^8 , bzq), 7.15 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{Pt-H}} = 68$ Hz, H^9 , bzq), 4.77 (st, 2H, C_5H_4 , Fc), 4.47 (s, $J_{\text{Pt-H}} = 48$ Hz, 1H, $\text{HC}\equiv\text{CFc}$), 4.28 (pt, 2H, C_5H_4 , Fc), 4.08 (s, 5H, Cp, Fc).

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -117.9 (d, $J_{\text{Pt-F}} = 462$ Hz, 2o-F), -162.2 (t, 1p-F), -164.0 (m, 2m-F).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Síntesis de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})]$ **17**

A una disolución de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ (0.150 g, 0.250 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ (0.046 mL, 0.250 mmol). Tras evaporación del disolvente hasta 5 mL, se filtra la suspensión resultante obteniéndose **17** como un sólido amarillo (0.163 g, 90 %).



Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{18}\text{F}_5\text{NPt}$: C, 55.16; H, 2.52; N, 1.95.

Encontrados C, 54.83; H, 2.32; N, 1.78.

MALDI-TOF (+): 718 $[\text{M} - \text{H}]^+$ (53%).

IR ν_{max} (Nujol)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2017 (m), $\nu(\text{C}_6\text{F}_5)_{\text{X-sens}}$ 802 (m).

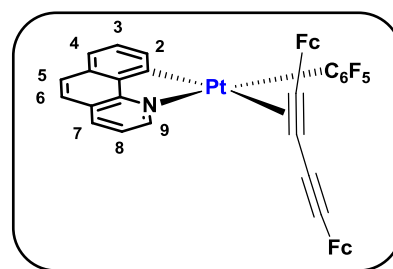
δ_{H} (400.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 8.58 (d, $J_{\text{H-H}} = 4.4$, $^3J_{\text{Pt-H}} = 26$ Hz, H^2 , bzq), 8.34 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz, H^4 , bzq), 7.95 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 4H, *o*-Ph), 7.87 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, $\text{H}^{5,6}$, bzq), 7.80 (d, $J_{\text{H-H}} \approx 8$ Hz, H^7 , bzq), 7.64 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, $\text{H}^{5,6}$, bzq), 7.58 (m, H^8 , bzq), 7.42 (m, H^3 , bzq), 7.37 – 7.30 (6H, *m*, *p*-Ph), 7.19 (d, $J = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{Pt-H}} = 66$ Hz, H^9 , bzq).

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -117.0 (dm, $J_{\text{Pt-F}} = 426$ Hz, 2*o*-F), -162.7 (t, 1*p*-F), -164.4 (m, 2*m*-F).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Síntesis de **[Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -FcC≡C-C≡CFc)] 18**

A una disolución de [Pt(bzq)(C₆F₅)(CH₃COCH₃)] (0.090 g, 0.151 mmol) en diclorometano (20 mL) se añadió FcC≡C-C≡CFc (0.063 g, 0.151 mmol). Tras 30 minutos de agitación se evaporó el disolvente y el sólido fue tratado con *n*-hexano (5 mL), obteniéndose **18** como un sólido naranja que se lava con Et₂O (0.114 g, 65 %).



Análisis elemental: Calculado para C₄₃H₂₆F₅Fe₂NPt: C, 53.89; H, 2.73; N 1.46. Encontrados C, 53.48; H, 2.58; N, 1.35.

MALDI-TOF (+): 790 [M - C₆F₅]⁺ (76%).

IR ν_{\max} (Nujol)/cm⁻¹: ν (C≡C) 2150, 1954 (m); ν (C₆F₅)_{X-sens} 803 (m).

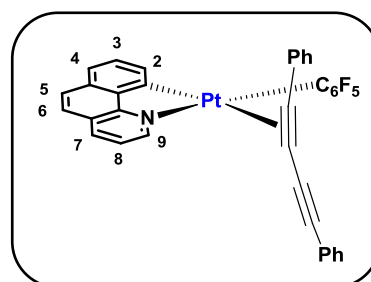
δ_{H} (400.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 9.16 (d, $J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz, H², bzq), 7.61 (m, dos señales solapadas, H^{5,6} / H⁷, bzq), 7.46 (t, H⁸, bzq), 7.05 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, H⁹, bzq), 7.02 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, H^{5,6}, bzq), 6.96 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, H⁴, bzq), 6.12 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, H³, bzq), 5.01 (s, 1H, C₅H₄), 4.93 (s, 1H, C₅H₄), 4.51 (s, 2H, C₅H₄), 4.26 (s, 10H, Cp), 4.05 (s, 4H, C₅H₄).

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl₃; 20°C): -113.1 (d, $J_{\text{Pt-oF}} = 480$ Hz, *o*-F) -116.2 (d, $J_{\text{Pt-oF}} = 382$ Hz, *o*-F), -161.7 (t, 1*p*-F), -163.6 (m, 2*m*-F).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Síntesis de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CPh})]$ **19**

El complejo **19** fue sintetizado como un sólido amarillo siguiendo un procedimiento similar al del compuesto **18**, utilizando $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ (0.100 g, 0.167 mmol) y $\text{PhC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CPh}$ (0.034 g, 0.167 mmol) como precursores (0.047 g, 38 %).



Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{18}\text{F}_5\text{NPt}$: C, 56.61; H, 2.44; N, 1.89.

Encontrados C, 56.40; H, 2.22; N, 1.81.

MALDI-TOF (+): Pico molecular no observado.

IR $\nu_{\text{max}}(\text{Nujol})/\text{cm}^{-1}$: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2154 (d), 1950 (m); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5)_{\text{X-sens}}$ 800 (m).

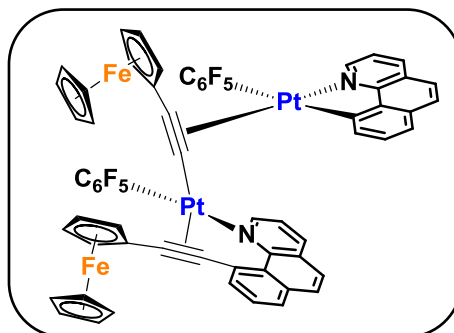
δ_{H} (400.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 9.12 (d, $J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz, H^2 , bzq), 8.04 (2H, Ph), 7.66 (m, dos señales solapadas, 2H, Ph; 1H, bzq), 7.46 (m, dos señales solapadas, 2H, Ph; 1H, bzq), 7.33 (m, dos señales solapadas, 2H, Ph; 1H, bzq), 7.10 (m, señales solapadas, 2H, Ph; 2H, bzq, H^4 , bzq), 6.10 (m, H^3 , bzq).

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -115.2 (dm, $J_{\text{Pt-oF}} = 442$ Hz, 1o-F), -119.4 (dm, $J_{\text{Pt-oF}} = 402$ Hz, 1o-F), -161.4 (t, 1p-F), -162.9 (m, 1m-F), -164.1 (m, 1m-F).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Preparación de monocristales de $[(C_6F_5)bzqPt(\mu-C\equiv CFc)Pt(C_6F_5)(\kappa N:\eta^2-bzq-C\equiv CFc)]$ **20**

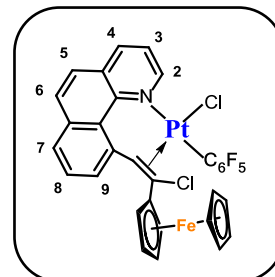
Sobre una disolución saturada de $[Pt(bzq)(C_6F_5)(\eta^2-HC\equiv CFc)]$ **16** en 2 mL se añaden 10 mL de n-hexano y se deja que la mezcla difunda lentamente a baja temperatura (-30 °C). Tras 2 meses se obtiene un sólido naranja



y unos pocos microcristales de color naranja en las paredes. Los cristales se separan del sólido y se identifican por difracción rayos X como $[(C_6F_5)bzqPt(\mu-C\equiv CFc)Pt(C_6F_5)(\kappa N:\eta^2-bzq-C\equiv CFc)]$ **20**.

Síntesis de $[\text{PtCl}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-CH=CFcCl})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **21**

A una suspensión de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CFc})]$ (0.047 g, 0.063 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade diclorurofeniliodo(III) (0.017 g, 0.063 mmol). Tras 5 h de agitación la suspensión se lleva a sequedad y se trata con Et_2O (~ 10 mL). Se obtiene un sólido amarillo (0.008 g, 21 %), que se identifica como **22**, y un filtrado de color rojo intenso. El filtrado se evapora y el sólido rojo resultante se arrastra con *n*-hexano y se recrystaliza en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexano (0.025 g, 48 %).



Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{F}_5\text{FeNPt}$: C, 45.33; H, 2.21; N 1.71. Encontrados C, 45.06; H, 2.18; N, 1.67.

MALDI-TOF (+): 821 $[\text{M}]^+$ (52%); 786 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (40%).

IR ν_{max} (Nujol)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1373 (f); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5)_{\text{X-sens}}$ 808 (m).

δ_{H} (400.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 9.79 (d, $J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz, H^2 , bzq), 8.50 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, H^4 , bzq), 8.15 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, H^7 , bzq), 8.01 (m, $\text{H}^9 / \text{H}^{5,6}$, bzq), 7.89 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, H^8 , bzq), 7.80 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, $\text{H}^{5,6}$, bzq), 7.74 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 5.0$ Hz, 1H, bzq), 6.44 (s, $^3J_{\text{Pt-H}} = 75$ Hz, 1H, bzq- $\text{CH}=\text{CFcCl}$), 4.85 (s, 1H, C_5H_4), 4.47 (s, 1H, C_5H_4), 4.02 (s, 5H, Cp), 3.97 (s, 1H, C_5H_4), 3.63 (s, 1H, C_5H_4).

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -119.7 (d, $J_{\text{Pt-oF}} = 218$ Hz, 1o-F), -126.5 (d, $J_{\text{Pt-oF}} = 305$ Hz, 1o-F), -161.1 (t, 1p-F), -163.2 (m, 1m-F), -164.2 (m, 1m-F).

Síntesis de [Pt(bzq)(C₆F₅)Cl(μ -Cl)]₂ **22**

A una suspensión de [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡CFc)] (0.047 g, 0.063 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade (dicloroiodo)benceno (0.017 g, 0.063 mmol). Tras 5 h de agitación la suspensión final resultante se filtra obteniéndose **22** como un sólido amarillo pálido que se lava con acetona (0.008 g, 21 %).

Alternativamente, el compuesto **22** puede ser sintetizado mediante reacción de [Pt(bzq)(C₆F₅)(η^2 -HC≡CPh)] (0.061 g, 0.095 mmol) o [Pt(bzq)(C₆F₅)(acetona)] (0.057 g, 0.095 mmol) con PhICl₂ (0.026 g, 0.095 mmol) en CH₂Cl₂. Tras 5 h de reacción se obtiene una suspensión amarilla que se filtra, obteniéndose **22** con un rendimiento del (0.015 g, 26%) y (0.036 g, 62%), respectivamente.

Análisis elemental: Calculado para C₃₈H₁₆Cl₄F₁₀N₂Pt₂: C, 37.33; H, 1.32; N 2.29.

Encontrados C, 37.02; H, 1.25; N, 1.98.

MALDI-TOF (+): 1221 [M]⁺ (1%), 1187 [M-Cl]⁺ (33%), 826 [Pt₂Cl (bzq)₂]⁺ (100%).

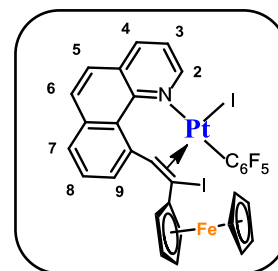
IR ν_{\max} (Nujol)/cm⁻¹: ν (C-F) 1075 (f), 969 (f); ν (C₆F₅)_{X-sens} 797 (m); ν (Pt-Cl) 237 (m), 227 (m).

δ_{H} (400.1 MHz; dms_o-d₆; 20°C): 9.22 (dd, $J_{\text{H-H}} = 5.3$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 1.0$ Hz, $^3J_{\text{Pt-H}} = 19$ Hz, H², bzq), 8.77 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 1.1$ Hz, H⁴, bzq), 8.07 – 7.94 (m, H³/H⁵/H⁶, bzq), 7.75 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, H⁷, bzq), 7.51 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, H⁸, bzq), 7.12 (d, $J = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{Pt-H}} = 35$ Hz, H⁹, bzq).

δ_{F} (282.4 MHz; dms_o-d₆; 20°C): -114.2 (s, 2*o*-F), -158.5 (t, 1*p*-F), -162.8 (m, 1*m*-F).

Síntesis de $[\text{PtI}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-CH=CFcI})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **23**

A una suspensión de $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{HC}\equiv\text{CFc})]$ (0.050 g, 0.066 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade I_2 (0.016 g, 0.066 mmol). Tras 5 h de agitación la suspensión roja se filtra y se identifica como **24**. El filtrado se lleva a sequedad y se arrastra el sólido rojo con *n*-hexano (0.036 g, 55%).



Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{I}_2\text{F}_5\text{FeNPt}$: C, 37.08; H, 1.81; N 1.39. Encontrados C, 36.99; H, 1.78; N, 1.27.

MALDI-TOF (+): 1004 $[\text{M}]^+$ (100%), 750 $[\text{M}-\text{I}_2]^+$ (18%).

IR ν_{max} (Nujol)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1376 (m), $\nu(\text{C}_6\text{F}_5)_{\text{X-sens}}$ 805 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 10.10 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.0$ Hz, H^2 , bzq), 8.52 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, H^4 , bzq), 8.15 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, H^7 , bzq), 8.03 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, $\text{H}^{5,6}$, bzq), 7.89 (m, H^8 / H^9 , bzq), 7.79 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, $\text{H}^{5,6}$, bzq), 7.73 (m, H^3 , bzq), 6.46 (s, $^3J_{\text{Pt-H}} = 75$ Hz, 1H, bzq-CH=CFcI), 4.75 (s, 1H, C_5H_4), 4.48 (s, 1H, C_5H_4), 4.07 (s, 5H, Cp), 4.02 (s, 1H, C_5H_4), 3.86 (s, 1H, C_5H_4).

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -115.9 (d, $J_{\text{Pt-oF}} = 223$ Hz, 1o-F), -125.5 (d, $J_{\text{Pt-oF}} = 309$ Hz, 1o-F), -161.2 (t, 1p-F), -163.7 (m, 1m-F), -164.7 (m, 1m-F).

Síntesis de [Pt(bzq)(C₆F₅)I(μ -I)]₂ **24**

A una suspensión de [Pt(bzq)(C₆F₅)(HC≡Cfc)] (0.050 g, 0.066 mmol) en diclorometano (20 mL) se añade yodo (0.016 g, 0.066 mmol). Tras 5 h de agitación la suspensión roja se filtra obteniéndose **24** como un sólido granate que se lava con acetona (0.012 g, 23 %).

El compuesto **24** puede sintetizarse de modo alternativo mediante reacción de [Pt(bzq)(C₆F₅)(acetona)] (0.085 g, 0.142 mmol) y I₂ (0.036 g, 0.142 mmol) en CH₂Cl₂. Tras 5 h, la suspensión roja formada se filtra obteniéndose **24** (0.081 g, 72 %).

Análisis elemental: Calculado para C₃₈H₁₆I₄F₁₀N₂Pt₂: C, 28.74; H, 1.02; N 1.76. Encontrados C, 28.56; H, 0.98; N, 1.46.

MALDI-TOF (+): 1461 [M - I]⁺ (9%).

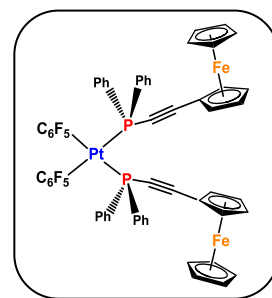
IR ν_{\max} (Nujol)/cm⁻¹: ν (C₆F₅)_{X-sens} 792 (m), ν (Pt-I) 235 (d), 202 (f).

δ_{H} (400.1 MHz; dms_o-d₆; 20°C): 9.26 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.6$ Hz, $J_{\text{Pt-H}} = 20$ Hz, H², bzq), 8.69 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, H⁴, bzq), 8.01 – 7.94 (m, H³/H⁵/H⁶, bzq), 7.57 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, H⁷, bzq), 7.50 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, H⁸, bzq), 7.08 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{Pt-H}} = 36$ Hz, H⁹, bzq).

δ_{F} (282.4 MHz; dms_o-d₆; 20°C): -90.8 (s, 1*o*-F), -157.9 (s, 1*o*-F), -157.9 (t, 1*p*-F), -161.5 (m, 1*m*-F), -162.0 (m, 1*m*-F).

Síntesis de [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)]₂ **25**

A una disolución de [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(tht)₂] (0.125 g, 0.178 mmol) se añadió PPh₂C≡CFc (0.140 g, 0.355 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) a temperatura ambiente. Tras 1 hora de agitación, la disolución se evapora a sequedad y el residuo aceitoso se trata con *n*-hexano (~5 mL), obteniendo un sólido naranja que se filtra y se seca al aire (0.168 g, 72 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para C₆₀H₃₈F₁₀P₂Fe₂Pt: C, 54.69; H, 2.91.

Encontrados: C, 54.81; H, 2.92.

(ES+): *m/z* 1318 [M]⁺ (18%).

IR *v*_{max}(Nujol)/cm⁻¹: *v*(C≡C) 2186 (m), 2165 (f); *v*(C₆F₅ X_{sens}) 797 (m), 774(f).

δ_H (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 7.66 (m, 8 H, Ph), 7.37 – 7.25 (m, 12 H, Ph), 4.16 (s, 4H, C₅H₄), 4.08 (s, 10 H, Cp), 4.04 (s, 4H, C₅H₄).

δ_P (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): -7.19 (s, ¹J_{Pt-P} = 2409 Hz).

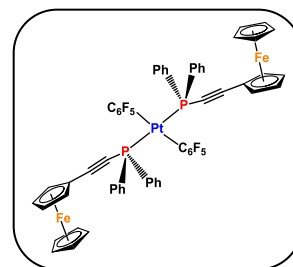
δ_F (282.4 MHz; CDCl₃; 20°C): -117.7 (dm, 4F, ³J_{Pt-F} ~ 323 Hz, *o*-F), -162.8 (t, 2F, *p*-F), -164.0 (m, 4F, *m*-F).

δ_C (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): 145.6 (dm, J_{C-F} ~ 233 Hz, C₆F₅), 136.8 (dm, ¹J_{C-F} = 261 Hz, C₆F₅), 133.3 (d, J_{C-P} ~ 12.3 Hz, *o*-Ph), 132.6 (AXX', se observa un patrón de 3 líneas, |¹J_{C-P} + ³J_{C-P} ~ 66 Hz|, *i*-Ph), 130.6 (s, *p*-Ph), 128.1 (m, *m*-Ph), 109.4 (AXX', se observa un patrón de 5 líneas, |J_(C-P) + ⁴J_(C-P) ~ 16 Hz|, C≡C_β), 72.2 (s, C₅H₄), 70.1 (s, Cp), 69.7 (s, C₅H₄), 61.4 (s, *i*-C₅H₄).

Preparación de monocristales: Por lenta difusión de *n*-hexano en una disolución de **25** en CHCl_3 a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, se obtienen cristales naranjas de tamaño adecuado para su estudio por difracción de Rayos X.

Síntesis de [*trans*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **26**

A una disolución de [*trans*-Pt(C₆F₅)₂(tht)₂] (0.125 g, 0.178 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL), se añade PPh₂C≡CFc (0.140 g, 0.355 mmol). La mezcla se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. La disolución naranja se evapora a sequedad, y el residuo aceitoso se trata con *n*-hexano (5 mL), obteniéndose un sólido naranja, que se filtra y se lava con *n*-hexano (0.135 g, 58 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para C₆₀H₃₈F₁₀Fe₂P₂Pt: C, 54.69; H, 2.91.

Encontrados: C, 54.71; H, 2.94.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1318 [M]⁺ (19%), 394 [PPh₂C≡CFc]⁺ (100%).

IR ν_{\max} (Nujol)/cm⁻¹: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2161 (m); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5 \text{ X}_{\text{sens}})$ 779 (f).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 7.63 (m, 8 H, Ph), 7.29 (m, 12 H, Ph), 4.52 (s, 4H, C₅H₄), 4.30 (s, 4H, C₅H₄), 4.23 (s, 10H, Cp).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): -6.70 (s, ¹J_{Pt-P} = 2832 Hz).

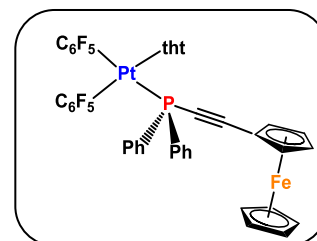
δ_{F} (282.4 MHz; CDCl₃; 20°C): -116.5 (dm, 4F, ³J_{Pt-F} ~238 Hz, *o*-F), -162.8 (s, 2F, *p*-F), -164.3 (s, 4F, *m*-F).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para poder registrar su espectro.

Preparación de monocristales: Por lenta difusión de *n*-hexano sobre una disolución de **26** en CH₂Cl₂ a -30°C, se obtienen cristales naranjas de tamaño adecuado para su estudio por difracción de Rayos X.

Síntesis de [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(tht)] **27**

A una disolución de [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(tht)₂] (0.200 g, 0.284 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL), se añade PPh₂C≡CFc (0.112 g, 0.284 mmol). La mezcla se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. La disolución naranja se evapora a pequeño volumen (~ 3 mL) y se trata con *n*-hexano (5 mL), obteniéndose un sólido naranja, que se filtra y se recristaliza en una mezcla de CH₂Cl₂/EtOH (0.35 g, 13%).



Análisis elemental: Calculados (%) para C₄₀H₂₇F₁₀FePPtS: C, 47.49; H, 2.69. Encontrados: C 48.05; H, 2.39.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1011 [M]⁺ (21%), 923 [Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)]⁺ (38%).

IR ν_{\max} (Nujol)/cm⁻¹: ν (C≡C) 2167 (f); ν (C₆F₅ *x*_{sens}) 802 (f), 785 (f).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 7.74 (m, 4 H, *o*-Ph), 7.40 (m, 6 H, *p*-Ph, *m*-Ph), 4.57 (s, 2H, C₅H₄), 4.35 (s, 2H, C₅H₄), 4.27 (s, 5H, Cp), 2.89 (m, 4H, α -CH₂, tht), 1.73 (s, 4H, β -CH₂, tht).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): -5.97 (s, ¹*J*_{Pt-P} = 2468 Hz).

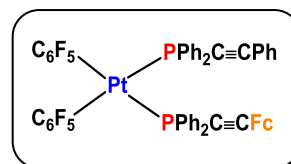
δ_{F} (282.4 MHz; CDCl₃; 20°C): -118.1 (m, 4F, ³*J*_{Pt-F} ~250, 197 Hz, *o*-F), -160.4 (t, F, *p*-F), -162.8 (m, 2F, *m*-F), -163.1 (t, F, *p*-F), -164.5 (m, 2F, *m*-F).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para poder registrar su espectro.

Preparación de monocristales: Por lenta difusión de *n*-hexano sobre una disolución de **27** en acetona deuterada a -30°C, se obtienen cristales naranjas de tamaño adecuado para su estudio por difracción de Rayos X.

Síntesis de [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(PPh₂C≡CPh)] **28**

A una disolución de [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(tbt)] (**27**) (0.100 g, 0.099 mmol) se añade PPh₂C≡CPh (0.028 g, 0.099 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) a temperatura ambiente. Tras 1 hora de agitación, la disolución naranja se evapora a sequedad, y el residuo aceitoso se trata con EtOH (~ 5 mL), obteniéndose un sólido naranja (0.050 g, 42 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para C₅₆H₃₄F₁₀FeP₂Pt: C, 55.60; H, 2.83. Encontrados: C, 55.36; H, 2.98.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1209 [M]⁺ (100 %).

IR ν_{\max} (Nujol)/cm⁻¹: ν (C≡C) 2182 (h), 2166(m); ν (C₆F₅ χ_{sens}) 795 (m), 782 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 7.78 - 7.18 (m, 23 H, Ph), 6.94 (d, 2H, Ph), 4.14 (s, 2H, C₅H₄), 4.03 (s, 5H, Cp), 4.00 (s, 2H, C₅H₄).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): -5.68 (s, ¹J_{Pt-P} = 2466 Hz), -6.59 (s, ¹J_{Pt-P} = 2415 Hz).

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl₃; 20°C): -117.7 (dm, 2F, ³J_{Pt-F} ~ 315 Hz, *o*-F), -118.2 (dm, 2F, ³J_{Pt-F} ~ 342 Hz, *o*-F), -162.8 (m, 2F, *p*-F), -163.1 (m, 2F, *p*-F), -164.0 (m, 2F, *m*-F), -164.5 (m, 2F, *m*-F).

Pirólisis de [*cis*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(PPh₂C≡CPh)] **28**

Una muestra sólida de **28** (0.050 g) se sometió a pirólisis a 200 C durante 2 horas, obteniéndose el isómero [*trans*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(PPh₂C≡CPh)] **28''**.

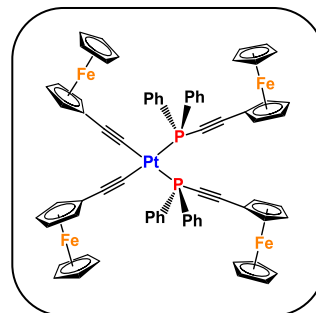
Datos para [*trans*-Pt(C₆F₅)₂(PPh₂C≡CFc)(PPh₂C≡CPh)] **28''**.

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): -6.71 (s, ancho).

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -117.8 (dm, $^3J_{\text{Pt-F}} \sim 323$ Hz, *o*-F), -162.8 (t, *p*-F), -163.9 (m, *m*-F).

Síntesis de [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **29**

A una disolución de [Pt(C≡CFc)₂(COD)] **1** (0.173 g, 0.240 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) a temperatura ambiente, se añade PPh₂C≡CFc (0.190 g, 0.480 mmol) y la mezcla se agita durante 1 hora. El disolvente se evapora hasta ~ 2 mL y tras la adición de *n*-hexano (~ 5 mL) se obtiene **29** como un sólido naranja (0.121 g, 36 %).



Análisis elemental: Calculado (%) para C₇₂H₅₆Fe₄P₂Pt: C, 61.70; H, 4.03 Encontrados: C, 61.40; H, 4.32.

(ES+): *m/z* 1402 [M]⁺ (48%), 983 [Pt(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (100%).

IR ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: ν (C≡C) 2182 (h), 2157 (m).

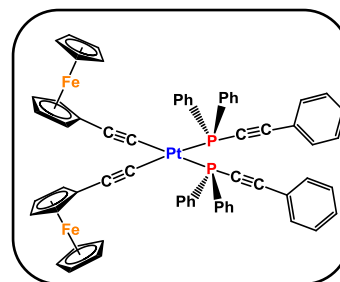
δ_{H} (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 7.91 (m, 8H, Ph), 7.39 (m, 12 H, Ph), 4.20 (s, 8H, C₅H₄), 4.02 (s, 20 H, Cp), 3.98 (s, 4H, C₅H₄), 3.89 (s, 4H, C₅H₄).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): -7.28 (s, ¹J_{Pt-P} = 2346 Hz).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para poder registrar su espectro.

