



UNIVERSIDAD DE MURCIA  
Departamento de Química Inorgánica

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE  
COMPLEJOS DE PLATINO Y PALADIO CON LIGANDOS  
(FLUOREN-9-ILIDEN)METANODITIOLATO**

**TESIS DOCTORAL**

**María Pérez Cadenas**

**2007**



**Síntesis y propiedades fotofísicas de complejos de platino y paladio con ligandos (fluoren-9-iliden)metanoditiolato.**

Memoria presentada para optar al grado de doctor en Química por la licenciada:

**María Pérez Cadenas**





DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA  
UNIVERSIDAD DE MURCIA  
APTO. CORREOS, 4021  
CAMPUS UNIVERSITARIO DE ESPINARDO  
30071 - MURCIA - ESPAÑA

D. Gabriel García Sánchez, Catedrático de Universidad y director del Departamento de Química Inorgánica, INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada **“Síntesis y propiedades fotofísicas de complejos de platino y paladio con ligandos (fluoren-9-iliden)metanoditiolato”**, ha sido realizada por Dña. María Pérez Cadenas, bajo la inmediata dirección y supervisión del Prof. Dr. José Jesús Vicente Soler y el Dr. Pablo González Herrero, y que el Departamento ha dado su conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado.



Murcia, a 15 de Enero de 2007





DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA  
UNIVERSIDAD DE MURCIA  
APTO. CORREOS, 4021  
CAMPUS UNIVERSITARIO DE ESPINARDO  
30071 - MURCIA - ESPAÑA

D. José Jesús Vicente Soler, Catedrático de Universidad, y D. Pablo González Herrero, Profesor Contratado Doctor, ambos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Murcia, AUTORIZAN:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “**Síntesis y propiedades fotofísicas de complejos de platino y paladio con ligandos (fluoren-9-iliden)metanoditiolato**”, realizada por Dña. María Pérez Cadenas, bajo su inmediata dirección y supervisión, en el Departamento de Química Inorgánica, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

Murcia, a 15 de Enero de 2007

Fdo: Prof. Dr. José Jesús Vicente Soler



Fdo: Dr. Pablo González Herrero





En cumplimiento de los requerimientos para solicitar la mención de Doctor europeo, tras las conclusiones de esta Memoria, se incluye el resumen en inglés de la versión en español donde se detallan los objetivos, métodos empleados y resultados obtenidos.



*A mi familia*



## ÍNDICE

Abreviaturas.....	iii
Tabla de Compuestos .....	v
<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1. 1,1-Etilenoditiolatos y 1,1-etilenoditiolato-complejos.....	3
1.2. Síntesis de 1,1-etilenoditiolatos y sus complejos metálicos.....	5
1.3. Complejos homonucleares de platino y paladio con 1,1-etilenoditiolatos .....	7
1.4. Complejos heteropolinucleares con 1,1-etilenoditiolatos .....	12
1.5. Propiedades fotofísicas .....	14
1.6. Planteamiento y objetivos de la tesis doctoral.....	18
<b>2. Complejos homonucleares de Pt y Pd con (fluoren-9-iliden)metanoditiolato y sus derivados sustituidos .....</b>	<b>21</b>
2.1. Síntesis .....	23
2.2. Oxidación de Q <sub>2</sub> <b>2b</b> . Formación de un complejo de Pt(II)/Pt(IV) sin precedentes.....	26
2.3. Protonación de Q <sub>2</sub> <b>2b</b> y Q <sub>2</sub> <b>3</b> .....	28
2.4. Estructuras cristalinas .....	30
2.5. Espectros de resonancia magnética nuclear.....	38
2.6. Espectroscopia infrarroja .....	41
2.7. Espectroscopia de masas.....	42
2.8. Conductividades molares en disolución.....	43
2.9. Espectros de absorción electrónica .....	45
2.10. Espectros de excitación y emisión .....	54
<b>3. Complejos heteropolinucleares de Pt/Au, Pt/Ag, Pd/Au y Pd/Ag con (2,7-di-tert-butil-fluoren-9-iliden)metanoditiolato .....</b>	<b>65</b>
3.1. Síntesis .....	67
3.2. Estructuras cristalinas .....	69
3.3. Espectros de resonancia magnética nuclear y comportamiento dinámico.....	75
3.4. Espectroscopia infrarroja .....	79
3.5. Conductividades molares en disolución.....	80
3.6. Espectros de absorción electrónica. Disociación de unidades [Au(PCy <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> .....	81
3.7. Espectros de excitación y emisión .....	85
<b>4. Parte experimental .....</b>	<b>91</b>
4.1. Técnicas físicas.....	93
4.1.1. Análisis elemental .....	93
4.1.2. Determinación de los puntos de fusión .....	93
4.1.3. Medidas de conductividad .....	93
4.1.4. Espectrometría de masas .....	93
4.1.5. Espectroscopia infrarroja .....	93
4.1.6. Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible y fluorescencia molecular .....	94
4.1.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear .....	94
4.1.8. Difracción de rayos X .....	94
4.2. Condiciones generales de reacción y disolventes.....	95
4.3. Productos de partida.....	95
4.4. Preparación de los complejos .....	96
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Pt{S <sub>2</sub> C=C(C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> }]·0.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2a</b> ].....	96
(Et <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Pt{S <sub>2</sub> C=C(C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> ( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> -2,7)} <sub>2</sub> ] [(Et <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2b</b> ].....	97
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Pt{S <sub>2</sub> C=C(C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> ( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> -2,7)} <sub>2</sub> ] [(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2b</b> ].....	98

$(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{OMe})_{2-2,7})\}_2]$ <b>[(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>2c]</b> .....	99
$(\text{pipH})_2[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2]$ <b>[(pipH)<sub>2</sub>2b]</b> .....	100
$[\text{Pt}(\text{pip})_4][\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2]$ <b>[(Pt(pip)<sub>4</sub>)2b]</b> .....	101
$(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2]$ <b>[(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>3]</b> .....	102
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2]$ <b>[(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>3]</b> .....	103
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}(\text{PPh}_3)_2]$ <b>(4a)</b> .....	104
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{PPh}_3)_2]$ <b>(4b)</b> .....	105
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{OMe})_{2-2,7})\}(\text{PPh}_3)_2]$ <b>(4c)</b> .....	106
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}(\text{PEt}_3)_2]$ <b>(5a)</b> .....	107
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{PEt}_3)_2]$ <b>(5b)</b> .....	108
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{OMe})_{2-2,7})\}(\text{PEt}_3)_2]$ <b>(5c)</b> .....	109
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{dppm})]$ <b>(6)</b> .....	110
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}(\text{dbbpy})]$ <b>(7a)</b> .....	111
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{dbbpy})]$ <b>(7b)</b> .....	112
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{OMe})_{2-2,7})\}(\text{dbbpy})]$ <b>(7c)</b> .....	113
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}(\text{CNXy})_2]$ <b>(8a)</b> .....	114
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{CNXy})_2]$ <b>(8b)</b> .....	115
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{OMe})_{2-2,7})\}(\text{CNXy})_2]$ <b>(8c)</b> .....	116
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{CN-}t\text{-Bu})_2]$ <b>(9)</b> .....	117
$[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{PPh}_3)_2]$ <b>(10)</b> .....	118
$[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{dbbpy})]$ <b>(11)</b> .....	119
$(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_4]$ <b>[(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>12]</b> .....	120
$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_4]$ <b>[(Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>12]</b> .....	121
$(\text{PPN})_2[\text{Pt}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_4]$ <b>[(PPN)<sub>2</sub>12]</b> .....	122
$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_4]$ <b>[(Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>12]</b> .....	123
$[\text{Pt}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_4]$ <b>(13)</b> .....	124
$\text{Pr}_4\text{N}[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}]$ <b>(Pr<sub>4</sub>N14)</b> .....	125
$\text{DMANH}[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}]$ <b>(DMANH14)</b> .....	126
$(\text{Pr}_4\text{N})[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}]$ <b>(Pr<sub>4</sub>N15)</b> .....	127
$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}]$ <b>(Bu<sub>4</sub>N15)</b> .....	128
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}_2]$ <b>(16)</b> .....	129
$[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}_2]$ <b>(17)</b> .....	130
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{dbbpy})\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ <b>(18)</b> .....	131
$[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{dbbpy})\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ <b>(19)</b> .....	132
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{dbbpy})\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}_2](\text{ClO}_4)_2$ <b>(20)</b> .....	133
$[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{dbbpy})\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}_2](\text{ClO}_4)_2$ <b>(21)</b> .....	134
$[\text{PtAg}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2]$ <b>(22)</b> .....	136
$[\text{PdAg}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2]$ <b>(23)</b> .....	136
$[\text{PtAu}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2]$ <b>(24)</b> .....	137
$[\text{PdAu}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2]$ <b>(25)</b> .....	137
<b>5. Conclusiones</b> .....	<b>139</b>
<b>6. Bibliografía</b> .....	<b>145</b>
<b>Apéndice A</b> .....	<b>153</b>
<b>Apéndice B. Tablas cristalográficas</b> .....	<b>169</b>
<b>Apéndice C. Espectros de Infrarrojo</b> .....	<b>179</b>
<b>Apéndice D. Espectros de resonancia magnética nuclear</b> .....	<b>203</b>

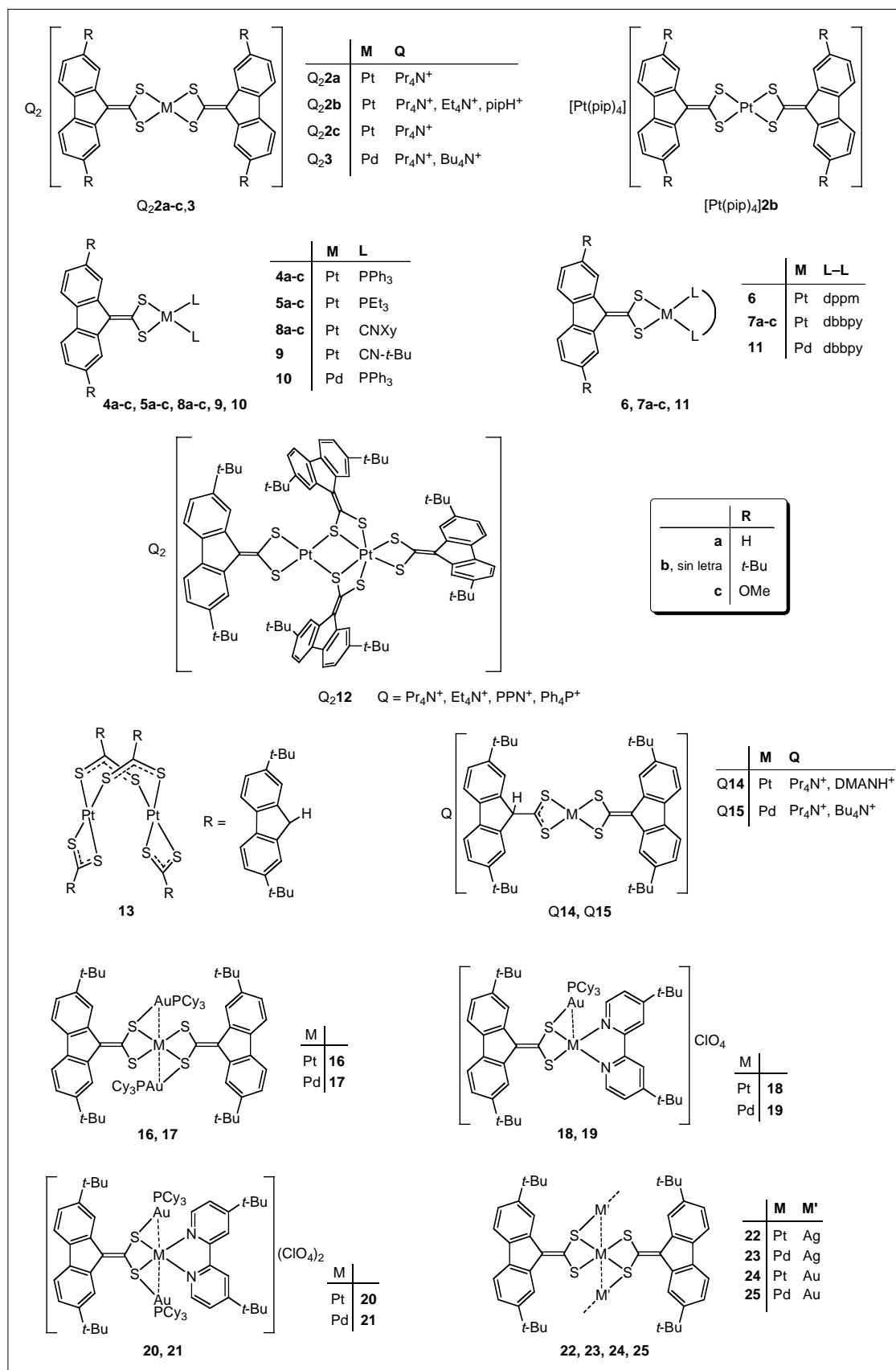
## ABREVIATURAS

Bu	butilo
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butilo
Cp	ciclopentadienilo
Cy	ciclohexilo
cod	1,5-ciclooctadieno
cpdt	2-dietoxifosfinil-2-ciano-1,1-etilenoditiolato
dbbpy	4,4'-di- <i>tert</i> -butil-2,2'-bipiridilo
ded	2,2-bis(etoxicarbonil)-1,1-etilenoditiolato
DMAN	1,8-bis(dimetilamino)naftaleno
dmd	2,2-bis(metoxicarbonil)-1,1-etilenoditiolato
DMF	dimetilformamida
DMM	DMF/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH (1:1:1)
DMSO	dimetilsulfóxido
dppf	1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno
dpphen	4,7-difenil-1,10-fenantrolina
dppm	1,2-bis(difenilfosfino)metano
ecda	2-etoxicarbonil-2-ciano-1,1-etilenoditiolato
FAB	<i>Fast Atom Bombardment</i>
ESI	<i>Electrospray Ionization</i>
Et	etilo
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IL	<i>Intraligand</i>
IR	infrarrojo
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
Me	metilo
MLCT	<i>Metal to Ligand Charge-Transfer</i>
MMLLCT	<i>Mixed Metal/Ligand to Ligand Charge-Transfer</i>
mnt	maleonitriloditiolato o 1,2-dicianoetileno-1,2-ditiolato
<i>i</i> -mnt	<i>iso</i> -maleonitriloditiolato o 2,2-diciano-1,1-etilenoditiolato
OMe	metoxilo
OTf	triflato o trifluorometanosulfonato, CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ph	fenilo
pip	piperidina
ppm	partes por millón
PPN	bis(trifenilfosforaniliden)amonio, [(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> N] <sup>+</sup>
Pr	propilo
Py	piridina
qdt	quinoxalina-2,3-ditiolato
RMN	resonancia magnética nuclear
tbcda	1-( <i>tert</i> -butoxicarbonil)-1-cianoetileno-2,2-ditiolato
TCNQ	7,7,8,8-tetracianoquinodimetano
tdach	<i>trans</i> -diaminociclohexano
tdt	3,4-toluenoditiolato
THF	tetrahidrofurano
UV	ultravioleta
Xy	2,6-dimetilfenilo o xililo





## Tabla de compuestos





---

# 1

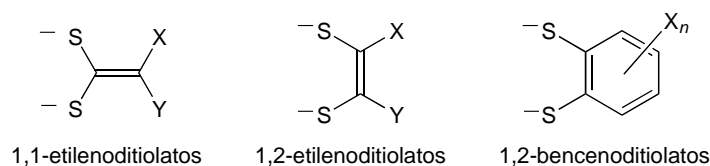
## Introducción





### 1.1. 1,1-Etilenoditiolatos y 1,1-etilenoditiolato-complejos

Los complejos de metales de transición con ligandos ditiolato insaturados son objeto en la actualidad de intenso estudio debido a sus extraordinarias propiedades electrónicas, espectroscópicas, magnéticas y redox, que los convierten en interesantes candidatos para su aplicación en numerosas áreas tecnológicas. Entre sus aplicaciones potenciales más importantes se encuentran el diseño de materiales con propiedades ópticas no lineales y materiales conductores y magnéticos, así como su empleo como componentes clave de sensores y materiales fotoactivos, sistemas de transformación de energía luminosa en energía química y fotosensibilizadores para células solares.<sup>[1]</sup> La mayor parte de los trabajos de investigación en este campo se han centrado en los *1,2-ditiolenos*, es decir, los complejos metálicos con los ligandos 1,2-etilenoditiolato o 1,2-bencenoditiolato y sus derivados sustituidos (Esquema 1.1). Los 1,1-etilenoditiolatos son isómeros estructurales de los primeros, y la química de sus complejos metálicos se ha desarrollado paralelamente,<sup>[2, 3]</sup> aunque se ha estudiado en menor medida debido al menor grado de deslocalización electrónica entre el metal y el ligando y, por tanto, menor capacidad para sufrir cambios redox.

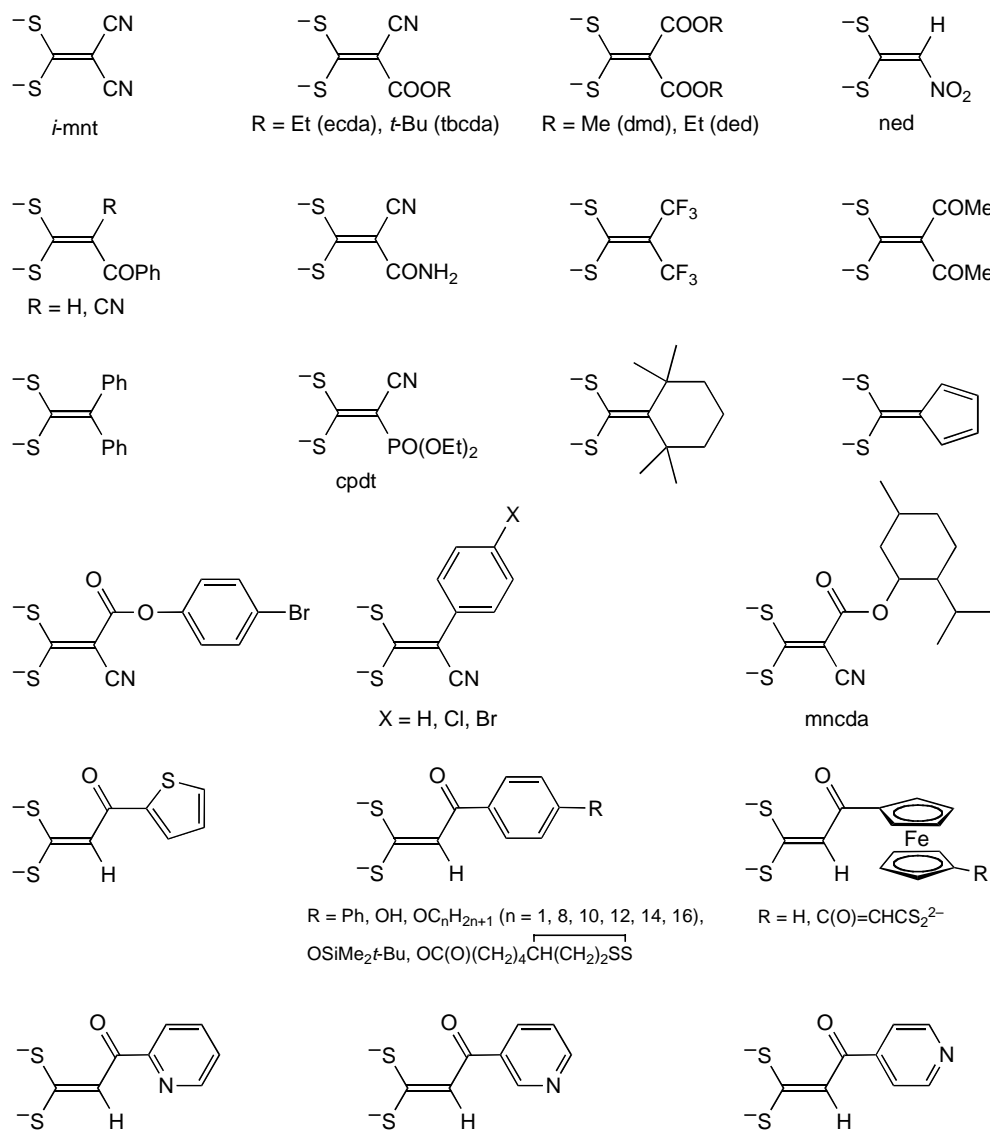


Esquema 1.1

Sin embargo, ha habido un interés considerable en los ligandos 1,1-etilenoditiolato debido a su capacidad para facilitar la formación de *clusters*<sup>[4-9]</sup> y complejos heteropolinucleares,<sup>[10]</sup> estabilizar metales en altos estados de oxidación<sup>[11-13]</sup> o hacer uso de varios átomos dadores para formar polímeros de coordinación.<sup>[14, 15]</sup> Por otro lado, buena parte del interés de los complejos metálicos con ligandos 1,1-etilenoditiolato se debe a sus propiedades fotofísicas. En concreto, los complejos de Pt(II)<sup>[16-26]</sup> y Au(I)<sup>[27-30]</sup> son luminiscentes y han sido objeto de estudios exhaustivos.

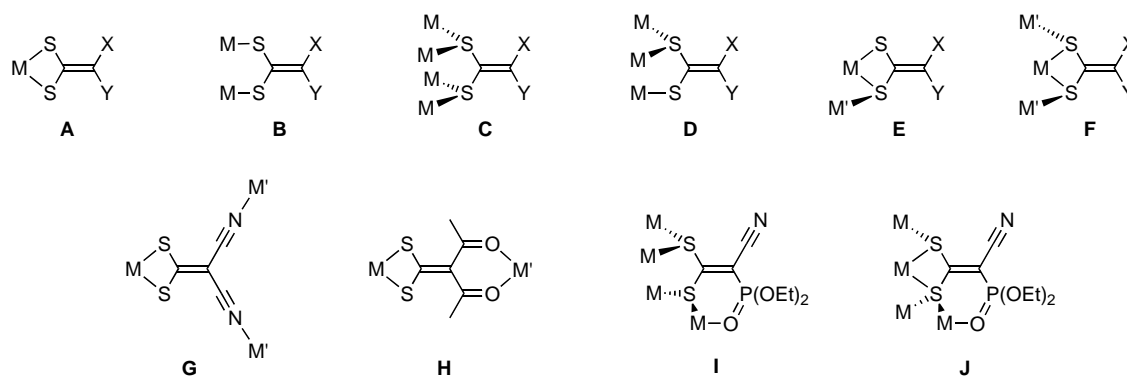
El Esquema 1.2 muestra los ligandos 1,1-etilenoditiolato con los que se han descrito complejos metálicos. La mayoría de ellos contienen grupos funcionales fuertemente retiradores de densidad electrónica. El ligando de este tipo más comúnmente utilizado es el 2,2-diciano-1,1-etilenoditiolato, (NC)<sub>2</sub>C=CS<sub>2</sub><sup>2-</sup>, también denominado *iso*-maleonitriloditiolato (*i*-mnt).<sup>[2, 27, 28, 30-35]</sup> Otros ligandos utilizados con

frecuencia son el 2-etoxicarbonil-2-ciano-1,1-etilenoditiolato (ecda)<sup>[16-23, 36, 37]</sup> y el 2,2-bis(etoxicarbonil)-1,1-etilenoditiolato (ded).<sup>[3, 6, 9, 11-13, 38]</sup> Nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo la preparación de varias series de complejos de Tl(I), Au(I), Au(III), Pd(II) y Pt(II) con el ligando 2,2-diacetil-1,1-etilenoditiolato,  $(\text{MeCO})_2\text{C}=\text{CS}_2^{2-}$ , que incluyen complejos homo- y heteropolinucleares.<sup>[39-44]</sup>



Esquema 1.2

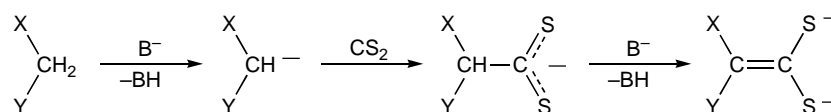
Los 1,1-etilenoditiolatos forman complejos estables con numerosos iones metálicos, en los que generalmente se coordinan a través de ambos átomos de azufre formando anillos quelato de cuatro miembros (modo **A**, Esquema 1.3),<sup>[3]</sup> si bien se conocen otros modos de coordinación en los que estos ligandos se coordinan a varios centros metálicos, bien utilizando exclusivamente los átomos de azufre (modos **B-F**)<sup>[7-9, 30, 35, 45, 46]</sup> o bien empleando otros átomos dadores (ejemplos **G-J**).<sup>[4, 10, 14, 15, 41, 42]</sup>



Esquema 1.3

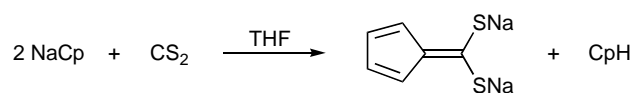
## 1.2. Síntesis de 1,1-etilenoditiolatos y sus complejos metálicos

Los 1,1-etilenoditiolatos alcalinos se obtienen por reacción de compuestos con un grupo metileno activo  $\text{H}_2\text{CXY}$  ( $\text{X}$  y/o  $\text{Y} = \text{COOR}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CONR}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , etc) con disulfuro de carbono en presencia de una base.<sup>[31, 47, 48]</sup> El mecanismo que se ha propuesto para esta reacción implica la desprotonación del reactivo ácido  $\text{H}_2\text{CXY}$  y el ataque nucleofílico del carbanión resultante sobre la molécula de  $\text{CS}_2$ , que da lugar a un ditioato. Éste es posteriormente desprotonado por la base para dar el 1,1-etilenditiolato.



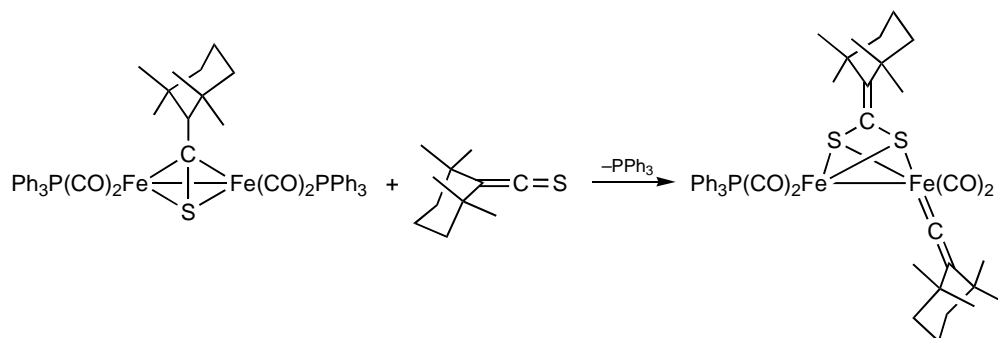
Esquema 1.4

Este método de obtención explica la presencia de sustituyentes fuertemente retiradores de densidad electrónica en la mayoría de los ligandos 1,1-etilenoditiolato descritos hasta la fecha. Una notable excepción la constituye el ligando (ciclopentadieniliden)metanoditiolato, que se obtiene por reacción de ciclopentadienilsodio con disulfuro de carbono (Esquema 1.5), si bien los complejos descritos con este ligando son escasos.<sup>[49-51]</sup>



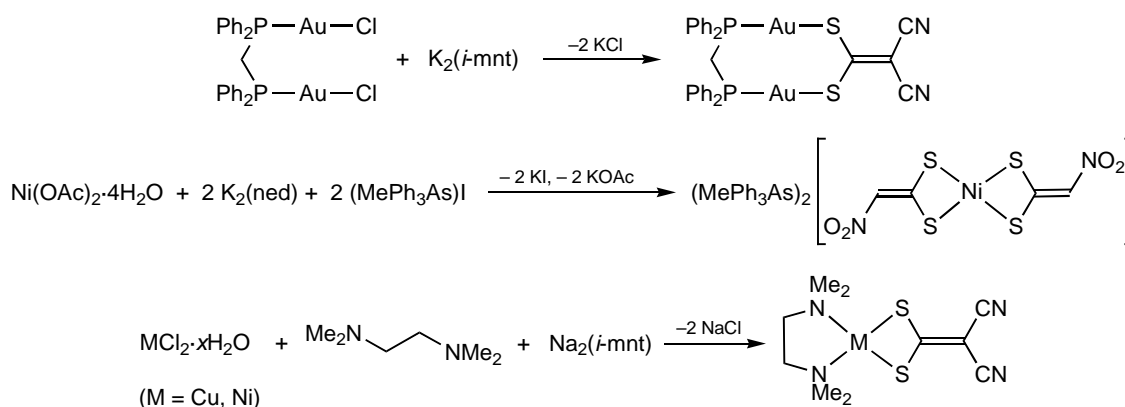
Esquema 1.5

Algunos de los ligandos 1,1-etilenoditiolato descritos en la bibliografía no se obtienen como sales alcalinas, sino que se forman a partir de otros ligandos presentes en la esfera de coordinación del metal,<sup>[52]</sup> como en el caso representado en el Esquema 1.6.



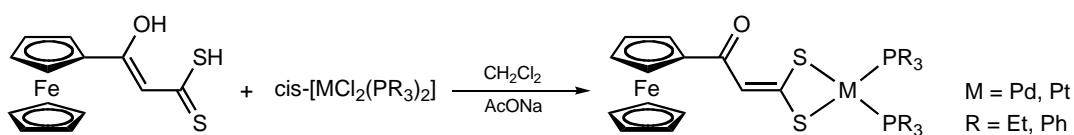
Esquema 1.6

El método más frecuentemente utilizado para la obtención de complejos metálicos consiste en la reacción de 1,1-etilenditiolatos alcalinos con diversos precursores, normalmente halocomplejos.<sup>[11, 16, 19, 21, 28, 30-33, 46, 49, 51, 53]</sup> En el Esquema 1.7 se muestran algunos ejemplos.



Esquema 1.7

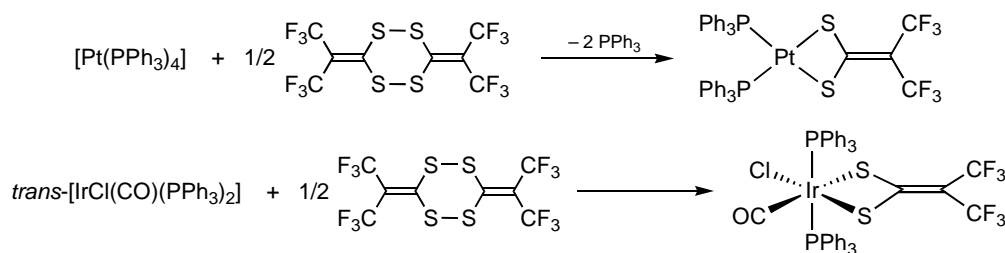
En algunos casos se ha utilizado la forma protonada del ligando en presencia de una base:<sup>[54-56]</sup>



Esquema 1.8

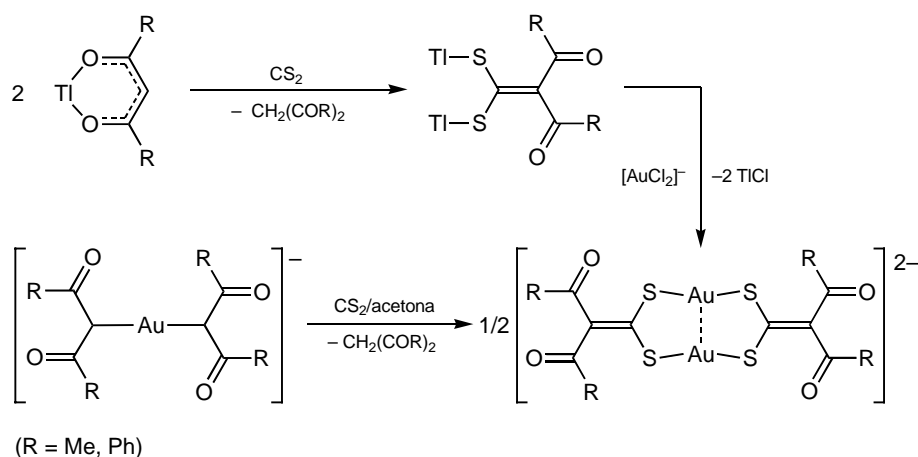
Ciertos complejos de Pt(II) e Ir(III) con 2,2-bis(trifluorometil)-1,1-etilenoditiolato han sido obtenidos por adición oxidante de una de las formas oxidadas del ligando a  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  y  $\text{trans}-[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ , respectivamente:





Esquema 1.9

Los trabajos de investigación llevados a cabo por nuestro grupo de investigación han mostrado que pueden obtenerse complejos Tl(I) y Au(I) con los ligandos 2,2-diacetil- y 2,2-dibenzoil-1,1-etilenoditiolato directamente a partir de  $\beta$ -dicetonatocomplejos. Así, por reacción de  $[Tl\{CH(COR)_2\}]$  ( $R = Me, Ph$ ) con  $CS_2$  se obtienen los correspondientes complejos  $[Tl_2\{S_2C=C(COR)_2\}]$ ,<sup>[40]</sup> los cuales pueden utilizarse como agentes transmetalantes para la preparación de 1,1-etilenoditiolato-complejos de otros metales.<sup>[41-43]</sup> Los complejos dinucleares  $[Au_2\{S_2C=C(COR)_2\}_2]^{2-}$  ( $R = Me, Ph$ ) pueden obtenerse por reacción de  $[Au\{CH(COR)_2\}_2]^-$  con  $CS_2$  o, alternativamente, por reacción de  $[AuCl_2]^-$  con  $[Tl_2\{S_2C=C(COR)_2\}]$ <sup>[39, 40]</sup> (Esquema 1.10).



Esquema 1.10

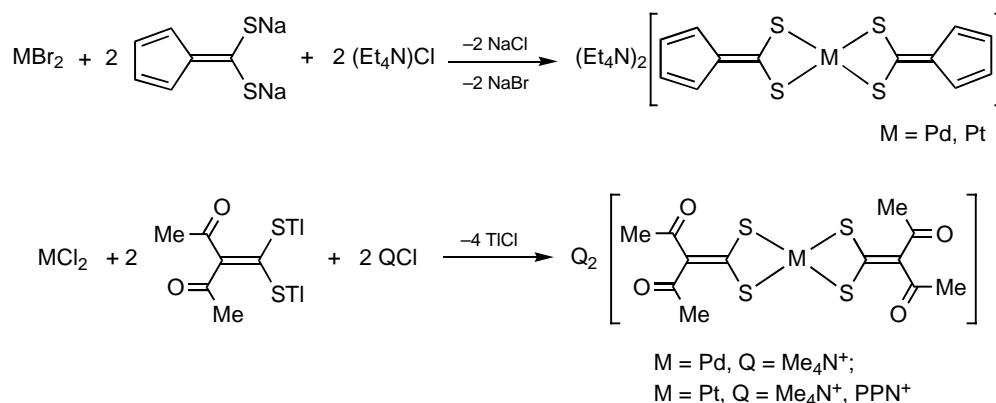
### 1.3. Complejos homonucleares de platino y paladio con 1,1-etilenoditiolatos

Los complejos homonucleares de Pt(II) con 1,1-etilenoditiolatos previamente descritos en la bibliografía son numerosos debido al interés de sus propiedades fotofísicas (véase apartado 1.5), si bien la mayoría de ellos contienen los ligandos *i*-mnt ( $XYC=CS_2^{2-}$  con  $X = Y = CN$ ) y ecda ( $X = CN, Y = CO_2Et$ ),<sup>[16-23, 36, 37]</sup> mientras que el resto de ligandos utilizados contiene al menos un sustituyente CN, COR o  $CO_2R$ ,<sup>[24, 54-</sup>

<sup>57]</sup> con la excepción de (ciclopentadieniliden)metanoditiolato, que ha sido utilizado por Bereman para la obtención de complejos aniónicos de Ni(II), Pd(II), Pt(II) y Pt(IV).<sup>[49]</sup>

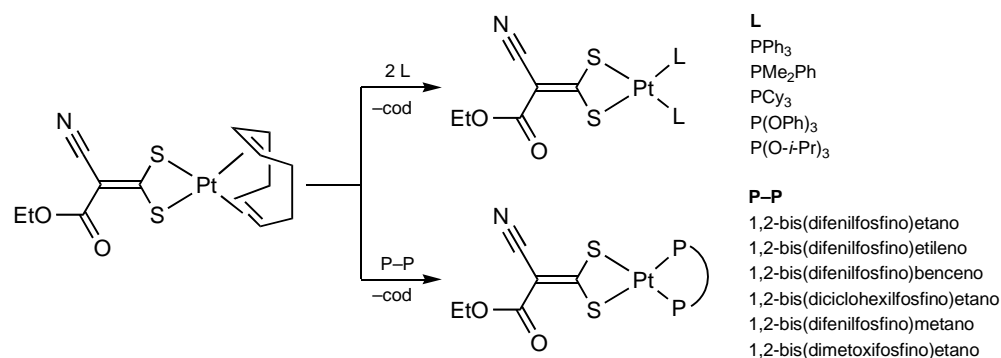
En comparación con sus homólogos de Pt(II), los complejos de Pd(II) con ligandos 1,1-etilenoditiolato han sido estudiados en menor medida, debido principalmente a que no suelen ser luminiscentes, y son por tanto mucho más escasos. Los ligandos más frecuentemente utilizados en el caso de Pd(II) son *i*-mnt y los que proceden de la desprotonación del ácido  $\beta$ -hidroxiditiocinámico y sus derivados funcionalizados, preparados por el grupo de Weigand.<sup>[54, 55, 58]</sup>

*Complejos aniónicos del tipo  $[M(1,1\text{-etilenoditiolato})_2]^{2-}$ .* Los complejos homolépticos dianiónicos  $[M(1,1\text{-etilenoditiolato})_2]^{2-}$  se limitan a los que contienen los ligandos *i*-mnt,<sup>[15, 32]</sup> ecda,<sup>[16]</sup> (ciclopentadieniliden)metanoditiolato<sup>[49]</sup> y los preparados por nuestro grupo de investigación con 2,2-diacetil-1,1-etilenoditiolato.<sup>[41]</sup> Este tipo de compuestos se obtienen normalmente por reacción de los correspondientes ditiolatos alcalinos con halocomplejos de Pd(II) o Pt(II), si bien en el caso de los complejos con 2,2-diacetil-1,1-etilenoditiolato se ha utilizado  $[Tl_2\{S_2C=C(COR)_2\}]$  (Esquema 1.11).

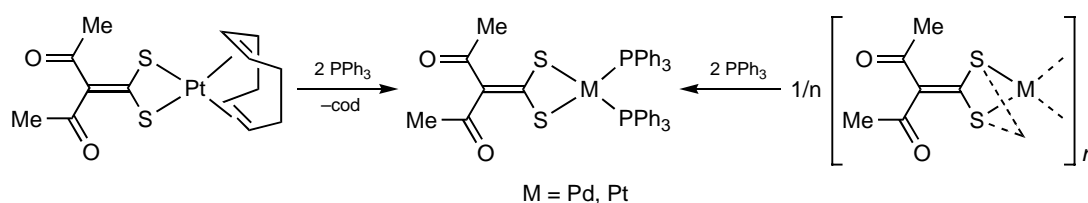


**Esquema 1.11**

*Complejos neutros del tipo  $[M(1,1\text{-etilenoditiolato})L_2]$  con ligandos *P*-dadores.* Se ha descrito una extensa serie de complejos  $[Pt(ecda)L_2]$  con diversas fosfinas, difosfinas y fosfitos, que se obtienen por desplazamiento del ligando 1,5-ciclooctadieno en  $[Pt(ecda)(cod)]$  (Esquema 1.12).<sup>[18]</sup> Nuestro grupo de investigación ha empleado el mismo método para la preparación de  $[Pt\{S_2C=C(COMe)_2\}(PPh_3)_2]$ , si bien este complejo y su análogo de Pd(II) pueden obtenerse a partir de las especies oligonucleares  $[M\{S_2C=C(COMe)\}]_n$  (M = Pd, Pt) (Esquema 1.13).<sup>[41]</sup>



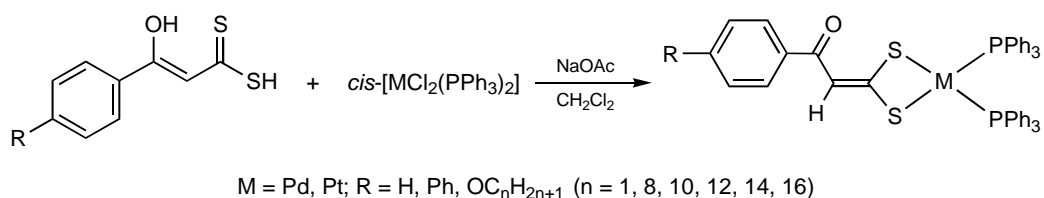
Esquema 1.12



Esquema 1.13

El ligando *i*-mnt también ha sido utilizado para la obtención de este tipo de compuestos y se han descrito los complejos  $[M(i\text{-mnt})L_2]$  con  $M = \text{Pd}$  y  $L = \text{PPh}_3$ ,  $\text{P(OPh)}_3$ ,<sup>[59, 60]</sup> ó  $M = \text{Pt}$  y  $L = \{1\text{-}(9\text{-antraceno})\text{fosfirano}\}$ <sup>[57]</sup> o  $L_2 = \text{dppf}$  [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno].<sup>[61]</sup>

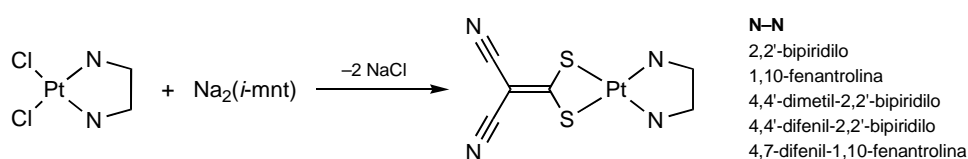
El grupo de Weigand ha llevado a cabo la preparación de extensas series de complejos del tipo  $[M(1,1\text{-etilenoditiolato})L_2]$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $L =$  diversas fosfinas) mediante la reacción de los correspondientes precursores *cis*- $[MCl_2L_2]$  con ácido  $\beta$ -hidroxiditiocinámico en presencia de una base.<sup>[55]</sup> Se han utilizado también varios derivados funcionalizados de este ácido<sup>[54, 58, 62]</sup> y otros compuestos relacionados que incluyen derivados con grupos ferrocenilo<sup>[56]</sup> o piridilo.<sup>[63]</sup> Algunos ejemplos se muestran en el Esquema 1.14.



Esquema 1.14

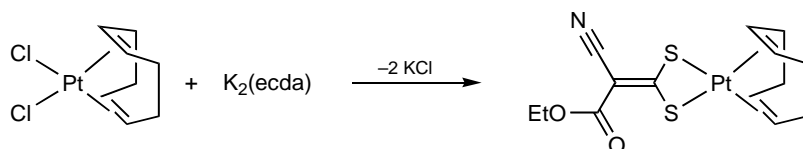
*Complejos neutros  $[M(1,1\text{-etilenoditiolato})L_2]$  con ligandos N-dadores.* Los complejos  $[\text{Pt}(1,1\text{-etilenoditiolato})(\text{diimina})]$  son muy numerosos debido al interés de sus propiedades fotofísicas (véase el apartado 1.5). La mayoría de ellos contienen los ligandos *i*-mnt o ecda,<sup>[21, 36]</sup> aunque se conocen algunos ejemplos con los ligandos tbcda

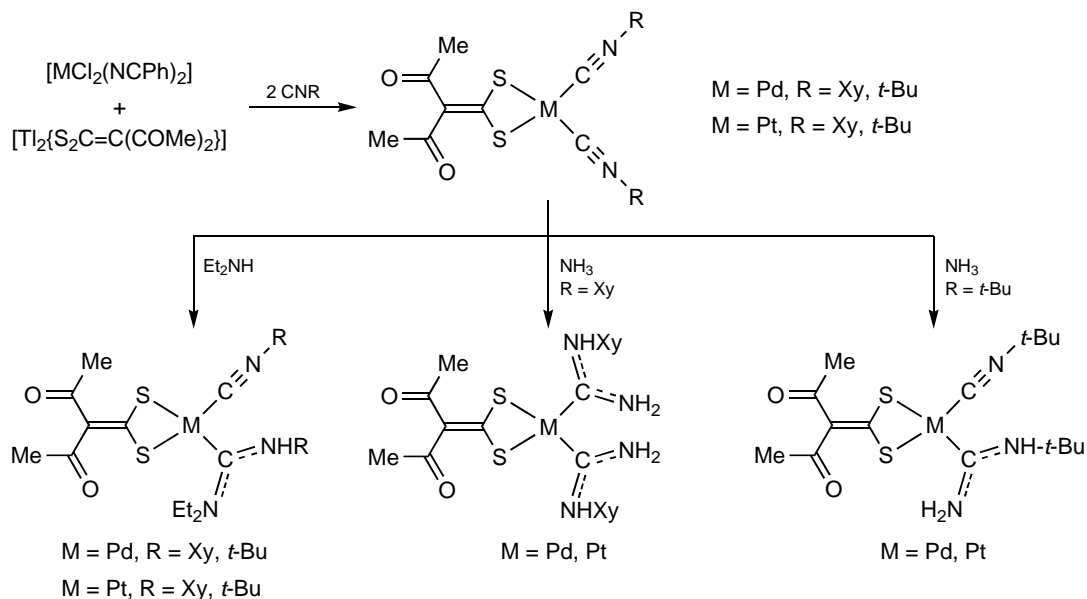
( $\text{XYC}=\text{CS}_2^{2-}$  con  $\text{X} = \text{CN}$ ,  $\text{Y} = \text{COO-}t\text{-Bu}$ ), cpdt [ $\text{X} = \text{CN}$ ,  $\text{Y} = \text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ ],<sup>[23, 25]</sup> mncda ( $\text{X} = \text{CN}$ ,  $\text{Y} = \text{mentiloxicarbonil}$ ),<sup>[64]</sup> 2,2-diacetil-1,1-etilenoditiolato y otros ligandos con  $\text{X} = \text{CN}$  e  $\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$  ó  $\text{COOC}_6\text{H}_4\text{Br-4}$ .<sup>[24]</sup> Su obtención se lleva a cabo de forma general por reacción de los 1,1-etilenditiolatos alcalinos con los correspondientes precursores  $[\text{PtCl}_2(\text{diimina})]$ ; algunos ejemplos se muestran en el Esquema 1.15. Se han descrito también varios ejemplos de complejos de Pt(II) que contienen ligandos derivados del ácido  $\beta$ -hidroxiditiocinámico y 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina.<sup>[54]</sup> Los complejos de Pd(II) con 1,1-etilenoditiolatos y diiminas se limitan a los descritos con los ligandos tbcda y 2-ciano-2-mentiloxicarbonil-1,1-etilenoditiolato.<sup>[64]</sup>



Se han descrito también complejos con diaminas saturadas o piridina, como  $[\text{Pt}(\text{ecda})(\text{tdach})]$  [ $\text{tdach} = (\pm)\text{-trans-diaminociclohexano}$ ]<sup>[36]</sup> y  $[\text{Pd}(i\text{-mnt})(\text{PPh}_3)(\text{py})]$ .<sup>[60, 65]</sup>

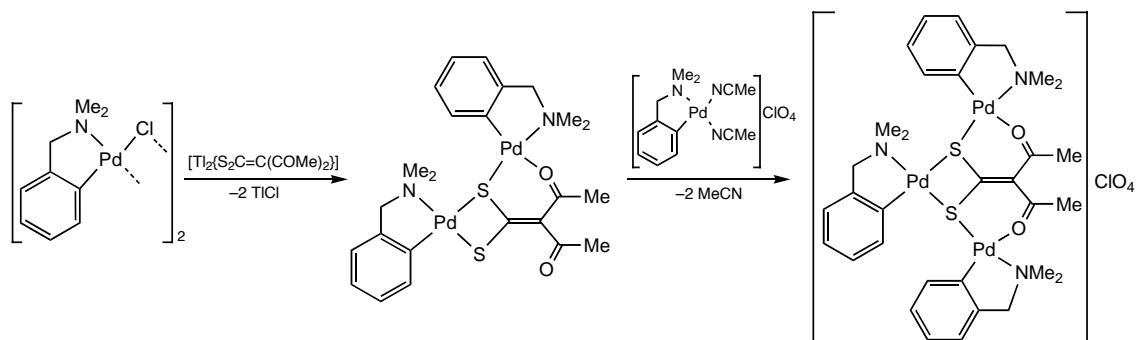
**Complejos organometálicos.** Los complejos organometálicos de Pd(II) y Pt(II) con ligandos 1,1-etilenoditiolato son muy escasos. Con la excepción de  $[\text{Pt}(\text{ecda})(\text{cod})]$ , que se obtiene por reacción de  $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$  con  $\text{K}_2(\text{ecda})$  (Esquema 1.16),<sup>[19]</sup> todos los demás han sido preparados por nuestro grupo de investigación y contienen el ligando 2,2-diacetil-1,1-etilenoditiolato. El complejo  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COMe})_2\}(\text{cod})]$  ha sido obtenido por reacción de  $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$  con  $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COMe})_2\}]$ .<sup>[41]</sup> Los isocianuro-complejos  $[\text{M}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COMe})_2\}(\text{CNR})_2]$ , con  $\text{M} = \text{Pd}$  o  $\text{Pt}$  y  $\text{R} = \text{Xy}$  o  $t\text{-Bu}$ , se obtienen por reacción de  $[\text{MCl}_2(\text{NCPh})_2]$  con  $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COMe})_2\}]$  en presencia de dos equivalentes del correspondiente isocianuro y reaccionan a su vez con  $\text{NH}_3$  o  $\text{Et}_2\text{NH}$  para dar carbeno-complejos (Esquema 1.17).<sup>[43]</sup>





Esquema 1.17

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo la preparación de complejos ciclometalados de Pd(II) que contienen el ligando 2,2-diacetil-1,1-etilenoditiolato (Esquema 1.18). El complejo trinuclear presenta un comportamiento fluxional en disolución sin precedentes, mediante el cual los tres paladaciclos intercambian sus posiciones alrededor del ligando ditiolato.<sup>[44]</sup>



Esquema 1.18

*Otros complejos.* Los complejos de Pt(IV) con 1,1-etilenoditiolatos publicados hasta el momento se limitan al derivado de (ciclopentadieniliden)metanoditiolato  $(Et_4N)_2[Pt(S_2C=C_5H_4)_3]$ <sup>[49]</sup> y al complejo  $[PtBr_2(tbcda)(dpphen)]$  ( $dpphen = 4,7$ -difeníl-1,10-fenantrolina), obtenido por adición oxidante de  $Br_2$  sobre  $[Pt(tbcda)(dpphen)]$ .<sup>[64]</sup>

Los compuestos de composición aproximada  $[M\{S_2C=C(COMe)_2\}_n]$  ( $M = Pd, Pt$ ) se obtienen por reacción de  $[MCl_2(NCPh)_2]$  con  $[M\{S_2C=C(COMe)_2\}_2]^{2-}$  y pueden

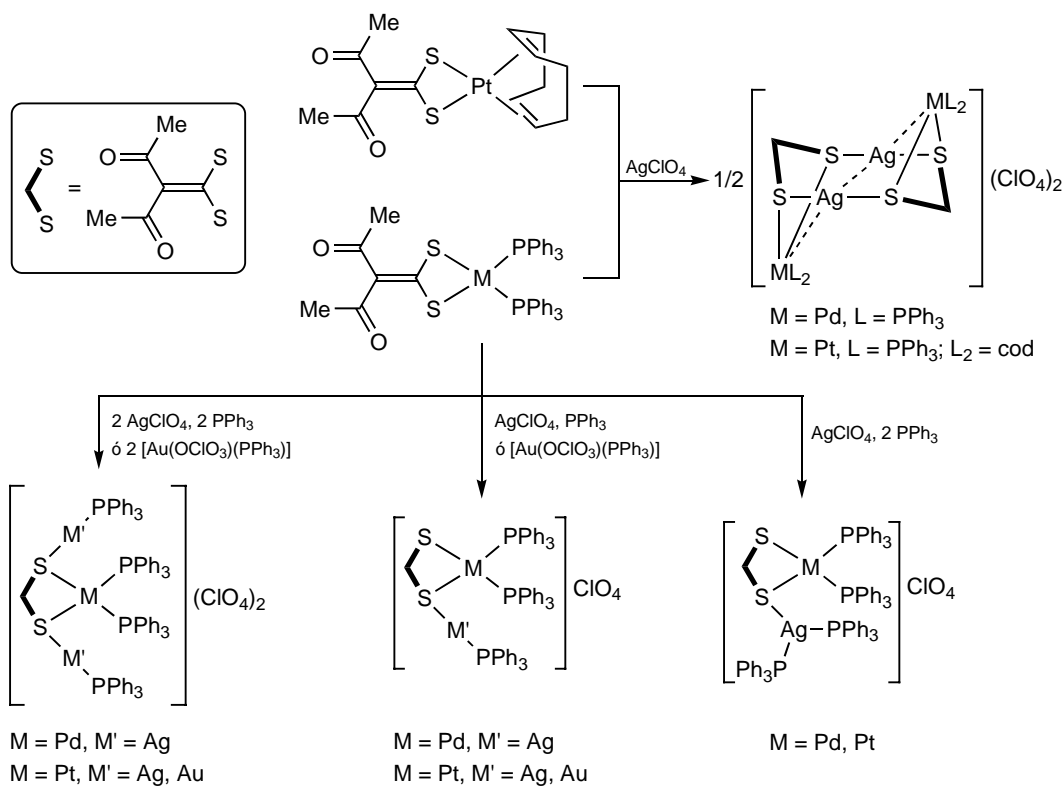
utilizarse para la obtención de otros complejos de Pd(II) y Pt(II) con el ligando 2,2-diacetil-1,1-etilenoditiolato.<sup>[41]</sup>

#### 1.4. Complejos heteropolinucleares con 1,1-etilenoditiolatos

El interés en los complejos, agregados y *clusters* heterometálicos ha ido aumentando paulatinamente durante las dos últimas décadas.<sup>[66-69]</sup> Una gran parte de los estudios recientes en este campo están motivados por las interesantes propiedades fotofísicas de estos materiales, que en muchos casos tienen su origen en las llamadas *interacciones metalofílicas* entre iones metálicos con configuraciones electrónicas de capa cerrada o pseudo-cerrada ( $d^{10}$ ,  $d^8$ ,  $s^2$ ).<sup>[70, 71]</sup> Estas interacciones han sido pues reconocidas como factores de crucial importancia no sólo para las estructuras moleculares y supramoleculares, sino también para las propiedades fotofísicas, con implicaciones para ciertas aplicaciones tecnológicas.<sup>[72]</sup>

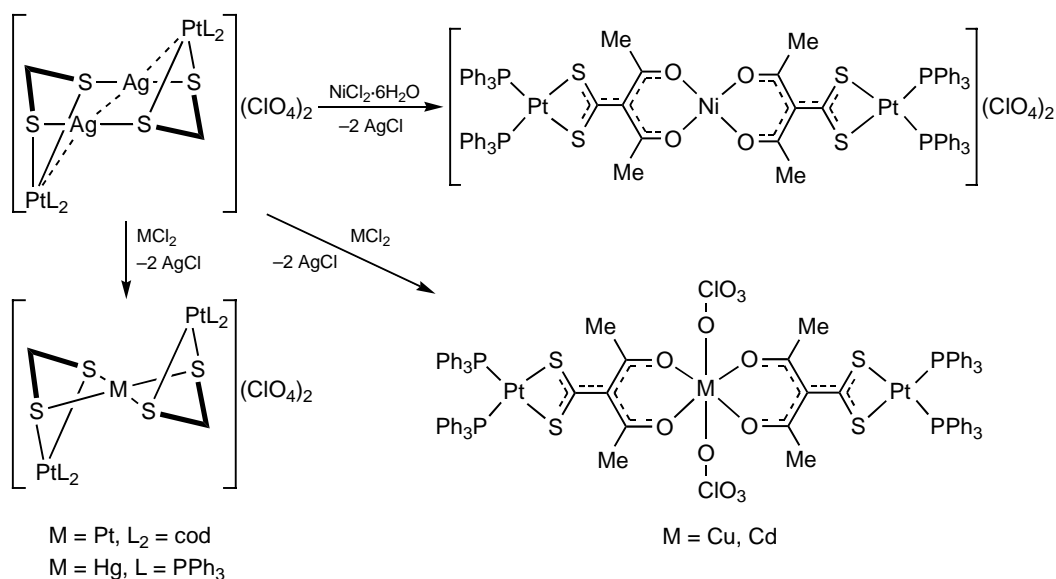
Como hemos mencionado anteriormente, los ligandos 1,1-etilenoditiolato poseen una extraordinaria capacidad para la formación de complejos polinucleares, bien utilizando exclusivamente los átomos de azufre, o bien haciendo uso de otros átomos dadores presentes en el ligando. La mayor parte de los complejos polinucleares con este tipo de ligandos son *clusters* de un solo metal, es decir, son homopolinucleares.<sup>[4-9]</sup> Los complejos heteropolinucleares son relativamente escasos. Hasta fechas muy recientes, los únicos descritos eran los complejos trinucleares  $[\{Ni(i\text{-mnt})_2\}\{M(PPh_3)_2\}_2]$  ( $M = Ag, Cu$ ),  $[\{Ni(ded)_2\}\{M(PR_3)_2\}_2]$  ( $M = Ag, R = Ph, p\text{-Tol}; M = Cu, R = Ph$ ) y  $[\{Ni(dmd)_2\}\{M(PPh_3)_2\}_2]$  ( $M = Ag, Cu$ ),<sup>[10]</sup> y los polímeros de coordinación  $[\{Pd(i\text{-mnt})_2\}\{Na(\text{benzo-15-corona-5})\}]$ ,<sup>[15]</sup>  $[MAg_2(ecda)_2]$  ( $M = Co, Ni, Cu, Cd, Hg, Pd$ ),<sup>[73]</sup>  $[MCu(i\text{-mnt})_2]$  ( $M = Cd, Hg, Pb, Ag_2$ ),<sup>[74]</sup>  $[\{M(i\text{-mnt})_2\}\{HgPh\}_2]$  y  $[\{M(ded)_2\}\{HgPh\}_2]$  ( $M = Ni, Cu, Zn$ ).<sup>[75]</sup>

Nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo la preparación de varias series de complejos heteropolinucleares con el ligando 2,2-diacetil-1,1-etilenoditiolato.<sup>[41-43]</sup> Las reacciones de los complejos  $[Pt\{S_2C=C(COMe)_2\}(cod)]$  o  $[M\{S_2C=C(COMe)_2\}(PPh_3)_2]$  ( $M = Pd, Pt$ ) con  $AgClO_4$  en presencia de  $PPh_3$  o disoluciones de  $[Au(OCIO_3)(PPh_3)]$  en acetona dan lugar a complejos dinucleares, trinucleares y tetranucleares en los que los centros de Ag o Au se coordinan a los átomos de azufre del ditiolato y las unidades  $[M\{S_2C=C(COMe)_2\}L_2]$  ( $L = PPh_3$  ó  $L_2 = cod$ ) mantienen su estructura (Esquema 1.19).



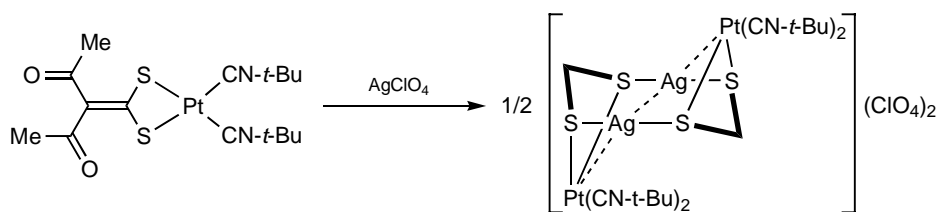
Esquema 1.19

El complejo tetranuclear  $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}_2\text{Ag}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COMe})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$  ha demostrado ser un excelente material de partida para la obtención de otros complejos heteronucleares. Así, por reacción con  $\text{HgCl}_2$  da lugar a un complejo trinuclear en el que el centro de  $\text{Hg}(\text{II})$  se coordina a los átomos de azufre de dos unidades  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COMe})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$ , mientras que cuando se emplean los iones relativamente oxofílicos  $\text{Ni}(\text{II})$  y  $\text{Cu}(\text{II})$ , el ligando 2,2-diacetil-1,1-etilenoditiolato se coordina a éstos a través de los átomos de oxígeno de los grupos carbonilo, formándose estructuras extensamente conjugadas (Esquema 1.20).<sup>[42]</sup>



Esquema 1.20

Se ha obtenido también un complejo tetranuclear de Pt/Ag a partir de  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COMe})_2\}(\text{CN}-t\text{-Bu})_2]$  (Esquema 1.21).<sup>[43]</sup>



Esquema 1.21

### 1.5. Propiedades fotofísicas

Los complejos de platino con 1,1-etilenoditiolatos y otros ditiolatos insaturados han sido muy estudiados debido a sus interesantes propiedades fotofísicas. En particular, los complejos del tipo ditiolato(diimina)platino(II) han sido objeto de especial atención debido a que muestran comportamiento solvatocrómico y luminiscencia en disolución a temperatura ambiente,<sup>[20-24]</sup> y han sido considerados candidatos adecuados para su aplicación como fotocatalizadores en procesos de conversión de energía luminosa en energía química.<sup>[25, 26]</sup> En lo que sigue, se resumen las características más importantes de los espectros de absorción y emisión electrónica de los distintos tipos de complejos de platino(II) y paladio(II) con 1,1-etilenoditiolatos que han sido publicados hasta la fecha.

*Complejos dianiónicos del tipo  $[M(\text{ditiolato})_2]^{2-}$ .* Los espectros de absorción electrónica de los complejos dianiónicos  $[\text{Pt}(i\text{-mnt})_2]^{2-}$  y  $[\text{Pt}(\text{ecda})_2]^{2-}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



muestran una banda muy intensa ( $\epsilon \sim 50000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) a 413 ó 424 nm, respectivamente.<sup>[16, 32]</sup> Para el complejo  $[\text{Pd}(i\text{-mnt})_2]^{2-}$  se observa una banda de similares características a 377 nm.<sup>[32]</sup> Inicialmente, Gray y colaboradores asignaron la banda intensa de menor energía observada para una serie de complejos  $[\text{M}(i\text{-mnt})_n]^{m-}$  a una transición de transferencia de carga desde el metal hacia el ligando (*metal-to-ligand charge-transfer*, MLCT), en la que el HOMO es básicamente un orbital d del metal y el LUMO un orbital  $\pi^*$  del ditiolato. Esta asignación se basa en el orden de energía observado  $[\text{Ni}(i\text{-mnt})_2]^{2-} < [\text{Pd}(i\text{-mnt})_2]^{2-} > [\text{Pt}(i\text{-mnt})_2]^{2-} < [\text{Au}(i\text{-mnt})_2]^-$ , que es característico de este tipo de transición.<sup>[32]</sup> Posteriormente, Eisenberg y colaboradores observaron que los ditiolatos libres muestran una banda de absorción con una forma similar a energías ligeramente mayores, asignable a una transición  $\pi\text{-}\pi^*$ , lo que sugiere que la banda MLCT observada para los complejos metálicos puede tener cierta contribución de esta transición intraligando y puede asignarse de forma más precisa a una transición desde un HOMO que es una combinación de orbitales del metal y el ditiolato y un LUMO que es un orbital  $\pi^*$  del ditiolato.<sup>[16]</sup> Alternativamente, esta transición puede describirse como una mezcla de contribuciones MLCT e intraligando (IL).

Los complejos  $[\text{Pt}(i\text{-mnt})_2]^{2-}$  y  $[\text{Pt}(\text{ecda})_2]^{2-}$  son fotoluminiscentes en estado sólido y en vidrios congelados a 77 K, con máximos de emisión a 521 y 509 nm, respectivamente. Estas emisiones han sido asignadas a transiciones electrónicas que implican los mismos orbitales que las absorciones, pero desde estados excitados triplete.<sup>[16]</sup> Los tiempos de vida observados son superiores a 10  $\mu\text{s}$  a 77 K y confirman por tanto la multiplicidad triplete del estado emisor.

Los complejos de Pd(II) del tipo  $[\text{Pd}(1,1\text{-etilenoditiolato})_2]^{2-}$  no suelen ser fotoluminiscentes.<sup>[16]</sup> La incapacidad de muchos sistemas de Pd(II) de producir fotoluminiscencia se atribuye normalmente a la existencia de estados excitados d-d de baja energía que favorecen la relajación no radiativa de los estados excitados MLCT debido al solapamiento de los niveles vibracionales. Sin embargo, es conocida la luminiscencia de ciertos complejos con coordinación  $\text{PdS}_4$ , como  $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ , que se debe a estados  $^3\text{d-d}$ .<sup>[76]</sup> El complejo dianiónico  $[\text{Pd}(\text{mnt})_2]^{2-}$  es también luminiscente a 77 K, y su emisión ha sido asignada a un estado excitado triplete que implica un LUMO que es esencialmente el orbital d vacante del metal y un HOMO que es una combinación de orbitales d del metal y  $\pi$  del ditioleno.<sup>[77]</sup>

*Complejos neutros del tipo [M(ditiolato)L<sub>2</sub>] con fosfinas, difosfinas, fosfitos o 1,5-ciclooctadieno.* Las propiedades fotofísicas de una extensa serie de complejos [Pt(ecda)L<sub>2</sub>], con diversas fosfinas, difosfinas y fosfitos han sido estudiadas. Estos complejos dan lugar a una absorción ancha e intensa entre 340 y 364 nm que ha sido asignada a transiciones MLCT en las que el HOMO es una combinación de orbitales del metal y el ditiolato y el LUMO es un orbital  $\pi^*$  del ditiolato.<sup>[17, 18]</sup> La mayor energía de estas absorciones en comparación con las observadas para los complejos dianiónicos [M(ditiolato)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> se debe a que los orbitales d del metal son de menor energía en los sistemas neutros que en los aniónicos y por tanto la diferencia energética HOMO-LUMO es mayor. Además, se ha observado que las fosfinas con mayor carácter dador de densidad electrónica provocan un aumento de la energía del HOMO y por tanto una disminución de la energía de absorción MLCT. Las emisiones de estos complejos en vidrios congelados de DMM se encuentran entre 510 y 574 nm y se asignan a transiciones que implican los mismos orbitales que las absorciones, pero desde estados excitados triplete.

La banda intensa de menor energía observada para el complejo [Pt(ecda)(cod)] aparece a 350 nm y se asigna a una transición MLCT similar a la observada para los complejos con fosfinas. La asignación de su emisión (541 nm) es también análoga a la de los complejos con fosfinas.<sup>[19]</sup>

*Complejos del tipo [M(ditiolato)(diimina)].* Se han llevado a cabo estudios sistemáticos de las propiedades fotofísicas de extensas series de complejos del tipo [Pt(ditiolato)(diimina)] con diversos ditiolatos, tanto 1,1-etilenoditiolatos como 1,2-ditiolenos, y diiminas con diferentes sustituyentes.<sup>[20-26]</sup> En todos los casos, la banda de absorción de menor energía es ancha y su posición depende de la polaridad disolvente, lo que confiere a estos complejos su carácter solvocrómico. Mediante la variación sistemática de los sustituyentes sobre la diimina y/o el ditiolato, ha sido posible asignar esta banda a una transición de transferencia de carga en la que el HOMO es una combinación de orbitales del metal y el ditiolato, mientras que el LUMO es un orbital  $\pi^*$  localizado sobre la diimina. Este tipo de transición ha sido denominada *transferencia de carga desde metal/ligando a ligando (mixed-metal/ligand-to-ligand charge-transfer, MMLLCT)* o, por simplicidad, *transferencia de carga hacia la diimina (charge-transfer-to-diimine)*. Los escasos complejos análogos de paladio también dan lugar a una absorción de transferencia de carga hacia la diimina, que aparece a mayor

energía, lo que confirma la implicación de los orbitales del metal en el HOMO.<sup>[64]</sup> Los complejos [Pt(ditiolato)(diimina)] muestran luminiscencia en disolución a temperatura ambiente y en vidrios congelados a 77 K, que se asignan generalmente a una transición que implica los mismos orbitales que la absorción de transferencia de carga hacia la diimina, pero desde un estado triplete,<sup>[25]</sup> aunque en algunos casos se ha demostrado un origen mixto, que incluye estados triplete tanto de transferencia de carga a la diimina como  $\pi-\pi^*$  localizados sobre la diimina.<sup>[22, 36]</sup> Los complejos análogos de paladio no son luminiscentes.

Los máximos de la absorción de transferencia de carga hacia la diimina aparecen entre 400 y 500 nm para los complejos [Pt(1,1-etilenoditiolato)(diimina)] descritos hasta la fecha (en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), mientras que los máximos de emisión se encuentran entre 590 y 680 nm (en diversas condiciones). La presencia de sustituyentes retiradores de densidad electrónica sobre la diimina provoca una disminución de la energía de la transferencia de carga hacia la diimina, debido a que disminuye la energía del LUMO y, por tanto, la diferencia energética HOMO-LUMO; los sustituyentes dadores producen el efecto contrario. No se han encontrado grandes diferencias entre los complejos con distintos ligandos 1,1-etilenoditiolato, por lo que se ha atribuido una escasa o nula influencia a los sustituyentes de estos ligandos. En cambio, sí se han observado grandes diferencias entre complejos con 1,2-ditiolenos y 1,1-etilenoditiolatos: los primeros muestran generalmente energías de absorción y emisión de transferencia de carga más bajas debido a que poseen HOMOs de mayor energía. Estas diferencias en la energía del HOMO han sido atribuidas al efecto del tamaño del anillo quelato, que en el caso de los 1,2-ditiolenos es de cinco miembros e incluye el doble enlace C=C, permitiendo una mayor conjugación con los orbitales del metal, mientras que en el caso de los 1,1-etilenoditiolatos es de cuatro miembros y el doble enlace se encuentra fuera del anillo.<sup>[1, 25]</sup>

El marcado solvatocromismo de los complejos [Pt(1,1-etilenoditiolato)(diimina)] ha sido también objeto de estudios detallados. La absorción de transferencia de carga hacia la diimina se desplaza hacia mayores energías al aumentar la polaridad del disolvente. Se trata pues de un comportamiento solvatocrómico de tipo negativo, debido a que los complejos tienen un momento dipolar mucho mayor en el estado fundamental que en el estado excitado. La solvatación de las moléculas en el estado fundamental es tanto más efectiva cuanto más polar es el disolvente, lo que provoca un aumento de la diferencia energética con el estado excitado. El aumento de energía con la polaridad del

disolvente es casi lineal. Así, las representaciones de la energía del máximo de absorción de transferencia de carga hacia la diimina frente a parámetros que miden la polaridad del disolvente dan lugar a buenas correlaciones lineales cuya pendiente se denomina *desplazamiento solvocrómico* (*solvatochromic shift*, expresado en unidades de energía)<sup>[25]</sup> y es una medida del grado de solvatochromismo.