Síntesis de [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CPh)₂] **30**

El derivado **30** se preparó como un sólido naranja (0.137 g, 56 %) a partir de [Pt(C≡CFc)₂(COD)] (0.150 g, 0.208 mmol) y PPh₂C≡CPh (0.119 g, 0.416 mmol) siguiendo el método descrito para el compuesto **29**.



Análisis elemental: Calculados (%) para C₆₄H₄₈Fe₂P₂Pt: C, 64.82; H, 4.08
Encontrados: C, 64.50; H, 4.10.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1186 [M]⁺ (100%).

IR ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2175 (m), 2173 (h), 2136 (d), 2116 (m).

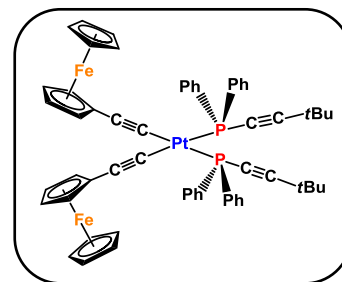
δ_{H} (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 7.90 (m, 8H, Ph), 7.40-7.29 (m, 14H, Ph), 7.18 (t, 4H, Ph), 7.01 (d, 4H, Ph), 4.02 (s, 10H, Cp), 3.96 (s, 4H, C₅H₄), 3.89 (s, 4H, C₅H₄).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): -6.74 (s, ¹J_{Pt-P} = 2337 Hz).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para poder registrar su espectro.

Síntesis de [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡C*t*Bu)₂] **31**

El derivado **31** se preparó como un sólido naranja (0.250 g, 79 %) siguiendo el método descrito para el compuesto **29** a partir de [Pt(C≡CFc)₂(COD)] (0.200 g, 0.277 mmol) y PPh₂C≡C*t*Bu (0.148 g, 0.554 mmol).



Análisis elemental: Calculados (%) para C₆₀H₅₆Fe₂P₂Pt: C, 62.89; H, 4.93
Encontrados: C, 62.56; H, 5.04.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1146 [M]⁺ (16%), 880 [Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡C*t*Bu)]⁺ (22%), 727 [Pt(PPh₂C≡C*t*Bu)₂]⁺ (100%).

IR ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: ν (C≡C) 2205 (m), 2163 (f), 2133 (h).

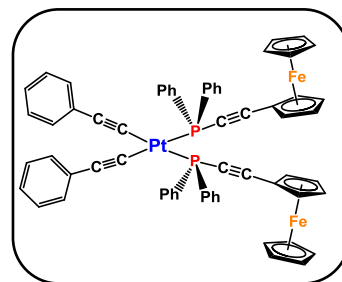
δ_{H} (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 7.82 (m, 8H, Ph), 7.37 (m, 12H, Ph), 4.01 (s, 10H, Cp), 3.95 (s, 4H, C₅H₄), 3.86 (s, 4H, C₅H₄), 1.00 (s, 18H, *t*Bu).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): -8.34 (s, ¹J_{Pt-P} = 2352 Hz).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para poder registrar su espectro.

Síntesis de [*cis*-Pt(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **32**

A una disolución de [Pt(C≡CPh)₂(COD)] (0.069 g, 0.136 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) a temperatura ambiente, se añade PPh₂C≡CFc (0.108 g, 0.272 mmol) y la mezcla se agita durante 4 horas. La disolución se filtra y el filtrado se concentra a ~ 2 mL y tras la adición de *n*-hexano (~ 5 mL), se obtiene **32** como un sólido naranja (0.035 g, 22 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para C₆₄H₄₈Fe₂P₂Pt: C, 64.82; H, 4.08
Encontrados: C, 64.95; H, 4.00.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1186 [M]⁺ (87%), 1084 [Pt(C≡CPh)(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (40%), 984 [Pt(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (22%).

IR ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: ν (C≡C) 2182 (h), 2156 (m).

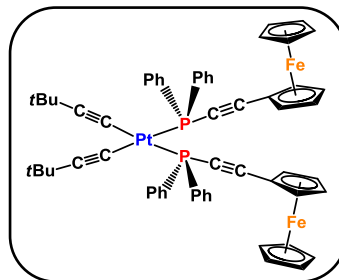
δ_{H} (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 7.89 (m, 8H, Ph), 7.70 (m, 4H, Ph), 7.53 (m, 4H, Ph), 7.48 – 7.01 (m, 20H, Ph), 4.21 (s, 14H, C₅H₄, Cp), 4.03 (s, 4H, C₅H₄).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): -6.59 (s, ¹J_{Pt-P} = 2350 Hz).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para poder registrar su espectro.

Síntesis de [*cis*-Pt(C≡C*t*Bu)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **33**

A una disolución de [Pt(C≡C*t*Bu)₂(COD)] (0.059 g, 0.127 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) a temperatura ambiente, se añade PPh₂C≡CFc (0.100 g, 0.253 mmol) y la mezcla se agita durante 1 hora. El disolvente se evapora hasta ~ 2 mL y tras la adición de *n*-hexano (~ 5 mL), se obtiene **33** como un sólido naranja (0.042 g, 29%).



Análisis elemental: Calculados (%) para C₆₀H₅₆Fe₂P₂Pt: C, 64.89; H, 4.93
Encontrados: C, 62.85; H, 4.95.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1145 [M]⁺ (11%), 1064 [Pt(C≡C*t*Bu)(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (6%), 984 [Pt(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (22%).

IR ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: ν (C≡C) 2178 (h), 2160 (f).

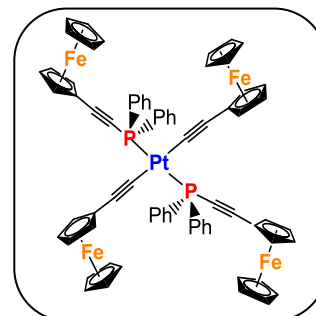
δ_{H} (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 7.82 (m, 8H, Ph), 7.31 (m, 12H, Ph), 4.17 (s, 4H, C₅H₄), 4.15 (s, 4H, C₅H₄), 4.00 (s, 10H, Cp), 0.92 (s, 18H, *t*Bu).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): -6.39 (s, ¹J_{Pt-P} = 2322 Hz).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para poder registrar su espectro.

Síntesis de [*trans*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CFc)₂] **34**

A una suspensión de [*cis*-Pt(C≡CFc)₂(PPh₂C≡CFc)₂] (**29**) (0.100 g, 0.071 mmol) en NEt₃ (~ 10 mL) se añade CuI como catalizador y la mezcla se calienta. Tras 1 hora de reflujo se observa la precipitación de un sólido naranja-marrón que se filtra (0.068 g, 68 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para C₇₂H₅₆Fe₄P₂Pt: C, 61.70; H, 4.03.

Encontrados: C, 61.60; H, 3.70.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1401 [M]⁺ (42%).

IR ν_{\max} (Nujol)/cm⁻¹: ν (C≡C) 2177 (d), 2165 (m).

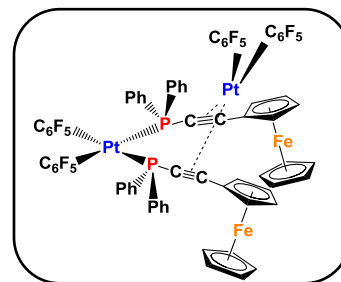
δ_{H} (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 8.14 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.47 (m, 12 H, *p*-Ph, *m*-Ph.), 4.55 (s, 4H, C₅H₄), 4.24 (s, 4H, C₅H₄), 4.19 (s, 10H, Cp), 3.87 (s, 4H, C₅H₄), 3.84 (s, 10 H, Cp), 3.81 (s, 4H, C₅H₄).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): -6.34 (s, ¹J_{Pt-P} = 2762 Hz).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Síntesis de $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P:}2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **35**

A una disolución de $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ (**25**) (0.108 g, 0.082 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) a -10°C , se añade $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$ (0.055 g, 0.082 mmol). La disolución naranja obtenida se agita durante 5 minutos, y su volumen se reduce a ~ 3 mL. Se trata con *n*-hexano (~ 5 mL) precipitando un sólido rojo que se filtra y se seca por paso de aire (0.120 g, 79 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{72}\text{H}_{38}\text{F}_{20}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Pt}_2$: C, 46.82; H, 2.07.

Encontrados: C, 46.65; H, 2.07.

(ES+): m/z 1152 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^+$ (100%), 986 $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^+$ (18%).

IR ν_{max} (Nujol)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2018 (f); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5 \text{ X}_{\text{sens}})$ 806 (m), 797 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 7.46 – 7.24 (m, 20H, Ph), 4.37 (s, 4H, C_5H_4), 3.87 (s, 10H, Cp), 3.73 (s, 4H, C_5H_4).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 4.17 (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2501$ Hz).

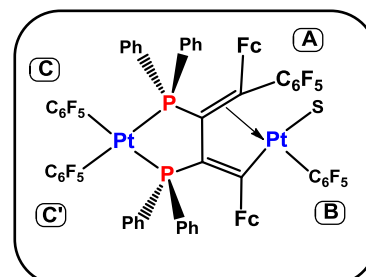
δ_{F} (282.4 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -113.6 (m, 2F, *o*-F), -115.2 (m, 2F, *o*-F), -118.0 (m, 2F, *o*-F), -119.1 (dm, 2F, *o*-F), -159.5 (t, 2F, *p*-F), -161.2 (t, 2F, *p*-F), -161.8 (m, 2F, *m*-F), -162.9 (m, 2F, *m*-F), -164.5 (m, 4F, *m*-F).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para poder registrar su espectro.

Preparación de monocristales: Por lenta difusión de *n*-hexano sobre una disolución de **35** en CH_2Cl_2 a -30°C , se obtienen cristales naranja de tamaño adecuado para su estudio por difracción de Rayos X.

Calentamiento de $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P:}2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **35**. Formación de $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{S})\mu\text{-}\{\text{C}(\text{Fc})=\text{C}(\text{PPh}_2)\text{C}(\text{PPh}_2)=\text{C}(\text{Fc})(\text{C}_6\text{F}_5)\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **35'**

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F en CDCl_3 de una disolución de **35** sometida a reflujo a tolueno durante 3 min. muestra la presencia de las señales correspondientes a **35'** junto con otros productos de descomposición y el producto de partida **35**.



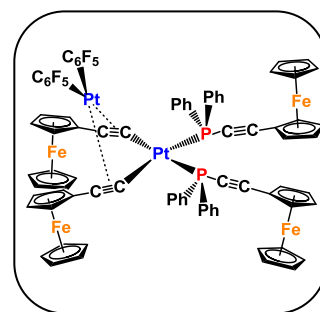
Los datos de RMN de **35'** extraíbles de la mezcla de reacción:

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 21.11 (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2336$ Hz), 33.71 (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2324$ Hz)

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -113.5 (m, 1F, *o*-F), -114.1 (m, 1F, *o*-F), -115.2 (m, 1F, *o*-F), -115.8 (m, 1F, *o*-F) -117.2 (m, 2F, *o*-F), -136.6 (s, 1F, *o*-F^A), -137.4 (s, 1F, *o*-F^A), -153.8 (t, 1F, *p*-F^A), -158.2 (t, 1F), -160.8 (m, 1F), -161.7 (m, 2F, *p*-F), -162.3 (m, 1F), -136.1 (m, 2F), -163.6 (m, 4F, *m*-F).

Síntesis de $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **36**

A una disolución de $[\text{cis-Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]$ **29** (0.110 g, 0.078 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) a 0 °C, se añade $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$ (0.052 g, 0.078 mmol) y la mezcla se agita durante 5 minutos. La disolución naranja oscura se evapora a sequedad, y el sólido marrón obtenido se trata con *n*-hexano (~ 5mL) y se filtra al aire (0.103 g, 68 %).



Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{84}\text{H}_{56}\text{F}_{10}\text{Fe}_4\text{P}_2\text{Pt}_2$: C, 52.25; H, 2.92.

Encontrados: C, 52.61; H, 3.02.

MALDI-TOF (+): m/z 1931 $[\text{M}]^+$ (12%), 1764 $[\text{M} - \text{C}_6\text{F}_5 + \text{H}]^+$ (100%).

IR $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2180 (h), 2159 (f), 2071(h), 2028 (d, ma); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5 \text{ X}_{\text{sens}})$ 820 (m), 801 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 7.95 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.47 (m, 12 H, *p*-Ph, *m*-Ph), 4.70 (s, 2H, C_5H_4), 4.31 (s, 2H, C_5H_4), 4.29 (s, 2H, C_5H_4), 4.25 (s, 2H, C_5H_4), 4.12 (s, 10 H, Cp), 4.03 (s, 2H, C_5H_4), 3.99 (s, 10 H, Cp), 3.75 (s, 2H, C_5H_4), 3.30 (s, 2H, C_5H_4).

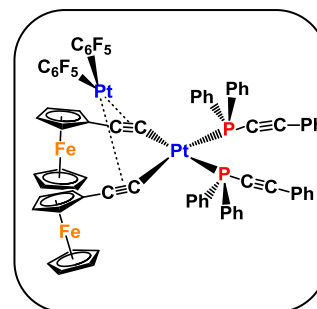
δ_{P} (121.5 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -11.69 (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2849$ Hz).

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -114.5 (m, 2F, $^3J_{\text{Pt-F}} \sim 406$ Hz, *o*-F), -117.7 (m, 2F, $^3J_{\text{Pt-F}} \sim 355$ Hz, *o*-F), -164.5 (t, 2F, *p*-F), -165.5 (m, 2F, *m*-F), -166.7 (m, 2F, *m*-F).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Síntesis de $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **37**

El derivado **37** se preparó como un sólido naranja-marrón a partir de $[\text{cis-Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ (0.076 g, 0.064 mmol) y $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$ (0.043 g, 0.064 mmol) con buen rendimiento (0.081 g, 74 %) siguiendo un procedimiento similar al empleado en la síntesis del complejo **36**.



Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{76}\text{H}_{48}\text{F}_{10}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Pt}_2$: C, 53.23; H, 2.82.

Encontrados: C, 52.85; H, 3.00.

MALDI-TOF (+): m/z 1714 $[\text{M}^+]$ (5%), 1547 $[\text{M}-\text{C}_6\text{F}_5]^+$ (10%), 1186 $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^+$ (100%).

IR $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2175 (f), 2034 (d), 2019 (d); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5 \text{ Xsens})$ 803 (m), 791 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 7.97 (m, 8H, Ph), 7.45–7.26 (m, 14H, Ph), 7.09 (t, 4H, Ph), 7.07 (d, 4H, Ph), 4.70 (s, 2H, C_5H_4), 4.11 (s, 2H, C_5H_4), 3.98 (s, 10H, Cp), 3.94 (s, 2H, C_5H_4), 3.30 (s, 2H, C_5H_4).

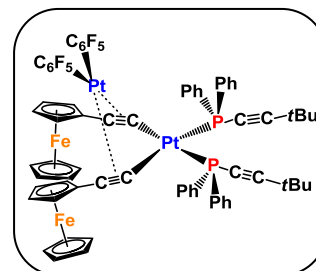
δ_{P} (121.5 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -11.14 (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2677$ Hz).

δ_{F} (282.4 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -114.2 (m, 2F, $^3J_{\text{Pt-F}} \sim 375$ Hz, *o*-F), -117.6 (m, 2F, $^3J_{\text{Pt-F}} \sim 454$ Hz, *o*-F), -164.2 (t, 2F, *p*-F), -165.3 (m, 2F, *m*-F), -166.5 (m, 2F, *m*-F).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Síntesis de $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFC})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2] \mathbf{38}$

Este producto se preparó como un sólido naranja-marrón (0.121 g, 69 %) siguiendo el procedimiento usado en la síntesis de **36** a partir de $[\text{cis-Pt}(\text{C}\equiv\text{CFC})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})_2]$ (**31**) (0.120 g, 0.105 mmol) y $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$ (0.071 g, 0.105 mmol).



Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{72}\text{H}_{56}\text{F}_{10}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Pt}_2$: C, 51.63; H, 3.37.

Encontrados: C, 51.45; H, 3.50.

MALDI-TOF (+): m/z 1674 $[\text{M}^+]$ (4%), 727 $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})_2]^+$ (84%).

IR $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2208 (m), 2168 (f), 2034 (m), 1991 (d); $\nu(\text{C}_6\text{F}_5 \text{ Xsens})$ 791 (s), 782 (f).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 7.88 (m, 8H, Ph), 7.52–7.45 (m, 12H, Ph), 4.65 (s, 2H, C_5H_4), 4.09 (s, 2H, C_5H_4), 3.97 (s, 10H, Cp), 3.93 (s, 2H, C_5H_4), 3.30 (s, 2H, C_5H_4), 1.07 (s, 18H, $t\text{Bu}$).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -13.31 (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2690$ Hz).

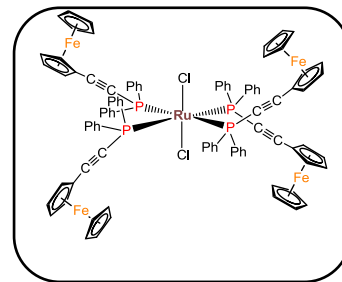
δ_{F} (282.4 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -114.4 (m, 2F, $^3J_{\text{Pt-F}} \sim 369$ Hz, $o\text{-F}$), -117.4 (m, 2F, $^3J_{\text{Pt-F}} \sim 465$ Hz, $o\text{-F}$), -164.5 (t, 2F, $p\text{-F}$), -165.5 (m, 2F, $m\text{-F}$), -166.6 (m, 2F, $m\text{-F}$).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Preparación de monocristales: Por lenta difusión de n -hexano sobre una disolución de **38** en CH_2Cl_2 a -30°C , se obtienen cristales naranjas adecuados para su estudio por difracción de Rayos X.

Síntesis de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] **39**

A una disolución de [RuCl₂(PPh₃)₃] (0.353 g, 0.369 mmol) se añade PPh₂C≡CFc (0.655 g, 1.66 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) y la mezcla se agita durante 3 min. La disolución se concentra a vacío (~ 5 mL) obteniéndose **39** como un precipitado naranja que se filtra y se lava con EtOH y Et₂O (0.420 g, 65 %).



Los derivados [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄] y [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CTol)₄] cuya preparación ya ha sido publicada, se obtienen por un procedimiento similar al descrito para **47** como sólidos de color beige (88 % y 91 %, respectivamente) a partir de [RuCl₂(PPh₃)₃] (0.100 g, 0.104 mmol) y 0.468 mmol de PPh₂C≡CPR (R = Ph, 0.135g; Tol, 0.140 g). La caracterización espectroscópica coincide con la descrita previamente.

Datos para [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] **39**:

Análisis elemental: Calculado (%) para C₉₆H₇₆Cl₂Fe₄P₄Ru: C, 65.93; H, 4.38.
Encontrados: C, 66.15; H, 4.43.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1493 [Ru(C≡CFc)(PPh₂C≡CFc)₃]⁺ (25%), 1319 [RuCl(PPh₂C≡CFc)₃]⁺ (33%), 960 [RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (100%), 925 [RuCl(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (60%).

IR *v*_{max}(Nujol)/cm⁻¹: *v*(C≡C) 2180, 2161 (f).

δ_H (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): Se observan señales debidas a **47** y al ligando PPh₂C≡CFc libre, ~ 8.10 (ancho), 7.88 (m), 7.66 (m), 7.35 (m), 7.19 (m), 7.11 (m), 7.01 (m) 6.90 (m), 4.73 (s, Fc), 4.61 (s, Fc), 4.54 (s, Fc), 4.38 (s, Fc), 4.31 (s, Fc), 4.23 (s, Fc), 4.14 (s, Fc), 4.08 (s, Fc).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl_3 ; -50°C): 9.11 (s, ancho, *o*-H), 8.01 (m, *m*-H), 7.66 (m), 7.37 (m), 7.02 (m), 6.79 (m), 6.55 (m, *o*-H) (40H, aromáticos), 4.74 (s, C_5H_4 , 8H), 4.38 (s, 28H, C_5H_4 , Cp).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl_3 ; 20°C): -3.97 (s) (se observa una señal debida al ligando $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$ a -32.93, ratio **39**: $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$ ~ 3:4).

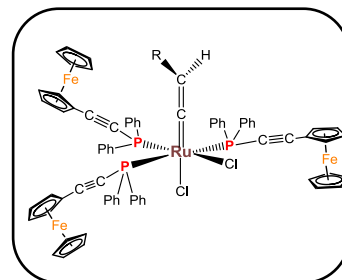
δ_{P} (121.5 MHz; CDCl_3 ; -50°C): -4.9 (s).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Preparación de monocristales: Por lenta difusión de *n*-hexano sobre una disolución de **39** en CH_2Cl_2 a -30°C se obtienen cristales naranjas adecuados para su estudio por difracción de Rayos X.

Síntesis de [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHR)(PPh₂C≡CFc)₃] (R = Ph **40a**, Tol **40b**)

A una disolución de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] en CH₂Cl₂ (20 mL) se añaden 15 equiv. del acetileno correspondiente (HC≡CR). Tras 15 minutos de agitación, la disolución se concentra hasta ~ 2 mL se añade *n*-hexano (~ 5 mL) precipitando **40** como sólidos naranjas.



Datos para [*mer,cis*-RuCl₂(C=CHPh)(PPh₂C≡CFc)₃] **40a:** A partir de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] (0.07 g, 0.040 mmol) y HC≡CPh (65 μL, 0.60 mmol) se obtiene **40a** como un sólido naranja pálido (0.049 g, 84 %).

Análisis elemental: Calculados (%) para C₈₀H₆₃Cl₂Fe₃P₃Ru: C, 65.96; H, 4.36. Encontrados: C, 66.53; H, 4.55.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1385 [Ru(C=CHPh)(PPh₂C≡CFc)₃]⁺ (8%), 1319 [RuCl(PPh₂C≡CFc)₃]⁺ (78%), 1026 [RuCl(C≡CHPh)(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (21%), 991 [Ru(C=CHPh)(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (100%).

IR ν_{\max} (Nujol)/cm⁻¹: ν (C≡C) 2181 (h), 2157 (f); ν (C=CHPh) 1622 (m).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 8.20 (s), 7.97 (t), 7.77 (s), 7.66 (s), 7.32 (m), 6.90 (m), 6.45 (s), (35H, aromáticos), 5.15 (m, 1H, C=CHPh), 4.50 (s, Fc), 4.38 (s, Fc), 4.23 (s, Fc), 4.09 (s, Fc).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): 2.64 (t), -0.36 (d) (²J_{P-P} = 27.1 Hz).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): 359.6 (q, ²J_{P-C} ~ 35 Hz, C_α, C_α=CHPh), 134.3 (t, ²⁺⁴J_{P-C} ~ 11.2 Hz, *o*-C, *trans*-PPh₂), 133.8 (d, ²J_{P-C} ~ 10.8 Hz, *o*-C, PPh₂ *trans* to Cl), 133.1 (t, ²⁺⁴J_{P-C} ~ 9.3 Hz, *o*-C, *trans*-PPh₂), 132.6 (m), 132.3 (s), 132.0 (s), 131.0 (s), 130.9 (s), 129.8 (s), 129.6 (s), 129.5 (s), 128.6 (pt), 128.4(s), 128.3 (s), 128.1 (s), 127.3 (pt, ³⁺⁵J_{P-C} ~ 11.0 Hz, *m*-C, *trans*-PPh₂), 127.2 (d, ³J_{P-C} ~ 11.1 Hz, *m*-C, PPh₂, *trans* to Cl), 126.8

(pt, $^3J_{P-C} \sim 9$ Hz, *m*-C, *trans*-PPh₂), 126.4 (s), 124.6 (s), 110.9 (m, C_β, PPh₂C_α≡C_βFc), 110.3 (m, C_β, C=C_βHPh), 108.6 (m, C_β, PPh₂C_α≡C_βFc), 79.8 (m, $^1J_{P-C} \sim 100$, C_α, PPh₂C_α≡C_βFc, *trans* to Cl), 79.0 (AXX'Y, $^{1+3}J_{P-C} \sim 87$ Hz, C_α, PPh₂C_α≡C_βFc, *trans*-PPh₂), 72.5 (C₅H₄, Fc), 72.4 (C₅H₄, Fc), 72.1 (C₅H₄, Fc), 70.4 (C₅H₄, Fc), 70.2 (C₅H₄, Fc), 69.9 (Cp, Fc), 69.7 (Cp, Fc), 69.6 (C₅H₄, Fc), 69.4 (C₅H₄, Fc), 64.0 (C₅H₄, Fc), 63.4 (C₅H₄, Fc).

Datos para [mer,cis-RuCl₂(C=CHTol)(PPh₂C≡CFc)₃] 40b: A partir de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] (0.08 g, 0.046 mmol) y HC≡CTol (87 μL, 0.686 mmol), se obtiene **40b** como un sólido naranja (0.052 g, 77 %).

Análisis elemental: Calculados (%) para C₈₁H₆₅Cl₂Fe₃P₃Ru: C, 66.15; H, 4.45. Encontrados: C, 66.73; H, 4.65.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1399 [Ru(C=CHTol)(PPh₂C≡CFc)₃]⁺ (14%), 1319 [RuCl(PPh₂C≡CFc)₃]⁺ (62%), 1040 [RuCl(C=CHTol)(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (21%), 1005 [Ru(C=CHTol)(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (100%).

IR ν_{max}(Nujol)/cm⁻¹: ν(C≡C) 2182 (h), 2157 (f); ν(C=CHTol) 1632 (m).

δ_H (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 8.18 (s), 7.96 (m), 7.77 (s), 7.66 (s), 7.34 (s), 7.11 (s), 7.01 (s), 6.89 (m), 6.68 (s), 6.37 (s) (34H, aromáticos), 5.15 (m, 1H, C=CHTol), 4.53 (s, Fc), 4.49 (Fc), 4.39 (s, Fc), 4.30 (s, Fc), 4.24 (s, Fc), 4.17 (s, Fc), 4.10 (s, Fc), 2.26 (s, 3H, Tol).

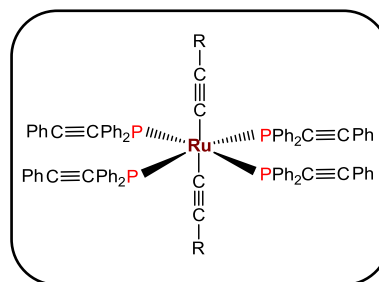
δ_P (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): 2.94 (t), -0.16 (d) ($^2J_{P-P} = 27.1$ Hz).

δ_C (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): 360.0 (m, C_α, C_α=CHTol), 134.1 – 131.6 (m, aromáticos), 130.7 (d), 129.5 (s), 129.3 (s), 128.8 (s), 128.4 (m), 127.3 (m), 127.0 (s), 126.9 (s), 126.8 (m), 126.0 (m), 125.8 (s), 110.1 (m, C_β, C=C_βHTol), 109.3 (m, C_β, PPh₂C_α≡C_βFc, *trans*-PPh₂), 107.7 (m, C_β, PPh₂C_α≡C_βFc, *trans* a Cl), 80.4 (m, C_α,

$\text{PPh}_2\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta\text{Fc}$, *trans* a Cl), 79.1 (m, C_α , $\text{PPh}_2\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta\text{Fc}$, *trans*- PPh_2), 72.5 (C_5H_4 , Fc), 72.4 (C_5H_4 , Fc), 71.8 (C_5H_4 , Fc), 70.4 (C_5H_4 , Fc), 70.2 – 69.0 (C_5H_4 , Cp, Fc), 63.2 (C_5H_4 , Fc), 62.9 (C_5H_4 , Fc), 21.2 (s, CH_3).

Síntesis de [*trans*-Ru(C≡CR)₂(PPh₂C≡CPh)₄] (R = Ph 41a, Tol 41b)

A una disolución de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄] en CH₂Cl₂ (20 mL) se añaden 4 equiv. de NaPF₆, 4 equiv del acetileno (HC≡CR) y 8 equiv. de NEt₃. La mezcla se agita durante 8 h y la suspensión resultante se filtra a través de tierra de diatomeas. La evaporación a pequeño volumen del filtrado (~ 2 mL) y la adición de EtOH (5 mL) produce la precipitación de sólidos amarillos pálidos microcristalinos.



Datos para [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] 41a: Se utilizaron [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄] (0.14 g, 0.110 mmol), HC≡CPh (49 μL, 0.440 mmol), NaPF₆ (0.072 g, 0.440 mmol) y NEt₃ (122 μL, 0.880 mmol) (0.054 g, 34 %).

Análisis elemental: Calculados (%) para C₉₆H₇₀P₄Ru·CH₂Cl₂: C, 75.97; H, 4.73.

Encontrados: C, 75.73; H, 4.55.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1162 [Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₃]⁺ (5%), 960 [Ru(PPh₂C≡CPh)₃]⁺ (29%), 876 [Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₂]⁺ (55%), 674 [Ru(PPh₂C≡CPh)₂]⁺ (100%).

IR v_{max}(Nujol)/cm⁻¹: ν(C≡C) 2180 (f, PPh₂C≡CPh), 2061 (m, C≡CPh).

δ_H (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): ~ 8.4 (m, ancho, *o*-H, PPh₂), 7.63 (m), 7.40 (m), 7.28 (m), 7.12 (m), 6.83 (m), 6.68 (m, *m*-H).

δ_H (300.1 MHz; CDCl₃; -50°C): 10.1 (s, ancho, *o*-H, PPh₂), 7.59 (m, *m*-H, PPh₂), 7.38 (m), 7.31 (m), 7.12 (m), 6.85 (m), 6.66 (m, *o*-H, PPh₂), 6.45 (m, *m*-H, PPh₂).

δ_P (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): 4.24 (s).

δ_C (100.62 MHz; $CDCl_3$; 20°C): 138.9 (q, $^{1+3}J_{P-C} \sim 52$ Hz, *i*-C, PPh_2), 132.65 – 122.9 (aromaticos), 116.02 (tentativamente asignado a C_β , $Ru-C_\alpha \equiv C_\beta$), 109.88 (tentativamente asignado a C_β , $P-C_\alpha \equiv C_\beta$), 83.70 ($AXX'X''_2$, $^{1+3}J_{P-C} \sim 80.7$, C_α , $P-C_\alpha \equiv C_\beta$).

Preparación de monocristales: Mediante lenta difusión a -30 °C de acetona sobre una disolución de **41a** en CH_2Cl_2 se obtuvieron cristales amarillos adecuados para su estudio por difracción de Rayos X

Datos para [*trans*- $Ru(C \equiv CTol)_2(PPh_2C \equiv CPh)_4$] **41b:** Se sintetizó a partir [*trans*- $RuCl_2(PPh_2C \equiv CPh)_4$] (0.200 g, 0.150 mmol), $HC \equiv CTol$ (80 μL , 0.60 mmol), $NaPF_6$ (0.102 g, 0.60 mmol) y NEt_3 (173 μL , 1.20 mmol) (0.082 g, 37 %).

Análisis elemental: Calculados (%) para $C_{98}H_{74}P_4Ru \cdot 3/2CH_2Cl_2$: C, 74.51; H, 4.84. Encontrados: C, 74.83; H, 4.82.

ES (+): m/z 1253 [$Ru(PPh_2C \equiv CPh)_4 + Li$] $^+$ (47%), 1075 [$Ru(C \equiv CTol)(PPh_2C \equiv CPh)_3$] $^+$ (37%), 967 [$Ru(PPh_2C \equiv CPh)_3 + Li$] $^+$ (100%), 905 [$Ru(C \equiv CTol)_2(PPh_2C \equiv CPh)_2 + H$] $^+$ (40%).

IR $\nu_{max}(Nujol)/cm^{-1}$: $\nu(C \equiv C)$ 2181 (f, $PPh_2C \equiv CPh$), 2065 (m, $C \equiv CTol$).

δ_H (300.1 MHz; $CDCl_3$; 20°C): ~ 8.4 (ancho, *o*-H, PPh_2), 7.53 (m), 7.41 (m), 7.31 (m), 7.12 (m), 6.81 (m), 6.67 (m, *m*-H, PPh_2), 2.48 (6H, CH_3).

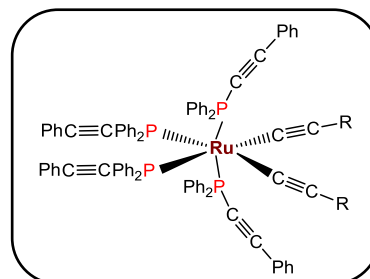
δ_H (300.1 MHz; $CDCl_3$; -50°C): 10.2 (s, ancho, *o*-H, PPh_2), 7.54 (m), 7.43 (m), 7.17 (m), 6.88 (m), 6.72 (m, *o*-H, PPh_2), 6.51 (m, *m*-H, PPh_2), 2.51 (6H, CH_3).

δ_P (121.5 MHz; $CDCl_3$; 20°C): 4.44 (s).

δ_C (100.62 MHz; $CDCl_3$; 20°C): Debido a su baja solubilidad sólo se observan señales debidas a los carbonos aromáticos, 136.61 – 127.2.

Síntesis de [*cis*-Ru(C≡CR)₂(PPh₂C≡CPh)₄] (R = Ph 42a, Tol 42b)

A una disolución de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄] en CH₂Cl₂ (20 mL) se añaden 4 equiv. del acetileno (HC≡CR) y exceso de NEt₃ (1 mL). La mezcla se agita durante 6 horas y se evapora hasta ~ 2 mL. La adición de Et₂O (5 mL) produce la precipitación de sólidos de color beige.



Datos para [*cis*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] 42a: A partir de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄] (0.14 g, 0.110 mmol), HC≡CPh (49 μL, 0.440 mmol), y NEt₃ (1 mL) se obtienen 0.040 g (25%).

Análisis elemental: Calculados (%) para C₉₆H₇₀P₄Ru: C, 75.60; H, 4.87. Encontrados: C, 75.51; H, 4.65.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1061 [Ru(C≡CPh)(PPh₂C≡CPh)₃]⁺ (100%), 775 [Ru(C≡CPh)(PPh₂C≡CPh)₂]⁺ (88%).

IR ν_{\max} (Nujol)/cm⁻¹: ν (C≡C) 2180 (f, PPh₂C≡CPh), 2075 (m, C≡CPh).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): ~ 8.32 (ancho, *o*-H, PPh₂), 8.04, 7.55 (m), 7.30 (m), 7.25 (m), 7.12 (m), 6.84 (m), 6.68 (m).

δ_{P} (162.0 MHz; CDCl₃; 20°C): 2.82 (t), -3.78 (t) (²*J*_{P-P} = 37.2 Hz).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Datos para [cis-Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CPh)₄] 42b: A partir de [trans-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄] (0.100 g, 0.076 mmol), HC≡CTol (40 μL, 0.30 mmol) y NEt₃ (1 mL) se obtuvieron 0.032 g (28%).

Análisis elemental: Calculados (%) para C₉₈H₇₄P₄Ru: C, 79.71; H, 5.05. Encontrados: C, 79.68; H, 5.21.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1362 [Ru(C≡CTol)(PPh₂C≡CPh)₄]⁺ (3%), 1248 [Ru(PPh₂C≡CPh)₄ + 2H]⁺ (9%), 1077 [Ru(C≡CTol)(PPh₂C≡CPh)₃ + H]⁺ (100%), 789 [Ru(C≡CTol)(PPh₂C≡CPh)₂]⁺ (40%), 674 [Ru(PPh₂C≡CPh)₂]⁺ (42%).

IR ν_{max}(Nujol)/cm⁻¹: ν(C≡C) 2176 (f, PPh₂C≡CPh), 2080 (f, C≡CTol).

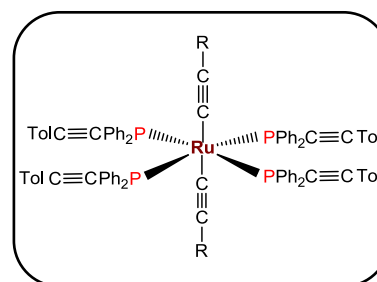
δ_H (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): ~ 8.30 (ancho, *o*-H, PPh₂), 8.09 (m), 7.62 (m), 7.37 (m), 7.17 (m), 6.88 (m), 6.72 (m) (68H, aromáticos), 2.53 (s, 6H, CH₃).

δ_P (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): 2.75 (t), -3.48 (t) (²J_{P-P} = 37.3 Hz).

δ_C (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Síntesis de [*trans*-Ru(C≡CR)₂(PPh₂C≡CTol)₄] (R = Ph 43a, Tol 43b)

A una disolución de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CTol)₄] en CH₂Cl₂ (20 mL) se añaden 4 equiv. de NaPF₆, 4 equiv del acetileno (HC≡CR) y 8 equiv. de NEt₃. La mezcla se agita durante 8 h y la suspensión resultante se filtra a través de tierra de diatomeas. La evaporación a pequeño volumen (~ 2 mL) y la adición de EtOH (5 mL) produce la precipitación de sólidos amarillos pálidos.



Datos para [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CTol)₄] 43a: Se sintetizó a partir de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CTol)₄] (0.130 g, 0.092 mmol), HC≡CPh (41 μL, 0.368 mmol), NaPF₆ (0.064 g, 0.368 mmol) y NEt₃ (107 μL, 0.736 mmol) (0.064 g, 46%).

Análisis elemental: Calculados (%) para C₁₀₀H₇₈P₄Ru: C, 79.76; H, 5.23. Encontrados: C, 79.63; H, 5.34.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1204 [Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CTol)₃]⁺ (3%), 1103 [Ru(C≡CPh)(PPh₂C≡CTol)₃]⁺ (6%), 1002 [Ru(PPh₂C≡CTol)₃]⁺ (52%), 702 [Ru(PPh₂C≡CTol)₂]⁺ (100%).

IR *v*_{max}(Nujol)/cm⁻¹: *v*(C≡C) 2178 (f, PPh₂C≡CTol), 2062 (s, C≡CPh).

δ_H (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 8.35 (ancho, *o*-H, PPh₂), 7.63 (m), 7.50 (m), 7.27 (m), 6.92 (d), 6.79 (d), 6.67 (m, *m*-H, PPh₂), 2.36 (s, CH₃).

δ_P (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): 3.99 (s).

δ_C (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): Debido a su baja solubilidad sólo se observan señales debidas a los carbonos CH₃ y aromáticos. [139.0 – 126.0 (aromáticos), 21.75 (CH₃, PPh₂C≡CTol)].

Datos para [trans-Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CTol)₄] 43b: De la mezcla de [trans-RuCl₂(PPh₂C≡CTol)₄] (0.200 g, 0.146 mmol), HC≡CTol (74 μL, 0.584 mmol), NaPF₆ (0.098 g, 0.584 mmol) y NEt₃ (163 μL, 1.168 mmol) se obtiene 0.121 g (54%).

Análisis elemental: Calculados (%) para C₁₀₂H₈₂P₄Ru: C, 79.87; H, 5.39. Encontrados: C, 79.66; H, 5.44.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1117 [Ru(C≡CTol)(PPh₂C≡CTol)₃]⁺ (50%), 932 [Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CTol)₂]⁺ (98%), 1002 [Ru(PPh₂C≡CTol)₃]⁺ (66%), 817 [Ru(C≡CTol)(PPh₂C≡CTol)₂]⁺ (38%), 702 [Ru(PPh₂C≡CTol)₂]⁺ (100%).

IR ν_{max}(Nujol)/cm⁻¹: ν(C≡C) 2175 (f, PPh₂C≡CTol), 2064 (s, C≡CPh).

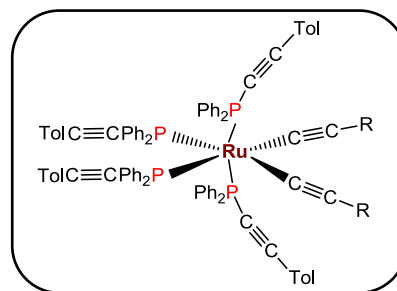
δ_H (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): ~ 8.36 (ancho, *o*-H, PPh₂), 7.94 (m), 7.52 (m), 7.31(m), 7.12 (m), 6.94 (m), 6.80 (m), 6.66 (m, *m*-H, PPh₂), 6.49 (m), 2.50 (s, 6H, CH₃), 2.37 (s, 12H, CH₃).

δ_P (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): 4.24 (s).

δ_C (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): 139.4 – 127.1 (aromáticos), 119.98 (tentativamente asignada a C_β, Ru-C_α≡C_β), 109.95 (tentativamente asignada a C_β, P-C_α≡C_β), 21.69 (CH₃, PPh₂C≡CTol), 21.39 (CH₃, C≡CTol).

Síntesis de [*cis*-Ru(C≡CR)₂(PPh₂C≡CTol)₄] (R = Ph 44a, Tol 44b)

A una disolución de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CTol)₄] en CH₂Cl₂ (20 mL) se añaden 4 equiv. del acetileno (HC≡CR) y un exceso de NEt₃ (1 mL). La mezcla se agita durante 6 horas, evapora a menor volumen (~ 2 mL) y se adiciona Et₂O (5 mL) precipitando sólidos de color beige.



Datos para [*cis*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CTol)₄] 44a: Se utilizaron [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CTol)₄] (0.100 g, 0.073 mmol), HC≡CPh (32 μL, 0.291 mmol) y NEt₃ (1 mL) para obtener 0.040 g (36%).

Análisis elemental: Calculados (%) para C₁₀₀H₇₈P₄Ru: C, 79.76; H, 5.23. Encontrados: C, 79.64; H, 5.32.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1103 [Ru(C≡CPh)(PPh₂C≡CTol)₃]⁺ (53%), 803 [Ru(C≡CPh)(PPh₂C≡CTol)₂]⁺ (34%).

IR *v*_{max}(Nujol)/cm⁻¹: *v*(C≡C) 2174 (f, PPh₂C≡CTol), 2072 (f, C≡CPh).

δ_H (400.1 MHz; CDCl₃; 20°C): ~ 8.05 (ancho, *o*-H, PPh₂), 7.98 (d), 7.65 (m), 7.41 (d), 7.35 (m), 7.25 (d), 6.98 (d), 6.87 (m), 6.70 (m), (72H, aromáticos), 2.55 (s, 6H, CH₃), 2.41 (s, 6H, CH₃).

δ_P (162.0 MHz; CDCl₃; 20°C): 2.64 (t), -4.10 (t) (²*J*_{P-P} = 37.1 Hz).

δ_C (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Datos para [cis-Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CTol)₄] 44b: Se utilizaron [trans-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] (0.100 g, 0.073 mmol), HC≡CTol (37 μL, 0.291 mmol) y NEt₃ (1 mL) obteniéndose 0.042 g (39%).

Análisis elemental: Calculados (%) para C₁₀₂H₈₂P₄Ru: C, 79.87; H, 5.39. Encontrados: C, 79.76; H, 5.43.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1117 [Ru(C≡CTol)(PPh₂C≡CTol)₃]⁺ (21%), 1002 [Ru(PPh₂C≡CTol)₃]⁺ (96%), 932 [Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CTol)₂]⁺ (100%), 817 [Ru(C≡CTol)(PPh₂C≡CTol)₂]⁺ (12%), 702 [Ru(PPh₂C≡CTol)₂]⁺ (89%).

IR ν_{max}(Nujol)/cm⁻¹: ν(C≡C) 2176 (f, PPh₂C≡CTol), 2075 (f, C≡CTol).

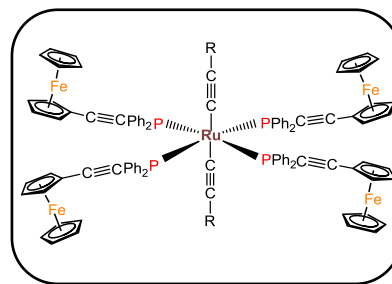
δ_H (400.1 MHz; CDCl₃; 20°C): ~ 8.37 (ancho, *o*-H, PPh₂), 7.98 (d) 7.54 (d), 7.41 (d), 7.27 (d), 7.17 (d), 6.97 (d), 6.86 (m), 6.71 (m), 2.55 (s, 12H, CH₃, PC≡CTol, Ru-C≡CTol), 2.38 (s, 6H, CH₃, PC≡CTol).

δ_P (162.0 MHz; CDCl₃; 20°C): 2.62 (t), -3.66 (t) (²J_{P-P} = 37.2 Hz).

δ_C (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Síntesis de [*trans*-Ru(C≡CR)₂(PPh₂C≡CFc)₄] (R = Ph **45a**, Tol **45b**)

A una disolución de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] en CH₂Cl₂ (20 mL) se añaden 4 equiv. de NaPF₆, 4 equiv. del acetileno (HC≡CR) y 8 equiv. de NEt₃. La mezcla se agita durante 8 h y la suspensión resultante se filtra a través de tierra de diatomeas. El filtrado se concentra hasta ~ 2 mL se añade EtOH (5 mL) precipitando sólidos naranjas. En el caso de **45a** el sólido final se recrystaliza de CH₂Cl₂/Et₂O.



Datos para [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CFc)₄] **45a:** A partir de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CTol)₄] (0.070 g, 0.040 mmol), HC≡CPh (17 μL, 0.160 mmol), NaPF₆ (0.026 g, 0.160 mmol) y NEt₃ (47 μL, 0.320 mmol) se obtienen 0.025 g (33%).

Análisis elemental: Calculados (%) para C₁₁₂H₈₆Fe₄P₄Ru: C, 71.54; H, 4.61. Encontrados: C, 71.96; H, 4.87.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1486 [Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CFc)₃]⁺ (19%), 1284 [Ru(PPh₂C≡CFc)₃]⁺ (48%), 1092 [Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CFc)]⁺ (100%), 890 [Ru(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (86%).

IR *v*_{max}(Nujol)/cm⁻¹: *v*(C≡C) 2182, 2158 (m, PPh₂C≡CFc), 2073 (m, C≡CPh).

δ_H (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): ~ 8.40 (ancho, *o*-H, PPh₂), 7.87 (m) 7.52 (m), 7.16 (m), 7.03 (m), 6.97 (m), 6.85 (m), 6.48 (m), 4.34 (s, C₅H₄, 4H), 4.24 (s, Cp, 20H), 4.20 (s, C₅H₄, 4H), 3.91 (s, C₅H₄, 8H).

δ_P (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): 5.90 (s).

δ_C (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Datos para $[trans\text{-Ru}(\text{C}\equiv\text{CTol})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_4]$ 45b: Se utilizaron $[trans\text{-RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_4]$ (0.100 g, 0.057 mmol), $\text{HC}\equiv\text{CTol}$ (28 μL , 0.228 mmol), NaPF_6 (0.033 g, 0.228 mmol) y NEt_3 (67 μL , 0.457 mmol) (0.062 g, 57%).

Análisis elemental: Calculados (%) para $\text{C}_{114}\text{H}_{94}\text{Fe}_4\text{P}_4\text{Ru}$: C, 71.60; H, 4.95. Encontrados: C, 71.32; H, 5.17.

MALDI-TOF (+): m/z 1513 $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CTol})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_3]^+$ (12%), 1399 $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CTol})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_3]^+$ (9%), 1284 $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_3]^+$ (41%), 1120 $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CTol})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^+$ (100%), 890 $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2]^+$ (77%).

IR $\nu_{\text{max}}(\text{Nujol})/\text{cm}^{-1}$: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2185, 2163 (f, $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc}$), 2065 (f, $\text{C}\equiv\text{CTol}$).

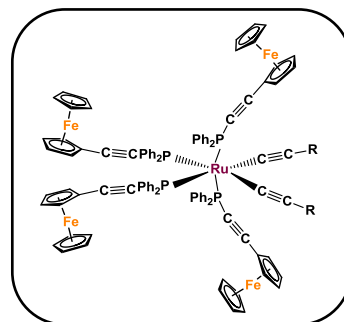
δ_{H} (300.1 MHz; CDCl_3 ; 20°C): ~ 8.42 (ancho, *o*-H, PPh_2), 7.87 (m), 7.53 (m), 7.38 (m), 7.13 (m), 6.95 (m), 6.83 (m), 6.62 (m), 6.45 (m), 4.37 (s, C_5H_4 , 8H), 4.22 (s, Cp, 20H), 3.91 (s, C_5H_4 , 8H), 2.35 (s, 6H, CH_3).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl_3 ; 20°C): 5.30 (s).

δ_{C} (100.62 MHz; CDCl_3 ; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Síntesis de [*cis*-Ru(C≡CR)₂(PPh₂C≡CFc)₄] (R = Ph 46a, Tol 46b)

A una disolución de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] en CH₂Cl₂ (20 mL) se añaden 4 equiv. del acetileno (HC≡CR) y un exceso de NEt₃ (1 mL). La mezcla se agita durante 2 horas y se concentra hasta ~ 2 mL. La adición de Et₂O (5 mL) produce la precipitación de sólidos naranjas.



Datos para [*cis*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CFc)₄] 46a: De la mezcla de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] (0.100 g, 0.057 mmol), HC≡CPh (25 μL, 0.228 mmol), y NEt₃ (1 mL) se obtienen 0.062 g (57%).

Análisis elemental: Calculados (%) para C₁₁₂H₈₆Fe₄P₄Ru: C, 71.54; H, 4.61. Encontrados: C, 71.92; H, 4.92.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1385 [Ru(C≡CPh)(PPh₂C≡CFc)₃]⁺ (100%), 991 [Ru(C≡CPh)(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (98%), 890 [Ru(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (10%).

IR ν_{max}(Nujol)/cm⁻¹: ν(C≡C) 2181, 2163 (f, PPh₂C≡CFc), 2073 (m, C≡CPh).

δ_H (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): ~ 8.2 (ancho, *o*-H), 7.90 (m), 7.46 (m), 6.96 (m), 6.87 (m), 6.50 (m), 4.75 (s, Fc), 4.38 (s, Fc), 4.22 (s, Fc), 3.89 (s, Fc).

δ_P (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): 3.17 (t), -2.77 (t) (²J_{P-P} = 36.8 Hz).

δ_C (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Datos para [cis-Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CFc)₄] 46b: Se utilizan [trans-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] (0.100 g, 0.057 mmol), HC≡CTol (28 μL, 0.228 mmol) y NEt₃ (1 mL) (0.058 g, 53%).

Análisis elemental: Calculados (%) para C₁₁₄H₉₄Fe₄P₄Ru: C, 71.60; H, 4.95. Encontrados: C, 71.92; H, 4.73.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1399 [Ru(C≡CTol)(PPh₂C≡CFc)₃]⁺ (9%), 1284 [Ru(PPh₂C≡CFc)₃]⁺ (41%), 1120 [Ru(C≡CTol)₂(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (100%), 890 [Ru(PPh₂C≡CFc)₂]⁺ (77%).

IR ν_{max}(Nujol)/cm⁻¹: ν(C≡C) 2182, 2161 (m, PPh₂C≡CTol), 2079 (m, C≡CTol).

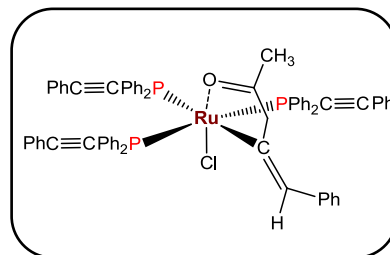
δ_H (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): ~ 8.2 (a), 8.05 (a), 7.59 (a) 7.26 (s, a), 6.97 (s, a), 6.51 (a), 4.76 (s, Fc), 4.38 (s, Fc), 4.23 (s, Fc), 2.37 (s, CH₃, Tol).

δ_P (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): 3.18 (t), -2.55 (t) (²J_{P-P} = 37.5 Hz).

δ_C (100.62 MHz; CDCl₃; 20°C): No es suficientemente soluble en los disolventes deuterados habituales como para registrar su espectro.

Síntesis de [*mer*-Ru{ κ C,*O*-C(CH₂COCH₃)=CHPh}Cl(PPh₂C≡CPh)₃] **47**

A una disolución de [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CPh)₄] (0.140 g, 0.110 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) a temperatura ambiente, se añade HC≡CPh (0.49 μ L, 0.440 mmol) y NEt₃ (1 mL) y se agita durante 2 horas. La evaporación parcial y adición de Et₂O (5 mL)



produce la precipitación de 0.040 g de **42a**. El filtrado se evapora a sequedad, el residuo se trata con acetona (5 mL) y se filtra. El filtrado amarillo obtenido se evapora a sequedad y el sólido se recrystaliza en una mezcla CH₂Cl₂/*n*-hexano obteniéndose **47** como un sólido amarillo microcristalino (0.022 g, 17%).

Análisis elemental: Calculados (%) para C₇₂H₅₇ClOP₃Ru·CH₂Cl₂: C, 73.79; H, 4.97
Encontrados: C, 73.73; H, 4.95.

MALDI-TOF (+): *m/z* 1061 [M - Cl - acetone + H]⁺ (5%), 1019 [Ru(PPh₂C≡CPh)₃(CH₃COCH₃) + H]⁺ (8%), 810 [RuCl(C≡CPh)(PPh₂C≡CPh)₂ + H]⁺ (60%).

IR ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: ν (C≡C) 2172 (f); ν (C=C; C=O) 1621 (f), 1592 (f).

δ_{H} (300.1 MHz; CDCl₃; 20°C): 8.08 (d), 8.02 (m), 7.62 (m), 7.55 (m), 7.45 (m), 7.07 (m), 6.92 (m), 6.80 (d) (50H, aromáticos), 4.57 (s, 1H, CH, C=CHPh), 2.30 (s, 3H, CH₃, O=C(CH₃)CH₂), 1.26 (f, tentativamente asignada a CH₂, solapada com una señal residual de *n*-hexano).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl₃; 20°C): 13.2 (s).