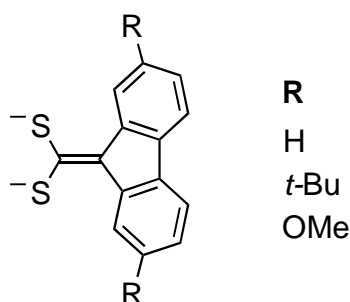
*Complejos heteropolinucleares.* Hasta la realización del presente trabajo, no se habían descrito las propiedades fotofísicas de complejos heteropolinucleares con ligandos 1,1-etilenoditiolato que incorporen Pd(II) o Pt(II). Sin embargo, se conocen unos pocos complejos heteronucleares de Pt(II) y los metales de acuñación con el ligando 3,4-toluenoditiolato.<sup>[68]</sup> En los complejos del tipo  $[\{Pt(tdt)(diimina)\}\{M_2(dppm)_2\}]^{2+}$  [M = Ag, Au; dppm = 1,1-bis(difenilfosfino)metano] se ha observado que la transición de transferencia de carga hacia la diimina aumenta de energía con respecto a los precursores mononucleares [Pt(tdt)(diimina)], debido a que la coordinación de los iones de Ag(I) o Au(I) a los átomos de azufre del ditiolato provoca una disminución de la energía del HOMO mixto metal/ditiolato, aumentando por tanto la diferencia energética HOMO-LUMO.

### 1.6. Planteamiento y objetivos de la tesis doctoral

Mientras que se conocen ligandos de los tipos 1,2-etilenoditiolato y 1,2-bencenoditiolato (*1,2-ditiolenos*) con una gran variedad de sustituyentes, tanto retiradores como dadores de densidad electrónica,<sup>[1]</sup> en el caso de los 1,1-etilenoditiosatos se trata casi siempre de grupos fuertemente retiradores, debido al método de síntesis utilizado tradicionalmente para su obtención. Probablemente por ello, no se han observado diferencias significativas en la reactividad y propiedades fotofísicas de los complejos metálicos con diferentes ligandos 1,1-etilenoditiolato. Por ejemplo, los estudios basados en la variación sistemática de ligandos que se han llevado a cabo para entender la influencia de los ligandos diimina y ditiolato en la luminiscencia de sus complejos de Pt(II) no han encontrado diferencias significativas entre distintos 1,1-etilenoditiosatos y atribuyen una influencia escasa o nula a sus sustituyentes.<sup>[25]</sup>

Consideramos por tanto de interés el diseño de nuevos ligandos 1,1-etilenoditiolato que carezcan de sustituyentes retiradores y estudio de la reactividad y propiedades fotofísicas sus complejos metálicos. Con este objetivo, nuestro grupo de investigación ha iniciado la preparación de complejos con el ligando (fluoren-9-

iliden)metanoditiolato y varios derivados 2,7-disustituídos (Esquema 1.22). Estos nuevos ligandos pueden clasificarse como 1,1-etilenoditiolatos, pero presentan importantes diferencias con respecto a los ligandos de este tipo previamente conocidos, debidas principalmente a la ausencia de grupos funcionales retiradores de electrones, que les confiere un carácter fuertemente dador, y la presencia de un grupo plano extensamente conjugado. Además, existe la posibilidad de introducir sustituyentes en las posiciones 2 y 7 para modificar sus propiedades electrónicas y estéricas, lo cual constituye una mejora significativa con respecto al ligando (ciclopentadieniliden)metanoditiolato previamente descrito.



**Esquema 1.22**

Los principales objetivos del presente trabajo pueden resumirse en los siguientes apartados:

- Síntesis y caracterización estructural de complejos de platino y paladio con el ligando (fluoren-9-iliden)metanoditiolato y sus derivados 2,7-disustituídos.
- Estudio de la influencia del carácter fuertemente dador de los nuevos ligandos en las estructuras, reactividades, comportamiento redox y propiedades fotofísicas de sus complejos metálicos.
- Estudio de las posibilidades de agregación de centros metálicos adicionales y su influencia en las propiedades fotofísicas.

La presentación de los resultados del presente trabajo y su discusión se ha dividido en dos partes (secciones 2 y 3). La sección 2 describe la síntesis, estructura y propiedades fotofísicas de las primeras series de complejos homonucleares de platino y paladio con los ligandos (fluoren-9-iliden)metanoditiolato y sus derivados 2,7-di-*tert*-butil- ó 2,7-dimetoxi-sustituídos. Los complejos descritos son de los tipos básicos  $[\text{Pt}(\text{ditiolato})_2]^{2-}$  y  $[\text{Pt}(\text{ditiolato})\text{L}_2]$ , con  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{CNXy}$  o  $\text{CN-}t\text{-Bu}$ , o  $\text{L}_2 = \text{dppm}$  [1,1-bis(difenilfosfinometano)] o  $\text{dbbpy}$  [4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridilo]. Se describen también las reacciones de protonación y oxidación del complejo dianiónico con el ligando (2,7-di-*tert*-butilfluoren-9-iliden)metanoditiolato, que conducen a la formación

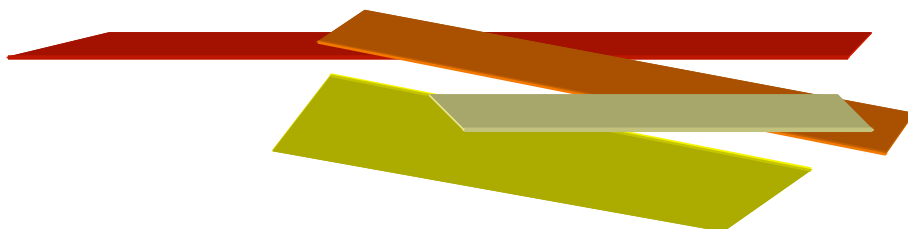
de un complejo dinuclear de Pt(II)/Pt(IV) sin precedentes en la bibliografía o ditiolato-complejos, respectivamente.

En la sección 3 se describe la síntesis, estructura, comportamiento dinámico en disolución y propiedades fotofísicas de una serie de complejos heteropolinucleares de Pt(II)/Au(I), Pd(II)/Au(I), Pt(II)/Ag(I) y Pd(II)/Ag(I) con el ligando (2,7-di-*tert*-butilfluoren-9-iliden)metanoditiolato, obtenidos por agregación de unidades  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  a los complejos  $[\text{M}(\text{ditiolato})_2]^{2-}$  y  $[\text{M}(\text{ditiolato})(\text{dbbpy})]$ , ó centros de Ag(I) o Au(I) a los complejos  $[\text{M}(\text{ditiolato})_2]^{2-}$  (M = Pt, Pd).

---

# 2

## Complejos homonucleares de Pt y Pd con (fluoren-9-iliden)metanoditiolato y sus derivados sustituidos







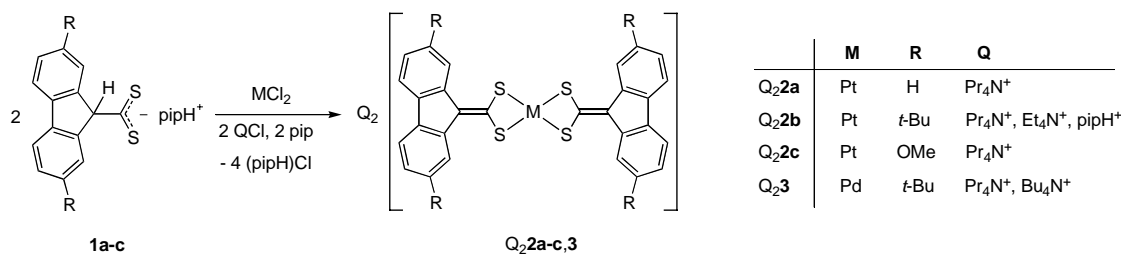
## 2.1. Síntesis

Los complejos de platino(II) y paladio(II) con el ligando (fluoren-9-iliden)metanoditiolato y sus derivados sustituidos se obtuvieron por reacción de diferentes precursores metálicos con los ditioatos de piperidinio (pipH)[(2,7-R<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>)CHCS<sub>2</sub>] [R = H (**1a**), *t*-Bu (**1b**) y OMe (**1c**)] en presencia de una base. La formación de los complejos metálicos tiene lugar por desplazamiento de los ligandos cloro por los ditioatos y la posterior desprotonación del átomo de carbono C9 del resto 9-fluorenilo por la base. Como base se ha usado piperidina o trietilamina dependiendo de los casos. Los ditioatos de piperidinio **1a-c** no reaccionan con exceso de piperidina, lo cual demuestra que su desprotonación tiene lugar sólo después de su coordinación al centro metálico, que debe incrementar la acidez del átomo de hidrógeno H9.

Los complejos obtenidos corresponden a los tipos generales [M(ditiolato)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> y [M(ditiolato)(L)<sub>2</sub>], siendo L un ligando neutro (fosfinas, isocianuros, etc.). Hemos obtenido series de complejos de platino(II) con el ligando (fluoren-9-iliden)metanoditiolato y sus derivados 2,7-di-*tert*-butil y 2,7-dimetoxi-sustituidos. Los complejos de paladio(II) se han preparado solamente con el ligando 2,7-di-*tert*-butil sustituido debido a que, aunque los sustituyentes sobre el grupo fluoren-9-ilideno no tienen una influencia significativa en las propiedades fotofísicas de los complejos de Pt(II), este ligando proporciona los resultados más satisfactorios en los estudios de reactividad.

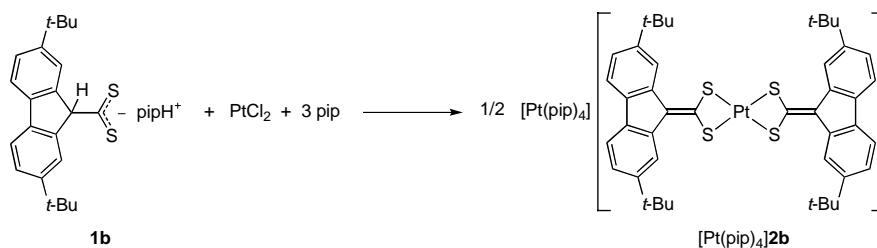
*Síntesis de complejos aniónicos.* Los complejos aniónicos Q<sub>2</sub>[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>R<sub>2-2,7</sub>)}<sub>2</sub>], [R = H, (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2a**; R = *t*-Bu, (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b**, (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b**; R = OMe, (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2c**] se obtuvieron por reacción de PtCl<sub>2</sub> con piperidina, la correspondiente sal QCl (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) y los ditioatos de piperidinio **1a-c** en proporción molar 1:2:2:2 (Esquema 2.1). La adición de piperidina a suspensiones de PtCl<sub>2</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> da como resultado la formación de disoluciones que, presumiblemente, contienen una mezcla de *cis*- y *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(pip)<sub>2</sub>].<sup>[78]</sup> Los ditioatos desplazan los ligandos cloro y piperidina, siendo entonces desprotonados por la piperidina libre para formar los complejos Q<sub>2</sub>**2a-c**. Estos productos son sólidos de color naranja, poco solubles, que precipitan en el medio de reacción y pueden aislarse con rendimientos moderados (41-60%). En disolución son poco estables y en estado sólido son moderadamente sensibles a la luz.

En ausencia de QCl, la reacción de PtCl<sub>2</sub> con **1b** y piperidina (1:2:2), en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, da lugar a la sal de piperidinio (pipH)<sub>2</sub>**2b**, que también precipita en el medio de reacción y puede aislarse como un sólido de color naranja con un rendimiento de 74%.



Esquema 2.1

El complejo neutro [Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(pip)<sub>2</sub>] se intentó obtener por reacción de PtCl<sub>2</sub>, **1b** y piperidina en relación molar 1:1:3. Este complejo podría ser un buen material de partida para la síntesis de otros complejos, debido a la labilidad de los ligandos piperidina. Sin embargo, el producto de esta reacción es la sal de tipo Magnus<sup>[79]</sup> [Pt(pip)<sub>4</sub>]**2b** (Esquema 2.2), que se aísla con un rendimiento del 83% como un sólido de color naranja amarillento. Tanto (pipH)<sub>2</sub>**2b** como [Pt(pip)<sub>4</sub>]**2b** son menos estables que el resto de las sales Q<sub>2</sub>**2a-c** en estado sólido y en disolución.



Esquema 2.2

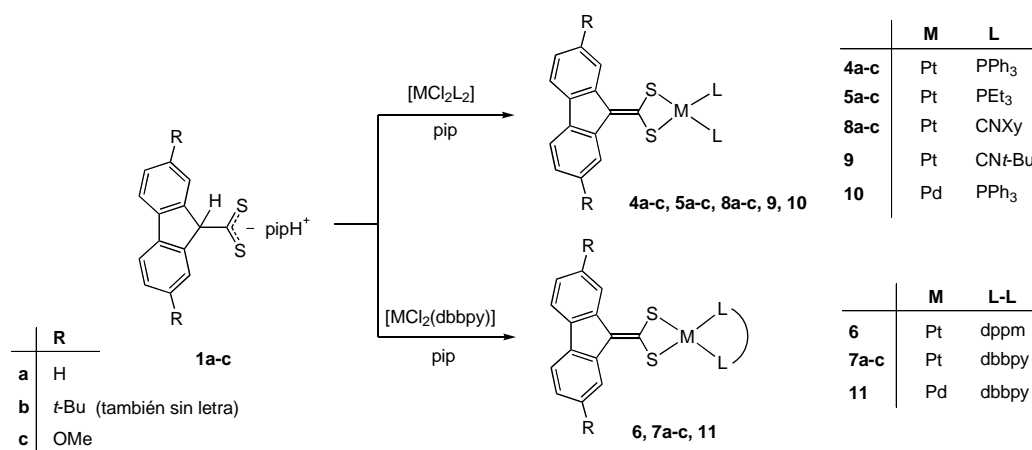
Con la intención de obtener sales más solubles que permitieran un estudio más completo y la obtención de cristales adecuados para medidas de difracción de rayos X, se intentaron utilizar cationes más voluminosos como Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, PPN<sup>+</sup> y Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>. Sin embargo, los intentos de aislar sales de **2b** con estos cationes resultaron en rendimientos muy bajos (Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) o mezclas de productos de descomposición (PPN<sup>+</sup> y Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>). La causa de estos resultados es probablemente la inestabilidad de **2b** en disolución, pudiéndose aislar solamente las sales poco solubles como (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2a-c**, que precipitan en el medio de reacción.

Se llevó a cabo la síntesis de dos sales del complejo análogo de paladio(II) con el ligando (2,7-di-*tert*-butilfluoren-9 iliden)metanoditiolato, para comparar el efecto del metal en sus propiedades fotofísicas y reactividad. El método sintético es idéntico al

utilizado para los complejos de platino(II) anteriormente descritos. Así, por reacción de  $\text{PdCl}_2$  con piperidina, la correspondiente sal  $\text{QCl}$  ( $\text{Q} = \text{Pr}_4\text{N}^+$  o  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ) y el ditioato de piperidinio **1b**, en proporción molar 1:2:2:2, en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se obtuvieron las sales  $\text{Q}_2[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2]$  [ $\text{Q}_2\mathbf{3}$ ,  $\text{Q} = \text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ] con rendimientos moderados (47-50%). Al igual que los complejos  $\text{Q}_2\mathbf{2b}$ , estos productos son poco solubles y precipitan como sólidos de color naranja.

**Síntesis de complejos neutros.** Los complejos  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{R}_{2-2,7})\}(\text{L})_2]$  [ $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{R} = \text{H}$  (**4a**),  $t\text{-Bu}$  (**4b**) y  $\text{OMe}$  (**4c**);  $\text{L} = \text{PEt}_3$ ,  $\text{R} = \text{H}$  (**5a**),  $t\text{-Bu}$  (**5b**) y  $\text{OMe}$  (**5c**)] se prepararon por reacción de los correspondientes precursores *cis*- $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$  con los ditioatos **1a-c** y piperidina, en proporción molar 1:1:1, en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Esquema 2.3). Los complejos se aislaron como sólidos de color amarillo por adición de  $\text{Et}_2\text{O}$ , y se lavaron con metanol para eliminar el cloruro de piperidinio. Los rendimientos son moderados (26-76%). Los complejos **4,5a-c** son estables al aire y en disolución.

El complejo  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{dppm})]$  (**6**) se obtiene análogamente a los anteriores, a partir de  $[\text{PtCl}_2(\text{dppm})]$  y **1b**, con un rendimiento del 49%.



Esquema 2.3

El compuesto  $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{PPh}_3)_2]$  (**10**) se obtuvo con un rendimiento del 80%, mediante la reacción de **1b** con *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  y piperidina, en proporción molar 1:1:1, en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A diferencia de su homólogo de platino, es un sólido de color marrón.

Los complejos  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{R}_{2-2,7})\}(\text{dbbpy})]$  [ $\text{R} = \text{H}$  (**7a**),  $t\text{-Bu}$  (**7b**) y  $\text{OMe}$  (**7c**); dbbpy = 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridilo] se obtuvieron con altos rendimientos (72-86%) por reacción de **1a-c** con  $[\text{PtCl}_2(\text{dbbpy})]$  y piperidina, en relación molar 1:1:1, en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Estos complejos son sólidos microcristalinos de color azul oscuro o púrpura y presentan un marcado solvatocromismo. El color de sus disoluciones varía desde el

azul oscuro hasta el naranja, dependiendo de la polaridad del disolvente. Son sensibles a la luz en disolución de diclorometano o cloroformo, dando lugar a la formación de  $[\text{PtCl}_2(\text{dbbpy})]$  y otros productos que no hemos podido identificar.

El complejo  $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}(\text{dbbpy})]$  (**11**) se obtuvo de forma similar a **7b**, por reacción de **1b** con  $[\text{PdCl}_2(\text{dbbpy})]$  y piperidina, en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , como un sólido granate microcristalino con un rendimiento del 84%.

La obtención de  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{R}_{2-2,7})\}(\text{CNR}')_2]$  [ $\text{R}' = \text{Xy}$ ,  $\text{R} = \text{H}$  (**8a**),  $t\text{-Bu}$  (**8b**),  $\text{OMe}$  (**8c**);  $\text{R}' = t\text{-Bu}$ ,  $\text{R} = t\text{-Bu}$  (**9**)] se llevó a cabo por reacción de **1a-c** con  $[\text{PtCl}_2(\text{CNR}')_2]$  y piperidina en proporción molar 1:1:1 en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Los rendimientos fueron moderados para los compuestos **8a** (63%) y **8b** (51%), y bajos para los compuestos **8c** y **9** (ambos 13%). La purificación de **8a-c** y **9** requiere varias recristalizaciones sucesivas debido a la presencia de impurezas difíciles de eliminar, por lo que los rendimientos finales son bajos. Los complejos **8a-c** y **9** son amarillos o anaranjados.

## 2.2. Oxidación de **Q2b**. Formación de un complejo de Pt(II)/Pt(IV) sin precedentes

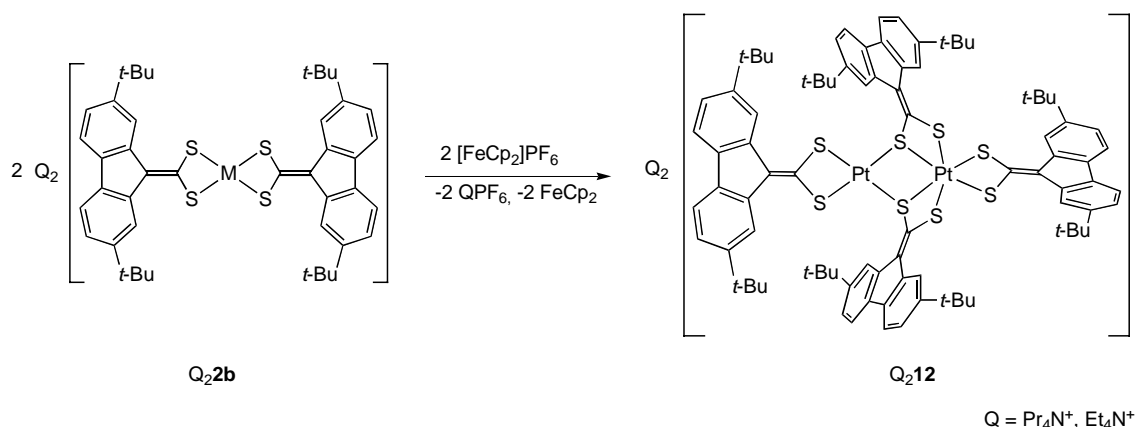
Tal y como se ha mencionado en la introducción, parte del interés en los ligandos 1,1-etilenoditiolato se debe a su capacidad para estabilizar iones en altos estados de oxidación.<sup>[7, 9, 12]</sup> Otros miembros de nuestro grupo de investigación han descrito las oxidaciones de complejos de Au(I) y Cu(II) con ligandos (fluoren-9-iliden)metanoditiolato en condiciones atmosféricas. El hecho de que estos ligandos favorezcan la oxidación de sus complejos metálicos en condiciones suaves se debe a su fuerte carácter dador.<sup>[80, 81]</sup> Para investigar si el ligando (fluoren-9-iliden)metanoditiolato y sus derivados sustituidos podrían facilitar la oxidación de los complejos de platino(II), llevamos a cabo las reacciones de los complejos **Q2a-c** con  $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ , que es un oxidante relativamente suave.

Aunque los tres complejos **Q2a-c** reaccionan a temperatura ambiente con  $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ , sólo en el caso de las sales **Q2b** ( $\text{Q} = \text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ) se obtuvo un único producto, mientras que en los otros casos se obtuvieron mezclas complejas. Las reacciones se llevaron a cabo en THF, MeCN y  $\text{Me}_2\text{CO}$ , donde los productos precipitan como sólidos microcristalinos de color marrón-rojizo. Su solubilidad es escasa, siendo poco solubles en  $\text{Me}_2\text{CO}$ , MeCN y DMSO y prácticamente insolubles en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o en  $\text{CHCl}_3$ . Los datos de análisis elemental y los espectros de masas FAB de aniones están

de acuerdo con la formulación  $Q_2[Pt_2\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}_4]$  ( $Q_2\mathbf{12}$ ,  $Q = Et_4N^+$ ,  $Pr_4N^+$ ).

Para completar la caracterización del dianión  $\mathbf{12}$  por RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  y obtener un cristal adecuado para los estudios de difracción de RX, obtuvimos las sales de  $\mathbf{12}$  con cationes voluminosos ( $PPN^+ = [(Ph_3P)_2N]^+$  y  $Ph_4P^+$ ), a partir de  $(Pr_4N)_2\mathbf{12}$  por intercambio de catión. Así, la adición de  $Q'Cl$  ( $Q' = PPN^+$ ,  $Ph_4P^+$ ) en  $CH_2Cl_2$ /agua, provoca el desplazamiento de la sal  $Pr_4NCl$  a la fase acuosa, quedando las sales  $Q'_2\mathbf{12}$  en la fase orgánica, que se decanta y se seca sobre  $MgSO_4$ . La disolución se concentra, se añade MeOH para precipitar el complejo y eliminar el exceso de  $(PPN)Cl$  y los restos de  $Pr_4NCl$ . Se obtienen así, con buenos rendimientos (86 y 77%), las sales  $Q'_2\mathbf{12}$  como sólidos marrón-rojizos solubles en  $Me_2CO$ , MeCN, DMSO y THF.

Los datos cristalográficos de las diferentes sales de  $Q_2\mathbf{12}$  (véase apartado 2.4) revelaron que el dianión  $\mathbf{12}$  está compuesto de un centro de Pt(II) en un entorno planoc cuadrado distorsionado, y un centro de Pt(IV) con un entorno octaédrico distorsionado, unidos mediante dos ligandos ditiolato puente (Esquema 2.4).



**Esquema 2.4**

Los compuestos  $Q_2\mathbf{12}$  ( $Q = Et_4N^+$ ,  $Pr_4N^+$ ) también pueden obtenerse con rendimientos moderados o altos, por reacción de  $Q_2\mathbf{2b}$  con  $FeCl_3$  o  $FeCl_2$  anhidro (1:1), en  $Me_2CO$ , MeCN o THF. La reacción con  $FeCl_2$  tiene lugar sólo en presencia de oxígeno y no es catalítica.

El dianión  $\mathbf{12}$  muestra una alta estabilidad tanto en estado sólido como en disolución, y los intentos de dividirlo en dos complejos de Pt(II) y Pt(IV), a través de la reacción con exceso de NaCN o KSCN, no tuvieron éxito.

Con anterioridad a este trabajo, no se habían descrito reacciones de oxidación sobre complejos del tipo  $[Pt(1,1-ditiolato)_2]^{2-}$ . El dianión  $\mathbf{12}$  es el primer complejo

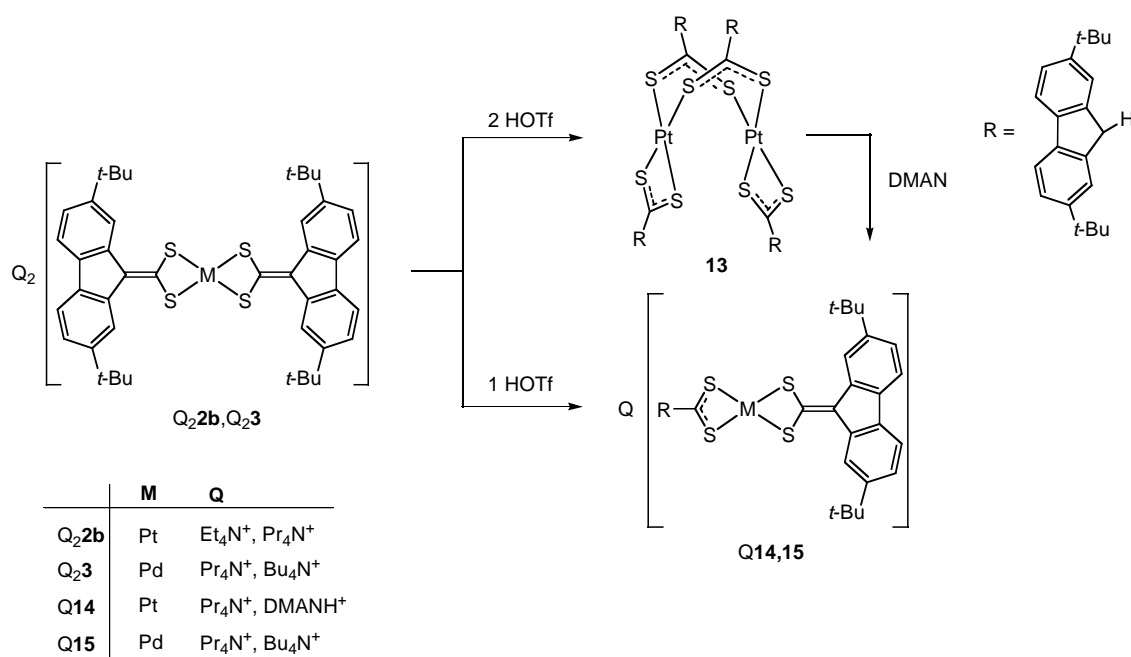
mixto de platino(II) y platino(IV) con ligandos ditiolato descrito en la bibliografía. Los complejos de platino(IV) con 1,1-etilenoditiolatos publicados hasta el momento se limitaban al derivado de (ciclopentadieniliden)metanoditiolato  $(Et_4N)_2[Pt(S_2C=C_5H_4)_3]$ <sup>[49]</sup> y al complejo  $[PtBr_2(tbcda)(dpphen)]$  (*tbcda* = 2-*tert*-butoxicarbonil-2-ciano-1,1-etilenoditiolato; *dpphen* = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina), obtenido por adición oxidante de  $Br_2$  sobre  $[Pt(tbcda)(dpphen)]$ .<sup>[64]</sup>

Los intentos realizados para oxidar el complejo de paladio **3** con  $[FeCp_2]PF_6$ , dieron lugar a mezclas de productos que no pudimos identificar.

### 2.3. Protonación de **Q<sub>2</sub>2b** y **Q<sub>2</sub>3**

Con la intención de estudiar el carácter básico de los ligandos (fluoren-9-iliden)metanoditiolato y la posibilidad de obtener complejos con ligandos ditiolato, se intentó la protonación de los complejos aniónicos **2a-c**. Aunque los tres complejos reaccionaron, sólo en el caso del complejo **2b**, con el ligando ditiolato di-*tert*-butil sustituido, hemos obtenido un producto de composición definida.

La reacción de  $(Pr_4N)_2$ **2b** con ácido trifluorometanosulfónico ( $HO_3SCF_3$ , TfO), en proporción molar 1:2, en  $CH_2Cl_2$ , da lugar a la protonación del carbono C9 de ambos grupos 2,7-di-*tert*-butilfluoren-9-ilideno y la formación del ditiolato-complejo dinuclear  $[Pt_2\{S_2CCH(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}_4]$  (**13**). Este compuesto es muy soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, incluyendo  $Et_2O$  y hexano, y puede separarse fácilmente del  $(Pr_4N)TfO$  y aislarse en rendimiento cuantitativo. Aunque no ha sido posible obtener cristales de **13** adecuados para su estudio por difracción de rayos X, los datos de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$  muestran dos tipos distintos de ligandos y permiten proponer una estructura dinuclear con dos ligandos ditiolato puente y otros dos coordinados de forma quelato. Este tipo de estructura ha sido observada para un complejo dinuclear de platino(II) con el ligando ditiocumato.<sup>[82]</sup> El espectro de masas FAB de cationes de **13** muestra la distribución isotópica correspondiente al ion dinuclear  $M^+$ , lo que está de acuerdo con esta propuesta.



Esquema 2.5

El compuesto **13** puede obtenerse también a partir de PtCl<sub>2</sub> por reacción con **1b** (1:2), en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Por otro lado, **13** puede ser desprotonado por reacción con dos equivalentes de piperidina para dar (pipH)<sub>2</sub>**2b**.

Cuando la protonación de (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** se lleva a cabo con un equivalente de ácido tríflico, se obtiene el ditionato/ditionato complejo mixto Pr<sub>4</sub>N[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}] (Pr<sub>4</sub>N**14**), el cual se puede separar del (Pr<sub>4</sub>N)TfO gracias a su baja solubilidad en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O y se aísla en alto rendimiento como un sólido violeta. El anión **14** puede obtenerse también a partir de **13** por reacción con un equivalente de esponja de protones, 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN), en Et<sub>2</sub>O, donde la sal DMANH**14** precipita como un sólido marrón rojizo. Las dos sales **Q14** son inestables en disolución en condiciones atmosféricas, sufriendo desprotonación y oxidación para formar el complejo de Pt(II)-Pt(IV) **12**.

De forma similar se llevó a cabo la protonación de las sales de paladio Q<sub>2</sub>3 (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) con ácido tríflico en proporción molar 1:1, en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, que da lugar a las correspondientes sales Q[Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}] (Q**15**) con buenos rendimientos (74 y 69 %). En cambio, las reacciones de Q<sub>2</sub>3 con dos equivalentes de HTfO dieron lugar a mezclas de productos que no pudimos identificar.

## 2.4. Estructuras cristalinas

Estructura de  $[Pt\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}(PPh_3)_2]$  (**4b**). La estructura del complejo **4b** se muestra en la Figura 2.1. Las distancias y los ángulos de enlace más importantes se recogen en la Tabla 2.1. El átomo de platino se encuentra en un entorno plano-cuadrado distorsionado, siendo la desviación media del plano  $S_2PtP_2$  de 0.053 Å. El ángulo S–Pt–S de 74.33(2) Å es típico de anillos quelato de cuatro miembros. La geometría de coordinación y las longitudes de los enlaces Pt–S y Pt–P son muy similares a las encontradas en los complejos  $[Pt\{S_2C=C(COMe)_2\}(PPh_3)_2]$ ,<sup>[41]</sup>  $[Pt(S_2C=CHCOPh)(PPh_3)_2]$ <sup>[55]</sup> y  $[Pt(S_2C=CHCOFc)(PPh_3)_2]$  (Fc = ferrocenilo).<sup>[56]</sup> El ligando ditiolato es esencialmente plano, excluyendo los sustituyentes de los fragmentos fluoren-9-ilideno (desviación media: 0.059 Å).

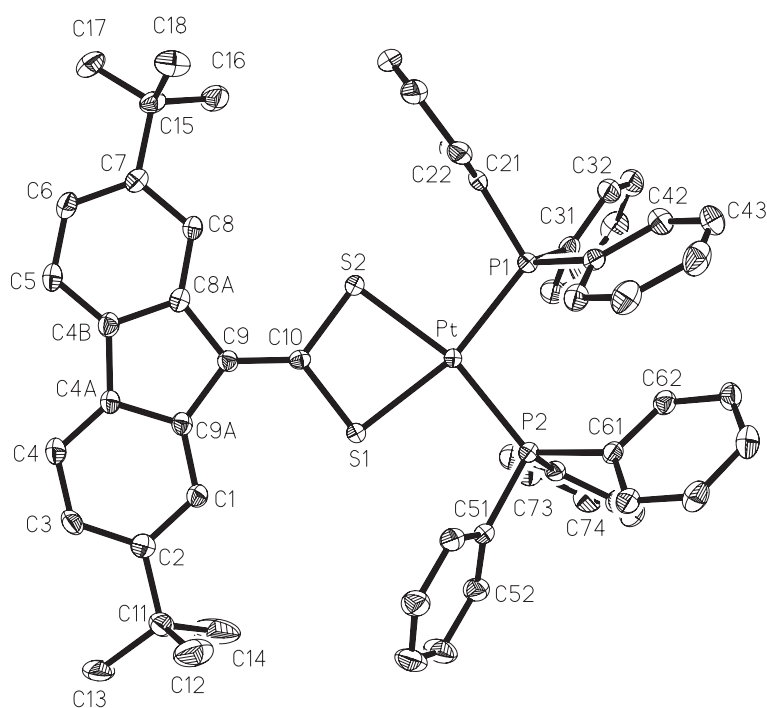


Figura 2.1. Estructura de **4b** (diagrama ORTEP, 50% de probabilidad)

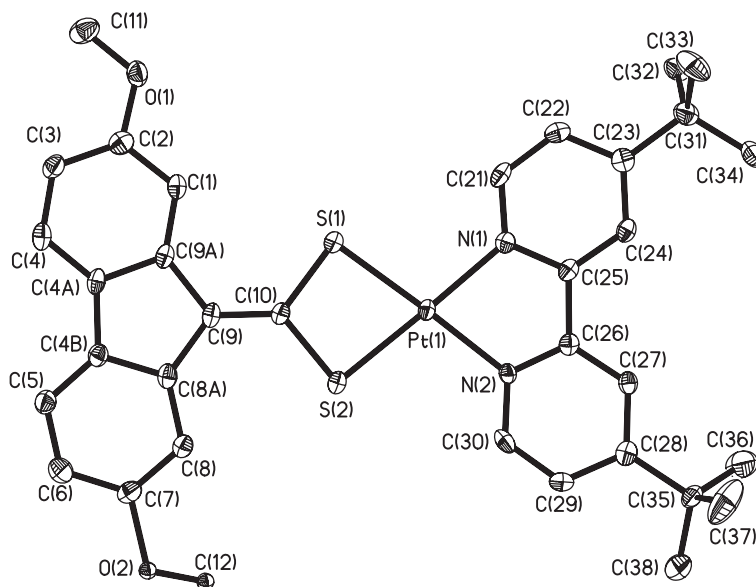
Tabla 2.1. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **4b**.

Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Pt–P(1)	2.2958(6)	P(1)–Pt–P(2)	103.29(2)
Pt–P(2)	2.2980(6)	P(1)–Pt–S(1)	165.426(19)
Pt–S(1)	2.3222(6)	P(2)–Pt–S(1)	91.03(2)
Pt–S(2)	2.3259(6)	P(1)–Pt–S(2)	91.51(2)



Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
<b>S(1)–C(10)</b>	1.756(2)	<b>P(2)–Pt–S(2)</b>	165.00(2)
<b>S(2)–C(10)</b>	1.756(2)	<b>S(1)–Pt–S(2)</b>	74.33(2)
<b>C(9)–C(10)</b>	1.362(3)	<b>C(10)–S(1)–Pt</b>	89.76(7)
		<b>C(10)–S(2)–Pt</b>	89.64(7)
		<b>S(2)–C(10)–S(1)</b>	106.16(10)

*Estructura de [Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(OMe)<sub>2</sub>-2,7)}(dbbpy)]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7c).* El complejo **7c** cristalizó como un monosolvato de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Su estructura se muestra en la Figura 2.2 y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 2.2. La coordinación alrededor del centro metálico es plano-cuadrada. Los ángulos de enlace alrededor del metal se desvían notablemente del valor ideal de 90° debido al estrecho bocado de ambos ligandos quelato. La geometría y las longitudes de los enlaces Pt–S y Pt–N son muy similares a las encontradas en los complejos [Pt{S<sub>2</sub>C=C(COMe)<sub>2</sub>}(dbbpy)] y [Pt{S<sub>2</sub>C=C(CN)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4)}(dbbpy)].<sup>[24]</sup> Como en el caso de **4b**, el ligando ditiolato es prácticamente plano (desviación media: 0.029 Å).



**Figura 2.2.** Estructura de **7c** (diagrama ORTEP, 50% de probabilidad).

**Tabla 2.2.** Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **7c**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Pt(1)–N(2)	2.035(4)	N(2)–Pt(1)–N(1)	78.86(16)
Pt(1)–N(1)	2.048(4)	N(2)–Pt(1)–S(1)	177.66(12)
Pt(1)–S(1)	2.2745(13)	N(1)–Pt(1)–S(1)	103.24(11)
Pt(1)–S(2)	2.2762(13)	N(2)–Pt(1)–S(2)	102.73(12)
S(1)–C(10)	1.757(5)	N(1)–Pt(1)–S(2)	177.78(12)
S(2)–C(10)	1.757(5)	S(1)–Pt(1)–S(2)	75.20(5)
C(9)–C(10)	1.359(7)	C(10)–S(1)–Pt(1)	90.23(16)
		C(10)–S(2)–Pt(1)	90.17(17)
		S(1)–C(10)–S(2)	104.4(3)

*Estructura de [Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(OMe)<sub>2</sub>-2,7)}(CNXy)<sub>2</sub>]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**8c**).* El complejo **8c** cristaliza con una molécula de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en la unidad asimétrica. La Figura 2.3 muestra su estructura y la Tabla 2.3 recoge las distancias y ángulos de enlace más relevantes. La molécula posee la coordinación plano-cuadrada esperada. El grupo central S<sub>2</sub>PtC<sub>2</sub> es casi plano (desviación media de 0.007 Å) y los ligandos CNXy son prácticamente coplanares con él (desviación media de 0.075 Å para el plano medio formado por el anillo CS<sub>2</sub>Pt y los dos ligandos CNXy). El grupo 2,7-dimetoxifluoren-9-ilideno es también prácticamente plano (desviación media de 0.057 Å), pero se encuentra girado con respecto al plano anterior, lo que provoca que la molécula esté apreciablemente combada. El ángulo S(1)–Pt–S(2) de 75.21(5)° es similar a los encontrados en el resto de complejos descritos en esta memoria y normal para anillos quelato de cuatro miembros, mientras que el ángulo C(30)–Pt–C(20) de 94.5(2)° es ligeramente mayor que el valor ideal de 90° esperado para la geometría plano-cuadrada. Las distancias Pt–C y Pt–S son similares a las encontradas en el complejo análogo [Pt{S<sub>2</sub>C=C(OMe)}<sub>2</sub>(CNXy)<sub>2</sub>].<sup>[43]</sup>

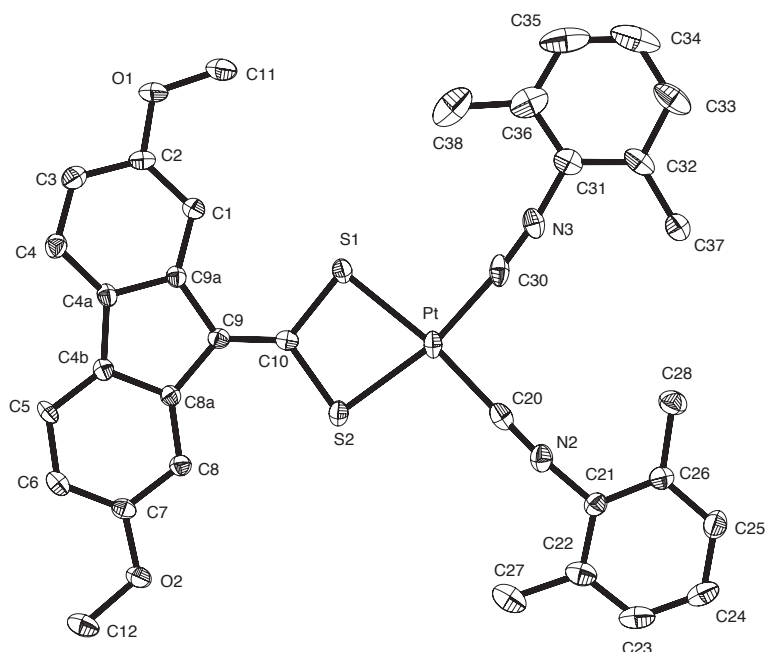


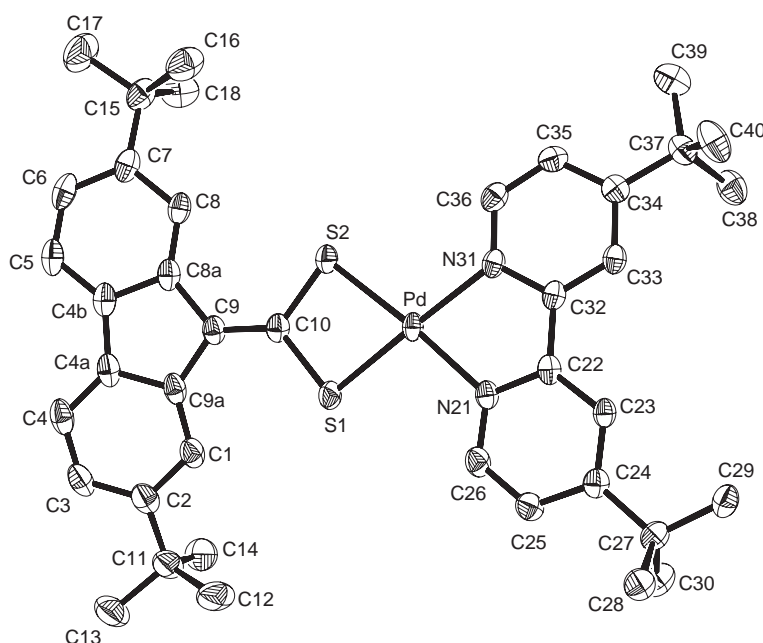
Figura 2.3. Estructura de **8c** (diagrama ORTEP, 50% de probabilidad).

Tabla 2.3. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **8c**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Pt(1)–C(30)	1.966(6)	C(30)–Pt(1)–C(20)	94.5(2)
Pt(1)–C(20)	1.967(6)	C(30)–Pt(1)–S(1)	92.80(16)
Pt(1)–S(1)	2.3124(14)	C(20)–Pt(1)–S(1)	172.68(16)
Pt(1)–S(2)	2.3167(13)	C(30)–Pt(1)–S(2)	167.98(16)
S(1)–C(10)	1.759(5)	C(20)–Pt(1)–S(2)	97.74(16)
S(2)–C(10)	1.772(5)	S(1)–Pt(1)–S(2)	75.21(5)
C(9)–C(10)	1.350(7)	C(10)–S(1)–Pt(1)	89.51(18)
		C(10)–S(2)–Pt(1)	89.04(18)
		S(1)–C(10)–S(2)	106.2(3)

Estructura de  $[Pd\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}(dbbpy)]\cdot CH_2Cl_2$  (**11**). La estructura cristalina del complejo **11** (Figura 2.4) se resolvió como un monosolvato de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Las distancias y los ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 2.4. La molécula muestra la coordinación plano-cuadrada esperada para el átomo de paladio (desviación media del plano S<sub>2</sub>PdN<sub>2</sub>: 0.046 Å). Los anillos aromáticos del ligando dbbpy y del resto fluoren-9-ilideno se desvían considerablemente del plano medio de los átomos S<sub>2</sub>PdN<sub>2</sub>, observándose los máximos desplazamientos para C(4A) (–0.582 Å), C(4B) (–0.652 Å), C(34) (0.563 Å) y C(35) (0.468 Å), lo que da lugar a un

apreciable combamiento de toda la molécula. La geometría de coordinación alrededor del centro metálico es similar a la encontrada en **7c** y en los complejos [Pt{S<sub>2</sub>C=C(COMe)<sub>2</sub>}(dbbpy)] y [Pt{S<sub>2</sub>C=C(CN)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4)}(dbbpy)].<sup>[24]</sup> Las distancias de enlace Pd-S y Pd-N son también comparables con las distancias Pt-S y Pt-N encontradas en dichos complejos, lo cual se explica por la similitud entre los radios covalentes de Pt y Pd.<sup>[83]</sup> La estructura cristalina de **11** es la primera de un 1,1-etilenoditiolato-complejo de paladio conteniendo un ligando diimina.

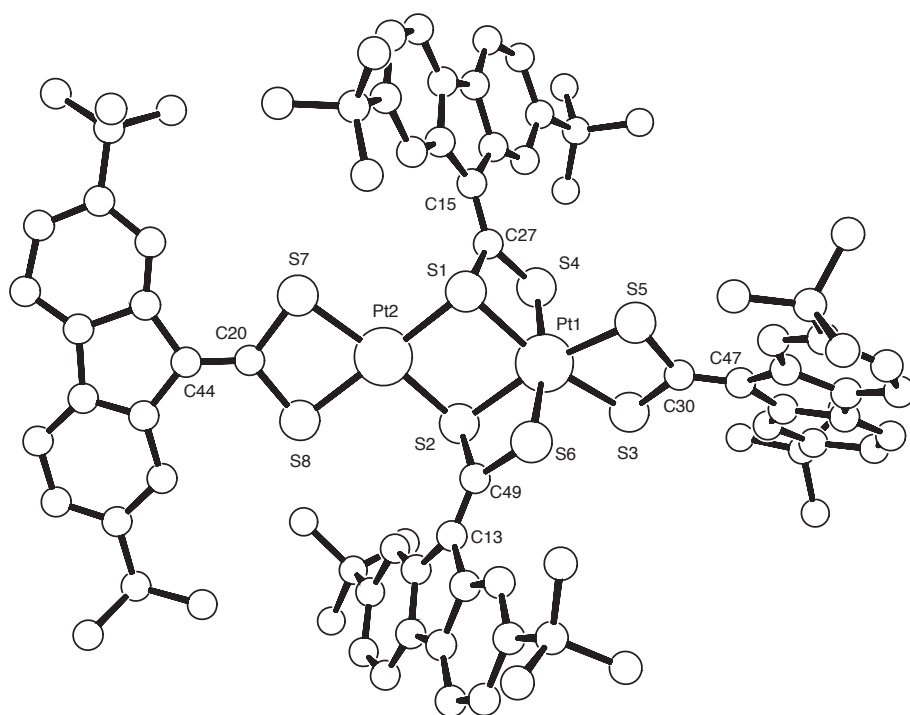


**Figura 2.4.** Estructura de **11** (diagrama ORTEP, 50% de probabilidad).

**Tabla 2.4.** Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **11**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Pd-N(21)	2.057(3)	N(21)-Pd-N(31)	78.45(10)
Pd-N(31)	2.077(3)	N(21)-Pd-S(1)	100.77(8)
Pd-S(1)	2.2564(9)	N(31)-Pd-S(1)	176.12(8)
Pd-S(2)	2.2738(8)	N(21)-Pd-S(2)	175.48(8)
S(1)-C(10)	1.755(3)	N(31)-Pd-S(2)	105.65(8)
S(2)-C(10)	1.750(3)	S(1)-Pd-S(2)	75.27(3)
C(9)-C(10)	1.359(4)	C(10)-S(1)-Pd	90.44(11)
		C(10)-S(2)-Pd	89.99(11)
		S(1)-C(10)-S(2)	104.23(17)

*Estructuras de  $Q_2[Pt_2\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}_4]$  [ $Q_212$ ].* Los cristales de las sales del complejo de platino(II)/platino(IV) **12** con los cationes  $Et_4N^+$ ,  $Pr_4N^+$ ,  $PPN^+$  y  $Ph_4P^+$ , obtenidos de diversos disolventes, y también de la sal de  $DMANH^+$ , obtenida por oxidación atmosférica de  $DMANH14$  en  $Me_2CO$ , eran aparentemente adecuados para estudios cristalográficos, pero experimentaban una rápida pérdida de disolvente al montarlos en el difractómetro o, si eran suficientemente estables para ser manejados, presentaban graves problemas de desorden o eran maclas, por lo que las estructuras no pudieron ser refinadas satisfactoriamente. No obstante, en todos los casos los datos muestran inequívocamente que el complejo **12** tiene la estructura que se representa en la Figura 2.5, que puede verse como una unidad de  $[Pt\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}_3]$ , con un átomo de Pt(IV) en un entorno octaédrico distorsionado, unida al fragmento  $[Pt\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}]$ , que contiene un centro de Pt(II), a través de dos átomos de azufre de ligandos diferentes.



**Figura 2.5.** Representación PLUTO de la estructura del dianión **12** en la sal de  $Ph_4P^+$  (configuración  $\Delta$  del centro octaédrico).

Los mejores datos fueron obtenidos para la sal  $(Ph_4P)_212$ , que cristaliza como un solvato de  $CH_2Cl_2$  en el grupo espacial  $P\bar{1}$ . Las dimensiones de la celdilla unidad, medidas a  $-140\text{ }^\circ\text{C}$ , son:  $a = 18.489(3)$ ,  $b = 18.634(3)$ ,  $c = 19.573(3)$  Å,  $\alpha = 99.389(4)$ ,  $\beta = 94.922(4)$ ,  $\gamma = 108.726(3)^\circ$ . La unidad asimétrica contiene un dianión **12**, dos

cationes  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  y las dos moléculas de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de solvatación. La celdilla unidad contiene los dos enantiómeros de **12**, relacionados por un centro de inversión. La estructura se refinó hasta  $wR2 = 0.37$  y  $R1 = 0.13$  (los átomos Pt y S del anión anisotrópicos, todos los demás átomos isotrópicos, los átomos de H no están incluidos), y su naturaleza puede establecerse inequívocamente, pero grandes zonas de densidad electrónica residual ( $9 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ), probablemente debidas a que el cristal era una macla, imposibilitaron un refinamiento satisfactorio. A pesar de ello, los datos permiten obtener unos valores de distancias y ángulos de enlace con una precisión relativamente aceptable (Tabla 2.5), que es apreciablemente mejor para el grupo central  $\text{Pt}_2\text{S}_8$  que para los grupos 2,7-di-*tert*-butil-fluoren-9-ilideno. Estos datos nos permiten comentar las principales características de la estructura del dianión **12**. La geometría de coordinación es octaédrica para el átomo Pt(1) y plano-cuadrada para Pt(2) (Figura 2.5), y en ambos casos está apreciablemente distorsionada debido al estrecho bocado de los ligandos ditiolato. Los ángulos S-Pt-S que corresponden a los anillos quelato  $\text{CS}_2\text{Pt}$  varían entre  $73.25$  y  $75.23^\circ$ , que son valores normales para este tipo de anillos. En consecuencia, el resto de los ángulos S-Pt-S se desvían apreciablemente de los valores ideales de las geometrías plano-cuadrada y octaédrica. Los ángulos alrededor de los átomos de S se encuentran muy próximos a  $90^\circ$ , tanto los que actúan como monodentados como los que actúan como bidentados. Las distancias Pt(1)-S varían en el rango  $2.340$ - $2.393 \text{ Å}$  y son parecidas a las encontradas en varias sales de  $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-}$  [84] y de los polisulfuros  $[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]^{2-}$  [85] y  $[\text{Pt}(\text{S}_6)_3]^{2-}$ , [86] las cuales son las únicas especies con coordinación  $\text{PtS}_6$  que han sido previamente caracterizadas por difracción de rayos X. Las distancias Pt(2)-S(7) y Pt(2)-S(8), es decir, las que corresponden al ligando exclusivamente coordinado al centro de Pt(II), son parecidas a las encontradas en los complejos mononucleares de Pt(II) descritos en esta memoria. En cambio, las distancias Pt(2)-S(1) y Pt(2)-S(2), que corresponden a los átomos de S que actúan como puente, son apreciablemente mayores. La distancia Pt(1)-Pt(2) de  $3.481 \text{ Å}$  es mayor que el doble del radio de van der Waals para Pt ( $3.44 \text{ Å}$ ), [87] por lo que no es probable ningún tipo de interacción entre los dos centros metálicos.

**Tabla 2.5.** Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>12.

<b>Distancias de enlace</b>			
<b>Pt(1)-S(1)</b>	2.388(4)	<b>S(2)-C(49)</b>	1.832(16)
<b>Pt(1)-S(2)</b>	2.393(4)	<b>S(3)-C(30)</b>	1.769(15)
<b>Pt(1)-S(3)</b>	2.375(4)	<b>S(4)-C(27)</b>	1.737(15)
<b>Pt(1)-S(4)</b>	2.366(4)	<b>S(5)-C(30)</b>	1.717(16)
<b>Pt(1)-S(5)</b>	2.340(4)	<b>S(6)-C(49)</b>	1.753(16)
<b>Pt(1)-S(6)</b>	2.345(4)	<b>S(7)-C(20)</b>	1.774(15)
<b>Pt(2)-S(1)</b>	2.342(4)	<b>S(8)-C(20)</b>	1.738(16)
<b>Pt(2)-S(2)</b>	2.349(4)	<b>C(13)-C(49)</b>	1.32(2)
<b>Pt(2)-S(7)</b>	2.298(4)	<b>C(15)-C(27)</b>	1.37(2)
<b>Pt(2)-S(8)</b>	2.293(4)	<b>C(20)-C(44)</b>	1.357(19)
<b>S(1)-C(27)</b>	1.809(15)	<b>C(30)-C(47)</b>	1.32(2)
<b>Ángulos de enlace</b>			
<b>S(5)-Pt(1)-S(6)</b>	92.48(14)	<b>S(2)-Pt(2)-S(7)</b>	171.30(14)
<b>S(5)-Pt(1)-S(4)</b>	96.42(14)	<b>S(1)-Pt(2)-S(2)</b>	86.28(13)
<b>S(6)-Pt(1)-S(4)</b>	168.93(14)	<b>C(27)-S(1)-Pt(2)</b>	110.5(5)
<b>S(5)-Pt(1)-S(3)</b>	73.25(13)	<b>C(27)-S(1)-Pt(1)</b>	87.9(5)
<b>S(6)-Pt(1)-S(3)</b>	94.19(14)	<b>Pt(1)-S(1)-Pt(2)</b>	94.75(14)
<b>S(4)-Pt(1)-S(3)</b>	94.67(14)	<b>C(49)-S(2)-Pt(2)</b>	103.9(5)
<b>S(1)-Pt(1)-S(5)</b>	101.69(13)	<b>C(49)-S(2)-Pt(1)</b>	87.4(5)
<b>S(1)-Pt(1)-S(6)</b>	98.21(14)	<b>Pt(2)-S(2)-Pt(1)</b>	94.46(14)
<b>S(1)-Pt(1)-S(4)</b>	73.58(13)	<b>C(30)-S(3)-Pt(1)</b>	88.0(5)
<b>S(1)-Pt(1)-S(3)</b>	166.84(13)	<b>C(27)-S(4)-Pt(1)</b>	90.3(5)
<b>S(2)-Pt(1)-S(5)</b>	166.37(14)	<b>C(30)-S(5)-Pt(1)</b>	90.4(5)
<b>S(2)-Pt(1)-S(6)</b>	74.44(13)	<b>C(49)-S(6)-Pt(1)</b>	90.8(5)
<b>S(2)-Pt(1)-S(4)</b>	97.02(13)	<b>C(20)-S(7)-Pt(2)</b>	88.9(5)
<b>S(2)-Pt(1)-S(3)</b>	103.39(14)	<b>C(20)-S(8)-Pt(2)</b>	90.0(5)
<b>S(1)-Pt(1)-S(2)</b>	84.29(13)	<b>S(7)-C(20)-S(8)</b>	105.9(8)
<b>S(7)-Pt(2)-S(8)</b>	75.23(15)	<b>S(1)-C(27)-S(4)</b>	106.8(8)
<b>S(1)-Pt(2)-S(8)</b>	170.40(15)	<b>S(3)-C(30)-S(5)</b>	107.6(8)
<b>S(1)-Pt(2)-S(7)</b>	101.27(14)	<b>S(2)-C(49)-S(6)</b>	106.1(8)
<b>S(2)-Pt(2)-S(8)</b>	97.98(14)		

## 2.5. Espectros de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos de platino y paladio con el ligando (fluoren-9-iliden)metanoditiolato y sus análogos sustituidos muestran las señales correspondientes a los protones aromáticos del ligando entre 8.97 y 6.60 ppm. Las resonancias de los protones H1 y H8 (8.97–7.86 ppm) aparecen desplazadas a frecuencias significativamente mayores que las observadas para los ditioatos libres **1a-c**, lo cual constituye una característica distintiva de los ligandos (fluoren-9-iliden)metanoditiolato coordinados.<sup>[80]</sup>

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestran la resonancia del átomo de carbono C9 en un intervalo muy estrecho alrededor de 130 ppm, mientras que el desplazamiento químico del átomo de carbono del grupo  $\text{CS}_2$  sufre variaciones significativas, siendo mucho mayor para los derivados aniónicos que para los neutros (Tabla 2.6). Estas variaciones están de acuerdo con la tendencia observada en los complejos de oro,<sup>[80]</sup> para los cuales el desplazamiento químico del átomo de carbono del grupo  $\text{CS}_2$ , decrece conforme decrece la carga negativa del complejo, o aumenta el estado de oxidación del centro metálico, o su carácter aceptor.

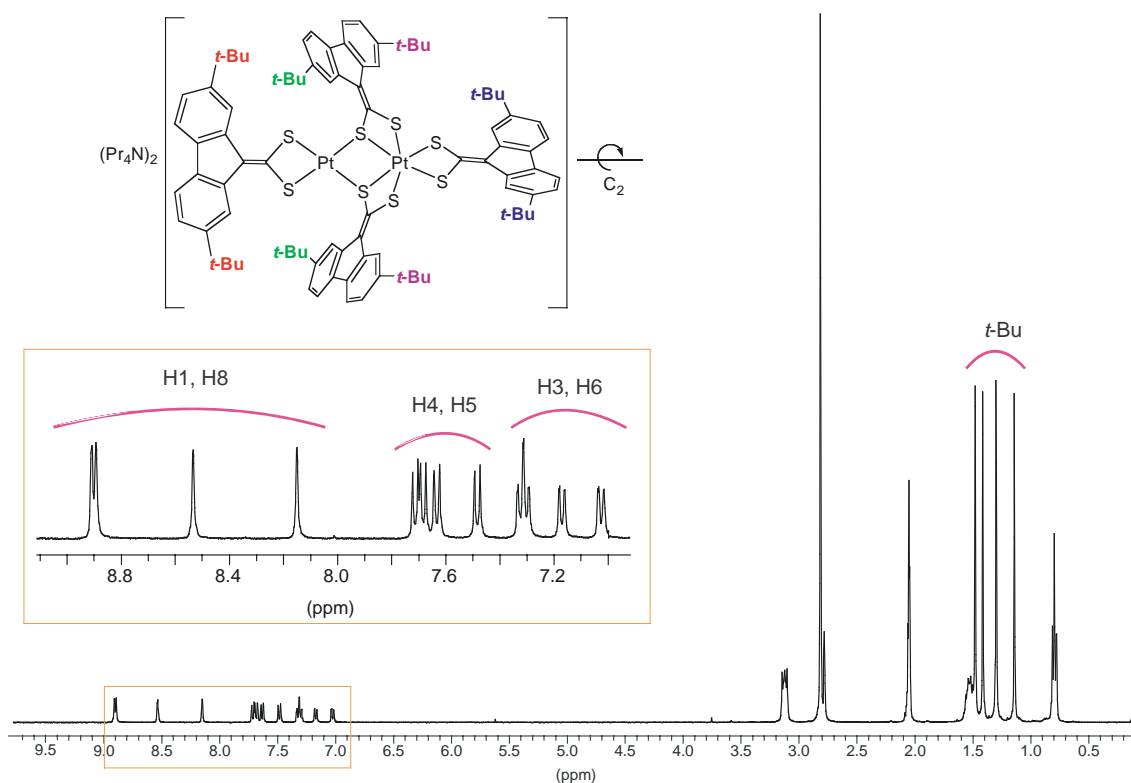
**Tabla 2.6.** Desplazamientos químicos de los átomos C9 y  $\text{CS}_2$  ( $\delta$ , ppm).

Complejo	C9	$\text{CS}_2$	Complejo	C9	$\text{CS}_2$	Complejo	C9	$\text{CS}_2$
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a}$	125.3	187.1	<b>4a</b>		162.5	<b>8b</b>	130.2	157.8
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2c}$	125.4	186.5	<b>4b</b>		159.5	<b>9</b>	131.7	158.8
$(\text{pipH})_2\mathbf{2b}$	126.3	183.6	<b>4c</b>	128.8	162.3	<b>10</b>	127.1	163.0
$[\text{Pt}(\text{pip})_4]\mathbf{2a}$	125.4	186.4	<b>5a</b>	129.9	165.2	<b>11</b>	127.9	162.4
$[\text{Pt}(\text{pip})_4]\mathbf{2b}$	126.0	183.8	<b>5b</b>	130.4	162.7	$(\text{PPN})_2\mathbf{12}$	128.7	149.4
$[\text{Pt}(\text{pip})_4]\mathbf{2c}$	125.6	185.9	<b>7a</b>	129.2	163.0		128.6	148.9
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$	124.0	185.6	<b>7b</b>	130.0	159.1			148.9
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\mathbf{3}$	124.0	185.6	<b>8a</b>	131.5				148.4

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos  $\text{Q}_2\mathbf{12}$  ( $\text{Q} = \text{Et}_4\text{N}^+, \text{Pr}_4\text{N}^+, \text{PPN}^+$ ) y el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de  $(\text{PPN})_2\mathbf{12}$  (Figura 2.6; Figura A1 del apéndice) están de acuerdo con la estructura dinuclear representada en la Figura 2.5 (sección 2.4). El dianión **12** es una molécula quiral con simetría  $\text{C}_2$  (en disolución), con tres tipos de ligandos ditiolato. Los dos ditiolatos puente son equivalentes entre si, pero a diferencia de los ligandos quelato, no se encuentran sobre el eje de simetría  $\text{C}_2$  y por tanto no



contienen átomos equivalentes. Como resultado, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **Q212** muestran un total de cuatro singletes de la misma intensidad para los grupos *t*-Bu y tres grupos de cuatro señales para los protones aromáticos (Figura 2.6).



**Figura 2.6.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{12}$  en  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

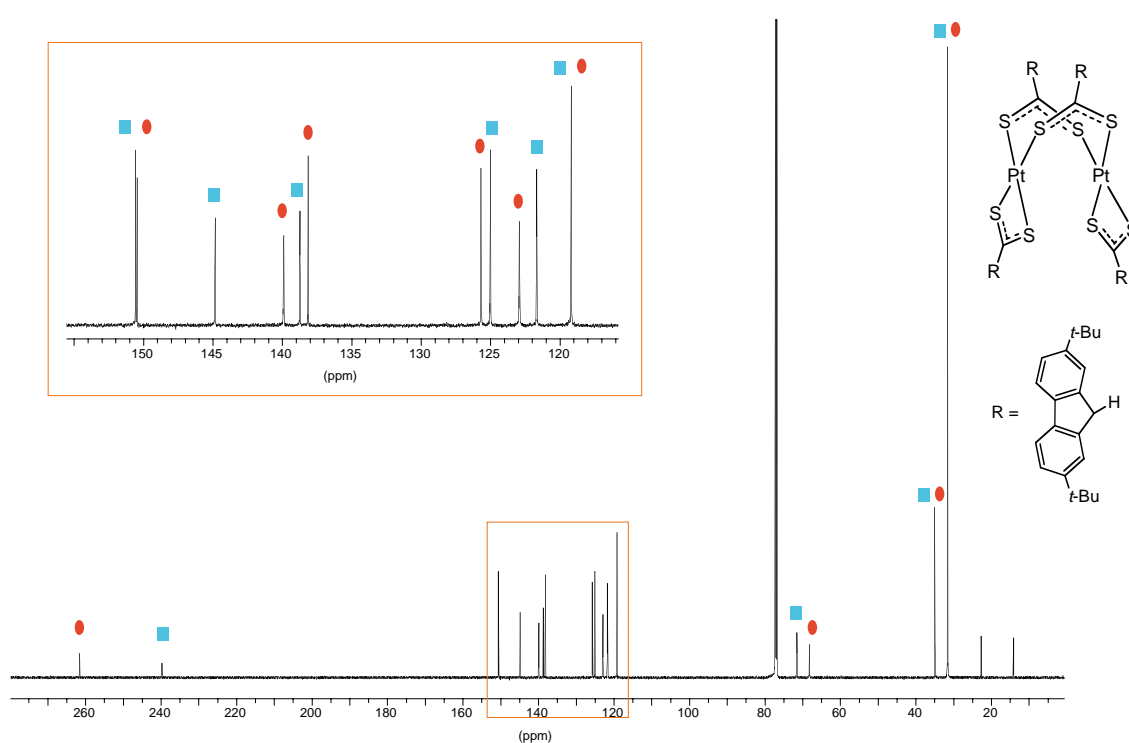
Sólo se pudo registrar el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para la sal de  $\text{PPN}^+$ , que es la más soluble, el cual muestra cuatro señales para cada uno de los átomos de carbono del ligando ditiolato, excepto para el  $\text{CS}_2$  y el C9 (Figura A1 del apéndice). Las tres resonancias esperadas para el átomo de carbono del grupo  $\text{CS}_2$  aparecen a 174.9, 165.5 y 152.5 ppm. La última es de mayor intensidad y se puede asignar a los ligandos puente. Sólo se observan dos de las tres resonancias esperadas para el C9 (128.7 y 128.6 ppm), probablemente porque una de ellas está solapada por las señales del catión  $\text{PPN}^+$ .

La presencia de ligandos ditiolato en los complejos **13**, **Q14** y **Q15** se confirma claramente por la resonancia del átomo H9 del grupo 2,7-di-*tert*-butilfluorenilo, que aparece en una región muy característica (rango 5.44–4.32 ppm). Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **13** muestran señales duplicadas para los protones y para los átomos de carbono del ligando ditiolato, lo que está de acuerdo con la presencia de dos ligandos puente y dos ligandos quelato como se muestra en el Esquema 2.5. Las sales **Q14** y **Q15** dan lugar a las mismas resonancias para los protones del anión, con un

conjunto de señales correspondientes al ligando ditionato y otro conjunto correspondiente al ligando ditionato simétrico. Los átomos C9 en los ligandos ditionato aparecen a un desplazamiento mucho menor que en el caso de los ligandos ditionato, al contrario de lo que ocurre con los desplazamientos de los átomos CS<sub>2</sub>, que aumentan en el caso de los ligandos ditionato. Por la baja solubilidad y la inestabilidad de los ditionato/ditionato complejos **Q14**, no se pudo obtener el espectro de RMN de <sup>13</sup>C de estos complejos.

**Tabla 2.7.** Desplazamientos químicos ( $\delta$ , ppm) de los átomos C9 y CS<sub>2</sub> para el ditionato-complejo **13** y los ditionato/ditionato-complejos **Q15**.

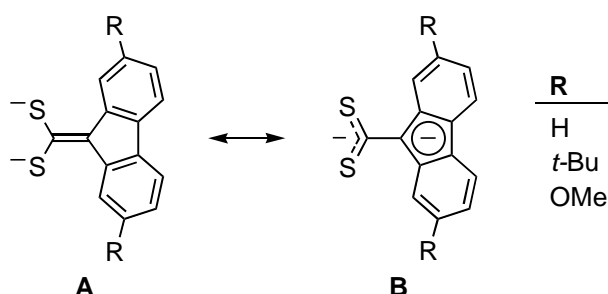
Complejo	C9 ditionato	C9 ditionato	CS <sub>2</sub> ditionato	CS <sub>2</sub> ditionato
<b>13</b>	–	71.5, 68.2	–	261.5, 239.8
<b>Pr<sub>4</sub>N15</b>	126.9	72.6	174.5	265.4
<b>Bu<sub>4</sub>N15</b>	138.7	71.8	173.8	264.2



**Figura 2.7.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C de **13**. Las señales que corresponden al mismo par de ligandos equivalentes aparecen con el mismo símbolo en la parte superior.

## 2.6. Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos en estado sólido de los complejos de platino y paladio con el ligando (fluoren-9-iliden)metanoditiolato y sus derivados sustituidos muestran una o dos bandas entre  $1500$  y  $1538\text{ cm}^{-1}$  que se pueden asignar al modo  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ .<sup>[48]</sup> Al igual que en el caso de complejos de oro previamente descritos,<sup>[80]</sup> se observan variaciones en las energías de las bandas  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$  que se pueden atribuir al estado de oxidación del centro metálico y la naturaleza de los ligandos enlazados a él, que afectan a la fortaleza de la componente  $\pi$  del enlace  $\text{C}=\text{CS}_2$ . Generalmente, un alto estado de oxidación y/o la presencia de ligandos débilmente dadores favorece la forma resonante **A** del ligando (fluoren-9-iliden)metanoditiolato (Esquema 2.6) e incrementa la energía de la banda  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ .



Esquema 2.6

Los complejos dianiónicos **2a-c** y **3** muestran las energías más bajas para esta banda (alrededor de  $1500\text{ cm}^{-1}$ ). El resto de complejos muestran energías superiores a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , siendo los complejos neutros **4a-c**, **5a-c**, **6**, **7a-c**, **8a-c**, **9**, **10** y **11** los que por lo general muestran las energías más altas. Los complejos monoprotonados **14** y **15** ( $1514$  y  $1524\text{ cm}^{-1}$ ) presentan una banda con una energía media entre los dianiónicos y los neutros (Tablas 2.8 y 2.9).

La banda  $\nu(\text{M}-\text{S})$  solo se puede asignar inequívocamente para los complejos dianiónicos **2a-c** y **3**, y aparece sobre  $340\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla 2.8.** Bandas infrarrojas más relevantes para los ditiolato-complejos aniónicos de paladio y platino ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Complejo	$\nu(\text{C}=\text{S}_2)$	$\nu(\text{M}-\text{S})$	Complejo	$\nu(\text{C}=\text{S}_2)$	$\nu(\text{M}-\text{S})$
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a}$	1500	341	$(\text{Bu}_4\text{N})_2\mathbf{3}$	1496	344
$(\text{Et}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$	1500	342	$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{12}$	1510	
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$	1500	338	$(\text{Et}_4\text{N})_2\mathbf{12}$	1514	
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2c}$	1500	340	$(\text{PNN})_2\mathbf{12}$	1520	
$(\text{pipH})_2\mathbf{2b}$	1506	348	$(\text{PPh}_4)_2\mathbf{12}$	1514	
$[\text{Pt}(\text{pip})_4]\mathbf{2a}$	1498	338	$\text{Pr}_4\text{N}\mathbf{14}$	1514	353, 364
$[\text{Pt}(\text{pip})_4]\mathbf{2b}$	1503	348	$\text{DMANH}\mathbf{14}$	1514	
$[\text{Pt}(\text{pip})_4]\mathbf{2c}$	1504	340	$\text{Pr}_4\text{N}\mathbf{15}$	1524	
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$	1500	342	$\text{Bu}_4\text{N}\mathbf{15}$	1524	

**Tabla 2.9.** Bandas infrarrojas más relevantes para los ditiolato-complejos neutros de paladio y platino ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Complejo	$\nu(\text{C}=\text{S}_2)$	Complejo	$\nu(\text{C}=\text{S}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
<b>4a</b>	1530	<b>7b</b>	1538	
<b>4b</b>	1538	<b>7c</b>	1537	
<b>4c</b>	1537	<b>8a</b>	1529	2195, 2165
<b>5a</b>	1527	<b>8b</b>	1537	2201, 2176
<b>5b</b>	1536	<b>8c</b>	1530	2202, 2174
<b>5c</b>	1532	<b>9</b>	1538	2222, 2198
<b>6</b>	1534	<b>10</b>	1536	
<b>7a</b>	1521	<b>11</b>	1536	

## 2.7. Espectroscopia de masas

Debido a la dificultad para completar la caracterización de los complejos  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$ ,  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{12}$ ,  $\mathbf{13}$ ,  $\mathbf{Q14}$  ( $\text{Q} = \text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{DMANH}^+$ ) mediante difracción de rayos X de monocristal, se midieron los espectros de masas FAB (Fast Atom Bombardment) y/o de ionización por electrospray (ESI), para confirmar la nuclearidad de los mismos. Los listados completos de picos y su asignación se recogen en las Tablas A1-A7 del apéndice.