δ_{P} (121.5 MHz; CDCl₃; -33°C): 13.94 (sistema AB₂, 1P, *J* = 25 Hz), 13.42 (2P)

δ_{C} (100.14 MHz; CDCl₃; 20°C): 180.8 (s, CO), 140.2 – 122.54 (aromáticos), 120.51 (d, ³*J*_{C-P} ~ 4.5 Hz, CH, C=CHPh), 109.46 (s ancho, C_β, P-C_α≡C_β, *trans* a P), 107.80 (d, C_β, ²*J*_{C-P} ~ 2.6 Hz, P-C_α≡C_β, *trans* a C), 83.5 (d, ¹*J*_{P-C} = 63.1 Hz, C_α, P-C_α≡C_β, *trans* a

C), 83.3 (AXX', $^{1+3}J_{P-C} = 62.9$ Hz, C_{α} , P- $C_{\alpha}\equiv C_{\beta}$, *trans* a P), 45.87 (s, CH₂), 20.34 (s, CH₃).

Las asignaciones de ^1H y ^{13}C se han hecho tomando como referencia experimentos de correlación heteropolinuclear ^1H - ^{13}C (HSQC, HMBC).

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Day, P.; Hush, N. S.; Clark, R. J. H. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2008**, *366*, 5.
- (2) Low, P. J.; Brown, N. J. *J. Clust. Sci.* **2010**, *21*, 235.
- (3) Kaim, W.; Klein, A.; Glockle, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 755.
- (4) Reimers, J. R.; Wallace, B. B.; Hush, N. S. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2008**, *366*, 15.
- (5) Demadis, K. D.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655.
- (6) Hush, N. S.; Reimers, J. R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 37.
- (7) Dempsey, J. L.; Esswein, A. J.; Manke, D. R.; Rosenthal, J.; Soper, J. D.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6879.
- (8) Otsuki, J.; Akasaka, T.; Araki, K. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 32.
- (9) Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Martin, S.; Cea, P.; van der Zant, H. S. J.; Richter, M. M.; Low, P. J. *Organometallics* **2011**, *30*, 7.
- (10) Low, P. J. *Dalton Trans.* **2005**, 2821.
- (11) Wassel, R. A.; Gorman, C. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5120.
- (12) Manners, I. *Synthetic Metal Containing Polymers*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- (13) Costuas, K.; Rigaut, S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5643.
- (14) Krüger, R. A.; Baumgartner, T. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5759.
- (15) Zanello, P. *Inorganic Electrochemistry. Theory, Practice and Application*; The Royal Society of Chemistry, 2003.
- (16) Astruc, D. *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal chemistry*; V.C.H. Publishers, 1995.
- (17) Geiger, W. E. *Organometallics* **2007**, *26*, 5738.
- (18) Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988.
- (19) Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086.
- (20) Hush, N. S. *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 557.
- (21) Fuerholz, U.; Buerger, H. B.; Wagner, F. E.; Stebler, A.; Ammeter, J. H.; Krausz, E.; Clark, R. J. H.; Stead, M. J.; Ludi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 121.
- (22) Ko, J.; Ondrechen, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6161.
- (23) Ondrechen, M. J.; Ferretti, A.; Lami, A.; Villani, G. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11230.
- (24) Ferretti, A.; Lami, A.; Ondrechen, M. J.; Villani, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10484.
- (25) Murga, L. F.; Ondrechen, M. J. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 331.
- (26) Concepcion, J. J.; Dattelbaum, D. M.; Meyer, T. J.; Rocha, R. C. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2008**, *366*, 163.
- (27) Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- (28) Kaim, W.; Fiedler, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3373.
- (29) Kaim, W.; Klein, A. *Spectroelectrochemistry*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2008.
- (30) Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 168.
- (31) Hush, N. S. *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391.
- (32) Hush, N. S. *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005.
- (33) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966.
- (34) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 431.
- (35) Bruce, M. I.; Low, P. J. *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *50*, 179.
- (36) Ren, T. *Organometallics* **2005**, *24*, 4854.
- (37) Wong, W. Y.; Ho, C. L. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2627.

- (38) Cecon, A.; Santi, S.; Orian, L.; Bisello, A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 683.
- (39) Szafert, S.; Gladysz, J. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4175.
- (40) Dembinski, R.; Bartik, T.; Bartik, B.; Jaeger, M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810.
- (41) Bruce, M. I.; Low, P. J.; Costuas, K.; Halet, J. F.; Best, S. P.; Heath, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1949.
- (42) Rigaut, S.; Olivier, C.; Costuas, K.; Choua, S.; Fadhel, O.; Massue, J.; Turek, P.; Saillard, J. Y.; Dixneuf, P. H.; Touchard, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5859.
- (43) Shi, Y.; Yee, G. T.; Wang, G.; Ren, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10552.
- (44) Xu, G. L.; Zou, G.; Ni, Y. H.; De Rosa, M. C.; Crutchley, R. J.; Ren, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10057.
- (45) Low, P. J.; Roberts, R. L.; Cordiner, R. L.; Hartl, F. *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 717.
- (46) Kaifer, A. E.; Gómez-Kaifer, M. *Supramolecular Electrochemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1999.
- (47) Astruc, D. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 383.
- (48) Nguyen, P.; Gómez-Elipe, P.; I., M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515.
- (49) Cowan, D. O.; LeVanda, C.; Park, J.; Kaufman, F. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 1.
- (50) Dvornic, P. R.; Owen, M. J. *Silicon-containing dendritic polymers*; Springer, 2009.
- (51) Casado, C. K.; Cuadrado, I.; Morón, M.; Alonse, B.; García, B.; Gonzalez, B.; Losada, J. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 53.
- (52) Štěpnička, P. Ed; *Ferrocenes. Ligands, Materials and Biomolecules*; John Wiley & son: West Sussex, 2008.
- (53) Debroy, P.; Roy, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 203.
- (54) Zhu, Y.; Wolf, M. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10121.
- (55) Wong, W. Y.; Lu, G. L.; Choi, K. H.; Guo, Y. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 177.
- (56) Xu, G. L.; Xi, B.; Updegraff, J. B.; Protasiewicz, J. D.; Ren, T. *Organometallics* **2006**, *25*, 5213.
- (57) Engtrakul, C.; Sita, L. R. *Organometallics* **2008**, *27*, 927.
- (58) Muratsugu, S.; Kume, S.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7204.
- (59) Sakamoto, R.; Kume, S.; Nishihara, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6978.
- (60) Osella, D.; Gobetto, R.; Nervi, C.; Ravera, M.; D'Amato, R.; Russo, M. *V. Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 239.
- (61) Jakob, A.; Ecorchard, P.; Linseis, M.; Winter, R. F.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 655.
- (62) Colbert, M. C. B.; Lewis, J.; Long, N. J.; Raithby, P. R.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 99.
- (63) Jones, N. D.; Wolf, M. O.; Giaquinta, D. M. *Organometallics* **1997**, *16*, 1352.
- (64) Lebreton, C.; Touchard, D.; Pichon, L. L.; Daridor, A.; Toupet, L.; Dixneuf, P. H. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *272*, 188.
- (65) Zhu, Y.; Clot, O.; Wolf, M. O.; Yap, G. P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1812.

- (66) Belen'kaya, A. G.; Dolgushin, F. M.; Peterleitner, M. G.; Petrovskii, P. V.; Krivykh, V. V. *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 170.
- (67) Lavastre, O.; Plass, J.; Bachmann, P.; Salaheddine, A.; Moinet, C.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 184.
- (68) Wong, W. Y.; Lu, G. L.; Ng, K. F.; Choi, K. H.; Lin, Z. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3250.
- (69) Yip, J. H. K.; Wu, J.; Wong, K. Y.; Ho, K. P.; Pun, C. S. N.; Vittal, J. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 5292.
- (70) Xu, G. L.; DeRosa, M. C.; Crutchley, R. J.; Ren, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3728.
- (71) Xu, G. L.; Crutchley, R. J.; DeRosa, M. C.; Pan, Q. J.; Zhang, H. X.; Wang, X. P.; Ren, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13354.
- (72) Xi, B.; Xu, G. L.; Fanwick, P. E.; Ren, T. *Organometallics* **2009**, *28*, 2338.
- (73) Yip, J. H. K.; Wu, J.; Wong, K. Y.; Yeung, K. W.; Vittal, J. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 1612.
- (74) Berry, J. F.; Cotton, F. A.; Murillo, C. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 2503.
- (75) Kuo, C. K.; Chang, J. C.; Yeh, C. Y.; Lee, G. H.; Wang, C. C.; Peng, S. M. *Dalton Trans.* **2005**, 3696.
- (76) Adams, R. D.; Qu, B. *Organometallics* **2000**, *19*, 2411.
- (77) Adams, R. D.; Qu, B. *Organometallics* **2000**, *19*, 4090.
- (78) Prokopuk, N.; Shriver, D. F. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5609.
- (79) Albinati, A.; Fabrizi de Biani, F.; Leoni, P.; Marchetti, L.; Pasquali, M.; Rizzato, S.; Zanello, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5701.
- (80) Wei, Q. H.; Yin, G. Q.; Zhang, L. Y.; Chen, Z. N. *Organometallics* **2006**, *25*, 4941.
- (81) Koshevoy, I. O.; Smirnova, E. S.; Doménech, A.; Karttunen, A. J.; Haukka, M.; Tunik, S. P.; Pakkanen, T. A. *Dalton Trans.* **2009**, 8392.
- (82) Wei, Q. H.; Zhang, L. Y.; Shi, L. X.; Chen, Z. N. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 286.
- (83) Diallo, A. K.; Absalon, C.; Ruiz, J.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 629.
- (84) Dietrich, S.; Mansilla, N.; Hildebrandt, A.; Wetzold, N.; Rheinwald, G.; Ruffer, T.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2491.
- (85) Lang, H.; Stein, T. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 41.
- (86) Kaleta, K.; Hildebrandt, A.; Strehler, F.; Arndt, P.; Jiao, H.; Spannenberg, A.; Lang, H.; Rosenthal, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11248.
- (87) Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 832.
- (88) Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Moreno, M. T.; Welch, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1333.
- (89) Ara, I.; Falvello, L. R.; Fernández, S.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Moreno, M. T. *Organometallics* **1997**, *16*, 5923.
- (90) Falvello, L. R.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Martínez, F.; Moreno, M. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2132.
- (91) Ara, I.; Forniés, J.; García, A.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3698.
- (92) Berenguer, J. R.; Bernechea, M.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E. *Organometallics* **2002**, *21*, 2314.

- (93) Forniés, J.; García, A.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Organometallics* **2002**, *21*, 3733.
- (94) Berenguer, J. R.; Bernechea, M.; Forniés, J.; García, A.; Lalinde, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 4288.
- (95) Berenguer, J. R.; Bernechea, M.; Forniés, J.; García, A.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8185.
- (96) Forniés, J.; Ibáñez, S.; Martín, A.; Gil, B.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Organometallics* **2004**, *23*, 3963.
- (97) García, A.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Organometallics* **2006**, *25*, 3926.
- (98) García, A.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3553.
- (99) Bernechea, M.; Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Torroba, J. *Organometallics* **2009**, *28*, 312.
- (100) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Sáez-Rocher, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 4385.
- (101) Falvello, L. R.; Fernández, S.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F.; Moreno, M. T. *Organometallics* **1997**, *16*, 1326.
- (102) Forniés, J.; Lalinde, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2587.
- (103) Mathur, P.; Chatterjee, S.; Avasare, V. D. *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 201.
- (104) Lang, H.; Köhler, K.; Blan, S. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 113.
- (105) Lang, H.; George, D. S. A.; Rheinwald, G. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206* - 207, 101.
- (106) Michel, D.; Mingos, P.; Vilar, R.; Rais, D. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 126.
- (107) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.
- (108) Long, N. J.; Williams, C. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 2586.
- (109) Chen, Z. N.; Fan, Y.; Ni, J. *Dalton Trans.* **2008**, 573.
- (110) Yam, V. W. W.; Lo, W. Y.; Lam, C. H.; Fung, W. K. M.; Wong, K. M. C.; Lau, V. C. Y.; Zhu, N. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 36.
- (111) Chen, Z. N.; Zhao, N.; Fan, Y.; Ni, J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1.
- (112) Buschbek, R.; Low, P. J.; Lang, H. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 241.
- (113) Yam, V. W. W.; Lo, K. K. W.; Wong, K. M. C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 3.
- (114) Yam, V. W. W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 555.
- (115) Bruce, M. I. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1603.
- (116) Bruce, M. I. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *116*, 91.
- (117) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1647.
- (118) Puerta, M. C.; Valerga, P. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *195-195*, 977.
- (119) Cadierno, V.; Gimeno, J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3512.
- (120) *Volumen especial, Coord. Chem. Rev.* **2004**, *15-16*.
- (121) Rosenthal, U.; Pellny, P. M.; Kipchbauer, F. G.; Burlakov, V. V. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 119.
- (122) Akita, M.; Koike, T. *Dalton Trans.* **2008**, 3523.
- (123) Szafert, S.; Gładysz, J. A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, PR1.
- (124) Powell, C. E.; Humphrey, M. G. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 725.
- (125) Muro, M. L.; Rachtord, A. A.; Wang, X.; Castellano, F. N. *Top Organomet. Chem* **2010**, *29*, 159.

- (126) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Merino, R. I. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6461.
- (127) Charmant, J. P. H.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Merino, R. I.; Moreno, M. T.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1999**, *18*, 3353.
- (128) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Organometallics* **2001**, *20*, 4847.
- (129) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 221.
- (130) Charmant, J. P. H.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Merino, R. I.; Moreno, M. T.; Orpen, A. G. *Organometallics* **2003**, *22*, 652.
- (131) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Gil, B.; Lalinde, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 785.
- (132) Fernández, J.; Forniés, J.; Gil, B.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Organometallics* **2006**, *25*, 2274.
- (133) Forniés, J.; Fuertes, S.; Martín, A.; Sicilia, V.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8253.
- (134) Gil, B.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Moreno, M. T. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7788.
- (135) Berenguer, J. R.; Gil, B.; Fernández, J.; Forniés, J.; Lalinde, E. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5250.
- (136) Forniés, J.; Fuertes, S.; Martín, A.; Sicilia, V.; Gil, B.; Lalinde, E. *Dalton Trans.* **2009**, 2224.
- (137) Belluco, U.; Bertani, R.; Michelin, P. A.; Mozzon, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 37.
- (138) Forniés, J.; Lalinde, E., *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Forniés, J.; Lalinde, E., Carty, A.; Crabtree, R. H.; Mingos, D. M. P. Eds.; Elsevier, 2007; Vol. 8.
- (139) Went, M. J. *Polyhedron* **1995**, *14*, 465.
- (140) Low, P. J. *J. Clust. Sci.* **2008**, *19*, 5.
- (141) Carty, A. J. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 113.
- (142) Cherkas, A. A.; Randall, L. H.; MacLaughlin, S. A.; Mott, G. N.; Taylor, N. J.; Carty, A. J. *Organometallics* **1988**, *7*, 969.
- (143) Nuccianore, D.; MacLaughlin, S. A.; Taylor, N. J.; Carty, A. J. *Organometallics* **1988**, *7*, 106.
- (144) Benvenuti, M. H. A.; Vargas, M. D.; Braga, D.; Grepioni, F.; Mann, B. E.; Naylor, S. *Organometallics* **1993**, *12*, 2947.
- (145) Hogarth, G.; Redmond, S. P. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *534*, 221.
- (146) Davies, J. E.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Sarveswaran, K.; Solan, G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1269.
- (147) Mays, M. J.; Sarveswaran, K.; Solan, G. A. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *354*, 21.
- (148) Albinati, A.; Filippi, V.; Leoni, P.; Marchetti, L.; Pasquali, M.; Passarelli, V. *Chem. Commun.* **2005**, 2155.
- (149) Suades, J.; Dahan, F.; Mathieu, R. *Organometallics* **1989**, *8*, 842.
- (150) Miquel, Y.; Igau, A.; Donnadiou, B.; Mayoral, J. P.; Pirio, N.; Meunier, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3504.
- (151) Charmant, J. P. H.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Orpen, A. G.; Solano, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3058.
- (152) Bennett, M. A.; Copley, C. J.; Rae, A. D.; Wenger, E.; Willis, A. C. *Organometallics* **2000**, *19*, 1522.

- (153) Carty, A. J.; Taylor, N. J.; Johnson, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5422.
- (154) Johnson, D. K.; Rukachaisirikul, T.; Sun, Y.; Taylor, N. J.; Carty, A. J.; Carty, A. J. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5544.
- (155) Baumgartner, T.; Huynh, K.; Schleidt, S.; Lough, A. J.; Manners, I. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4622.
- (156) Martin-Redondo, M.; Scoles, L.; Sterenberg, B. T.; Udachin, K. A.; Carty, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5038.
- (157) Tsui, J. A.; Sterenberg, B. T. *Organometallics* **2009**, *28*, 4906.
- (158) Carty, A. J.; Jacobson, S.; Simpson, R. T.; Taylor, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7254.
- (159) Bennett, M. A.; Castro, J.; Edwards, A. J.; Kopp, M. R.; Wenger, E.; Willis, A. C. *Organometallics* **2001**, *20*, 980.
- (160) Liu, X.; Mok, K. F.; Leung, P. H. *Organometallics* **2001**, *20*, 3918.
- (161) Bennett, M. A.; Kwan, L.; Rae, A. D.; Wenger, E.; Willis, A. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 226.
- (162) Díez, A.; Forniés, J.; García, A.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2443.
- (163) *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639.
- (164) Schull, T. L.; Kushmerick, J. G.; Patterson, C. H.; George, C.; Moore, M. H.; Pollack, S. K.; Shashidhar, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3202.
- (165) Mayor, M.; von Hänisch, C.; Weber, H. B.; Reichert, J.; Beckmann, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1183.
- (166) Mayor, M.; Weber, H. B.; Reichert, J.; Elbing, M.; von Hänisch, C.; Beckmann, D.; Fischer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5834.
- (167) Albinati, A.; Balzano, F.; Fabrizi de Biani, F.; Leoni, P.; Manca, G.; Marchetti, L.; Rizzato, S.; Barretta, G. U.; Zanello, P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3714.
- (168) Vives, G.; Carella, A.; Sistach, S.; Launay, J. P.; Rapenne, G. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1429.
- (169) Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Moreno, M. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 135.
- (170) Espinet, P.; Forniés, J.; Martínez, F.; Tomás, M.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, A.; Welch, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 791.
- (171) Fernández, S.; Forniés, J.; Gil, B.; Gómez, J.; Lalinde, E. *Dalton Trans.* **2003**, 822.
- (172) Benito, J.; Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Gil, B.; Gómez, J.; Lalinde, E. *Dalton Trans.* **2003**, 4331
- (173) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Organometallics* **1996**, *15*, 1820.
- (174) Espinet, P.; Forniés, J.; Martínez, F.; Sotés, M.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, A.; Welch, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 253.
- (175) Herberhold, M.; Schmalz, T.; Milius, W.; Wrackmeyer, B. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 173.
- (176) Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81.
- (177) D'amato, R.; Furlani, A.; Colapietro, M.; Portalone, G.; Casalboni, M.; Falconieri, M.; Russo, M. V. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 13.
- (178) Wong, W. Y.; Lu, G. L.; Choi, K. H. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *659*, 107.
- (179) Bradshaw, J. D.; Guo, L.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 2582.

- (180) Saha, R.; Qaium, M. A.; Debnath, D.; Younus, M.; Chawdhury, N.; Sultana, N.; Kociok-Köhn, G.; Ooi, L. L.; Raithby, P. R.; Kijima, M. *Dalton Trans.* **2005**, 2760.
- (181) Campbell, K.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Tykwinski, R. R. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 379.
- (182) Goel, A. B.; Goel, S.; Van Der Veer, D. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 65, L205.
- (183) Manna, J.; Hopkins, K. D. *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 38, 79.
- (184) Siemeling, U.; Bausch, K.; Fink, H.; Bruhn, C.; Baldus, M.; Angerstein, B.; Plessow, R.; Brockhinke, A. *Dalton Trans.* **2005**, 2365.
- (185) Bandoli, G.; Dolmella, A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 209, 161.
- (186) Sun, S. S.; Anspach, J. A.; Lees, A. J.; Zavalij, P. Y. *Organometallics* **2002**, 21, 685.
- (187) Weigand, W.; Robl, C. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1807.
- (188) Weiss, H. C.; Boese, R.; Smith, H. L.; Haley, M. M. *Chem. Commun.* **1997**, 2403.
- (189) Khan, M. S.; Al-Mandhary, M. R. A.; Al-Suti, M. K.; Al-Battashi, F. R.; Al-Saadi, S.; Ahrens, B.; Bjernemose, J. K.; Mahon, M. F.; Raithby, P. R.; Younus, M.; Chawdhury, N.; Köhler, A.; Marseglia, E. A.; Tedesco, E.; Feeder, N.; Teat, S. J. *Dalton Trans.* **2004**, 2377.
- (190) Lu, W.; Chan, M. C. W.; Zhu, N.; Che, C. M.; He, Z.; Wong, K. Y. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 6155.
- (191) Furlani, A.; Licoccia, S.; Russo, M. V.; Villa, A. C.; Guastini, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2197.
- (192) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- (193) Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Torroba, J. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9919.
- (194) Gray, H. B.; Sohn, Y. S.; Hendrickson, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3603.
- (195) Bhadbhade, M. M.; Das, A.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. A.; Navas Badiola, J. A.; Ward, M. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2769.
- (196) Barlow, S.; Bunting, H. E.; Ringham, C.; Green, J. C.; Bublitz, G. U.; Boxer, S. G.; Perry, J. W.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3715.
- (197) Klein, A.; van Slageren, J.; Zališ, S. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 620, 202.
- (198) Haskins-Glusac, K.; Ghiviriga, I.; Abboud, K. A.; Schanze, K. S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4969.
- (199) Han, X.; Wu, L. Z.; Si, G.; Pan, J.; Yang, Q. Z.; Zhang, L. P.; Tung, C. H. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1231.
- (200) Fery-Forgues, S.; Delavaux-Nicot, B.; Lavabre, D.; Rurack, K. *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, 155, 107.
- (201) Fery-Forgues, S.; Delavaux-Nicot, B. *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, 132, 137.
- (202) Lee, E. J.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8562.
- (203) Long, N. J.; Martin, A. J.; Vilar, R.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Younus, M. *Organometallics* **1999**, 18, 4261.
- (204) Sato, M.; Mogi, E.; Katada, M. *Organometallics* **1995**, 14, 4837.
- (205) Younus, M.; Long, N. J.; Raithby, P. R.; Lewis, J. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 55.
- (206) Justin Thomas, K. R.; Lin, J. T.; Lin, K. J. *Organometallics* **1999**, 18, 5285.

- (207) Granifo, J.; Vargas, M. E.; Garland, M. T.; Baggio, R. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *305*, 143.
- (208) Back, S.; Pritzkow, H.; Lang, H. *Organometallics* **1998**, *17*, 41.
- (209) Hayashi, Y.; Osawa, M.; Kobayashi, K.; Sato, T.; Sato, M.; Wakatsuki, Y. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 169.
- (210) Hayashi, Y.; Osawa, M.; Wakatsuki, Y. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 241.
- (211) Ursini, C. V.; Dias, G. H. M.; Hörner, M.; Bortoluzzi, A. J.; Morigaki, M. K. *Polyhedron* **2000**, *19*, 2261.
- (212) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- (213) De Biani, F. F.; Manca, G.; Marchetti, L.; Leoni, P.; Bruzzone, S.; Guidotti, C.; Atrei, A.; Albinati, A.; Rizzato, S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10126.
- (214) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Cubero, J. C.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Welch, A. J. *Polyhedron* **1993**, *12*, 1797.
- (215) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Serrano, B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2926.
- (216) Yam, V. W. W.; Lo, K. K. W. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 323.
- (217) Rosenthal, U. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1794.
- (218) Wong, W. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2400.
- (219) Wong, W. Y. *Dalton Trans.* **2007**, 4495.
- (220) Bruce, M. I.; Gaudio, M.; Melino, G.; Zaitseva, N. N.; Nicholson, B. K.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Clust. Sci* **2008**, *19*, 147.
- (221) Mak, T. C. W.; Zhao, L. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 456.
- (222) Packheiser, R.; Ecorchard, P.; Rüffer, T.; Lang, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 3534.
- (223) Feltham, K. O.; Hayter, R. G. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4587.
- (224) Falvello, L. R.; Forniés, J.; Garde, R.; García, A.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Steiner, A.; Tomás, M.; Usón, I. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2543.
- (225) Forniés, J.; García, A.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3651.
- (226) Usón, R.; Forniés, J.; Tomás, M.; Garde, R.; Merino, R. I. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1383.
- (227) Díez, A.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Moreno, M. T.; Sánchez, S. *Dalton Trans.* **2007**, 3653.
- (228) Nagle, J. K.; Balch, A. L.; Olmstead, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 319.
- (229) Stork, J. R.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6512.
- (230) Stork, J. R.; Olmstead, M. M.; Fettinger, J. C.; Balch, A. L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 849.
- (231) Wu, G.; Wang, D. *J. Cluster Sci.* **2007**, *18*, 406.
- (232) Balch, A. L.; Rowley, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6139.
- (233) Renn, O.; Lippert, B.; Mutikainen, I. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *208*, 219.
- (234) Quadrelli, E. A.; Davies, J. E.; Johnson, B. F. G.; Feeder, N. *Chem. Commun.* **2000**, 1031.
- (235) Song, H. B.; Zhang, Z. Z.; Hui, Z.; Che, C. M.; Mak, T. C. W. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3146.
- (236) Oberbeckmann-Winter, N.; Braunstein, P.; Welter, R. *Organometallics* **2004**, *23*, 6311.