El pico más abundante en el espectro de masas ESI negativo de  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$  aparece a  $m/z$  450 y corresponde a la especie dianiónica **2b**. Se observa también la distribución isotópica correspondiente al monoanión resultante de la pérdida de un electrón de **2b** y también la asociación iónica  $\text{Pr}_4\text{N}\mathbf{2b}$  (los picos más intensos a  $m/z$  900 y 1086, respectivamente).

El patrón isotópico del par iónico  $\text{Pr}_4\text{N12}$  se observa en los espectros de masas FAB y ESI de aniones de  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{12}$  a  $m/z$  1985. La fragmentación de  $\mathbf{12}$  en FAB da lugar fundamentalmente a  $\mathbf{2b}$  monoaniónico, mientras que la técnica ESI, que es más suave, permite la observación de varias especies dinucleares.

El espectro de masas FAB de cationes de  $\mathbf{13}$  muestra la distribución isotópica correspondiente al ion dinuclear  $\text{M}^+$  a  $m/z$  1804, con una abundancia relativa del 35 %, mientras que el ion más abundante es la especie mononuclear  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{CCH}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2]^+$ , el cual probablemente resulta de la fragmentación del ion  $\text{M}^+$ . En el modo negativo, el espectro de masas FAB de  $\mathbf{13}$  muestra la distribución isotópica de  $\mathbf{2b}$  monoaniónico como el ión más abundante, mientras que las especies dinucleares, parcialmente desprotonadas,  $[\text{Pt}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2\{\text{S}_2\text{CCH}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2]^-$  y  $[\text{Pt}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2-2,7})\}_2\{\text{S}_2\text{CCH}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_{2,7})\}_2]^-$ , aparecen con abundancias relativas muy bajas a  $m/z$  1802 y 1448, respectivamente, lo que indica que tienen muy baja estabilidad en comparación con  $\mathbf{2b}$  monoaniónico. La ionización de  $\mathbf{13}$  por la técnica de ESI en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  es muy escasa y el compuesto no es suficientemente soluble en MeCN, por lo que no se obtuvieron resultados coherentes.

La distribución isotópica más abundante en los espectros de masas de ESI de  $\text{Q14}$  ( $\text{Q} = \text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{DMANH}^+$ ), medidos en modo negativo a partir de disoluciones en MeCN o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  preparadas en el acto, se puede atribuir al anión mononuclear  $\mathbf{14}$ . El patrón es similar al de  $\mathbf{2b}$  monoaniónico pero desplazado una unidad a mayor  $m/z$ . Sin embargo, el pico más intenso aparece a también a  $m/z$  900 y no a 901, como era de esperar, probablemente debido a la contribución de pequeñas cantidades de  $\mathbf{2b}$  monoaniónico. Después de *ca.* 5 min en disolución, el espectro de masas ESI de  $\text{Q14}$  muestra la distribución isotópica del dianión  $\mathbf{2b}$  a  $m/z$  450, como resultado de la desprotonación de  $\mathbf{14}$ .

## 2.8. Conductividades molares en disolución

Debido a su baja solubilidad en  $\text{Me}_2\text{CO}$ , las conductividades molares de  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a}$ ,  $\text{Q}_2\mathbf{2b}$  ( $\text{Q} = \text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ) y  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$  se midieron en  $\text{MeNO}_2$  a concentraciones de *ca.*  $1 \times 10^{-4}$  M. Los valores encontrados ( $128\text{--}134 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ , Tabla 2.10) están dentro del rango dado por Geary<sup>[88]</sup> para electrolitos 2:1 en  $\text{MeNO}_2$  ( $115\text{--}250 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ); sin embargo, no es posible realizar comparaciones rigurosas

porque las concentraciones empleadas para obtener los valores de referencia (normalmente  $10^{-3}$  M) son mucho más altas.

Las conductividades del resto de los productos iónicos se midieron en  $\text{Me}_2\text{CO}$  a concentraciones algo más bajas,  $5 \times 10^{-4}$  M. Los valores encontrados para  $(\text{pipH})_2\mathbf{2b}$ ,  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2c}$  y  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\mathbf{3}$  ( $83$ ,  $94$  y  $90 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente) son considerablemente más bajos que los esperados para electrolitos 2:1 en  $\text{Me}_2\text{CO}$  (rango de  $160\text{--}200 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ),<sup>[88]</sup> probablemente debido a la formación de asociaciones iónicas. La conductividad de  $[\text{Pt}(\text{pip})_4]\mathbf{2b}$  ( $74 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) es bastante baja en comparación con los valores de referencia para electrolitos 1:1 (rango de  $100\text{--}140 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ). Aunque no hemos encontrado valores de referencia para electrolitos bivalentes en la bibliografía, estos valores confirman su naturaleza iónica.

**Tabla 2.10.** Conductividades molares en disolución de los compuestos homonucleares iónicos de platino y paladio a 298 K.

Complejo	$\Lambda_{\text{M}}^a$	Conc. <sup>b</sup>	Disolv.	Complejo	$\Lambda_{\text{M}}^a$	Conc. <sup>b</sup>	Disolv.
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a}$	130	1.2	$\text{MeNO}_2$	$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{12}$	134	1.0	$\text{Me}_2\text{CO}$
$(\text{Et}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$	128	1.2	$\text{MeNO}_2$	$(\text{Et}_4\text{N})_2\mathbf{12}$	149	1.6	$\text{Me}_2\text{CO}$
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$	134	1.0	$\text{MeNO}_2$	$(\text{PPN})_2\mathbf{12}$	144	4.4	$\text{Me}_2\text{CO}$
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2c}$	94	2.3	$\text{Me}_2\text{CO}$	$(\text{Ph}_4\text{P})_2\mathbf{12}$	199	2.3	$\text{Me}_2\text{CO}$
$(\text{pipH})_2\mathbf{2b}$	83	4.7	$\text{Me}_2\text{CO}$	$(\text{Pr}_4\text{N})\mathbf{14}$	97	3.0	$\text{Me}_2\text{CO}$
$[\text{Pt}(\text{pip})_4]\mathbf{2b}$	74	4.2	$\text{Me}_2\text{CO}$	$\text{DMANH}\mathbf{14}$	95	3.2	$\text{Me}_2\text{CO}$
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$	129	2.1	$\text{MeNO}_2$	$(\text{Pr}_4\text{N})\mathbf{15}$	87	4.6	$\text{Me}_2\text{CO}$
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\mathbf{3}$	90	3.2	$\text{MeNO}_2$	$(\text{Bu}_4\text{N})\mathbf{15}$	91	4.1	$\text{Me}_2\text{CO}$

<sup>a</sup>  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . <sup>b</sup> M,  $\times 10^4$ .

Las sales  $\text{Q}_2\mathbf{12}$  ( $\text{Q} = \text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{PPN}^+$ ) dan conductividades en el rango  $121\text{--}149 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , próximas al límite inferior del intervalo de referencia para electrolitos 2:1. De nuevo, la asociación iónica y probablemente la baja movilidad del dianión  $\mathbf{12}$ , podrían justificar estos valores. Sin embargo, la conductividad encontrada para  $(\text{Ph}_4\text{P})_2\mathbf{12}$ ,  $199 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , está dentro del rango para electrolitos 2:1. Las conductividades molares de las sales  $\text{Q}\mathbf{14}$  [ $97$  ( $\text{Q} = \text{Pr}_4\text{N}^+$ ) y  $95 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $\text{Q} = \text{DMANH}^+$ )] y  $\text{Q}\mathbf{15}$  [ $87$  ( $\text{Q} = \text{Pr}_4\text{N}^+$ ) y  $91 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $\text{Q} = \text{Bu}_4\text{N}^+$ )], pese a que son un poco bajas, concuerdan con los valores dados para los electrolitos 1:1.

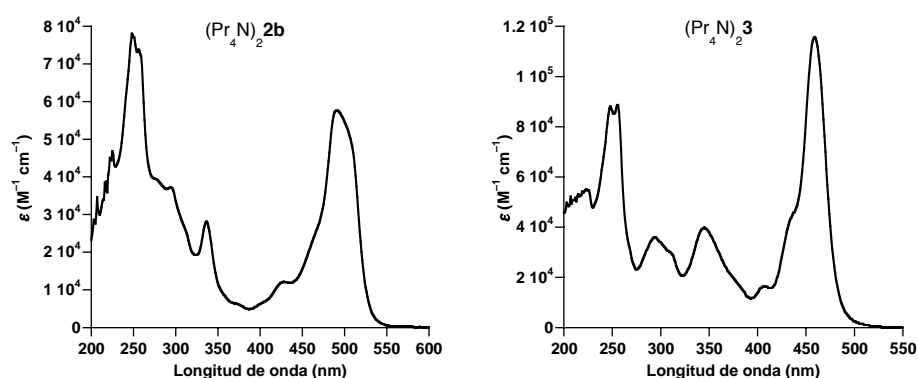
## 2.9. Espectros de absorción electrónica

Los espectros de absorción de UV-visible para los complejos de platino y paladio se midieron en el rango 200–700 nm en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 298 K. Todos ellos muestran las bandas procedentes del resto fluoren-9-ilideno sobre 230, 250 y 300 nm.<sup>[80]</sup> Las absorciones con  $\lambda_{\text{máx}} > 330$  nm se recogen en las Tablas 2.11, 2.13, 2.15, 2.17, 2.18 y 2.19.

*Espectros de absorción de los complejos dianiónicos.* Los espectros de los complejos dianiónicos de Pt **Q<sub>2</sub>2a–c** muestran bandas de intensidad media en las regiones de 330–340 y 400–430 nm, y una banda muy intensa en el rango 490–501 nm (Tabla 2.11, Figura 2.8). Los espectros de los compuestos de Pd **Q<sub>2</sub>3** (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) son idénticos entre sí y muy parecidos a los de sus análogos de Pt, si bien la banda intensa aparece a mayor energía (459 nm) y tiene un coeficiente de extinción molar mucho mayor. La forma de estos espectros es similar a la observada para los complejos isoelectrónicos de oro(III) [Au{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>R<sub>2-2,7</sub>)}<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (R = H, *t*-Bu, OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>).<sup>[80]</sup> En todos los casos, la banda intensa de menor energía puede asignarse a una transición de transferencia de carga metal-ligando (MLCT), en la que el HOMO es una combinación de orbitales del metal y del ditiolato y el LUMO es un orbital  $\pi^*$  localizado sobre el ditiolato.<sup>[16, 32]</sup> Debido al carácter mixto metal/ligando del HOMO, este tipo de transición puede considerarse también una mezcla de transición intraligando (IL) y MLCT. Los elevados coeficientes de extinción molar observados para esta banda son típicos de transiciones de transferencia de carga en complejos con ligandos 1,1-etilenoditiolato.<sup>[1]</sup> El hecho de que la energía de esta banda sea apreciablemente mayor para el complejo de Pd **3** que para su homólogo de Pt **2b** es característico de las transiciones MLCT para estos metales y confirma la participación de los orbitales del metal.<sup>[32, 64]</sup>

**Tabla 2.11.** Bandas de absorción para los compuestos dianiónicos en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca.  $5 \times 10^{-5}$  M) a 298 K ( $\lambda_{\text{máx}} > 330$  nm).

Complejo	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2a</b>	338 (12500), 435 (sh, 7100), 501 (38100)
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2b</b>	337 (28100), 428 (12200), 490 (57600)
[Pt(pip) <sub>4</sub> ] <b>2b</b>	408 (6100), 441 (14100), 471 (30000)
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2c</b>	398 (20500), 492 (46100)
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>3</b>	345 (39900), 407 (16300), 435 (sh, 43800), 459 (115800)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>3</b>	345 (35800), 407 (15000), 435 (sh, 40800), 459 (100800)



**Figura 2.8.** Espectros de absorción de los complejos  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$  y  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K.

**Tabla 2.12.** Máximos de absorción correspondientes a la transición MLCT en diversos complejos del tipo  $[\text{M}(\text{ditiolato})_2]^{2-}$ .

Ditiolato	M	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$	Referencia
<i>i</i> -mnt	Pt	413	[32]
<i>i</i> -mnt	Pd	377	[32]
ecda	Pt	424	[16]
$(\text{C}_5\text{H}_4)=\text{CS}_2^{2-}$	Pt	516	[49]
$(\text{C}_5\text{H}_4)=\text{CS}_2^{2-}$	Pd	469	[49]
mnt	Pt	474	[89]
qdt	Pt	510	[90]

En comparación con complejos análogos que contienen ligandos 1,1-etilenditiolato con sustituyentes retiradores de electrones, las energías de las transiciones MLCT en  $\mathbf{Q}_2\mathbf{2a-c}$  y  $\mathbf{Q}_2\mathbf{3}$  son considerablemente más bajas (Tabla 2.12). Así, en los casos de los complejos de Pt  $\mathbf{Q}_2\mathbf{2a-c}$ , la energía de la banda MLCT es hasta  $4250\text{ cm}^{-1}$  menor que en los complejos aniónicos  $[\text{Pt}(\textit{i}\text{-mnt})_2]^{2-}$  (413 nm)<sup>[32]</sup> y  $[\text{Pt}(\text{ecda})_2]^{2-}$  (424 nm)<sup>[16]</sup> y sólo comparable con las encontradas en el derivado de (ciclopentadieniliden)metanoditiolato (516 nm)<sup>[49]</sup> y 1,2-ditioleno-complejos como  $[\text{Pt}(\text{mnt})_2]^{2-}$  (474 nm)<sup>[89]</sup> y  $[\text{Pt}(\text{qdt})_2]^{2-}$  (510 nm; qdt = quinoxalina-2,3-ditiolato).<sup>[90]</sup> También en el caso del complejo de Pd  $\mathbf{Q}_2\mathbf{3}$  se observa que la energía de la banda MLCT es mucho menor que para  $[\text{Pd}(\textit{i}\text{-mnt})_2]^{2-}$  (377 nm),<sup>[32]</sup> mientras que es similar a la encontrada para el complejo con (ciclopentadieniliden)metanoditiolato (469 nm).<sup>[49]</sup> Aunque es de esperar que la naturaleza de los ligandos ditiolato afecte tanto a la energía del HOMO como la del LUMO, la considerable disminución de la diferencia energética entre el HOMO y el LUMO en los complejos  $\mathbf{Q}_2\mathbf{2a-c}$  y  $\mathbf{Q}_2\mathbf{3}$  con respecto a sus análogos



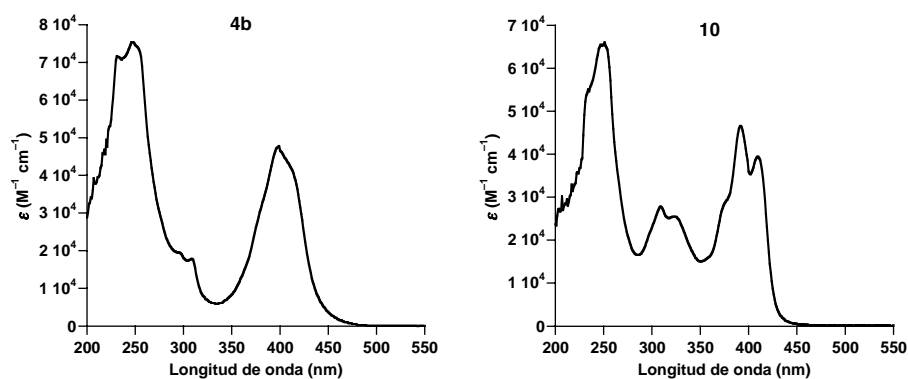
con *i*-mnt y ecda es probablemente el resultado de un aumento considerable de la energía del HOMO debido al fuerte carácter dador de los ligandos (fluoren-9-iliden)metanoditiolato.

*Espectros de absorción de los complejos con fosfinas.* Los espectros de los fosfino-complejos **4,5a–c**, **6** y **10** muestran una o dos bandas muy intensas a longitudes de onda mayores que 330 nm (Tabla 2.13). En el caso de los complejos de Pt con PPh<sub>3</sub>, se observa una banda de forma triangular sobre 400 nm, que se resuelve en dos bandas para los análogos de PEt<sub>3</sub> a 390 y 410 nm (Figura 2.9). Para el compuesto con dppm **6**, las dos bandas no se llegan a resolver completamente, observándose la menos intensa como un hombro. Para el complejo de Pd **10**, se observan también dos bandas, que coinciden aproximadamente en energía con las observadas para los complejos de Pt.

**Tabla 2.13.** Bandas de absorción para los compuestos con fosfinas en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca.  $5 \times 10^{-5}$  M) a 298 K ( $\lambda_{\text{máx}} > 330$  nm).

Complejo	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
<b>4a</b>	398 (45400)
<b>4b</b>	399 (47800)
<b>4c</b>	396 (30000)
<b>5a</b>	392 (26600), 410 (26900)
<b>5b</b>	391 (31900), 408 (28800)
<b>5c</b>	389 (35500), 405 (30900)
<b>6</b>	394 (37300), 412 <sup>a</sup> (31300)
<b>10</b>	392 (46600), 409 (39400)

<sup>a</sup> Hombro.



**Figura 2.9.** Espectros de absorción de los complejos **4b** y **10** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 298 K.

Las absorciones de menor energía de los complejos del tipo [Pt(1,1-etilenoditiolato)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] han sido asignadas a transiciones MLCT en las que el HOMO es una combinación de orbitales del metal y el ditiolato y el LUMO es un orbital  $\pi^*$  del ditiolato.<sup>[17, 18]</sup> Por similitud estructural, esta misma asignación parece la más adecuada para los complejos **4,5a-c**, **6** y **10**. Sin embargo, debido a que no se observan diferencias significativas entre las energías de absorción del complejo de Pt **4b** y su análogo de Pd **10**, es probable que la participación de los orbitales del metal sea menor que en los casos de los complejos aniónicos y que, por tanto, la asignación más precisa sea un transición intraligando (IL) con cierto carácter de MLCT. Las menores energías de las absorciones MLCT observadas para los complejos aniónicos Q<sub>2</sub>**2a-c** en comparación con los fosfino-complejos son coherentes con el hecho de que las energías de los orbitales d deben ser mayores en los sistemas aniónicos que en los neutros. Las variaciones debidas a los ligandos en **4,5a-c** son pequeñas, pero el hecho de que se observen absorciones a energías más bajas para **5a-c** que para **4a-c** puede atribuirse al elevado carácter dador del ligando PEt<sub>3</sub>, el cual aumenta la energía del HOMO.<sup>[18]</sup> Al igual que en el caso de los complejos aniónicos, el fuerte carácter dador de los ligandos (fluoren-9-iliden)metanoditiolato es la causa de que las absorciones observadas para los fosfino-complejos **4,5a-c** y **6** sean de menor energía que las encontradas para [Pt(ecda)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (346 nm) y [Pt(ecda)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (364 nm), y en cambio similares a [Pt(mnt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (410 nm).<sup>[18]</sup> Este hecho se observa también al comparar la absorción del complejo de Pd **10** con las encontradas para los complejos [Pd{S<sub>2</sub>C=CHC(O)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N-x)}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (x = 2, 3, 4; 370-393 nm).<sup>[63]</sup>

**Tabla 2.14.** Máximos de absorción correspondientes a la transición de menor energía en diversos complejos del tipo [M(ditiolato)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Ditiolato	M	PR <sub>3</sub>	$\lambda_{\text{máx}}$ /nm	Referencia
ecda	Pt	PPh <sub>3</sub>	346	[18]
ecda	Pt	PCy <sub>3</sub>	364	[18]
mnt	Pt	PPh <sub>3</sub>	410	[18]
(3-py)C(O)CH=CS <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Pd	PPh <sub>3</sub>	370	[63]

*Espectros de absorción de los complejos con dbbpy.* Los espectros de absorción de los complejos de Pt **7a-c** y el complejo de Pd **11** son muy similares entre sí y muestran tres bandas de absorción con  $\lambda_{\text{máx}} > 330$  nm (Tabla 2.15). En CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, las

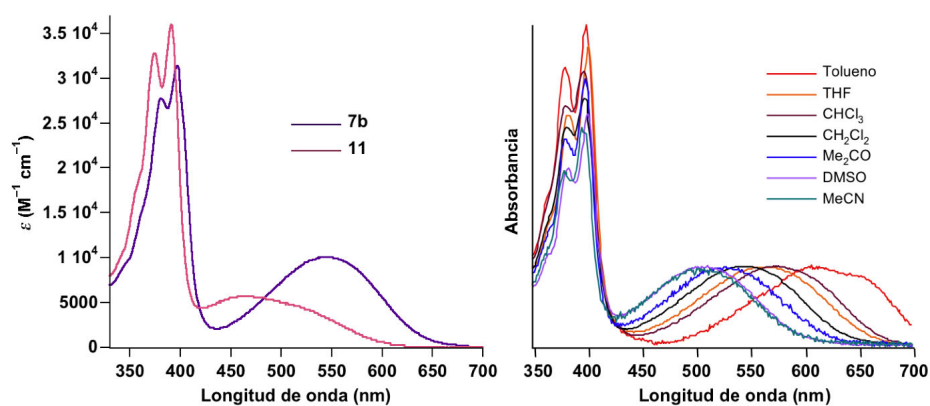
primeras dos bandas se observan a 380 y 400 nm, con pequeñas variaciones a lo largo de la serie, y poseen altos coeficientes de extinción molar (22100–36000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), mientras que la tercera banda es muy ancha (Figura 2.10) y está centrada a 532 (**7a**), 543 (**7b**), 531 (**7c**) ó 467 (**11**) nm, con unos coeficientes de extinción molar notablemente menores (5700–10800 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). Las dos bandas de mayor energía son insensibles a los cambios de disolvente y apenas varían al sustituir Pt por Pd, por lo que deben proceder de transiciones electrónicas localizadas fundamentalmente sobre el ligando ditiolato. Por el contrario, la posición de la banda de absorción ancha de menor energía depende del disolvente y se puede asignar a la transición solvatocrómica Pt(d)/S(p)- $\pi^*$ <sub>diimina</sub> típicamente observada en los complejos del tipo ditiolato(diimina)platino(II) y -paladio(II).<sup>[25, 64]</sup> Por simplicidad, esta banda ha sido denominada *charge-transfer-to-diimine*, es decir, transferencia de carga hacia la diimina. Los espectros de absorción UV-visible de **7a–c** y **11** en diversos disolventes orgánicos muestran que esta banda se desplaza hacia energías más bajas conforme disminuye la polaridad del disolvente (Tabla 2.16, Figura 2.10). Las representaciones de las energías de absorción de esta banda frente al parámetro de disolvente Pt(NN)(SS) introducido por Cummings y Eisenberg<sup>[64]</sup> dan lugar a correlaciones lineales aceptables ( $R^2 \geq 0.92$ ; Figura A2 del apéndice), cuyas pendientes corresponden a desplazamientos solvatocrómicos de 0.21 (**7a**), 0.23 (**7b**), 0.22 (**7c**) y 0.16 (**11**) (en cm<sup>-1</sup> × 10<sup>-3</sup>). Estos desplazamientos son generalmente más bajos que los publicados para las transiciones solvatocrómicas de otros complejos ditiolato(diimina)platino(II). La mayor energía de esta banda para el complejo de Pd **11** que para su homólogo de Pt **7b** confirma la participación de los orbitales del metal en esta transición.

**Tabla 2.15.** Bandas de absorción para los compuestos con dbbpy en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca. 5 × 10<sup>-5</sup> M) a 298 K ( $\lambda_{\text{máx}} > 330$  nm).

Complejo	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
<b>7a</b>	383 (28000), 399 (33100), 532 (10800)
<b>7b</b>	381 (27800), 397 (31400), 543 (10000)
<b>7c</b>	388 (22100), 395 (23500), 531 (8200)
<b>11</b>	375 (32800), 391 (36000), 467 (5700)

**Tabla 2.16.** Máximos de absorción de menor energía para los compuestos **7a–c** y **11** en disolventes de distinta polaridad (a concentraciones de  $5 \times 10^{-5}$  M).

Disolvente	Parámetro Pt(NN)(SS)	$\lambda_{\text{máx}}$ , nm			
		<b>7a</b>	<b>7b</b>	<b>7c</b>	<b>11</b>
tolueno	0.172	599	607	596	545
THF	0.494	552	564	553	497
CHCl <sub>3</sub>	0.610	560	572	557	509
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.765	532	543	531	467
Me <sub>2</sub> CO	0.797	512	528	513	451
DMSO	0.973	494	511	497	433
MeCN	1.000	490	502	495	446

**Figura 2.10.** Izquierda: Espectros de absorción de **7b** y **11** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 298 K. Derecha: Espectros de absorción de **7b** en disolventes de diferente polaridad; la absorbancia está normalizada al máximo de la banda solvatocrómica.

Como en el caso de las transiciones MLCT observadas para los complejos de Pt **Q<sub>2</sub>2a–c**, **4a–c**, y **5a–c**, las energías de las transiciones solvatocrómicas de **7a–c** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> son mucho más bajas que en otros complejos análogos de platino(II) que contienen dbbpy y 1,1-etilenoditiolatos con grupos funcionales retiradores de densidad electrónica (Tabla 2.17). Por ejemplo, las absorciones solvatocrómicas de [Pt(tbcda)(dbbpy)] (437 nm), [Pt(cpdt)(dbbpy)] (434 nm)<sup>[25]</sup> (cpdt = 1-dietilfosfonato-1-cianoetileno-2,2-ditiolato) y [Pt{S<sub>2</sub>C=C(COMe)<sub>2</sub>}(dbbpy)] (452 nm)<sup>[24]</sup> son alrededor de 3300 cm<sup>-1</sup> más altas en energía. Sólo los complejos análogos con ditiolenos como 2,3-toluenoditiolato (tdt, 563 nm), y maleonitriloditiolato (mnt, 497 nm) muestran una energía similar para esta transición.<sup>[25]</sup> Como la energía del LUMO situado en la diimina no se espera que varíe significativamente al variar el ligando ditiolato,<sup>[25]</sup> la menor diferencia energética HOMO-LUMO observada para los complejos **7a–c**

respecto a sus análogos con tbcda, cpdt o 2,2-diacetil-1,1-etilenoditiolato debe atribuirse a que la energía del HOMO, que es una combinación de orbitales del metal y del ditiolato, es considerablemente más alta para **7a-c** debido al fuerte carácter dador de los ligandos (fluoren-9-iliden)metanoditiolato.

**Tabla 2.17.** Máximos de absorción correspondientes a la transferencia de carga hacia la diimina en diversos complejos del tipo [M(ditiolato)(dbbpy)].

Ditiolato	M	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$	Referencia
tbcda	Pt	437	[25]
cpdt	Pt	434	[25]
$\{\text{MeC(O)}\}_2\text{C}=\text{CS}_2^{2-}$	Pt	452	[24]
tdt	Pt	563	[25]
mnt	Pt	497	[25]

*Espectros de absorción de los complejos con isocianuros.* Los espectros de absorción de los complejos de Pt **8a-c** (CNXy) muestran una sola banda entre 410 y 420 nm, que en el caso del complejo **9** (CN-*t*-Bu) se desdobra en dos picos a 390 y 408 nm (Tabla 2.18). Las energías y los coeficientes de extinción molar de estas absorciones son muy similares a los encontrados para los complejos con fosfinas, por lo que es posible proponer su asignación a transiciones IL/MLCT con escasa participación de los orbitales del metal.

**Tabla 2.18.** Bandas de absorción para los compuestos con isocianuros en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ca.  $5 \times 10^{-5}$  M) a 298 K ( $\lambda_{\text{máx}} > 330$  nm).

Complejo	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
<b>8a</b>	419 (35000)
<b>8b</b>	420 (27700)
<b>8c</b>	410 (29800)
<b>9</b>	390 (32500), 408 (31300)

*Espectro de absorción del complejo de Pt(II)/Pt(IV) 12.* Las sales  $\text{Q}_2\mathbf{12}$  (Q =  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{PPN}^+$ ) muestran espectros de absorción idénticos. Se observa una absorción muy intensa a 420 nm, la cual probablemente solapa bandas de mayor energía, ya que se

observan hombros débiles a 400 y 370 nm (Figura 2.11). La asignación de esta banda es incierta, pero su intensidad y energía sugieren una transición MLCT, como se observa para los complejos previamente descritos.

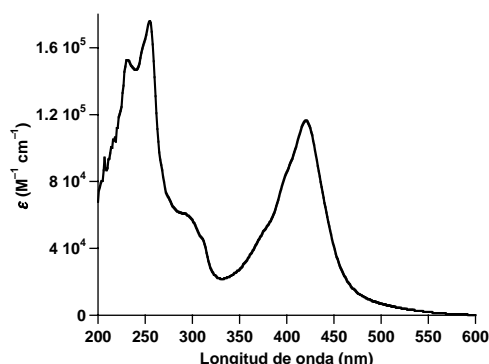


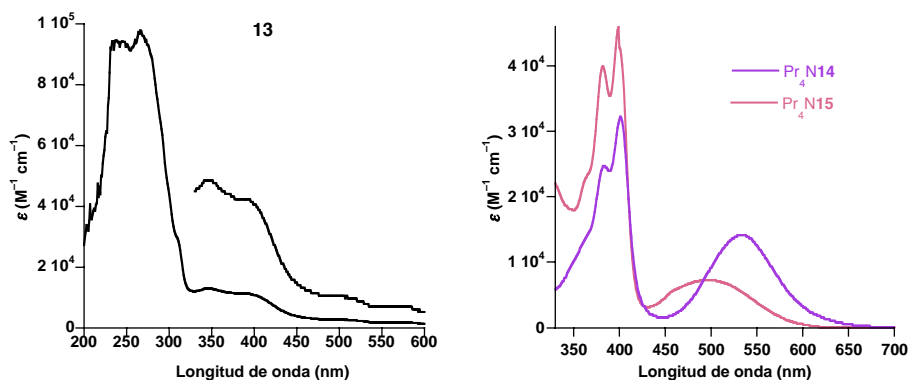
Figura 2.11. Espectro de absorción de  $(\text{PPN})_2\mathbf{12}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K.

Tabla 2.19. Bandas de absorción para los compuestos  $\text{Q}_2\mathbf{12}$ ,  $\mathbf{13}$ ,  $\text{Q14}$  y  $\text{Q15}$  en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ca.  $5 \times 10^{-5}$  M) a 298 K ( $\lambda_{\text{máx}} > 330$  nm).

Complejo	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{12}^a$	399 (sh), 417
$(\text{PPN})_2\mathbf{12}$	399 (sh, 82300), 420 (116400)
<b>13</b>	347 (12900), 388 (11300), 509 (2800), 574 (1900)
$\text{Pr}_4\text{N14}$	383 (27400), 401 (35600), 534 (15700)
$\text{DMANH14}$	384 (22300), 402 (28800), 535 (11400)
$\text{Pr}_4\text{N15}$	382 (39000), 399 (42300), 504 (7200)
$\text{Bu}_4\text{N15}$	382 (40000), 399 (45900), 496 (7200)

<sup>a</sup> No pudieron obtenerse valores precisos de concentración y  $\epsilon$  para este compuesto debido a su escasa solubilidad.

*Espectros de absorción de los ditioato-complejos.* Las absorciones del ditioato-complejo **13** con  $\lambda_{\text{máx}} > 300$  nm aparecen como bandas anchas centradas a 347, 388, 509 y 577 nm y con coeficientes de extinción molar de  $\epsilon = 12900, 11300, 2800$  y  $1900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Figura 2.12). Las primeras dos bandas son probablemente el resultado de la perturbación de la banda observada para el ditioato libre **1b** a 346 nm ( $\epsilon = 12000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), que procede de transiciones  $n\text{-}\pi^*$  en el grupo  $\text{CS}_2^-$ .<sup>[80]</sup> La baja intensidad y energía de las bandas a 509 y 577 nm son típicas de transiciones d-d centradas en el metal.



**Figura 2.12.** Espectros de absorción de los complejos **13**, Pr<sub>4</sub>N**14** y Pr<sub>4</sub>N**15** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 298 K.

Los espectros de absorción de las sales **Q14** (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, DMANH<sup>+</sup>) y **Q15** (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) en disoluciones de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> son muy similares entre sí y muestran tres bandas a longitudes de onda mayores que 330 nm (Tabla 2.19, Figura 2.12). Sorprendentemente, estas bandas se parecen en energía, intensidad y forma a las de los complejos con dbbpy **7a–c** u **11**, respectivamente. El complejo mixto ditiolato/ditioato análogo de oro(III) [Au{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>R<sub>2</sub>-2,7)}{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>R<sub>2</sub>-2,7)}] (R = H, *t*-Bu, OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sup>[80]</sup> da lugar a absorciones similares a energías ligeramente más altas. Las dos bandas más intensas que aparecen sobre 380 y 400 nm apenas se desplazan al sustituir Pt por Pd, por lo que, al igual que en los casos de los complejos con dbbpy, pueden asignarse a transiciones fundamentalmente localizadas sobre el ligando ditiolato. La banda ancha de menor energía a 534 (**14**) ó 504 (**15**) nm no se desplaza al utilizar disolventes de distinta polaridad, lo que indica que las variaciones de polaridad entre el estado fundamental y el estado excitado son pequeñas o nulas. Su origen es incierto y su asignación sólo puede realizarse de forma tentativa. En los espectros de los complejos del tipo bis(ditiolato) Q<sub>2</sub>**2a–c** y Q<sub>2</sub>**3** o del ditioato-complejo **13** no se observa ninguna banda similar, por lo que está claro que su existencia requiere la presencia tanto del ligando ditiolato como del ligando ditioato. Además, la mayor energía observada para esta banda en el complejo de Pd **15** sugiere una transición que involucra un HOMO con un marcado carácter metálico. Dado que el resto de los ditiolato-complejos descritos aquí comparten un HOMO que es una combinación de orbitales del metal y del ditiolato, es razonable que la transición responsable de esta banda implique un HOMO de naturaleza similar. El LUMO es posiblemente un orbital π\* del ditioato, el cual se espera que esté situado a menor energía que un orbital π\* similar del ditiolato,<sup>[91]</sup> y por lo tanto la transición se puede describir como un tipo particular de MMLLCT.

## 2.10. Espectros de excitación y emisión

Los compuestos  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a-c}$ ,  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ ,  $\mathbf{4,5a-c}$ ,  $\mathbf{6}$ ,  $\mathbf{7,8a-c}$ ,  $\mathbf{9}$ ,  $\mathbf{13}$  y  $\mathbf{Q14}$  ( $\text{Q} = \text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{DMANH}^+$ ) son fotoluminiscentes a 77 K y sus espectros de excitación y emisión se han medido tanto en estado sólido (dispersión en KBr o muestras policristalinas) como en vidrios congelados de DMM (DMF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH 1:1:1) o PrCN o disoluciones congeladas de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Todos ellos muestran luminiscencia a temperatura ambiente en estado sólido, mientras que sólo los complejos con diimina  $\mathbf{7a-c}$  y el complejo mixto ditiolato/ditioato  $\mathbf{Q14}$  emiten en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K. Los tiempos de vida de emisión han sido medidos algunos de los complejos. Los rendimientos cuánticos fueron medidos sólo para los complejos que emiten a temperatura ambiente en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Los resultados de las medidas se recogen en las Tablas 2.20-24. No se ha detectado luminiscencia para las sales  $\mathbf{Q}_2\mathbf{12}$  ni los complejos de paladio  $\mathbf{10}$ ,  $\mathbf{11}$  y  $\mathbf{Q15}$ .

*Excitación y emisión de los complejos dianiónicos.* Los espectros de emisión de los complejos dianiónicos  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a-c}$  en vidrios congelados de DMM a 77 K muestran un máximo agudo en el rango de 584-589 nm y hombros menos intensos a 600 y 640 nm. Cuando se miden en disoluciones congeladas de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , los espectros son casi idénticos a los obtenidos en vidrios congelados de DMM, pero los hombros se resuelven como picos agudos para  $\mathbf{2a}$  y  $\mathbf{2c}$  (Figura 2.13). Estos picos podrían corresponder a progresiones vibracionales, porque los espaciados (332–375 y 1450–1508  $\text{cm}^{-1}$ ) coinciden aproximadamente con las energías encontradas para los modos  $\nu(\text{Pt-S})$  y  $\nu(\text{C=CS}_2)$  en los espectros infrarrojos en estado sólido. Los correspondientes espectros de excitación muestran el máximo absoluto sobre 510 nm, el cual está relacionado con la banda MLCT observada a temperatura ambiente en los espectros de absorción. Los espectros de emisión en estado sólido muestran máximos anchos generalmente desplazados hacia el rojo respecto de las emisiones en disolución.



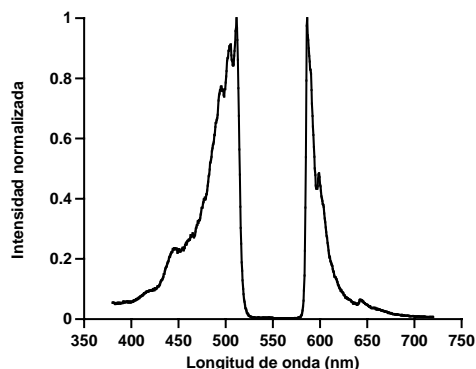


Figura 2.13. Espectros de excitación y emisión del complejo  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 77 K.

Tabla 2.20. Datos de luminiscencia para los complejos  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a-c}$  y  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ .<sup>a</sup>

complejo	medio (T/K)	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ <sup>b</sup>	$\tau/\mu\text{s}$ <sup>d</sup>
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a}$	sólido (298)	484, 521	544, 595	–
	sólido (77)	458, 483, 518	596, 658	
	DMM (77)	454, 511	587, 599, 642 <sup>c</sup>	
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$	sólido (298)	363, 456, 554	618	10
	sólido (77)	366, 456, 537	632	73
	DMM (77)	456, 510	589, 602	155
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2c}$	sólido (298)	473, 525	542, 587, 663	–
	sólido (77)	473, 518	633, 657	
	DMM (77)	458, 507	584, 596, <sup>c</sup> 638 <sup>c</sup>	
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$	sólido (77)	395, 456, 485	690	198
	DMM (77)	434, 451, 466	686	197

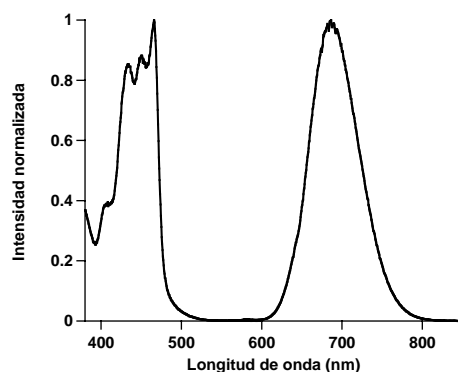
<sup>a</sup> Máximos absolutos en cursiva. <sup>b</sup> Al máximo de excitación de menor energía.

<sup>c</sup> Hombro. <sup>d</sup>  $\pm 5\%$

La luminiscencia de los complejos del tipo bis(1,1-etilenoditiolato)platino(II) se ha asignado a transiciones entre orbitales de la misma naturaleza que en los casos de las absorciones MLCT, pero desde un estado excitado triplete.<sup>[16]</sup> Los datos de excitación y emisión para  $\mathbf{Q}_2\mathbf{2a-c}$  y el relativamente importante desplazamiento de Stokes observado ( $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ ) apoyan la misma asignación para estos complejos. Las energías de emisión de  $\mathbf{Q}_2\mathbf{2a-c}$  son intermedias entre las de los complejos análogos con *i*-mnt (521 nm) y ecda (509 nm) y los que los ditioleno-complejos con mnt (712 nm) y qdt (643 nm).<sup>[16]</sup>

La Figura 2.14 muestra los espectros de excitación y emisión del complejo de paladio  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$  en un vidrio congelado de DMM a 77 K. Los picos de excitación de menor energía coinciden aproximadamente con la absorción MLCT observada en

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K. El espectro de emisión muestra una banda simétrica con una anchura de  $1474 \text{ cm}^{-1}$  a la mitad de su altura y sin estructura vibracional, que alcanza el máximo a 686 nm. El desplazamiento de Stokes es por tanto muy elevado ( $6882 \text{ cm}^{-1}$ ). En estado sólido (muestra policristalina), los espectros de excitación y emisión de  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$  son muy similares a los obtenidos en vidrio congelado de DMM.



**Figura 2.14.** Espectros de excitación y emisión del complejo  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$  en DMM a 77 K.

El gran desplazamiento de Stokes, la ausencia de estructura vibracional y el tiempo de vida de casi  $200 \mu\text{s}$  son compatibles con un estado excitado  $^3\text{d-d}$  fundamentalmente centrado en el metal.<sup>[92]</sup> Aunque no se han descrito complejos luminiscentes de paladio con ligandos 1,1-etilenoditiolato, es conocida la luminiscencia de ciertos complejos con coordinación  $\text{PdS}_4$ , como  $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ , que se debe a estados  $^3\text{d-d}$ .<sup>[76]</sup> El complejo dianiónico  $[\text{Pd}(\text{mnt})_2]^{2-}$  es también luminiscente a 77 K, y su emisión ha sido asignada a un estado excitado triplete que implica un LUMO que es esencialmente el orbital d vacante del metal y un HOMO que es una combinación de orbitales d del metal y  $\pi$  del ditioleno.<sup>[77]</sup> En vista de que las propiedades electrónicas de los ligandos (fluoren-9-iliden)metanoditiolato son similares a las de los 1,2-ditioleños en ciertos aspectos, parece apropiada una asignación similar para  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ . Así, aunque la banda de menor energía que se observa en el espectro de absorción de  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$  procede de una transición entre el HOMO, que es una combinación de orbitales del metal y el ditiolato, y un orbital  $\pi^*$  del ditiolato, el LUMO es básicamente el orbital d vacante del paladio y un estado que podemos denominar aproximadamente  $^3[\text{Pd}(\text{d})/\text{S}(\text{p})-\text{Pd}(\text{d})]$  es de menor energía y se convierte en el estado emisor.

El comportamiento luminiscente de  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$  es pues muy diferente al de su homólogo de platino  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$ . En el caso de platino, el desdoblamiento de los orbitales d causado por el campo de los ligandos es mucho mayor que para paladio, por

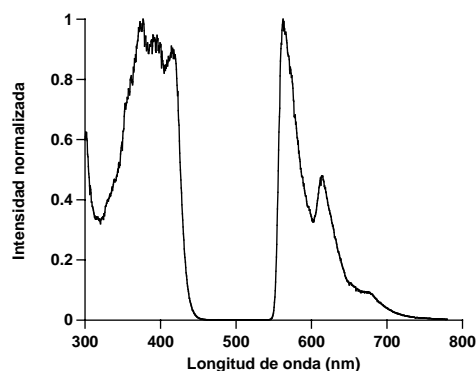
lo que el orbital d vacante debe tener mayor energía que el orbital  $\pi^*$  del ditiolato, de modo que el estado  $^3\text{MLCT}$  es el estado excitado de menor energía y por tanto el estado emisor.

*Excitación y emisión de los complejos con fosfinas.* Los fosfino-complejos **4,5a–c** y **6** dan lugar a espectros de emisión muy similares en vidrios de DMM a 77 K, con el máximo absoluto sobre 560 nm, un pico menos intenso a 610 nm y un hombro a 670 nm (Tabla 2.21, Figura 2.15). Los espaciados entre estos picos varían desde 1432 a 1518  $\text{cm}^{-1}$  a lo largo de la serie y se aproximan en algunos casos a la energía del modo  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ . Los espectros de excitación registrados a la longitud de onda de cualquiera de los picos de emisión son idénticos y muestran tres máximos en el rango 372–416 nm, el cual cubre el intervalo de longitudes de onda para las absorciones IL/MLCT. Los espectros de emisión en estado sólido para **4,5a–c** y **6** varían sólo ligeramente con respecto a los espectros en vidrios de DMM.

**Tabla 2.21.** Datos de excitación y emisión para los complejos **4,5a–c** y **6**.<sup>a</sup>

complejo	medio (T/K)	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ <sup>b</sup>
<b>4a</b>	sólido (298)	336, 449	575, 618, 656 <sup>c</sup>
	sólido (77)	435	630, 666
	DMM (77)	376, 395, 416	562, 614, 676 <sup>c</sup>
<b>4b</b>	sólido (298)	457	585, 634
	sólido (77)	456	576, 634
	DMM (77)	376, 394, 416	567, 618, 681 <sup>c</sup>
<b>4c</b>	sólido (298)	419	576, 612, 655 <sup>c</sup>
	sólido (77)	420	614, 663 <sup>c</sup>
	DMM (77)	373, 416	561, 611, 672 <sup>c</sup>
<b>5a</b>	sólido (298)	365, 405, 434	573, 618
	sólido (77)	365, 430	530, 614, 660
	DMM (77)	372, 405, 416	561, 610, 673 <sup>c</sup>
<b>5b</b>	sólido (298)	365, 436	582, 615, 666
	sólido (77)	365, 426	551, 624, 669
	DMM (77)	372, 389, 410	561, 612, 674 <sup>c</sup>
<b>5c</b>	sólido (298)	365, 430	565, 614, 675
	sólido (77)	423	624, 667
	DMM (77)	372, 391, 414	566, 618, 682 <sup>c</sup>
<b>6</b>	sólido (298)	363, 440	635, 662
	sólido (77)	363, 427	627, 658
	DMM (77)	373, 390, 409	563, 615, 676 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Máximos absolutos en cursiva. <sup>b</sup> Al máximo de excitación de menor energía. <sup>c</sup> Hombro.



**Figura 2.15.** Espectros de excitación y emisión del complejo **4a** en DMM a 77 K.

Como en los casos de los complejos aniónicos, las emisiones de los complejos **4,5a–c** y **6** pueden asignarse a transiciones entre orbitales de la misma naturaleza que los implicados en las absorciones IL/MLCT, pero desde un estado excitado triplete.<sup>[17, 18]</sup> Las energías de emisión de en disolución a 77 K son también menores que la observada para [Pt(ecda)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (495 nm) y se aproximan a la energía observada para [Pt(mnt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (597 nm).<sup>[18]</sup> Estas bajas energías de emisión para **4,5a–c** y **6** son coherentes con las bajas energías de las absorciones MLCT, las cuales se han discutido previamente.

*Excitación y emisión de los complejos con dbbpy.* Los complejos **7a–c** emiten en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 298 K, lo cual es típico de los complejos del tipo ditiolato(diimina)platino(II).<sup>[20-24]</sup> La excitación a la longitud de onda del máximo la banda de transferencia de carga hacia la diimina da como resultado una banda de emisión ancha cuyo máximo aparece sobre 700 nm (Figura 2.16, Tabla 2.22). Los espectros de excitación correspondientes reproducen los espectros de absorción, con dos bandas intensas y estrechas a 380 y 400 nm, y una banda ancha y menos intensa a 537 (**7a**), 548 (**7b**) o 535 (**7c**) nm, que coincide en energía con la absorción de transferencia de carga hacia la diimina. Los rendimientos cuánticos a temperatura ambiente son bajos ( $1.7\text{--}2.3 \times 10^{-4}$ ), pero comparables a los encontrados para otros ditiolatos de platino con dbbpy en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>[25]</sup> Las energías de emisión a 298 K no varían significativamente cuando los espectros se miden en PrCN. Sin embargo, a 77 K en vidrios congelados de PrCN, la banda de emisión es más estrecha y se desplaza hacia el azul hasta 600 nm, y aparece un hombro sobre 660 nm. Desplazamientos comparables hacia el azul, al pasar

de disoluciones de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a vidrios congelados de PrCN, se han observado para otros complejos del tipo ditiolato(diimina)platino(II), y han sido atribuidos a un efecto rígido-cromático comúnmente observado para muchos complejos con diiminas.<sup>[25, 93]</sup> En todos los casos, los espectros de excitación a 77 K registrados a la longitud de onda del máximo de emisión son idénticos a los registrados a la longitud de onda del hombro. Los dos picos más intensos a 380 y 400 nm, que corresponden a absorciones localizadas en el ditiolato, no varían en relación a los espectros de excitación a temperatura ambiente. Sin embargo, la banda correspondiente a la absorción de transferencia de carga hacia la diimina, que es ancha a 298 K, muestra alguna estructura a 77 K, con tres máximos relativos. Además depende del disolvente, experimentando el esperado desplazamiento hacia el azul al pasar de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a PrCN, que es un disolvente más polar. La excitación a cualquiera de estos máximos produce los mismos espectros de emisión.

**Tabla 2.22.** Datos de excitación y emisión para los complejos **7a-c**.<sup>a</sup>

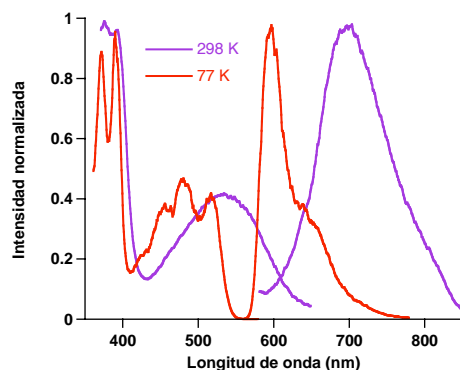
complejo	medio (T/K)	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ <sup>b</sup>	$\Phi_{\text{em}}$ <sup>d</sup>
<b>7a</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (298)	380, 398, 537	700	2.0
	PrCN (77)	377, 397, 450, 478, 516	595, 657 <sup>c</sup>	
	sólido (298)	578	705	
	sólido (77)	475, 582	700	
<b>7b</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (298)	380, 396, 548	711	1.7
	PrCN (77)	377, 397, 457, 490, 524	608, 661 <sup>c</sup>	
	sólido (298)	415, 521, 557, 612	730	
	sólido (77)	422, 518, 611, 654	776	
<b>7c</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (298)	376, 394, 535	698	2.3
	PrCN (77)	371, 391, 456, 480, 516	626, 652	
	sólido (298)	423, 468, 510, 556, 603	633, 677	
	sólido (77)	419, 507, 545, 595	668, 730 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup> Máximos absolutos en cursiva. <sup>b</sup> Al máximo de excitación de menor energía.

<sup>c</sup> Hombro. <sup>d</sup>  $\times 10^4$ .

Las emisiones de complejos del tipo ditiolato(diimina)platino(II) previamente descritos con otros 1,1-etilenoditiolatos han sido asignadas a múltiples estados emisores, que incluyen un estado triplete de la misma naturaleza orbital que la absorción de transferencia de carga hacia la diimina, y un estado triplete  $\pi-\pi^*$  fundamentalmente localizado sobre la diimina.<sup>[22, 36]</sup> Los datos de luminiscencia expuestos para **7a-c** a 77 K son coherentes con una asignación a un estado excitado de transferencia de carga

hacia la diimina, pero no permiten establecer con precisión el origen mixto de sus emisiones. Adicionalmente, el desplazamiento de Stokes relativamente grande, sugiere una multiplicidad triplete para los estados excitados. Las energías de emisión para **7a-c** son hasta  $2900\text{ cm}^{-1}$  (a 298 K en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) o  $3700\text{ cm}^{-1}$  (a 77 K en PrCN) más bajas que las de los análogos con tbcda, cpdt<sup>[25]</sup> y 2,2-diacetil-1,1-etilenoditiolato,<sup>[24]</sup> pero similares a la energía de emisión del complejo con 3,4-toluenoditiolato.<sup>[25]</sup>



**Figura 2.16.** Espectros de excitación y emisión del complejo **7c** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K y en PrCN a 77 K.

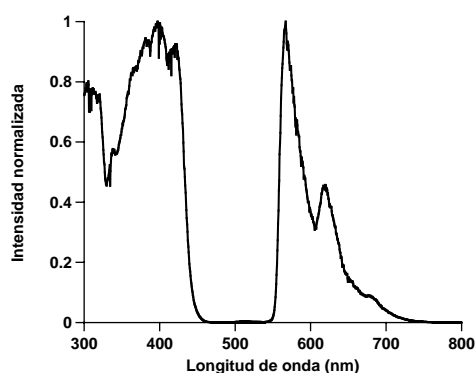
*Excitación y emisión de los complejos con isocianuros.* Los espectros de emisión de los complejos **8a-c** y **9** en vidrios congelados de PrCN son muy similares entre sí y parecidos a los de la serie de complejos con fosfinas **4,5a-c** y **6**, con un máximo absoluto alrededor de 570 nm, un pico menos intenso sobre 620 nm y un hombro sobre 670 nm (Tabla 2.23, Figura 2.17). La estructura vibracional es por tanto análoga a la observada para los complejos con fosfinas y el espaciado entre el máximo absoluto y el pico intermedio corresponde aproximadamente a la energía del modo  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ . Los espectros de excitación son también similares entre sí y muestran tres máximos en el intervalo 368-424 nm, que cubre la zona en la que aparece la banda observada en los espectros de absorción en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K. Los desplazamientos de Stokes son relativamente grandes ( $6000\text{-}6800\text{ cm}^{-1}$ ) e indican una multiplicidad triplete para el estado emisor. Los espectros de excitación y emisión en estado sólido son muy complicados y en ciertos casos difieren mucho de los observados en vidrios de PrCN, probablemente debido a la existencia de interacciones intermoleculares.

**Tabla 2.23.** Datos de excitación y emisión para los complejos **8a–c** y **9**<sup>a</sup>

complejo	medio (T/K)	$\lambda_{exc}/nm$	$\lambda_{em}/nm$ <sup>b</sup>
<b>8a</b>	PrCN (77)	368, 402, 424	571, 592 <sup>c</sup> , 565, 655 <sup>c</sup> , 688 <sup>c</sup>
	sólido (298)	369, 512	554, 592, 632 <sup>c</sup> , 655 <sup>c</sup>
	sólido (77)	366, 409, 497	636, 655
<b>8b</b>	PrCN (77)	369, 399, 423	573, 607, 623 <sup>c</sup>
	sólido (298)	366, 442, 543	624, 674 <sup>c</sup>
	sólido (77)	461, 541	630, 687
<b>8c</b>	PrCN (77)	381, 398, 423	567, 620, 676 <sup>c</sup>
	sólido (298)	368, 457	540 <sup>c</sup> , 574, 618 <sup>c</sup> , 654 <sup>c</sup>
	sólido (77)	367, 423, 449	629, 664
<b>9</b>	PrCN (77)	371, 384, 407	563, 613, 670 <sup>c</sup>
	sólido (298)	362, 456	591, 626, 661
	sólido (77)	376, 397, 422	533, 633, 665

<sup>a</sup> Máximos absolutos en cursiva. <sup>b</sup> Al máximo de excitación de menor energía.

<sup>c</sup> Hombro.

**Figura 2.17.** Espectros de excitación y emisión del complejo **8c** en PrCN a 77 K.

A la vista de las características de las emisiones de los complejos **8a–c** y **9** en PrCN a 77 K, es posible proponer su asignación a una transición que implica los mismos orbitales que la absorción IL/MLCT, pero desde un estado triplete. Esta asignación es análoga a la de los complejos con fosfinas **4,5a–c** y **6**. Hasta la realización del presente trabajo, no había sido descrita la luminiscencia de complejos de Pt(II) con ligandos 1,1-etilenoditiolato e isocianuros.

*Excitación y emisión de los ditioato-complejos.* El ditioato-complejo **13** emite a 714 nm en disoluciones de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> congelado a 77 K. El espectro de excitación reproduce fielmente el perfil del espectro de absorción en el intervalo 380-620 nm

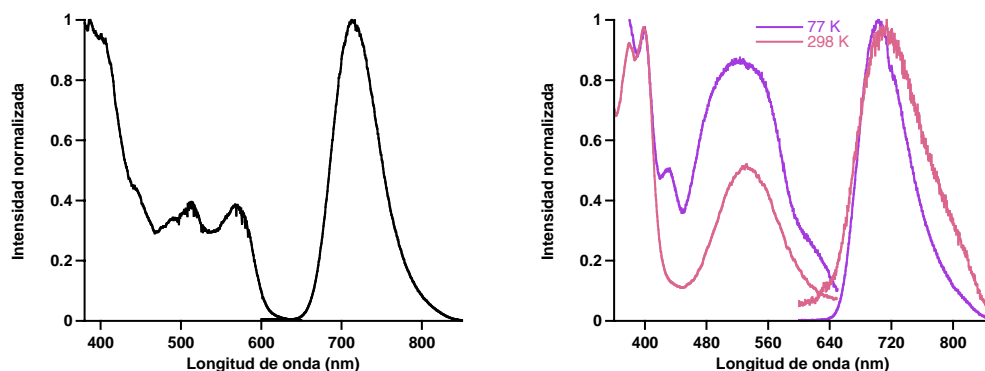
(Figura 2.18). Los espectros de emisión y excitación para estos compuestos en vidrios congelados de tolueno a 77 K son idénticos a los obtenidos en disolución congelada de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La luminiscencia de ditioato-complejos análogos no ha sido descrita, por lo que no disponemos de datos para realizar comparaciones. Los posibles orígenes de esta emisión incluyen la transferencia de carga hacia el ditioato y transiciones centradas en el metal.

**Tabla 2.24.** Datos de excitación y emisión para los complejos **13**,  $\text{Pr}_4\text{N14}$  y  $\text{DMANH14}$ .<sup>a</sup>

complejo	medio (T/K)	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ <sup>b</sup>	$\Phi_{\text{em}}$ <sup>d</sup>
<b>13</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (77)	400, 513, 569	714	
	sólido (298)	437, 589	703	
	sólido (77)	526, 581	732	
$\text{Pr}_4\text{N14}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (298)	378, 398, 530	711	1.5
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (77)	400, 432, 521	703	
	sólido (298)	523, 561	701	
	sólido (77)	564	724	
$\text{DMANH14}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (298)	381, 400, 534	720	1.4
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (77)	381, 404, 535	704	

<sup>a</sup> Máximos absolutos en cursiva. <sup>b</sup> Al máximo de excitación de menor energía.

<sup>c</sup> Hombro. <sup>d</sup>  $\times 10^4$ .



**Figura 2.18.** Izquierda: Espectros de excitación y emisión de **13** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 77 K. Derecha: Espectros de excitación y emisión de  $\text{Pr}_4\text{N14}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K y a 77 K.

Las sales de  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{DMANH}^+$  del ditioato/ditioato-complejo mononuclear **14** emiten en disoluciones de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K al ser excitadas a la longitud de onda de la absorción de menor energía (Figura 2.18). La banda de emisión es ancha y está centrada 711 ( $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ) ó 720 ( $\text{DMANH}^+$ ) nm. Los correspondientes espectros de excitación son casi superponibles a los espectros de absorción a 298 K. Para las medidas a 77 K, el



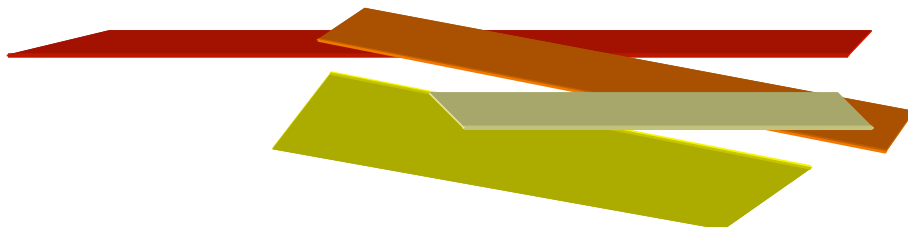
disolvente más conveniente es  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  porque las sales de **Q14** sufren desprotonación parcial en disolventes o mezclas de disolventes que formen vidrios congelados, como EtOH/MeOH, PrCN y DMM, y no son solubles en tolueno. La banda de emisión en disolución congelada de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  es más estrecha que la observada en el espectro de emisión a temperatura ambiente y está ligeramente desplazada hacia el azul. La transición responsable de la emisión de las sales **Q14** tiene probablemente la misma naturaleza orbital que la absorción de menor energía, que hemos asignado tentativamente a un tipo particular de MMLLCT.



---

# 3

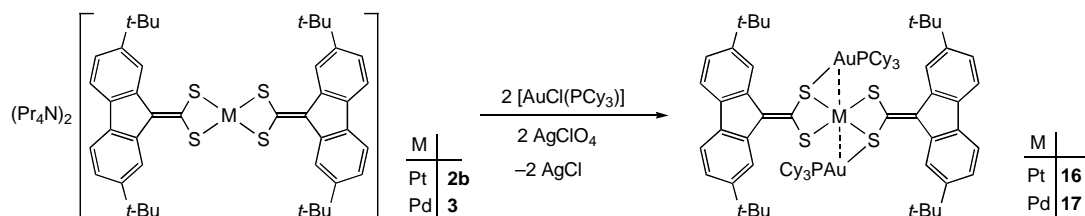
**Complejos heteropolinucleares de Pt/Au, Pt/Ag, Pd/Au y Pd/Ag con (2,7-di-*tert*-butilfluoren-9-iliden)metanoditiolato.**





### 3.1. Síntesis

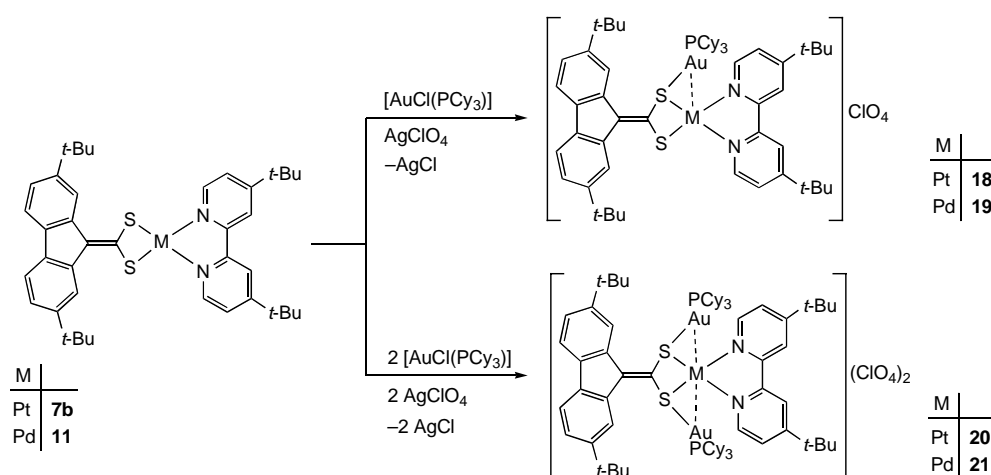
Los complejos  $[M\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}_2\{Au(PCy_3)_2\}]$  [ $M = Pt$  (**16**),  $Pd$  (**17**)] (Esquema 3.1) se prepararon por reacción de  $(Pr_4N)_2\mathbf{2b}$  ó  $(Pr_4N)_2\mathbf{3}$  con disoluciones de  $[Au(OCIO_3)(PCy_3)]$  en acetona en proporción molar 1:2. La especie  $[Au(OCIO_3)(PCy_3)]$  es poco estable y se prepara *in situ* a partir de  $[AuCl(PCy_3)]$  y  $AgClO_4$  en ausencia de luz. Los complejos **16** y **17** precipitan en la mezcla de reacción como sólidos de color amarillo y son compuestos muy estables, tanto en estado sólido como en disolución. Cuando la reacción se lleva a cabo en proporción molar 1:1, se obtienen igualmente los productos **16** y **17** junto con la mitad del complejo de partida sin reaccionar.



Esquema 3.1

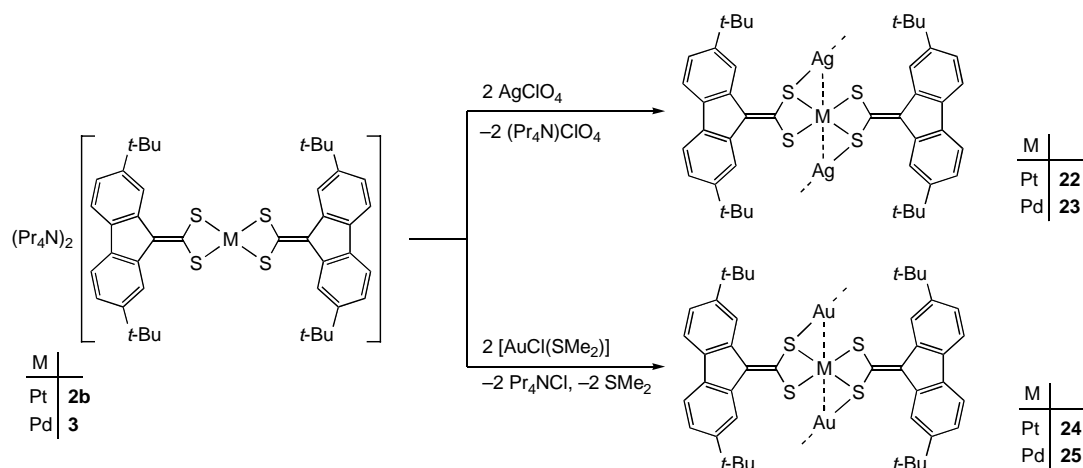
A partir de los complejos **7b** u **11** pueden obtenerse los complejos dinucleares  $[M\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}(dbbpy)\{Au(PCy_3)\}]ClO_4$  [ $M = Pt$  (**18**),  $Pd$  (**19**)] o los trinucleares  $[M\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}(dbbpy)\{Au(PCy_3)\}_2](ClO_4)_2$  [ $M = Pt$  (**20**),  $Pd$  (**21**)] por reacción con disoluciones de  $[Au(OCIO_3)(PCy_3)]$  en acetona o THF en proporción molar 1:1 ó 1:2, respectivamente (Esquema 3.2). Estos productos cristalizan de por adición de  $Et_2O$  como sólidos de color naranja (**18**, **19**), amarillo (**20**) o amarillo-naranja (**21**) moderadamente estables al aire. Los complejos dinucleares **18** y **19** son estables en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes, pero sufren una apreciable disociación de unidades  $[Au(PCy_3)]^+$  en DMSO,  $PrCN$  y DMF a concentraciones inferiores a  $10^{-4}$  M. Los complejos trinucleares **20** y **21** son menos estables en disolución. Así, aunque en disolventes no coordinantes como  $CH_2Cl_2$  y  $CHCl_3$  son relativamente estables, sufren una importante disociación de unidades  $[Au(PCy_3)]^+$  para dar **18** y **19** en todos los disolventes coordinantes, que llega a ser total a concentraciones inferiores a  $10^{-4}$  M. La disociación de unidades  $[Au(PCy_3)]^+$  es más importante para los compuestos diaurados **20** y **21** que para los monoaurados **18** y **19** debido a la naturaleza

dicatiónica de los primeros y a la menor capacidad coordinativa de **18** y **19** en comparación con **7b** y **11**. El hecho de que los complejos **16** y **17** no sufren disociación de unidades en disolución puede atribuirse a la mayor capacidad coordinativa de los complejos dianiónicos **2b** y **3** con respecto a los neutros **7b** y **11**. Los procesos de disociación de **18-21** se han estudiado mediante los espectros electrónicos de absorción y se discuten más adelante.



Esquema 3.2

Las reacciones de los complejos  $(Pr_4N)_2$ **2b** y  $(Pr_4N)_2$ **3** con  $AgClO_4$  en proporción molar 1:2 en acetona dan lugar a la formación de  $[M_{Ag_2}\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}_2]$  [ $M = Pt$  (**22**),  $Pd$  (**23**)], que precipitan como sólidos de color naranja. De forma similar, las reacciones con  $[AuCl(SMe_2)]$  condujeron a la formación de los productos  $[MAu_2\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}_2]$  [ $M = Pt$  (**24**),  $Pd$  (**25**)] (Esquema 3.3). Los complejos **22-25** no son solubles, lo que impidió su caracterización por resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X de monocristal. Sus datos de análisis elemental concuerdan con la estequiometría propuesta. Esta composición queda demostrada también por el hecho de que el resultado de la reacción de **25** con  $PCy_3$  en proporción molar 1:2 en  $CH_2Cl_2$  es el complejo **17**. Por similitud con los complejos **16** y **17**, es de esperar que los centros de  $Ag(I)$  y  $Au(I)$  se coordinen cada uno a un átomo de azufre de cada ligando ditiolato. Para completar la coordinación de  $Ag(I)$  y  $Au(I)$ , es probable que se formen cadenas infinitas.



### 3.2. Estructuras cristalinas

Estructura de  $[M\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}_2(AuPCy_3)_2]$  [ $M = Pt$  (**16**) y  $Pd$  (**17**)]. Los estudios de difracción de rayos X de monocristal muestran que los complejos **16** y **17** son isoestructurales y forman cristales isomórficos con celdillas unidad de similares dimensiones. La estructura de **17** se muestra en la Figura 3.1 y una selección de los ángulos y de las distancias de enlace para ambos complejos se muestra en la Tabla 3.1. Las moléculas poseen un centro de inversión situado en el átomo de Pt o Pd y por tanto el grupo  $MS_4$  es estrictamente plano. Ambas estructuras muestran distancias de enlace similares alrededor de los átomos de Pd y Pt, lo cual se puede atribuir a la similitud de los radios covalentes de estos metales.<sup>[83]</sup> Las geometrías de coordinación alrededor de esos átomos y las distancias M-S son similares a las encontradas en las estructuras de  $(Me_4N)_2[Pd\{S_2C=C(OMe)_2\}_2]$ <sup>[41]</sup> y varias sales de  $[M(i-mnt)_2]^{2-}$ ,  $M = Pd$ ,<sup>[15, 94]</sup>  $Pt$ .<sup>[95]</sup> Los grupos fluoreno-9-ilideno son prácticamente planos [las desviaciones medias del plano son: 0.019 (**16**), 0.017 (**17**) Å] y están rotados en ambos casos 14.3° respecto del plano S(1)-C(10)-S(2). Los átomos de oro están enlazados a un átomo de azufre de cada ligando ditiolato, y colocados por encima y por debajo del plano  $MS_4$ . La disposición de los átomos de oro respecto del centro  $MS_4$  está determinada por los ángulos Au-S(2)-M de 81.91(4)° (**16**) ó 81.75(2)° (**17**) y los ángulos de torsión Au-S(2)-M-S(1) de 107.31° (**16**) ó 107.70° (**17**). La coordinación alrededor del átomo de oro es lineal y las distancias Au-S(2) de 2.3386(14) Å (**16**) ó 2.3316(7) Å (**17**) son comparables con las encontradas en los complejos dinucleares  $[\{Au(PR_3)\}_2\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}]$  (R = Me, Ph) y  $[\{Au(PPh_3)\}_2\{S_2C=C(C_{12}H_8)\}]$ <sup>[80]</sup> o en los complejos mononucleares

[Au{SC(=S)NEt<sub>2</sub>}(PCy<sub>3</sub>)], y [Au{SC(=S)OR}(PCy<sub>3</sub>)] (R = Ph, Pr, *i*-Pr, Et),<sup>[96]</sup> todos los cuales presentan unidades [Au(PR<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> enlazadas a funciones tiolato no puente. A pesar de la aparente fortaleza del enlace Au-S, la coordinación de las unidades de [Au(PCy<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> al dianión [M{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2-2,7</sub>)<sub>2</sub>}<sup>2-</sup> no tiene una influencia significativa en las distancias y ángulos de enlace de la unidad MS<sub>4</sub> y causa sólo un ligero alargamiento en la distancia del enlace C(10)-S(2) [1.790(6) (**16**), 1.790(3) (**17**) Å] con respecto a C(10)-S(1) [1.753(6) (**16**), 1.749(3) (**17**)], que se puede atribuir a un descenso en el orden de enlace. Se establecen contactos Au...M de 3.0529(2) Å (**16**) y 3.04793(14) Å (**17**), que son más cortos que la suma de los radios de Van der Waals para Au y Pd (3.29 Å) o Pt (3.38 Å)<sup>[87]</sup> y están dentro del rango esperado para interacciones metalofílicas d<sup>8</sup>-d<sup>10</sup>.<sup>[70, 97]</sup> Cabe destacar que sólo cinco estructuras en la Base de Datos Estructural de Cambridge (*Cambridge Structural Database*)<sup>[98]</sup> muestran contactos débiles Pd...Au de similar longitud; éstas son [{Pd(SeH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(μ<sub>3</sub>-Se)<sub>2</sub>] (3.067 Å),<sup>[99]</sup> [PdCl<sub>2</sub>{AuCl(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SPh)<sub>2</sub>}] (3.142 Å),<sup>[100]</sup> [{Pd(CN)<sub>2</sub>}{Au(μ-dcpm)<sub>2</sub>}] [2.954 Å; dcpm = bis(diciclohexilfosfino)metano],<sup>[97]</sup> [{Pd(dbbpy)<sub>2</sub>}{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>] (2.985 Å) y [{Pd(dbbpy)<sub>4</sub>}{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(μ<sub>3</sub>-O)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (3.071, 3.065, 3.211 Å),<sup>[101]</sup> mientras que otras cinco estructuras muestran distancias Pd...Au en el rango 3.300-3.500 Å.<sup>[99, 102]</sup> Los complejos con contactos débiles Pt...Au son más numerosos<sup>[67, 97, 103]</sup> e incluyen el complejo tetranuclear [{Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(COMe)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (3.224, 3.334 Å),<sup>[42]</sup> el iluro-complejo trinuclear [Au<sub>2</sub>Pt{CH<sub>2</sub>P(S)Ph<sub>2</sub>}] (3.034 Å),<sup>[104]</sup> y algunos complejos con ligandos sulfuro puente (rango 3.016-3.495 Å).<sup>[105]</sup> El 1,2-ditioleño-complejo [Pt(mnt)<sub>2</sub>{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>[106]</sup> (mnt = maleonitriloditiolato) es el más parecido estructuralmente a los complejos **16** y **17**, posee también simetría de inversión y unidades [Au(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> situadas de forma similar, pero con un ángulo Au-S-Pt más abierto de 95.45° que da lugar a una distancia Au...Pt apreciablemente más larga de 3.415 Å.