- (237) Chen, W.; Liu, F.; Xu, D.; Matsumoto, K.; Kishi, S.; Kato, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5552.
- (238) Forniés, J.; Ibáñez, S.; Martín, A.; Sanz, M.; Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Torroba, J. *Organometallics* **2006**, *25*, 4331.
- (239) Berenguer, J. R.; Díez, Á.; Fernández, J.; Forniés, J.; García, A.; Gil, B.; Lalinde, E.; Torroba, J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7703.
- (240) Díez, Á.; Forniés, J.; Fuertes, S.; Lalinde, E.; Larraz, C.; López, J. A.; Martín, A.; Moreno, M. T.; Sicilia, V. *Organometallics* **2009**, *28*, 1705.
- (241) Díez, Á.; Forniés, J.; Larraz, C.; Lalinde, E.; López, J. A.; Martín, A.; Moreno, M. T.; Sicilia, V. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3239.
- (242) Poater, A.; Moradell, S.; Pinilla, E.; Poater, J.; Solá, M.; Martínez, M. A.; Llobet, A. *Dalton Trans.* **2006**, 1188.
- (243) Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C. M.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958.
- (244) Ding, J.; Pan, D.; Tung, C. H.; Wu, L. Z. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5099.
- (245) Lu, W.; Chan, M. C. W.; Zhu, N.; Che, C. M.; Li, C.; Hui, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7639.
- (246) Houlding, V. H.; Miskowski, V. M. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 145.
- (247) Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Laguna, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5942.
- (248) Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Laguna, A.; Lagunas, M. C. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6012.
- (249) Akhbari, K.; Morsali, A. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1977.
- (250) Janiak, C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5924.
- (251) Ma, G.; Ferguson, M. J.; Cavell, R. G. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5370.
- (252) Ghosh, P.; Rheingold, A. L.; Parkin, G. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5464.
- (253) Uhl, W.; Keimling, S. U.; Klinkhammer, K. W.; Schwarz, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 64.
- (254) Wright, R. J.; Phillips, A. D.; Hino, S.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4794.
- (255) Wells, A. F.; 5th ed.; Clarendon Press Oxford, 1984, p 1279.
- (256) Gliemann, G.; Yersin, H. *Struct. Bonding* **1985**, *62*, 87.
- (257) Richardson, D. E.; Taube, H. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107.
- (258) Grotjahn, D. B. *Comprehensive Organometallic Chemistry II* **1995**, Vol 12, (Eds: Abel).
- (259) Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books. Mill Valley.
- (260) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; 5th ed. ed.; Wiley: New York, 1988.
- (261) Raithby, P. R.; Rosales, M. J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1985**, *29*, 169.
- (262) Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Braunstein, P. **1985**, *65*, 219.
- (263) Lautens, M.; Klute, W.; Tam, W. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49.
- (264) Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 45.
- (265) Werner, H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1693.
- (266) Katayama, H.; Ozawa, F. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1703.
- (267) Hartley, F. R.; *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1982; Vol. 6, p 536.

- (268) Ros, R.; Tassan, A.; Roulet, R.; Duprez, V.; Detti, S.; Laurency, G.; Schenk, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2858.
- (269) Gunay, A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8729.
- (270) Müller, C.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2002**, *21*, 1118.
- (271) Hel'man, H.; Bukhovetz, A. D.; Meilakh, E. *C. R. Acad. Sci. URSS* **1945**, *46*, 105.
- (272) König, A.; Bette, M.; Wagner, C.; Lindner, R.; Steinborn, D. *Organometallics* **2011**, *30*, 5919.
- (273) Usón, R.; Forniés, J.; Tomás, M.; Menjón, B.; Fortuño, C.; Welch, A. J.; Smith, D. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 275.
- (274) Usón, R.; Forniés, J.; Tomás, M.; Menjón, B.; Welch, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, C24.
- (275) Cucciolito, M. E.; de Renzi, A.; Roviello, G.; Ruffo, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 1351.
- (276) Fanizzi, F. P.; Natile, G.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A.; Pacchioni, G. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *275-276*, 500.
- (277) Cucciolito, M. E.; De Felice, V.; Orabona, I.; Ruffo, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1351.
- (278) Rochon, F. D.; Melanson, R.; Doyon, M. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 2209.
- (279) Dubey, R. J. *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 199.
- (280) Beauchamp, A. L.; Rochon, F. D.; Theophanides, T. *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 126.
- (281) Chatt, J.; Guy, R. G.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1961**, 827.
- (282) Chatt, J.; Guy, R. G.; Duncanson, L. A.; Thompson, D. T. *J. Chem. Soc.* **1963**, 5170.
- (283) Davies, B. W.; Payne, N. C. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1843.
- (284) Hill, A. F. *Organotransition Metal Chemistry*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2002.
- (285) Gerisch, M.; Heinemann, F. W.; Bögel, H.; Steinborn, D. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 247.
- (286) Steinborn, D.; Tschoerner, M.; von Zweidorf, A.; Sieler, J.; Bögel, H. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *234*, 47.
- (287) Engelman, K. L.; White, P. S.; Templeton, J. L. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4461.
- (288) Clark, H. C.; Manzer, L. E. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1291.
- (289) Young, G. B. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G Eds., Pergamon Press: Oxford, **1995**
- (290) Carlisle, S.; Matta, A.; Valles, H.; Bracken, J. B.; Miranda, M.; Yoo, J.; Hahn, C. *Organometallics* **2011**, *30*, 6446.
- (291) West, N. M.; White, P. S.; Templeton, J. L. *Organometallics* **2008**, *27*, 5252.
- (292) Sawaga, T.; Sakamoto, Y.; Tanaka, R.; Katayama, H.; Ozawa, F. *Organometallics* **2003**, *22*, 4433.
- (293) Lucey, D. W.; Atwood, J. D. *Organometallics* **2002**, *21*, 2481.
- (294) Appeton, T. G.; Clark, H. C.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2074.
- (295) Torroba, J., Tesis Doctoral, Universidad de la Rioja, 2008.
- (296) Vicente, J.; Abad, E.; Martínez-Viviente, E.; Jones, P. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 4454.

- (297) Vicente, J.; Arcas, A.; Forkland, A. D.; Ramirez de Arellano, M. C. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3066.
- (298) Heyns, J. B. B.; Stone, F. G. A. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 337.
- (299) Furlani, A.; Carusi, P.; Russo, M. V. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 315.
- (300) Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055.
- (301) Jolliet, P.; Gionini, M.; von Zelewsky, A.; Bernardinelly, G.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4883.
- (302) Benn, R.; Michael Büch, H.; Reinhardt, R.-D. *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 559.
- (303) Anklin, C. G.; Pregosin, P. S. *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 671.
- (304) Ghosh, P.; Desrosiers, P. r. J.; Parkin, G. *J. Amer. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10416.
- (305) Powers, D. C.; Geibel, M. A. L.; Klein, J. E. M. N.; Ritter, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17050.
- (306) Powers, D. C.; Benitez, D.; Tkatchouk, E.; Goddard III, W. A.; Ritter, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14092.
- (307) Berenguer, J. R.; Díez, Á.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, S.; Sánchez, S. *Organometallics* **2011**, *30*, 5776.
- (308) Albano, V. G.; Natile, G.; Panunzi, A. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 67.
- (309) Young, G. B.; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: Oxford, 1995; Vol. Vol 9, p 533.
- (310) Forniés, J.; Martín, A.; Martín, L. F.; Menjón, B.; Tsipis, A. *Organometallics* **2005**, *24*, 3539.
- (311) Strömberg, S.; Svensson, M.; Zetterberg, K. *Organometallics* **1997**, *16*, 3165.
- (312) Strömberg, S.; Zetterberg, K.; Siegbahn, P. E. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4147.
- (313) Marinelli, G.; Streib, W. E.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G.; Gagné, M. R.; Takats, J.; Dartineguave, M.; Chardin, C.; Jackson, S. A.; Eisenstein, O. *Polyhedron* **1990**, *9*, 1867.
- (314) Cotton, F. A.; Koshevoy, I. O.; Lahuerta, P.; Murillo, C. A.; Sanaú, M.; Ubeda, M. A.; Zhao, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13674.
- (315) Jin, L.; Yin, J.; Chen, L.; Guo, C.; Chen, Q. *Synlett* **2005**, 2893.
- (316) Martins, A. M.; Branquinho, R.; Cui, J.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; Fernandes, J.; Rodrigues, S. S. *J. Organomet. Chem.*, *689*, 2368.
- (317) Bennett, M. A.; Bhargava, S. K.; Bond, A. M.; Edwards, A. J.; Guo, S.; Privér, S. H.; Rae, D.; Willis, A. C. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7752.
- (318) Whitfield, S. R.; Sanford, M. S. *Organometallics* **2008**, *27*, 1683.
- (319) Mamtora, J.; Crosby, S. H.; Newman, C. P.; Clarkson, G. J.; Rourke, J. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 5559.
- (320) Jung, M. E.; Parker, M. H. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7094.
- (321) Yagyu, T.; Ohashi, J. I.; Maeda, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 2383.
- (322) Menjón, B.; Martínez-Salvador, S.; Gómez-Saso, M. A.; Forniés, J.; Falvello, L. R.; Martín, A.; Tsipis, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6371.
- (323) Casas, J. M.; Martín, A.; Oliva, J.; Tomás, M. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 291.
- (324) Fornies, J.; Fortuño, C.; Gomez, M. A.; Menjon, B.; Herdtweck, E. *Organometallics* **1993**, *12*, 4368.

- (325) Forniés, J.; Gómez-Saso, M. A.; Martín, A.; Martínez, F.; Menjón, B.; Navarrete, J. *Organometallics* **1997**, *16*, 6024.
- (326) Deacon, G. B.; Lawrenz, E. T.; Hambley, T. W.; Rainone, S.; Webster, L. K. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 205.
- (327) Crosby, S. H.; Clarkson, G. J.; Deeth, R. J.; Rourke, J. P. *Organometallics* **2010**, *29*, 1966.
- (328) Carty, A. J. *Adv. Chem. Ser.* **1982**, *196*, 163.
- (329) Forniés, J.; García, A.; Gil, B.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Dalton Trans.* **2004**, 3854.
- (330) Harding, D. A. J.; Hope, E. G.; Fawcett, J.; Solan, G. A. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5474.
- (331) Louattani, E.; Suades, J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 234.
- (332) Shiue, T. W.; Yeh, W. Y.; Lee, G. H.; Peng, S. M. *Organometallics* **2006**, *25*, 4150.
- (333) Sappa, E.; Pasquinelli, A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 601.
- (334) Montlo, D.; Suades, J.; Torres, M. R.; Perales, A.; Mathieu, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 97.
- (335) Blenkiron, P.; Enright, G. D.; Low, P. J.; Corrigan, J. F.; Taylor, N. J.; Chi, Y.; Saillard, J. Y.; Carty, A. J. *Organometallics* **1998**, *17*, 2447.
- (336) Shiue, T. W.; Yeh, W. Y.; Lee, G. H.; Peng, S. M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3619.
- (337) Low, P. J.; Hayes, T. M.; Udachin, K. A.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Enright, G.; Carty, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1455.
- (338) Montlo, D.; Suades, J.; Dahan, F.; Mathieu, R. *Organometallics* **1990**, *9*, 2933.
- (339) Dupuis, L.; Pirio, N.; Meunier, P.; Igau, A.; Donnadiou, D.; Majoral, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 987.
- (340) Mahieu, A.; Miquel, Y.; Igau, A.; Donnadiou, B.; Majoral, J. P. *Organometallics* **1997**, *16*, 3086.
- (341) Rosa, P.; Le Floch, P.; Ricard, L.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9417.
- (342) Edwards, A. J.; Macgregor, S. A.; Rae, A. D.; Wenger, E.; Willis, A. C. *Organometallics* **2001**, *20*, 2864.
- (343) El Harouch, Y.; Cadierno, V.; Igau, A.; Donnadiou, B.; Majoral, J. P. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 953.
- (344) Li, B.; Xu, S.; Song, H.; Wang, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5494.
- (345) Bernechea, M.; Luga, N.; Gil, B.; Lalinde, E.; Lavigne, G. *Organometallics* **2006**, *25*, 684.
- (346) Carty, A. J.; Paik, H. N.; Ng, T. W. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, 279.
- (347) Hong, F. E.; Ho, Y. J.; Chang, Y. C.; Lai, Y. C. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2639.
- (348) Miller, A. D.; Johnson, S. A.; Tupper, K. A.; McBee, J. L.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2009**, *28*, 1252.
- (349) Chi, Y.; Carty, A. J.; Blenkiron, P.; Delgado, E.; Enright, G. D.; Wang, W.; Peng, S. M.; Lee, G. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 5269.
- (350) Carty, A. J.; Hogarth, G.; Enright, G.; Frapper, G. *Chem. Commun.* **1997**, 1883.
- (351) Davies, J. E.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Sarveswaran, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2668.

- (352) Delgado, E.; Chi, Y.; Wang, W.; Hogarth, G.; Low, P. J.; Enright, G. D.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *Organometallics* **1998**, *17*, 2936.
- (353) Bardají, M.; Laguna, A.; Jones, P. G. *Organometallics* **2001**, *20*, 3906.
- (354) Liu, X.; Ong, T. K. W.; Selvaratnam, S.; Vittal, J. J.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Leung, P. H. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643*, 4.
- (355) Empsall, H. D.; Hyde, E. M.; Mentzer, E.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2285.
- (356) Taylor, N. J.; Jacobson, S.; Carty, A. J. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2648.
- (357) Baumgartner, T.; Réau, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681.
- (358) Hissler, M.; Dyer, P. W.; Réau, R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 1.
- (359) Hissler, M.; Lescop, C.; Réau, R. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 201.
- (360) Wright, W. A.; Patrick, B. O.; Scheneider, C.; Gates, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8836.
- (361) Casado, J.; Réau, R.; Navarrete, J. T. L. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3759.
- (362) Smith, R. C.; Protasiewicz, J. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 998.
- (363) Osella, D.; Hanzlik, J. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 311.
- (364) Bennett, M. A.; Byrness, M. J.; Willis, A. C. *Dalton Trans.* **2007**, 1677.
- (365) Xu, D.; Hong, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1826.
- (366) Kawasaki, S.; Nakamura, A.; Toyota, K.; Yoshifuji, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 2983.
- (367) Baumgartner, T.; Fiege, M.; Pontzen, F.; Arteaga-Muller, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 5657.
- (368) Jakob, A.; Milde, B.; Ecorchard, P.; Schreiner, C.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3821.
- (369) Cross, R. J.; Davidson, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1987.
- (370) Forniés, J.; Gómez-Saso, M. A.; Lalinde, E.; Martínez, F.; Moreno, M. T. *Organometallics* **1992**, *11*, 2873.
- (371) Sonogashira, K.; Fujikura, Y.; Yatake, T.; Toyoshima, N.; Takahashi, S.; Hagihara, N. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 101.
- (372) Vicente, J.; Arcas, A.; Gálvez-López, M. D.; Jones, P. G. *Organometallics* **2006**, *25*, 4247.
- (373) Díez, A.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Sánchez, S. *Dalton Trans.* **2009**, 3434.
- (374) Louattani, E.; Lledós, A.; Suades, J.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J. F. *Organometallics* **1995**, *14*, 1053.
- (375) Louattani, E.; Suades, J. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 207.
- (376) Martin, E.; Spendley, C.; Mountford, A. J.; Coles, S. J.; Horton, P. N.; Hughes, D. L.; Hursthouse, M. B.; Lancaster, S. J. *Organometallics* **2008**, *27*, 1436.
- (377) Bauer, E. B.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **2003**, *22*, 5567.
- (378) Coates, G. W.; Dunn, A. R.; Henling, L. M.; Ziller, J. W.; Lobkovsky, E. B.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3641.
- (379) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F. *Organometallics* **1996**, *15*, 4537.
- (380) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Martínez, F. *Organometallics* **1998**, *17*, 4578.
- (381) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F. *Organometallics* **1999**, *18*, 4344.
- (382) Carty, A. J.; Paik, H. N.; Palenik, G. J. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 300.

- (383) Paik, H. N.; Carty, A. J.; Dymock, K.; Palenik, G. J. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, C17.
- (384) Smith, W. F.; Yule, J.; Taylor, N. J.; Paik, H. N.; Carty, A. J. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1593.
- (385) Jacobson, S.; Carty, A. J.; Mathew, M.; Palenik, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4330.
- (386) Emmert, L. A.; Choi, W.; Marshall, J. A.; Yang, J.; Meyer, L. A.; Brozik, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11340.
- (387) Wong, C. Y.; Che, C. M.; Chan, M. C. W.; Han, J.; Leung, K. H.; Phillips, D. L.; Wong, K. Y.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13997.
- (388) Gagnon, K.; Mohammed Aly, S.; Brisach-Wittmeyer, A.; Bellows, D.; Bérubé, J. F.; Caron, L.; Abd-El-Aziz, A. S.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Organometallics* **2008**, *27*, 2201.
- (389) Balzani, V.; Campagna, S.; Denti, G.; Juris, A.; Serroni, S.; Venturi, M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26.
- (390) Packheiser, R.; Jakob, A.; Ecorchard, P.; Walfort, B.; Lang, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 1214.
- (391) Sato, M.; Shintate, H.; Kawata, Y.; Sekino, M.; Katada, M.; Kawata, S. *Organometallics* **1994**, *13*, 1956.
- (392) Vives, G.; Carella, A.; Launay, J. P.; Rapenne, G. *Chem. Commun.* **2006**, 2283.
- (393) Jakob, A.; Ecorchard, P.; Köhler, K.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3479.
- (394) Sato, M.; Mogi, E.; Kumakura, S. *Organometallics* **1995**, *14*, 3157.
- (395) Sakamoto, R.; Murata, M.; Nishihara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4793.
- (396) Barlow, S.; O'Hare, D. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637.
- (397) Arnold, R.; Matchett, S. A.; Rosenblum, M. *Organometallics* **1988**, *7*, 2261.
- (398) Hua, D. H.; McGill, J. W.; Lou, K.; Ueki, A.; Helfrich, B.; Desper, J.; Zanello, P.; Cinquantini, A.; Corsini, M.; Fontani, M. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 259.
- (399) Herber, R. H.; Nowik, I.; Iyoda, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 210.
- (400) Arnold, R.; Foxman, B. M.; Rosenblum, M.; Euler, W. B. *Organometallics* **1988**, *7*, 1253.
- (401) Jones, S. C.; Coropceanu, V.; Barlow, S.; Kinnibrugh, T.; Timofeeva, T.; Brédas, J. L.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11782.
- (402) Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1778.
- (403) Petty, M. C. *Molecular Electronics, from Principles to Practice*; Wiley Interscience: New York, 2008.
- (404) Ratner, M. *Nature* **2000**, *404*, 137.
- (405) Samoc, M.; Gauthier, N.; Cifuentes, M. P.; Paul, F.; Lapinte, C.; Humphrey, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7376.
- (406) Morrall, J. P. L.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; Kellens, R.; Robijns, E.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A.; Samoc, M.; Willis, A. C. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 998.
- (407) García, M. H.; Mendes, P. J.; Robalo, M. P.; Duarte, M. T.; Lopes, N. J. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2888.
- (408) Powell, C. E.; Cifuentes, M. P.; Morrall, J. P. L.; Stranger, R.; Humphrey, M. G.; Samoc, M.; Luther-Davies, B.; Heath, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 602.

- (409) Mendes, P. J.; Silva, T. J. L.; Carvalho, A. J. P.; Ramalho, J. P. P. *J. Mol. Struct. (TEOCHEM)* **2010**, *946*, 33.
- (410) Powell, C. E.; Hurst, S. K.; Morrall, J. P.; Cifuentes, M. P.; Roberts, R. L.; Samoc, M.; Humphrey, M. G. *Organometallics* **2007**, *26*, 4456.
- (411) Chen, W.; Zuckerman, N. B.; Kang, X.; Ghosh, D.; Konopelski, J. P.; Chen, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18146.
- (412) Fillaut, J. L.; Andriès, J.; Perruchon, J.; Desvergne, J. P.; Toupet, L.; Fadel, L.; Zouchoune, B.; Saillard, J. Y. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5922.
- (413) Fillaut, J. L.; Andriès, J.; Marwaha, R. D.; Lanoë, P. H.; Lohio, O.; Toupet, L.; Williams, J. A. G. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 228.
- (414) Rigaut, S.; Perruchon, J.; Le Pichon, L.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 37.
- (415) Onitsuka, K.; Ohara, N.; Takei, F.; Takahashi, S. *Dalton Trans.* **2006**, 3693.
- (416) Klein, A.; Lavastre, O.; Fiedler, J. *Organometallics* **2006**, *25*, 635.
- (417) Field, L. D.; Magill, A. M.; Shearer, T. K.; Colbran, S. B.; Lee, S. T.; Dalgarno, S. J.; Bhadbhade, M. M. *Organometallics* **2010**, *29*, 957.
- (418) Khairul, W. M.; Fox, M. A.; Schauer, P. A.; Yufit, D. S.; Albesa-Jové, D.; Howard, J. A. K.; Low, P. J. *Dalton Trans.* **2010**, 11605.
- (419) Field, L. D.; Magill, A. M.; Dalgarno, S. J.; Jensen, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4248.
- (420) de la Encarnacion, E.; Pons, J.; Ros, J.; Torres, M. R. *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 375.
- (421) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 78.
- (422) Jones, D. F.; Oehmichen, U.; Dixneuf, P. H.; Southern, T. G.; Le Marouille, J. V.; Grandjean, D. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, C1.
- (423) Stulz, E.; Maue, M.; Feeder, N.; Teat, S. J.; Ng, Y. F.; Bond, A. D.; Darling, S. L.; Sanders, J. K. M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5255.
- (424) Chaplin, A. B.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4762.
- (425) Stulz, E.; Scott, S. M.; Ng, Y. F.; Bond, A. D.; Teat, S. J.; Darling, S. L.; Feeder, N.; Sanders, J. K. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6564.
- (426) Baratta, W.; Herdtweck, E.; Siega, K.; Toniutti, M.; Rigo, P. *Organometallics* **2005**, *24*, 1660.
- (427) Würtemberger, M.; Ott, T.; Döring, C.; Schaub, T.; Radius, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 405.
- (428) Fox, M. A.; Harris, J. E.; Heider, S.; Pérez-Gregorio, V.; Zakrzewska, M. E.; Farmer, J. D.; Yufit, D. S.; Howard, J. A. K.; Low, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2350.
- (429) Mason, R.; Meek, D. W.; Scollary, G. R. *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *16*, L11.
- (430) Singer, H.; Hademer, E.; Oehmichen, U.; Dixneuf, P. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, C13.
- (431) Girotti, R.; Romerosa, A.; Mañas, S.; Serrano-Ruiz, M.; Perutz, R. N. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3692.
- (432) Blake, A. J.; Champness, N. R.; Forder, R. J.; Frampton, C. S.; Frost, C. A.; Reid, G.; Simpson, R. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3377.
- (433) McAslan, E. B.; Blake, A. J.; Stephenson, T. A. *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 1811.

- (434) Hill, A. F.; Shriver, D. F., Bruce, M. I., Eds. 1995; Vol. 7, p 412.
- (435) Davies, S. G.; McNally, J. P.; Smallridge, A. J. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *1*, 30.
- (436) Wong, C. Y.; Lai, L. M.; Pat, P. K. *Organometallics* **2009**, *28*, 5656.
- (437) Bruce, M. I.; Humphrey, M. G.; Jevric, M.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2564.
- (438) Chou, H. H.; Lin, Y. C.; Huang, S. L.; Liu, Y. H.; Wang, Y. *Organometallics* **2008**, *27*, 5212.
- (439) Bruce, M. I.; Wallis, R. C. *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 1471.
- (440) Sato, M.; Sekino, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 185.
- (441) Touchard, D.; Haquette, P.; Guesmi, S.; Le Pichon, L.; Daridor, A.; Toupet, L.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 3640.
- (442) Touchard, D.; Haquette, P.; Pirio, N.; Toupet, L.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 3132.
- (443) Paul, F.; Ellis, B. G.; Bruce, M. I.; Toupet, L.; Roisnel, T.; Costuas, K.; Halet, J. F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2006**, *25*, 649.
- (444) Fox, M. A.; Roberts, R. L.; Khairul, W. M.; Hartl, F.; Low, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3277.
- (445) Koutsantonis, G. A.; Jenkins, G. I.; Schauer, P. A.; Szczepaniak, B.; Skelton, B. W.; Tan, C.; White, A. H. *Organometallics* **2009**, *28*, 2195.
- (446) Hu, Q. Y.; Lu, W. X.; Tang, H. D.; Sung, H. H. Y.; Wen, T. B.; Williams, I. D.; Wong, G. K. L.; Lin, Z.; Jia, G. *Organometallics* **2005**, *24*, 3966.
- (447) Bernechea, M., Tesis Doctoral, Universidad de La Rioja, 2006.
- (448) Allen, O. R.; Dalgarno, S. J.; Field, L. D.; Jensen, P.; Willis, A. C. *Organometallics* **2009**, *28*, 2385.
- (449) Barnard, C. F. J.; Daniels, J. A.; Jeffery, J.; Mawby, R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 953.
- (450) Barnard, C. F. J.; Daniels, J. A.; Jeffery, J.; Mawby, R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1861.
- (451) Vicente, J.; Arcas, A.; Fernández-Hernández, J. M.; Aullón, G.; Bautista, D. *Organometallics* **2007**, *26*, 6155.
- (452) Vicente, J.; Abad, J. A.; Chicote, M. T.; Abrisqueta, M. D.; Lorca, J. A.; Ramírez de Arellano, M. C. *Organometallics* **1998**, *17*, 1564.
- (453) Vicente, J.; Arcas, A.; Fernández-Hernández, J. M.; Bautista, D. *Organometallics* **2006**, *25*, 4404.
- (454) Lai, S. W.; Chan, M. C. W.; Cheung, K. K.; Che, C. M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4262.
- (455) Catalano, V. J.; Craig, T. J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 321.
- (456) Cheng, C. J.; Tong, H.-C.; Fong, Y.-J.; Wang, P.-Y.; Kuo, Y.-L.; Lo, Y.-H.; Lin, C.-H. *Dalton Trans.* **2009**, 4435.
- (457) Manna, J.; John, K. D.; Hopkins, M. D. *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 79.
- (458) Müller, T. E.; Choi, W. K.; Mingos, D. M. P.; Murphy, D.; Williams, D. J.; Yam, V. W. W. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 209.
- (459) Müller, T. E.; Mingos, D. M. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1787.
- (460) Alder, M. J.; Flower, K. R.; Pritchard, R. G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *629*, 153.
- (461) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Oro, L. A. *Organometallics* **1994**, *13*, 1669.

- (462) Gemel, C.; Wiede, P.; Mereiter, K.; Sapunov, V. N.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4071.
- (463) Gould, R. O.; Sime, W. J.; Stephenson, T. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 76.
- (464) Lindsay, A. J.; Wilkinson, G.; Motevalli, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2321.
- (465) Magwaza, A. O.; Meijboom, R.; Muller, A.; Mavunkal, I. J. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 335.
- (466) Khairul, W. M.; Fox, M. A.; Schauer, P. A.; Albesa-Jové, D.; Yufit, D. S.; Howard, J. A. K.; Low, P. J. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 374, 461.
- (467) Maurer, J.; Linseis, M.; Sarkar, B.; Schwederski, B.; Niemeyer, M.; Kaim, W.; Záliš, S.; Anson, C.; Zabel, M.; Winter, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 259.
- (468) Kaim, W. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9752.
- (469) Sixt, T.; Sieger, M.; Krafft, M. J.; Bublir, D.; Fiedler, J.; Kaim, W. *Organometallics* **2010**, 29, 5511.
- (470) Zhu, Y.; Millet, D. B.; Wolf, M. O.; Rettig, S. J. *Organometallics* **1999**, 18, 1930.
- (471) Fink, H.; Long, N. J.; Martin, A. J.; Opromolla, G.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Zanello, P. *Organometallics* **1997**, 16, 2646.
- (472) Otwinowski, Z.; Minor, W. In *Methods in Enzymology*; Carter, C. V., Sweet, R. M., Eds.; Academic Press: New York, **1997**; Vol. 276A, p 307.
- (473) Blessing, R. H. *Acta Crystallogr.* **1995**, A51, 33.
- (474) Parkin, S.; Moezzi, B.; Hope, H. *J. Appl. Cryst.* **1995**, 28, 53.
- (475) Beursken, P. T.; Beursken, G.; Bosman, W. P.; de Gelder, R.; García-Granda, S.; Gould, R. O.; Smith, J. M. M.; Smykalla, C. *The DIRDIF92 program system*; Technical Report of the Crystallography Laboratory: University of Nijmegen: The Netherlands, **1992**.
- (476) Sheldrick, G. M. *SHELX-97, Program for Crystal Structure Refinement* University of Göttingen, Göttingen. Germany, **1997**.
- (477) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratman, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision E.01* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- (478) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- (479) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- (480) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- (481) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.
- (482) Syed, A.; Stevens, E. D.; Cruz, S. G. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3673.