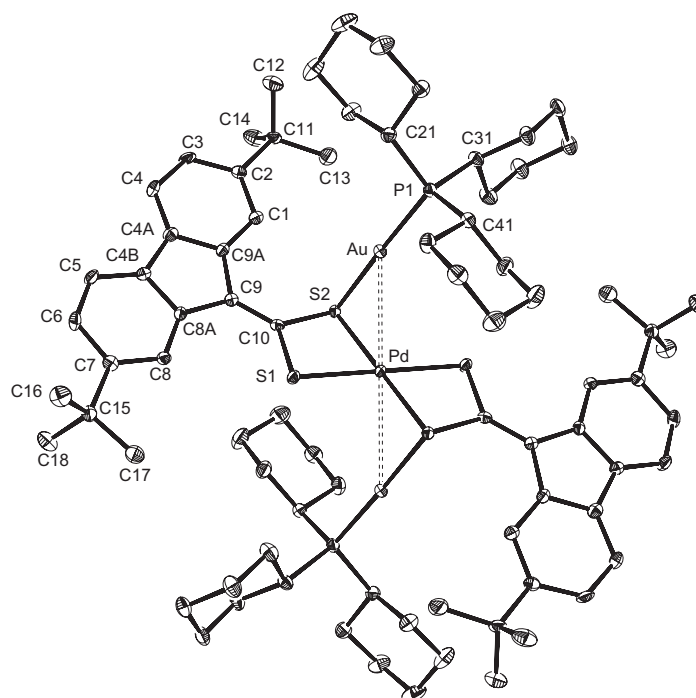


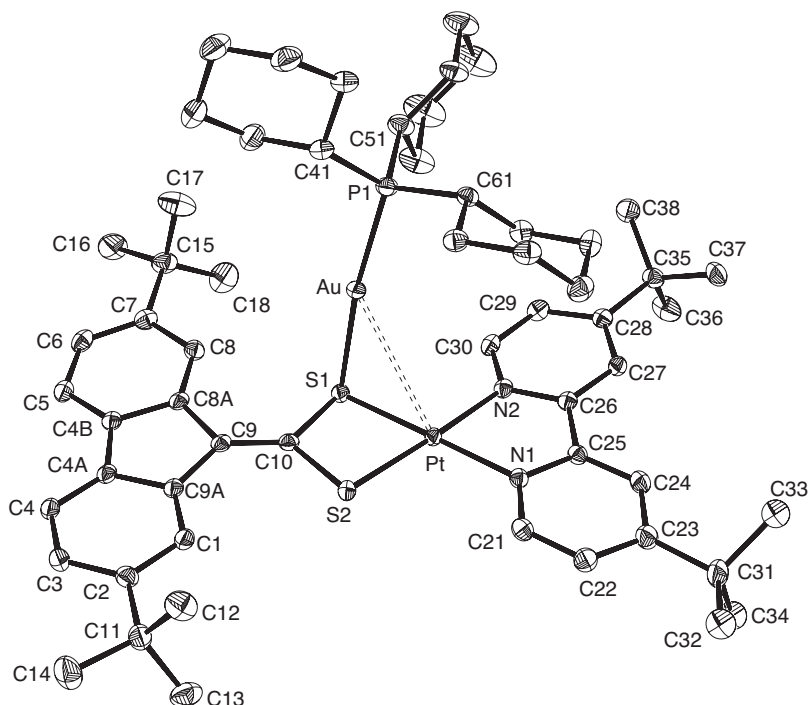
Figura 3.1. Estructura de **17** (diagrama ORTEP, 50% de probabilidad).

Tabla 3.1. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **16** y **17**.

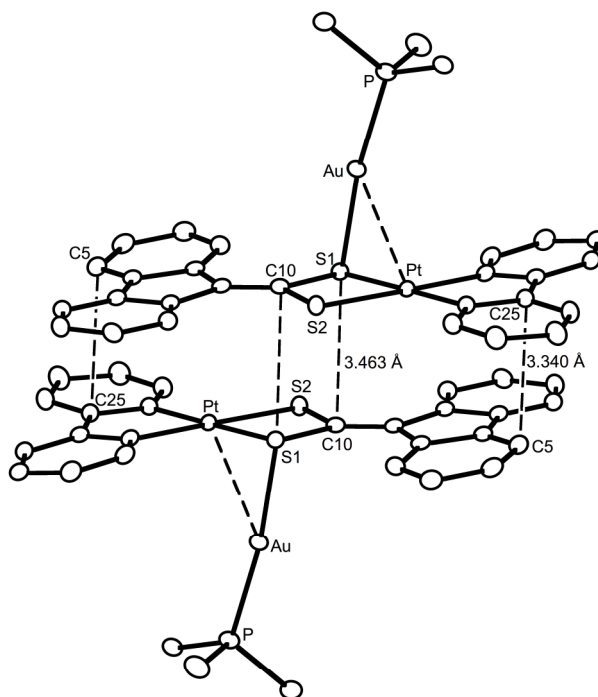
Distancias de enlace	Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace	Ángulos de enlace (°)	
	16	17		16	17
Au(1)-P(1)	2.2613(15)	2.2630(7)	P(1)-Au(1)-S(2)	175.16(5)	175.80(2)
Au(1)-S(2)	2.3386(14)	2.3316(7)	P(1)-Au(1)-Pt	131.81(4)	131.494(18)
Au(1)-Pt	3.0529(2)	3.04793(14)	S(2)-Pt-S(1)#1	105.36(5)	105.06(2)
Pt-S(2)	2.3191(14)	2.3259(6)	S(2)-Pt-S(1)	74.64(5)	74.94(2)
Pt-S(1)	2.3276(15)	2.3282(7)	S(1)#1-Pt-Au(1)	87.42(4)	86.995(17)
S(1)-C(10)	1.753(6)	1.749(3)	C(10)-S(1)-Pt	90.1(2)	89.68(9)
S(2)-C(10)	1.790(6)	1.790(3)	C(10)-S(2)-Pt	89.51(19)	88.76(9)
C(9)-C(10)	1.353(7)	1.355(4)	C(10)-S(2)-Au(1)	103.31(18)	103.28(9)
			Pt-S(2)-Au(1)	81.91(4)	81.75(2)
			S(1)-C(10)-S(2)	105.4(3)	106.22(14)

Estructura de  $[Pt\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}(dbbpy)\{Au(PCy_3)\}](ClO_4)\cdot Me_2CO$  (**18**). La estructura del complejo **18** (Figura 3.2) fue resuelta como el monosolvato de acetona. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 3.2. La unidad  $[Pt\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}(dbbpy)]$  es esencialmente plana (la desviación media del plano es 0.062 Å, excluyendo los grupos *t*-Bu) y está coordinada a una unidad  $[Au(PCy_3)]^+$  a través de un átomo de azufre del ligando ditiolato. La

distancia Au-S(1) y la disposición de la unidad  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  con respecto al complejo  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_2-2,7)\}(\text{dbbpy})]$  son similares a las encontradas en **16** y **17**, siendo el ángulo de torsión Au(1)-S(1)-Pt(1)-S(2) de  $107.67^\circ$  casi idéntico a los encontrados en **16** y **17**. Sin embargo, el ángulo Au(1)-S(1)-Pt(1) de  $91.93(2)^\circ$  es apreciablemente más abierto, por lo que el contacto Au...Pt de  $3.3108(2)$  Å es más largo. La distancia Pt-S(1) [ $2.2683(7)$  Å] es ligeramente más corta que la distancia Pt-S(2) [ $2.2836(7)$  Å], pero ambas no son significativamente diferentes de las distancias Pt-S encontradas en el complejo  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{OMe})_2-2,7)\}(\text{dbbpy})]$  (**7c**, véase la sección 2.4). Como en el caso de **16** y **17**, la coordinación de una unidad de  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  al átomo de azufre del ligando ditiolato causa un alargamiento en la correspondiente distancia C-S [C(10)-S(1),  $1.794(3)$  Å] con respecto a la otra [C(10)-S(2),  $1.756(3)$  Å]. En la estructura de **18** los cationes se empaquetan en pares apilados, relacionados por un centro de inversión (Figura 3.3). La distancia entre los planos medios de dos unidades  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_2-2,7)\}(\text{dbbpy})]$  adyacentes es  $3.437$  Å, la cual es típica para moléculas planas apiladas mediante interacciones  $\pi$ ,<sup>[80, 107]</sup> y los contactos más cortos se encuentran entre los átomos C(10) y S(1) ( $3.463$  Å), y entre C(25) y C(5) ( $3.340$  Å).



**Figura 3.2.** Estructura del catión de **18** (diagrama ORTEP, 50% de probabilidad).



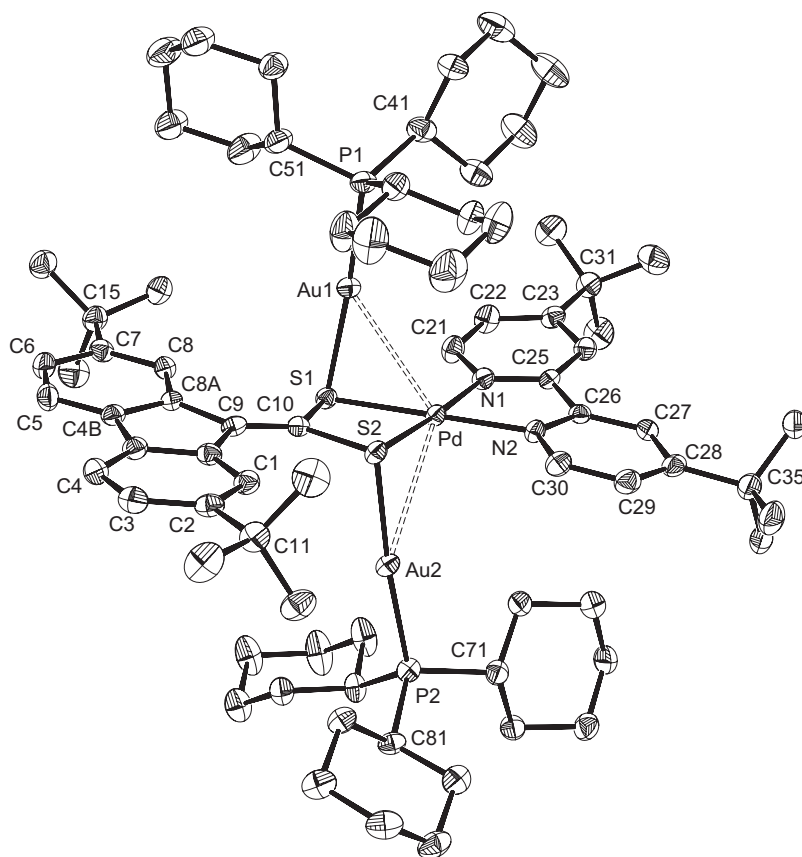
**Figura 3.3.** Apilamiento de dos cationes en la estructura de **18**. Los contactos más cortos están indicados con líneas discontinuas. Se omiten los grupos *t*-Bu y Cy por claridad.

**Tabla 3.2.** Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **18**.

Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
<b>Au(1)-Pt(1)</b>	3.3108(2)	<b>P(1)-Au(1)-S(1)</b>	172.31(3)
<b>Au(1)-P(1)</b>	2.2735(7)	<b>P(1)-Au(1)-Pt(1)</b>	131.336(19)
<b>Au(1)-S(1)</b>	2.3366(7)	<b>N(1)-Pt(1)-N(2)</b>	79.46(9)
<b>Pt(1)-N(1)</b>	2.035(2)	<b>N(1)-Pt(1)-S(1)</b>	179.34(7)
<b>Pt(1)-N(2)</b>	2.036(2)	<b>N(2)-Pt(1)-S(1)</b>	101.11(7)
<b>Pt(1)-S(1)</b>	2.2683(7)	<b>N(1)-Pt(1)-S(2)</b>	103.57(7)
<b>Pt(1)-S(2)</b>	2.2836(7)	<b>N(2)-Pt(1)-S(2)</b>	176.97(7)
<b>S(1)-C(10)</b>	1.794(3)	<b>S(1)-Pt(1)-S(2)</b>	75.87(2)
<b>S(2)-C(10)</b>	1.756(3)	<b>C(10)-S(1)-Pt(1)</b>	89.80(9)
<b>C(9)-C(10)</b>	1.347(4)	<b>C(10)-S(1)-Au(1)</b>	106.03(9)
		<b>Pt(1)-S(1)-Au(1)</b>	91.93(2)
		<b>C(10)-S(2)-Pt(1)</b>	90.25(9)
		<b>S(2)-C(10)-S(1)</b>	104.02(14)

Estructura de  $[Pd\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2,7)\}(dbbpy)\{Au(PCy_3)\}_2](ClO_4)_2 \cdot THF \cdot C_6H_{14}$  (**21**). El complejo **21** cristaliza con una molécula de THF y otra de hexano en la unidad asimétrica. La estructura molecular del dicatión se muestra en la Figura 3.4

y los ángulos y las distancias de enlace más significativas se recogen en la Tabla 3.3. La estructura está compuesta por una unidad  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_2-2,7)\}(\text{dbbpy})]$  con dos unidades de  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  enlazadas a los átomos de azufre del ligando ditiolato. Las distancias de enlace  $\text{Au}(1)\text{-S}(1)$  y  $\text{Au}(2)\text{-S}(2)$  de 2.3452(9) y 2.3345(9) Å, respectivamente, son comparables a las encontradas en **17** y los ángulos de torsión  $\text{Au}(1)\text{-S}(1)\text{-Pd-S}(2)$  y  $\text{Au}(2)\text{-S}(2)\text{-Pd-S}(1)$  de 97.38 ó 99.25°, respectivamente, son ligeramente más cerrados. El ángulo  $\text{Au}(1)\text{-S}(1)\text{-Pd}$  de 82.94(3)° es similar al correspondiente de **17** y da lugar a un contacto corto  $\text{Pd}\cdots\text{Au}(1)$  muy similar de 3.0658(3) Å, mientras que el ángulo  $\text{Au}(2)\text{-S}(2)\text{-Pd}$  de 90.01(3)° es apreciablemente más abierto y similar al encontrado para  $\text{Au-S}(1)\text{-Pt}$  en **18**, dando lugar a un contacto  $\text{Pd}\cdots\text{Au}(2)$  más largo de 3.2670(3) Å. Como es de esperar a la vista de las anteriores estructuras, las distancias de enlace  $\text{C}(10)\text{-S}(1)$  y  $\text{C}(10)\text{-S}(2)$  de 1.784(4) y 1.785(4) Å, respectivamente, son significativamente más largas que las encontradas en el complejo **11**, mientras que el alargamiento de las distancias  $\text{Pd-S}(1)$  y  $\text{Pd-S}(2)$  [2.2839(10) y 2.2851(9) Å] con respecto a **11** es menos importante.



**Figura 3.4.** Estructura del catión de **21** (diagrama ORTEP, 50% de probabilidad).

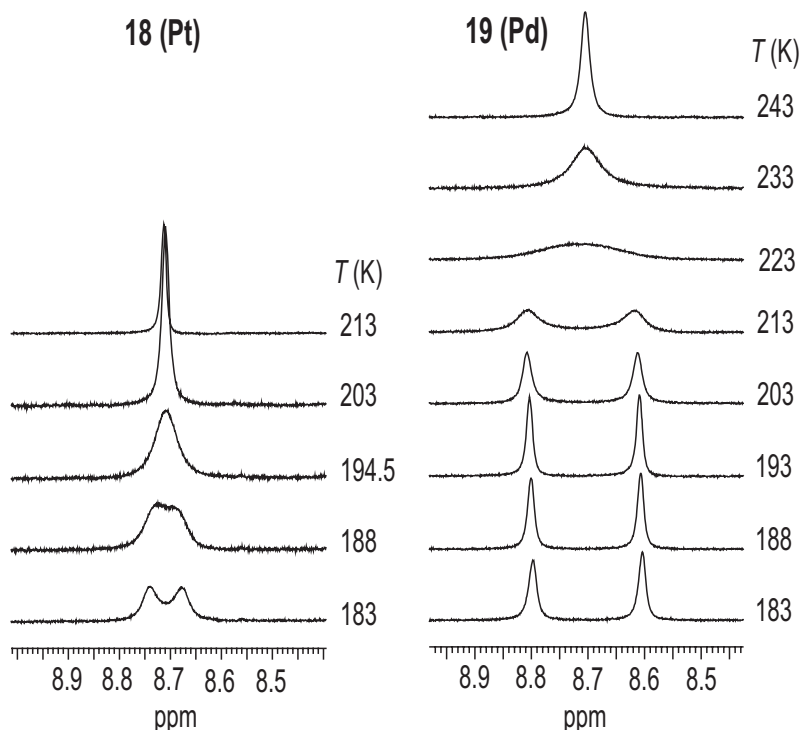
**Tabla 3.3.** Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **21**.

Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
<b>Au(1)-P(1)</b>	2.2543(10)	<b>P(1)-Au(1)-Pd(1)</b>	132.92(3)
<b>Au(1)-S(1)</b>	2.3452(9)	<b>P(2)-Au(2)-S(2)</b>	174.94(3)
<b>Au(1)-Pd(1)</b>	3.0658(3)	<b>P(2)-Au(2)-Pd(1)</b>	131.76(3)
<b>Au(2)-P(2)</b>	2.2714(10)	<b>N(2)-Pd(1)-N(1)</b>	79.30(12)
<b>Au(2)-S(2)</b>	2.3345(9)	<b>N(2)-Pd(1)-S(1)</b>	179.11(9)
<b>Au(2)-Pd(1)</b>	3.2670(3)	<b>N(1)-Pd(1)-S(1)</b>	101.54(9)
<b>Pd(1)-N(2)</b>	2.047(3)	<b>N(2)-Pd(1)-S(2)</b>	102.78(9)
<b>Pd(1)-N(1)</b>	2.050(3)	<b>N(1)-Pd(1)-S(2)</b>	176.56(9)
<b>Pd(1)-S(1)</b>	2.2839(10)	<b>S(1)-Pd(1)-S(2)</b>	76.36(3)
<b>Pd(1)-S(2)</b>	2.2851(9)	<b>N(1)-Pd(1)-Au(2)</b>	137.41(8)
<b>S(1)-C(10)</b>	1.784(4)	<b>Au(1)-Pd(1)-Au(2)</b>	124.413(10)
<b>S(2)-C(10)</b>	1.785(4)	<b>C(10)-S(1)-Pd(1)</b>	89.46(12)
<b>C(9)-C(10)</b>	1.339(5)	<b>C(10)-S(1)-Au(1)</b>	94.41(12)
		<b>Pd(1)-S(1)-Au(1)</b>	82.94(3)
		<b>C(10)-S(2)-Pd(1)</b>	89.39(12)
		<b>C(10)-S(2)-Au(2)</b>	102.11(12)
		<b>Pd(1)-S(2)-Au(2)</b>	90.01(3)
		<b>S(1)-C(10)-S(2)</b>	104.61(19)

### 3.3. Espectros de resonancia magnética nuclear y comportamiento dinámico

A temperatura ambiente, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los complejos de Pd/Au y Pt/Au **16-19** en disolución no concuerdan con las estructuras encontradas en estado sólido. En todos los casos, los ligandos ditiolato dan sólo tres resonancias diferentes para los protones aromáticos H1/H8, H3/H6 y H4/H5 y una resonancia para los grupos *t*-Bu en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , mientras que la coordinación de uno de los átomos de azufre a una unidad  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  debería hacer todos los protones aromáticos inequivalentes. Ello sugiere la existencia de un proceso dinámico que implique la migración de las unidades  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  entre los átomos de azufre de los ligandos ditiolato. Tal proceso puede confirmarse claramente para los casos más simples, es decir, los complejos **18** y **19**, mediante medidas de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable. El espectro del complejo de paladio **19** a 183 K en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  muestra dos resonancias para los protones H1 y H8 del ligando ditiolato a 8.80 y 8.60

ppm, las cuales coalescen a 223 K y a 293 K dan lugar a una sola señal a 8.71 ppm (Figura 3.5). El resto de los protones de los ligandos ditiolato y dbbpy en **19** también se ven afectados por la falta de simetría causada por la coordinación de una unidad  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  a uno de los átomos de azufre, aunque en menor medida; sus resonancias se ensanchan y se desplazan a menores frecuencias al enfriar a 183 K, y sólo la resonancia de H5 (dbbpy) se desdobla en dos señales anchas (Figura A4 del apéndice). La resonancia de los grupos *t*-Bu del ligando ditiolato de **19** también se desdobla en dos singletes anchos a 1.45 y 1.41 ppm, que coalescen a 203 K, mientras que la correspondiente a los grupos *t*-Bu de la dbbpy no se desdobla. En el caso del complejo de platino **18**, sólo las resonancias correspondientes a los protones H1 y H8 se desdoblan a 183 K, apareciendo como señales anchas a 8.69 y 8.63 ppm en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , que coalescen a 188 K. El resto de los protones aromáticos de **18** sufren un severo ensanchamiento y, especialmente para el protón H6 de la dbbpy, un importante desplazamiento hacia menores frecuencias al enfriar a 183 K (Figura A3 del apéndice). Los parámetros de activación de Arrhenius y Eyring que corresponden a estos procesos se pueden obtener mediante análisis de forma de línea de las resonancias de los protones H1/H8 de los espectros de temperatura variable y se recogen en la Tabla 3.4.

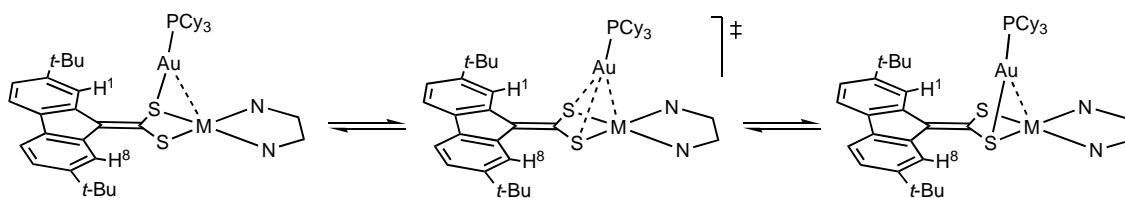


**Figura 3.5.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **18** y **19** a temperatura variable en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (resonancias de H1/H8).

**Tabla 3.4.** Parámetros de activación de Arrhenius y Eyring para los procesos de intercambio en **18** y **19**.

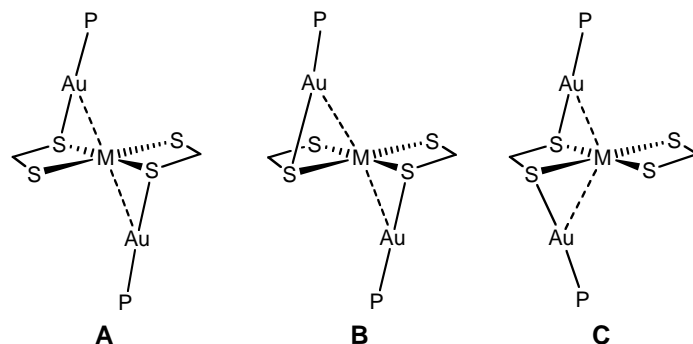
Compuesto	$E_A$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$T_{\text{coal}}$ (K)	$\Delta G^\ddagger_{\text{coal}}$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )
<b>18</b>	7.4 ± 1.1	7.1 ± 0.5	-12 ± 2	188	9.3 ± 0.1
<b>19</b>	10.6 ± 0.6	10.1 ± 0.6	-2 ± 2	223	10.7 ± 0.2

La temperatura de coalescencia y la entalpía de activación son significativamente mayores para el complejo de paladio **19** que para el complejo de platino **18**, y también está asociada con un mayor desdoblamiento de las resonancias de los protones H1/H8 para el complejo de paladio (0.20 ppm para **19** frente a 0.06 ppm para **18**). Es razonable proponer que la migración de unidades  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  tiene lugar a través de un estado de transición simétrico, en el que el contacto metalofílico  $\text{M}\cdots\text{Au}$  se fortalece conforme el enlace Au-S existente se alarga y un nuevo enlace Au-S comienza a formarse (Esquema 3.4). La interacción  $\text{M}\cdots\text{Au}$  podría de esta manera ayudar al proceso de migración disminuyendo la energía del estado de transición. El hecho de que la entalpía de activación para **19** sea más elevada que para **18** podría deberse a que los contactos  $\text{Pd}\cdots\text{Au}$  sean más débiles, esto es, que tengan una menor energía de interacción que los contactos  $\text{Pt}\cdots\text{Au}$ . Además, una interacción  $\text{Pt}\cdots\text{Au}$  más fuerte puede estar relacionada con una menor influencia de la unidad  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  en los átomos H1/H8 y por tanto con el menor desdoblamiento de sus resonancias para el complejo **18**. Con respecto a la entropía de activación, está próxima a cero para el complejo de paladio **19**, lo cual es típico de procesos unimoleculares. Sin embargo, el valor más negativo de  $\Delta S^\ddagger$  encontrado para el complejo **18** no tiene una explicación clara; la participación del anión perclorato en la formación del estado de transición puede ser una de las posibles causas.

**Esquema 3.4**

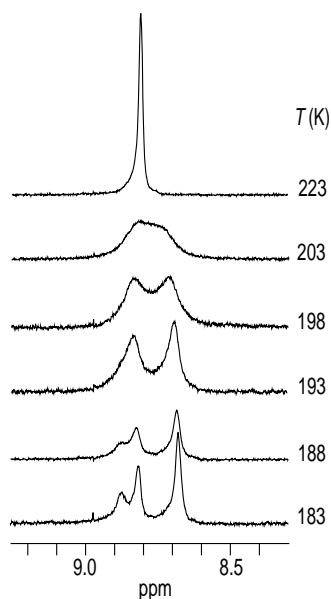
Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P de **17** a temperatura variable también confirman la existencia de un proceso dinámico. En este caso, sin embargo, la

migración de las unidades de  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  entre los átomos de azufre puede dar lugar a tres isómeros diferentes nombrados como **A**, **B** y **C** en el Esquema 3.5.



**Esquema 3.5**

A 183 K, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **17** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  muestra que sólo las resonancias de los protones H1 y H8 se desdoblán, dando tres señales anchas a 8.87, 8.82 y 8.68 ppm con unas intensidades relativas de 0.7:1.2:2.0, que coalescen a 203 K (Figura 3.6), mientras que el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  muestra dos señales anchas a 57.4 y 57.3 ppm con unas intensidades relativas de 1:1.5, que coalescen a 188 K. Estos datos sugieren la presencia de dos isómeros diferentes con protones H1 y H8 inequivalentes en diferente concentración, aunque es probable que los tres posibles isómeros estén presentes y que dos de ellos (**A** y **B**) den lugar a resonancias de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  casi coincidentes que no se resuelven a 183 K. En el caso del complejo de platino **16**, no se observó desdoblamiento en las resonancias de los protones H1/H8 ni la del fósforo a 183 K, probablemente debido que su temperatura de coalescencia es mucho menor.



**Figura 3.6.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **17** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura variable (resonancias de H1/H8).



Aunque los datos de RMN de **16** y **17** a temperatura variable no nos han permitido determinar los parámetros de activación, las menores temperaturas de coalescencia en comparación con **18** y **19** indican constantes de velocidad más elevadas y entalpías de activación más bajas. Si asumimos un estado de transición similar al propuesto para **18** y **19**, esta observación estaría de acuerdo con contactos metalofílicos M...Au más fuertes para **16** y **17** que para **18** y **19**, lo que es de esperar debido a la naturaleza dianiónica de los precursores (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** y (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3** y la mayor contribución coulombica en estas interacciones.<sup>[69]</sup> Un razonamiento análogo nos lleva a la conclusión de que los contactos Pd...Au en **17** deben de ser más débiles que los contactos Pt...Au en **16**, lo que es coherente con las diferencias observadas entre **18** y **19**. No existen en la bibliografía estudios sistemáticos que permitan una comparación directa de las energías de interacción para contactos Pd...Au y Pt...Au. Sin embargo, se suele aceptar que las interacciones metalofílicas entre elementos más pesados son más fuertes debido a aumento de la contribución de los efectos relativistas.<sup>[70, 108]</sup> En relación con esto, apuntamos que cálculos recientes sobre el modelo *trans*-H<sub>2</sub>Pd(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>...HAuPH<sub>3</sub> dan como resultado una energía de interacción de 8.4 kcal·mol<sup>-1</sup> para el contacto Pd...Au (LMP2),<sup>[100]</sup> mientras que en *trans*-Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>...Au(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> la energía de interacción del contacto Pt...Au es de 10.4 kcal·mol<sup>-1</sup> (MP2).<sup>[97]</sup>

Es posible que los complejos trinucleares **20** y **21** también sufran un proceso dinámico similar que conduzca al intercambio de unidades [Au(PCy<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> entre los átomos de azufre. Sin embargo, los protones H1 y H8 del ligando ditiolato o los grupos *t*-Bu son equivalentes, y su comportamiento dinámico no se puede verificar mediante medidas de RMN de temperatura variable.

### 3.4. Espectroscopia infrarroja

Tal y como hemos mostrado en la sección 2.6, la energía de la banda  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$  de los complejos con (fluoren-9-iliden)metanoditiolato y sus derivados sustituidos es sensible a las variaciones en capacidad aceptora del centro metálico. Normalmente, estados de oxidación más altos y/o la presencia de ligandos dadores más débiles refuerzan la componente  $\pi$  del doble enlace C=CS<sub>2</sub>, incrementándose de este modo la energía de la correspondiente vibración de tensión. Esto está de acuerdo con el hecho de que la energía de la banda C=CS<sub>2</sub> en los complejos aniónicos (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** y (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3** (véase el apartado 2.6) es más baja que para los diimino-complejos neutros **7b** y **11**. La energía de la banda  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$  se incrementa notablemente al pasar de (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** y

(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3** a los complejos trinucleares **16** y **17** (1538 cm<sup>-1</sup> en ambos casos) debido a que las unidades [Au(PCy<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> coordinadas retiran densidad electrónica adicional de los ligandos ditiolato. De manera similar, los complejos catiónicos **18** y **19** muestran energías más altas para esta banda (1567 o 1572 cm<sup>-1</sup>, respectivamente) que sus precursores mononucleares **7b** y **11**. Sin embargo, la banda ν(C=CS<sub>2</sub>) no se observa en los espectros infrarrojos de los complejos **20** y **21**.

Bandas debidas a los modos ν(M-S) se observaron sólo para los complejos trinucleares **16**, **17** y **22-25**. Para los compuestos con unidades [Au(PCy<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> aparecen dos bandas muy próximas en energía a 346 y 336 cm<sup>-1</sup> (**16**) y 354 y 334 cm<sup>-1</sup>(**17**), mientras que para los compuestos con plata u oro coordinado se observa una sola banda a 341 (**22**), 340 (**23**), 336 (**24**) ó 334 cm<sup>-1</sup> (**25**). Estos datos confirman que los aniones **2b** y **3** mantienen su estructura en los complejos **22-25**.

**Tabla 3.5.** Bandas infrarrojas más importantes para los ditiolato-complejos heteronucleares (cm<sup>-1</sup>).

Complejo	ν(C=S <sub>2</sub> )	ν(M-S)	Complejo	ν(C=S <sub>2</sub> )	ν(M-S)
<b>16</b>	1358	346, 336	<b>22</b>	1556	341
<b>17</b>	1358	354, 334	<b>23</b>	1556	340
<b>18</b>	1572	–	<b>24</b>	1574	336
<b>19</b>	1564	–	<b>25</b>	1568	334

### 3.5. Conductividades molares en disolución

Las conductividades de los complejos iónicos **18-21** se midieron en acetona a concentraciones algo más menores que 5 × 10<sup>-4</sup> M. Los valores encontrados para **18** (157 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) y **19** (145 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) son un poco más altos que los esperados para electrolitos 1:1 (rango 100–140 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>), según los valores dados por Geary<sup>[88]</sup>. En cambio, los valores obtenidos para **20** (288 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) y **21** (289 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) están muy por encima del rango dado para electrolitos 1:2 (160–200 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>). Estos valores pueden deberse a que los complejos **20** y **21** sufren en disolución la disociación parcial de unidades [Au(PCy<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, dando lugar primero a los complejos **18** y **19** y finalmente a los complejos **7b** y **11**, por lo que los datos obtenidos no son fiables. Los complejos **18** y **19** también sufren este proceso de disociación, pero en menor

medida, por lo que sus valores de conductividad se acercan más a los esperados para electrolitos 1:1.

**Tabla 3.6.** Conductividades molares de **18-21** en Me<sub>2</sub>CO.

Complejo	$\Lambda_M$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )	Concentración (M, $\times 10^4$ )
<b>18</b>	157	3.5
<b>19</b>	145	3.9
<b>20</b>	288	4.4
<b>21</b>	289	4.4

### 3.6. Espectros de absorción electrónica. Disociación de unidades [Au(PCy<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>

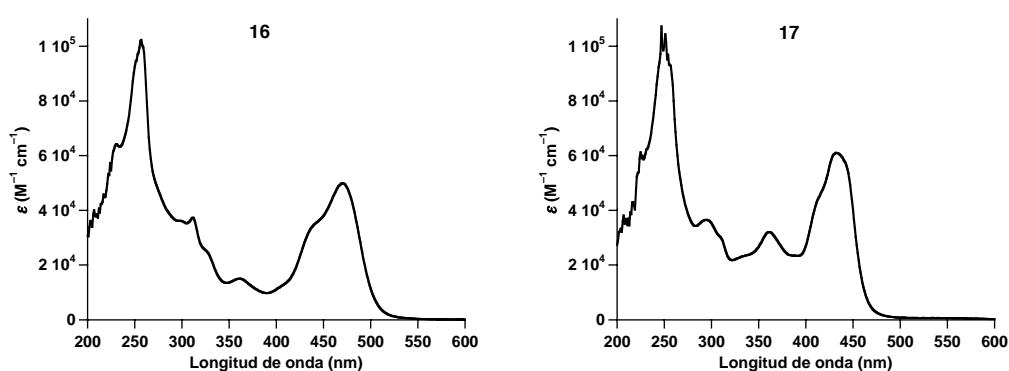
Los espectros de absorción UV-visible de los compuestos solubles se midieron en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 298 K. Las absorciones con  $\lambda_{\text{máx}} > 330$  nm se recogen en la Tabla 3.7. Se han incluido los datos correspondientes a los precursores mononucleares para facilitar la comparación.

**Tabla 3.7.** Bandas de absorción para los compuestos (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b**, (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3**, **7b**, **11** y **16-21** en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca.  $5 \times 10^{-5}$  M) a 298 K ( $\lambda_{\text{máx}} > 330$  nm).

Complejo	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/M^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2b</b>	337 (28100), 428 (12200), 490 (57600)
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>3</b>	345 (39900), 407 (16300), 435 (sh, 43800), 459 (115800)
<b>7b</b>	381 (27800), 397 (31400), 543 (10000)
<b>11</b>	375 (32800), 391 (36000), 467 (5700)
<b>16</b>	437 (sh, 33300), 470 (49600)
<b>17</b>	412 (sh, 43400), 432 (60800)
<b>18</b>	379 (27900), 494 (8500)
<b>19</b>	359 (25800), 376 (30400), 431 (5700)
<b>20</b>	343 (sh, 19500), 356 (21300), 397 (sh, 8200)
<b>21</b>	341 (23400), 353 (24900)

*Espectros de absorción de 16 y 17.* Estos complejos dan lugar a una banda relativamente ancha centrada a 432 ó 470 nm, respectivamente, con un hombro en la pendiente de mayor energía (412 ó 437 nm, Figura 3.7). Los correspondientes coeficientes de extinción molar son elevados, aunque significativamente menores que

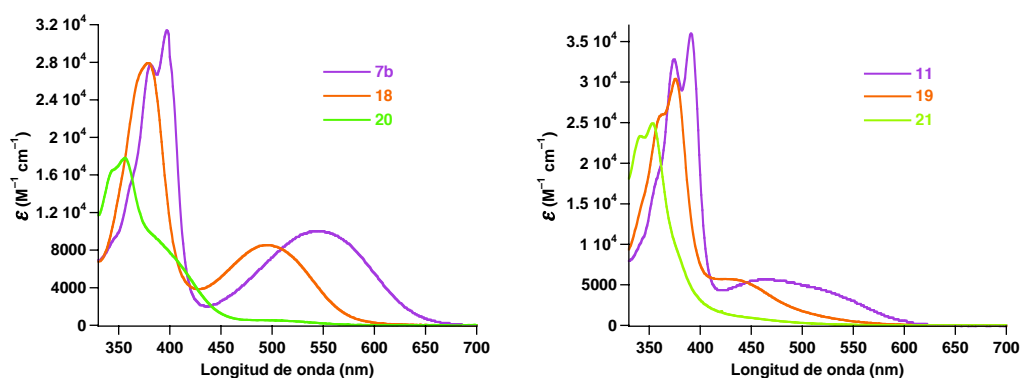
los observados para la banda de menor energía de  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$  y  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ . El hecho de que la energía de esta banda es mayor para el complejo de Pd que para el de Pt es indicativo de la implicación de los orbitales del metal. Su origen más probable es una transición MLCT que implica básicamente los mismos orbitales que en los casos de los complejos aniónicos  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$  y  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ . Su aumento de energía con respecto a los precursores mononucleares se puede explicar razonablemente por el efecto de la coordinación de la unidad  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  a cada ligando ditiolato, que debe provocar necesariamente un descenso de la energía de los orbitales del azufre y por lo tanto del HOMO mixto metal/ditiolato, aumentando así la diferencia energética HOMO-LUMO.



**Figura 3.7.** Espectros de absorción electrónica de **16** y **17** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K.

*Espectros de absorción de 18 y 19.* La coordinación de una unidad  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  a **7b** y **11** para dar los complejos dinucleares **18** y **19** produce importantes modificaciones en los espectros de absorción (Figura 3.8). El espectro de **19** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  muestra que las bandas correspondientes al ditiolato se ensanchan y se desplazan hacia mayores energías (359 y 376 nm), mientras que para **18** se observa una sola banda relativamente ancha a 379 nm. Este desplazamiento hacia el azul sugiere una importante participación de los orbitales del azufre, probablemente en transiciones  $\pi-\pi^*$ . La absorción de menor energía es muy ancha y está centrada a 431 nm para **19** y 495 nm para **18**. Su forma es muy similar a la de la banda solvatocrómica de **7b** y **11**, aunque está significativamente desplazada hacia el azul y posee un coeficiente de extinción molar algo menor. De nuevo, la energía de esta transición es más alta para el complejo de paladio **19** que para su análogo de platino **18**, lo cual confirma la participación de los orbitales del metal y está de acuerdo con su asignación a una transferencia de carga hacia la diimina, para la que el HOMO mixto metal-ditiolato tiene una energía menor que en **7b** y **11** debido a la coordinación de un átomo de azufre a una unidad

$[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$ . Los espectros de absorción de **18** y **19** en disolventes de distinta polaridad muestran que la energía de esta banda experimenta sólo pequeñas variaciones que no siguen una pauta regular (Tabla 3.8); en la mayoría de los disolventes está centrada alrededor de 470 nm (**18**) ó 420 (**19**), dándose la mayor desviación en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (431 ó 495 nm, respectivamente). La drástica disminución en el solvatochromismo de **18** y **19** con respecto a los precursores **7b** y **11** se puede atribuir a una considerable pérdida de polaridad como consecuencia de la coordinación de una unidad  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$ . Es de esperar por tanto que los cambios de la polaridad entre los estados fundamental y excitado sean pequeños y no tengan un efecto importante en la solvatación de los complejos catiónicos **18** y **19**.



**Figura 3.8.** Espectros de absorción electrónica de **7b**, **18** y **20** (izquierda) y **11**, **19** y **21** (derecha) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K (ca.  $5 \times 10^{-5}$  M).

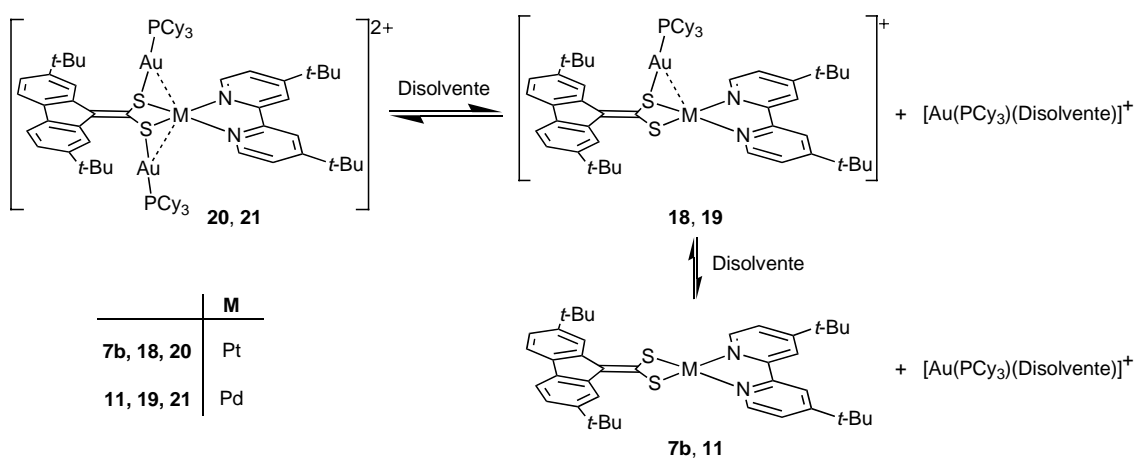
**Tabla 3.8.** Banda de absorción de menor energía para **7b**, **11**, **18** y **19** en disolventes de diferente polaridad (ca.  $5 \times 10^{-5}$  M).

disolvente	$\lambda_{\text{máx}}$ , nm			
	<b>7b</b>	<b>11</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
tolueno	607	545	466	417
THF	564	497	470	419
$\text{CHCl}_3$	572	509	469	416
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	543	467	494	431
$\text{Me}_2\text{CO}$	528	451	470	417
DMSO	511	433	466	425
MeCN	502	446	463	425

*Espectros de absorción de 20 y 21.* Las absorciones localizadas sobre el ditiolato sufren un desplazamiento adicional hacia mayores energías al pasar de los derivados monoaurados **18** y **19** a los diaurados **20** y **21** (Figura 3.8) y aparecen como dos bandas

muy próximas y relativamente anchas a 341 y 353 nm (**21**) ó 343 y 356 nm (**20**) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Estos datos confirman que los orbitales de azufre participan en esta transición y que sus energías decrecen conforme se coordinan unidades  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  al ligando ditiolato. El hombro que se observa a 397 nm para el complejo de platino **20** corresponde probablemente a la transición de transferencia de carga hacia la diimina, la cual, como es de esperar, está significativamente desplazada hacia el azul con respecto a derivado monoaurado **18**. Esta absorción no se observa para el complejo **21**, probablemente porque se encuentra oculta por las bandas del ditiolato.

*Disociación de unidades  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$* . Los espectros de absorción electrónica muestran que los complejos **18-21** sufren la disociación de unidades  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  en diversos disolventes. En los casos de los derivados monoaurados **18** y **19**, esta disociación se detecta en DMSO cuando los complejos se encuentran en concentraciones iniciales menores que  $2 \times 10^{-4}$  M, ya que provoca un desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción de menor energía debido a la presencia del correspondiente precursor mononuclear **7b** ó **11**. A concentraciones alrededor de  $5 \times 10^{-4}$  M, los complejos **18** y **19** se encuentran completamente disociados en DMSO, DMF y PrCN. En cambio, los espectros de absorción de **18** y **19** no muestran variaciones significativas del máximo de la banda de transferencia de carga hacia la diimina en tolueno,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF,  $\text{Me}_2\text{CO}$  y MeCN a diferentes concentraciones en el intervalo  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  M, lo que indica que en estos disolventes los complejos son esencialmente estables.



La disociación de unidades  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  de los derivados diaurados **20** y **21** para dar **18** y **19** se observó en todos los disolventes comunes. En el caso del complejo de platino **20**, la fracción de disociación  $\alpha$  se puede determinar utilizando los valores de absorbancia del máximo de la banda de transferencia de carga hacia la diimina procedente de **18**. Sin embargo, en el caso del complejo de paladio **21** la absorbancia de la correspondiente banda de **19** no se puede determinar con precisión, ya que se encuentra parcialmente solapada con las absorciones del ditiolato y aparece como una cola ancha. A una concentración inicial alrededor de  $5 \times 10^{-5}$  M, el valor de  $\alpha$  para **20** es muy bajo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.06), mientras que se aproxima a 0.40 en tolueno, acetona y THF, y llega hasta 0.77 en MeCN. La tendencia observada está de acuerdo con la formación de aductos del tipo  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)(\text{disolvente})]^+$  (Esquema 3.6) que debe estar más favorecida para los disolventes con mayor capacidad coordinativa frente a Au(I). Cabe destacar también que si los disolventes no están rigurosamente secos, se obtienen valores de  $\alpha$  mayores, debido probablemente a la formación de  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)(\text{OH}_2)]^+$  y su posterior descomposición. El efecto de la concentración en la disociación de **20** se evaluó en disoluciones de THF en el rango de  $2.2 \times 10^{-5}$  a  $3.1 \times 10^{-4}$  M. Como es propio de los equilibrios de disociación, se observó que el valor de  $\alpha$  aumenta conforme disminuye la concentración inicial de **20** (Figura A8 del apéndice). Sin embargo, no se pudo obtener un valor consistente para la constante de disociación, debido probablemente a la inestabilidad de la especie catiónica  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)(\text{Disolvente})]^+$ .

### 3.7. Espectros de excitación y emisión

Los complejos **16-18** y **20** son fotoluminiscentes a 77 K y sus espectros de excitación y emisión han sido medidos en estado sólido (muestras policristalinas) y en vidrios congelados de DMM (DMF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH 1:1:1) o tolueno, o disoluciones congeladas de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , según los casos. Los complejos de Pt/Au **16**, **18** y **20** son también luminiscentes en estado sólido a temperatura ambiente, mientras que sólo el complejo con dbbpy **18** muestra una luminiscencia detectable en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K. Los resultados de las medidas se recogen en la Tabla 3.9, que incluye también los datos de los precursores mononucleares  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$ ,  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$  y **7b** para facilitar la comparación. Los complejos de paladio **19** y **21** no emiten a 77 K ni en estado sólido ni en disolución.

**Tabla 3.9.** Datos de excitación y emisión para los complejos heteronucleares luminiscentes y sus precursores.<sup>a</sup>

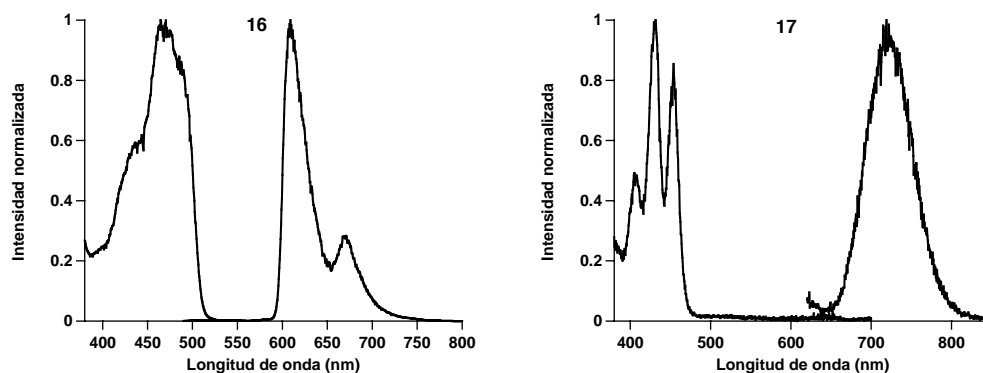
complejo	medio (T/K)	$\lambda_{exc}/nm$	$\lambda_{em}/nm^b$	$\tau/\mu s^d$
<b>(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>2b</b>	sólido (298)	363,456, 554	618	10
	sólido (77)	366, 456, 537	632	73
	DMM (77)	456, 510	589, 602	155
<b>(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>3</b>	sólido (77)	395, 456, 485	690	198
	DMM (77)	434, 451, 466	686	197
<b>7b</b>	sólido (298)	415, 521, 557, 612	730	< 10
	sólido (77)	372, 391, 413, 466, 601	689, 730 <sup>c</sup>	9, 18 <sup>e</sup>
	tolueno (77)	380, 403, 529, 580	673	6, 28 <sup>e</sup>
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (77)	380, 400, 500, 533, 580	673, 732	9, 52 <sup>e</sup>
<b>16</b>	sólido (298)	370-500	665	< 10
	sólido (77)	436, 461, 498	668	43
	DMM (77)	471	609, 670	127
<b>17</b>	sólido (77)	400, 432, 466, 501	718	111
	DMM (77)	405, 431, 455	722	88
<b>18</b>	sólido (298)	367-511	605, 664	51
	sólido (77)	366, 518	603, 658	87
	tolueno (77)	375, 396, 477, 522	609, 663	38, 121 <sup>e</sup>
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (77)	369, 396, 477, 513	604, 663	125
<b>20</b>	sólido (298)	375, 503	608, 658 <sup>c</sup> (véase texto)	–
	sólido (77)	367, 428	578, 627	183
	tolueno (77)	351, 398 <sup>c</sup>	566, 618	270
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (77)	354, 399	564, 616	346

<sup>a</sup> Máximos absolutos en cursiva. <sup>b</sup> Al máximo de excitación de menor energía. <sup>c</sup> Hombro.

<sup>d</sup> ±5%. <sup>e</sup> Doble exponencial.

*Excitación y emisión del complejo 16.* El espectro de emisión del complejo de Pt/Au **16** en vidrios congelados de DMM a 77 K muestra un máximo absoluto a 609 nm y un pico menos intenso a 670 nm (Figura 3.9). El espectro de excitación correspondiente muestra un máximo absoluto a 471 nm, que coincide con la banda de absorción menor energía observada en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 298 K. El espaciado vibracional de 1495 cm<sup>-1</sup> es comparable al observado para el precursor mononuclear (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b**, y sugiere un origen similar para la emisión de **16**, es decir, un estado excitado <sup>3</sup>MLCT, probablemente perturbado por las interacciones metalofílicas. Los tiempos de vida de (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** y **16** (Tabla 3.9) son también similares y están de acuerdo con estados excitados triplete.



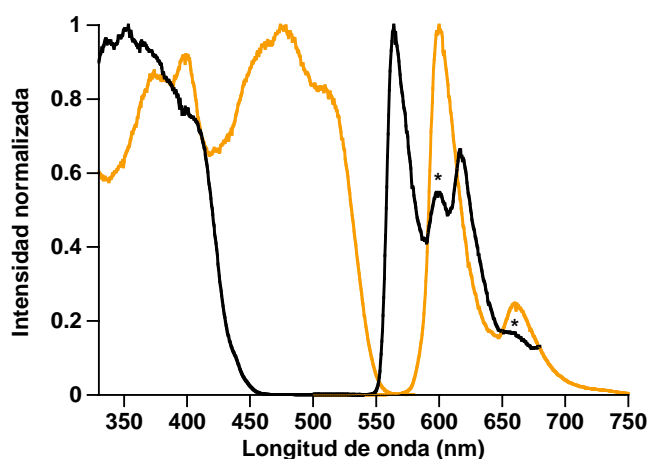


**Figura 3.9.** Espectros de excitación y emisión de los complejos **16** y **17** en vidrios congelados de DMM a 77 K.

*Excitación y emisión del complejo 17.* Los espectros de excitación y emisión del complejo de Pd/Au **17** en vidrios congelados de DMM a 77 K se muestran en la Figura 3.9. Como ocurre con su precursor  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ , los picos de excitación de menor energía coinciden con la absorción MLCT. Las características del espectro de emisión son también similares a las observadas para  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ : una banda simétrica con una anchura de  $1267\text{ cm}^{-1}$  a la mitad de la altura y sin estructura vibracional, centrada a 722 nm. Por tanto, el complejo **17** da lugar a picos de excitación de mayor energía y una emisión de menor energía que  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ , lo que resulta en un desplazamiento de Stokes mucho mayor ( $8128\text{ cm}^{-1}$ ). Estos datos sugieren que la emisión de **17** tiene probablemente un origen similar al de su precursor mononuclear, es decir, un estado  $^3[\text{Pd}(\text{d})/\text{S}(\text{p})\text{-Pd}(\text{d})]$ , probablemente perturbado por las interacciones metalofílicas.

*Excitación y emisión de los complejos 18 y 20.* La medición de los espectros de excitación y emisión de los complejos de Pt/Au **18** y **20** en disolución fue problemática debido a su tendencia a disociar unidades  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  en disolventes o mezclas que forman vidrios congelados, como PrCN, 2-metiltetrahydrofurano o EtOH/MeOH y DMM. Para minimizar la disociación, las medidas en disolución a 77 K se realizaron en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  congelado y vidrios congelados de tolueno. El complejo **18** muestra una luminiscencia naranja brillante en estado sólido a 298 y a 77 K, que puede observarse incluso con iluminación ambiental normal. Su espectro de emisión muestra perfiles muy similares en estado sólido y en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  congelado a 77 K, con un máximo absoluto a 605 nm y un pico menos intenso a 660 nm (Figura 3.10). La emisión en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K es muy débil y tiene una forma más ancha, pero las energías de los dos máximos coinciden con las observadas a 77 K. Los espectros de excitación de **18**, tanto en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  congelado, reproducen el espectro de

absorción en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K, pero son anchos y complicados en estado sólido. La emisión del complejo diaurado **20** en estado policristalino a 298 K es casi idéntica (aunque más ancha) a la de **18**. Sin embargo, a 77 K se pueden observar dos emisiones distintas tanto en estado sólido como en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  congelado; al excitar a 475 nm o a mayor longitud de onda, el espectro de emisión coincide con el de **18**, pero a una longitud de onda de excitación de 400 nm o más corta, las bandas de emisión más intensas aparecen a 564 y 616 nm (en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) o 578 y 627 nm (en estado sólido) y solapan dos picos menos intensos a 600 y 660 nm (Figura 3.10). Es razonable que la emisión de mayor energía corresponde al complejo diaurado **20**, lo cual se confirma por el hecho de que el espectro de excitación registrado al máximo de emisión de 564 nm en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  congelado coincide aproximadamente con el espectro de absorción de **20** en disolución. La emisión de menor energía podría proceder de pequeñas cantidades de **18** que resulten de la disociación de unidades de  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . De hecho, el espectro de emisión de **20** en vidrio congelado de tolueno a 77 K, registrado a una longitud de onda de excitación de 352 nm, muestra también dos emisiones, pero la intensidad relativa de las bandas procedentes de **18** es mayor debido a la mayor fracción de disociación en este disolvente con respecto a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La presencia de **18** en muestras policristalinas de **20** podría deberse a la descomposición parcial de éste en estado sólido y es probable que la luminiscencia observada a 298 K esté dominada por la emisión de **18** que es mucho más intensa. Los tiempos de vida medidos a 77 K son del orden de microsegundos y aumentan en el orden  $7b < 18 < 20$ .



**Figura 3.10.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de una disolución congelada de **20** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 77 K. Los espectros de emisión se registraron con excitación a 352 (negro) o 477 nm (naranja). Los espectros representados en naranja coinciden los espectros de excitación y emisión de **18**. Los picos señalados con \* corresponden a la emisión de **18** parcialmente solapada por la de **20**.

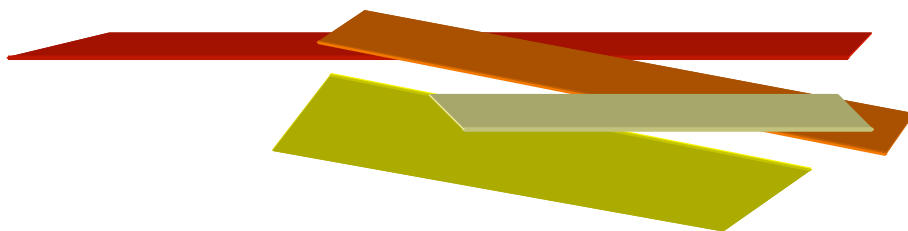
La similitud de las emisiones de **18** y **20**, con un único espaciado vibracional, sugieren estados emisores con un origen común. Este espaciado vibracional varía entre 1352 y 1497  $\text{cm}^{-1}$ , dependiendo del medio, y se encuentra por tanto dentro del rango de 1200-1500  $\text{cm}^{-1}$  característico de las emisiones que involucran un orbital  $\pi^*$  de la diimina en el estado excitado.<sup>[25, 109, 110]</sup> El incremento de energía de emisión en el orden **7b** < **18** < **20** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 77 K) se puede atribuir a una estabilización del HOMO mixto metal/ditiolato como una consecuencia de la coordinación de sucesivas unidades de  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$ . Por tanto, los presentes datos sugieren que la luminiscencia de **18** y **20** procede de una transición de la misma naturaleza orbital que la absorción de transferencia de carga hacia la diimina, pero desde un estado excitado triplete. Una asignación similar ha sido propuesta para los complejos heteronucleares del tipo  $[\text{Pt}(\text{tdt})(\text{diimina})\{\text{M}_2(\text{dppm})_2\}]^{2+}$  [ $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$ ; tdt = 3,4-toluenoditiolato; dppm = 1,1-bis(difenilfosfino)metano].<sup>[68]</sup> No obstante, es probable que las emisiones de **18** y **20** procedan de una mezcla de contribuciones de transferencia de carga hacia la diimina e intraligando  $^3\pi-\pi^*$  (dbbpy). Las emisiones de los complejos mononucleares de platino con diiminas y 1,1-etilenoditiolatos se suelen asignar a estados triplete de transferencia de carga hacia la diimina,<sup>[25]</sup> aunque en algunos casos se ha demostrado un origen mixto, que incluye estados triplete tanto de transferencia de carga a la diimina como  $\pi-\pi^*$  localizados sobre la diimina.<sup>[22, 36]</sup> Es razonable que exista una contribución importante de un estado  $^3\pi-\pi^*$  localizado sobre la diimina en **18** y **20** debido a que la coordinación de unidades  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  a **7b** incrementa la energía de la transición de transferencia de carga hacia la diimina, mientras que la diferencia energética  $\pi-\pi^*$  de la diimina no debe sufrir grandes variaciones al modificar los ligandos unidos al platino,<sup>[25, 36, 110, 111]</sup> de modo los dos estados se encuentren más próximos en energía que en el precursor mononuclear **7b**. El incremento de la contribución del estado  $^3\pi-\pi^*$  de la diimina con la coordinación sucesiva de unidades  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  podría ser pues la causa de la mejor definición de la estructura vibracional de las emisiones de **18** y **20** comparadas con su precursor mononuclear **7b** y probablemente también de sus mayores tiempos de vida. De hecho, es conocido que las emisiones procedentes de estados  $^3\pi-\pi^*$  tienen tiempos de vida muy largos.<sup>[22, 36]</sup>



---

# 4

## Parte experimental





## 4.1. TÉCNICAS FÍSICAS

### 4.1.1. Análisis elemental

Los análisis elementales de C, H, N y S se realizaron en microanalizadores Carlo Erba modelo 1108, y Leco modelo CHNS 932.

### 4.1.2. Determinación de los puntos de fusión

Los puntos de fusión se han medido en un aparato Reichert, consistente en un microscopio con una placa calefactora conectada a una sonda termométrica. Sobre la placa calefactora se situó la muestra, que puede ser observada mientras la temperatura aumenta gradualmente.

### 4.1.3. Medidas de conductividad

Las conductividades molares de los compuestos iónicos se determinaron a temperatura ambiente empleando sobre disoluciones de los complejos de concentraciones en torno a  $5 \cdot 10^{-4}$  M un conductímetro CRISON micro CM2200. En estas condiciones se pueden tomar los siguientes valores de referencia dados por Geary.<sup>[88]</sup>

Electrolito	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
1:1	100-140
1:2	160-200
1:3	270

### 4.1.4. Espectrometría de masas

Los espectros de masas (FAB) se midieron en un espectrómetro VG-Autospec 5000 usando como matriz alcohol 3-nitrobencílico. Los espectros de masas ESI se realizaron en un espectrómetro Agilent 1100 LC/MSD.

### 4.1.5. Espectroscopia infrarroja

Todos los espectros de infrarrojo se realizaron sobre muestras en estado sólido. Éstas se prepararon suspendiéndolas en nujol (absorciones a 2960-2840 y 1455-1370  $\text{cm}^{-1}$ ), y situando la suspensión entre dos láminas de polietileno (728 y 718  $\text{cm}^{-1}$ ). Los espectros se midieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 16F FT-IR.

#### 4.1.6. Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible y fluorescencia molecular

Los espectros de absorción UV-visible se registraron en un espectrofotómetro Unicam UV500 en el rango 190-900 nm. Los espectros de excitación y emisión se midieron en un espectrofluorímetro Jobin Yvon Fluorolog 3-22 con una lámpara de xenón de 450 W, un monocromador de doble reja y un fotomultiplicador Hamamatsu R-928P. Las medidas en estado sólido se hicieron en configuración *front-face* usando dispersiones en KBr en tubos de RMN de cuarzo para los complejos **Q<sub>2</sub>2a-c**, **4,5,7a-c**, **Q<sub>2</sub>12** (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> y PPN) y **Q14** (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> y DMANH), o muestras policristalinas soportadas en cubreobjetos de vidrio borosilicato (transmitancia mayor que 90% entre 350 y 900 nm) para los complejos Pr<sub>4</sub>N<sub>2</sub>**3**, **8a-c**, **9**, **10**, **11**, Pr<sub>4</sub>N**15** y **16-21**. Las medidas en disolución se llevaron a cabo en configuración de ángulo recto usando disolventes desoxigenados en cubetas de fluorescencia de cuarzo de 10 mm (298 K) o tubos de RMN de cuarzo de 5 mm (77 K). Los disolventes utilizados fueron CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 298 K y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, tolueno, DMF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1:1:1) o PrCN a 77 K, según se especifica en cada caso. Para las medidas a baja temperatura se utilizó un Dewar con paredes de cuarzo o un criostato Oxford Optistat DN. Los rendimientos cuánticos de emisión se calcularon usando como referencia [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> en MeCN ( $\Phi = 0.062$ )<sup>[112]</sup> a 298 K para los complejos que emitían a temperatura ambiente, usando el método descrito por Demas y Crosby.<sup>[113]</sup>

#### 4.1.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Cuando no se especifican las condiciones, los espectros de RMN se han realizado a temperatura ambiente. En los espectros de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>19</sup>F o <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H} se han empleado como referencias SiMe<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CFCl<sub>3</sub> o Na<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], respectivamente. Los espectros se registraron en espectrómetros Bruker Avance-200, Avance-300, Avance-400 y Avance-600. Las correlaciones <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H HMQC y HMBC se han llevado a cabo empleando secuencias de pulsos estándar y con gradientes. Los valores de las integrales de las señales de RMN de <sup>1</sup>H han sido utilizados para estimar las proporciones de los disolventes de cristalización. Se han utilizado las siguientes abreviaturas: s (singlete), d (doblete), dd (doblete de dobletes), dt (doblete de tripletes), m (multiplete), t (triplete), tt (triplete de tripletes), q (cuadruplete).

#### 4.1.8. Difracción de rayos X

Las estructuras cristalinas de los complejos **4a**, **8c**, **11** y (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>**12** fueron resultas por el Dr. Peter G. Jones en el Instituto de Química Inorgánica y Analítica de la Universidad de Braunschweig, República Federal de Alemania, utilizando un difractómetro Bruker Smart 1000 equipado con un dispositivo de baja temperatura LT-3. Las estructuras cristalinas de los complejos **7c**, **16**, **17**, **18** y **21** fueron resultas por



la Dra. Delia Bautista en el Servicio de Apoyo a las Ciencias Experimentales (S.A.C.E.) de Murcia, utilizando un Bruker Smart Apex CCD. Todas las estructuras se refinaron en  $F^2$  usando el programa SHELXL-97 (G.M. Sheldrick, University of Göttingen). Los átomos de hidrógeno se incluyeron usando grupos metilo rígidos o un modelo *riding*. Los detalles numéricos se recogen en las tablas cristalográficas del Apéndice B.

*Características especiales de los refinamientos:* En el complejo **7c**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> un grupo metoxilo está desordenado sobre dos posiciones. En el complejo **18** un grupo metilo de uno de los grupos *t*-Bu está desordenado sobre dos posiciones (*ca.* 56:43) y no se incluyeron sus átomos de hidrógeno.

## 4.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN Y DISOLVENTES

A no ser que se indique lo contrario, las reacciones que a continuación se describen se llevaron a cabo a temperatura ambiente y no se tomaron precauciones para aislar los reactivos del oxígeno y de la humedad.

Los disolventes Et<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF han sido destilados previamente. Los soportes de destilación usados en cada caso son:

*Et<sub>2</sub>O:* Na/benzofenona

*CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:* P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

*THF:* Na/benzofenona

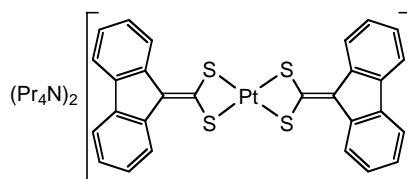
## 4.3. PRODUCTOS DE PARTIDA

Los reactivos inorgánicos K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], AgClO<sub>4</sub> y MCl<sub>2</sub> (M = Pd, Pt), y los reactivos orgánicos (fosfinas, aminas, isocianuros, etc) se obtuvieron de fuentes comerciales y fueron utilizados sin previa purificación. Los complejos de platino *cis*-[PtCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] con L = PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, se prepararon a partir de PtCl<sub>2</sub> y la fosfina correspondiente en proporción molar 1:2 en Me<sub>2</sub>CO. Los complejos [PtCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] con R = *t*-Bu, Xy se prepararon a partir de [PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>[114]</sup> y el isocianuro correspondiente en proporción molar 1:2, en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o Me<sub>2</sub>CO, respectivamente. Los complejos [PtCl<sub>2</sub>(dbbpy)] y [PtCl<sub>2</sub>(dppm)] se prepararon a partir de [PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] y dbbpy o dppm en proporción molar 1:1 en Me<sub>2</sub>CO. El complejo [AuCl(PCy<sub>3</sub>)] se obtuvo mediante la reacción de [AuCl(SMe<sub>2</sub>)]<sup>[115]</sup> con PCy<sub>3</sub> en proporción molar 1:1 en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los precursores de los ligandos, 9*H*-fluoreno-9-carboditioato de piperidinio y sus derivados 2,7-di-*tert*-butil- y 2,7-dimetoxi-sustituidos (**1a-c**), se prepararon según el procedimiento previamente descrito.<sup>[116]</sup>

#### 4.4. PREPARACIÓN DE COMPLEJOS

##### $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6)\}_2] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [ $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a}$ ]

A una suspensión de  $\text{PtCl}_2$  (189 mg, 0.70 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se añade piperidina (160  $\mu\text{l}$ , 1.60 mmol) y  $\text{Pr}_4\text{NCl}$  (388mg, 1.75 mmol). Se forma una disolución de color amarillo pálido que se filtra sobre celita para eliminar restos de Pt coloidal. Se añade entonces **1a** (519 mg, 1.58 mmol), formándose inmediatamente un precipitado de color rojo anaranjado de  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a}$  que se recoge por filtración, se lava con MeOH (3 ml) y  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 ml), y se seca por succión. Rendimiento: 299 mg, 41 %.



**Punto de fusión:** 237 °C

$\Lambda_M$ : 130  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  ( $1.2 \times 10^{-4}$  M en  $\text{MeNO}_2$ ).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para $\text{C}_{52.5}\text{H}_{73}\text{ClN}_2\text{PtS}_4$ :	59.57	6.92	2.67	12.23
Encontrado:	59.48	7.09	2.83	12.04

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1500;  $\nu(\text{Pt}-\text{S})$ , 341.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

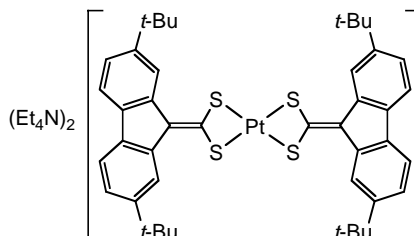
$^1\text{H}$  [400.9 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ]: 8.65 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 4 H, H1, H8), 7.81 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4 H, H4, H5), 7.18 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4 H, H2, H7), 7.04 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4 H, H3, H6), 3.10 (m, 16 H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.58 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 24 H, Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  [100.8 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ]: 187.1 ( $\text{CS}_2$ ), 137.8 (C8a, C9a), 134.0 (C4a, C4b), 125.3 (C9), 125.0 (C2, C7), 122.5 (C1, C8), 121.1 (C3, C6), 118.3 (C4, C5).

**Solubilidad:** soluble en DMSO, poco soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e insoluble en  $\text{Me}_2\text{CO}$ , THF,  $\text{Et}_2\text{O}$  y MeOH.

**(Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>] [(Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>2b]**

Este compuesto se obtiene por el procedimiento descrito para (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>2a, a partir de PtCl<sub>2</sub> (202 mg, 0.76 mmol), piperidina (160 μL, 1.54 mmol), Et<sub>4</sub>Ni (290 mg, 1.75 mmol) y **1b** (688 mg, 1.56 mmol) como un sólido naranja. Rendimiento: 359 mg, 41 %)



**Punto de fusión:** 242 °C (desc.)

**Λ<sub>M</sub>:** 128 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> (1.2 × 10<sup>-4</sup> M en MeNO<sub>2</sub>).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>60</sub> H <sub>88</sub> PtN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :	62.09	7.64	2.41	11.05
Encontrado:	61.73	7.70	2.51	11.05

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1500; ν(Pt-S), 342

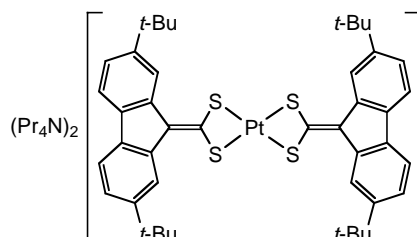
**RMN (δ, ppm):**

<sup>1</sup>H [400.9 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO]: 8.78 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 4 H, H1, H8), 7.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 4 H, H4, H5), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 4 H, H3, H6), 3.15 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>, 16 H), 1.35 (s, 36 H, *t*-Bu), 1.11 (tt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HN</sub> = 1.7 Hz, 24 H, Me, Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

**Solubilidad:** Es soluble en DMSO, parcialmente soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y Me<sub>2</sub>CO, e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>] [(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>2b]**

Este compuesto se obtiene por el procedimiento descrito para (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2a**, a partir de PtCl<sub>2</sub> (462 mg, 1.74 mmol), piperidina (350 μL, 3.59 mmol), Pr<sub>4</sub>NCl (526 mg, 2.37 mmol) y **1b** (1585 mg, 3.32 mmol) como un sólido naranja. Rendimiento: 935 mg, 55 %.



**Punto de fusión:** 230 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 134 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> (1.0 × 10<sup>-4</sup> M en MeNO<sub>2</sub>).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>68</sub> H <sub>104</sub> PtN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :	64.16	8.24	2.20	10.08
Encontrado:	64.42	8.30	2.38	9.80

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1500; ν(Pd-S), 338.

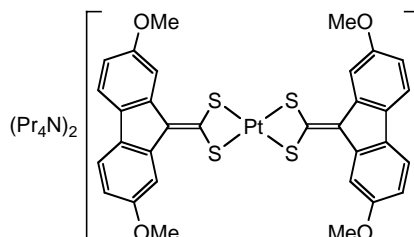
**RMN (δ, ppm):**

<sup>1</sup>H [400.9 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO]: 8.78 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 4 H, H1, H8), 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 4 H, H4, H5), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 4 H, H3, H6), 3.11 (m, NCH<sub>2</sub>, 16 H), 1.59 (m, CH<sub>2</sub>, 16 H), 1.34 (s, 36 H, *t*-Bu), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 24 H, Me, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

**Solubilidad:** soluble en DMSO, parcialmente soluble en Me<sub>2</sub>CO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(OMe)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>] [(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>2c]**

Este compuesto se obtiene por el procedimiento descrito para (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>2a, a partir de PtCl<sub>2</sub> (205 mg, 0.76 mmol), piperidina (180  $\mu$ l, 2.11 mmol), Pr<sub>4</sub>NCl (365 mg, 1.64 mmol) y 1c (623 mg, 1.61 mmol) como un sólido naranja. Rendimiento: 513 mg, 60 %.



**Punto de fusión:** 229 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 94  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $2.3 \times 10^{-4}$  M en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>56</sub> H <sub>80</sub> PtN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> :	57.56	6.90	2.40	10.98
Encontrado:	57.79	6.54	2.29	11.00

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1500;  $\nu(\text{Pt}-\text{S})$ , 340.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

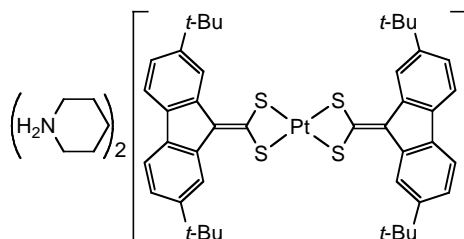
<sup>1</sup>H [300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO]: 8.24 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 4 H, H1, H8), 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 4 H, H4, H5), 6.60 (dd, 4 H, H3, H6), 3.76 (s, 12 H, OMe), 3.10 (m, 16 H, NCH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 24 H, Me, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} [75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO]: 186.5 (CS<sub>2</sub>), 157.2 (C2, C7), 139.1 (C8a, C9a), 128.0 (C4a, C4b), 125.4 (C9), 117.9 (C4, C5), 108.6 (C3, C6), 106.9 (C1, C8), 54.9 (OMe).

**Solubilidad:** soluble en DMSO, Me<sub>2</sub>CO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF y parcialmente soluble en MeOH e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**(pipH)<sub>2</sub>[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>] [(pipH)<sub>2</sub>2b]**

A una suspensión de PtCl<sub>2</sub> (272 mg, 1.02 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 ml) se añade piperidina (250 μl, 2.53 mmol), obteniéndose una disolución de color amarillo pálido que se filtra sobre celita para eliminar restos de Pt coloidal. A la disolución resultante se añade **1b** (973 mg, 2.04 mmol), precipitando un sólido naranja que se recoge por filtración, se lava con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) y se seca por succión para dar (pipH)<sub>2</sub>2b. Rendimiento: 810 mg, 74 %.



**Punto de fusión:** 239 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 83  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $4.7 \times 10^{-4}$  M en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> PtN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :	60.47	6.77	2.61	11.96
Encontrado:	60.39	6.89	2.72	11.63

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})$ , 3168;  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1506;  $\nu(\text{Pt}-\text{S})$ , 348.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

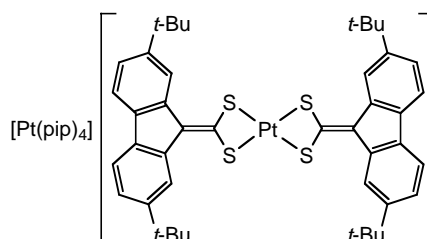
<sup>1</sup>H [300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO]: 8.78 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 4 H, H1, H8), 7.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 4 H, H4, H5), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 4 H, H3, H6), 3.36 (br, 4 H, NH<sub>2</sub>), 2.99 (m, NCH<sub>2</sub>, 8 H), 1.60 (m, CH<sub>2</sub>, 8 H), 1.53 (m, CH<sub>2</sub>, 4 H), 1.35 (s, 36 H, *t*-Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} [100.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO]: 183.6 (CS<sub>2</sub>), 147.3 (C2, C7), 138.5 (C8a, C9a), 132.1 (C4a, C4b), 126.3 (C9), 119.7 (C1, C8), 118.9 (C3, C6), 117.6 (C4, C5), 34.8 (CMe<sub>3</sub>), 32.0 (CMe<sub>3</sub>).

**Solubilidad:** soluble en DMSO, Me<sub>2</sub>CO y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, parcialmente soluble en MeOH e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**[Pt(pip)<sub>4</sub>][Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>]** ([Pt(pip)<sub>4</sub>]**2b**)

Este compuesto se obtiene por el procedimiento descrito para [Pt(pip)<sub>4</sub>]-**2a**, a partir de PtCl<sub>2</sub> (372 mg, 1.40 mmol), piperidina (420  $\mu$ l, 4.25 mmol) y **1b** (668 mg, 1.40 mmol) como un sólido de color naranja. Rendimiento: 830 mg, 83 %.



**Punto de fusión:** 142-148 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 74  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $4.2 \times 10^{-4}$  M en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>64</sub> H <sub>92</sub> Pt <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :	53.54	6.46	3.90	8.93
Encontrado:	53.62	6.65	3.97	8.66

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})$ , 3280, 3165;  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1503;  $\nu(\text{Pt}-\text{S})$ , 348.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

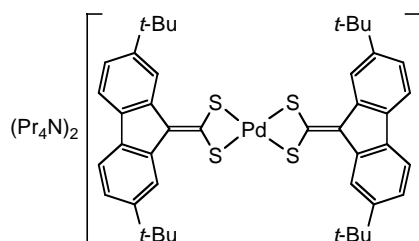
<sup>1</sup>H (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 8.79 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 4 H, H1, H8), 7.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 4 H, H4, H5), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 4 H, H3, H6), 2.88 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 1.55 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (s, 18 H, *t*-Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 183.8 (CS<sub>2</sub>), 147.0 (C2, C7), 138.3 (C8a, C9a), 131.9 (C4a, C4b), 126.0 (C9), 119.5 (C1, C8), 118.7 (C3, C6), 117.4 (C4, C5), 44.7 (NCH<sub>2</sub>), 34.6 (CMe<sub>3</sub>), 31.8 (CMe<sub>3</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>).

**Solubilidad:** soluble en DMSO, parcialmente soluble en Me<sub>2</sub>CO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y MeOH e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>] [(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>3]**

A una suspensión de PdCl<sub>2</sub> (52 mg, 0.29 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se añade piperidina (100 μl, 1.01 mmol) y seguidamente Pr<sub>4</sub>NCl (160 mg, 0.72 mmol), obteniéndose una tenue suspensión que se filtra sobre celita para eliminar pequeñas cantidades de material insoluble. Al filtrado claro se añade **1b** (301 mg, 0.63 mmol), observándose reacción inmediata con formación de un precipitado naranja de (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3**. El producto se recoge por filtración, se lava con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 ml) y se seca por succión. Rendimiento: 164 mg, 47 %.



**Punto de fusión:** 230-240 °C (desc.)

**Λ<sub>M</sub>:** 129 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> (2.1 × 10<sup>-4</sup> M en MeNO<sub>2</sub>).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>68</sub> H <sub>104</sub> PdN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :	68.97	8.85	2.37	10.83
Encontrado:	68.74	8.91	2.53	10.58

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1500; ν(Pd-S), 342.

**RMN (δ, ppm):**

<sup>1</sup>H (400.91 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>): 8.97 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6, 4H, H1, H8), 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 4 H, H4, H5), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 4 H, H3, H6), 3.10 m, NCH<sub>2</sub>, 16 H), 1.58 (m, CH<sub>2</sub>, 16 H), 1.35 (s, 36 H, *t*-Bu), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

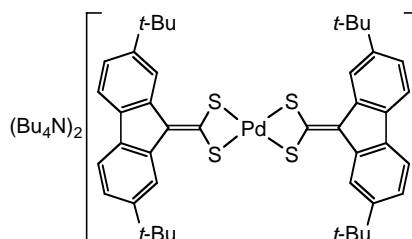
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>): 185.6 (CS<sub>2</sub>), 146.9 (C2, C7), 139.2 (C8a, C9a), 131.7 (C4a, C4b), 124.0 (C9), 119.5 (C4, C5), 118.6 (C3, C6), 117.4 (C1, C8), 59.2 (NCH<sub>2</sub>, Bu<sub>4</sub>N), 34.6 (CMe<sub>3</sub>), 31.8 (CMe<sub>3</sub>), 14.8 (CH<sub>2</sub>, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 10.5 (Me, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

**Solubilidad:** Es soluble en DMSO, poco soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y Me<sub>2</sub>CO, e insoluble en Et<sub>2</sub>O.



**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>] [(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>3]**

Este compuesto se obtiene por el procedimiento descrito par (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3**, a partir de PdCl<sub>2</sub> (98 mg, 0.55 mmol), piperidina (120 μl, 1.21 mmol), Bu<sub>4</sub>NCl (348 mg, 1.25 mmol) y **1b** (489 mg, 1.11 mmol) como un sólido naranja. Rendimiento: 342 mg, 50 %.



**Punto de fusión:** 191-199 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 90  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $3.2 \times 10^{-4}$  M en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>77</sub> H <sub>120</sub> PdN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :	70.41	9.33	2.16	9.89
Encontrado:	70.67	9.37	2.29	9.70

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): C=CS<sub>2</sub>, 1496;  $\nu(\text{Pt-S})$ , 344.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

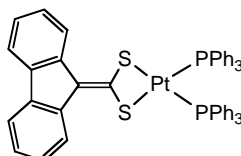
<sup>1</sup>H (200.13 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 8.97 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6, 4H, H1, H8), 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 4 H, H4, H5), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 4 H, H3, H6), 3.15 (m, NCH<sub>2</sub>, 16 H), 1.55 (m, CH<sub>2</sub>, 16 H), 1.35 (s, 36 H, *t*-Bu), 1.35-1.23 (m, CH<sub>2</sub>, 16H), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 185.6 (CS<sub>2</sub>), 146.9 (C2, C7), 139.1 (C8a, C9a), 131.7 (C4a, C4b), 124.0 (C9), 119.5 (C4, C5), 118.5 (C3, C6), 117.4 (C1, C8), 57.5 (NCH<sub>2</sub>, Bu<sub>4</sub>N), 34.6 (CMe<sub>3</sub>), 31.8 (CMe<sub>3</sub>), 23.1 (CH<sub>2</sub>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 19.2 (CH<sub>2</sub>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 13.5 (CH<sub>3</sub>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

**Solubilidad:** Es soluble en DMSO, poco soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y Me<sub>2</sub>CO, e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4a)**

A una disolución de **1a** (80 mg, 0.25 mmol) y piperidina (26  $\mu$ l, 0.26 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) se añade *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (153 mg, 0.20 mmol) y la mezcla se agita durante 15 min. La disolución naranja que resulta se concentra (2 ml) y se añade Et<sub>2</sub>O (15 ml), precipitando un sólido de color amarillo que se recoge por filtración, se lava con MeOH (6 ml) y Et<sub>2</sub>O (6 ml) y se seca por succión para dar **4a**. Rendimiento: 120 mg, 60 %.



**Punto de fusión:** 130 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	S
Calculado para C <sub>52</sub> H <sub>43</sub> PtO <sub>0.5</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	62.64	4.35	6.43
Encontrado:	62.56	4.63	6.32

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C=CS<sub>2</sub>), 1530.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.26 (m, 2 H, H1, H8), 7.69 (m, 2 H, H4, H5), 7.52 (m, 12 H, *o*-H, Ph), 7.34 (m, 6 H, *p*-H, Ph), 7.23 (m, 12 H, *m*-H, Ph), 7.09 (m, 4 H, H2, H3, H6, H7), 3.47 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O), 1.21 (t, 3 H, Me, Et<sub>2</sub>O).

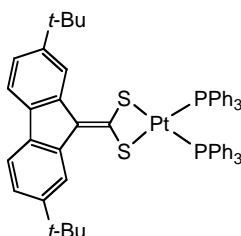
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 162.5 (CS<sub>2</sub>), 138.6 (C8a, C9a), 137.2 (C4a, C4b), 134.6 (m, *o*-C, Ph), 130.7 (m, *p*-C, Ph), 129.4 (m, *i*-C, Ph), 127.9 (m, *m*-C, Ph), 125.9 (C2, C7), 124.4 (C1, C8), 123.6 (C3, C6), 118.4 (C4, C5) (C9 no se observa).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  14.8 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3031 Hz).

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>CO, THF y DMSO, parcialmente soluble en MeOH e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4b)**

Este complejo se obtiene como **4a**, a partir de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (153 mg, 0.20 mmol), **1b** (100 mg, 0.21 mmol) y piperidina (26 μl, 0.26 mmol), como un sólido amarillo. Rendimiento: 151 mg, 76 %.



**Punto de fusión:** 120 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	S
Calculado para C <sub>58</sub> H <sub>54</sub> PtP <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	64.97	5.08	5.98
Encontrado:	64.65	5.25	5.61

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1538.

**RMN (δ, ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.33 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, H1, H8), 7.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H4, H5), 7.49 (m, 12 H, *o*-H, Ph), 7.32 (m, 6 H, *p*-H, Ph), 7.22 (m, 12 H, *m*-H, Ph), 7.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, H3, H6), 1.21 (s, 18 H, *t*-Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 159.5 (CS<sub>2</sub>), 148.2 (C2, C7), 139.0 (C8a, C9a), 134.9 (C4a, C4b), 134.6 (m, *o*-C, Ph), 130.6 (m, *p*-C, Ph), 129.4 (m, *i*-C, Ph), 127.9 (m, *m*-C, Ph), 121.7 (C1, C8), 120.8 (C3, C6), 117.5 (C4, C5), 34.6 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.7 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (C9 no observado).

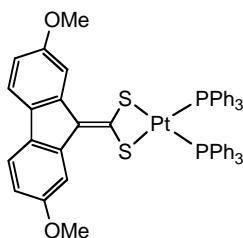
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 19.6 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3018 Hz).

**Solubilidad:** soluble en Me<sub>2</sub>CO, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF, parcialmente soluble en MeOH, e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**Método de obtención de monocristales:** difusión líquido-líquido (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O).

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(OMe)<sub>2</sub>-2,7)}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4c)**

Este complejo se obtiene como **4a**, a partir de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (159 mg, 0.21 mmol), **1c** (86 mg, 0.22 mmol) y piperidina (24 μl, 0.24 mmol), como un sólido amarillo. Rendimiento: 83 mg, 40 %.



**Punto de fusión:** 150 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	S
Calculado para C <sub>52</sub> H <sub>42</sub> PtO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	61.23	4.15	6.29
Encontrado:	61.40	4.24	6.07

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1537.

**RMN (δ, ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.86 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 2 H, H1, H8), 7.51 (m, 12 H, *o*-H, Ph), 7.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2 H, H4, H5), 7.32 (m, 6 H, *p*-H, Ph), 7.23 (m, 12 H, *m*-H, Ph), 6.65 (dd, 2 H, H3, H6), 3.63 (s, 6 H, OMe).

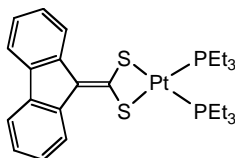
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 162.3 (CS<sub>2</sub>), 157.7 (C2, C7), 139.6 (C8a, C9a), 134.6 (m, *o*-C, Ph), 130.8 (C4a, C4b), 130.6 (m, *p*-C, Ph), 129.4 (m, *i*-C, Ph), 128.8 (C9), 127.9 (m, *m*-C, Ph), 118.2 (C4, C5), 111.5 (C3, C6), 108.3 (C1, C8), 55.2 (OMe).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 19.3 (<sup>1</sup>J<sub>PTP</sub> = 3030 Hz).

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>CO y THF, parcialmente soluble en MeOH y DMSO e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)}(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5a)**

Este complejo se obtiene como **4a**, a partir de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (126 mg, 0.25 mmol), **1a** (93 mg, 0.28 mmol) y piperidina (29 μl, 0.29 mmol), como un sólido amarillo. Rendimiento: 109 mg, 65 %.



**Punto de fusión:** 228 °C.

**Análisis elemental (%):**

	C	H	S
Calculado para C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> PtP <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	46.49	5.70	9.55
Encontrado:	46.48	5.84	9.42

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1527.

**RMN (δ, ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2 H, H1, H8), 7.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2 H, H4, H5), 7.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2 H, H2, H7), 7.17 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2 H, H3, H6), 1.83 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.16 (m, 18 H, Me, PEt<sub>3</sub>).

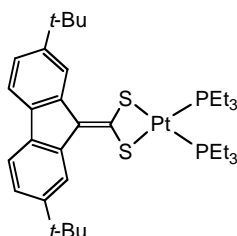
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 165.2 (CS<sub>2</sub>), 138.7 (C8a, C9a), 137.2 (C4a, C4b), 129.9 (C9), 126.0 (C2, C7), 124.7 (C1, C8), 123.7 (C3, C6), 118.5 (C4, C5), 15.9 (m, CH<sub>2</sub>), 8.1 (<sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 23 Hz, Me, PEt<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (81.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.0 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2902 Hz).

**Solubilidad:** soluble en Me<sub>2</sub>CO, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF, poco soluble en MeOH, e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5b**)**

Este complejo se obtiene como **4a**, a partir de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (137 mg, 0.27 mmol), **1b** (132 mg, 0.28 mmol) y piperidina (30  $\mu$ l, 0.31 mmol), como un sólido amarillo. Rendimiento: 114 mg, 53 %.



**Punto de fusión:** 246 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	S
Calculado para C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> PtP <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	52.09	6.94	8.18
Encontrado:	51.72	7.19	8.02

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C=CS<sub>2</sub>), 1536.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.78 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, H1, H8), 7.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H4, H5), 7.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, H3, H6), 1.90 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.39 (s, 18 H, *t*-Bu), 1.20 (m, 18 H, Me, PEt<sub>3</sub>).

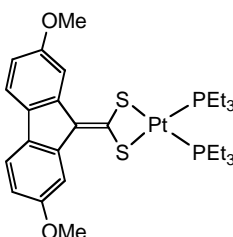
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 162.7 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 79 Hz, CS<sub>2</sub>), 148.4 (C2, C7), 139.1 (C8a, C9a), 134.9 (C4a, C4b), 130.4 (t, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3 Hz, C9), 121.8 (C1, C8), 121.1 (C3, C6), 117.6 (C4, C5), 34.9 (CMe<sub>3</sub>), 31.8 (CMe<sub>3</sub>), 15.8 (m, CH<sub>2</sub>), 8.2 (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 22 Hz, Me, PEt<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.28 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2894 Hz).

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> y THF, parcialmente soluble en Me<sub>2</sub>CO e insoluble en MeOH y Et<sub>2</sub>O.

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(OMe)<sub>2</sub>-2,7)}(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5c)**

A una disolución del ditioato **1c** (114 mg, 0.29 mmol) y piperidina (32  $\mu$ l, 0.32 mmol) en THF (10 ml) se añade *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (127 mg, 0.25 mmol), apareciendo una tenue turbidez que se elimina por filtración sobre celita. El filtrado amarillo transparente se concentra (3 ml) y se añade MeOH (9 ml), precipitando **5c** como un sólido de color amarillo que se recoge por filtración, se lava con MeOH (3 ml) y Et<sub>2</sub>O (2 ml) y se seca por succión. Rendimiento: 47 mg, 26 %.



**Punto de fusión:** 240 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	S
Calculado para C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> PtO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	45.96	5.79	8.76
Encontrado:	46.15	5.99	8.78

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C=CS<sub>2</sub>), 1532.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.31 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 2 H, H1, H8), 7.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2 H, H4, H5), 6.73 (dd, 2 H, H3, H6), 3.88 (s, 6 H, OMe), 1.90 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.19 (m, 18 H, Me, PEt<sub>3</sub>).

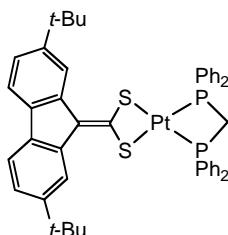
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 158.0 (C2, C7), 140.0 (C8a, C9a), 131.2 (C4a, C4b), 118.1 (C4, C5), 111.0 (C3, C6), 109.4 (C1, C8), 55.6 (OMe), 15.9 (m, CH<sub>2</sub>), 8.2 (<sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 22 Hz, Me, PEt<sub>3</sub>) (CS<sub>2</sub> y C9 no se observan).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.19 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2903 Hz).

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF, parcialmente soluble en Me<sub>2</sub>CO e insoluble en DMSO, MeOH y Et<sub>2</sub>O.

**Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(dppm) (6)**

A una disolución de **1b** (130 mg, 0.27 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml) se añade piperidina (30 μl, 0.30 mmol) y seguidamente [PtCl<sub>2</sub>(dppm)]. La disolución naranja que resulta se agita durante 15 min. y se concentra (8 ml), precipitando un sólido amarillo. Se completa la precipitación por adición de Et<sub>2</sub>O (25 ml) y el precipitado se recoge por filtración, se lava con MeOH (6 ml) y Et<sub>2</sub>O (5 ml) y se seca por succión para dar **6**. Rendimiento: 119 mg, 49 %.



**Punto de fusión:** 160 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	S
Calculado para C <sub>47</sub> H <sub>46</sub> PtP <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	60.57	4.97	6.88
Encontrado:	60.48	5.09	6.69

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1534.

**RMN (δ, ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.79 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2 H, H1, H8, ditiolato), 7.81-7.77 (m, 8H, *o*-H, P(Ph)<sub>2</sub>), 7.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H4, H5), 7.39-7.35 (m, 12H, *m*-H, *p*-H, P(Ph)<sub>2</sub>), 7.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2 H, H3, H6), 4.43 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 90 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.32 (s, 18 H, *t*-Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 148.6 (C2, C7), 139.0 (C8a, C9a), 135.3 (C4a, C4b), 132.8 (m, *o*-C, Ph), 131.7 (s, *p*-C, Ph), 129.2 (m, *m*-C, Ph), 122.0 (C1, C8), 121.4 (C3, C6), 117.7 (C4, C5), 34.9 (CMe<sub>3</sub>), 31.8 (CMe<sub>3</sub>), (No se observan los carbonos C9, CS<sub>2</sub> y *i*-C, Ph).

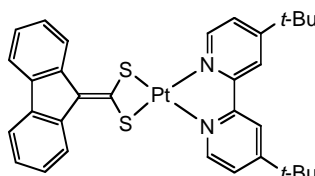
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -53.93 (Los satélites de Pt no se observan).

**Solubilidad:** soluble en Me<sub>2</sub>CO, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF, parcialmente soluble en DMSO, e insoluble en Et<sub>2</sub>O y MeOH.



**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)}(dbbpy)] (7a)**

A una disolución de **1b** (237 mg, 0.72 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 ml) se añade piperidina (100 µl, 1.01 mmol) y [PtCl<sub>2</sub>(dbbpy)] (361mg, 0.68 mmol), obteniéndose una disolución morada oscura que se agita durante 10 min y se evapora a sequedad. La Adición de MeOH (12 ml) da lugar a la precipitación de **7a** como un sólido de color morado que se recoge por filtración, se lava con MeOH (12 ml) y se seca por succión. Rendimiento: 345 mg, 72 %.



**Punto de fusión:** 200 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> PtN <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	54.61	4.58	3.98	9.10
Encontrado:	54.34	4.73	4.08	8.99

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1521.

**RMN (δ, ppm):**

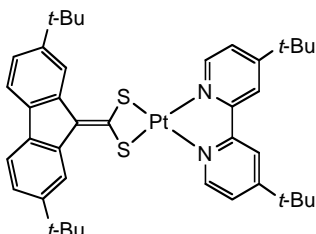
<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.71 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2 H, H1, H8), 8.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 2 H, H6, dbbpy), 7.92 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 2 H, H3, dbbpy), 7.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2 H, H4, H5), 7.44 (dd, 2 H, H5, dbbpy), 7.32 (td, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2 H, H2, H7), 7.22 (td, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2 H, H3, H6), 1.39 (s, 18 H, *t*-Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 163.0 (C4, dbbpy), 162.2 (CS<sub>2</sub>), 155.1 (C2, dbbpy), 147.6 (C6, dbbpy), 138.3 (C8a, C9a), 137.0 (C4a, C4b), 129.2 (C9), 126.0 (C2, C7), 124.6 (C5, dbbpy), 123.9 (C3, C6), 122.8 (C1, C8), 119.6 (C3, dbbpy), 118.8 (C4, C5), 35.8 (CMe<sub>3</sub>), 30.2 (CMe<sub>3</sub>).

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF, poco soluble en Me<sub>2</sub>CO, MeOH y DMSO e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(dbbpy)] (7b)**

El complejo se obtiene como **7a**, a partir de [PtCl<sub>2</sub>(dbbpy)] (324 mg, 0.61 mmol), piperidina (100  $\mu$ l, 1.01 mmol) y **1b** (296 mg, 0.62 mmol). El producto se purifica por recristalización de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O, obteniéndose finalmente un sólido azul microcristalino. Rendimiento: 428 mg, 86 %.



**Punto de fusión:** 180 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> PtN <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	58.87	5.93	3.43	7.86
Encontrado:	58.85	6.14	3.41	7.56

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C=CS<sub>2</sub>), 1538.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

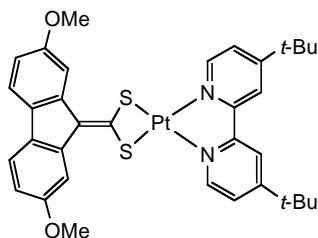
<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.82 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 2 H, H1, H8), 8.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 2 H, H6, dbbpy), 8.04 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, H3, dbbpy), 7.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2 H, H4, H5), 7.48 (dd, 2 H, H5, dbbpy), 7.25 (dd, 2 H, H3, H6), 1.47, 1.42 (both s, 18 H each, *t*-Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 162.8 (C4, dbbpy), 159.1 (CS<sub>2</sub>), 155.0 (C2, dbbpy), 148.6 (C2, C7), 147.3 (C6, dbbpy), 138.8 (C8a, C9a), 134.9 (C4a, C4b), 130.0 (C9), 124.7 (C5, dbbpy), 121.4 (C3, C6), 119.9 (C1, C8), 119.8 (C3, dbbpy), 117.9 (C4, C5), 35.9, 35.0 (CMe<sub>3</sub>), 31.9, 30.2 (CMe<sub>3</sub>).

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF, poco soluble en DMSO y Me<sub>2</sub>CO e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(OMe)<sub>2</sub>-2,7)}(dbbpy)] (7c)**

Este complejo se obtiene por el procedimiento descrito para **7a**, a partir de [PtCl<sub>2</sub>(dbbpy)] (359 mg, 0.93 mmol), piperidina (100  $\mu$ l, 1.01 mmol) y **1c** (393 mg, 0.74 mmol) como un sólido morado. Rendimiento: 444 mg, 79 %.



**Punto de fusión:** 190 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> PtN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	53.46	4.75	3.67	8.40
Encontrado:	53.31	4.88	3.78	8.24

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C=CS<sub>2</sub>), 1537.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 2 H, H6, dbbpy), 8.33 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 2 H, H1, H8), 7.95 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 2 H, H3, dbbpy), 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 2 H, H4, H5), 7.48 (dd, 2 H, H5, dbbpy), 6.77 (dd, 2 H, H3, H6), 3.94 (s, 6 H, OMe), 1.42 (s, 18 H, *t*-Bu).

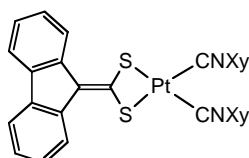
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 163.0 (C4, dbbpy), 158.2 (C2, C7), 155.0 (C2, dbbpy), 147.7 (C6, dbbpy), 139.6 (C8a, C9a), 130.8 (C4a, C4b), 124.7 (C5, dbbpy), 119.5 (C3, dbbpy), 118.4 (C4, C5), 110.7 (C3, C6), 108.2 (C1, C8), 55.7 (OMe), 35.9 (CMe<sub>3</sub>), 30.2 (CMe<sub>3</sub>) (CS<sub>2</sub>, C9 no se observan).

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF, parcialmente soluble en DMSO y Me<sub>2</sub>OH e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**Método de obtención de monocristales:** difusión líquido-líquido (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O).  
Cristaliza con una molécula de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)}(CNXy)<sub>2</sub>] (8a)**

A una disolución de ditioato **1a** (104 mg, 0.32 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) se añaden piperidina (34 µl, 0.34 mmol) y *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(CNXy)<sub>2</sub>] (159 mg, 0.30 mmol). La disolución roja que resulta se agita durante 20 min. y se concentra (2 ml). Al añadir Et<sub>2</sub>O (10 ml) precipita un sólido de color amarillo que se recoge por filtración, se lava con MeOH (5 ml) y Et<sub>2</sub>O (5 ml) y se seca por succión para dar **8a**. Rendimiento: 129 mg, 63 %.



**Punto de fusión:** 120 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> PtN <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	55.08	3.76	4.01	9.19
Encontrado:	55.23	4.10	4.11	9.06

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1529; ν(C≡N), 2195, 2165.

**RMN (δ, ppm):**

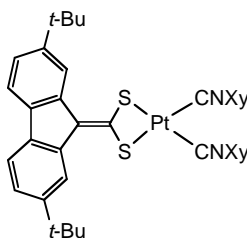
<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2 H, H1, H8), 7.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2 H, H4, H5), 7.29-7.25 (m, 4 H, H2, H7 + H4 de Xy), 7.21 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 2 H, H3, H6), 7.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 4 H, H3, Xy), 2.45 (s, 12 H, Me).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 159.8 (CS<sub>2</sub>), 138.2 (C8a, C9a), 137.8 (C4a, C4b), 135.4 (C2, C6, Xy), 131.6 (C9), 130.0 (C4, Xy), 128.2 (C3, C5, Xy), 126.3 (C2, C7), 126.1 (br, C1, CNXy), 124.63 (C1, C8), 124.58 (C3, C6), 118.8 (C4, C5), 18.8 (Me, Xy), (C≡N no se observa).

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF e insoluble en DMSO, MeOH y Et<sub>2</sub>O

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(CNXy)<sub>2</sub>] (8b)**

Este complejo se obtiene por el procedimiento descrito para **8a**, a partir de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(CNXy)<sub>2</sub>] (99 mg, 0.19 mmol), piperidina (22  $\mu$ l, 0.22 mmol) y **1b** (95 mg, 0.22 mmol) como un sólido amarillo. Rendimiento: 77 mg, 51 %.



**Punto de fusión:** 150 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> PtN <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	59.31	5.23	3.46	7.92
Encontrado:	59.01	5.46	3.50	7.64

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C=CS<sub>2</sub>), 1537;  $\nu$ (C $\equiv$ N), 2201, 2176.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

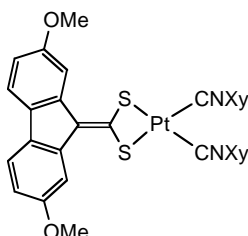
<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.61 (br, 2 H, H1, H8), 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H4, H5), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, H3, H6), 7.17 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2 H, H4, CNXy), 7.02 (d, 4 H, H3, H5, Xy), 2.41 (s, 12 H, Me, Xy), 1.40 (s, 18 H, *t*-Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 157.8 (CS<sub>2</sub>), 148.7 (C2, C7), 138.6 (C8a, C9a), 135.5 (C4a, C4b), 135.3 (C2, C6, Xy), 132.0 (C9), 129.7 (C4, Xy), 128.1 (C3, C5, Xy), 126.2 (C1, Xy), 121.9 (C3, C6), 121.8 (C1, C8), 117.9 (C4, C5), 34.9 (CMe<sub>3</sub>), 31.7 (CMe<sub>3</sub>), 18.7 (Me, Xy), (C $\equiv$ N no se observa).

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF, parcialmente soluble en Me<sub>2</sub>CO e insoluble en DMSO, MeOH y Et<sub>2</sub>O.

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(OMe)<sub>2</sub>-2,7)}(CNXy)<sub>2</sub>] (8c)**

Este complejo se obtiene por el procedimiento descrito para **8a**, a partir de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(CNXy)<sub>2</sub>] (143 mg, 0.27 mmol), piperidina (32  $\mu$ l, 0.34 mmol) y **1c** (115 mg, 0.29 mmol). El producto se purifica por recristalización de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O, obteniéndose como un sólido amarillo. Rendimiento: 27 mg, 13 %.



**Punto de fusión:** 200 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> PtN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	53.89	3.99	3.70	8.46
Encontrado:	53.65	3.98	3.62	8.10

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C=CS<sub>2</sub>), 1530;  $\nu$ (C $\equiv$ N), 2202, 2174.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.13 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 2 H, H1, H8), 7.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2 H, H4, H5), 7.28 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2 H, H4, Xy), 7.14 (d, 4 H, H3, H5, Xy), 6.77 (dd, 2 H, H3, H6), 3.87 (s, 6 H, OMe), 2.45 (s, 12 H, Me, Xy).

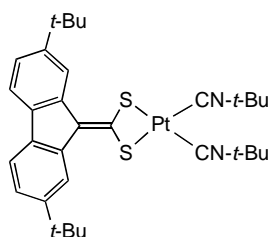
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 158.2 (C2, C7), 139.4 (C8a, C9a), 135.4 (C2, C6, Xy), 131.5 (C4a, C4b), 131.4 (C9), 130.0 (C4, Xy), 128.3 (C3, C5, Xy), 126.2 (br, C1, CNXy), 118.5 (C4, C5), 111.2 (C3, C6), 110.1 (C1, C8), 55.5 (OMe), 18.7 (Me, Xy), (CS<sub>2</sub> y C $\equiv$ N no se observan).

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF, parcialmente soluble en Me<sub>2</sub>CO e insoluble en DMSO, MeOH y Et<sub>2</sub>O.

**Método de obtención de monocristales:** difusión líquido-líquido (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O).  
Cristaliza con una molécula de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(CN-*t*-Bu)<sub>2</sub>] (9)**

A una disolución de **1b** (111 mg, 0.25 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) se añaden Et<sub>3</sub>N (40 μl, 0.28 mmol) y [PtCl<sub>2</sub>(CN-*t*-Bu)<sub>2</sub>] (99 mg, 0.23 mmol), obteniéndose una disolución roja. La mezcla se agita durante 5 h y se concentra (2 ml). Al añadir Et<sub>2</sub>O (15 ml) precipita (pipH)Cl como un sólido de color blanco que se retira del medio por filtración. El filtrado se concentra (1 ml) y se añade hexano (15 ml), con lo que precipita un sólido amarillo, que se lava con hexano (5 ml) y se seca por succión para dar **9**. Rendimiento: 100 mg, 61 %.



**Punto de fusión:** 140-145 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>32</sub> H <sub>42</sub> PtN <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	53.84	5.93	3.92	8.98
Encontrado:	53.70	6.04	4.09	9.14

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1538; ν(C≡N), 2222, 2198.

**RMN (δ, ppm):**

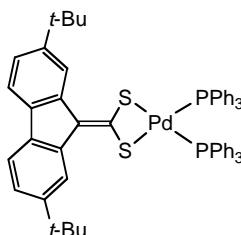
<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, H1, H8), 7.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2 H, H4, H5), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 2 H, H3, H6), 1.55 (s, 18 H, *t*-Bu, CN-*t*-Bu), 1.40 (s, 18 H, *t*-Bu, ditiolato).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 158.8 (CS<sub>2</sub>), 148.8 (C2, C7), 138.7 (C8a, C9a), 135.3 (C4a, C4b), 131.7 (C9), 121.6 (C3, C6), 121.5 (C1, C8), 117.8 (C4, C5), 58.6 (CMe<sub>3</sub>, CN-*t*-Bu), 34.9 (CMe<sub>3</sub>, ditiolato), 31.8 (CMe<sub>3</sub>, ditiolato), 30.0 (CMe<sub>3</sub>, CN-*t*-Bu).

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, Me<sub>2</sub>CO y Et<sub>2</sub>O, e insoluble en hexano.

**[Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (10)**

A una suspensión de [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (100 mg, 0.13 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml) se añade piperidina (14  $\mu$ l, 0.14 mmol) y **1b** (62 mg, 0.13 mmol) formándose una suspensión roja. Tras dos horas de agitación se evapora parcialmente el disolvente (2 ml) y se añade Et<sub>2</sub>O (20 ml), obteniéndose **10** como un precipitado marrón que se filtra, se lava con MeOH (4 ml) y Et<sub>2</sub>O (4 ml) y se seca por succión. Rendimiento: 105 mg, 84%.



**Punto de fusión:** 122-126 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	S
Calculado para C <sub>58</sub> H <sub>54</sub> PdP <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :	70.83	5.53	6.52
Encontrado:	70.43	5.40	6.33

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C=CS<sub>2</sub>), 1536.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

<sup>1</sup>H (600.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.40 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, H1, H8), 7.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2 H, H4, H5), 7.43 (m, 12 H, *o*-H, Ph), 7.34 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 6 H, *p*-H, Ph), 7.22 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 12 H, *m*-H, Ph), 7.12 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 2 H, H3, H6), 1.23 (s, 18 H, *t*-Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (150.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 163.0 (CS<sub>2</sub>), 148.1 (C2, C7), 139.5 (C8a, C9a), 134.6 (C4a, C4b), 134.5 (m, *o*-C, Ph), 130.5 (s, *p*-C, Ph), 129.8 (m, *i*-C, Ph), 128.1 (m, *m*-C, Ph), 127.1 (t, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.2 Hz, C9), 120.8 (C1, C8), 120.7 (C3, C6), 117.6 (C4, C5), 34.7 (CMe<sub>3</sub>), 31.7 (CMe<sub>3</sub>).

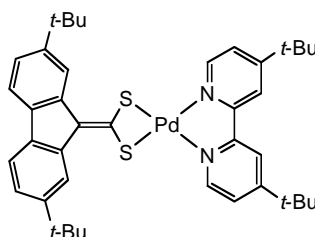
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (81.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 30.11.

**Solubilidad:** Es soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, Me<sub>2</sub>CO e insoluble en Et<sub>2</sub>O.



**[Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(dbbpy)] (11)**

A una suspensión de [PdCl<sub>2</sub>(dbbpy)] (65 mg, 0.15 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml) se añade piperidina (17 μl, 0.17 mmol) y **1b** (76 mg, 0.16 mmol), formándose una disolución roja que se agita durante 10 min y se concentra parcialmente (2 ml). Por adición de Et<sub>2</sub>O (40 ml) precipita **11** como un sólido granate, que se recoge por filtración, se lava con MeOH (4 ml) y Et<sub>2</sub>O (4 ml), y se seca por succión. Rendimiento: 85 mg, 80 %.



**Punto de fusión:** 220-222 °C

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> PdN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :	66.05	6.65	3.85	8.82
Encontrado:	65.74	6.72	4.02	8.68

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1536.

**RMN (δ, ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.83 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 2 H, H1, H8), 8.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7 Hz, 2 H, H6, dbbpy), 8.06 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2 H, H3, dbbpy), 7.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2 H, H4, H5), 7.53 (dd, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7 Hz, 2 H, H5, dbbpy), 7.26 (dd, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2 H, H3, H6), 1.46 (s, 18 H, *t*-Bu, ditiolato), 1.43 (s, 18 H, *t*-Bu, dbbpy).

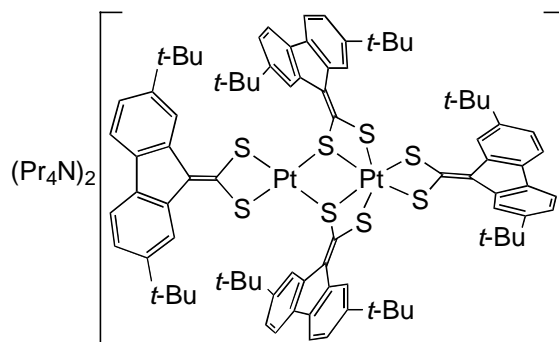
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 163.8 (C4, dbbpy), 162.4 (CS<sub>2</sub>), 154.6 (C2, dbbpy), 148.5 (C2, C7, ditiolato y C6, dbbpy), 139.4 (C8a, C9a), 134.6 (C4a, C4b), 127.9 (C9), 123.9 (C5, dbbpy), 121.2 (C3, C6), 119.5 (C1, C8), 119.1 (C3, dbbpy), 117.9 (C4, C5), 35.7 (CMe<sub>3</sub>, ditiolato), 34.9 (CMe<sub>3</sub>, dbbpy), 31.9 (CMe<sub>3</sub>, ditiolato), 30.3 (CMe<sub>3</sub>, dbbpy).

**Solubilidad:** Es soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, y CHCl<sub>3</sub> e insoluble en EtOH y MeOH.

**Método de obtención de monocristales:** difusión líquido-líquido (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O).  
Cristaliza con una molécula de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>4</sub>] [(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>12]**

A una suspensión de (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>2b (553 mg, 0.43 mmol) en THF (25 ml) se añade [FeCp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (151 mg, 0.46 mmol) y la mezcla se agita durante 1.5 h. Al concentrar (10 ml) se forma una pequeña cantidad de precipitado marrón. Se añade Et<sub>2</sub>O (5 ml) para completar la precipitación del producto, que se recoge por filtración, se lava con MeOH (4 ml) y Et<sub>2</sub>O (3 ml) y se seca por succión para dar (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>12. Rendimiento: 231 mg, 49%.



**Punto de fusión:** 211 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 134  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $1.0 \times 10^{-4}$  M en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>112</sub> H <sub>152</sub> Pt <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>8</sub> :	61.90	7.05	1.29	11.80
Encontrado:	61.70	7.27	1.30	11.70

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1510.

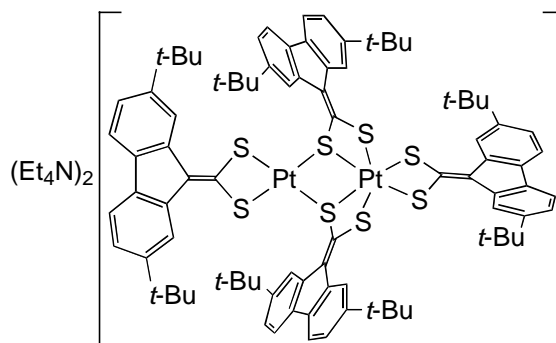
**RMN ( $\delta$ , ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 8.90, 8.88, 8.52, 8.14 (todos d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2 H cada uno, H1, H8), 7.70, 7.67, 7.62, 7.47 (todos d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H cada uno, H4, H5), 7.30 (app td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 4 H, H3, H6), 7.16, 7.01 (ambos dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2 H cada uno, H3, H6), 3.11 (m, 16 H, NCH<sub>2</sub>), 1.52 (m, CH<sub>2</sub>, 16 H), 1.47, 1.40, 1.29, 1.13 (todos s, 18 H cada uno, *t*-Bu), 0.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 24 H, Me, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

**Solubilidad:** parcialmente soluble en Me<sub>2</sub>CO, THF y MeCN e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**(Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>4</sub>] [(Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>12]**

Este compuesto se obtiene por el procedimiento descrito para (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>12, a partir de (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>2b (93 mg, 0.08 mmol) y [FeCp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (29 mg, 0.09 mmol), como un sólido marrón. Rendimiento: 73 mg, 89 %.



**Punto de fusión:** 240 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 149  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$  en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>104</sub> H <sub>136</sub> Pt <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>8</sub> :	60.61	6.65	1.36	12.45
Encontrado:	60.09	6.46	1.47	12.19

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1514.

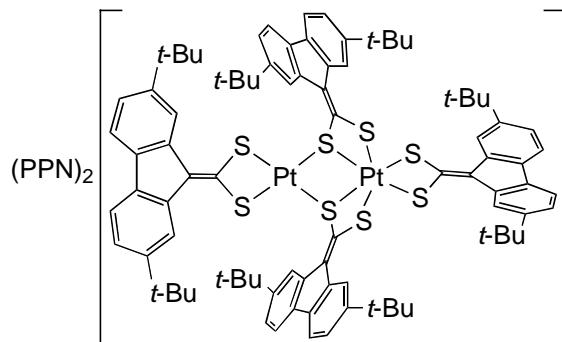
**RMN ( $\delta$ , ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 8.94, 8.86, 8.55, 8.04 (all d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2 H each, H1, H8), 7.70, 7.66, 7.63, 7.49 (all d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H each, H4, H5), 7.31, 7.29, 7.17, 7.03 (all dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2 H each, H3, H6), 3.24 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 16 H, NCH<sub>2</sub>), 1.45, 1.41, 1.31, (all s, 18 H each, *t*-Bu), 1.13 (tt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>NH</sub> = 1.5 Hz, 24 H, Me, Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 1.12 (s, 18 H, *t*-Bu).

**Solubilidad:** parcialmente soluble en Me<sub>2</sub>CO, DMSO, THF y MeCN, e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**(PPN)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>4</sub>] [(PPN)<sub>2</sub>12]**

A una suspensión de (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>12 (249 mg, 0.12 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) se añaden (PPN)Cl (330 mg, 0.57 mmol) y H<sub>2</sub>O (8 ml). La mezcla se agita vigorosamente durante 15 min. y la fase orgánica de color marrón se decanta, se filtra a través de MgSO<sub>4</sub> anhidro y se concentra (2 ml). Se añade entonces MeOH (8 ml), precipitando un sólido de color marrón oscuro que se recoge por filtración, se lava con MeOH (6 ml) y Et<sub>2</sub>O (6 ml), y se seca por succión para dar (PPN)<sub>2</sub>12. Rendimiento: 298 mg, 86 %.



**Punto de fusión:** 200 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 144  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $4.4 \times 10^{-4}$  M en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>160</sub> H <sub>156</sub> Pt <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>8</sub> :	66.78	5.46	0.97	8.91
Encontrado:	66.59	5.64	1.05	8.69

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1520.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

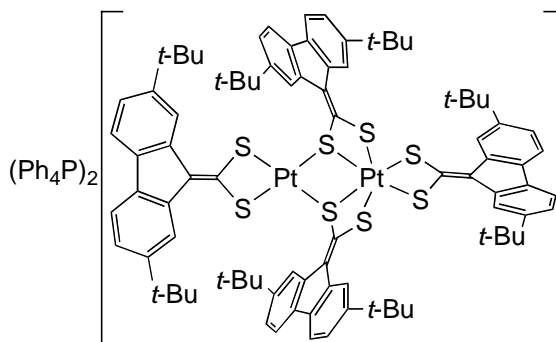
<sup>1</sup>H (400.9 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 8.94, 8.83, 8.56, 8.12 (todos d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H cada uno, H1, H8), 7.73-7.49 (m, 66 H, PPN<sup>+</sup>, H4, H5), 7.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H4, H5), 7.25-7.22 (m, 4 H, H3, H6), 7.12, 6.94 (ambos dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H cada uno, H3, H6), 1.37, 1.33, 1.25, 1.07 (todos s, 18 H cada uno, *t*-Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 174.9, 165.5, 152.5 (CS<sub>2</sub>), 149.4, 148.93, 148.88, 148.4 (C2, C7), 139.6, 139.5, 139.4 (C8a, C9a, dos señales solapadas), 136.5, 135.6, 134.3, 134.0 (C4a, C4b), 128.7, 128.6 (C9, la tercera señal esperada se encuentra solapada con las señales de PPN<sup>+</sup>), 123.3, 123.1 (C3, C6), 121.9, 121.6 (C1, C8), 121.4, 120.5 (C3, C6), 120.3, 119.5 (C1, C8) 118.7, 118.6, 118.0 (C4, C5, dos señales solapadas), 35.7, 35.5, 35.3 (CMe<sub>3</sub>, dos señales solapadas), 32.6, 32.5, 32.21, 32.18 (CMe<sub>3</sub>).

**Solubilidad:** soluble en Me<sub>2</sub>CO, DMSO, THF y MeCN, e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**(Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>4</sub>] [(Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>12]**

Este compuesto se obtiene por el procedimiento descrito para (PPN)<sub>2</sub>12, a partir de (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>12 (168 mg, 0.08 mmol) y (Ph<sub>4</sub>P)Cl (160 mg, 0.43 mmol) como un sólido marrón. Rendimiento: 147 mg, 77 %.



**Punto de fusión:** 225-240 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 199  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $2.3 \times 10^{-4}$  M en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	S
Calculado para C <sub>136</sub> H <sub>136</sub> Pt <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>8</sub> :	65.89	5.53	10.35
Encontrado:	65.53	5.72	10.15

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1514.

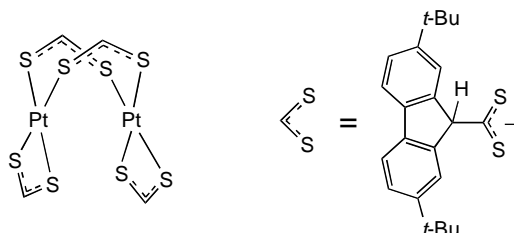
**RMN ( $\delta$ , ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.96, 8.84, 8.58, 8.12 (todos d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H cada uno, H1, H8), 8.01-7.98 (m, 8 H, *o*-H, Ph<sub>4</sub>P), 7.87-7.81 (m, 24 H, *m*-H, *p*-H, Ph<sub>4</sub>P y 2 H, H4, H5), 7.64, 7.63, 7.60 (todos d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 2 H cada uno, H4, H5), 7.25, 7.24, 7.13, 6.94 (todos dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H cada uno, H3, H6), 1.42, 1.37, 1.29, 1.08 (todos s, 18 H cada uno, *t*-Bu).

**Solubilidad:** soluble en DMSO, Me<sub>2</sub>CO y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, parcialmente soluble en THF, e insoluble en MeOH y Et<sub>2</sub>O.

**[Pt<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>4</sub>] (13)**

A una suspensión de (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** (209 mg, 0.16 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) se añade ácido trifluorometanosulfónico (HO<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>, 32 μl, 0.37 mmol), obteniéndose una disolución de color rojo oscuro que se agita durante 5 min. y se evapora a sequedad. El residuo se trata con hexano (20 ml), obteniéndose un precipitado de Pr<sub>4</sub>N(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) y una disolución de color rojo oscuro. Se retira el sólido por filtración y la disolución se evapora a sequedad, quedando **13** como un sólido negro. Rendimiento: 116 mg, 78 %.



**Punto de fusión:** 246 °C.

**Análisis elemental (%):**

	C	H	S
Calculado para C <sub>88</sub> H <sub>100</sub> Pt <sub>2</sub> S <sub>8</sub> :	58.58	5.59	14.22
Encontrado:	58.60	5.93	14.13

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(CS<sub>2</sub>), 1025, 998.

**RMN (δ, ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.57, 7.45 (ambos d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 4 H cada uno, H4, H5), 7.41, 7.40 (ambos br, 4 H cada uno, H1, H8), 7.36, 7.33 (ambos dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 4 H cada uno, H3, H6), 5.44, 4.32 (ambos s, 1 H cada uno, H9), 1.24, 1.22 (ambos s, 36 H cada uno, *t*-Bu).

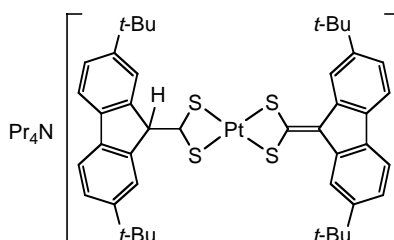
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 261.5, 239.8 (CS<sub>2</sub>), 150.6, 150.5 (C2, C7), 144.8, 139.9 (C8a, C9a), 138.7, 138.1 (C4a, C4b), 125.7, 125.0 (C3, C6), 122.9, 121.7 (C1, C8), 119.2 (C4, C5), 71.5, 68.2 (C9), 35.0, 34.9 (CMe<sub>3</sub>), 31.7, 31.6 (CMe<sub>3</sub>).

<sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H} NMR (86.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -3176.

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>CO, THF, Et<sub>2</sub>O, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> e insoluble en MeOH, EtOH y MeCN.

**Pr<sub>4</sub>N[Pt{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}] (Pr<sub>4</sub>N14)**

A una suspensión de (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** (112 mg, 0.09 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml) se añade ácido trifluorometanosulfónico (8 μl, 0.09 mmol), obteniéndose una disolución morada. Por evaporación parcial del disolvente (4 ml) y adición de Et<sub>2</sub>O (5 ml) precipita un sólido morado que se recoge por filtración, se lava con una mezcla 2:3 (v/v) de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y Et<sub>2</sub>O (2 × 3 ml) y EtOH (3 ml) y se seca por succión para dar Pr<sub>4</sub>N**14**. Rendimiento: 81 mg, 85 %.



**Punto de fusión:** 150 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 97  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $3.0 \times 10^{-4}$  M en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>56</sub> H <sub>77</sub> PtNS <sub>4</sub> :	61.85	7.14	1.29	11.79
Encontrado:	61.88	7.22	1.50	11.83

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1514;  $\nu(\text{Pt}-\text{S})$ , 353, 364.

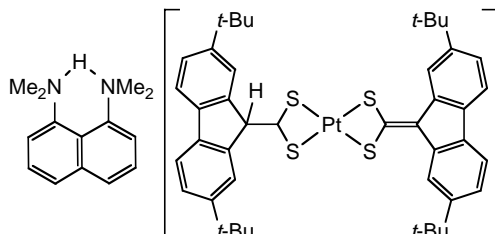
**RMN ( $\delta$ , ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.72 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, H1, H8, ditiolato), 7.81 (br s, 2 H, H1, H8, ditioato), 7.60 (app t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 4 H, H4, H5, ditioato + ditiolato), 7.42 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, H3, H6, ditioato), 7.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, H3, H6, ditiolato), 4.85 (s, 1 H, H9, ditioato), 2.97 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 1.37 (s, 18 H, *t*-Bu), 1.35 (s, 18 H, *t*-Bu), 1.40-1.32 (m, 8H, CH<sub>2</sub>, superpuesta con las señales de *t*-Bu), 0.70 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 12 H, Me, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>CO y CHCl<sub>3</sub> poco soluble en MeOH y EtOH e insoluble en Et<sub>2</sub>O y C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.

**DMANH[Pt{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}] (DMANH14)**

A una disolución de **13** (92 mg, 0.05 mmol) en Et<sub>2</sub>O (10 ml) se añade 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (22 mg, 0.10 mmol). Se forma un precipitado granate que se recoge por filtración, se lava con Et<sub>2</sub>O (5 ml) y se seca por succión para dar DMANH14. Rendimiento: 104 mg, 92 %.



**Punto de fusión:** 150 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 95  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $3.1 \times 10^{-4}$  M en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>58</sub> H <sub>68</sub> PtN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :	62.39	6.14	2.51	11.49
Encontrado:	62.09	6.14	2.45	11.32

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1514.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 8.80 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2 H, H1, H8, ditiolato), 8.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 4 H, H2, H4, H5, H7, DMANH), 7.85 (br s, 2 H, H1, H8, ditiolato), 7.73 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2 H, H3, H6, DMANH), 7.70, 7.60 (ambos d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H cada uno, H4, H5, ditiolato and ditiolato), 7.48 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, H3, H6, ditiolato), 7.12 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, H3, H6, ditiolato), 4.87 (s, 1 H, H9, ditiolato), 3.31, 3.30 (ambos s, 6 H cada uno, NMe<sub>2</sub>), 1.38, 1.34 (ambos s, 18 H cada uno, *t*-Bu).

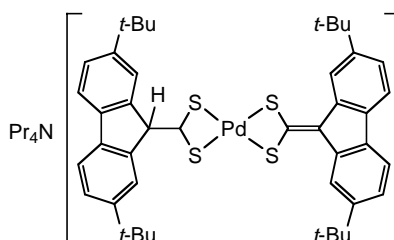
**Solubilidad:** soluble en Me<sub>2</sub>CO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF, e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**Comentarios:** En disolución de Me<sub>2</sub>CO se oxida lentamente al complejo (DMANH)<sub>2</sub>**12**.



**(Pr<sub>4</sub>N)[Pd{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}] (Pr<sub>4</sub>N15)**

A una suspensión de (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3** (154 mg, 0.13 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml) se añade ácido trifluorometanosulfónico (12 μl, 0.14 mmol), obteniéndose una disolución granate. Por evaporación parcial (2 ml) y adición de Et<sub>2</sub>O (15 ml) precipita un sólido de color rojo que se recoge por filtración, se lava con MeOH (10 ml) y Et<sub>2</sub>O (2 ml), y se seca por succión para dar Pr<sub>4</sub>N**15**. Rendimiento: 96 mg, 74 %.



**Punto de fusión:** 200-205 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 87  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $4.6 \times 10^{-4}$  M en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>56</sub> H <sub>77</sub> PdNS <sub>4</sub> :	67.33	7.77	1.40	12.84
Encontrado:	67.45	8.13	1.58	12.50

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1524;  $\nu(\text{Pd}-\text{S})$ , 366, 352.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

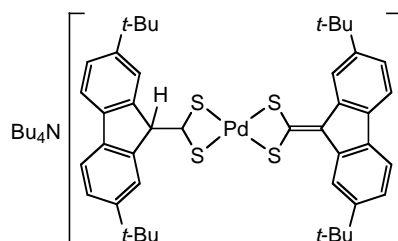
<sup>1</sup>H (400.91 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.82 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 2 H, H1, H8, ditiolato), 7.78 (br s, 2 H, H1, H8, ditioato), 7.60 (app t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 4 H, H4, H5, ditiolato y ditiolato), 7.42 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4, 2 H, H3, H6, ditioato), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, H3, H6, ditiolato), 5.13 (s, 1 H, H9, ditioato), 2.87 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 1.37 (s, 18 H, *t*-Bu), 1.35 (s, 18 H, *t*-Bu), 1.37-1.29 (m, 8H, CH<sub>2</sub>, solapado con las señales de *t*-Bu), 0.69 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 12 H, Me, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 265.4 (CS<sub>2</sub>, ditioato), 174.5 (CS<sub>2</sub>, ditiolato), 150.6 (C2, C7, ditioato), 149.0 (C2, C7, ditiolato), 142.6 (C8a, C9a, ditioato), 139.5 (C8a, C9a, ditiolato), 139.0 (C4a, C4b, ditioato), 133.8 (C4a, C4b ditiolato), 126.9 (C9, ditiolato), 125.6 (C3, C6, ditioato), 123.0 (C1, C8, ditioato), 121.1 (C3, C6, ditiolato), 120.3 (C1, C8 ditiolato), 119.5 (C4, C5, ditioato), 118.2 (C4, C5, ditiolato), 72.6 (C9, ditioato), 60.6 (NCH<sub>2</sub>, Pr<sub>4</sub>N), 35.3, 35.1 (CMe<sub>3</sub>), 31.9, 31.7 (CMe<sub>3</sub>), 15.8 (CH<sub>2</sub>, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 11.0 (Me, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

**Solubilidad:** Es soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MeCN, MeOH y Me<sub>2</sub>CO, poco soluble en DMSO e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**(Bu<sub>4</sub>N)[Pd{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}] (Bu<sub>4</sub>N15)**

Este compuesto se obtiene por el procedimiento descrito para Pr<sub>4</sub>N15, a partir de (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>3 (108 mg, 0.08 mmol) y ácido trifluorometanosulfónico (7.5 μl, 0.09 mmol) como un sólido de color rojo. Rendimiento: 61 mg, 69 %.



**Punto de fusión:** 200-205 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 91  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $4.1 \times 10^{-4} \text{ M}$  en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>60</sub> H <sub>85</sub> PdNS <sub>4</sub> :	68.31	8.12	1.33	12.16
Encontrado:	68.25	8.18	1.65	12.04

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1524;  $\nu(\text{Pd}-\text{S})$ , 366, 352.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

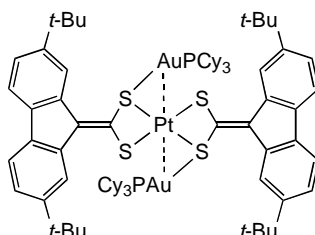
<sup>1</sup>H (400.91 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.78 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 2 H, H1, H8, ditiolato), 7.76 (br s, 2 H, H1, H8, ditioato), 7.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H4, H5, ditiolato), 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H4, H5, ditioato), 7.41 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 2 H, H3, H6, ditioato), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 2 H, H3, H6, ditiolato), 5.10 (s, 1 H, H9, ditioato), 2.90 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 1.36 (s, 18 H, *t*-Bu), 1.34 (s, 18 H, *t*-Bu), 1.27-1.20 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.11-1.05 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.69 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 12 H, Me, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 264.2 (CS<sub>2</sub> ditioato), 173.8 (CS<sub>2</sub>, ditiolato), 149.9 (C2, C7 ditioato), 148.4 (C2, C7 ditiolato), 142.0 (C8a, C9a ditioato), 139.2 (C8a, C9a ditiolato), 138.7 (C4a, C4b ditioato), 133.6 (C4a, C4b ditiolato), 127.0 (C9 ditiolato), 125.0 (C3, C6 ditioato), 122.7 (C1, C8 ditioato), 120.6 (C3, C6 ditiolato), 120.0 (C1, C8 ditiolato), 119.0 (C4, C5 ditioato), 117.7 (C4, C5 ditiolato), 71.8 (C9 ditioato), 58.3 (NCH<sub>2</sub>, Pr<sub>4</sub>N), 34.9, 34.8 (CMe<sub>3</sub>), 31.8, 31.6 (CMe<sub>3</sub>), 23.9 (CH<sub>2</sub>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 19.6 (CH<sub>2</sub>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 13.7 (Me, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CHCl<sub>3</sub> y Me<sub>2</sub>CO, poco soluble en MeCN y MeOH e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>{Au(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (16)**

A una disolución de [AuCl(PCy<sub>3</sub>)] (33 mg, 0.06 mmol) en Me<sub>2</sub>CO (8 ml) se añade AgClO<sub>4</sub> (20 mg, 0.09 mmol) en ausencia de luz. Se obtiene un precipitado blanco de AgCl que se separa por filtración sobre celita. Al filtrado se añade (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** (34 mg, 0.03 mmol) y se deja en agitación durante 30 min., formándose un precipitado amarillo que se filtra, se lava con Me<sub>2</sub>CO (5 ml) y se seca por succión para dar **16**. Rendimiento: 42 mg, 71%.



**Punto de fusión:** 180 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	S
Calculado para C <sub>80</sub> H <sub>114</sub> PtAu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :	51.80	6.19	6.91
Encontrado:	52.10	6.43	7.27

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1358; ν(Pd-S), 346, 336.

**RMN (δ, ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.77 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 4 H, H1, H8), 7.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 4 H, H4, H5), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 4 H, H3, H6), 2.01-1.95 (br m, 18 H, Cy), 1.72-1.48 (br m, 30 H, Cy), 1.40 (s, 18 H, *t*-Bu), 1.17-1.12 (br m, 18 H, Cy).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 150.9 (CS<sub>2</sub>), 148.7 (C2, C7), 138.4 (C8a, C9a), 135.3 (C4a, C4b), 133.5 (C9), 121.8 (C3, C6), 121.7 (C1, C8), 117.7 (C4, C5), 35.0 (CMe<sub>3</sub>), 33.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 27.9 Hz, C1, PCy<sub>3</sub>), 31.9 (CMe<sub>3</sub>), 30.7 (C2, C6, PCy<sub>3</sub>), 27.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.1 Hz, C3, C5, PCy<sub>3</sub>), 25.7 (C4, PCy<sub>3</sub>).

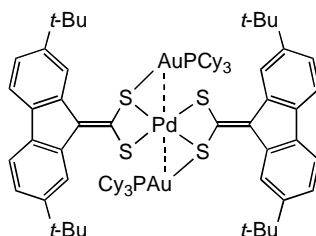
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (81.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 54.8.

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CHCl<sub>3</sub>, parcialmente soluble en Me<sub>2</sub>CO e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**Método de obtención de monocristales:** evaporación lenta de una disolución del producto en CHCl<sub>3</sub>.

**[Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>{Au(PCy<sub>3</sub>)}<sub>2</sub>] (17)**

Este compuesto se prepara por el procedimiento descrito para **16**, a partir de [AuCl(PCy<sub>3</sub>)] (118 mg, 0.23 mmol), AgClO<sub>4</sub> (53 mg, 0.23 mmol) y (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3** (133 mg, 0.11 mmol), como un sólido amarillo. Se purifica por recristalización de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O. Rendimiento: 136 mg, 88 %.



**Punto de fusión:** 200-210 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	S
Calculado para C <sub>80</sub> H <sub>114</sub> PdAu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :	54.40	6.51	7.26
Encontrado:	54.38	6.87	7.12

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1358; ν(Pd-S), 354, 334.

**RMN (δ, ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.91 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 4 H, H1, H8), 7.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 4 H, H4, H5), 7.93 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 4 H, H3, H6), 2.04-1.91 (br m, 18 H, Cy), 1.67 (br m, 12 H, Cy), 1.57-1.48 (br m, 18 H, Cy), 1.40 (s, 36 H, *t*-Bu), 1.19-1.12 (br m, 18 H, Cy).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 158.7 (CS<sub>2</sub>), 148.6 (C2, C7), 139.1 (C8a, C9a), 135.2 (C4a, C4b), 131.6 (C9), 121.8 (C3, C6), 121.7 (C1, C8), 117.7 (C4, C5), 35.0 (CMe<sub>3</sub>), 33.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 27.6 Hz, C1, Cy), 31.8 (CMe<sub>3</sub>), 30.7 (C2, C6, Cy), 27.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.1 Hz, C3, C5, Cy), 25.7 (C4, Cy).

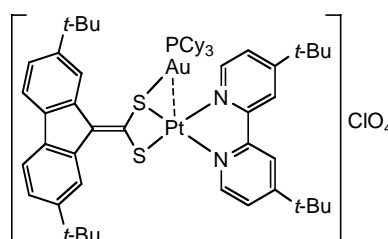
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 57.4.

**Solubilidad:** soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CHCl<sub>3</sub>, parcialmente soluble en Me<sub>2</sub>CO e insoluble en Et<sub>2</sub>O.

**Método de obtención de monocristales:** difusión líquido-líquido (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O).

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(dbbpy){Au(PCy<sub>3</sub>)}]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (18)**

A una disolución de [AuCl(PCy<sub>3</sub>)] (146 mg, 0.28 mmol) en Me<sub>2</sub>CO (15 ml) se añade AgClO<sub>4</sub> (60 mg, 0.29 mmol) en ausencia de luz y la suspensión se agita durante 10 min y se filtra sobre celita para eliminar el precipitado de AgCl. El filtrado incoloro se vierte sobre una disolución de **7b** (230 mg, 0.28 mmol), obteniéndose una disolución naranja turbia, que se agita durante 15 min. y se filtra a través de un filtro de jeringa de PTFE (tamaño del poro de 0.45 μm) para eliminar una pequeña cantidad de material insoluble. El filtrado se concentra (8 ml) y se añade Et<sub>2</sub>O (25 ml), precipitando un sólido naranja que se recoge por filtración, se lava con Me<sub>2</sub>CO/Et<sub>2</sub>O (1:1, 2 × 2 ml) y Et<sub>2</sub>O (2 ml) y se seca por succión para dar **18**. Rendimiento: 350 mg, 88 %.



**Punto de fusión:** desde 90 hasta 200 °C va cambiando de color (desc.)

$\Lambda_M$ : 157  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $3.5 \times 10^{-4}$  M en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>58</sub> H <sub>83</sub> PtAuN <sub>2</sub> PO <sub>5</sub> S <sub>2</sub> :	49.37	5.93	1.99	4.55
Encontrado:	49.51	6.19	1.98	4.30

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1572.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

<sup>1</sup>H (400.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8.67 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 2 H, H1, H8), 8.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 2 H, H6, dbbpy), 8.26 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 2 H, H3, dbbpy), 7.66 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, H5, dbbpy), 7.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H4, H5), 7.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, H3, H6), 1.82 (br m, 3 H, Cy), 1.67 (br m, 6 H, Cy), 1.53 (br m, 9 H, Cy), 1.50 (s, 18 H, *t*-Bu, dbbpy), 1.46 (s, 18 H, *t*-Bu, ditiolato), 1.12 (br m, 12 H, Cy), 0.87 (br m, 3 H, Cy).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 166.0 (C4, dbbpy), 155.4 (C2, dbbpy), 149.7 (C2, C7), 147.8 (C6, dbbpy), 143.8 (CS<sub>2</sub>), 138.1 (C8a, C9a), 136.3 (C4a, C4b), 135.9 (C9), 125.4 (C5, dbbpy), 124.1 (C3, C6), 121.2 (C1, C8 ditiolato y C3, dbbpy), 118.6 (C4, C5), 36.5 (CMe<sub>3</sub>, dbbpy), 35.3 (CMe<sub>3</sub>, ditiolato), 33.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 28.5 Hz, C1, Cy), 31.9 (CMe<sub>3</sub>, ditiolato), 31.0 (C2, Cy), 30.3 (CMe<sub>3</sub>, dbbpy), 27.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 12.2 Hz, C3, Cy), 25.9 (C4, Cy).

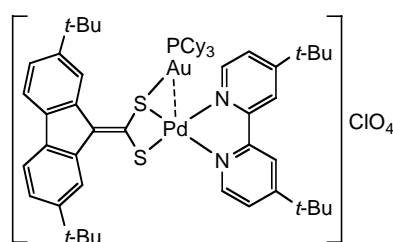
$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR (162.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 57.8.

**Solubilidad:** Es soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$  y DMSO e insoluble en  $\text{Et}_2\text{O}$ .