- (483) Usón, R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Tomás, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 888.
- (484) Pregosin, P. S.; Wombacher, F.; Albinati, A.; Lianza, F. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, 249.
- (485) Head, R. A. *Inorg. Synth.* **1990**, 320, C47.
- (486) Rodríguez, J. G.; Oñate, A.; Martín-Villamil, R. M.; Fonseca, I. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 71.
- (487) Obeid, N.; Skulski, L. *Molecules* **2001**, 6, 869.
- (488) Carty, A. J.; Hota, N. K.; Ng, T. W.; Patel, H. A.; O'Connor, T. J. *Can. J. Chem.* **1971**, 49, 2706.
- (489) Usón, R.; Forniés, J.; Tomás, M.; Menjón, B. *Organometallics* **1985**, 4, 1912.
- (490) Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 945.

APÉNDICE I

Datos
cristalográficos

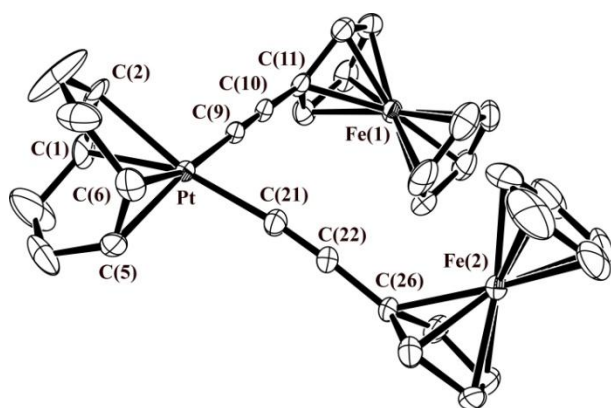


Figura 1. Unidad asimétrica del complejo $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2(\text{COD})]$ **1**.

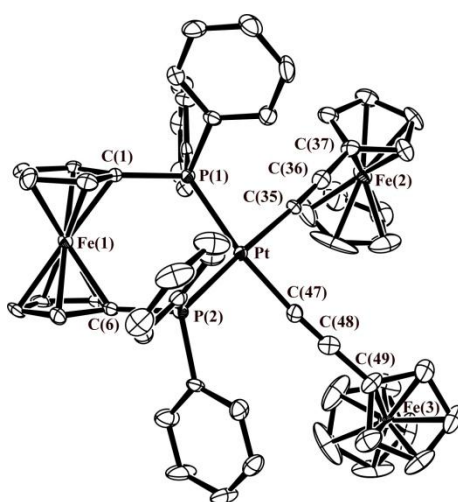


Figura 2. Unidad asimétrica del complejo $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2(\text{dppf})]$ **2**.

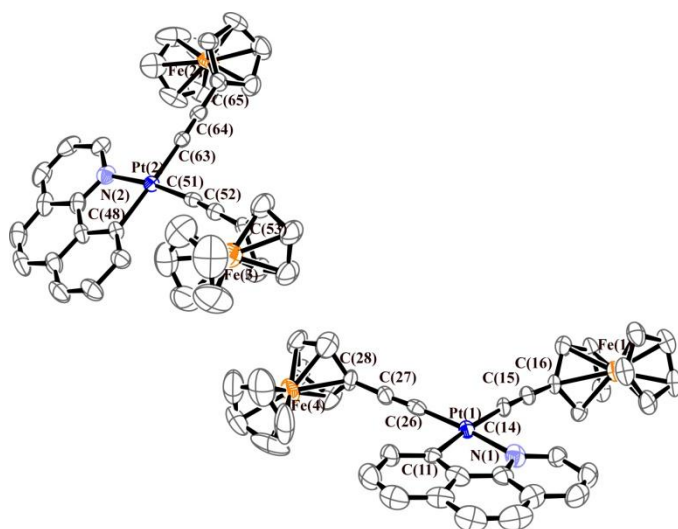


Figura 3. Unidad asimétrica del anión del complejo $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}\equiv\text{Cfc})_2]$ **5**.

Tabla 1. Datos cristalográficos y sobre la resolución de los complejos **1·2CHCl₃**, **2**, **5·CHCl₃**.

	1·2CHCl₃	2	5·CHCl₃
Formula empírica	C ₃₄ H ₃₂ Cl ₆ Fe ₂ Pt	C ₅₈ H ₄₆ Fe ₃ P ₂ Pt	C ₁₀₇ H ₁₂₀ Cl ₃ Fe ₄ N ₄ Pt ₂
Peso molecular	960.09	1167.53	2182.00
Temperatura (K)	173(1)	173(1)	173(1)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2(1)/c	<i>P</i> 2(1)/n	<i>P</i> 2(1)/a
Tamaño del cristal (mm)	0.20 × 0.175 × 0.10	0.225 × 0.10 × 0.075	0.50 × 0.125 × 0.05
<i>a</i> (Å)	11.6163(3)	10.0422(1)	15.787
<i>b</i> (Å)	16.9063(6)	18.2488(5)	25.990
<i>c</i> (Å)	17.7695(4)	25.2322(7)	25.055
α (°)	90	90	90
β (°)	104.500(2)	98.312(2)	105.34
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	3378.57(17)	4575.43(18)	9913.8
D _{calc} (Mg/m ³)	1.887	1.695	1.462
Z	4	4	4
μ(Mo Kα) (mm ⁻¹)	5.477	4.090	
F(000)	1872	2320	4404
Rango θ (°)	2.37-27.49	3.95-27.49	4.09-25.35
Reflexiones medidas	50545	74239	
Reflexiones independientes	7724	10405	
Bondad del modelo en F ^{2(a)}	1.099	1.098	
Índices R finales [I > 2σ(I)] ^(a)	R1 = 0.0433, wR2 = 0.0810	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0662	
Índices R finales (con todos los datos)	R1 = 0.0674, wR2 = 0.0894	R1 = 0.0726, wR2 = 0.0740	

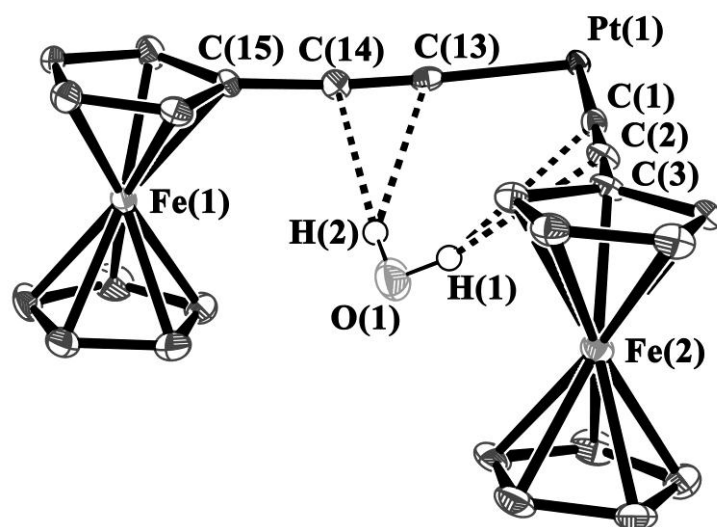


Figura 4. Unidad asimétrica del anión del complejo $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_4]^{2-}$ 6.

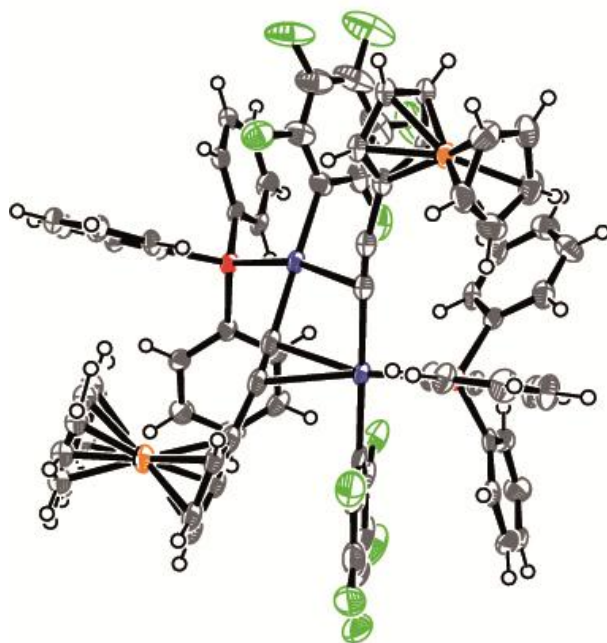


Figura 5. Unidad asimétrica del $[\text{trans,trans-Pt}(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ 7.

Tabla 2. Datos cristalográficos y sobre la resolución de los complejos $6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ y 7.

	$6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	7
Formula empírica	$\text{C}_{82}\text{H}_{116}\text{Cl}_4\text{Fe}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$	$\text{C}_{77}\text{H}_{48}\text{F}_{10}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Pt}_2$
Peso molecular	1722.06	1666.92
Temperatura (K)	100(1)	100(1)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Tamaño del cristal (mm)	$0.10 \times 0.10 \times 0.05$	$0.15 \times 0.1 \times 0.1$
<i>a</i> (Å)	12.6320(7)	14.1360(7)
<i>b</i> (Å)	13.2780(5)	14.6300(7)
<i>c</i> (Å)	13.5760(8)	16.6880(7)
α (°)	81.272(3)	100.918(2)
β (°)	63.866(2)	93.272(2)
γ (°)	70.778(3)	117.281(2)
Volumen (Å ³)	1930.2(1)	2970.9(2)
D_{calc} (Mg/m ³)	1.481	1.863
Z	1	2
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (mm ⁻¹)	2.725	2.223
F(000)	888	1616
Rango θ (°)	1.92-27.54	2.28-26.37
Reflexiones medidas	29742	12122
Reflexiones independientes	8828[R(int) = 0.0733]	8778[R(int) = 0.0738]
Bondad del modelo en $F^{2(a)}$	1.057	1.034
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$] ^(a)	R1 = 0.0453, wR2 = 0.0728	R1 = 0.0813, wR2 = 0.0903
Índices R finales (con todos los datos)	R1 = 0.0649, wR2 = 0.0809	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1007

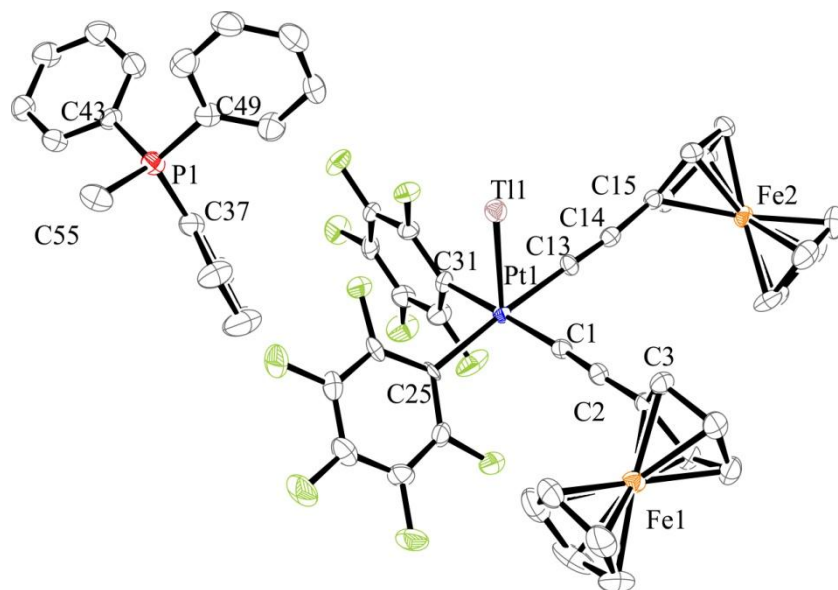


Figura 6. Unidad asimétrica del complejo **8**·2CH₃COCH₃·2C₆H₁₄.

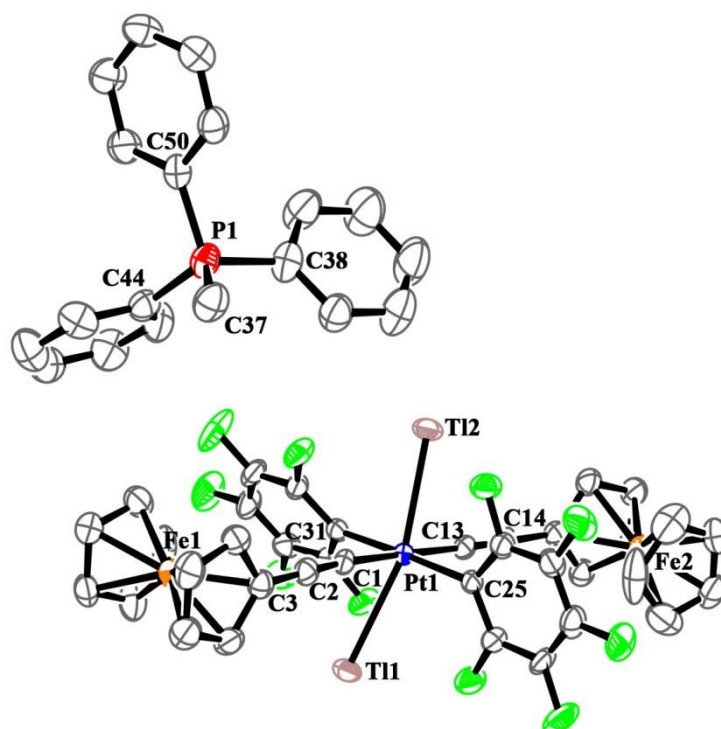


Figura 7. Unidad asimétrica del complejo **9'a**·1.5CH₂Cl₂.

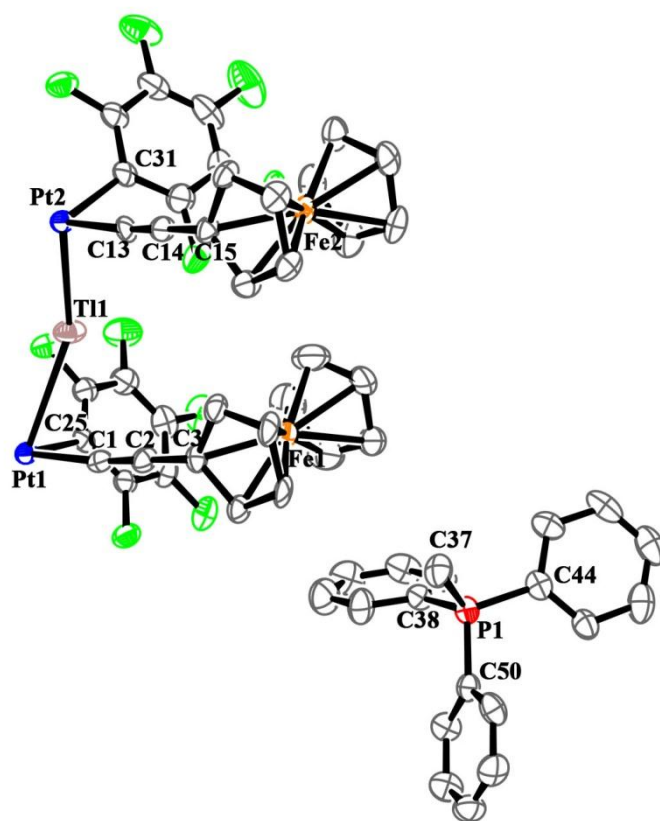
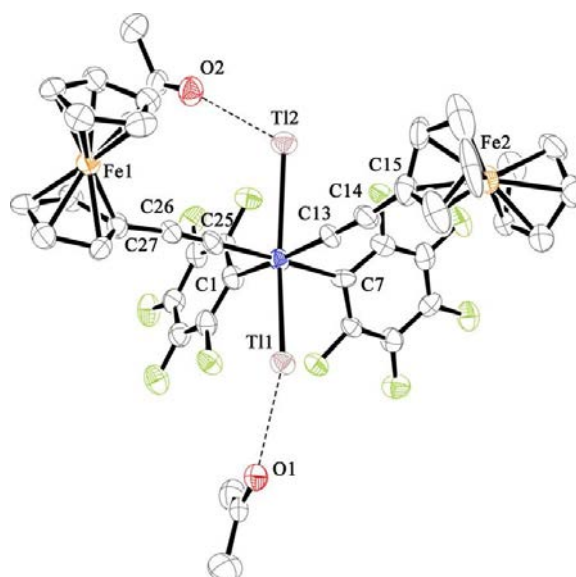


Figura 8. Unidad asimétrica del complejo $9'b \cdot 3CH_3COCH_3$.

Tabla 3. Datos cristalográficos y sobre la resolución de los complejos **8**·2CH₃COCH₃·2C₆H₁₄, **9'a**·1.5CH₂Cl₂ y **9'b**·3CH₃COCH₃.

	8 ·2CH ₃ COCH ₃ ·2C ₆ H ₁₄	9'a ·1.5CH ₂ Cl ₂	9'b ·3CH ₃ COCH ₃
Formula empírica	C ₆₄ H ₅₃ F ₁₀ Fe ₂ OPPtTl	C _{56.50} H ₃₉ Cl ₃ F ₁₀ Fe ₂ PPtTl	C ₆₄ H ₅₄ F ₁₀ Fe ₂ O ₃ PPtTl
Peso molecular	1570.21	1556.36	1603.20
Temperatura (K)	173(1)	173(1)	173(1)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	triclínico	triclínico	triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Tamaño del cristal (mm)	0.3 × 0.2 × 0.175	1.00 × 0.01 × 0.01	0.10 × 0.10 × 0.10
<i>a</i> (Å)	12.0123(3)	11.5763(3)	11.688
<i>b</i> (Å)	12.7334(2)	15.0440(7)	16.063
<i>c</i> (Å)	17.5903(5)	16.6926(8)	17.105
α (°)	85.944(2)	76.9090(10)	75.19
β (°)	89.7900(10)	87.142(3)	70.36
γ (°)	78.474(2)	80.036(2)	76.96
Volumen (Å ³)	2629.56(11)	2788.6(2)	2889.3
D _{calc} (Mg/m ³)	1.874	1.854	1.843
Z	2	2	2
μ(Mo Kα) (mm ⁻¹)	6.353	1490	1556
F(000)	1422	1.00 × 0.01 × 0.01	0.10 × 0.10 × 0.10
Rango θ (°)	3.68 - 28.13	2.17 - 26.37	1.93 - 28.12
Reflexiones medidas	41496	40340	12965
Reflexiones independientes	12440 [R(int) = 0.0680]	11382 [R(int) = 0.0573]	12965 [R(int) = 0.0000]
Bondad del modelo en F ^{2(a)}	1.042	1.038	1.030
Índices R finales [I > 2σ(I)] ^(a)	R1 = 0.0422, wR2 = 0.0984	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0952	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0873
Índices R finales (con todos los datos)	R1 = 0.0675, wR2 = 0.1063	R1 = 0.0585, wR2 = 0.1028	R1 = 0.0792, wR2 = 0.1005

Figura 9. Unidad asimétrica del complejo $10 \cdot 4\text{CH}_3\text{COCH}_3$.Tabla 4. Datos cristalográficos y sobre la resolución del complejo $10 \cdot 4\text{CH}_3\text{COCH}_3$

	$10 \cdot 4\text{CH}_3\text{COCH}_3$
Formula empírica	$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{F}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PtI}_2$
Peso molecular	1472.19
Temperatura (K)	120(1)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Tamaño del cristal (mm)	$0.375 \times 0.2 \times 0.15$
a (Å)	12.9838(4)
b (Å)	22.8519(6)
c (Å)	13.5598(2)
α (°)	90
β (°)	99.173(2)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	3971.80(17)
D_{calc} (Mg/m ³)	2.462
Z	4
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (mm ⁻¹)	12.394
F(000)	2720
Rango θ (°)	2.37 - 25.68
Reflexiones medidas	30402
Reflexiones independientes	7138 [R(int) = 0.0567]
Bondad del modelo en F^2 ^(a)	1.039
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$] ^(a)	R1 = 0.0621, wR2 = 0.1539
Índices R finales (con todos los datos)	R1 = 0.0788, wR2 = 0.1721

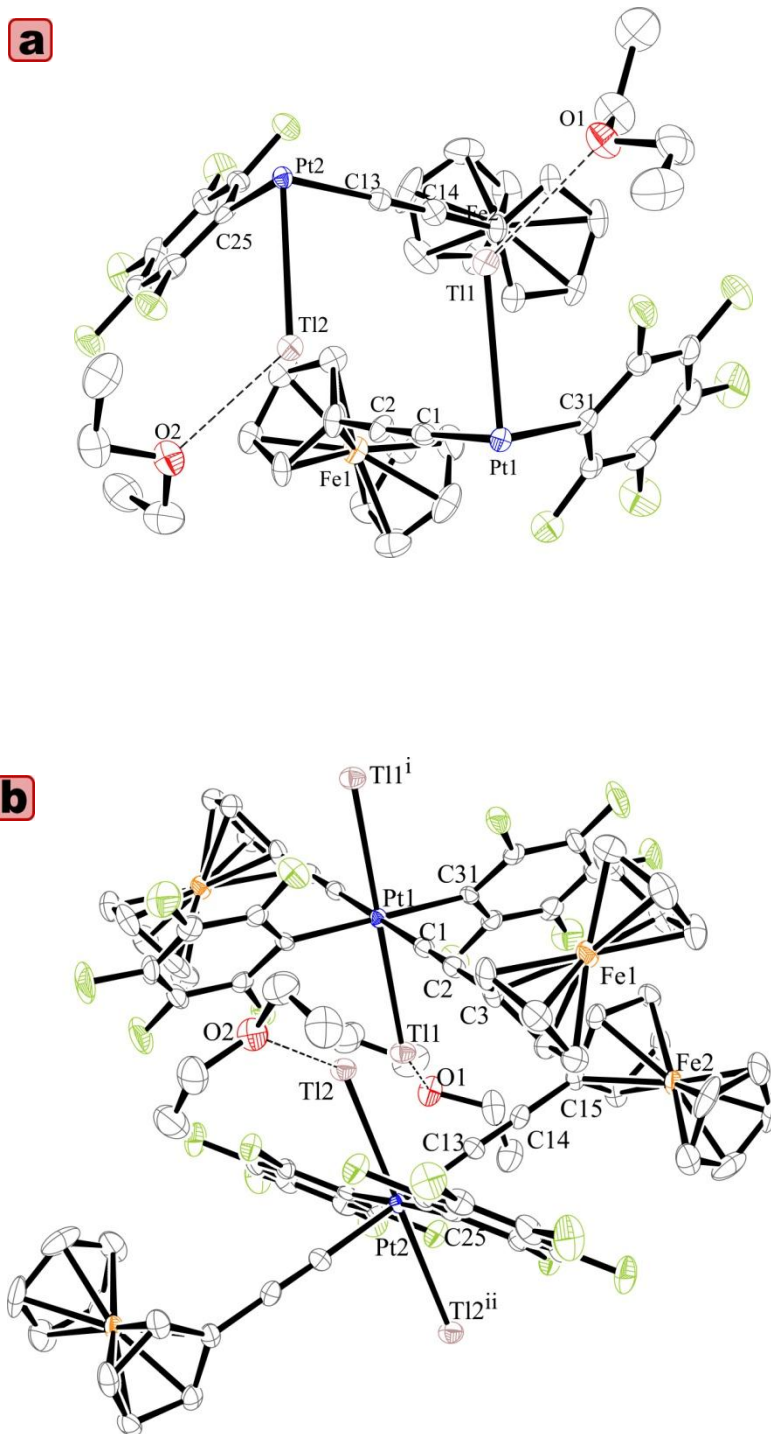


Figura 10. Unidad asimétrica (a) y dímero (b) del complejo $11 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CH})_2\text{O}$.

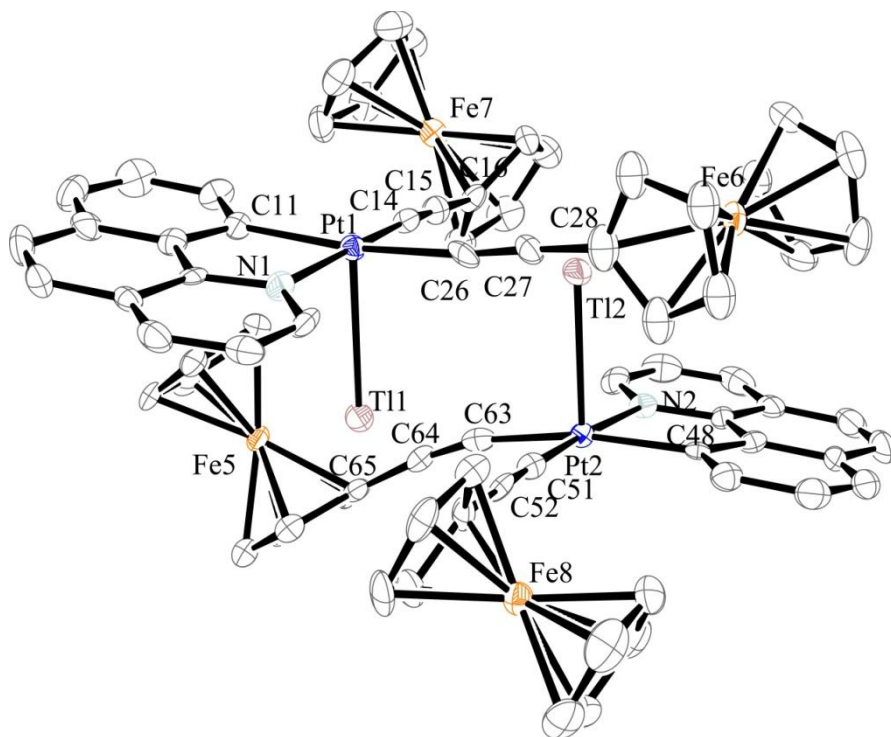
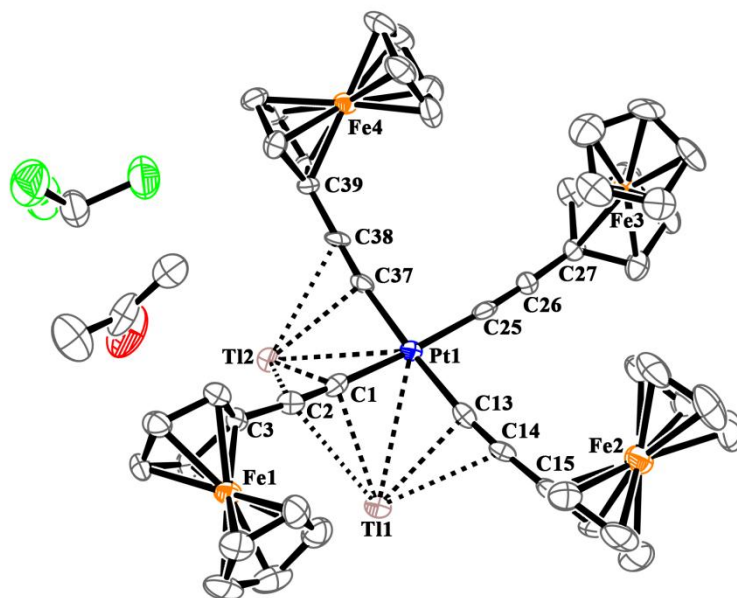
Figura 11. Unidad asimétrica del complejo $12 \cdot 4\text{CHCl}_3$.Figura 12. Unidad asimétrica del complejo $13 \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$.