**Método de obtención de monocristales:** difusión líquido-líquido ( $\text{Me}_2\text{CO}/\text{Et}_2\text{O}$ ).

**[Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(dbbpy){Au(PCy<sub>3</sub>)}]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (**19**)**

Se mezclan [AuCl(PCy<sub>3</sub>)] (80 mg, 0.16 mmol) y AgClO<sub>4</sub> (33 mg, 0.16 mmol) en Me<sub>2</sub>CO (15 ml) en ausencia de luz. La suspensión resultante se agita durante 10 min y se filtra sobre celita para eliminar el AgCl. El filtrado incoloro se vierte sobre una suspensión de **11** (114 mg, 0.16 mmol) en Me<sub>2</sub>CO (10 ml), obteniéndose una disolución turbia de color naranja que se agita durante 15 min. y se filtra a través de un filtro de jeringa de PTFE (tamaño del poro de 0.45 μm) para eliminar una pequeña cantidad de material insoluble. El filtrado naranja se concentra (8 ml) y se añade Et<sub>2</sub>O (25 ml), precipitando un sólido naranja que se recoge por filtración, se lava con mezcla Me<sub>2</sub>CO/Et<sub>2</sub>O (1:2, 2 × 2 ml) y Et<sub>2</sub>O (2 ml) y se seca en la estufa a 60 °C durante 4 h para dar **19**. Rendimiento: 180 mg, 87 %.



**Punto de fusión:** 189-192 °C (desc.)

$\Lambda_M$ : 145  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $3.9 \times 10^{-4}$  M en Me<sub>2</sub>CO).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para C <sub>58</sub> H <sub>83</sub> PdAuClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> PS <sub>2</sub> :	52.69	6.33	2.12	4.85
Encontrado:	52.87	6.64	2.15	4.73

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , 1564.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

$^1\text{H}$  (400.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.71 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 2 H, H1, H8), 8.25 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2 H, H3, dbbpy), 8.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 2 H, H6, dbbpy), 7.62 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2 H, H5, dbbpy), 7.48 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 2 H, H4, H5), 7.25 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 2 H, H3, H6), 1.84 (br m, 3 H, Cy), 1.67 (br m, 6 H, Cy), 1.55 (m, 9 H, Cy), 1.52 (s, 18 H, *t*-Bu, dbbpy), 1.48 (s, 18 H, *t*-Bu, ditiolato), 1.12 (br m, 12 H, Cy), 0.87 (br m, 3 H, Cy).

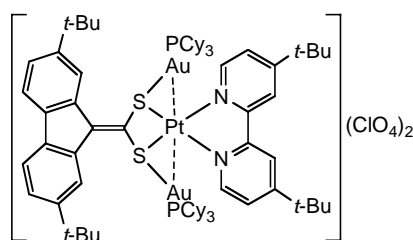
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 166.4 (C4, dbbpy), 155.1 (C2, dbbpy), 149.7 (C2, C7), 148.6 (C6, dbbpy), 146.4 ( $\text{CS}_2$ ), 138.6 (C8a, C9a), 136.2 (C4a, C4b), 133.9 (C9), 124.8 (C5, dbbpy), 124.1 (C3, C6), 121.2 (C1, C8), 120.6 (C3, dbbpy), 118.8 (C4, C5), 36.4 ( $\text{CMe}_3$ , dbbpy), 35.3 ( $\text{CMe}_3$ , ditiolato), 33.3 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 28.5$  Hz, C1, Cy), 31.9 ( $\text{CMe}_3$ , ditiolato), 31.1 (C2, Cy), 30.4 ( $\text{CMe}_3$ , dbbpy), 27.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12.2$  Hz, C3, Cy), 25.9 (C4, Cy).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR (162.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 59.9.

**Solubilidad:** Es soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$  y DMSO e insoluble en  $\text{Et}_2\text{O}$ .

**[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(dbbpy){Au(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (20)**

A una suspensión de  $[\text{AuCl}(\text{PCy}_3)]$  (171 mg, 0.33 mmol) en acetona (20 ml) se añade  $\text{AgClO}_4$  (72 mg, 0.35 mmol). La mezcla se agita durante 10 min y se filtra sobre celita para eliminar el precipitado de  $\text{AgCl}$ . El filtrado se vierte sobre una disolución de **7b** (133 mg, 0.16 mmol) en acetona (10 ml), obteniéndose una disolución turbia de color amarillo que se agita durante 10 min y se filtra a través de un filtro de jeringa de PTFE (tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ ) para eliminar una pequeña cantidad de material insoluble. El filtrado se concentra (5 ml) y se añade  $\text{Et}_2\text{O}$  (25 ml), formándose un precipitado aceitoso. Las aguas madres se decantan y el sólido se reprecipita de THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  tres veces más, quedando finalmente de color ocre, y se desecha. En las aguas madres precipita **20** como un sólido amarillo microcristalino, que se recoge por filtración y se seca a vacío. Rendimiento: 113 mg, 35 %.



**Punto de fusión:** 180-185 °C (desc.)

$\Lambda_{\text{M}}$ : 288  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  ( $4.4 \times 10^{-4}$  M en  $\text{Me}_2\text{CO}$ ).

**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para $\text{C}_{76}\text{H}_{114}\text{PtAu}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{Cl}_2\text{P}_2$ :	46.34	5.83	1.42	3.26
Encontrado:	46.16	6.00	1.69	3.02

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$ , no se observa.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

$^1\text{H}$  (400.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.65 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2 H, H6, dbbpy), 8.60 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 2 H, H1, H8), 8.45 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2 H, H3, dbbpy), 7.93 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 2 H, H5, dbbpy), 7.64 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2 H, H4, H5), 7.45 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 2 H, H3, H6), 1.94 (br m, 6 H, Cy), 1.75 (br m, 12 H, Cy), 1.59 (br m, 18 H, Cy), 1.54 (s, 18 H, *t*-Bu, dbbpy), 1.47 (s, 18H, *t*-Bu, ditiolato), 1.18 (br m, 24 H, Cy), 0.92 (br m, 6 H, Cy).

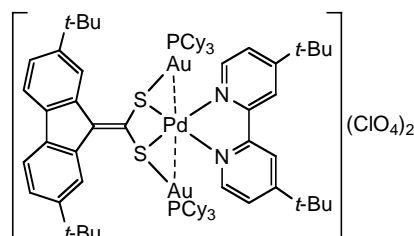
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 168.2 (C4, dbbpy), 155.7 (C2, dbbpy), 151.2 (C2, C7), 148.9 (C6, dbbpy), 144.1 ( $\text{CS}_2$ ), 138.0 (C8a, C9a), 136.6 (C4a, C4b), 134.8 (C9), 127.0 (C5, dbbpy), 126.5 (C3, C6), 122.3 (C1, C8 ditiolato y C3 dbbpy), 119.6 (C4, C5), 36.9 ( $\text{CMe}_3$ , dbbpy), 35.4 ( $\text{CMe}_3$ , ditiolato), 33.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 28.7$  Hz, C1, Cy), 31.8 ( $\text{CMe}_3$ , ditiolato), 31.2 (C2, Cy), 30.2 ( $\text{CMe}_3$ , dbbpy), 27.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12.3$  Hz, C3, Cy), 25.9 (C4, Cy).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 59.5.

**Solubilidad:** soluble en  $\text{Me}_2\text{CO}$ , THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y MeCN, parcialmente soluble en EtOH y tolueno e insoluble en hexano.

**[Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(dbbpy){Au(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (21)**

A una suspensión de  $[\text{AuCl}(\text{PCy}_3)]$  (163 mg, 0.32 mmol) en acetona (15 ml) se añade  $\text{AgClO}_4$  (70 mg, 0.34 mmol). La mezcla se agita durante 10 min y se filtra sobre celita para eliminar el precipitado de AgCl. El filtrado se vierte sobre una disolución de **11** (113 mg, 0.16 mmol) en acetona (15 ml), obteniéndose una disolución turbia de color amarillo que se agita durante 10 min y se filtra a través de un filtro de jeringa de PTFE (tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ ) para eliminar una pequeña cantidad de material insoluble. El filtrado se concentra (5 ml) y se añade  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 ml), formándose un precipitado aceitoso que se suelta por agitación vigorosa para dar **21** como un sólido amarillo-naranja. Rendimiento: 262 mg, 90 %.



**Punto de fusión:** 169-173 °C (desc.)

$\Lambda_{\text{M}}$ : 289  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  ( $4.4 \times 10^{-4}$  M en  $\text{Me}_2\text{CO}$ ).



**Análisis elemental (%):**

	C	H	N	S
Calculado para $C_{76}H_{114}PdAu_2Cl_2N_2P_2O_8S_2$ :	48.53	6.11	1.49	3.41
Encontrado:	48.32	6.41	1.74	3.22

**IR** (Nujol,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(C=CS_2)$ , no se observa.

**RMN ( $\delta$ , ppm):**

$^1H$  (400.9 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 8.65 (d,  $^4J_{HH} = 1.3$  Hz, 2 H, H1, H8), 8.45 (d,  $^3J_{HH} = 5.9$  Hz, 2 H, H6, dbbpy), 8.40 (d,  $^4J_{HH} = 1.2$  Hz, 2 H, H3, dbbpy), 7.93 (dd,  $^3J_{HH} = 5.7$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.2$  Hz, 2 H, H5, dbbpy), 7.65 (d,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 2 H, H4, H5), 7.47 (dd,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.5$  Hz, 2 H, H3, H6), 1.99 (br m, 6 H, Cy), 1.77 (br m, 12 H, Cy), 1.61 (m, 18 H, Cy, solapado con la señal de  $H_2O$ ), 1.54 (s, 18 H, *t*-Bu, dbbpy), 1.48 (s, 18 H, *t*-Bu, ditiolato), 1.20 (br m, 24 H, Cy), 0.94 (m, 6 H, Cy).

$^{13}C\{^1H\}$  (100.8 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 168.3 (C4, dbbpy), 155.6 (C2, dbbpy), 151.1 (C2, C7), 149.5 (C6, dbbpy), 142.5 ( $CS_2$ ), 137.9 (C8a, C9a), 137.2 (C4a, C4b), 129.3 (C9), 127.0 (C3, C6), 125.9 (C5, dbbpy), 122.4 (C1, C8), 121.8 (C3, dbbpy), 119.7 (C4, C5), 36.9 ( $CMe_3$ , dbbpy), 35.4 ( $CMe_3$ , ditiolato), 33.4 (d,  $^1J_{PC} = 29.0$  Hz, C1, Cy), 31.8 ( $CMe_3$ , ditiolato), 31.3 (C2, Cy), 30.3 ( $CMe_3$ , dbbpy), 27.0 (d,  $^3J_{PC} = 12.3$  Hz, C3, Cy), 25.9 (d,  $^4J_{PC} = 1.2$  Hz, C4, Cy).

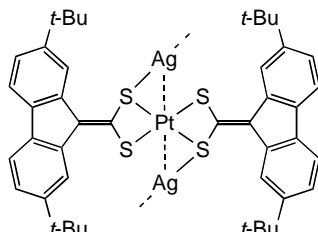
$^{31}P\{^1H\}$  NMR (162.3 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 61.5.

**Solubilidad:** soluble en  $Me_2CO$ , THF,  $CH_2Cl_2$  y MeCN, parcialmente soluble en EtOH y tolueno e insoluble en *n*-hexano.

**Método de obtención de monocristales:** difusión líquido-líquido (THF /  $C_6H_{14}$ ).

**[PtAg<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>] (22)**

A una suspensión de Pr<sub>4</sub>N**2b** (238 mg, 0.19 mmol) en Me<sub>2</sub>CO (25 ml) se añade AgClO<sub>4</sub> (94 mg, 0.45 mmol) en ausencia de luz, observándose un leve cambio de color en la suspensión naranja. La mezcla se agita durante 2 horas y el precipitado de color naranja oscuro se recoge por filtración, se lava con Me<sub>2</sub>CO (5 ml), MeOH (3 ml) y Et<sub>2</sub>O (2 ml) y se seca por succión para dar **22**. Rendimiento: 205 mg, 99 %.



**Punto de fusión:** 290 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

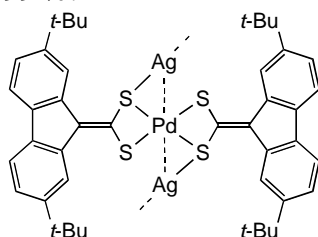
	C	H	S
Calculado para C <sub>44</sub> H <sub>48</sub> PtAg <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :	47.36	4.34	11.49
Encontrado:	47.18	4.47	11.11

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1556; ν(Pt-S), 341.

**Solubilidad:** no es soluble.

**[PdAg<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>] (23)**

Este compuesto se obtiene por el procedimiento descrito para **22**, a partir de (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3** (255 mg, 0.21 mmol) y AgClO<sub>4</sub> (115 mg, 0.50 mmol) como un sólido de color naranja. Rendimiento: 219 mg, 99 %.



**Punto de fusión:** 190-200 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

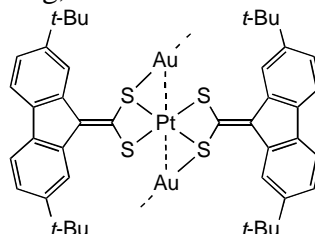
	C	H	S
Calculado para C <sub>44</sub> H <sub>48</sub> PdAg <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :	51.44	4.71	12.49
Encontrado:	51.48	4.81	12.33

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1556; ν(Pd-S), 340.

**Solubilidad:** no es soluble.

**[PtAu<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>] (24)**

Este compuesto se obtiene por el procedimiento descrito para **22**, a partir de (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** (50 mg, 0.04 mmol) y [AuCl(SMe)<sub>2</sub>] (25 mg, 0.08 mmol) como un sólido de color amarillo. Rendimiento: 44 mg, 87 %.



**Punto de fusión:** 230-240 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

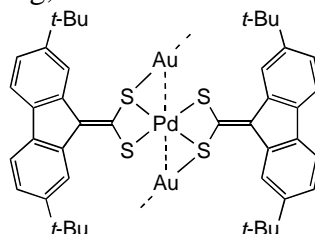
	C	H	S
Calculado para C <sub>44</sub> H <sub>48</sub> PtS <sub>4</sub> Au <sub>2</sub> :	40.84	3.74	9.91
Encontrado:	40.43	3.96	10.22

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1574; ν(Pd-S), 336.

**Solubilidad:** no es soluble.

**[PdAu<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>] (25)**

Este compuesto se obtiene por el procedimiento descrito para **22**, a partir de (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3** (90 mg, 0.08 mmol) y [AuCl(SMe)<sub>2</sub>] (53 mg, 0.18 mmol) como un sólido de color naranja. Rendimiento: 91 mg, 99 %.



**Punto de fusión:** 240-250 °C (desc.)

**Análisis elemental (%):**

	C	H	S
Calculado para C <sub>44</sub> H <sub>48</sub> PdAu <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :	43.84	4.01	10.64
Encontrado:	43.62	4.15	10.69

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C=CS<sub>2</sub>), 1568; ν(Pt-S), 334.

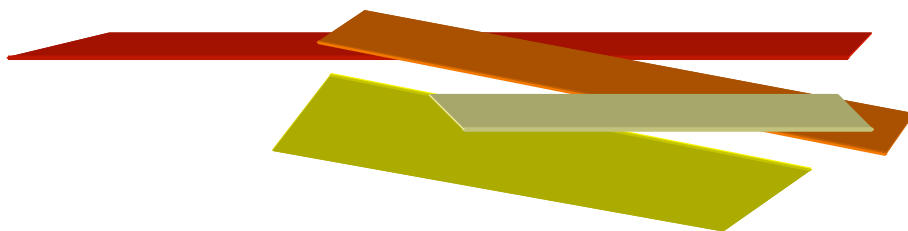
**Solubilidad:** no es soluble.



---

# 5

## Conclusiones





Las principales conclusiones de esta Memoria se resumen en los siguientes apartados:

1. Las reacciones de 9*H*-fluoreno-9-carboditioato de piperidinio y sus derivados 2,7-di-*tert*-butil- y 2,7-dimetoxi-sustituídos (pipH)[(2,7-R<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>)CHCS<sub>2</sub>] [R = H (**1a**), *t*-Bu (**1b**) ó OMe (**1c**)] con diversos cloro-complejos de Pt(II) y Pd(II) en presencia de una base han permitido la preparación de la primera serie de complejos de estos metales con (fluoren-9-iliden)metanoditioato y sus análogos sustituidos. Han sido preparados complejos aniónicos del tipo bis(ditioato)platino(II) [Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>R<sub>2-2,7</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> [R = H, **2a**; R = *t*-Bu, **2b**; R = OMe, **2c**] y complejos neutros del tipo ditioatobis(ligando)platino(II) [Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>R<sub>2-2,7</sub>)L<sub>2</sub>}] [L = PPh<sub>3</sub>, R = H (**4a**), *t*-Bu (**4b**), OMe (**5c**); L = PEt<sub>3</sub>, R = H (**5a**), *t*-Bu (**5b**), OMe (**5c**); L<sub>2</sub> = dpmm, R = *t*-Bu (**6**) [dpmm = 1,1-bis(difenilfosfino)metano]; L<sub>2</sub> = dbbpy, R = H (**7a**), *t*-Bu (**7b**), OMe (**7c**) (dbbpy = 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridilo); L = CNX<sub>y</sub>, R = H (**8a**), *t*-Bu (**8b**), OMe (**8c**); L = CN-*t*-Bu, R = *t*-Bu (**9**)]. Los complejos de paladio(II) [Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (**3**), [Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**10**) y [Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}(dbbpy)] (**11**) han sido obtenidos por métodos similares a los utilizados para sus análogos de platino(II).
2. La oxidación del complejo dianiónico **2b** en condiciones atmosféricas o mediante reacción con [FeCp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> da lugar a la formación del complejo de Pt(II)/Pt(IV) [Pt<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)<sub>4</sub>}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (**12**) que no tiene precedentes en la bibliografía.
3. Es posible obtener ditioato-complejos de Pt(II) o Pd(II) por protonación de los complejos dianiónicos **2b** ó **3**. La reacción de **2b** con dos equivalentes de HOTf da lugar al ditioato-complejo dinuclear [Pt<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)<sub>4</sub>}] (**13**), mientras que por reacción de **2b** ó **3** con HOTf en relación molar 1:1 se obtienen los ditioato/ditioato-complejos mixtos [M{S<sub>2</sub>CC=(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}] [M = Pt (**14**), Pd (**15**)].
5. Se ha estudiado la capacidad coordinativa de los complejos dianiónicos **2b** y **3** y los diimino-complejos **7b** y **11** frente a Au(I) y Ag(I). Los complejos heterotrinucleares [M{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>{Au(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] [M = Pt (**16**), Pd (**17**)] se forman por agregación de unidades [Au(PCy<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> a los complejos **2b** ó **3**, mientras que a partir de **7b** u **11** pueden obtenerse los complejos heterodinucleares [M{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}(dbbpy){Au(PCy<sub>3</sub>)}]ClO<sub>4</sub> [M = Pt (**18**), Pd (**19**)] o los trinucleares

$[M\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}(dbbpy)\{Au(PCy_3)\}_2](ClO_4)_2$  [ $M = Pt$  (**20**),  $Pd$  (**21**)].

Se ha obtenido también una serie de polímeros de coordinación de fórmula general  $[MM'_2\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}_2]$  [ $M' = Ag$ ,  $M = Pt$  (**22**),  $Pd$  (**23**);  $M' = Au$ ,  $M = Pt$  (**24**),  $Pd$  (**25**)].

6. Todos los nuevos compuestos han sido caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopia infrarroja y, cuando son suficientemente solubles y estables, resonancia magnética nuclear de  $^1H$ ,  $^{13}C$  y  $^{31}P$ .
7. Las estructuras cristalinas de los complejos **4b**, **7c**, **8c**, **11**,  $(Ph_4P)_2$ **12**, **16-18** y **21** se han resuelto por difracción de rayos X de monocristal. Las estructuras de los complejos heteronucleares **16-18** y **21** muestran que las unidades  $[Au(PCy_3)]^+$  se enlazan siempre a uno de los átomos de azufre del ligando ditiolato y adoptan disposiciones similares que conducen a la formación de contactos metalofílicos  $Pt \cdots Au$  o  $Pd \cdots Au$ .
8. Los complejos heteronucleares **16-19** sufren procesos dinámicos en disolución que implican la migración de unidades  $[Au(PCy_3)]^+$  entre los átomos de azufre del ligando ditiolato. Las entalpías de activación de estos procesos son mayores para los sistemas de  $Pd/Au$  que para los análogos de  $Pt/Au$ , probablemente debido a que los contactos metalofílicos  $Pd \cdots Au$  tienen energías de interacción menores y son por tanto menos efectivos para asistir la migración que los contactos  $Pt \cdots Au$ .
9. Los espectros de absorción electrónica de todos los complejos solubles y los espectros de excitación y emisión de los complejos fotoluminiscentes han sido registrados y asignados. Las principales conclusiones de estos estudios son las siguientes:
  - 9.1. Todos los complejos de  $Pt(II)$  son fotoluminiscentes. Las energías de absorción y emisión que corresponden a transiciones de transferencia de carga en los complejos aniónicos (**2a-c**) y los neutros con fosfinas (**4,5a-c** y **6**) o *dbbpy* (**7a-c**) son apreciablemente menores que las observadas para complejos análogos que contienen ligandos 1,1-etilenoditiolato con sustituyentes retiradores de densidad electrónica, mientras que son similares o se aproximan a las que muestran complejos análogos con 1,2-ditioleños. Este hecho puede atribuirse al fuerte carácter dador de los ligandos (fluoren-9-iliden)metanoditiolato, que



provoca un aumento de la energía del HOMO en todos los casos y por tanto una disminución de la diferencia energética HOMO-LUMO.

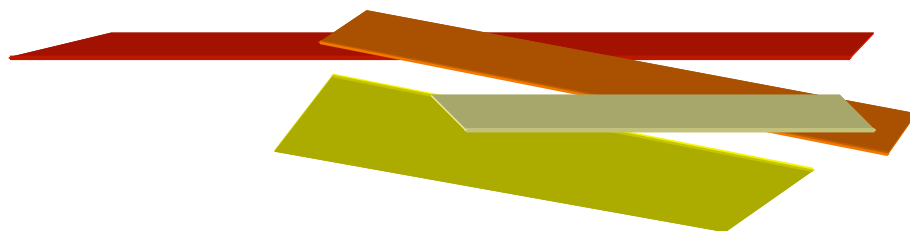
- 9.2. Se describe por primera vez la luminiscencia de complejos del tipo ditiolatobis(isocianuro)platino(II).
- 9.3. El ditioato/ditiolato-complejo mixto **14** constituye un nuevo tipo de cromóforo que presenta fotoluminiscencia en disolución a temperatura ambiente.
- 9.4. Se describe por primera vez la luminiscencia de dos complejos de Pd(II) con ligandos 1,1-etilenoditiolato.
- 9.5. La coordinación de unidades  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  a los complejos **2b**, **3**, **7b** y **11** tiene efectos sustanciales en sus propiedades fotofísicas. En general, se observa un aumento de la energía de las absorciones MLCT o de transferencia de carga a la diimina debido a la disminución de la energía del HOMO.



---

**6**

**Bibliografía**





- [1] K. D. Karlin, E. I. Stiefel, Eds. *Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications*, Progress in Inorganic Chemistry; Vol. 52; Wiley-Interscience: New York, 2004.
- [2] D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *11*, 233-371.
- [3] D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **1979**, *26*, 301.
- [4] C. W. Liu, B. J. Liaw, J. C. Wang, L. S. Liou, T. C. Keng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1058-1065. C. W. Liu, B. J. Liaw, J. C. Wang, T. C. Keng, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1329-1332.
- [5] W. P. Su, M. C. Hong, J. B. Weng, Y. C. Liang, Y. J. Zhao, R. Cao, Z. Y. Zhou, A. S. C. Chan, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *331*, 8-15. C. W. Liu, R. J. Staples, J. P. Fackler, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 147-177. W. P. Su, M. C. Hong, R. Cao, J. T. Chen, D. X. Wu, H. Q. Liu, J. X. Lu, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *267*, 313-317. M. C. Hong, W. P. Su, R. Cao, F. L. Jiang, H. Q. Liu, J. X. Lu, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *274*, 229-231. J. P. Fackler, R. J. Staples, C. W. Liu, R. T. Stubbs, C. Lopez, J. T. Pitts, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 839-844.
- [6] D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, R. Pedelty, M. L. Caffery, S. Kanodia, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2829-2836.
- [7] H. Dietrich, W. Storck, G. Manecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1036-1037. L. E. McCandlish, E. C. Bissell, D. Coucouvanis, J. P. Fackler, K. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7357-7359.
- [8] P. J. M. W. L. Birker, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 322-324.
- [9] F. J. Hollander, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6268-6280.
- [10] M. L. Caffery, D. Coucouvanis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 2081-2086. D. Coucouvanis, N. C. Baenziger, S. M. Johnson, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1191-1199.
- [11] F. J. Hollander, M. L. Caffery, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4682-4684.
- [12] F. J. Hollander, R. Pedelty, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4032-4034.
- [13] D. Coucouvanis, F. J. Hollander, M. L. Caffery, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1853-1860. D. Coucouvanis, F. J. Hollander, R. Pedelty, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2691-2696.
- [14] Y. B. Zhu, S. F. Lu, X. Y. Huang, Q. J. Wu, R. M. Yu, J. Q. Huang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *51*, 1515-1517.
- [15] D. L. Long, J. T. Chen, Y. Cui, J. S. Huang, *Chem. Lett.* **1998**, 171-172.
- [16] S. D. Cummings, R. Eisenberg, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *242*, 225-231.
- [17] J. A. Zuleta, J. M. Bevilacqua, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 237-248.
- [18] J. M. Bevilacqua, J. A. Zuleta, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 258-266.
- [19] J. M. Bevilacqua, J. A. Zuleta, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3689-3693.
- [20] J. A. Zuleta, C. A. Chesta, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8916-8917.
- [21] J. A. Zuleta, M. S. Burberry, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 47-64.
- [22] J. A. Zuleta, J. M. Bevilacqua, J. M. Rehm, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1332-1337.
- [23] J. M. Bevilacqua, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2913-2923.
- [24] S. Huertas, M. Hissler, J. E. McGarrah, R. J. Lachicotte, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1183-1188.
- [25] S. D. Cummings, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1949-1960.

- [26] W. Paw, S. D. Cummings, M. A. Mansour, W. B. Connick, D. K. Geiger, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 125-150. M. Hissler, J. E. McGarrah, W. B. Connick, D. K. Geiger, S. D. Cummings, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 115-137.
- [27] S. D. Hanna, S. I. Khan, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5813-5819.
- [28] S. D. Hanna, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 297-302.
- [29] C. King, J. C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2145-2149.
- [30] S. S. Tang, C. P. Chang, I. J. B. Lin, L. S. Liou, J. C. Wang, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2294-2300.
- [31] J. P. Fackler, Jr., D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3913-3920.
- [32] B. G. Werden, E. Billig, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 78-81.
- [33] J. A. McCleverty, D. G. Orchard, K. Smith, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 707-711. H. H. Alkam, A. Hatzidimitriou, C. C. Hadjikostas, C. Tsiamis, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 41-50. C. C. Hadjikostas, H. Alkam, P. D. Akrivos, E. S. Raper, J. R. Creighton, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *271*, 195-198. R. M. Dávila, A. Elduque, R. J. Staples, M. Harlass, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *217*, 45-49.
- [34] B. S. Kang, Z. N. Chen, C. Y. Su, Z. Lin, T. B. Wen, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2497-2502. M. C. Hong, R. Cao, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4824-4833. J. P. Fackler, Jr., R. J. Staples, Z. Assefa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 431-432. M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., C. King, J. C. Wang, S. Wang, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1672-1673.
- [35] M. N. I. Khan, S. Wang, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3579-3588.
- [36] J. A. Zuleta, J. M. Bevilacqua, D. M. Proserpio, P. D. Harvey, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *31*, 2396-2404.
- [37] J. M. Bevilacqua, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1886-1890.
- [38] D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, R. Pedelty, M. L. Caffery, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8097-8099. D. Coucouvanis, S. Kanodia, D. Swenson, S. J. Chen, T. Studemann, N. C. Baenziger, R. Pedelty, M. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11271-11278.
- [39] J. Vicente, M. T. Chicote, P. González-Herrero, P. G. Jones, *Chem. Commun.* **1997**, 2047-2048.
- [40] J. Vicente, M. T. Chicote, P. González-Herrero, P. G. Jones, M. G. Humphrey, M. P. Cifuentes, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5018-5026.
- [41] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, D. Bautista, P. G. Jones, A. K. Fischer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2051-2057.
- [42] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, P. G. Jones, A. K. Fischer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6193-6200.
- [43] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4268-4274.
- [44] J. Vicente, M. T. Chicote, E. Martínez-Viviente, A. J. Martínez-Martínez, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10434-10436.
- [45] M. N. I. Khan, S. Wang, D. D. Heinrich, J. P. Fackler, Jr., *Acta Crystallogr.* **1988**, *C44*, 822-825.
- [46] R. G. Xiong, J. L. Zuo, X. Z. You, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2472-2474.
- [47] A. K. El-Shafei, A. A. M. El-Shagier, E. A. Ahmed, *Synthesis* **1994**, 152. R. Gompper, W. Töpfl, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2861-2870. R. Gompper, W. Töpfl, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2871-2880.

- [48] K. A. Jensen, L. Henriksen, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1107-1128.
- [49] R. D. Bereman, D. Nalewajek, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2981-2984.
- [50] R. D. Bereman, M. L. Good, B. J. Kalbacher, J. Buttone, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 618-621. B. J. Kalbacher, R. D. Bereman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 471-473. B. J. Kalbacher, R. D. Bereman, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1417-1419. B. J. Kalbacher, R. D. Bereman, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2997-3000.
- [51] P. C. Savino, R. D. Bereman, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 173-176.
- [52] R. D. Adams, L. F. Chen, W. G. Wu, *Organometallics* **1994**, *13*, 1257-1263. H. Umland, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *273*, C39-C42.
- [53] D. Coucouvanis, J. P. Fackler, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1346-1351.
- [54] W. Weigand, R. Saumweber, P. Schulz, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48 b*, 1080-1088.
- [55] W. Weigand, G. Bosl, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1339-1342.
- [56] J. Buchweitz, R. Gompper, K. Polborn, C. Robl, M.-T. Sailer, W. Weigand, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 23-26.
- [57] F. Yang, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4805-4809.
- [58] K. Schubert, R. Saumweber, H. Gorls, W. Weigand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2091-2096.
- [59] M. Bao, R. Cao, W. Su, M. Hong, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *54*, 1622-1624.
- [60] D. L. Long, H. Zheng, X. Q. Xin, G. Sakane, T. Shibahara, *Polyhedron* **1997**, *16*, 4305-4311.
- [61] D. Y. Noh, E. M. Seo, H. J. Lee, H. Y. Jang, M. G. Choi, Y. H. Kim, J. K. Hong, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1939-1945.
- [62] K. Schubert, T. Alpermann, T. Nicksch, H. Gorls, W. Weigand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1033-1042.
- [63] K. Schubert, H. Goerls, W. Weigand, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 369-378.
- [64] S. D. Cummings, L. T. Cheng, R. Eisenberg, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 440-450.
- [65] D. L. Long, X. Q. Xin, X. Y. Huang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 2724-2726.
- [66] A. L. Balch, V. J. Catalano, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7558-7566. Z. Assefa, F. Destefano, M. A. Garepapaghi, J. H. Lacasce, S. Ouellete, M. R. Corson, J. K. Nagle, H. H. Patterson, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2868-2876. A. L. Balch, F. Neve, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2995-3001. A. L. Balch, V. J. Catalano, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1302-1308. H. K. Yip, H. M. Lin, Y. Wang, C. M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2939-2944. H. K. Yip, H. M. Lin, Y. Wang, C. M. Che, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3402-3407. H. K. Yip, H. M. Lin, K. K. Cheung, C. M. Che, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1644-1651. V. W. W. Yam, W. Y. Lo, N. Y. Zhu, *Chem. Commun.* **2003**, 2446-2447. Y. D. Chen, U. Y. Zhang, Y. H. Qin, Z. N. Chen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6456-6462. J. R. Stork, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6512-6513. J. R. Stork, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 849-857. R. Y. C. Shin, G. K. Tan, L. L. Koh, J. J. Vittal, L. Y. Goh, R. D. Webster, *Organometallics* **2005**, *24*, 539-551.

- [67] H. K. Yip, C. M. Che, S. M. Peng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1626-1628.
- [68] Y. D. Chen, Y. H. Qin, L. Y. Zhang, L. X. Shi, Z. N. Chen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1197-1205.  
Y. D. Chen, L. Y. Zhang, L. X. Shi, Z. N. Chen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7493-7501.
- [69] J. R. Stork, D. Rios, D. Pham, V. Bicoocca, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3466-3472.
- [70] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636.
- [71] C. M. Che, S. W. Lai, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1296-1309. H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, C. M. Fierro, P. R. Raithby, L. Male, M. C. Lagunas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1418-1420. E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, J. Pérez, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1056-1063. E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5942-5943. A. Kishimura, T. Yamashita, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 179-183. M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, J. P. Fackler, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 376-384. M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, J. P. Fackler, Jr., R. Galassi, B. R. Pietroni, A. Burini, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9689-9691. V. W. W. Yam, K. L. Yu, K. M. C. Wong, K. K. Cheung, *Organometallics* **2001**, *20*, 721-726. L. H. Gade, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3573-+. V. W. W. Yam, K. L. Yu, E. C. C. Cheng, P. K. Y. Yeung, K. K. Cheung, N. Y. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4121-4128. E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, M. C. Lagunas, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6012-6018. J. R. Berenguer, J. Forniés, B. Gil, E. Lalinde, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 785-795. B. Gil, J. Forniés, J. Gómez, E. Lalinde, A. Martín, M. T. Moreno, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7788-7798.
- [72] V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 323-334. Y. G. Ma, C. M. Che, H. Y. Chao, X. M. Zhou, W. H. Chan, J. C. Shen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 852-857. R. Hayoun, D. K. Zhong, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6120-6122. E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Organometallics* **2006**, *25*, 3639-3646.
- [73] N. Singh, S. Gupta, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1265-1271.
- [74] N. Singh, S. Gupta, R. K. Sinha, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 416-422.
- [75] N. Singh, S. Gupta, *Synth. Met.* **2000**, *110*, 207-212.
- [76] Y. Pelletier, C. Reber, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4535-4541.
- [77] W. Güntner, G. Gliemann, H. Kunkely, C. Reber, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5238-5241.
- [78] G. B. Kauffman, D. O. Cowan, *Inorg. Synth.* **1965**, *7*, 249. U. Belluco, Cattalin.L, A. Turco, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3257-3261. L. Cattalini, F. Guidi, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 233-236.
- [79] M. L. Rodgers, D. S. Martin, *Polyhedron* **1987**, *6*, 225-254.
- [80] J. Vicente, P. González-Herrero, Y. García-Sánchez, P. G. Jones, M. Bardají, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7516-7531.
- [81] J. Vicente, P. González-Herrero, Y. García-Sánchez, P. G. Jones, D. Bautista, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 115-126.
- [82] J. P. Fackler, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1009-1010.

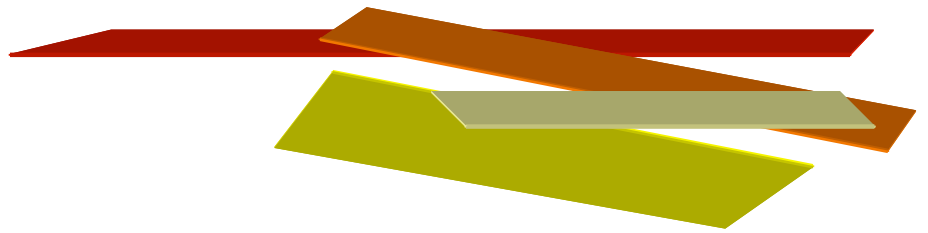


- [83] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542-553.
- [84] K. Aoki, N.-H. Hu, T. Tokuno, A. O. Adeyemo, G. N. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *290*, 145-152.
- [85] P. S. Cartwright, R. D. Gillard, E. R. J. Sillanpaa, J. Valkonen, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2501-2509.
- [86] R. Sillanpaa, P. S. Cartwright, R. D. Gillard, J. Valkonen, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1801-1806.
- [87] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [88] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81-122.
- [89] S. I. Shupack, R. Williams, H. B. Gray, E. Billig, R. J. H. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4594-4602.
- [90] S. D. Cummings, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2007-2014.
- [91] O. Piovesana, L. Sestili, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2126-2129.
- [92] G. A. Crosby, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 231-238.
- [93] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- [94] R. Cao, W. Su, M. Hong, K. Tatsumi, *Chem. Lett.* **1999**, 1219-1220. D. L. Long, H. W. Hou, X. Q. Xin, K. B. Yu, B. S. Luo, L. R. Chen, *J. Coord. Chem.* **1996**, *38*, 15.
- [95] H. U. Hummel, *Trans. Met. Chem.* **1987**, *12*, 172-174. X.-M. Gao, J.-M. Dou, D.-C. Li, F.-Y. Dong, D.-Q. Wang, *J. Mol. Struct.* **2005**, *733*, 181-186.
- [96] G. Siasios, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1993**, *205*, 261-270. G. Siasios, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1993**, *203*, 117-119.
- [97] B. H. Xia, H. X. Zhang, C. M. Che, K. H. Leung, D. L. Phillips, N. Y. Zhu, Z. Y. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10362-10374.
- [98] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *58*, 380-388.
- [99] P. D. Harvey, A. Eichhöfer, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3901-3903.
- [100] O. Crespo, A. Laguna, E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, P. G. Jones, M. Teichert, M. Monge, P. Pyykkö, N. Runeberg, M. Schütz, H. J. Werner, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4786-4792.
- [101] A. Singh, P. R. Sharp, *Dalton Trans.* **2005**, 2080-2081.
- [102] A. L. Balch, E. Y. Fung, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3203-3207. A. F. Chiffey, J. Evans, W. Levason, M. Webster, *Polyhedron* **1996**, *15*, 591-596. J. Forniés, A. Martín, V. Sicilia, L. F. Martín, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3427-3435.
- [103] L. Manojlović-Muir, A. N. Henderson, I. Treurnicht, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1989**, *8*, 2055-2061. C. F. Xu, G. K. Anderson, L. Brammer, J. Braddock-Wilking, N. P. Rath, *Organometallics* **1996**, *15*, 3972-3979.
- [104] H. H. Murray, D. A. Briggs, G. Garzón, R. G. Raptis, L. C. Porter, J. P. Fackler, Jr., *Organometallics* **1987**, *6*, 1992-1995.
- [105] Z. H. Li, Z. H. Loh, K. F. Mok, T. S. A. Hor, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5299-5305. M. F. Hallam, M. A. Luke, D. M. P. Mingos, I. D. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 271-283. W. Bos, J. J. Bour, P. P. J. Schlebos, P. Hageman, W. P. Bosman, J. M. M. Smits, J. A. C. Vanwietmarschen, P. T. Beurskens, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *119*, 141-148.

- [106] E. Fritsch, K. Polborn, C. Robl, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 2050-2060.
- [107] B. W. Smucker, J. M. Hudson, M. A. Omary, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4714-4723.  
A. S. Ionkin, W. J. Marshall, Y. Wang, *Organometallics* **2005**, *24*, 619-627.
- [108] P. Pyykö, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412-4456.
- [109] J. V. Caspar, E. M. Kober, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 630-632. V. M. Miskowski, V. H. Houlding, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4446-4452. V. M. Miskowski, V. H. Houlding, C. M. Che, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2518-2524.
- [110] V. H. Houlding, V. M. Miskowski, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 145-152.
- [111] W. B. Connick, V. M. Miskowski, V. H. Houlding, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2585-2592.
- [112] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583-5590.
- [113] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *95*, 7262-7270.
- [114] V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, C. M. P. Ferreira, L. I. Elding, *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 189-196.
- [115] R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 471-475.
- [116] J. Vicente, P. González-Herrero, Y. García-Sánchez, M. Pérez-Cadenas, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8859-8861.

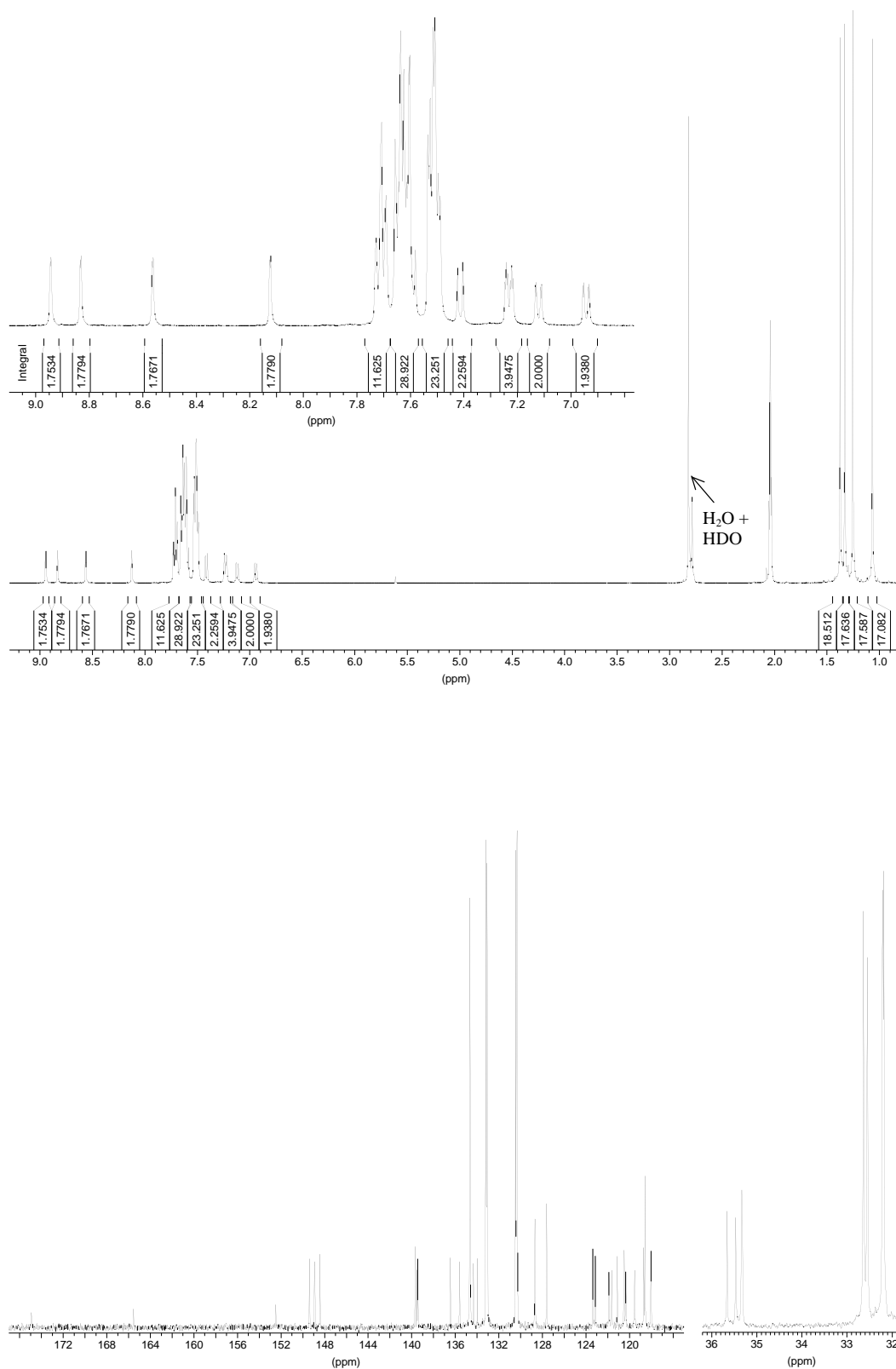
---

# Apéndice A





**Figura A1.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (400.9 MHz, arriba) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.8 MHz, abajo) de  $(\text{PPN})_2\mathbf{12}$  en  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .



**Tabla A1.** Espectro de masas ESI negativo de  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$  en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>a</sup>

m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación	m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación
449.6	1	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	903.1	4	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
450.0	100		904.1	2	-
450.6	13		905.0	1	
451.0	3		941.2	5	
451.5	1		942.1	8	
578.2	7	943.1	9		
579.1	8	944.0	4		
580.1	8	945.1	3		
581.1	3	946.0	1		
582.1	4	947.0	1		
583.1	2	948.0	1	Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup> [PtL <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	
584.1	1	1084.2	5		
898.2	10	1084.4	1		
898.4	5	1085.2	10		
899.2	22	1086.1	10		
899.4	1	1087.1	6		
900.1	24	1088.1	4		
901.1	12	1089.1	2		
902.1	9				

<sup>a</sup> L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7).**Tabla A2.** Espectro de masas ESI negativo de  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{12}$  en disolución de MeCN.<sup>a</sup>

m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación	m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación
500.5	3	-	590.1	1	-
501.5	5		591.1	2	
502.5	4		592.1	2	
503.5	1		822.3	6	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> - CS <sub>2</sub>
546.5	3	822.4	1		
547.2	1	823.2	11		
547.5	4	823.4	2		
548.2	1	824.2	10		
548.5	3	825.2	5		
549.5	1	826.2	2		
576.6	1	-	898.3	28	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
578.3	4	[Pt(S)L] <sup>-</sup>	898.4	12	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
578.5	80		899.2	64	
579.2	100		900.2	62	
580.1	74		901.2	31	
581.1	25	902.2	24		
582.1	26	903.2	8		
583.1	6	904.2	4		
584.0	3	905.1	1		

m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación	
1220.8	1	-	
1220.9	2		
1221.9	2		
1222.9	2		
1507.0	1	[Pt <sub>2</sub> (S) <sub>2</sub> L <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	
1508.0	3		
1509.0	6		
1510.0	7		
1511.0	7		
1512.0	6		
1512.9	5		
1514.0	2		
1515.0	2		
1539.0	4		[Pt <sub>2</sub> (S) <sub>3</sub> L <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
1540.0	12		
1541.0	19		
1541.9	25		
1542.8	2		
1542.9	22		
1543.8	6		
1543.9	15		
1544.8	5		
1544.9	11		
1545.8	5		
1545.9	6		
1546.8	2		
1546.9	3		
1547.9	2	[Pt <sub>2</sub> (S) <sub>3</sub> L <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	
1631.2	3	[Pt <sub>2</sub> L <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	
1632.2	5		
1633.2	5		

m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación
1634.1	5	[Pt <sub>2</sub> L <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
1635.1	4	[Pt <sub>2</sub> L <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
1636.1	3	
1637.1	2	
1663.1	2	Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup> [Pt <sub>2</sub> (S)L <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>
1664.1	3	
1665.1	4	
1666.1	3	
1667.1	3	
1668.1	2	
1679.1	1	
1680.1	2	
1681.1	2	
1682.1	2	
1683.1	2	
1860.9	1	[Pt <sub>2</sub> (S) <sub>2</sub> L <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
1861.9	3	
1862.8	1	
1862.9	4	
1863.9	5	
1864.9	5	
1865.9	4	
1866.9	3	
1867.9	1	
1983.1	1	Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup> [Pt <sub>2</sub> L <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
1984.1	2	
1985.1	3	
1986.0	2	
1987.0	2	

<sup>a</sup> L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7).

**Tabla A3.** Espectro de masas FAB negativo de  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{12}$  (iones más abundantes).<sup>a</sup>

m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación	m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación
896.3	8.3	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1983.8	5.4	Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup> [Pt <sub>2</sub> L <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
897.2	9.3		1985.2	6.5	
898.3	68.3		1985.7	5.7	
899.3	97.3		1986.2	1.9	
900.3	100.0		1987.2	12.3	
901.3	60.3		1988.1	2.9	
902.3	42.5		1988.9	2.7	
903.3	20.0		1989.5	1.8	
904.3	7.4		1990.3	2.8	
905.3	2.6		1991.3	2.3	
906.3	2.1				

<sup>a</sup> L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7).**Tabla A4.** Espectro de masas FAB positivo de **13** (iones más abundantes).<sup>a</sup>

m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación	m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación
898.2	15.6	[Pt <sub>2</sub> (LH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1452.4	26.7	[Pt <sub>2</sub> L(LH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
899.3	29.1		1453.4	17.5	[Pt <sub>2</sub> L(LH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
900.3	51.7		1454.4	4.5	[Pt <sub>2</sub> (S)L(LH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
901.3	87.9		1479.2	4.0	
902.3	100.0		1480.3	12.8	
903.3	83.9		1481.3	16.6	
904.3	50.0		1482.3	10.5	
905.3	32.5		1483.4	11.2	
906.3	16.4		1484.4	5.6	[Pt <sub>2</sub> (LH) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
907.3	10.6		1801.8	12.1	
1446.2	5.9		1802.9	7.0	
1447.2	20.3		1803.7	34.5	
1448.3	36.4	1804.9	18.1		
1449.3	50.1	1806.0	15.0		
1450.3	49.1	1806.9	4.9		
1451.4	39.6				

<sup>a</sup> L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7); LH = S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7).



**Tabla A5.** Espectro de masas FAB negativo de **13** (iones más abundantes).<sup>a</sup>

m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación	m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación
546.0	10.1	[Pt(LH)] <sup>-</sup>	900.1	100.0	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
547.0	21.2		901.1	84.7	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
548.0	22.4		902.1	50.2	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
549.0	17.0		903.1	34.8	
550.0	7.9		904.1	15.5	
551.0	6.0		905.1	7.7	
577.9	7.5	1446.1	2.4	[Pt <sub>2</sub> L <sub>2</sub> (LH)] <sup>-</sup>	
578.9	21.9	[Pt(S)(LH)] <sup>-</sup>	1447.1	4.1	[Pt <sub>2</sub> L <sub>2</sub> (LH)] <sup>-</sup>
579.9	25.1		1448.2	4.5	
580.9	20.6		1449.3	3.7	
581.9	8.9		1450.3	3.4	
582.9	8.0		1800.5	1.7	
898.0	27.9	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1801.5	2.2	[Pt <sub>2</sub> L <sub>2</sub> (LH) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
899.1	75.9		1802.6	1.7	

<sup>a</sup> L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7); LH = S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7).

**Tabla A6.** Espectro de masas ESI negativo de Pr<sub>4</sub>N**14** en MeCN (0.6-2.0 min).<sup>a</sup>

m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación	m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación	
441.6	3	-	899.4	41	[Pt(LH)L] <sup>-</sup>	
442.1	2		900.1	100	[Pt(LH)L] <sup>-</sup>	
442.6	2		901.0	74		
578.1	4	901.9	37			
578.5	1	903.0	26			
579.2	8	904.0	10			
579.4	12	904.9	4			
580.1	21	905.9	1			
581.0	13	[Pt(S)L] <sup>-</sup>	941.0	4		-
582.1	6	[Pt(S)L] <sup>-</sup>	942.0	5		
583.1	4		943.0	5		
584.1	1		944.0	3		
898.2	2		945.0	2		
898.5	6		[Pt(LH)L] <sup>-</sup>			
899.2	8		[Pt(LH)L] <sup>-</sup>			

<sup>a</sup> L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7); LH = S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7).

**Tabla A7.** Espectro de masas ESI negativo de DMANH14 en MeCN (4.8-6.2 min).<sup>a</sup>

m/z	% rel. abundance	assignment	m/z	% rel. abundance	assignment
449.7	12	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	900.2	100	[Pt(LH)L] <sup>-</sup>
449.8	31		900.3	6	
450.5	4		901.0	72	
451.0	4		901.9	35	
451.6	1		903.0	30	
452.1	1		904.0	10	
580.1	1	[Pt(S)L] <sup>-</sup>	904.9	4	
581.1	1		905.9	1	
899.5	25	[Pt(LH)L] <sup>-</sup>			

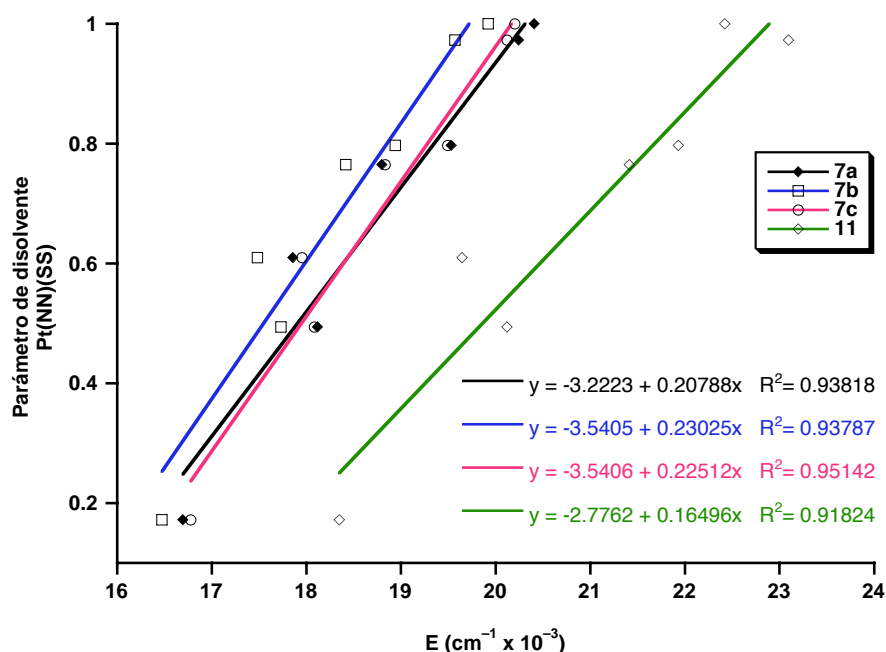
<sup>a</sup> L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7); LH = S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7).

### Desplazamiento solvatocrómico de los complejos **7a-c** y **11**.

El desplazamiento solvatocrómico de los complejos **7a-c** y **11** se obtiene de las representaciones de la energía del máximo de absorción de transferencia de carga hacia la diimina en disolventes de distinta polaridad frente al parámetro de disolvente Pt(NN)(SS).<sup>[25]</sup>

**Tabla A8.** Energía del máximo de absorción de transferencia de carga hacia la diimina en distintos disolventes para **7a-c** y **11**.

Disolvente	Parámetro Pt(NN)(SS)	E (cm <sup>-1</sup> × 10 <sup>-3</sup> )			
		7a	7b	7c	11
Tolueno	0.172	16.694	16.474	16.779	18.348
THF	0.494	18.116	17.730	18.083	20.120
CHCl <sub>3</sub>	0.610	17.857	17.483	17.953	19.646
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.765	18.797	18.416	18.832	21.413
Me <sub>2</sub> Co	0.797	19.531	18.939	19.493	21.930
DMSO	0.973	20.243	19.569	20.121	23.095
CH <sub>3</sub> CN	1.000	20.408	19.920	20.202	22.422



**Figura A2.** Representaciones gráficas de las energías de transferencia de carga hacia la diimina de **7a-c** y **11** frente al parámetro Pt(NN)(SS). Las pendientes de las rectas que resultan de los ajustes por mínimos cuadrados se corresponden con el desplazamiento solvatocrómico (en cm<sup>-1</sup> × 10<sup>-3</sup>).

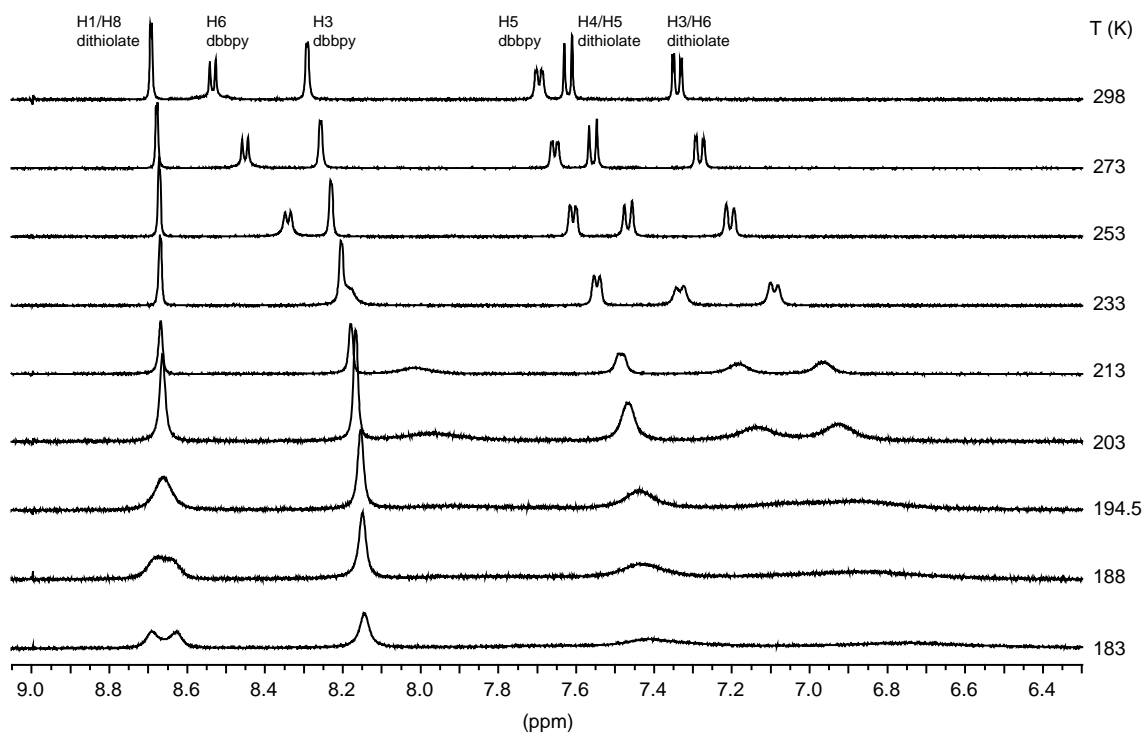


Figura A3. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **18** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (400.9 MHz, región aromática).

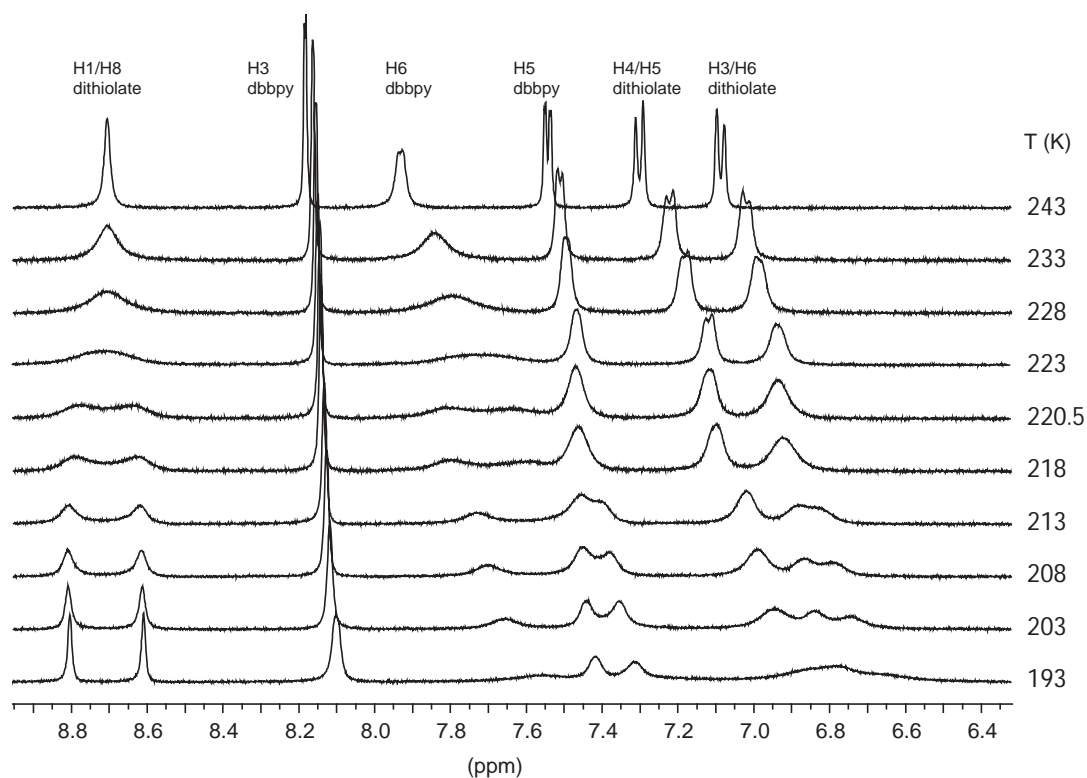
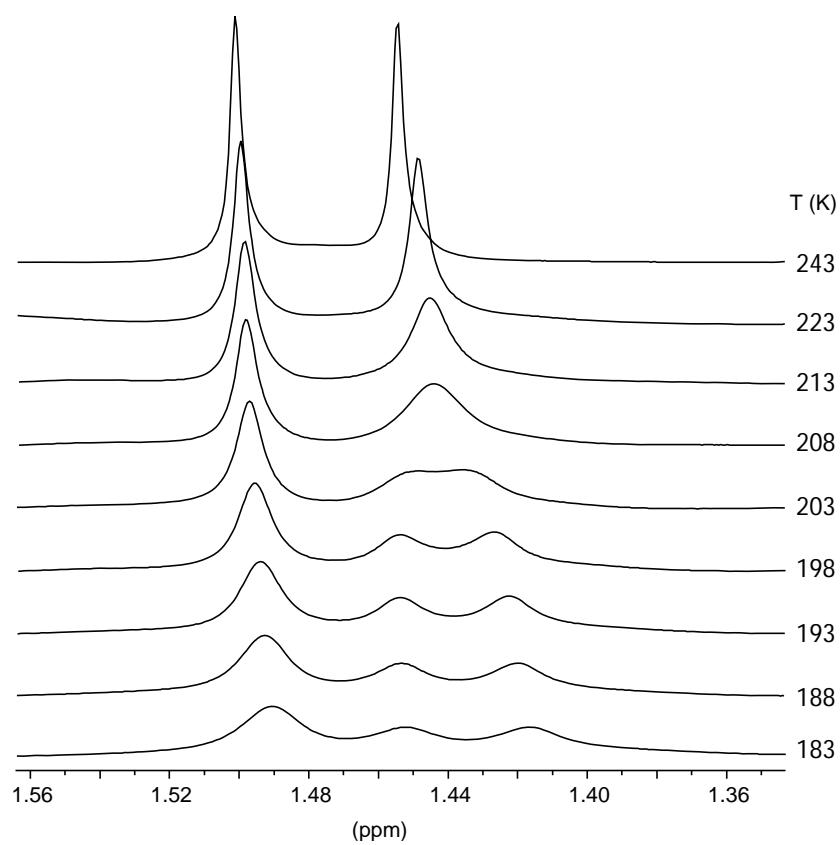


Figura A4. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **19** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (400.9 MHz, región aromática).



**Figura A5.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **19** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (400.9 MHz, resonancias de los grupos *t*-Bu).

## Resultados de los análisis de forma de línea de las resonancias de los protones H1/H8 de 18 y 19

Las constantes de velocidad  $k$  de los procesos de intercambio que sufren los complejos **18** y **19** se obtuvieron mediante análisis de forma de línea de las resonancias de los protones H1/H8 a diferentes temperaturas utilizando el programa gNMR 5.0. Los resultados se recogen en las Tablas A9 y A10. Los parámetros de activación que se recogen en la Tabla 3.4 (sección 3.3) se calcularon utilizando las ecuaciones de Eyring y Arrhenius en forma logarítmica:<sup>1</sup>

$$\text{Eyring: } k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}; \log \frac{k}{T} = 10.32 - \frac{\Delta H^\ddagger}{4.573T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.573} \quad (R \text{ en cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$\text{Arrhenius: } k = k_0 e^{-E_A / RT}; \ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$$

Los errores en los parámetros de activación fueron estimados utilizando las siguientes expresiones (estimamos que el error en  $T$ ,  $\sigma_T$ , es  $\pm 1$  K):<sup>2</sup>

$$\left(\frac{\sigma_{E_A}}{E_A}\right)^2 \approx \frac{2T^2}{(\Delta T)^2} \left(\frac{\sigma_T}{T}\right)^2 + 2\left(\frac{\sigma_k}{k}\right)^2 \left(\frac{1}{\Delta(\ln k)}\right)^2$$

$$\sigma_{\Delta H^\ddagger}^2 = \frac{R^2 T_{\max}^2 T_{\min}^2}{\Delta T^2} \left\{ \left(\frac{\sigma_T}{T}\right)^2 \left[ \left(1 + T_{\min} \frac{\Delta L}{\Delta T}\right)^2 + \left(1 + T_{\max} \frac{\Delta L}{\Delta T}\right)^2 \right] + 2\left(\frac{\sigma_k}{k}\right)^2 \right\}$$

$$\sigma_{\Delta S^\ddagger}^2 = \frac{R^2}{\Delta T^2} \left\{ \left(\frac{\sigma_T}{T}\right)^2 \left[ T_{\max}^2 \left(1 + T_{\min} \frac{\Delta L}{\Delta T}\right)^2 + T_{\min}^2 \left(1 + T_{\max} \frac{\Delta L}{\Delta T}\right)^2 \right] + \left(\frac{\sigma_k}{k}\right)^2 (T_{\max}^2 + T_{\min}^2) \right\}$$

$$\text{where } \Delta T = (T_{\max} - T_{\min}) \quad \text{and} \quad \Delta L = \ln\left(\frac{k_{\max}}{T_{\max}}\right) - \ln\left(\frac{k_{\min}}{T_{\min}}\right)$$

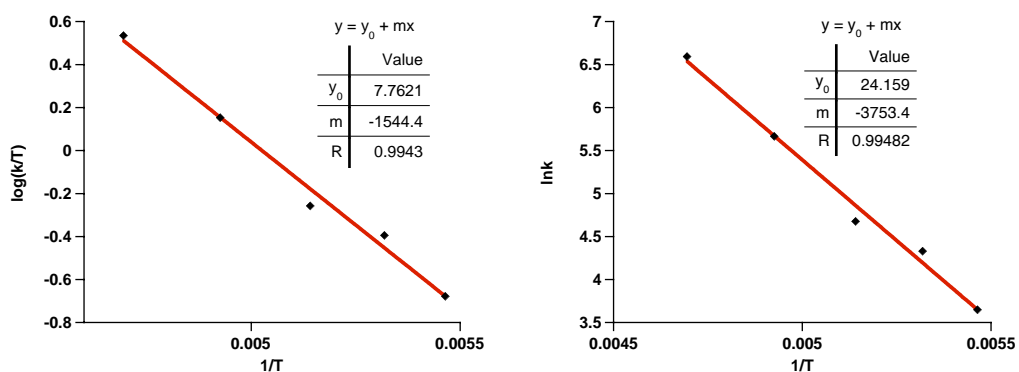
$$\sigma_{\Delta G^\ddagger} \approx \left| \sigma_{\Delta H^\ddagger} - T \sigma_{\Delta S^\ddagger} \right|$$

<sup>1</sup> Friebolin, F., *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. VCH: Weinheim, Germany, 1988.

<sup>2</sup> Steigel, A.; Sauer, J.; Kleier, D. A.; Binsch, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2770-2779. Morse, P. M.; Spencer, M. D.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. *Organometallics* **1994**, *13*, 1646-1655. Binsch, G.; Kessler, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 411-428.

**Tabla A9.** Resultados del análisis de forma de línea de las resonancias H1/H8 a partir de espectros de RMN de <sup>1</sup>H a temperatura variable para el complejo **18**.

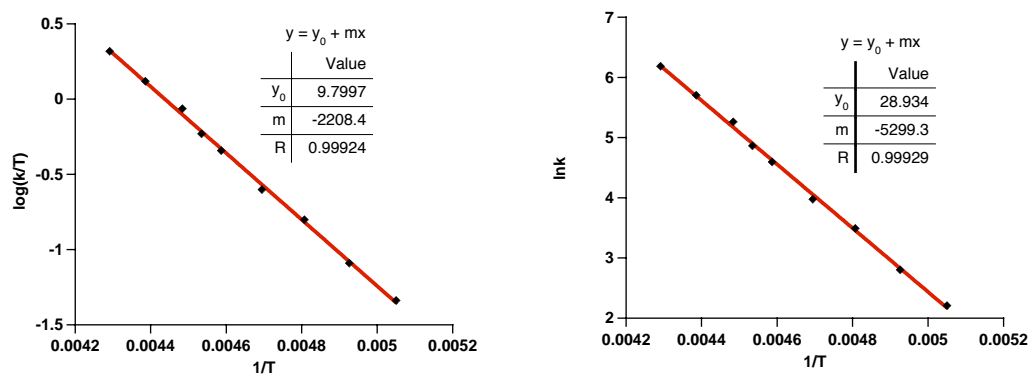
<i>T</i> (K)	<i>1/T</i>	log <i>k</i>	$\sigma_{\log k}$	<i>k</i>	$\sigma_k$	log( <i>k/T</i> )	ln <i>k</i>
183.00	0.0054645	1.5842	0.0282	38.388	2.4927	-0.67825	3.6478
188.00	0.0053191	1.8797	0.0319	75.805	5.5681	-0.39446	4.3282
194.50	0.0051414	2.0308	0.0209	107.35	5.1661	-0.25812	4.6761
203.00	0.0049261	2.4599	0.00100	288.34	0.66392	0.15240	5.6641
213.00	0.0046948	2.8631	0.00050	729.63	0.84001	0.53472	6.5925



**Figura A6.** Representaciones de Eyring (izquierda) y Arrhenius (derecha) para el proceso de intercambio de **18**.

**Tabla A10.** Resultados del análisis de forma de línea de las resonancias H1/H8 a partir de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  NMR a temperatura variable para el complejo **19**.

$T$ (K)	$1/T$	$\log k$	$\sigma_{\log k}$	$k$	$\sigma_k$	$\log(k/T)$	$\ln k$
198.0	0.0050505	0.95870	0.0013	9.0928	0.027218	-1.3380	2.2075
203.0	0.0049261	1.2168	0.0026	16.474	0.098625	-1.0907	2.8018
208.0	0.0048077	1.5166	0.0314	32.855	2.3754	-0.80146	3.4921
213.0	0.0046948	1.7268	0.0372	53.309	4.5662	-0.60158	3.9761
218.0	0.0045872	1.9958	0.0098	99.038	2.2348	-0.34266	4.5955
220.5	0.0045351	2.1124	0.0242	129.54	7.2182	-0.23101	4.8640
223.0	0.0044843	2.2846	0.0201	192.58	8.9127	-0.063705	5.2605
228.0	0.0043860	2.4769	0.0253	299.85	17.468	0.11897	5.7033
233.0	0.0042918	2.6855	0.0273	484.73	30.470	0.31814	6.1836

**Figura A7.** Representaciones de Eyring (izquierda) y Arrhenius (derecha) para el proceso de intercambio de **19**.

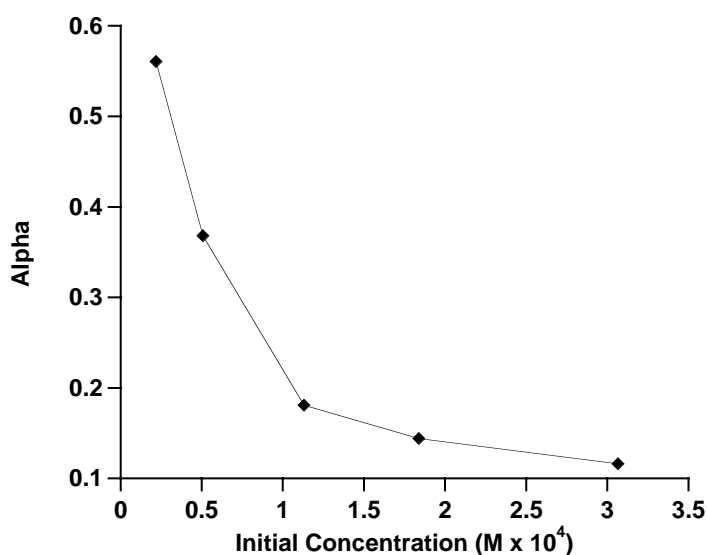


### Efecto de la concentración en la disociación del complejo **20**.

La fracción de disociación de unidades  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  del complejo **20** para dar **18** en THF a diferentes concentraciones iniciales fue calculada utilizando los valores de absorbancia a 470 nm, que corresponde al máximo de la banda de transferencia de carga hacia la diimina de **18**, y el coeficiente de extinción molar  $\epsilon = 9398 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , el cual fue previamente calculado a partir de los espectros de absorción de **18** a diferentes concentraciones.

**Tabla A11.** Fracción de disociación de **20** para dar **18** en THF a diferentes concentraciones iniciales.

Conc. inicial de <b>20</b> (M)	Absorbancia a 470 nm	Conc. de <b>18</b> (M)	Fracción de disociación $\alpha$
$3.0660 \times 10^{-4}$	0.33450	$3.5594 \times 10^{-5}$	0.11609
$1.8380 \times 10^{-4}$	0.24900	$2.6496 \times 10^{-5}$	0.14416
$1.1300 \times 10^{-4}$	0.19200	$2.0431 \times 10^{-5}$	0.18080
$5.0770 \times 10^{-5}$	0.17560	$1.8685 \times 10^{-5}$	0.36804
$2.1930 \times 10^{-5}$	0.11550	$1.2290 \times 10^{-5}$	0.56043

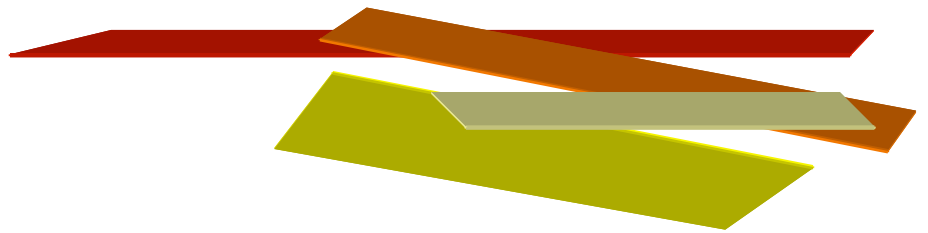


**Figura A8.** Representación de la fracción de disociación  $\alpha$  frente a la concentración inicial de **20**.



---

# **Apéndice B. Tablas cristalográficas**





**Tabla B1.** Datos del cristal y refinamiento de la estructura para [Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4b**)

Código de identificación	jantoo	
Fórmula empírica	C <sub>58</sub> H <sub>54</sub> P <sub>2</sub> Pt S <sub>2</sub>	
Peso fórmula	1072.16	
Temperatura	133(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	P 21 21 21	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 13.1260(8) Å	α = 90°
	b = 14.7812(8) Å	β = 90°
	c = 24.6345(14) Å	γ = 90°
Volumen	4779.5(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.490 Mg/m <sup>3</sup>	
Coeficiente de absorción	3.129 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2168	
Tamaño del cristal	0.27 x 0.23 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Intervalo de θ (°) de recogida de datos	1.61 hasta 30.04°	
Límites de los índices h, k y l	-18 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 20, -34 ≤ l ≤ 34	
Reflexiones medidas	98435	
Reflexiones independientes	14015 [R(int) = 0.0382]	
Alcance hasta θ = 30.00°	100.0 %	
Corección de absorción	Semiempírica a partir de los equivalentes	
Transmisión max. y min.	0.831 y 0.648	
Método de refinamiento	Matriz completa en mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	
Datos / restricciones / parámetros	14015 / 261 / 587	
Bondad de los datos en F <sup>2</sup>	0.994	
Índice R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0193, wR2 = 0.0390	
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0256, wR2 = 0.0405	
Parámetro absoluto de estructura	-0.014(2)	
máx. y mín. Δρ	1.006 y -0.517 e Å <sup>-3</sup>	

**Tabla B2.** Datos del cristal y refinamiento de la estructura para  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{OMe})_{2-2,7})\}(\text{dbbpy})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**7c**)

Código de identificación	mpc62as	
Fórmula empírica	C35 H38 Cl2 N2 O2 Pt S2	
Peso fórmula	848.78	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	P 2(1)2(1)2(1)	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 8.1462(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.0641(9)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 24.0539(13)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3343.7(3)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.686 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	4.516 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1688	
Tamaño del cristal	0.31 x 0.17 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Intervalo de $\theta$ (°) de recogida de datos	2.07 hasta 26.37°	
Límites de los índices h, k y l	$-10 \leq h \leq 10$ , $-21 \leq k \leq 21$ , $-30 \leq l \leq 30$	
Reflexiones medidas	36566	
Reflexiones independientes	6814 [R(int) = 0.0377]	
Alcance hasta $\theta = 26.00^\circ$	99.8 %	
Corrección de absorción	Semiempírica a partir de los equivalentes	
Transmisión max. y min.	0.7140 y 0.3350	
Método de refinamiento	Matriz completa en mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	
Datos / restricciones / parámetros	6814 / 353 / 401	
Bondad de los datos en F <sup>2</sup>	1.177	
Índice R final [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0668	
Índice R (todos sus datos)	R1 = 0.0283, wR2 = 0.0670	
Parámetro absoluto de estructura	0.039(6)	
Máx. y mín. $\Delta\rho$ (eÅ <sup>-3</sup> )	1.775 y -1.130 e Å <sup>-3</sup>	

**Tabla B3.** Datos del cristal y refinamiento de la estructura para  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{OMe})_2-2,7)\}(\text{CNXy})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**8c**).

Código de identificación	ketta	
Fórmula empírica	C35 H32 Cl2 N2 O2 Pt S2	
Peso fórmula	842.74	
Temperatura	133(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 17.5565(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 7.0822(4) Å	$\beta = 92.6060(10)^\circ$
	c = 26.4842(15) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3289.6(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad(calculada)	1.702 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	4.590 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1664	
Tamaño del cristal	0.45 x 0.17 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Intervalo de $\theta$ (°) de recogida de datos	1.36 hasta 30.04°	
Límites de los índices h, k y l	$-24 \leq h \leq 24, -9 \leq k \leq 9, -37 \leq l \leq 37$	
Reflexiones medidas	64948	
Reflexiones independientes	9604 [R(int) = 0.0848]	
Alcance hasta $\theta = 30.00^\circ$	100.0 %	
Corrección de absorción	Integración	
Trasmisión max. y min.	0.7020 y 0.2782	
Método de refinamiento	Matriz completa en mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	
Datos / restricciones / parámetros	9604 / 91 / 403	
Bondad de los datos en F <sup>2</sup>	1.341	
Índice R final [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0531, wR2 = 0.1054	
Índice R (todos sus datos)	R1 = 0.0753, wR2 = 0.1111	
Máx. y mín. $\Delta\rho$ (eÅ <sup>-3</sup> )	2.100 y -1.150 e Å <sup>-3</sup>	

**Tabla B4.** Datos del cristal y refinamiento de la estructura para  $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_2\text{-}2,7)\}(\text{dbbpy})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**11**).

Código de identificación	craque	
Fórmula empírica	C <sub>41</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pd S <sub>2</sub>	
Peso fórmula	812.25	
Temperatura	133(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 11.3930(11) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 17.702(2) Å	$\beta = 97.997(5)^\circ$
	c = 19.709(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3936.1(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.371 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.744 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1688	
Tamaño del cristal	0.35 x 0.25 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Intervalo de $\theta$ (°) de recogida de datos	1.55 hasta 28.29°	
Límites de los índices h, k y l	$-15 \leq h \leq 15, -23 \leq k \leq 23, -26 \leq l \leq 26$	
Reflexiones recogidas	73589	
Reflexiones independientes	9754 [R(int) = 0.0579]	
Alcance hasta $\theta = 28.00^\circ$	99.9 %	
Corrección de absorción	Semiempírica a partir de los equivalentes	
Transmisión max. y min.	0.914 y 0.771	
Método de refinamiento	Matriz completa en mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	
Datos / restricciones / parámetros	9754 / 0 / 433	
Bondad de los datos en F <sup>2</sup>	1.040	
Índice R final [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1242	
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0724, wR2 = 0.1437	
Máx. y mín. $\Delta\rho$ (eÅ <sup>-3</sup> )	1.344 y -1.070 e Å <sup>-3</sup>	



**Tabla B5.** Datos del cristal y refinamiento de la estructura para  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_2\text{-}2,7)\}_2\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}_2]$  (**16**).

Código de identificación	mpd17cs	
Fórmula empírica	C80 H114 Au2 P2 Pt S4	
Peso fórmula	1854.91	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2(1)/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9.5454(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15.1537(7) Å	$\beta = 91.988(2)^\circ$
	c = 26.6997(11) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3859.7(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.596 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	5.790 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1848	
Tamaño del cristal	0.17 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Intervalo de $\theta$ (°) de recogida de datos	1.53 hasta 26.37°	
Límites de los índices h, k y l	$-11 \leq h \leq 11, -18 \leq k \leq 18, -33 \leq l \leq 33$	
Reflexiones recogidas	41990	
Reflexiones independientes	7880 [R(int) = 0.0679]	
Alcance hasta $\theta = 26.00^\circ$	99.9 %	
Corrección de absorción	Semiempírica a partir de los equivalentes	
Transmisión max. y min.	0.6545 y 0.4394	
Método de refinamiento	Matriz completa en mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	
Datos / restricciones / parámetros	7880 / 0 / 409	
Bondad de los datos en F <sup>2</sup>	1.250	
Índice R final [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0759	
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0483, wR2 = 0.0776	
Máx. y mín. $\Delta\rho$ (eÅ <sup>-3</sup> )	1.506 y -1.706 e Å <sup>-3</sup>	

**Tabla B6.** Datos del cristal y refinamiento de la estructura para  $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_2\text{-}2,7)\}_2\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}_2]$  (**17**).

Código de identificación	mpd127as	
Fórmula empírica	C <sub>80</sub> H <sub>114</sub> Au <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd S <sub>4</sub>	
Peso fórmula	1766.22	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2(1)/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9.5339(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15.1567(7) Å	$\beta = 92.012(2)^\circ$
	c = 26.6961(12) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3855.3(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.521 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	4.218 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1784	
Tamaño del cristal	0.29 x 0.07 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Intervalo de $\theta$ (°) de recogida de datos	2.03 hasta 26.37°	
Límites de los índices h, k y l	$-11 \leq h \leq 11, -18 \leq k \leq 18, -33 \leq l \leq 33$	
Reflexiones recogidas	42056	
Reflexiones independientes	7866 [R(int) = 0.0376]	
Alcance hasta $\theta = 26.00^\circ$	99.8 %	
Correcciones de absorción	Semiempírica a partir de los equivalentes	
Transmisión max. and min.	0.7859 y 0.3743	
Método de refinamiento	Matriz completa en mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	
Datos / restricciones / parámetros	7866 / 0 / 409	
Bondad de los datos en F <sup>2</sup>	1.036	
Índice R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0227, wR2 = 0.0503	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0518	
Máx. y mín. $\Delta\rho$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0.933 y -0.401 e Å <sup>-3</sup>	

**Tabla B7.** Datos del cristal y refinamiento de la estructura para [Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(dbbpy){Au(PCy<sub>3</sub>)}](ClO<sub>4</sub>)·Me<sub>2</sub>CO (**18**).

Código de identificación	pgj60asi	
Fórmula empírica	C61 H87 Au Cl N2 O5 P Pt S2	
Peso fórmula	1450.92	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	P bca	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 20.3656(9) Å	α = 90°
	b = 17.0378(7) Å	β = 90°
	c = 35.8373(16) Å	γ = 90°
Volumen	12435.0(9) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.550 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	4.787 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	5824	
Tamaño del cristal	0.25 x 0.14 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Intervalo de θ(°) de recogida de datos	1.51 hasta 27.10°	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 26, -21 ≤ k ≤ 21, -45 ≤ l ≤ 45	
Reflexiones recogidas	136285	
Reflexiones independientes	13684 [R(int) = 0.0383]	
Alcance hasta θ = 27.10°	99.9 %	
Corrección de absorción	Semiempírica a partir de los equivalentes	
Transmisión max. y min.	0.6726 y 0.3807	
Método de refinamiento	Matriz completa en mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	
Datos / restricciones / parámetros	13684 / 16 / 674	
Bondad de los datos en F <sup>2</sup>	1.064	
Índice R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0527	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0544	
Máx. y mín. Δρ (eÅ <sup>-3</sup> )	0.954 y -0.552 e Å <sup>-3</sup>	

**Tabla B8.** Datos del cristal y refinamiento de la estructura para  $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_2\text{-}2,7)\}(\text{dbbpy})\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}_2](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$  (**21**).

Código de identificación	mpd142as	
Fórmula empírica	C83 H129 Au2 Cl2 N2 O9 P2 Pd S2	
Peso fórmula	1996.18	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2(1)/n	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 22.6833(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.4450(6)$ Å	$\beta = 112.831(2)^\circ$
	$c = 28.7838(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$8692.4(6)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.525 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	3.772 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4052	
Tamaño del cristal	0.28 x 0.11 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Intervalo de $\theta$ (°) de recogida de datos	1.61 hasta 26.37°	
Index ranges	$-28 \leq h \leq 28, -18 \leq k \leq 18, -35 \leq l \leq 35$	
Reflexiones recogidas	93921	
Reflexiones independientes	17742 [R(int) = 0.0505]	
Alcance hasta $\theta = 26.00^\circ$	99.9 %	
Corrección de absorción	Semiempírica a partir de los equivalentes	
Transmisión max. y min.	0.8338 y 0.4181	
Método de refinamiento	Matriz completa en mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	
Datos / restricciones / parámetros	17742 / 1 / 942	
Bondad de los datos en F <sup>2</sup>	1.024	
Índice R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0682	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.0731	
Máx. y mín. $\Delta\rho$ (eÅ <sup>-3</sup> )	1.691 y -0.645 e Å <sup>-3</sup>	







UNIVERSIDAD DE MURCIA  
Departamento de Química Inorgánica

**SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF  
PLATINUM AND PALLADIUM COMPLEXES WITH  
(FLUOREN-9-YLIDENE)METHANEDITHIOLATE  
LIGANDS**

**DISSERTATION**

**Submitted in fulfillment of the requirements for the degree of  
Doctor of Philosophy**

**by**

**María Pérez Cadenas**

**2007**





## TABLE OF CONTENTS

<i>Abbreviations</i> .....	<i>iii</i>
<i>Table of compounds</i> .....	<i>v</i>
<b>1. Introduction</b> .....	<b>1</b>
1.1. 1,1-Ethylenedithiolates and their metal complexes.....	3
1.2. Synthesis of 1,1-ethylenedithiolates and their metal complexes.....	5
1.3. Homonuclear platinum and palladium complexes with 1,1-ethylenedithiolates.....	7
1.4. Heteropolynuclear complexes containing 1,1-ethylenedithiolates.....	12
1.5. Photophysical properties.....	14
1.6. Scope and objectives.....	17
<b>2. Homonuclear complexes of Pt and Pd with (fluoren-9-ylidene)methanedithiolate and substituted derivatives</b> .....	<b>21</b>
2.1. Synthesis .....	23
2.2. Oxidation of Q <sub>2</sub> <b>2b</b> . Formation of an unprecedented Pt(II)/Pt(IV) complex.....	25
2.3. Protonation of Q <sub>2</sub> <b>2b</b> and Q <sub>2</sub> <b>3</b> .....	27
2.4. Crystal structures of complexes.....	28
2.5. NMR spectra.....	36
2.6. IR spectra.....	39
2.7. Mass spectra.....	40
2.8. Molar conductivities in solution.....	41
2.9. Electronic absorption spectra.....	42
2.10. Excitation and emission spectra .....	51
<b>3. Heteropolynuclear complexes of Pt/Au, Pt/Ag, Pd/Au and Pd/Ag with (2,7-di-tert-butylfluoren-9-ylidene)methanedithiolate</b> .....	<b>61</b>
3.1. Synthesis .....	63
3.2. Crystal structures of complexes .....	65
3.3. NMR spectra and dynamic behaviour.....	71
3.4. IR spectra .....	75
3.5. Molar conductivities in solution.....	75
3.6. Electronic absorption spectra. Dissociation of [Au(PCy <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> units .....	76
3.7. Excitation and emission spectra .....	80
<b>4. Conclusions</b> .....	<b>85</b>
<b>5. References</b> .....	<b>91</b>
<b>Appendix A</b> .....	<b>99</b>

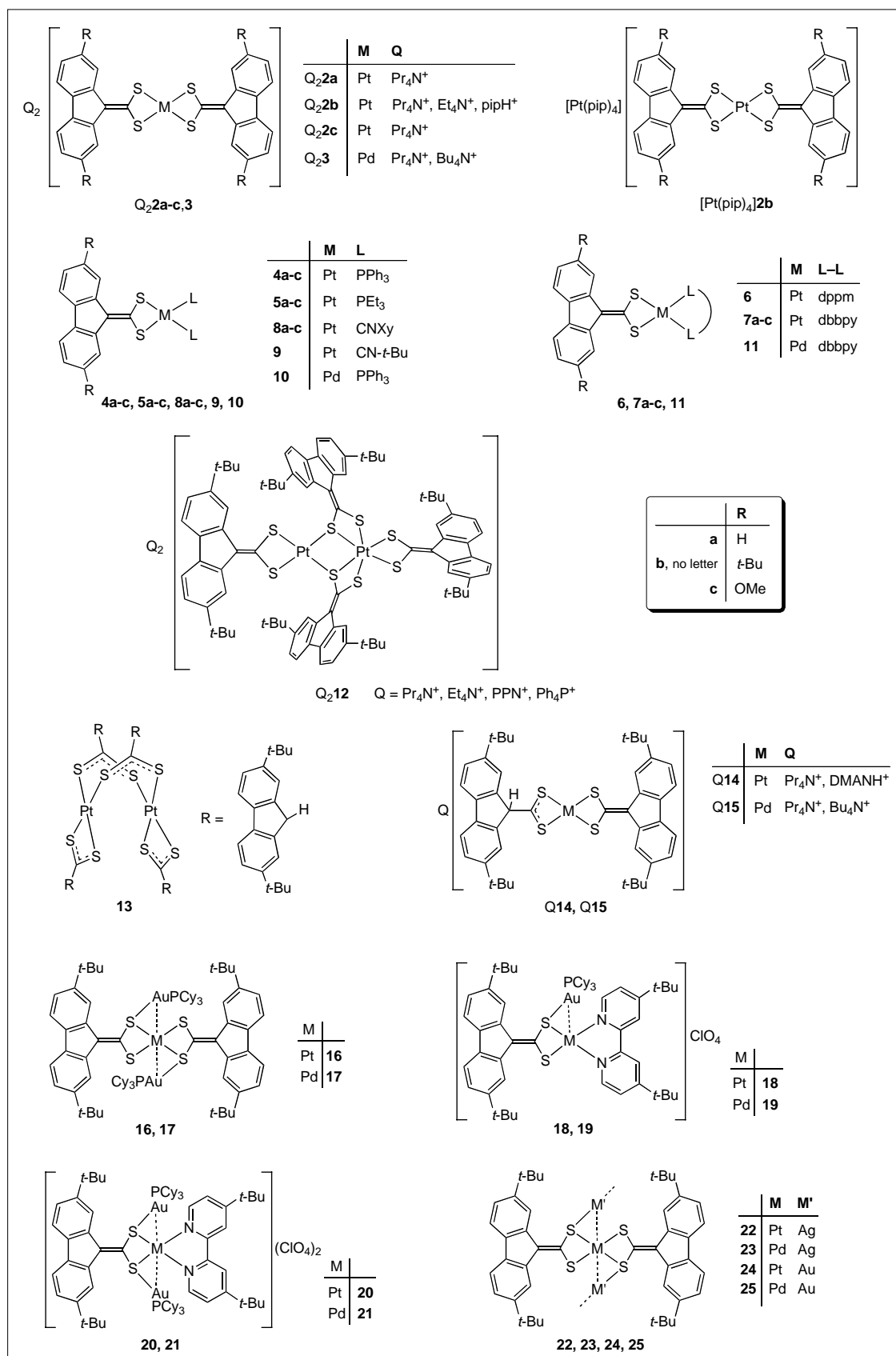


## ABBREVIATIONS

Bu	butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyl
Cp	cyclopentadienyl
Cy	cyclohexyl
cod	1,5-cyclooctadiene
cpdt	2-diethoxyphosphinyl-2-cyano-1,1-ethylenedithiolate
dbbpy	4,4'-di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridyl
ded	2,2-bis(ethoxycarbonyl)-1,1- ethylenedithiolate
DMAN	1,8-bis(dimetilamino)naftaleno
dmd	2,2-bis(methoxycarbonyl)-1,1- ethylenedithiolate
DMF	dimethylformamide
DMM	DMF/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH (1:1:1)
DMSO	dimethylsulfoxide
dppf	1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene
dpphen	4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
dppm	1,2-bis(diphenylphosphino)methane
ecda	2-ethoxycarbonyl-2-cyano-1,1- ethylenedithiolate
FAB	Fast Atom Bombardment
ESI	Electrospray Ionization
Et	ethyl
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IL	intraligand
IR	infrared
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Me	methyl
MLCT	Metal to Ligand Charge-Transfer
MMLLCT	Mixed Metal/Ligand to Ligand Charge-Transfer
mnt	maleonitriledithiolate o 1,2-dicyanoethylene-1,2-dithiolate
<i>i</i> -mnt	<i>iso</i> - maleonitriledithiolate o 2,2-dicyano-1,1-ethylenedithiolate
OMe	methoxyl
OTf	triflate o trifluoromethanesulfonate, CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ph	phenyl
pip	piperidine
ppm	parts per million
PPN	bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium, [(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> N] <sup>+</sup>
Pr	propyl
Py	pyridine
qdt	quinoxaline-2,3-dithiolate
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
tbcda	1-( <i>tert</i> -butoxycarbonyl)-1-cyanoethylene-2,2-dithiolate
TCNQ	7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane
tdach	<i>trans</i> -diaminocyclohexane
tdt	3,4-toluenedithiolate
THF	tetrahydrofurane
UV	ultraviolet
Xy	2,6-dimethylphenyl o xylyl



## Table of compounds

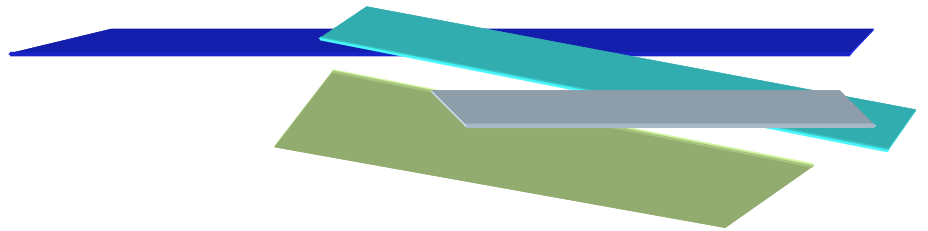




---

# 1

## Introduction

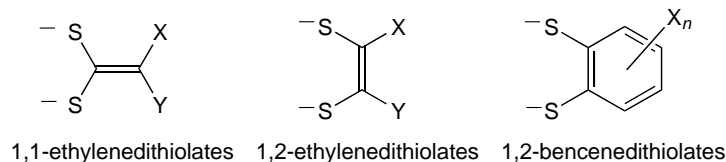






### 1.1. 1,1-Ethylenedithiolates and their metal complexes

Transition metal complexes with unsaturated dithiolato ligands are currently the subject of intensive research because of their outstanding electronic, spectral, magnetic and redox properties, which make them interesting candidates for numerous technological applications.<sup>[1]</sup> The majority of investigations concentrate on 1,2-dithiolene complexes, i.e. those containing the parent ligands 1,2-ethylenedithiolate and 1,2-benzenedithiolate or their derivatives (Scheme 1.1). The chemistry of complexes with the 1,1-ethylenedithiolate structural isomers has developed in parallel,<sup>[2, 3]</sup> but has been studied to a lesser extent, mostly because of the reduced degree of metal-ligand delocalization and subsequently diminished ability to undergo facile redox changes. However, there has been considerable interest in 1,1-ethylenedithiolates in connection with their ability to form clusters<sup>[4-9]</sup> and heteropolynuclear complexes,<sup>[10]</sup> stabilize high oxidation states<sup>[11-13]</sup> or make use of multiple donor atoms to form coordination polymers.<sup>[14, 15]</sup>

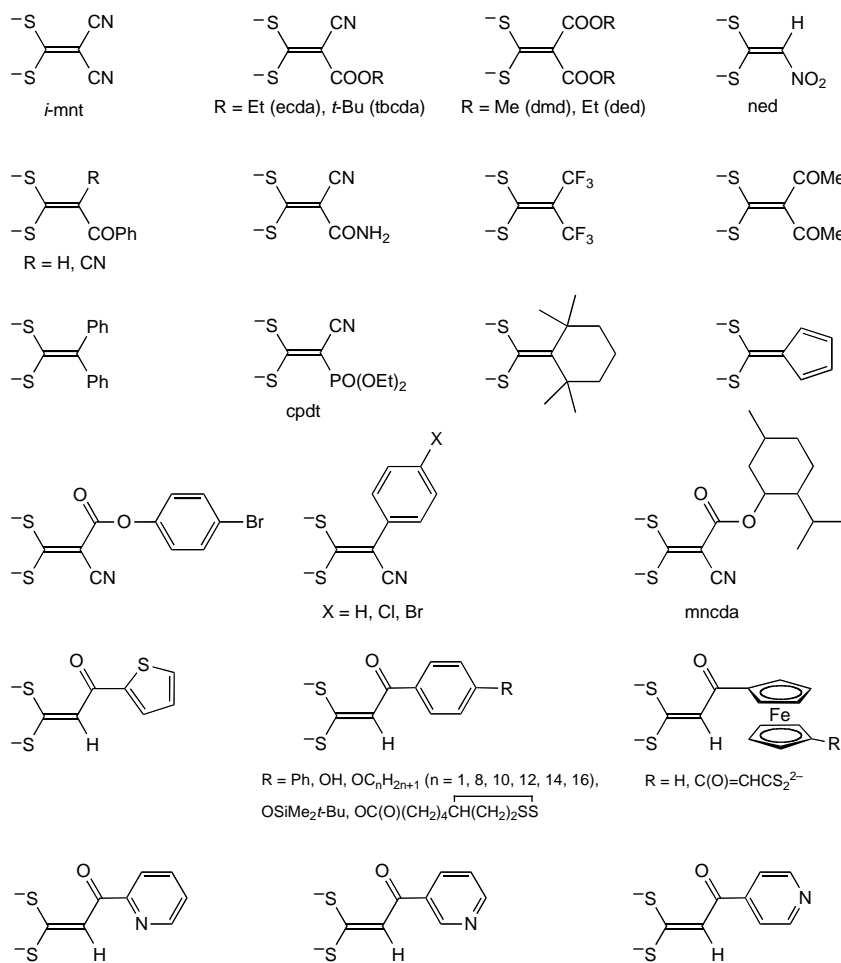


**Scheme 1.1**

Additionally, part of the interest in metal complexes with 1,1-ethylenedithiolates is due their photophysical properties. In particular, platinum<sup>[16-26]</sup> and gold<sup>[27-30]</sup> complexes are photoluminescent and have been the subject of exhaustive studies.

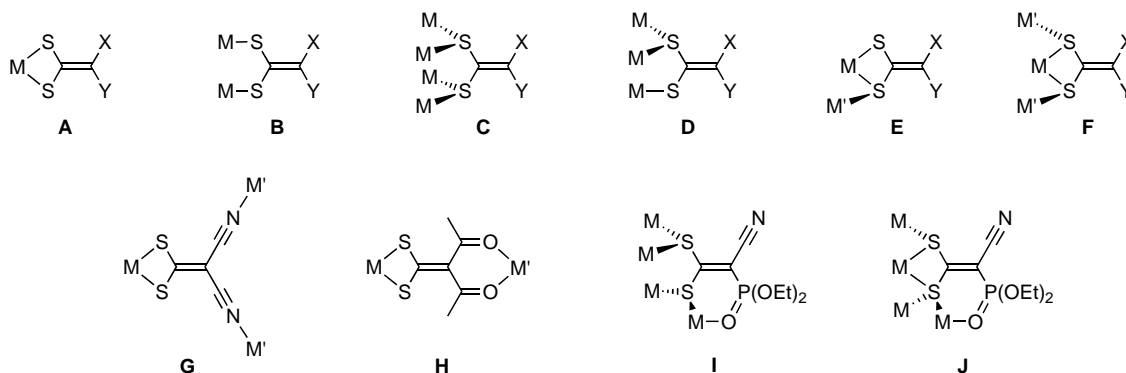
The 1,1-ethylenedithiolates that have been used for the preparation of metal complexes are shown in Scheme 1.2. Most of them contain strong electron-withdrawing functional groups. 2,2-Dicyano-1,1-ethylenedithiolate,  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{CS}_2^{2-}$ , also named *iso*-maleonitriledithiolate, is the most frequently used ligand of this kind.<sup>[2, 27, 28, 30-35]</sup> Other frequently used ligands are 2-ethoxycarbonyl-2-cyano-1,1-ethylenedithiolate (ecda)<sup>[16-23, 36, 37]</sup> and 2,2-bis(ethoxycarbonyl)-1,1-ethylenedithiolate (ded).<sup>[3, 6, 9, 11-13, 38]</sup> Our research group has reported the preparation of several series of Tl(I), Au(I), Au(III), Pd(II) and Pt(II) complexes with 2,2-diacetyl-1,1-ethylenedithiolate,  $(\text{MeCO})_2\text{C}=\text{CS}_2^{2-}$ , including homo- and heteropolynuclear complexes.<sup>[39-44]</sup>

#### 4 Introduction



**Scheme 1.2**

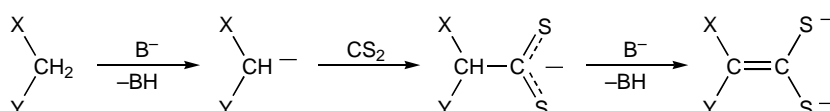
1,1-Ethylenedithiolates form stable complexes with numerous metal ions in which they usually coordinate through both sulfur atoms to form four-membered chelate rings (mode **A**, Scheme 1.3),<sup>[3]</sup> although other coordination modes are known that allow the formation of polynuclear complexes, either by using exclusively the sulfur atoms, (modes **B-F**)<sup>[7-9, 30, 35, 45, 46]</sup> or making use of other donor atoms (examples **G-J**).<sup>[4, 10, 14, 15, 41, 42]</sup>



**Scheme 1.3**

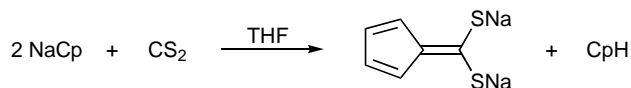
## 1.2. Synthesis of 1,1-ethylenedithiolates and their metal complexes

Alkali 1,1-ethylenedithiolates are usually obtained by reacting methylene-active compounds  $\text{H}_2\text{CXY}$  (X and/or Y = COOR, CN, CONR<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, etc) with CS<sub>2</sub> in the presence of a base.<sup>[31, 47, 48]</sup> The proposed mechanism for this reaction involves the deprotonation of the acidic compound  $\text{H}_2\text{CXY}$  and the subsequent nucleophilic attack of the resulting carbanion to the CS<sub>2</sub> molecule to give a diithioate, which, if the acidity of the remaining hydrogen is high enough, is further deprotonated to give the 1,1-ethylenedithiolate.



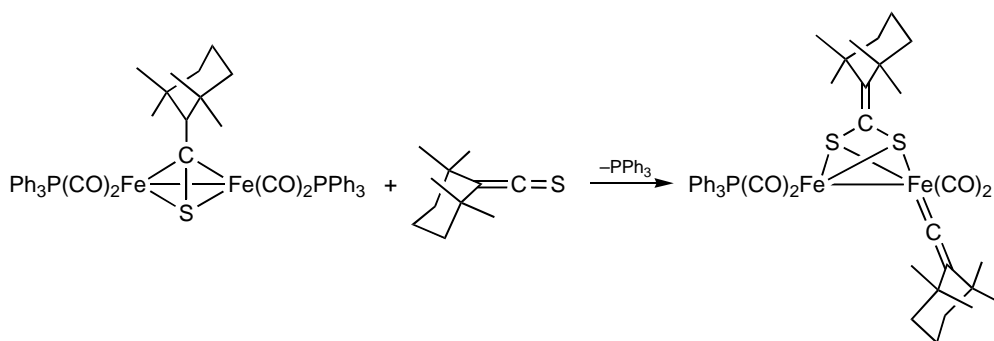
Scheme 1.4

This preparative method explains the presence of strong electron-withdrawing functional groups in most 1,1-ethylenedithiolates described to date. A noteworthy exception is the ligand (cyclopentadienyldiene)methanedithiolate, obtained from the reaction of sodium cyclopentadienyl with CS<sub>2</sub> (Scheme 1.5), although only a few transition-metal complexes with this ligand have been reported.<sup>[49-51]</sup>



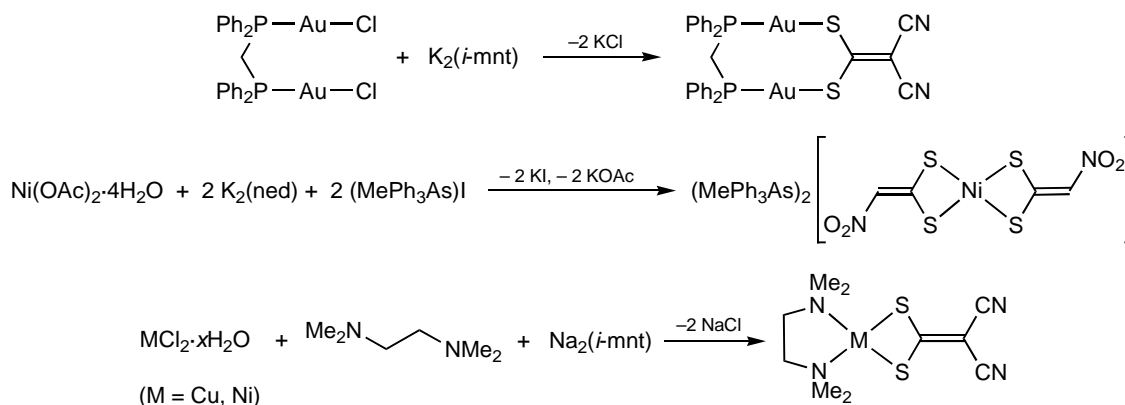
Scheme 1.5

Some of the 1,1-ethylenedithiolato ligands reported in the literature have not been isolated as alkali salts, but form in the coordination sphere of a metal,<sup>[52]</sup> as is the case of the example represented in Scheme 1.6.

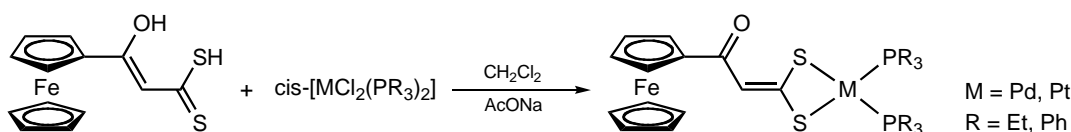


Scheme 1.6

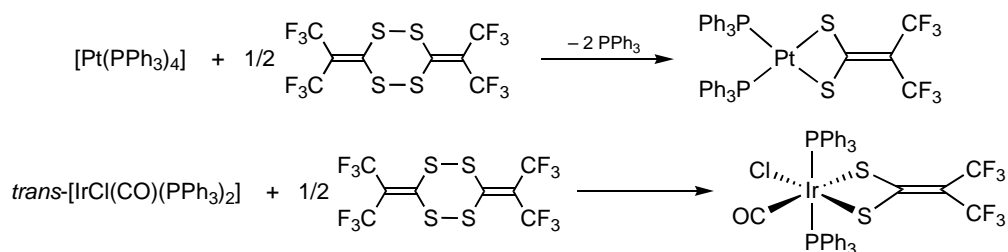
Transition-metal complexes with 1,1-ethylenedithiolates are most frequently obtained by reacting alkali 1,1-ethylenedithiolates with the appropriate metal precursors, usually halocomplexes.<sup>[11, 16, 19, 21, 28, 30-33, 46, 49, 51, 53]</sup> Some representative examples are shown in Scheme 1.7.



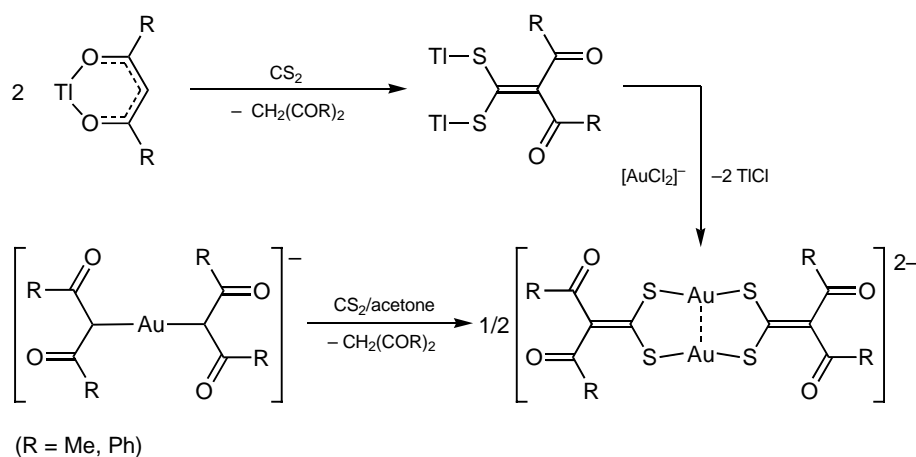
In certain cases, the protonated form of the ligand has been employed along with a base:<sup>[54-56]</sup>



Pt(II) and Ir(III) complexes with 2,2-bis(trifluoromethyl)-1,1-ethylenedithiolate have been obtained by oxidative addition of one of the oxidized forms of the ligand to  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  or  $\text{trans}-[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ , respectively:



Our research group has reported the preparation of Tl(I) and Au(I) complexes with 2,2-diacetyl- and 2,2-dibenzoyl-1,1-ethylenedithiolate from  $\beta$ -diketonate-complexes. Thus, the reactions of  $[\text{Tl}\{\text{CH}(\text{COR})_2\}]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) with  $\text{CS}_2$  afford the corresponding complexes  $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COR})_2\}]$ ,<sup>[40]</sup> which can be used as transmetallation reagents for the preparation of 1,1-ethylenedithiolato complexes of other metals.<sup>[41-43]</sup> The dinuclear complexes  $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COR})_2\}_2]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) can be obtained by reacting  $[\text{Au}\{\text{CH}(\text{COR})_2\}_2]^-$  with  $\text{CS}_2$  or, alternatively, by reacting  $[\text{AuCl}_2]^-$  with  $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COR})_2\}]$ <sup>[39, 40]</sup> (Scheme 1.10).



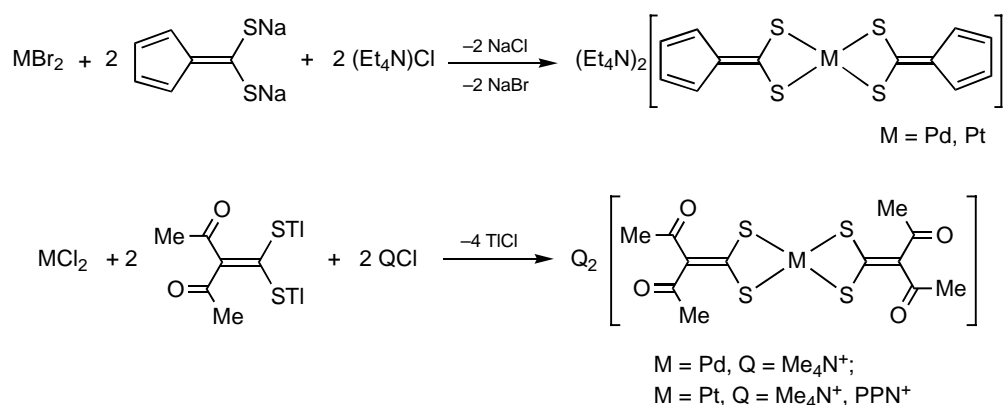
Scheme 1.10

### 1.3. Homonuclear platinum and palladium complexes with 1,1-ethylenedithiolates

The previously reported homonuclear Pt(II) complexes with 1,1-ethylenedithiolates are numerous because of the interest in their photophysical properties (see section 1.7). Most of them contain *i*-mnt ( $\text{XYC}=\text{CS}_2^{2-}$  with  $\text{X} = \text{Y} = \text{CN}$ ) or ecda ( $\text{X} = \text{CN}, \text{Y} = \text{CO}_2\text{Et}$ ),<sup>[16-23, 36, 37]</sup> all other ligands contain at least one CN, COR or  $\text{CO}_2\text{R}$  function,<sup>[24, 54-57]</sup> with the exception of (cyclopentadienylidene)methanedithiolate, which was employed by Bereman for the preparation of anionic Ni, Pd and Pt complexes.<sup>[49]</sup>

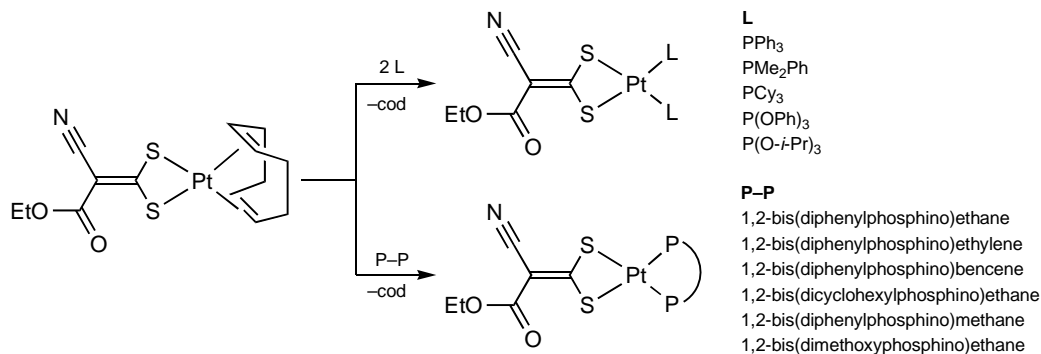
Pd(II) with 1,1-ethylenedithiolates have been studied to a lesser extent, mainly because they do not show photoluminescence, and are therefore very scarce. The most frequently used ligands in the case of Pd(II) are *i*-mnt and those obtained from the deprotonation of  $\beta$ -hydroxydithiocinnamic and their functionalized derivatives, which have been described by Weigand.<sup>[54, 55, 58]</sup>

Anionic complexes of the type  $[M(1,1\text{-ethylenedithiolate})_2]^{2-}$ . The homoleptic dianionic complexes  $[M(1,1\text{-ethylenedithiolate})_2]^{2-}$  described to date are limited to those with *i*-mnt,<sup>[15, 32]</sup> ecda,<sup>[16]</sup> (cyclopentadienylidene)methanedithiolate<sup>[49]</sup> and 2,2-diacetyl-1,1-ethylenedithiolate.<sup>[41]</sup> These compounds are usually obtained by reacting Pd(II) or Pt(II) halocomplexes with the corresponding alkali dithiolates in the presence of bulky ammonium or phosphonium cations. In the case of the 2,2-diacetyl-1,1-ethylenedithiolate complexes, the reagent  $[Ti_2\{S_2C=C(COR)_2\}]$  has been employed (Scheme 1.11).

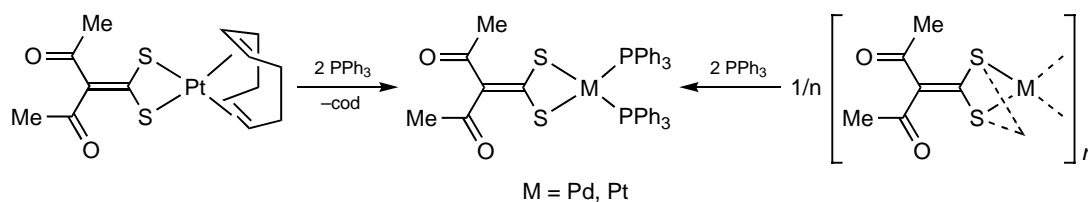


Scheme 1.11

Neutral complexes of the type  $[M(1,1\text{-ethylenedithiolate})L_2]$  with *P*-donor ligands. A series of complexes  $[Pt(ecda)L_2]$  with several phosphines, diphosphines and phosphites have been described, which are obtained by displacement of the 1,5-cyclooctadiene ligand in  $[Pt(ecda)(cod)]$  (Scheme 1.12).<sup>[18]</sup> Our research group has employed the same procedure for the synthesis of  $[Pt\{S_2C=C(COMe)_2\}(PPh_3)_2]$ ; this complex and its Pd(II) analog can be also obtained from the oligonuclear species  $[M\{S_2C=C(COMe)\}]_n$  (M = Pd, Pt) (Scheme 1.13).<sup>[41]</sup>



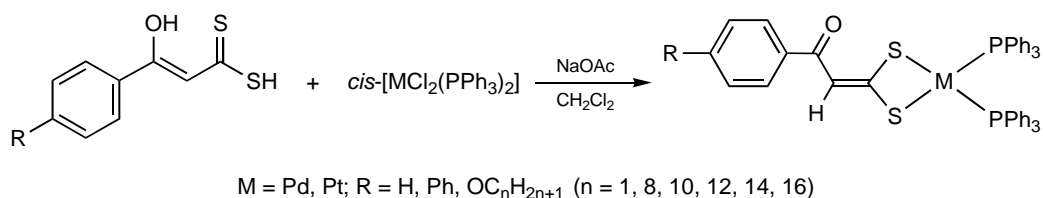
Scheme 1.12



Scheme 1.13

The *i*-mnt ligand has also been employed for the preparation of complexes of this type; the reported examples are  $[M(i\text{-mnt})L_2]$  with  $M = \text{Pd}$  and  $L = \text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ,<sup>[59, 60]</sup> or  $M = \text{Pt}$  y  $L = \{1\text{-}(9\text{-anthracene})\}$ phosphirairane<sup>[57]</sup> o  $L_2 = \text{dppf}$  [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene].<sup>[61]</sup>

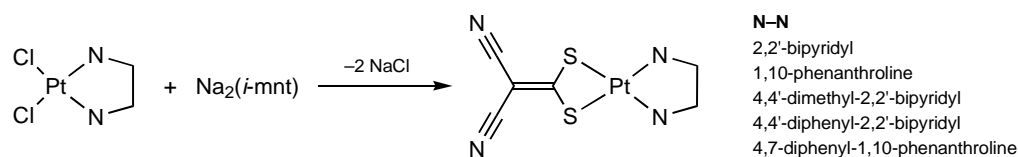
Weigand's research group has carried out the preparation of large series of complexes of the type  $[M(1,1\text{-ethylenedithiolate})L_2]$  ( $M = \text{Pd, Pt}$ ;  $L =$  several phosphines) by reacting the corresponding precursors *cis*- $[MCl_2L_2]$  with  $\beta$ -hydroxydithiocinnamic acid in the presence of a base.<sup>[55]</sup> Several functionalized derivatives of this acid have also been employed,<sup>[54, 58, 62]</sup> as well as other related compounds with ferrocenyl<sup>[56]</sup> or pyridyl groups.<sup>[63]</sup> Representative examples are shown in Scheme 1.14.



Scheme 1.14

*Neutral complexes of the type  $[M(1,1\text{-ethylenedithiolate})L_2]$  with N-donor ligands.* Complexes of the type  $[\text{Pt}(1,1\text{-ethylenedithiolate})(\text{diimine})]$  are numerous because of the interest in their photophysical properties (see section 1.7). Most of them contain the *i*-mnt o ecda ligands,<sup>[21, 36]</sup> and some examples with tbca ( $\text{XYC}=\text{CS}_2^{2-}$  with  $X = \text{CN}$ ,  $Y = \text{COO-}t\text{-Bu}$ ), cpdt [ $X = \text{CN}$ ,  $Y = \text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ ],<sup>[23, 25]</sup> mncda ( $X = \text{CN}$ ,  $Y =$  mentyloxycarbonyl),<sup>[64]</sup> 2,2-diacetyl-1,1-ethylenedithiolate and other ligands with  $X = \text{CN}$  and  $Y = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$  or  $\text{COOC}_6\text{H}_4\text{Br-4}$ <sup>[24]</sup> are known. Their syntheses are usually carried out by reacting alkali 1,1-ethylenedithiolates with the corresponding  $[\text{PtCl}_2(\text{diimine})]$  precursors; representative examples are shown in Scheme 1.15. Several Pt(II) complexes containing ligands derived from  $\beta$ -hydroxydithiocinnamic acid and

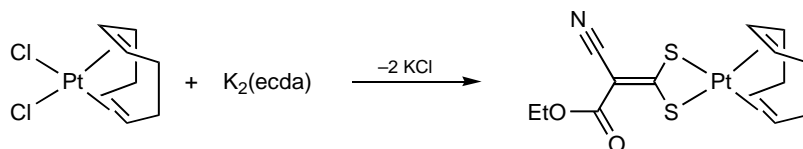
2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline have also been reported.<sup>[54]</sup> Pd(II) complexes containing 1,1-ethylenedithiolates and diimines are limited to those with tbcda y 2-cyano-2-menthyloxycarbonyl-1,1-ethylenedithiolate.<sup>[64]</sup>



Scheme 1.15

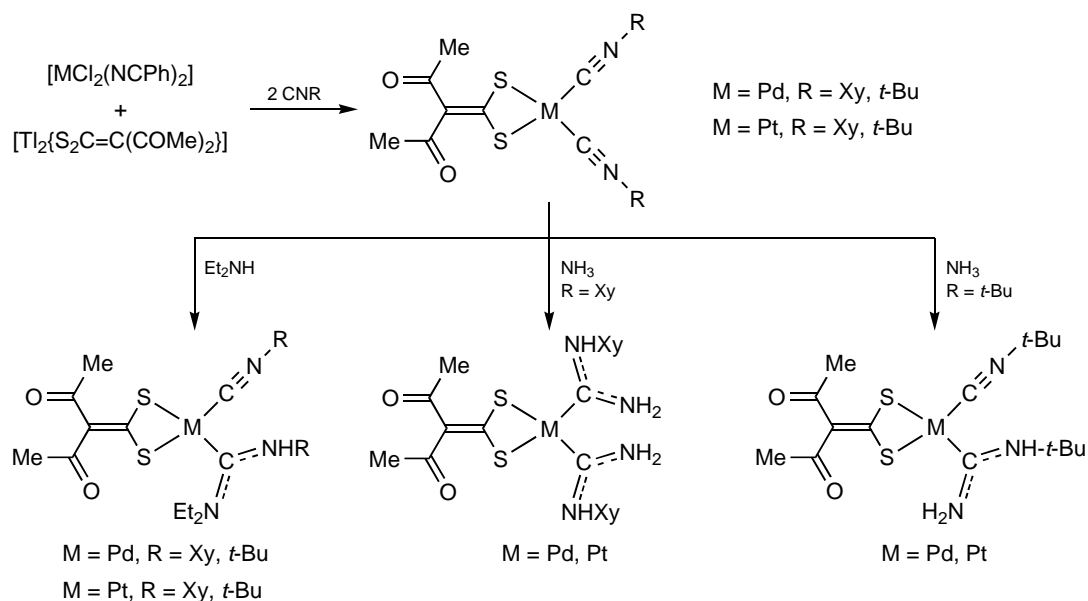
Complexes with saturated diamines or pyridine, such as [Pt(ecda)(tdach)] [tdach = ( $\pm$ )-*trans*-diaminocyclohexane]<sup>[36]</sup> and [Pd(*i*-mnt)(PPh<sub>3</sub>)(py)],<sup>[60, 65]</sup> have also been described.

*Organometallic complexes.* Pd(II) and Pt(II) organometallic complexes containing 1,1-ethylenedithiolato ligands are very scarce. Except for [Pt(ecda)(cod)], which has been obtained by reacting [PtCl<sub>2</sub>(cod)] with K<sub>2</sub>(ecda) (Scheme 1.16),<sup>[19]</sup> all of them have been described by our research group and contain the ligand 2,2-diacetyl-1,1-ethylenedithiolate. The complex [Pt{S<sub>2</sub>C=C(COMe)<sub>2</sub>}(cod)] has been prepared from the reaction of [PtCl<sub>2</sub>(cod)] with [Ti<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(COMe)<sub>2</sub>}].<sup>[41]</sup> The isocyanide complexes [M{S<sub>2</sub>C=C(COMe)<sub>2</sub>}(CNR)<sub>2</sub>], where M = Pd or Pt and R = Xy or *t*-Bu, were obtained by reacting [MCl<sub>2</sub>(NCPH)<sub>2</sub>] with [Ti<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(COMe)<sub>2</sub>}] in the presence of two equivalents of the corresponding isocyanide, and react with NH<sub>3</sub> or Et<sub>2</sub>NH to give carbene complexes (Scheme 1.17).<sup>[43]</sup>



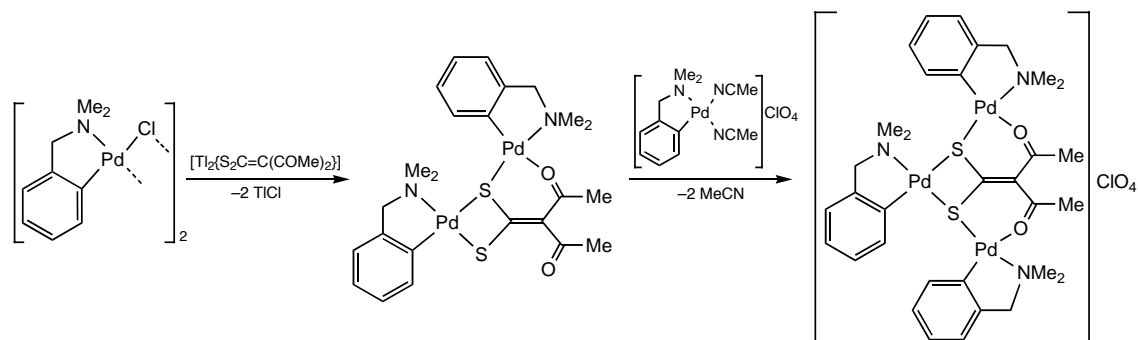
Scheme 1.16





Scheme 1.17

Our research group has recently reported several Pd(II) cyclometallated complexes that contain the ligand 2,2-diacetyl-1,1-ethylenedithiolate (Scheme 1.18). The trinuclear complex undergoes an unprecedented dynamic process in solution, by means of which the three palladacycles exchange their positions around the dithiolate ligand.<sup>[44]</sup>



Scheme 1.18

*Other complexes.* The Pt(IV) complexes with 1,1-ethylenedithiolates reported to date are limited to the (cyclopentadienylidene)methanedithiolate derivative  $(Et_4N)_2[Pt(S_2C=C_5H_4)_3]$ <sup>[49]</sup> and the compound  $[PtBr_2(tbcda)(dpphen)]$  ( $dpphen = 4,7$ -diphenyl-1,10-phenanthroline), obtained from the oxidative addition of  $Br_2$  to  $[Pt(tbcda)(dpphen)]$ .<sup>[64]</sup>

The species of approximate composition  $[M\{S_2C=C(COMe)_2\}]_n$  ( $M = Pd, Pt$ ) are obtained from the reaction of  $[MCl_2(NCPh)_2]$  with  $[M\{S_2C=C(COMe)_2\}_2]^{2-}$  and can

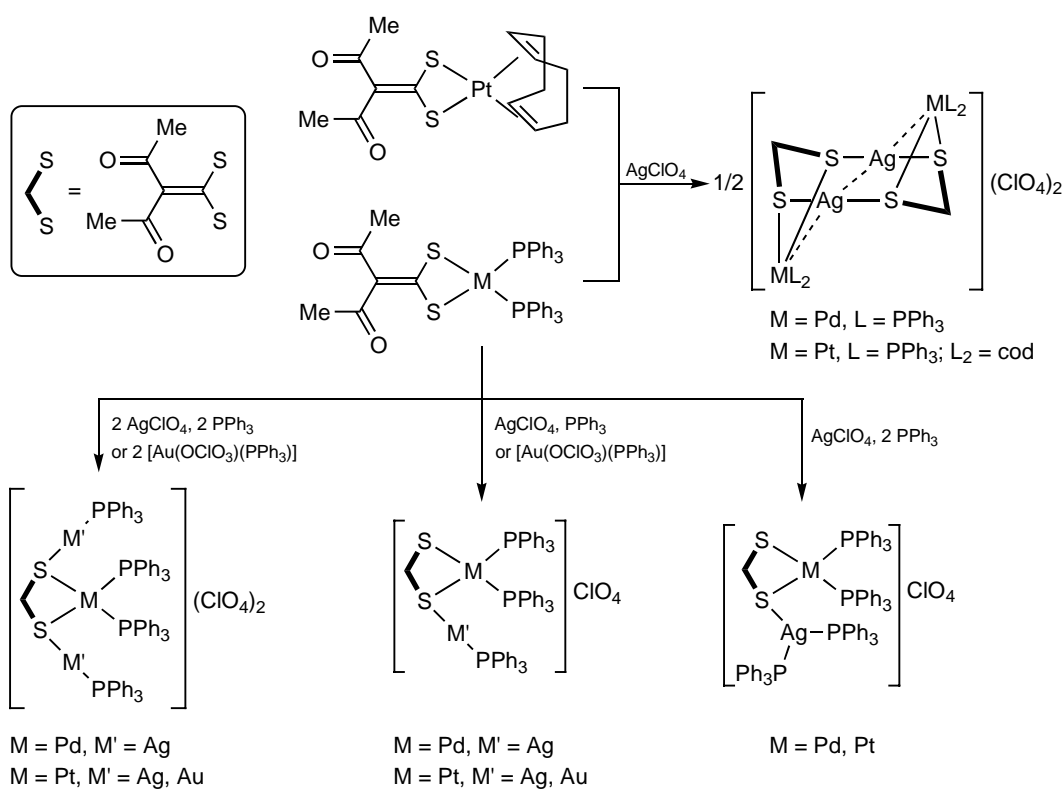
be employed for the preparation of other Pd(II) y Pt(II) complexes with 2,2-diacetyl-1,1-ethylenedithiolate.<sup>[41]</sup>

#### 1.4. Heteropolynuclear complexes containing 1,1-ethylenedithiolates

The interest in heterometallic complexes, aggregates and clusters has grown steadily during the last two decades.<sup>[66-69]</sup> Many of the recent studies in this area have been stimulated by the intriguing photophysical properties of these materials, which in many cases have their origin in metallophilic interactions between metal ions with closed or pseudo-closed shell electronic configurations ( $d^{10}$ ,  $d^8$ ,  $s^2$ ).<sup>[70, 71]</sup> Such interactions have thus been acknowledged not only as essential factors in the molecular and supramolecular structures, but also as having implications for certain biochemical systems and technological applications.<sup>[72]</sup>

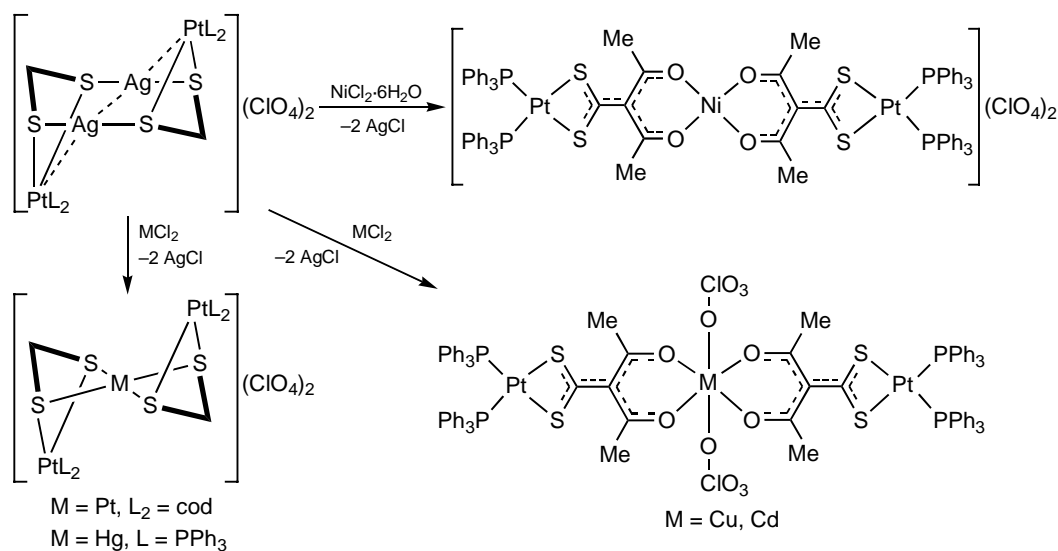
As we have mentioned before, 1,1-ethylenedithiolates have long been recognized for their ability to form clusters and heteropolynuclear complexes, either by using exclusively the sulfur atoms, or making use of other donor atoms. The majority of polynuclear complexes with 1,1-ethylenedithiolates are homonuclear clusters.<sup>[4-9]</sup> Heteropolynuclear complexes are relatively scarce and, until recently, were limited to the trinuclear compounds  $[\{Ni(i\text{-mnt})_2\}\{M(PPh_3)_2\}_2]$  ( $M = Ag, Cu$ ),  $[\{Ni(ded)_2\}\{M(PR_3)_2\}_2]$  ( $M = Ag, R = Ph, p\text{-Tol}$ ;  $M = Cu, R = Ph$ ) and  $[\{Ni(dmd)_2\}\{M(PPh_3)_2\}_2]$  ( $M = Ag, Cu$ ),<sup>[10]</sup> and the coordination polymers  $[\{Pd(i\text{-mnt})_2\}\{Na(\text{benzo-15-crown-5})\}]$ ,<sup>[15]</sup>  $[MAg_2(\text{ecda})_2]$  ( $M = Co, Ni, Cu, Cd, Hg, Pd$ ),<sup>[73]</sup>  $[MCu(i\text{-mnt})_2]$  ( $M = Cd, Hg, Pb, Ag_2$ ),<sup>[74]</sup>  $[\{M(i\text{-mnt})_2\}\{HgPh\}_2]$  and  $[\{M(ded)_2\}\{HgPh\}_2]$  ( $M = Ni, Cu, Zn$ ).<sup>[75]</sup>

Our research group has carried out the synthesis of a series of heteropolynuclear complexes with the ligand 2,2-diacetyl-1,1-ethylenedithiolate.<sup>[41-43]</sup> The reactions of  $[Pt\{S_2C=C(COMe)_2\}(\text{cod})]$  or  $[M\{S_2C=C(COMe)_2\}(PPh_3)_2]$  ( $M = Pd, Pt$ ) with  $AgClO_4$  in the presence of  $PPh_3$  or acetone solutions of  $[Au(OCIO_3)(PPh_3)]$  afford dinuclear, trinuclear and tetranuclear assemblies in which the Ag or Au centers are bonded to the sulfur atoms of the dithiolato ligand and the  $[M\{S_2C=C(COMe)_2\}L_2]$  ( $L = PPh_3$  or  $L_2 = \text{cod}$ ) retain their structure (Scheme 1.19).



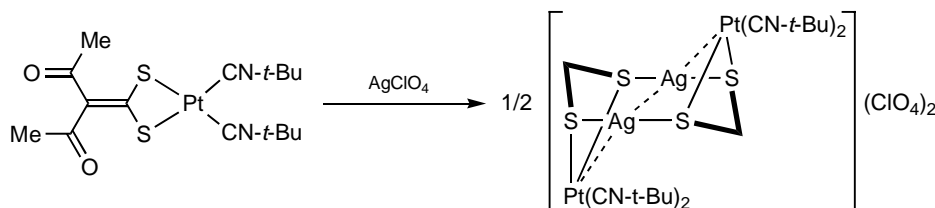
Scheme 1.19

The tetranuclear complex  $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}_2\text{Ag}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COMe})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$  has proved to be an excellent starting material for the synthesis of other heteronuclear complexes. Thus, it reacts with  $\text{HgCl}_2$  to give a trinuclear complex with the  $\text{Hg}(\text{II})$  center bonded to the sulfur atoms of two  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COMe})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$  units. When the oxophilic ions  $\text{Ni}(\text{II})$  and  $\text{Cu}(\text{II})$  are employed, the 2,2-diacetyl-1,1-ethylenedithiolato ligand coordinates to them through the oxygen atoms of the carbonyl groups, allowing the formation of extensively conjugated structures (Scheme 1.20).<sup>[42]</sup>



Scheme 1.20

A tetranuclear Pt/Ag complex has also been prepared from  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COMe})_2\}(\text{CN-}t\text{-Bu})_2]$  (Scheme 1.21).<sup>[43]</sup>



**Scheme 1.21**

### 1.5. Photophysical properties

Platinum complexes with 1,1-ethylenedithiolates have been the subject of intensive research because of their interesting excited-state properties. Special attention has been devoted to platinum diimine complexes containing 1,1-ethylenedithiolato or 1,2-dithiolene ligands, which display solvatochromic behavior and room temperature luminescence in solution,<sup>[20-24]</sup> and have been considered suitable candidates for applications as photocatalysts in light-to-chemical energy conversion processes.<sup>[25, 26]</sup> In this section, we summarize the most important features of the absorption and emission spectra of the different types of Pt(II) and Pd(II) complexes with 1,1-ethylenedithiolates that have been reported to date.

*Dianionic complexes of the type  $[\text{M}(\text{dithiolate})_2]^{2-}$ .* The electronic absorption spectra of the dianionic complexes  $[\text{Pt}(i\text{-mnt})_2]^{2-}$  and  $[\text{Pt}(\text{ecda})_2]^{2-}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  show a very intense band ( $\epsilon \sim 50000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) at 413 or 424 nm, respectively.<sup>[16, 32]</sup> For the complex  $[\text{Pd}(i\text{-mnt})_2]^{2-}$ , a similar band is observed at 377 nm.<sup>[32]</sup> Gray and coworkers initially assigned the lowest-energy intense band observed for a series of complexes  $[\text{M}(i\text{-mnt})_n]^{m-}$  to a metal-to-ligand charge-transfer transition (MLCT) on the basis of the energy relationship  $[\text{Ni}(i\text{-mnt})_2]^{2-} < [\text{Pd}(i\text{-mnt})_2]^{2-} > [\text{Pt}(i\text{-mnt})_2]^{2-} < [\text{Au}(i\text{-mnt})_2]^{-}$ , characteristic of this type of transition.<sup>[32]</sup> Eisenberg and coworkers later reported that the free dithiolates give rise to an absorption of similar shape at higher energy, which can be assigned to a  $\pi\text{-}\pi^*$  transition, suggesting that the MLCT absorption observed for the metal complexes can have certain contribution from this intraligand transition and thus should be more precisely assigned to a transition between a HOMO that is a mixture of metal and dithiolate orbital character and a LUMO that is a  $\pi^*$  orbital of the dithiolato ligand.<sup>[16]</sup> Therefore, this transition can be alternatively described as a mixture of MLCT and intraligand (IL) contributions.

The complexes  $[\text{Pt}(i\text{-mnt})_2]^{2-}$  and  $[\text{Pt}(\text{ecda})_2]^{2-}$  are photoluminescent in the solid state and in solvent glasses at 77 K, with emission maxima at 521 or 509 nm, respectively. These emissions have been assigned to electronic transitions that involve the same orbitals as the IL/MLCT absorptions, but from a triplet excited state.<sup>[16]</sup> The observed emission lifetimes are longer than 10  $\mu\text{s}$  at 77 K and thus confirm the triplet multiplicity of the emissive state.

The Pd(II) analogs of the type  $[\text{Pd}(1,1\text{-ethylenedithiolate})_2]^{2-}$  are not luminescent.<sup>[16]</sup> The inability of many Pd(II) systems to produce photoluminescence is usually attributed to the existence of low-lying d–d excited states that favor the non-radiative decay of MLCT excited states due to the overlap of vibrational levels. However, the luminescence of certain complexes with PdS<sub>4</sub> coordination, such as  $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ , which arises from <sup>3</sup>d–d excited states, is known.<sup>[76]</sup> The dianionic complex  $[\text{Pd}(\text{mnt})_2]^{2-}$  is also photoluminescent at 77 K, and its emission has been assigned to a triplet excited state involving a LUMO of essentially d orbital character and a HOMO of mixed Pd(d)/ $\pi_{\text{dithiolate}}$  orbital character.<sup>[77]</sup>

*Neutral complexes of the type  $[\text{M}(\text{dithiolate})\text{L}_2]$  with phosphines, diphosphines, phosphites or 1,5-cyclooctadiene.* The photophysical properties of a large series of complexes of the type  $[\text{Pt}(\text{ecda})\text{L}_2]$ , with several phosphines, diphosphines and phosphites have been reported. These complexes give rise to a broad and intense absorption in the range 340–364 nm that has been assigned to MLCT transitions for which the HOMO is a mixture of metal and dithiolate orbital character and a LUMO is a  $\pi^*$  orbital of the dithiolate ligand.<sup>[17, 18]</sup> The higher energy of these absorptions relative to those observed for the dianionic complexes  $[\text{M}(\text{dithiolate})_2]^{2-}$  is ascribed to the lower energy of the metal d orbitals in the neutral systems as compared to the anionic, which is associated with a higher HOMO-LUMO energy gap. In addition, it has been noted that phosphines with a stronger electron-donating ability raise the energy of the HOMO and thus cause a decrease in the MLCT absorption energy. The emissions of these complexes in DMM glasses lie in the range 510–574 nm and are assigned to transitions of the same orbital parentage as the absorptions, but originating from triplet excited states.

The intense lowest-energy absorption observed for  $[\text{Pt}(\text{ecda})(\text{cod})]$  is centered at 350 nm and has been assigned to a MLCT transition which is very similar in origin to

that observed for the phosphino complexes. The assignment of its emission (541 nm) is also analogous to that of the complexes with phosphines.<sup>[19]</sup>

*Complexes of the type [M(dithiolate)(diimine)].* The photophysical properties of large series of complexes of the type [Pt(dithiolate)(diimine)] complexes have been systematically studied. Both 1,1-ethylenedithiolates and 1,2-dithiolenes, as well as different diimine ligands have been used.<sup>[20-26]</sup> In all cases, the lowest-energy absorption band is broad and its energy depends on the polarity of the solvent, which is the cause of their solvatochromic behaviour. Through the systematic variation of the substituents on the diimine and/or the dithiolate, this lowest-energy absorption band has been consistently assigned to a charge-transfer transition from a HOMO that is a mixture of metal and dithiolate orbital character and a LUMO that is a  $\pi^*$  orbital of the diimine ligand. This transition is a variation of the previously reported ligand-to-ligand charge transfer (LLCT) and has been referred to as a mixed-metal/ligand-to-ligand charge-transfer (MMLLCT) or, more generally, charge-transfer-to-diimine. The few reported Pd(II) analogues also give rise to a charge-transfer-to-diimine absorption, but at a higher energy, which supports metal orbital involvement in this transition.<sup>[64]</sup> The complexes of the type [Pt(dithiolate)(diimine)] display photoluminescence in both fluid solution at 298 K and solvent glasses at 77 K, which is usually assigned to a transition that involves the same molecular orbitals as the charge-transfer-to-diimine absorption, but from a triplet excited state,<sup>[25]</sup> although in certain cases a mixed origin has been established, which includes both charge-transfer-to-diimine and diimine based  $\pi$ - $\pi^*$  triplet states.<sup>[22, 36]</sup> The Pd(II) analogs are not photoluminescent.