Tabla 5. Datos cristalográficos y sobre la resolución de los complejos **11**·2(CH₃CH)₂O, **12**·4CHCl₃ y **13**·2CH₃COCH₃·2CHCl₃.

	11 ·2(CH ₃ CH) ₂ O	12 ·4CHCl ₃	13 ·2CH ₃ COCH ₃ ·2CHCl ₃
Formula empírica	C ₄₄ H ₃₈ F ₁₀ Fe ₂ O ₂ PtTl ₂	C ₃₉ H ₂₈ Cl ₆ F ₂ NPtTl	C ₅₂ H ₄₃ Cl ₃ Fe ₄ OPtTl ₂
Peso molecular	1504.27	1234.48	1617.44
Temperatura (K)	173(1)	173(1)	173(1)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	triclínico	triclínico	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / n
Tamaño del cristal (mm)	0.25 × 0.2 × 0.125	0.2 × 0.15 × 0.1	0.10 × 0.10 × 0.05
<i>a</i> (Å)	11.9302(7)	11.6669(5)	11.6114(3)
<i>b</i> (Å)	14.7723(8)	15.4534(4)	23.9774(11)
<i>c</i> (Å)	14.8538(8)	22.7020(9)	17.4382(8)
α (°)	116.619(2)	77.775(2)	90
β (°)	96.068(2)	85.428(2)	98.230(2)
γ (°)	108.888(2)	69.481(2)	90
Volumen (Å ³)	2114.8(2); 2	3746.3(2); 4	4805.0(3); 4
D _{calc} (Mg/m ³)	2.362	2.189	2.236
Z	2	4	4
μ(Mo Kα) (mm ⁻¹)	11.641	9.229	10.960
F(000)	1400	2328	3032
Rango θ (°)	2.67 -26.37	4.09 - 25.35	2.07 - 26.37
Reflexiones medidas	8628	13641	32560
Reflexiones independientes	8268[R(int) = 0.0000]	13641[R(int) = 0.0000]	9804 [R(int) = 0.0749]
Bondad del modelo en F ^{2(a)}	1.063	1.063	1.017
Índices R finales [I > 2σ(I)] ^(a)	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0727	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0713	R ₁ = 0.0464, wR ₂ = 0.0804
Índices R finales (con todos los datos)	R1 = 0.0594, wR2 = 0.0799	R1 = 0.0815, wR2 = 0.0826	R ₁ = 0.0885, wR ₂ = 0.0913

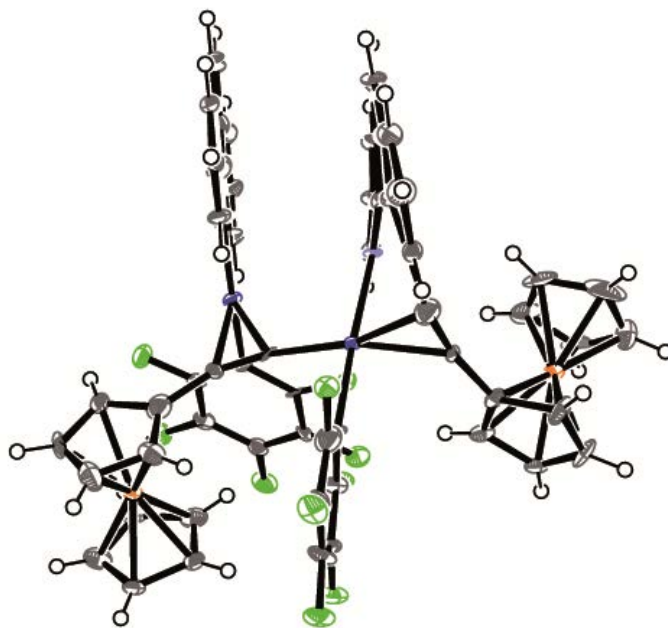


Figura 13. Unidad asimétrica del complejo $[\text{Pt}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-C}\equiv\text{CFc})(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-C}\equiv\text{CFc})\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **20**.

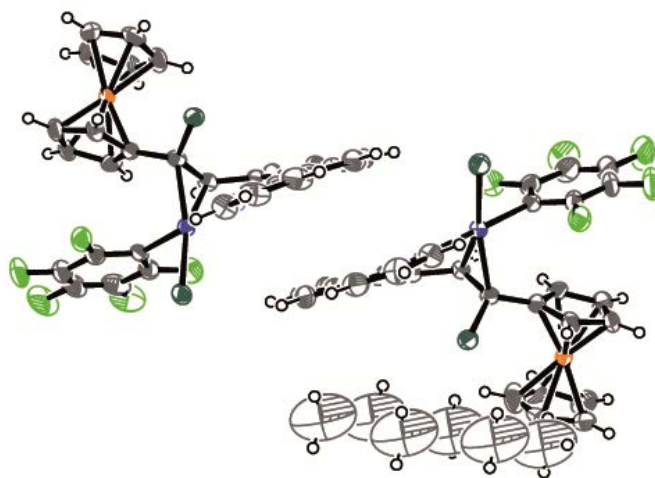


Figura 14. Unidad asimétrica del complejo $[\text{PtCl}(\kappa\text{N}:\eta^2\text{-bzq-CH=CFcCl})(\text{C}_6\text{F}_5)]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$ (**21**) $_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$.

Tabla 6. Datos cristalográficos y sobre la resolución de los complejos [Pt(κN : η^2 -bzq-C \equiv Cfc)(C₆F₅)(μ -C \equiv Cfc)Pt(bzq)(C₆F₅)] **20** y [PtCl(κN : η^2 -bzq-CH=CfcCl)(C₆F₅)]₂·C₆H₁₁ (**21**)₂·C₆H₁₁.

	20	(21) ₂ ·C ₆ H ₁₁
Formula empírica	C ₆₀ H ₃₂ F ₁₀ Fe ₂ N ₂ Pt ₂	C ₆₈ H ₅₀ Cl ₄ F ₁₀ Fe ₂ N ₂ Pt ₂
Peso molecular	1472.76	1728.78
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/ <i>a</i>
Tamaño del cristal (mm)	0.20 × 0.10 × 0.05	0.10 × 0.075 × 0.075
<i>a</i> (Å)	13.4380(8)	13.538
<i>b</i> (Å)	14.3390(9)	31.672
<i>c</i> (Å)	14.4630(9)	14.210
α (°)	108.519(3)	90.00
β (°)	91.022(4)	95.40
γ (°)	93.348(3)	90.00
Volumen (Å ³)	2636.1(3)	6065.8
D _{calc} (Mg/m ³)	1.855	1.893
Z	2	4
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	5.906	5.319
F(000)	1408	3352
Rango θ (°)	1.49-28.19	1.44-26.37
Reflexiones medidas	12544	12385
Reflexiones independientes	8919[R(int) = 0.0882]	9634[R(int) = 0.0927]
Bondad del modelo en F ^{2(a)}	1.125	1.051
Índices R finales [I > 2 σ (I)] ^(a)	R1 = 0.1111, wR2 = 0.2221	R1 = 0.0643, wR2 = 0.0886
Índices R finales (con todos los datos)	R1 = 0.0646, wR2 = 0.1675	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0805

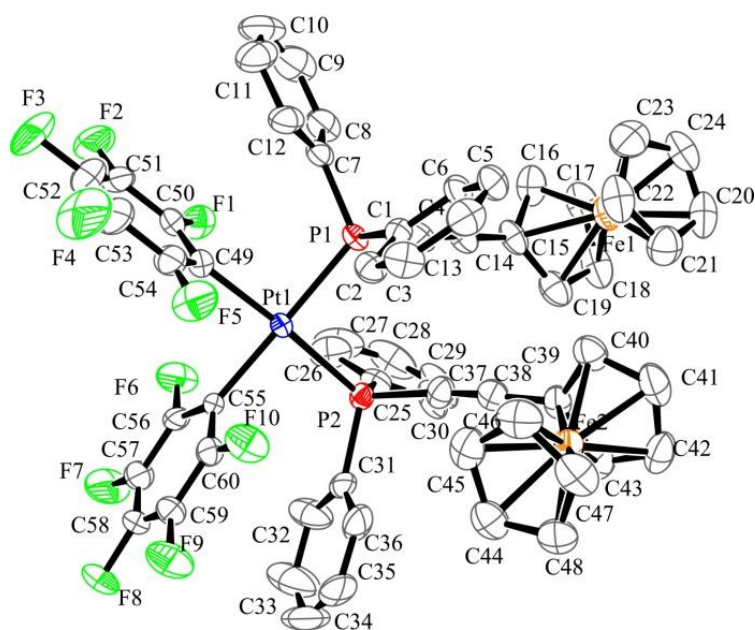


Figura 15. Unidad asimétrica del complejo $[cis\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{Fc})_2]$ **25**

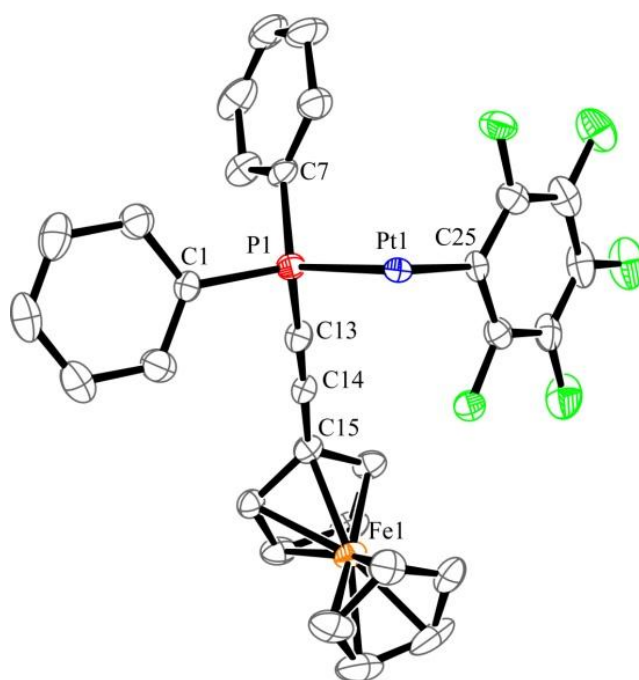


Figura 16. Unidad asimétrica del complejo $[trans\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{Fc})_2]$ **26**

Tabla 7. Datos cristalográficos y sobre la resolución de los complejos **25**·CHCl₃ y **26**·1.5CH₂Cl₂.

	25 ·CHCl ₃	26 ·1.5CH ₂ Cl ₂
Formula empírica	C ₆₁ H ₃₉ Cl ₃ F ₁₀ Fe ₂ P ₂ Pt	C _{61.50} H ₄₄ Cl ₃ F ₁₀ Fe ₂ P ₂ Pt
Peso molecular	1437.00	1448.05
Temperatura (K)	173(1)	173(1)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2(1)/n	<i>C</i> 2(1)/c
Tamaño del cristal (mm)	0.43 × 0.38 × 0.15	0.4 × 0.3 × 0.1
<i>a</i> (Å)	20.3213(3)	23.2877(6)
<i>b</i> (Å)	13.3744(2)	11.0269(2)
<i>c</i> (Å)	21.9589(3)	23.3719(7)
α (°)	90	90
β (°)	110.0390(10)	93.8790(10)
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	5606.79(14)	5987.9(3)
D _{calc} (Mg/m ³)	1.702	1.606
Z	4	4
μ(Mo Kα) (mm ⁻¹)	3.273	2.928
F(000)	2824	2856
Rango θ (°)	2.27-27.49	3.21-25.68
Reflexiones medidas	12763	5667
Reflexiones independientes	12763	5667
Bondad del modelo en F ^{2(a)}	1.124	1.155
Índices R finales [I > 2σ(I)] ^(a)	R1 = 0.0483, wR2 = 0.0786	R1 = 0.0437, wR2 = 0.0907
Índices R finales (con todos los datos)	R1 = 0.0720, wR2 = 0.0881	R1 = 0.0641, wR2 = 0.0986

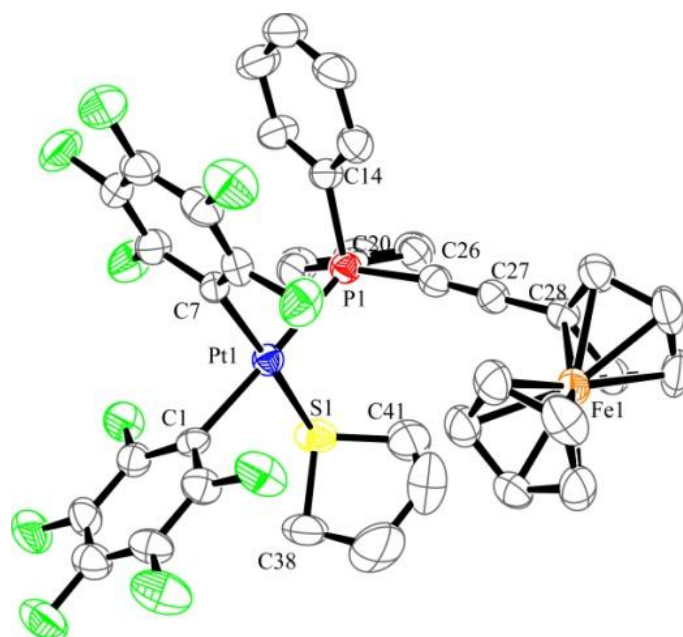


Figura 17. Unidad asimétrica del complejo $[cis\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{tht})]$ **27**

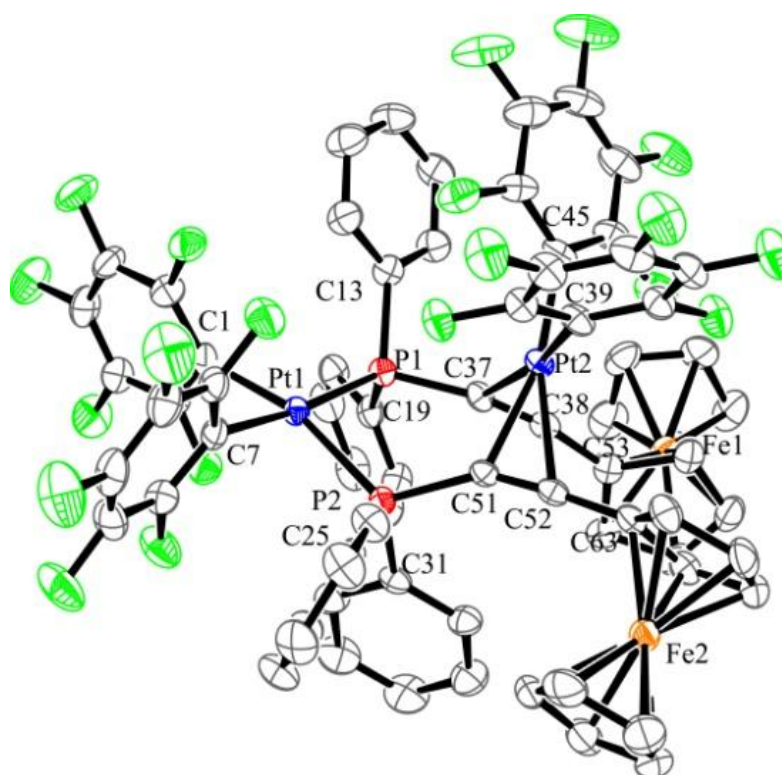


Figura 18. Unidad asimétrica del complejo $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P}:2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **35**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Tabla 7. Datos cristalográficos y sobre la resolución de los complejos **27** y **35·2CH₂Cl₂**

	27	35·2CH₂Cl₂
Formula empírica	C ₄₀ H ₂₇ F ₁₀ FePPtS	C ₇₄ H ₄₂ Cl ₄ F ₂₀ Fe ₂ P ₂ Pt ₂
Peso molecular	1011.59	2016.70
Temperatura (K)	173(1)	173(1)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/a
Tamaño del cristal (mm)	0.40 × 0.30 × 0.25	0.40 × 0.375 × 0.175
<i>a</i> (Å)	9.7286(3)	22.5130(7)
<i>b</i> (Å)	11.8603(5)	12.8900(3)
<i>c</i> (Å)	17.0124(7)	25.7752(8)
α (°)	78.501(2)	90
β (°)	81.325(2)	112.4820(10)
γ (°)	69.772(2)	90
Volumen (Å ³)	1797.75(12)	6911.3(3)
D _{calc} (Mg/m ³)	1.869	1.938
Z	2	4
μ(Mo Kα) (mm ⁻¹)	4.475	4.747
F(000)	984	3888
Rango θ (°)	4.09-26.02	1.86-27.47
Reflexiones medidas	6511	15781
Reflexiones independientes	6511	15781
Bondad del modelo en F ^{2(a)}	1.034	1.177
Índices R finales [I > 2σ(I)] ^(a)	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0919	R1 = 0.0487, wR2 = 0.0823
Índices R finales (con todos los datos)	R1 = 0.0444, wR2 = 0.0968	R1 = 0.0670, wR2 = 0.0895

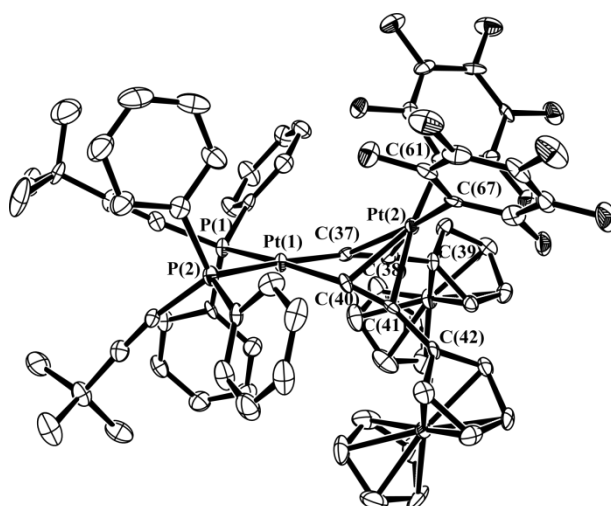


Figura 19. Unidad asimétrica del complejo $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **38**

Tabla 8. Datos cristalográficos y sobre la resolución del complejo **38**·4CH₃COCH₃

	38 ·4CH ₃ COCH ₃
Formula empírica	C ₇₂ H ₅₆ F ₁₀ Fe ₂ P ₂ Pt ₂
Peso molecular	1674.99
Temperatura (K)	100(1)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2(1)/n
Tamaño del cristal (mm)	0.20 × 0.12 × 0.07
<i>a</i> (Å)	14.0670(2)
<i>b</i> (Å)	29.7506(5)
<i>c</i> (Å)	15.0209(3)
α (°)	90
β (°)	93.731(2)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	6272.95(19)
<i>D</i> _{calc} (Mg/m ³)	1.774
<i>Z</i>	4
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	5.023
<i>F</i> (000)	3264
Rango θ (°)	2.72 - 26.02
Reflexiones medidas	52667
Reflexiones independientes	12354 [R(int) = 0.0932]
Bondad del modelo en <i>F</i> ^{2(a)}	0.739
Índices R finales [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^(a)	R ₁ = 0.0350, wR ₂ = 0.0420
Índices R finales (con todos los datos)	R ₁ = 0.0773, wR ₂ = 0.0457

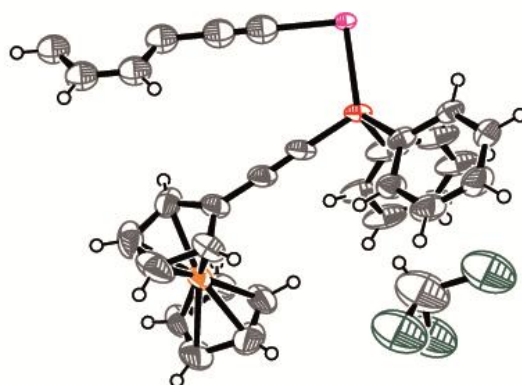


Figura 20. Unidad asimétrica del complejo [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡CFc)₄] **39**.

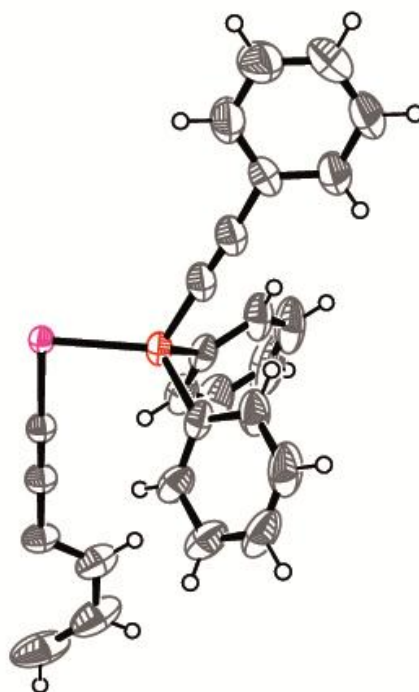


Figura 21. Unidad asimétrica del complejo [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41a**.

Tabla 9. Datos cristalográficos y sobre la resolución de los complejos [*trans*-RuCl₂(PPh₂C≡Cfc)₄] **39** y [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] **41a**.

	39	41a
Formula empírica	C ₉₆ H ₇₆ Cl ₂ Fe ₄ P ₄ Ru	C ₉₆ H ₇₀ P ₄ Ru
Peso molecular	1748.82	1448.47
Temperatura (K)	100(1)	223(1)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Tetragonal	Ortorrombico
Grupo espacial	<i>P</i> -4/2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -4/2 ₁ / <i>c</i>
Tamaño del cristal (mm)	0.40 × 0.30 × 0.25	0.40 × 0.375 × 0.175
<i>a</i> (Å)	19.5247(8)	12.8180(2)
<i>b</i> (Å)	19.5247(8)	12.8180(2)
<i>c</i> (Å)	9.9352(3)	22.8460(3)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	3787.4(2)	3753.62(10)
D _{calc} (Mg/m ³)	1.533	1.282
Z	2	2
μ(Mo Kα) (mm ⁻¹)	1.148	0.342
F(000)	1788	1500
Rango θ (°)	3.76 - 26.37	2.39 - 26.36
Reflexiones medidas	20200	19700
Reflexiones independientes	3854[R(int) = 0.0673]	3839[R(int) = 0.0377]
Bondad del modelo en F ^{2(a)}	0.857	1.037
Índices R finales [I > 2σ(I)] ^(a)	R1 = 0.0421, wR2 = 0.0889	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0612
Índices R finales (con todos los datos)	R1 = 0.0552, wR2 = 0.0960	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0664

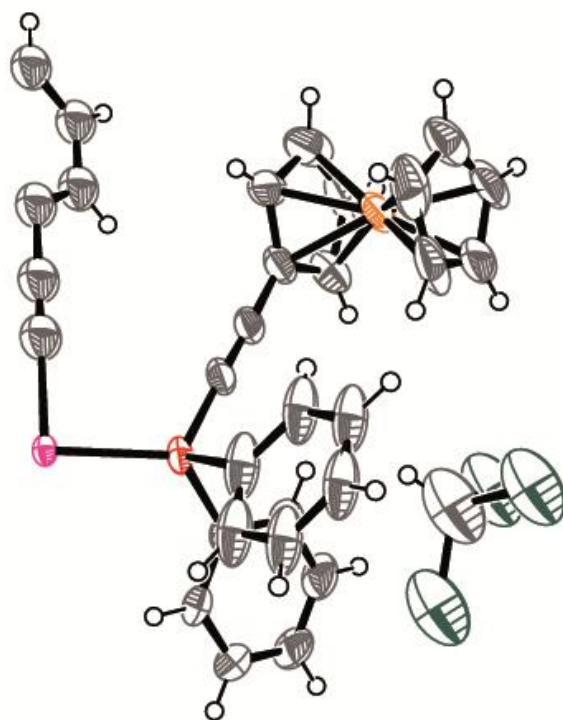


Figura 22. Unidad asimétrica del complejo [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CFc)₄] **46a**·2CHCl₃·2hexane

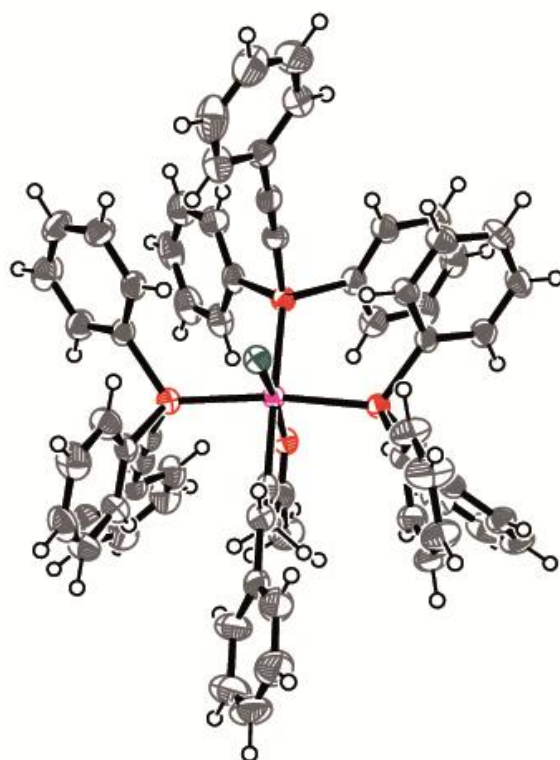


Figura 23. Unidad asimétrica del complejo [*mer*-Ru{κC,*O*-C(CH₂COCH₃)=CHPh}Cl(PPh₂C≡CPh)₃] **47**

Tabla 10. Datos cristalográficos y sobre la resolución de los complejos **46a**·2CHCl₃·2hexano y **47**·0.5(CH₃COCH₃).

	46a ·2CHCl ₃ ·2hexano	47 ·0.5(CH ₃ COCH ₃)
Formula empírica	C ₁₁₄ H ₈₈ Cl ₆ Fe ₄ P ₄ Ru	C _{72.5} H ₅₉ ClO _{1.5} P ₃ Ru
Peso molecular	2291.37	1183.71
Temperatura (K)	130(1)	173(1)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Tetragonal	Ortorrombico
Grupo espacial	I -4	P2 ₁ / 2 ₁ /2 ₁
Tamaño del cristal (mm)	0.50 × 0.50 × 0.45	0.45 × 0.35 × 0.15
<i>a</i> (Å)	15.310(5)	13.5500(3)
<i>b</i> (Å)	15.310(5)	18.1803(5)
<i>c</i> (Å)	23.666(5)	27.7471(5)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	5547(3)	6835.3(3)
D _{calc} (Mg/m ³)	1.372	1.150
Z	2	4
μ(Mo Kα) (mm ⁻¹)	0.890	0.376
F(000)	2164	2384
Rango θ (°)	1.58 - 27.45°	3.10 - 26.37
Reflexiones medidas	35784	13744
Reflexiones independientes	6294 [R(int) = 0.0697]	13744 [R(int) = 0.0000]
Bondad del modelo en F ^{2(a)}	1.126	1.056
Índices R finales [I > 2σ(I)] ^(a)	R ₁ = 0.0854, wR ₂ = 0.2166	R ₁ = 0.0349, wR ₂ = 0.0929
Índices R finales (con todos los datos)	R ₁ = 0.0895, wR ₂ = 0.2212	R ₁ = 0.0412, wR ₂ = 0.0959

APÉNDICE II

Coordenadas
atómicas en los
cálculos DFT

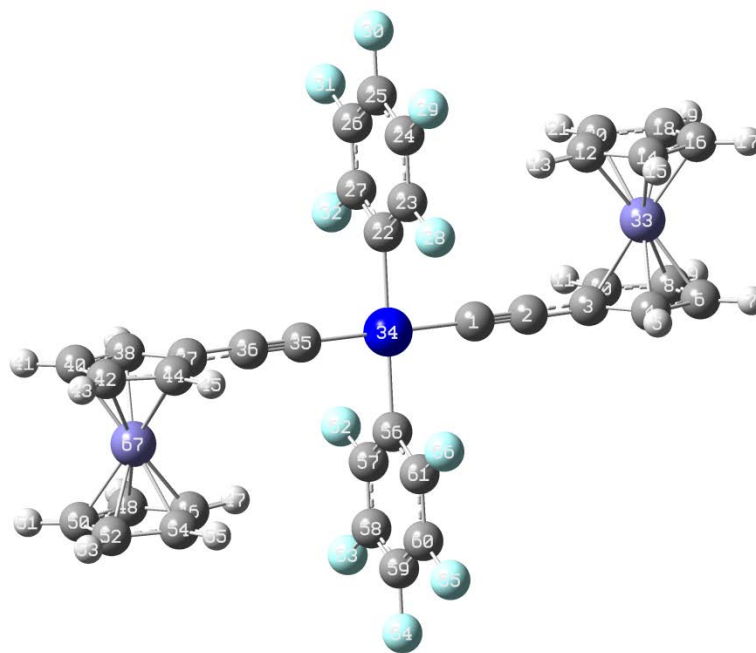


Figura 1. Geometría optimizada del compuesto $[trans\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFC})_2]^{2-}$.

Tabla 1. Coordinadas del complejo $[trans\text{-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CFC})_2]^{2-}$ tras su optimización mediante cálculos DFT.

C	0.01744500	-1.82840500	0.84724000
C	0.03694400	-2.94961000	1.35770800
C	0.06302600	-4.24371400	1.92608300
C	1.22673700	-4.98924300	2.33557500
H	2.24115800	-4.62439700	2.25005000
C	0.81890000	-6.25090700	2.86697300
H	1.47152400	-7.01593800	3.26909000
C	-0.60612200	-6.32232800	2.77282500
H	-1.22658700	-7.15071100	3.09182200
C	-1.06444100	-5.10417200	2.18388400
H	-2.09021500	-4.84188600	1.96364700
C	0.35325900	-5.56478500	-1.05096200
H	0.34740400	-4.53765100	-1.39127800
C	1.50307700	-6.31302700	-0.65598700
H	2.52500400	-5.95941900	-0.68636600
C	1.06657700	-7.59191300	-0.18781900
H	1.70186200	-8.38578900	0.18410700
C	-0.35905700	-7.63408600	-0.29419800
H	-0.99439100	-8.46603900	-0.01782500
C	-0.79592500	-6.38117600	-0.82759500
H	-1.82091500	-6.08791200	-1.01054900
C	-0.03695800	-0.88791800	-1.89001300
C	1.12077300	-1.20706200	-2.59773600
C	1.12158300	-1.79309300	-3.86380300
C	-0.08811600	-2.08732400	-4.48253200
C	-1.27226800	-1.79100200	-3.81720000
C	-1.22166600	-1.20528300	-2.55237100

F	2.34540000	-0.95424000	-2.07127900
F	2.28067600	-2.08022700	-4.50988500
F	-0.11270400	-2.65523100	-5.71427900
F	-2.45596200	-2.07824200	-4.41739400
F	-2.42460400	-0.95233800	-1.97799500
Fe	0.22167600	-6.08607400	0.92394800
Pt	0.00000000	0.00000000	0.00000000
C	-0.01744500	1.82840500	-0.84724000
C	-0.03694400	2.94961000	-1.35770800
C	-0.06302600	4.24371400	-1.92608300
C	-1.22673700	4.98924300	-2.33557500
H	-2.24115800	4.62439700	-2.25005000
C	-0.81890000	6.25090700	-2.86697300
H	-1.47152400	7.01593800	-3.26909000
C	0.60612200	6.32232800	-2.77282500
H	1.22658700	7.15071100	-3.09182200
C	1.06444100	5.10417200	-2.18388400
H	2.09021500	4.84188600	-1.96364700
C	-0.35325900	5.56478500	1.05096200
H	-0.34740400	4.53765100	1.39127800
C	-1.50307700	6.31302700	0.65598700
H	-2.52500400	5.95941900	0.68636600
C	-1.06657700	7.59191300	0.18781900
H	-1.70186200	8.38578900	-0.18410700
C	0.35905700	7.63408600	0.29419800
H	0.99439100	8.46603900	0.01782500
C	0.79592500	6.38117600	0.82759500
H	1.82091500	6.08791200	1.01054900
C	0.03695800	0.88791800	1.89001300
C	-1.12077300	1.20706200	2.59773600
C	-1.12158300	1.79309300	3.86380300
C	0.08811600	2.08732400	4.48253200
C	1.27226800	1.79100200	3.81720000
C	1.22166600	1.20528300	2.55237100
F	-2.34540000	0.95424000	2.07127900
F	-2.28067600	2.08022700	4.50988500
F	0.11270400	2.65523100	5.71427900
F	2.45596200	2.07824200	4.41739400
F	2.42460400	0.95233800	1.97799500
Fe	-0.22167600	6.08607400	-0.92394800

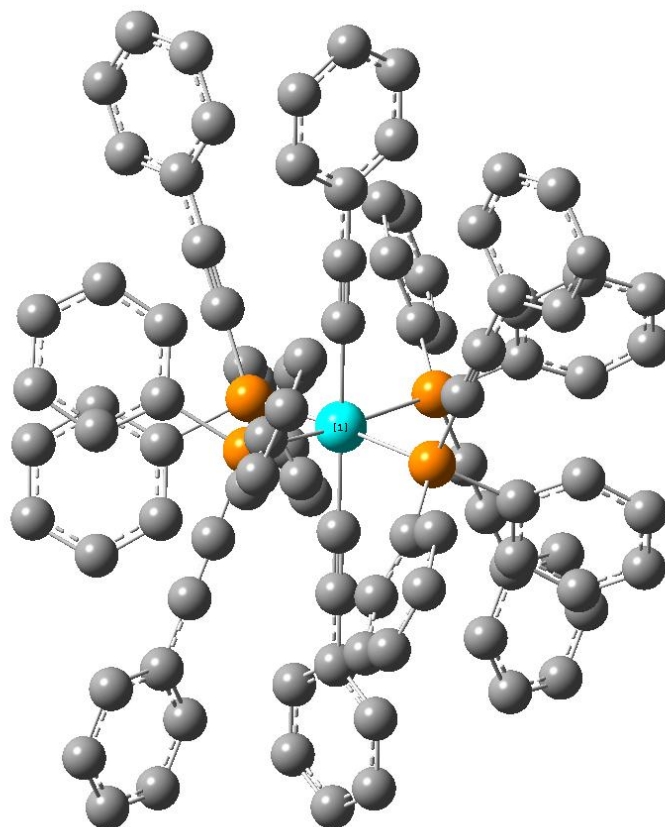


Figura 2. Geometría optimizada del compuesto [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄].

Tabla 2. Coordinadas del complejo [*trans*-Ru(C≡CPh)₂(PPh₂C≡CPh)₄] tras su optimización mediante cálculos DFT.

Ru	0.00000	0.00000	0.00000
P	0.61686	2.40375	0.08965
P	2.40375	-0.61686	-0.08965
C	0.00000	0.00000	2.08666
C	0.00000	0.00000	3.32144
C	0.00000	0.00000	4.74935
C	-0.39457	-1.14409	5.48293
H	-0.70291	-2.0335	4.94232
C	-0.39292	-1.13986	6.87589
H	-0.70113	-2.0329	7.41301
C	0.00000	0.00000	7.58287
H	0.00000	0.00000	8.66895
C	0.00000	0.00000	-2.08666
C	0.00000	0.00000	-3.32144
C	0.00000	0.00000	-4.74935
C	-1.14409	0.39457	-5.48293
H	-2.0335	0.70291	-4.94232
C	-1.13986	0.39292	-6.87589
H	-2.0329	0.70113	-7.41301
C	0.00000	0.00000	-7.58287
H	0.00000	0.00000	-8.66895
C	0.84515	3.17532	-1.48567

C	1.00841	3.71941	-2.5628
C	1.19651	4.36025	-3.8251
C	1.10415	3.62468	-5.02313
H	0.88665	2.56378	-4.98246
C	1.2876	4.26057	-6.2487
H	1.21153	3.68165	-7.16407
C	1.56352	5.6286	-6.3004
H	1.70523	6.11982	-7.25862
C	1.6566	6.36532	-5.1168
H	1.87111	7.42932	-5.15282
C	1.47528	5.74026	-3.88653
H	1.54652	6.30846	-2.96463
C	-0.53576	3.61474	0.91969
C	-0.88389	4.83635	0.32842
H	-0.55593	5.06313	-0.67903
C	-1.66211	5.76031	1.02559
H	-1.92914	6.70032	0.55096
C	-2.09729	5.47973	2.32101
H	-2.70153	6.20187	2.86306
C	-1.75469	4.26459	2.91439
H	-2.09701	4.02983	3.91816
C	-0.98007	3.33469	2.22003
H	-0.73141	2.38663	2.68306
C	2.18253	2.92525	0.96409
C	2.48746	2.35944	2.20901
H	1.86864	1.56206	2.60255
C	3.59169	2.8083	2.93591
H	3.81845	2.35219	3.89535
C	4.40294	3.82343	2.42976
H	5.26258	4.17106	2.996
C	4.1051	4.38783	1.18861
H	4.73346	5.1751	0.78156
C	3.00172	3.94496	0.46017
H	2.78413	4.38691	-0.50495
C	3.17532	-0.84515	1.48567
C	3.71941	-1.00841	2.5628
C	4.36025	-1.19651	3.8251
C	3.62468	-1.10415	5.02313
H	2.56378	-0.88665	4.98246
C	4.26057	-1.2876	6.2487
H	3.68165	-1.21153	7.16407
C	5.6286	-1.56352	6.3004
H	6.11982	-1.70523	7.25862
C	6.36532	-1.6566	5.1168
H	7.42932	-1.87111	5.15282
C	5.74026	-1.47528	3.88653
H	6.30846	-1.54652	2.96463
C	3.61474	0.53576	-0.91969
C	3.33469	0.98007	-2.22003
H	2.38663	0.73141	-2.68306
C	4.26459	1.75469	-2.91439
H	4.02983	2.09701	-3.91816
C	5.47973	2.09729	-2.32101
H	6.20187	2.70153	-2.86306
C	5.76031	1.66211	-1.02559
H	6.70032	1.92914	-0.55096
C	4.83635	0.88389	-0.32842
H	5.06313	0.55593	0.67903
C	2.92525	-2.18253	-0.96409
C	2.35944	-2.48746	-2.20901
H	1.56206	-1.86864	-2.60255

C	2.8083	-3.59169	-2.93591
H	2.35219	-3.81845	-3.89535
C	3.82343	-4.40294	-2.42976
H	4.17106	-5.26258	-2.996
C	4.38783	-4.1051	-1.18861
H	5.1751	-4.73346	-0.78156
C	3.94496	-3.00172	-0.46017
H	4.38691	-2.78413	0.50495
P	-0.61686	-2.40375	0.08965
P	-2.40375	0.61686	-0.08965
C	0.39457	1.14409	5.48293
H	0.70291	2.0335	4.94232
C	0.39292	1.13986	6.87589
H	0.70113	2.0329	7.41301
C	1.14409	-0.39457	-5.48293
H	2.0335	-0.70291	-4.94232
C	1.13986	-0.39292	-6.87589
H	2.0329	-0.70113	-7.41301
C	-0.84515	-3.17532	-1.48567
C	-1.00841	-3.71941	-2.5628
C	-1.19651	-4.36025	-3.8251
C	-1.10415	-3.62468	-5.02313
H	-0.88665	-2.56378	-4.98246
C	-1.2876	-4.26057	-6.2487
H	-1.21153	-3.68165	-7.16407
C	-1.56352	-5.6286	-6.3004
H	-1.70523	-6.11982	-7.25862
C	-1.6566	-6.36532	-5.1168
H	-1.87111	-7.42932	-5.15282
C	-1.47528	-5.74026	-3.88653
H	-1.54652	-6.30846	-2.96463
C	0.53576	-3.61474	0.91969
C	0.88389	-4.83635	0.32842
H	0.55593	-5.06313	-0.67903
C	1.66211	-5.76031	1.02559
H	1.92914	-6.70032	0.55096
C	2.09729	-5.47973	2.32101
H	2.70153	-6.20187	2.86306
C	1.75469	-4.26459	2.91439
H	2.09701	-4.02983	3.91816
C	0.98007	-3.33469	2.22003
H	0.73141	-2.38663	2.68306
C	-2.18253	-2.92525	0.96409
C	-2.48746	-2.35944	2.20901
H	-1.86864	-1.56206	2.60255
C	-3.59169	-2.8083	2.93591
H	-3.81845	-2.35219	3.89535
C	-4.40294	-3.82343	2.42976
H	-5.26258	-4.17106	2.996
C	-4.1051	-4.38783	1.18861
H	-4.73346	-5.1751	0.78156
C	-3.00172	-3.94496	0.46017
H	-2.78413	-4.38691	-0.50495
C	-3.17532	0.84515	1.48567
C	-3.71941	1.00841	2.5628
C	-4.36025	1.19651	3.8251
C	-3.62468	1.10415	5.02313
H	-2.56378	0.88665	4.98246
C	-4.26057	1.2876	6.2487
H	-3.68165	1.21153	7.16407
C	-5.6286	1.56352	6.3004

H	-6.11982	1.70523	7.25862
C	-6.36532	1.6566	5.1168
H	-7.42932	1.87111	5.15282
C	-5.74026	1.47528	3.88653
H	-6.30846	1.54652	2.96463
C	-3.61474	-0.53576	-0.91969
C	-3.33469	-0.98007	-2.22003
H	-2.38663	-0.73141	-2.68306
C	-4.26459	-1.75469	-2.91439
H	-4.02983	-2.09701	-3.91816
C	-5.47973	-2.09729	-2.32101
H	-6.20187	-2.70153	-2.86306
C	-5.76031	-1.66211	-1.02559
H	-6.70032	-1.92914	-0.55096
C	-4.83635	-0.88389	-0.32842
H	-5.06313	-0.55593	0.67903
C	-2.92525	2.18253	-0.96409
C	-2.35944	2.48746	-2.20901
H	-1.56206	1.86864	-2.60255
C	-2.8083	3.59169	-2.93591
H	-2.35219	3.81845	-3.89535
C	-3.82343	4.40294	-2.42976
H	-4.17106	5.26258	-2.996
C	-4.38783	4.1051	-1.18861
H	-5.1751	4.73346	-0.78156
C	-3.94496	3.00172	-0.46017
H	-4.38691	2.78413	0.50495

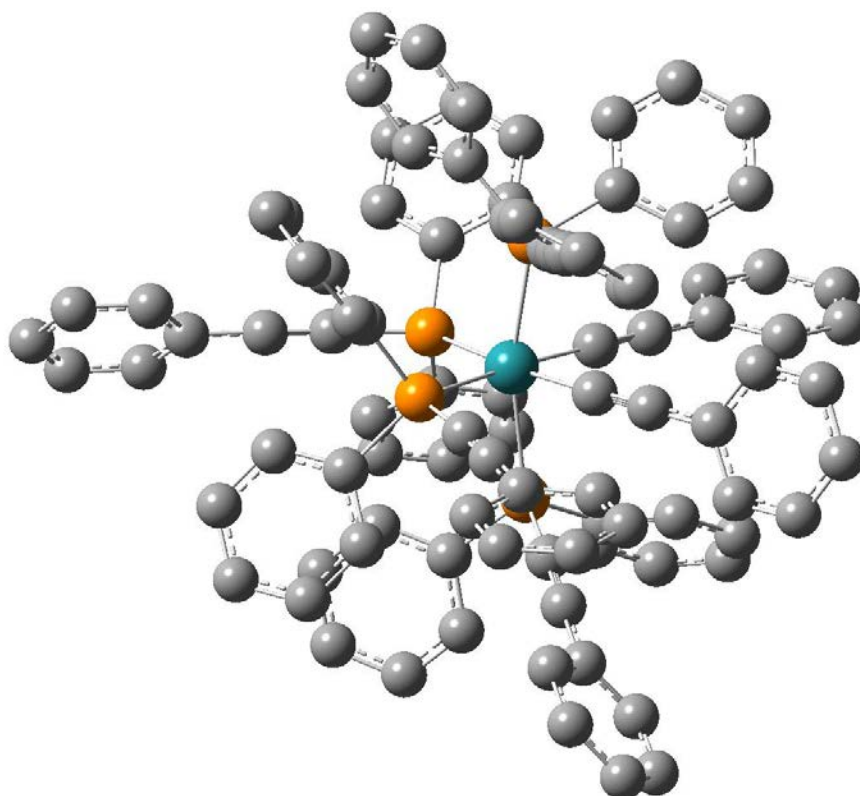


Figura 3. Geometría optimizada del compuesto $[cis\text{-Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$.

Tabla 3. Coordinadas del complejo $[cis\text{-Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$ tras su optimización mediante cálculos DFT.

Ru	0.51279	0.41073	-0.10039
P	0.34848	0.14194	-2.61315
P	-0.47021	-1.95504	0.20919
C	1.01045	2.35543	-0.40854
C	1.23142	3.54758	-0.60947
C	1.48074	4.93203	-0.85175
C	0.41493	5.85348	-0.9462
H	-0.59978	5.48888	-0.82625
C	0.65524	7.20423	-1.18353
H	-0.18246	7.89363	-1.25133
C	1.96141	7.6767	-1.33373
H	2.14604	8.73112	-1.51852
C	-1.38252	1.09062	-0.34783
C	-2.476	1.63081	-0.50255
C	-3.74499	2.25492	-0.68552
C	-4.19698	2.63615	-1.97098
H	-3.55917	2.44642	-2.82849
C	-5.43358	3.25449	-2.14358
H	-5.75297	3.54072	-3.14238
C	-6.25896	3.51207	-1.04587
H	-7.22127	3.99652	-1.1837
C	-1.27121	-0.44668	-3.02881
C	-2.34281	-0.91838	-3.36279
C	-3.58024	-1.49487	-3.77992

C	-4.7935	-0.7972	-3.62596
H	-4.78803	0.18556	-3.16715
C	-5.98753	-1.36929	-4.05709
H	-6.9176	-0.82311	-3.93121
C	-5.99416	-2.63678	-4.64307
H	-6.92872	-3.078	-4.97692
C	-4.79516	-3.33713	-4.79543
H	-4.79525	-4.32437	-5.24856
C	-3.59504	-2.77509	-4.36949
H	-2.66122	-3.31648	-4.47974
C	0.41231	1.71501	-3.61306
C	-0.49248	2.74647	-3.321
H	-1.18477	2.6308	-2.49605
C	-0.48472	3.92129	-4.07039
H	-1.19079	4.7109	-3.83165
C	0.43607	4.09306	-5.1058
H	0.44344	5.01292	-5.68353
C	1.35057	3.08033	-5.38758
H	2.07368	3.20292	-6.18926
C	1.33923	1.8946	-4.6478
H	2.05315	1.11615	-4.88814
C	1.33332	-0.99575	-3.73133
C	2.6746	-1.29028	-3.46586
H	3.14789	-0.91475	-2.5716
C	3.43224	-2.06117	-4.35065
H	4.47466	-2.26309	-4.12177
C	2.85392	-2.5613	-5.51592
H	3.44013	-3.16138	-6.20626
C	1.51383	-2.2808	-5.78995
H	1.05033	-2.66268	-6.69525
C	0.76265	-1.50256	-4.91079
H	-0.27369	-1.28691	-5.14225
C	-2.24084	-1.93831	0.23016
C	-3.45525	-2.01676	0.26715
C	-4.87748	-2.13907	0.3225
C	-5.70903	-1.03408	0.05787
H	-5.26127	-0.07902	-0.18979
C	-7.09295	-1.17017	0.12789
H	-7.7225	-0.30862	-0.07319
C	-7.66724	-2.39959	0.45887
H	-8.74755	-2.49983	0.51142
C	-6.84943	-3.50116	0.72381
H	-7.29156	-4.45932	0.98104
C	-5.46436	-3.37618	0.6575
H	-4.82379	-4.22766	0.86419
C	-0.19988	-2.98049	1.75727
C	0.82603	-3.9326	1.8225
H	1.46684	-4.10502	0.96719
C	1.02036	-4.69312	2.97661
H	1.81671	-5.43166	2.99965
C	0.19151	-4.51362	4.08412
H	0.33844	-5.10934	4.98049
C	-0.82947	-3.56459	4.03019
H	-1.48032	-3.41241	4.88634
C	-1.02386	-2.80318	2.87795
H	-1.81987	-2.06922	2.85108
C	-0.17745	-3.28258	-1.07056
C	1.12017	-3.48785	-1.5554
H	1.92667	-2.83989	-1.23328
C	1.39033	-4.5197	-2.45797
H	2.39889	-4.64597	-2.83967

C	0.36423	-5.35604	-2.89435
H	0.57216	-6.15341	-3.60209
C	-0.93412	-5.15379	-2.42325
H	-1.74316	-5.7968	-2.75858
C	-1.20374	-4.12688	-1.5187
H	-2.21607	-3.97689	-1.16304
P	0.04999	1.01506	2.22882
P	3.03839	0.1046	0.19817
C	2.79422	5.42603	-1.00893
H	3.62802	4.73301	-0.94806
C	3.02745	6.77854	-1.24554
H	4.04806	7.1337	-1.36293
C	-4.5935	2.5244	0.41281
H	-4.2672	2.23733	1.40646
C	-5.82893	3.14267	0.23109
H	-6.45906	3.33798	1.09486
C	-1.63159	0.73427	2.74631
C	-2.72361	0.60374	3.27031
C	-4.00124	0.49456	3.89893
C	-4.79998	-0.65283	3.7325
H	-4.44541	-1.4613	3.10396
C	-6.04102	-0.74056	4.35756
H	-6.64973	-1.62789	4.21269
C	-6.50483	0.30722	5.15572
H	-7.47406	0.23533	5.64041
C	-5.7195	1.44984	5.32717
H	-6.0759	2.26792	5.94629
C	-4.47705	1.54726	4.70708
H	-3.86333	2.43284	4.83633
C	0.87909	0.21249	3.69184
C	0.55788	0.61695	4.99995
H	-0.14861	1.42452	5.1578
C	1.13753	-0.01193	6.09835
H	0.88256	0.31631	7.10202
C	2.03735	-1.06506	5.9106
H	2.48561	-1.558	6.76874
C	2.34631	-1.48511	4.61974
H	3.02687	-2.31554	4.45936
C	1.76858	-0.84945	3.51783
H	1.99888	-1.20573	2.52256
C	0.13382	2.82325	2.65423
C	1.14225	3.35069	3.46784
H	1.91643	2.70867	3.86927
C	1.15724	4.71316	3.77872
H	1.94518	5.10672	4.41482
C	0.16826	5.55865	3.28103
H	0.17968	6.61705	3.52507
C	-0.83498	5.03772	2.46083
H	-1.60546	5.69003	2.06034
C	-0.85181	3.68153	2.14336
H	-1.62128	3.28784	1.48895
C	3.65709	-1.54304	0.48423
C	4.07489	-2.6662	0.71544
C	4.60721	-3.95857	1.01654
C	4.1665	-5.10854	0.33263
H	3.40883	-5.01531	-0.43774
C	4.6983	-6.35718	0.64604
H	4.34987	-7.23619	0.11219
C	5.67139	-6.4817	1.63981
H	6.08209	-7.45752	1.8808
C	6.11599	-5.34678	2.32211

H	6.87399	-5.43736	3.09434
C	5.59296	-4.09419	2.01502
H	5.94157	-3.21075	2.53991
C	3.91471	1.01922	1.5791
C	3.8025	2.41701	1.61259
H	3.13446	2.92171	0.92365
C	4.53451	3.16091	2.53928
H	4.43507	4.24229	2.54629
C	5.37533	2.52363	3.45185
H	5.94381	3.10475	4.17242
C	5.4794	1.13272	3.43285
H	6.1256	0.62342	4.14241
C	4.75949	0.38595	2.49965
H	4.85879	-0.69283	2.48954
C	4.21217	0.64233	-1.16335
C	3.85396	1.6876	-2.02437
H	2.88162	2.15609	-1.92757
C	4.7497	2.13651	-2.99808
H	4.45034	2.94469	-3.6587
C	6.00682	1.54771	-3.1265
H	6.69976	1.89557	-3.8874
C	6.37064	0.50663	-2.2698
H	7.34882	0.04209	-2.35874
C	5.48315	0.05987	-1.29129
H	5.77927	-0.74765	-0.63037