The charge-transfer-to-diimine absorption maxima are in the range 400-500 nm for the complexes [Pt(1,1-ethylenedithiolate)(diimine)] described to date (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), while the emission maxima appear between 590 and 680 nm (under different conditions). The presence of electron-withdrawing substituents on the diimine ligand results in lower energies for the charge-transfer-to-diimine transition, because they decrease the energy of the LUMO and therefore of the HOMO-LUMO gap; electron-donating substituents produce the opposite effect. However, the variation of the substituents on the 1,1-ethylenedithiolato ligands that have been employed in the systematic studies do not lead to appreciable differences in the energies of the charge-transfer-to diimine absorption and therefore little or no influence has been attributed to these substituents. Usually, the greatest differences have been found between

1,2-dithiolenes and 1,1-ethylenedithiolates, the former showing much lower charge-transfer absorption and emission energies because they have HOMOs of higher energy. The different HOMO energies of 1,2-dithiolenes and 1,1-ethylenedithiolates have been attributed to the size of the chelate ring, which is five-membered for the 1,2-dithiolenes complexes and includes the C=C bond, thus allowing a greater delocalization of the metal orbitals, while in the case of 1,1-ethylenedithiolates is four-membered and the C=C bond lies outside the chelate ring.<sup>[1, 25]</sup>

The marked solvatochromism of complexes [Pt(1,1-ethylenedithiolate)(diimine)] has also been the subject of detailed studies. The charge-transfer-to-diimine absorption band shifts to higher energies as the polarity of the solvent increases. The solvatochromic behaviour is thus of the negative type, because these complexes have a larger dipole moment in the ground state than in the excited state. The solvation energy of the molecules in the ground state increases with solvent polarity, which causes an increase of the energy gap between the ground and excited states. The energy variation with solvent polarity is almost linear and the plots of the charge-transfer-to-diimine energy vs different parameters of solvent polarity give good linear correlations, whose slopes, in energy units, correspond to the solvatochromic shifts<sup>[25]</sup> and are a measure of the degree of solvatochromism.

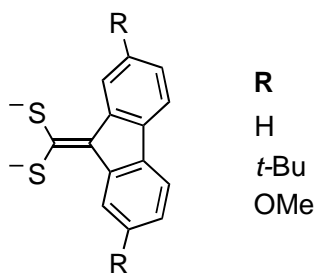
*Heteropolynuclear complexes.* Before the present work, the photophysical properties of heteropolynuclear complexes with 1,1-ethylenedithiolato ligands incorporating Pt(II) or Pd(II) had not been described. However, a few heteropolynuclear complexes of Pt(II) and the coinage metals with the ligand 3,4-toluenedithiolate are known and their photophysical properties have been reported.<sup>[68]</sup> The charge-transfer-to-diimine transition in complexes of the type  $[\{Pt(tdt)(diimine)\}\{M_2(dppm)_2\}]^{2+}$  [M = Ag, Au; dppm = 1,1-bis(diphenylphosphino)methane] increases in energy with respect to the mononuclear precursors [Pt(tdt)(diimine)], because the coordination of Au(I) or Ag(I) ions to the sulfur atoms of the dithiolato ligand decreases the energy of the mixed metal/dithiolate HOMO, thereby raising the HOMO-LUMO energy gap.

## 1.6. Scope and objectives

While the ligands of the types 1,2-ethylenedithiolato and 1,2-benzenedithiolato (1,2-dithiolenes) are known with a large variety of substituents, both electron-withdrawing and electron-donating,<sup>[1]</sup> in the case of 1,1-ethylenedithiolates the

substituents are almost exclusively strongly electron-withdrawing functional groups because of the synthesis method traditionally employed for their preparation. Probably as a result of this, the exhaustive studies based on systematic ligand variation, which have been carried out in order to understand the influence of dithiolato and diimine ligands in the photoluminescence of their platinum complexes, have not found appreciable differences among the 1,1-ethylenedithiolato complexes and have attributed little or no influence to the substituents on these ligands.<sup>[25]</sup>

We therefore thought it of interest to explore the reactivity and photophysical properties of metal complexes containing new 1,1-ethylenedithiolates without electron-withdrawing substituents. With this objective, our research group has undertaken the preparation of complexes with (fluoren-9-ylidene)methanedithiolate and several 2,7-disubstituted derivatives (Scheme 1.22). These new ligands exhibit significant differences with respect to the majority of 1,1-ethylenedithiolates described to date, which are attributable to the presence of the extensively conjugated fluoren-9-ylidene fragment and the absence of electron-withdrawing functional groups, which make them stronger S-donors. In addition, the possibility to introduce substituents in the positions 2 and 7 of the fluoren-9-ylidene group allows the modification of their steric and electronic properties, which is an important enhancement with respect to the previously described (cyclopentadienylidene)methanedithiolato ligand.



**Scheme 1.22**

The main objectives of the present work may be summarized as follows:

- a) Synthesis and structural characterization of palladium and platinum complexes with the (fluoren-9-ylidene)methanedithiolato ligand and its 2,7-disubstituted derivatives.
- b) Study of the effect of the strongly electron-donating character of the new ligands on the structures, reactivities, redox behaviour and photophysical properties of their metal complexes.



- c) Study of the possibilities to obtain heteropolynuclear complexes through the aggregation of additional metal center and their influence on the photophysical properties.

The results and discussion of the present work are presented in sections 2 and 3. Section 2 describes the preparation and characterization of the first series of platinum(II) and palladium(II) complexes with (fluoren-9-ylidene)methanedithiolate and its 2,7-di-*tert*-butyl- and 2,7-dimethoxy-substituted derivatives, the effect of the electron-donating character of the dithiolato ligands on their photoluminescence and reactivity. The complexes studied are of the basic types  $[\text{Pt}(\text{dithiolate})_2]^{2-}$  and  $[\text{Pt}(\text{dithiolate})\text{L}_2]$ , with  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3, \text{CNXy}$  or  $\text{CN-}t\text{-Bu}$ , or  $\text{L}_2 = \text{dppm}$  [1,1-bis(diphenylphosphino)methane] or  $\text{dbbpy}$  [4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridyl]. We also present the oxidation and protonation reactions of the anionic complex with (2,7-di-*tert*-butylfluoren-9-ylidene)methanedithiolate, which lead to the formation of an unprecedented Pt(II)/Pt(IV) dithiolato complex or dithioato complexes, respectively.

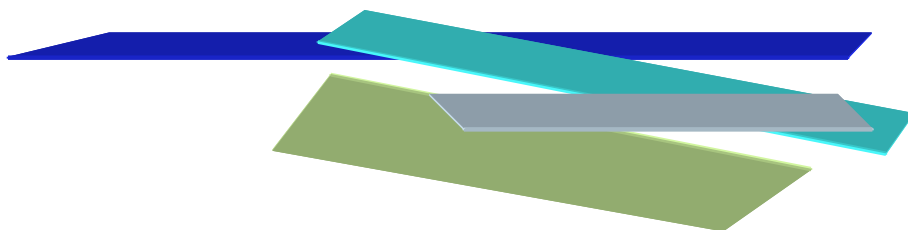
In section 3 we describe the synthesis, structures, dynamic behavior in solution, and photophysical properties of a series of Pt(II)/Au(I), Pd(II)/Au(I), Pt(II)/Ag(I) and Pd(II)/Ag(I) heteronuclear and trinuclear complexes with the (2,7-di-*tert*-butylfluoren-9-ylidene)methanedithiolato ligand, obtained through the aggregation of  $[\text{Au}(\text{PCy})_3]^+$  units to the complexes  $[\text{M}(\text{dithiolate})_2]^{2-}$  and  $[\text{M}(\text{dithiolate})(\text{dbbpy})]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) or Ag(I) or Au(I) centers to complexes  $[\text{M}(\text{dithiolate})_2]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ).



---

# 2

**Homonuclear complexes of Pt and Pd with  
(fluoren-9-ylidene)methanedithiolate and  
substituted derivatives**



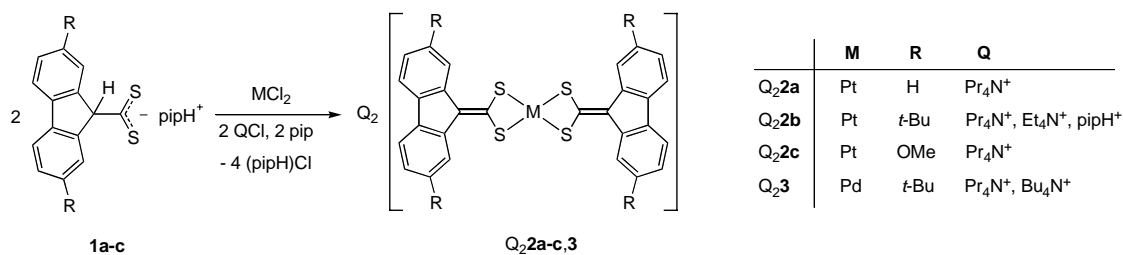


## 2.1. Synthesis

The platinum(II) and palladium(II) complexes with the (fluoren-9-ylidene)methanedithiolato ligand and its 2,7-di-*tert*-butyl- and 2,7-dimethoxy-substituted analogues were obtained by reacting different chloroplatinum(II) precursors with the dithioates (pipH)[(2,7-R<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>)CHCS<sub>2</sub>] [R = H (**1a**), *t*-Bu (**1b**) or OMe (**1c**)] in the presence of a base, usually piperidine. The formation these complexes takes place by the displacement of the chloro ligands by the dithioates and the subsequent deprotonation of the C9 carbon atom of the 9-fluorenyl moiety by the base. Because dithioates **1a-c** do not react with an excess of piperidine, it is clear that their deprotonation takes place only after their coordination to the metal centers, which must increase the acidity of the H9 atom.

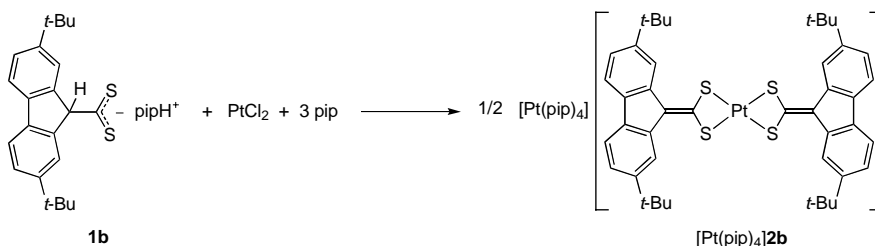
The compounds described herein are of the types [M(dithiolate)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> and [M(dithiolate)L<sub>2</sub>], where L is neutral ligand (phosphines, isocyanides, etc.). We have prepared a series of Pt(II) complexes with the (fluoren-9-ylidene)methanedithiolato ligand and its 2,7-di-*tert*-butyl- and 2,7-dimethoxy-substituted derivatives. The Pd(II) complexes have been prepared only with the 2,7-di-*tert*-butyl-substituted ligand, because this derivative yields the most satisfactory results in the reactivity studies.

*Synthesis of anionic complexes.* The anionic complexes Q<sub>2</sub>[Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>R<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>], where Q<sup>+</sup> = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> for R = H [(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2a**], Q<sup>+</sup> = Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> or Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> for R = *t*-Bu (Q<sub>2</sub>**2b**) or Q<sup>+</sup> = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> for R = OMe [(Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2c**] were prepared in moderate yields (40-60%) from the reaction of PtCl<sub>2</sub> with piperidine, the corresponding QCl salt and the piperidinium dithioates **1a-c** in molar ratio 1:2:2:2 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Scheme 2.1). Addition of piperidine to CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspensions of PtCl<sub>2</sub> results in the formation of clear solutions presumably containing a mixture of *cis*- and *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(pip)<sub>2</sub>].<sup>[78]</sup> The dithioates **1a-c** displace the chloro and piperidine ligands and are then deprotonated by the free piperidine. In the presence of QCl salts (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), the poorly soluble compounds Q<sub>2</sub>**2a-c** precipitate as orange solids and can be separated from the piperidinium chloride by washing with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Attempts to obtain more soluble salts by using bulkier cations resulted in very low yields (Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) or were unsuccessful (PPN<sup>+</sup> and Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), probably because of the precarious stability of the anions **2a-c** in solution under the reaction conditions. In absence of QCl, the piperidinium salt (pipH)<sub>2</sub>**2b** was obtained in 74% yield.



Scheme 2.1

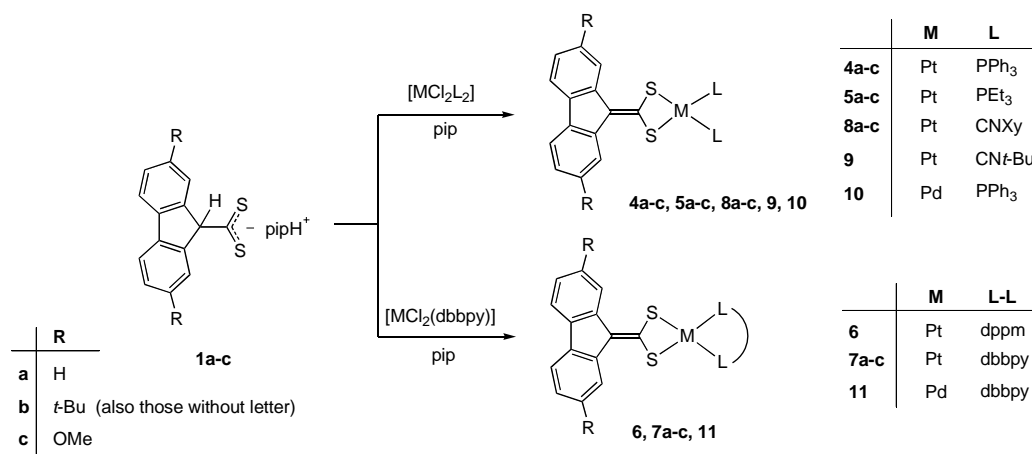
In an attempt to prepare the neutral complex [Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}(pip)<sub>2</sub>] from the reaction of PtCl<sub>2</sub>, **1b** and piperidine in molar ratio 1:1:3, the Magnus-type<sup>[79]</sup> salt [Pt(pip)<sub>4</sub>]**2b** was obtained in high yield (Scheme 2.2).



Scheme 2.2

The salts Q<sub>2</sub>[Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}<sub>2</sub>] [Q<sub>2</sub>3, Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>] can be obtained in moderate yields from the reactions of PdCl<sub>2</sub> with **1b**, the corresponding QCl salt and piperidine in 1:2:2:2 molar ratio in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The procedure is identical to that employed for the preparation of the Pt(II) analogues and the salts Q<sub>2</sub>3 are also scarcely soluble orange compounds that precipitate from the reaction medium.

*Synthesis of neutral complexes.* The complexes [Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>R<sub>2-2,7</sub>)}(L)<sub>2</sub>] [L = PPh<sub>3</sub>, R = H (**4a**), *t*-Bu (**4b**) or OMe (**4c**); L = PEt<sub>3</sub>, R = H (**5a**), *t*-Bu (**5b**) or OMe (**5c**); L<sub>2</sub> = dppe, R = *t*-Bu (**6**)] were prepared in moderate to high yields by displacement of the chloro ligands in the corresponding precursors *cis*-[PtCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] with the dithioates **1a-c** in the presence of piperidine. In most cases, the piperidinium chloride can be removed easily by washing the crude products with MeOH or EtOH. The phosphine complexes **4,5a-c** and **6** are remarkably stable yellow microcrystalline solids.



Scheme 2.3

The Pd(II) complex  $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(\textit{t}\text{-Bu})_2\text{-}2,7)\}(\text{PPh}_3)_2]$  (**10**) was obtained analogously as a brown solid in 80% yield.

The diimine complexes  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{R}_2\text{-}2,7)\}(\text{dbbpy})]$  [ $\text{R} = \text{H}$  (**7a**), *t*-Bu (**7b**) y OMe (**7c**); dbbpy = 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridyl] were prepared in high yields (72-86%) by reacting **1a-c** with  $[\text{PtCl}_2(\text{dbbpy})]$  and piperidine in molar ratio 1:1:1 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . These compounds are dark blue or purple microcrystalline solids and exhibit a marked solvatochromism (see Section 2.9). The Pd(II) complex  $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(\textit{t}\text{-Bu})_2\text{-}2,7)\}(\text{dbbpy})]$  (**11**) was obtained analogously as a dark red solid in 84% yield.

The preparation of the isocyanide complexes  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{R}_2\text{-}2,7)\}(\text{CNR}')_2]$  [ $\text{R}' = \text{Xy}$ ,  $\text{R} = \text{H}$  (**8a**), *t*-Bu (**8b**), OMe (**8c**);  $\text{R}' = \textit{t}-Bu,  $\text{R} = \textit{t}-Bu (**9**)] was carried out by reacting **1a-c** with  $[\text{PtCl}_2(\text{CNR}')_2]$  and piperidine in 1:1:1 molar ratio in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The yields are moderate for **8a** (63%) and **8b** (51%), and low for **8c** and **9** (both 13%). The purification of **8a-c** and **9** requires several successive recrystallizations because of the presence of impurities that are difficult to remove.$$

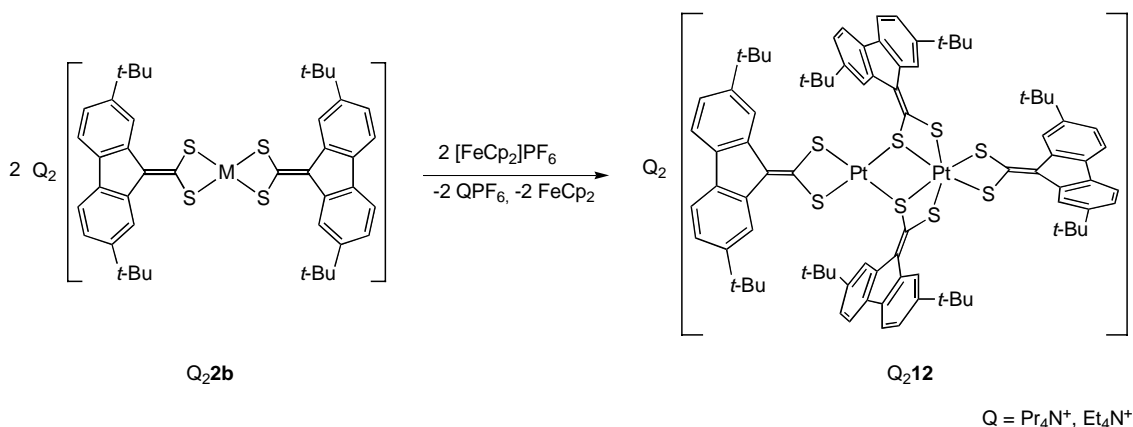
## 2.2. Oxidation of Q<sub>2</sub>b. Formation of an unprecedented Pt(II)/Pt(IV) complex

As we have mentioned before, part of the interest in 1,1-ethylenedithiolato ligands is due to their ability to stabilize complexes in high oxidation states.<sup>[7, 9, 12]</sup> We have recently reported that the Au(I) and Cu(II) complexes with (fluorene-9-ylidene)methanedithiolato ligand or its substituted analogues are readily oxidized under atmospheric conditions or through their reactions with the organic acceptor TCNQ.<sup>[80, 81]</sup> This fact was attributed to the strong electron-donating character of the ligands, which had also been revealed by the electronic absorption and emission properties of the gold(I) complexes. In order to investigate if the (fluorene-9-ylidene)methanedithiolato

ligands would also facilitate the oxidation of the platinum(II) complexes, we carried out the reactions of **Q<sub>2</sub>2a-c** with the mild oxidant [FeCp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.

Although the three complexes reacted at room temperature in THF, MeCN or Me<sub>2</sub>CO, only in the cases of the salts of **2b** was one single platinum product obtained, whose elemental analyses and negative-ion FAB mass spectra were consistent with the formulation Q<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>4</sub>] (Q<sub>2</sub>**12**, Q = Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>). These salts are brownish red microcrystalline solids that scarcely dissolve in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> or CHCl<sub>3</sub>, and are only slightly more soluble in Me<sub>2</sub>CO and dimethylsulfoxide. In order to complete the characterization of the dianion **12** by <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR and to obtain single crystals suitable for X-ray diffraction studies, we prepared the soluble salts Q'<sub>2</sub>**12** with the bulkier cations Q' = PPN<sup>+</sup> = [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup> and Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup> from (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**12** by cation metathesis with Q'Cl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/water.

The crystallographic studies on several Q<sub>2</sub>**12** salts (see Section 2.4) revealed that the dianion **12** is composed of one Pt(II) center in a distorted square-planar environment and one Pt(IV) center in a distorted octahedral environment, joined together by two bridging dithiolato ligands, as depicted in Scheme 2.4.



**Scheme 2.4**

The compounds Q<sub>2</sub>**12** (Q = Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) can also be obtained in moderate to high yields by reacting **Q<sub>2</sub>2b** with anhydrous FeCl<sub>3</sub> or FeCl<sub>2</sub> (1:1) in Me<sub>2</sub>CO, MeCN or THF. The reaction with FeCl<sub>2</sub> succeeds only in the presence of atmospheric oxygen and is not catalytic.

The dianion **12** displays a very high stability both in the solid state and in solution and the attempts to split it into Pt(II) and Pt(IV) complexes through the reaction with excess NaCN or KSCN were unsuccessful. As far as we are aware, the previously reported 1,1-ethylenedithiolato complexes of Pt(IV) are limited to the



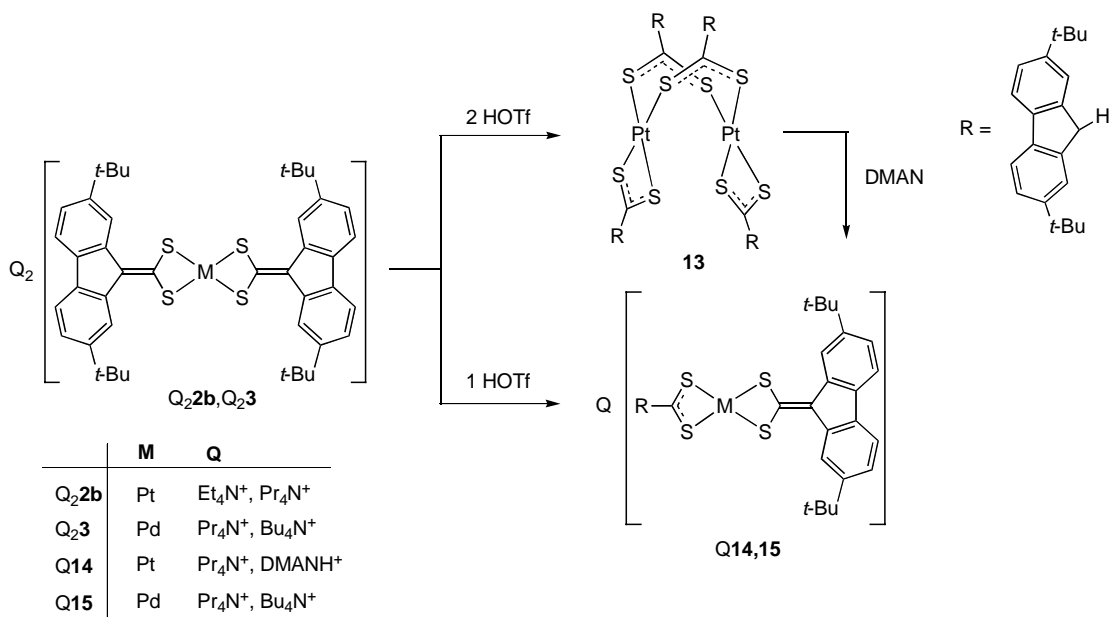
(cyclopentadienylidene)methanedithiolato derivative  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}=\text{C}_5\text{H}_4)_3]^{[49]}$  and  $[\text{PtBr}_2(\text{tbcda})(\text{dpphen})]$  ( $\text{tbcda} = 2\text{-tert-butoxycarbonyl-2-cyano-1,1-ethylenedithiolate}$ ;  $\text{dpphen} = 4,7\text{-diphenyl-1,10-phenanthroline}$ ).<sup>[64]</sup>

The attempts to oxidize the Pd(II) complex **3** with  $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$  were unsuccessful.

### 2.3. Protonation of Q<sub>2</sub>2b and Q<sub>2</sub>3

The protonations of the anionic complexes **2a-c** and **3** were attempted in order to explore the basic character of the coordinated (fluoren-9-ylidene)methanedithiolato ligands and the possibility of obtaining dithioato complexes. Only in the cases of complexes **2b** and **3**, containing the di-*tert*-butyl substituted dithiolato ligand, were compounds of definite compositions obtained.

The reaction of  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$  with triflic acid ( $\text{HO}_3\text{SCF}_3$ , HTfO) in molar ratio 1:2 in  $\text{Et}_2\text{O}$  resulted in the protonation of both dithiolato ligands at the C9 carbon atom of the 2,7-di-*tert*-butylfluoren-9-ylidene moiety and the formation of the dinuclear dithioato complex  $[\text{Pt}_2\{\text{S}_2\text{CCH}(\text{C}_{12}\text{H}_6(\textit{t-Bu})_{2,7})\}_4]$  (**13**). This dark brown compound is highly soluble in most organic solvents, including  $\text{Et}_2\text{O}$  and hexane, and can be easily separated from the  $(\text{Pr}_4\text{N})\text{TfO}$  and isolated in almost quantitative yields. Although it was not possible to grow crystals of **13** suitable for X-ray diffraction studies, a dinuclear structure containing two bridging and two chelating dithioato ligands (Scheme 2.5) can be proposed on the basis of its  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra, which reveal the presence of two different dithioato ligands. This structure has been found in a dinuclear dithiocumato platinum(II) complex reported by Fackler and coworkers.<sup>[82]</sup> The positive-ion FAB mass spectrum of **13** shows the isotope distribution corresponding to a dinuclear  $\text{M}^+$  ion. Compound **13** can also be obtained directly by reacting  $\text{PtCl}_2$  with **1b** (1:2) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The reaction of **13** with two equivalents of piperidine resulted in its deprotonation to give  $(\text{pipH})_2\mathbf{2b}$ .



Scheme 2.5

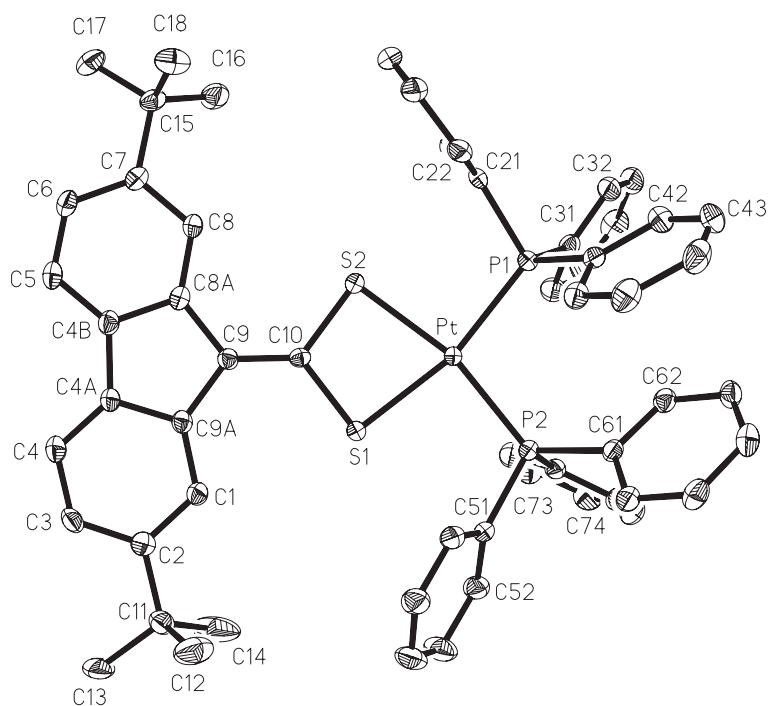
When the protonation of (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** was carried out with one equivalent of triflic acid, the mixed dithiolato/dithioato complex Pr<sub>4</sub>N[Pt{S<sub>2</sub>CC=(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}] (Pr<sub>4</sub>N**14**) was obtained (Scheme 2.5), which can be separated from the (Pr<sub>4</sub>N)TfO thanks to its lower solubility in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O and isolated in high yield as a violet solid. The anion **14** can also be obtained from the reaction of **13** with one equivalent of the proton sponge 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene (DMAN) in Et<sub>2</sub>O, where the salt DMANH**14** precipitates as a brownish red solid. Both Q**14** salts are unstable in solution under atmospheric conditions, undergoing deprotonation and oxidation to form the Pt(II)/Pt(IV) complex **12**.

The protonation of the Pd(II) complexes Q**3** (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) with one equivalent of triflic acid in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> afforded the corresponding salts Q[Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}] (Q**15**) in good yields. However, the reactions of Q**3** two equivalents of triflic acid gave complex mixtures.

## 2.4. Crystal structures of complexes

*Structure of [Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2-2,7</sub>)}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4b**).* The structure of **4b** is shown in Figure 2.1. The most relevant bond distances and angles are listed in Table 2.1. The platinum center is in a square planar environment (mean deviation from the S<sub>2</sub>PtP<sub>2</sub> plane: 0.053 Å). The angle S–Pt–S of 74.33(2) Å is typical of four-membered chelate rings. The coordination geometry and the Pt–S and Pt–P bond distances are

similar to those found for the analogous complexes  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COMe})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$ ,<sup>[41]</sup>  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}=\text{CHCOPh})(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>[55]</sup> and  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}=\text{CHCOFc})(\text{PPh}_3)_2]$  (Fc = ferrocenyl).<sup>[56]</sup> The dithiolato ligand is essentially planar, excluding the *t*-Bu substituents (mean deviation: 0.059 Å).



**Figure 2.1.** Molecular structure of **4b** (ORTEP plot, 50% probability)

**Table 2.1.** Selected bond distances (Å) and angles (°) for **4b**.

Bond distances		Bond angles	
Pt–P(1)	2.2958(6)	P(1)–Pt–P(2)	103.29(2)
Pt–P(2)	2.2980(6)	P(1)–Pt–S(1)	165.426(19)
Pt–S(1)	2.3222(6)	P(2)–Pt–S(1)	91.03(2)
Pt–S(2)	2.3259(6)	P(1)–Pt–S(2)	91.51(2)
S(1)–C(10)	1.756(2)	P(2)–Pt–S(2)	165.00(2)
S(2)–C(10)	1.756(2)	S(1)–Pt–S(2)	74.33(2)
C(9)–C(10)	1.362(3)	C(10)–S(1)–Pt	89.76(7)
		C(10)–S(2)–Pt	89.64(7)
		S(2)–C(10)–S(1)	106.16(10)

Structure of  $[Pt\{S_2C=C(C_{12}H_6(OMe)_2-2,7)\}(dbbpy)]\cdot CH_2Cl_2$  (**7c**). The structure of **7c** was solved as a  $CH_2Cl_2$  monosolvate and is shown in Figure 2.2. The most relevant bond distances and angles are listed in Table 2.2. The coordination around the metal center is square planar. The bond angles around the metal deviate significantly from the ideal value of  $90^\circ$  because of the narrow bite of both chelate ligands. The coordination geometry and the Pt–S and Pt–N bond distances are very similar to those found for  $[Pt\{S_2C=C(OMe)_2\}(dbbpy)]$  and  $[Pt\{S_2C=C(CN)(C_6H_4Br-4)\}(dbbpy)]$ .<sup>[24]</sup> As in the case of **4b**, the dithiolato ligand is practically planar (mean deviation: 0.029 Å).

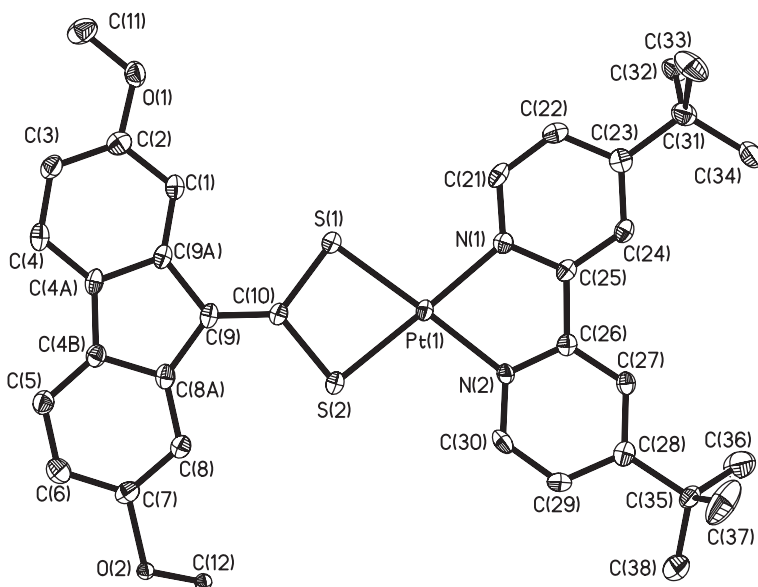
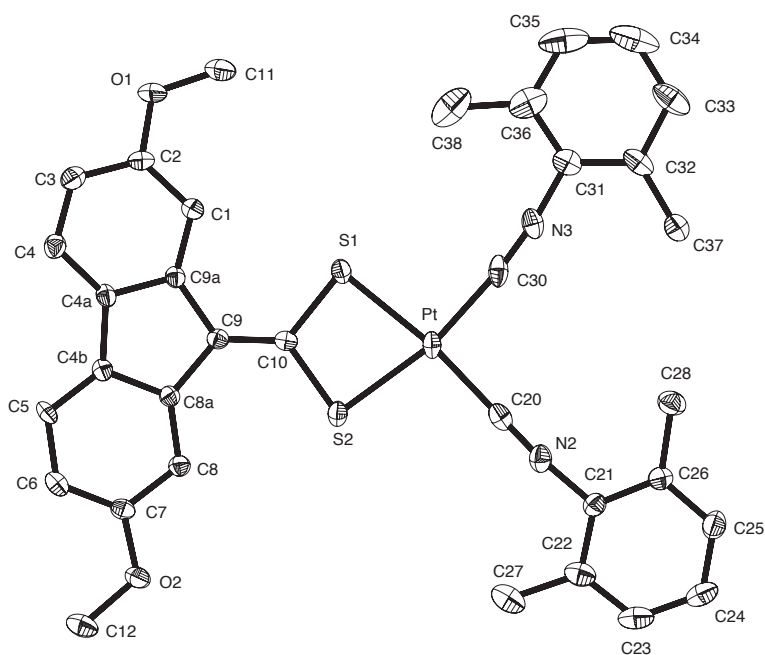


Figure 2.2. Structure of **7c** (ORTEP plot, 50% probability).

Table 2.2. Selected bond distances (Å) and angles ( $^\circ$ ) for **7c**· $CH_2Cl_2$ .

Bond distances		Bond angles	
Pt(1)–N(2)	2.035(4)	N(2)–Pt(1)–N(1)	78.86(16)
Pt(1)–N(1)	2.048(4)	N(2)–Pt(1)–S(1)	177.66(12)
Pt(1)–S(1)	2.2745(13)	N(1)–Pt(1)–S(1)	103.24(11)
Pt(1)–S(2)	2.2762(13)	N(2)–Pt(1)–S(2)	102.73(12)
S(1)–C(10)	1.757(5)	N(1)–Pt(1)–S(2)	177.78(12)
S(2)–C(10)	1.757(5)	S(1)–Pt(1)–S(2)	75.20(5)
C(9)–C(10)	1.359(7)	C(10)–S(1)–Pt(1)	90.23(16)
		C(10)–S(2)–Pt(1)	90.17(17)
		S(1)–C(10)–S(2)	104.4(3)

Structure of  $[Pt\{S_2C=C(C_{12}H_6(OMe)_{2-2,7})\}(CNXy)_2]\cdot CH_2Cl_2$  (**8c**). The structure of **8c** (Figure 2.3) was solved as a  $CH_2Cl_2$  monosolvate. The most important bond distances and angles are listed in Table 2.3. The molecule exhibits the expected square planar geometry around the metal center. The core  $S_2PtC_2$  is almost planar (mean deviation: 0.007 Å) and the CNXy are practically coplanar with it (the mean deviation from the least-squares plane formed by  $CS_2Pt$  chelate ring and the CNXy ligands is 0.075 Å). The 2,7-dimethoxyfluoren-9-ylidene fragment is also nearly planar (mean deviation: 0.057 Å), but is somewhat rotated with respect to the former plane, which causes an appreciable bending of the whole molecule. The angle S(1)-Pt-S(2) of  $75.21(5)^\circ$  is similar to the other S-M-S angles found for the rest of structures described in this work and typical of four membered chelate rings, while the angle C(30)-Pt-C(20) of  $94.5(2)^\circ$  is slightly wider than the ideal value of  $90^\circ$  expected for the square planar geometry. The Pt-C and Pt-S bond distances are similar to those found for the analogous complex  $[Pt\{S_2C=C(COMe)\}_2(CNXy)_2]$ .<sup>[43]</sup>

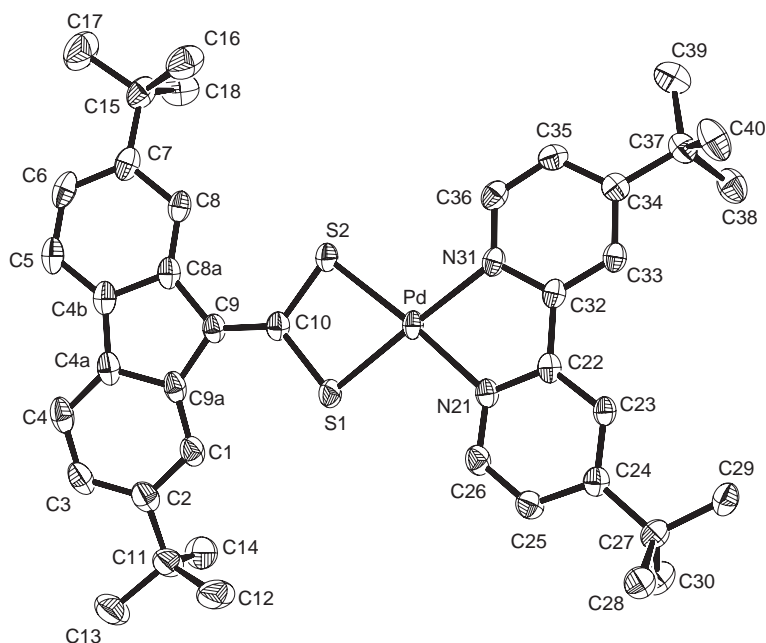


**Figure 2.3.** Structure of **8c** (ORTEP plot, 50% probability).

**Table 2.3.** Selected bond distances (Å) and angles (°) for **8c**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Bond distances		Bond angles	
Pt(1)–C(30)	1.966(6)	C(30)–Pt(1)–C(20)	94.5(2)
Pt(1)–C(20)	1.967(6)	C(30)–Pt(1)–S(1)	92.80(16)
Pt(1)–S(1)	2.3124(14)	C(20)–Pt(1)–S(1)	172.68(16)
Pt(1)–S(2)	2.3167(13)	C(30)–Pt(1)–S(2)	167.98(16)
S(1)–C(10)	1.759(5)	C(20)–Pt(1)–S(2)	97.74(16)
S(2)–C(10)	1.772(5)	S(1)–Pt(1)–S(2)	75.21(5)
C(9)–C(10)	1.350(7)	C(10)–S(1)–Pt(1)	89.51(18)
		C(10)–S(2)–Pt(1)	89.04(18)
		S(1)–C(10)–S(2)	106.2(3)

*Structure of [Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(dbbpy)]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**11**).* Complex **11** crystallized with a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> molecule in the asymmetric unit. The structure is shown in Figure 2.4 and selected bond distances and angles are listed in Table 2.4. The molecule shows the expected square planar coordination around the palladium atom (the mean deviation from plane S<sub>2</sub>PdN<sub>2</sub> is 0.046 Å). The aromatic rings of the dbbpy ligand and the fluoren-9-ylidene moiety deviate significantly from the S<sub>2</sub>PdN<sub>2</sub> mean plane [maximum deviations are found for: C(4A), –0.582 Å; C(4B), –0.652 Å; C(34), 0.563 Å, and C(35), 0.468 Å], resulting in an appreciable bending of the whole molecule. The coordination geometry around the metal center is similar to that found for **7c** and the related platinum complexes [Pt{S<sub>2</sub>C=C(COMe)<sub>2</sub>}(dbbpy)] and [Pt{S<sub>2</sub>C=C(CN)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4)}(dbbpy)].<sup>[24]</sup> The Pd-S and Pd-N bond distances are also comparable to the Pt-S and Pt-N distances found for the mentioned platinum homologs, as expected in view of the similar covalent radii of Pt and Pd.<sup>[83]</sup> As far as we are aware, this is the first reported crystal structure of a palladium 1,1-ethylenedithiolate diimine complex.



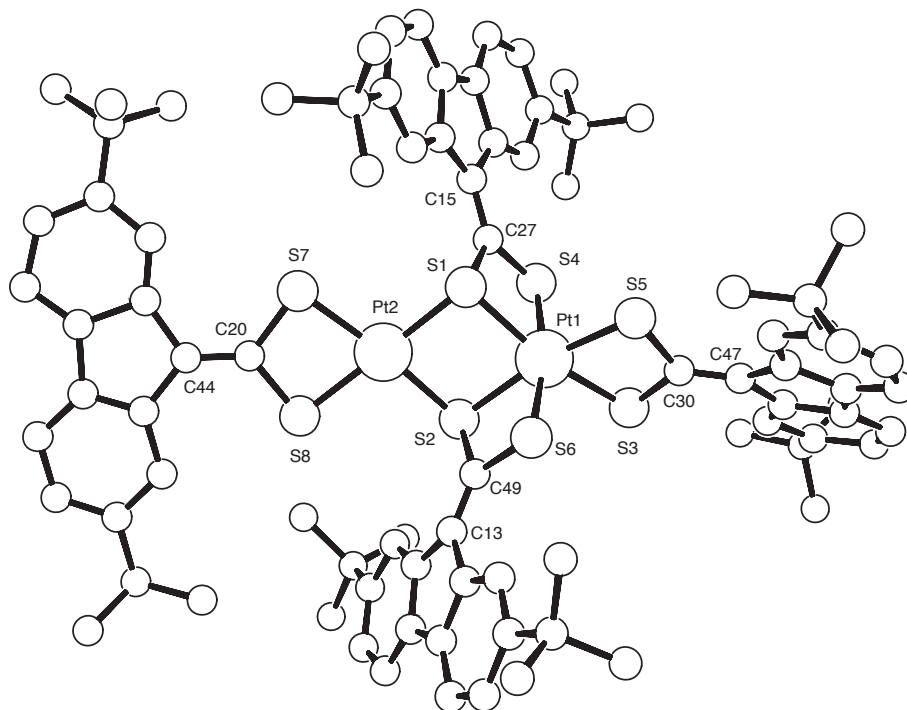
**Figure 2.4.** Structure of **11** (ORTEP plot, 50% probability).

**Table 2.4.** Selected bond distances (Å) and angles (°) for **11**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Bond distances		Bond angles	
Pd-N(21)	2.057(3)	N(21)-Pd-N(31)	78.45(10)
Pd-N(31)	2.077(3)	N(21)-Pd-S(1)	100.77(8)
Pd-S(1)	2.2564(9)	N(31)-Pd-S(1)	176.12(8)
Pd-S(2)	2.2738(8)	N(21)-Pd-S(2)	175.48(8)
S(1)-C(10)	1.755(3)	N(31)-Pd-S(2)	105.65(8)
S(2)-C(10)	1.750(3)	S(1)-Pd-S(2)	75.27(3)
C(9)-C(10)	1.359(4)	C(10)-S(1)-Pd	90.44(11)
		C(10)-S(2)-Pd	89.99(11)
		S(1)-C(10)-S(2)	104.23(17)

Structures of  $Q_2[Pt_2\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}_4]$  [**Q<sub>2</sub>12**]. Crystals of the Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, PPN<sup>+</sup> and Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup> salts of dianion **12**, obtained from a variety of solvents, and also of the DMANH<sup>+</sup> salt, obtained from the aerial oxidation of DMANH**14** in Me<sub>2</sub>CO, were apparently suitable for crystallographic studies, but they either underwent rapid loss of solvent or, if stable enough to be handled, presented severe twinning or disorder problems, and therefore the structures could not be refined satisfactorily. However, in all cases the data revealed unequivocally that complex **12** has the structure depicted in Figure 2.5, which can be viewed as a [Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>3</sub>] unit, with a

Pt(IV) in a distorted octahedral environment, attached to a  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{t-Bu})_2-2,7)\}]$  fragment, containing the Pt(II) center, through two sulfur atoms of different ligands.



**Figure 2.5.** PLUTO drawing of the structure of dianion **12** in the  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  salt (configuration  $\Delta$  for the octahedral center).

The best data were obtained for the  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  salt, which crystallizes as a dichloromethane disolvate in the space group  $P\bar{1}$  with  $a = 18.489(3)$ ,  $b = 18.634(3)$ ,  $c = 19.573(3)$  Å,  $\alpha = 99.389(4)$ ,  $\beta = 94.922(4)$ ,  $\gamma = 108.726(3)$  deg at  $-140$  °C. The asymmetric unit contains one dianion **12**, two  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  cations and two  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molecules. The unit cell contains both enantiomers of **12**, related by inversion symmetry. The structure was refined to  $wR2$  0.37,  $R1$  0.13 (anion Pt and S anisotropic, all other atoms isotropic, H atoms not included), and its qualitative nature established unambiguously, but large features of residual electron density ( $9 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ) precluded satisfactory refinement. The crystal was probably twinned. In spite of this, the data allow us to obtain the values for the bond distances and angles with a relatively acceptable precision (Table 2.5), which is noticeably better for the  $\text{Pt}_2\text{S}_8$  core than for the 2,7-di-*tert*-butylfluorenyl groups. With these data in hand, we can comment the most important features of the structure of **12**. The coordination geometry is octahedral for the atom Pt(1) and square planar for Pt(2) (Figure 2.5), and in both cases is appreciably



distorted because of the narrow bite of the dithiolato ligand. The angles S-Pt-S that correspond to chelate CS<sub>2</sub>Pt rings lie in the range 73.25-75.23° and are thus normal for this type of rings. The rest of S-Pt-S angles deviate significantly from the ideal values for the square planar and octahedral geometries. All the angles around the S atoms, both the monodentate and the bridging ones, are very close to 90°. The Pt(1)-S bond distances lie in the range 2.340-2.393 Å and are similar to those found for several salts of [Pt(SCN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> [84] and the polysulfides [Pt(S<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> [85] and [Pt(S<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, [86] which are the only species with PtS<sub>6</sub> coordination that have been structurally characterized by X-ray diffraction studies. The bond distances Pt(2)-S(7) and Pt(2)-S(8), which correspond to the dithiolate exclusively bonded to the Pt(II) center, are similar to those found for the Pt(II) structures described in this work. The bond distances Pt(2)-S(1) and Pt(2)-S(2), which correspond to bridging S atoms, are appreciably longer. The Pt(1)-Pt(2) distance of 3.481 Å is longer than the double of the van der Waals radius for Pt (3.44 Å), [87] and therefore no interaction between the two metal centers can be expected.

**Table 2.5.** Selected bond distances (Å) and angles (°) for (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>12.

Bond distances			
<b>Pt(1)-S(1)</b>	2.388(4)	<b>S(2)-C(49)</b>	1.832(16)
<b>Pt(1)-S(2)</b>	2.393(4)	<b>S(3)-C(30)</b>	1.769(15)
<b>Pt(1)-S(3)</b>	2.375(4)	<b>S(4)-C(27)</b>	1.737(15)
<b>Pt(1)-S(4)</b>	2.366(4)	<b>S(5)-C(30)</b>	1.717(16)
<b>Pt(1)-S(5)</b>	2.340(4)	<b>S(6)-C(49)</b>	1.753(16)
<b>Pt(1)-S(6)</b>	2.345(4)	<b>S(7)-C(20)</b>	1.774(15)
<b>Pt(2)-S(1)</b>	2.342(4)	<b>S(8)-C(20)</b>	1.738(16)
<b>Pt(2)-S(2)</b>	2.349(4)	<b>C(13)-C(49)</b>	1.32(2)
<b>Pt(2)-S(7)</b>	2.298(4)	<b>C(15)-C(27)</b>	1.37(2)
<b>Pt(2)-S(8)</b>	2.293(4)	<b>C(20)-C(44)</b>	1.357(19)
<b>S(1)-C(27)</b>	1.809(15)	<b>C(30)-C(47)</b>	1.32(2)

Bond angles			
<b>S(5)-Pt(1)-S(6)</b>	92.48(14)	<b>S(2)-Pt(2)-S(7)</b>	171.30(14)
<b>S(5)-Pt(1)-S(4)</b>	96.42(14)	<b>S(1)-Pt(2)-S(2)</b>	86.28(13)
<b>S(6)-Pt(1)-S(4)</b>	168.93(14)	<b>C(27)-S(1)-Pt(2)</b>	110.5(5)
<b>S(5)-Pt(1)-S(3)</b>	73.25(13)	<b>C(27)-S(1)-Pt(1)</b>	87.9(5)

<b>S(6)-Pt(1)-S(3)</b>	94.19(14)	<b>Pt(1)-S(1)-Pt(2)</b>	94.75(14)
<b>S(4)-Pt(1)-S(3)</b>	94.67(14)	<b>C(49)-S(2)-Pt(2)</b>	103.9(5)
<b>S(1)-Pt(1)-S(5)</b>	101.69(13)	<b>C(49)-S(2)-Pt(1)</b>	87.4(5)
<b>S(1)-Pt(1)-S(6)</b>	98.21(14)	<b>Pt(2)-S(2)-Pt(1)</b>	94.46(14)
<b>S(1)-Pt(1)-S(4)</b>	73.58(13)	<b>C(30)-S(3)-Pt(1)</b>	88.0(5)
<b>S(1)-Pt(1)-S(3)</b>	166.84(13)	<b>C(27)-S(4)-Pt(1)</b>	90.3(5)
<b>S(2)-Pt(1)-S(5)</b>	166.37(14)	<b>C(30)-S(5)-Pt(1)</b>	90.4(5)
<b>S(2)-Pt(1)-S(6)</b>	74.44(13)	<b>C(49)-S(6)-Pt(1)</b>	90.8(5)
<b>S(2)-Pt(1)-S(4)</b>	97.02(13)	<b>C(20)-S(7)-Pt(2)</b>	88.9(5)
<b>S(2)-Pt(1)-S(3)</b>	103.39(14)	<b>C(20)-S(8)-Pt(2)</b>	90.0(5)
<b>S(1)-Pt(1)-S(2)</b>	84.29(13)	<b>S(7)-C(20)-S(8)</b>	105.9(8)
<b>S(7)-Pt(2)-S(8)</b>	75.23(15)	<b>S(1)-C(27)-S(4)</b>	106.8(8)
<b>S(1)-Pt(2)-S(8)</b>	170.40(15)	<b>S(3)-C(30)-S(5)</b>	107.6(8)
<b>S(1)-Pt(2)-S(7)</b>	101.27(14)	<b>S(2)-C(49)-S(6)</b>	106.1(8)
<b>S(2)-Pt(2)-S(8)</b>	97.98(14)		

---

## 2.5. NMR spectra

The  $^1\text{H}$  NMR spectra of the platinum and palladium complexes with the (fluoren-9-ylidene)methanedithiolato ligand and its substituted analogues show the signals corresponding to the aromatic protons of the ligands between  $\delta$  8.94 and 6.60. The resonances of the H1 and H8 protons ( $\delta$  8.94–7.86) are significantly shifted to higher frequencies relative to the free dithioates **1a–c** and represent a distinctive characteristic of coordinated (fluoren-9-ylidene)methanedithiolato ligands.<sup>[80]</sup>

The  $^{13}\text{C}$  NMR spectra show the resonance of the C9 atom within a very narrow range around  $\delta$  130, while the chemical shift of the  $\text{CS}_2$  carbon atom undergoes significant variations, being much higher for the anionic derivatives than for the neutral (Table 2.6). These variations agree with the observations reported for the gold complexes,<sup>[80]</sup> for which the  $\text{CS}_2$  chemical shift decreases as the negative charge on the complex decreases or as the oxidation state of the metal center or its electron-accepting character increases.

**Table 2.6.** Chemical shifts for the C9 and CS<sub>2</sub> atoms ( $\delta$ , ppm).

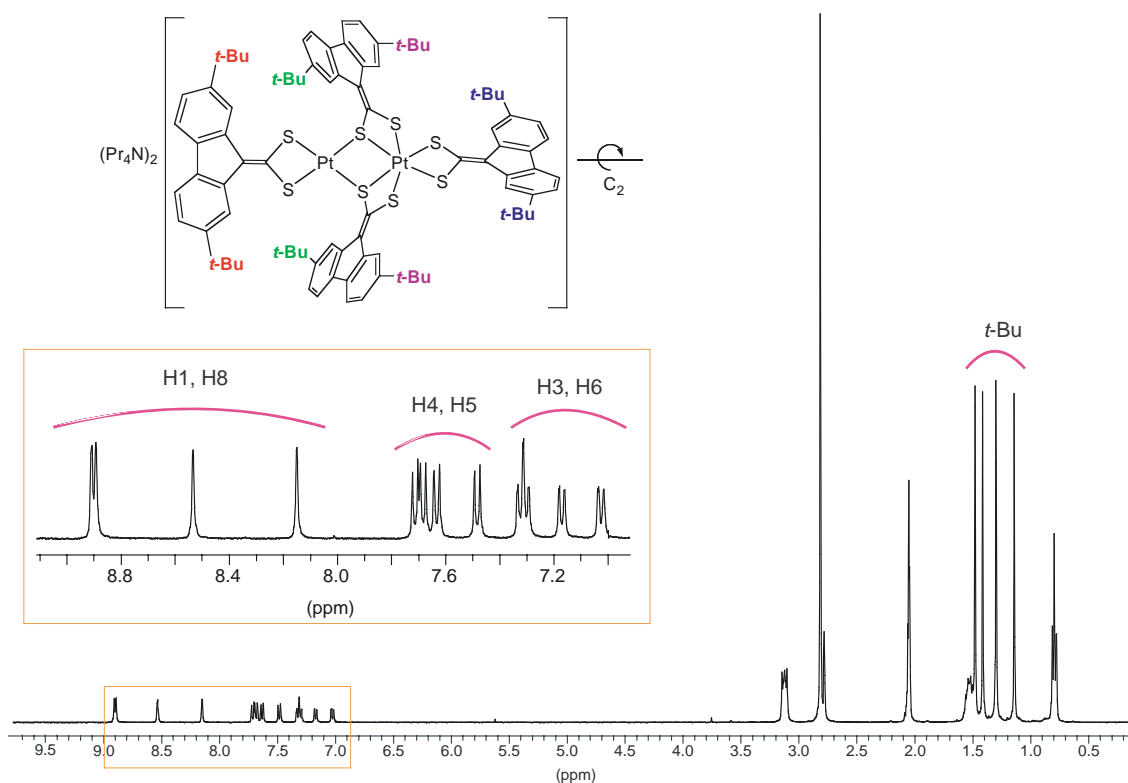
Complejo	C9	CS <sub>2</sub>	Complejo	C9	CS <sub>2</sub>	Complejo	C9	CS <sub>2</sub>
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2a</b>	125.3	187.1	<b>4a</b>		162.5	<b>8b</b>	130.2	157.8
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2c</b>	125.4	186.5	<b>4b</b>		159.5	<b>9</b>	131.7	158.8
(pipH) <sub>2</sub> <b>2b</b>	126.3	183.6	<b>4c</b>	128.8	162.3	<b>10</b>	127.1	163.0
[Pt(pip) <sub>4</sub> ] <b>2a</b>	125.4	186.4	<b>5a</b>	129.9	165.2	<b>11</b>	127.9	162.4
[Pt(pip) <sub>4</sub> ] <b>2b</b>	126.0	183.8	<b>5b</b>	130.4	162.7	(PPN) <sub>2</sub> <b>12</b>	128.7	149.4
[Pt(pip) <sub>4</sub> ] <b>2c</b>	125.6	185.9	<b>7a</b>	129.2	163.0		128.6	148.9
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>3</b>	124.0	185.6	<b>7b</b>	130.0	159.1			148.9
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>3</b>	124.0	185.6	<b>8a</b>	131.6				148.4

The <sup>1</sup>H NMR spectra of compounds Q<sub>2</sub>**12** (Q = Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, PPN<sup>+</sup>) and the <sup>13</sup>C NMR spectrum of (PPN)<sub>2</sub>**12** (Figure 2.6 and Figure A1 in Appendix A) are fully consistent with the dinuclear structure depicted in Figure 2.5 (section 2.4). The dianion **12** is a chiral molecule with overall C<sub>2</sub> symmetry (in solution), containing three types of dithiolato ligands. The two bridging dithiolates are equivalent to each other but, in contrast to the chelating dithiolates, do not lie along the C<sub>2</sub> symmetry axis and therefore do not contain equivalent atoms. As a result, the <sup>1</sup>H NMR spectra show a total of four singlets of the same intensity for the *t*-Bu groups and four sets of signals for the aromatic protons.

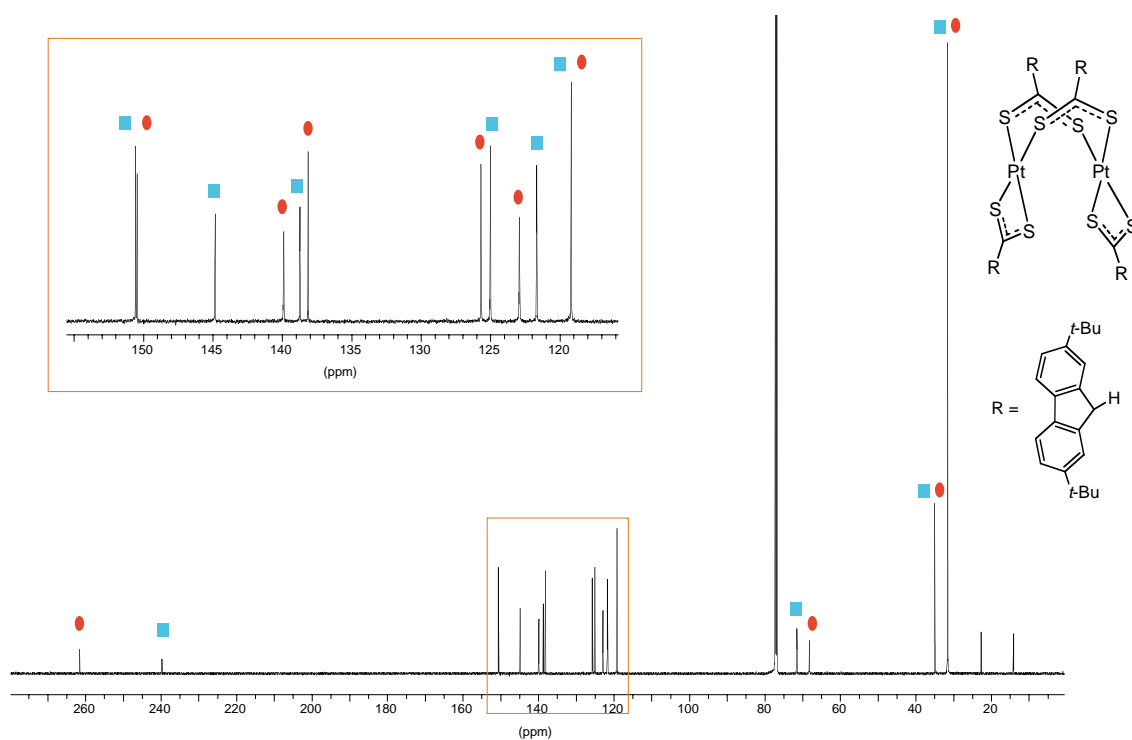
A <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum could be measured only for the more soluble PPN<sup>+</sup> salt and shows four signals for each of the carbon atoms of the dithiolato ligand, except for the CS<sub>2</sub> and C9 atoms (Figure A1 of Appendix A). The three expected resonances of the CS<sub>2</sub> carbon atoms appear at  $\delta$  174.9, 165.5 and 152.5, the latter displaying a higher intensity and being assignable to the bridging ligands. Only two of the three expected C9 resonances are observable (at  $\delta$  128.7 and 128.6), probably because one of them is overlapped by PPN<sup>+</sup> resonances.

The presence of the dithioato ligands in complexes **13**, Q**14** and Q**15** is clearly confirmed by the resonances of the H9 atoms of the 2,7-di-*tert*-butylfluoren-9-yl group, which appear in the range  $\delta$  5.44–4.32. The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectra of complex **13** show duplicate signals for each of the protons and carbon atoms of the dithioato ligand, which is consistent with the presence of two bridging and two chelating dithioates as depicted in Scheme 2.5. The salts Q**14** and Q**15** give rise to almost identical resonances for the protons of the anion, with one set of signals corresponding

to a dithioato ligand and another set corresponding to a symmetrical dithiolato ligand. Because of the low solubility and instability of the dithioato/dithiolato complexes **Q14**, their  $^{13}\text{C}$  NMR spectra could not be measured.



**Figure 2.6.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{12}$  in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .



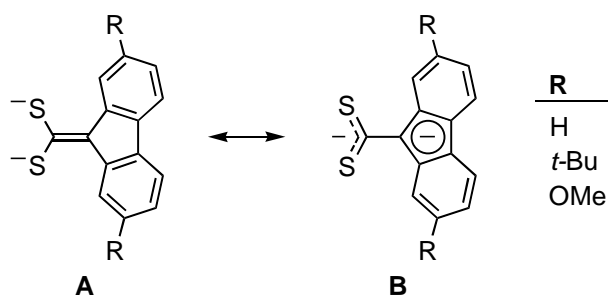
**Figure 2.7.**  $^{13}\text{C}$  NMR of complex **13**. The two sets of resonances, corresponding to two bridging and two chelating dithioato ligands, are distinguished by different symbols on the top.

**Table 2.7.** Chemical shifts ( $\delta$ , ppm) of C9 and CS<sub>2</sub> for the dithioato complex **13** and the dithioato/dithiolato complexes **Q15**.

Complex	C9 dithiolate	C9 dithioate	CS <sub>2</sub> dithiolate	CS <sub>2</sub> dithioate
<b>13</b>	–	71.5, 68.2	–	261.5, 239.8
<b>Pr<sub>4</sub>N15</b>	126.9	72.6	174.5	265.4
<b>Bu<sub>4</sub>N15</b>	138.7	71.8	173.8	264.2

## 2.6. Infrared spectra

The solid state infrared spectra of the platinum and palladium complexes with the (fluoren-9-ylidene)methanedithiolato ligand and its substituted derivatives show one or two bands between 1500 and 1538 cm<sup>-1</sup> assignable to the  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$  mode.<sup>[48]</sup> As is the case with the previously described gold complexes,<sup>[80]</sup> the observed variations in the energies of the  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$  bands can be attributed to the oxidation state of the metal center and the nature of the ligands attached to it, which affect the strength of the  $\pi$  component of the C=CS<sub>2</sub> bond. Usually, a higher oxidation state and/or the presence of weaker donor ligands favor the resonance form **A** of the (fluoren-9-ylidene)methanedithiolato ligand (Scheme 2.6) and increase the energy of the  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$  band.

**Scheme 2.6**

Thus, the dianionic complexes **2a–c** and **3** give rise to the lowest energy for this band (around 1500 cm<sup>-1</sup>), while the rest of complexes display appreciably higher energies for this band, especially the neutral derivatives **4a–c**, **5a–c**, **6**, **7a–c**, **8a–c**, **9**, **10** and **11** (Tables 2.8 and 2.9). The  $\nu(\text{Pt–S})$  band can be unequivocally assigned only for the dianionic complexes **2a–c** and **3** and appears around 340 cm<sup>-1</sup>.

**Table 2.8.** Relevant infrared data for the anionic dithiolato complexes of Pt and Pd ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Complex	$\nu(\text{C}=\text{S}_2)$	$\nu(\text{M}-\text{S})$	Complex	$\nu(\text{C}=\text{S}_2)$	$\nu(\text{M}-\text{S})$
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2a</b>	1500	341	(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>3</b>	1496	344
(Et <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2b</b>	1500	342	(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>12</b>	1510	
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2b</b>	1500	338	(Et <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>12</b>	1514	
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2c</b>	1500	340	(PNN) <sub>2</sub> <b>12</b>	1520	
(pipH) <sub>2</sub> <b>2b</b>	1506	348	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <b>12</b>	1514	
[Pt(pip) <sub>4</sub> ] <b>2a</b>	1498	338	Pr <sub>4</sub> N <b>14</b>	1514	353, 364
[Pt(pip) <sub>4</sub> ] <b>2b</b>	1503	348	DMANH <b>14</b>	1514	
[Pt(pip) <sub>4</sub> ] <b>2c</b>	1504	340	Pr <sub>4</sub> N <b>15</b>	1524	
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>3</b>	1500	342	Bu <sub>4</sub> N <b>15</b>	1524	

**Table 2.9.** Relevant infrared data for the neutral dithiolato complexes of Pt and Pd ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Complejo	$\nu(\text{C}=\text{S}_2)$	Complejo	$\nu(\text{C}=\text{S}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
<b>4a</b>	1530	<b>7b</b>	1538	
<b>4b</b>	1538	<b>7c</b>	1537	
<b>4c</b>	1537	<b>8a</b>	1529	2195, 2165
<b>5a</b>	1527	<b>8b</b>	1537	2201, 2176
<b>5b</b>	1536	<b>8c</b>	1530	2202, 2174
<b>5c</b>	1532	<b>9</b>	1538	2222, 2198
<b>6</b>	1534	<b>10</b>	1536	
<b>7a</b>	1521	<b>11</b>	1536	

## 2.7. Mass spectra

The electrospray ionization (ESI) and/or fast atom bombardment (FAB) mass spectra of complexes (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b**, (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**12**, **13**, Pr<sub>4</sub>N**14** and DMANH**14** were measured in order to confirm their nuclearity (see Appendix A for details).

The most abundant peak in the negative ESI mass spectrum of (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** appears at  $m/z$  450 and corresponds to the dianionic species **2b**; the isotopic distributions corresponding to the monoanion resulting from the one-electron oxidation of **2b** and the ionic association Pr<sub>4</sub>N**2b** are also observed (most intense peaks at  $m/z$  900 and 1086, respectively).

The isotope pattern of the ion pair Pr<sub>4</sub>N**12** is observed in both the negative-ion FAB and ESI mass spectra of (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**12** at  $m/z$  1985. The fragmentation of **12** gives fundamentally monoanionic **2b** in FAB, while the softer ESI technique allows the observation of several dinuclear species.

The positive-ion FAB mass spectrum of **13** shows the isotope distribution corresponding to a dinuclear  $M^+$  ion at  $m/z$  1804 with a relative abundance of 35 %, while the most abundant ion is the mononuclear species  $[Pt\{S_2CCH(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}_2]^+$ , which most probably results from the fragmentation of the  $M^+$  ion. In negative mode, the FAB MS of **13** displays the isotopic distribution of monoanionic **2b** as the most abundant ion, while the partially deprotonated dinuclear species  $[Pt_2\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}_2\{S_2CCH(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}_2]^-$  and  $[Pt_2\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}_2\{S_2CCH(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}]^-$  show up with very low relative abundances at  $m/z$  1802 and 1448, respectively, indicating that they have a very low stability as compared to monoanionic **2b**. The ionization of **13** by the ESI technique was very poor in  $CH_2Cl_2$  and the compound is not soluble enough in MeCN, so that consistent results were not obtained.

The most abundant isotope distribution observed in the the ESI mass spectra of **Q14** ( $Q = Pr_4N^+$  and  $DMANH^+$ ), obtained from freshly prepared MeCN or  $CH_2Cl_2$  solutions in negative mode, is attributable to the mononuclear anion **14**. The pattern is similar to that of monoanionic **2b**, but shifted by one unit at higher  $m/z$ . However, its most intense peak occurs also at  $m/z$  900, and not the expected 901, probably because of the contribution of small amounts of monoanionic **2b**. After *ca.* 5 min in solution, the ESI mass spectra of **Q14** show the isotopic distribution of the dianion **2b** at  $m/z$  450, which results from the deprotonation of **14**.

## 2.8. Molar conductivities in solution

Because of their very low solubility in  $Me_2CO$ , the molar conductivities of  $(Pr_4N)_2\mathbf{2a}$  and  $Q_2\mathbf{2b}$  ( $Q = Et_4N^+$ ,  $Pr_4N^+$ ) and  $Q_2\mathbf{3}$  were measured in  $MeNO_2$  at concentrations of *ca.*  $1 \times 10^{-4}$  M. The values found ( $128\text{--}134 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , Table 2.10) fall in the range given by Geary<sup>[88]</sup> for 2:1 electrolytes in  $MeNO_2$  ( $115\text{--}250 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ); however, accurate comparisons are not possible because the concentrations employed for obtaining reference values (usually  $10^{-3}$  M) were much higher.

The conductivities of the rest of the ionic compounds were measured in  $Me_2CO$  at  $5 \times 10^{-4}$  M or somewhat lower concentrations. The values found for  $(pipH)_2\mathbf{2b}$  and  $(Pr_4N)_2\mathbf{2c}$  and  $(Bu_4N)_2\mathbf{3}$  (83, 94 and  $90 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , respectively) are considerably lower than expected for 2:1 electrolytes in  $Me_2CO$  (range  $160\text{--}200 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ),<sup>[88]</sup> probably as a result of ion association. The conductivity of  $[Pt(pip)_4]\mathbf{2b}$  ( $74 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$

$\text{mol}^{-1}$ ) is rather low relative to reference values for 1:1 electrolytes (range  $100\text{--}140 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ); although we have not found reference data for bisdivalent electrolytes in the literature, this value confirms the ionic nature of the compound.

The salts  $\text{Q}_2\mathbf{12}$  ( $\text{Q} = \text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{PPN}^+$ ) gave conductivities in the range  $121\text{--}149 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ , which are close to the lower limit of the reference range given for 2:1 electrolytes; again, ion association and probably the expected low mobility of dianion  $\mathbf{12}$  may account for these low values. However, the conductivity found for  $(\text{Ph}_4\text{P})_2\mathbf{12}$  ( $199 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) does fall in the range for 2:1 electrolytes. The molar conductivities of  $\text{Q}\mathbf{14}$  [ $97$  ( $\text{Q} = \text{Pr}_4\text{N}^+$ ) and  $95 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  ( $\text{Q} = \text{DMANH}^+$ )] and  $\text{Q}\mathbf{15}$  [ $87$  ( $\text{Q} = \text{Pr}_4\text{N}^+$ ) and  $91 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  ( $\text{Q} = \text{Bu}_4\text{N}^+$ )] are in good agreement with the reference values given for 1:1 electrolytes.

**Table 2.10.** Molar conductivities in solution for the homonuclear anionic complexes of platinum and palladium at 298 K.

Complex	$\Lambda_{\text{M}}^a$	Conc. <sup>b</sup>	Solvent	Complex	$\Lambda_{\text{M}}^a$	Conc. <sup>b</sup>	Solvent
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a}$	130	1.2	$\text{MeNO}_2$	$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{12}$	134	1.0	$\text{Me}_2\text{CO}$
$(\text{Et}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$	128	1.2	$\text{MeNO}_2$	$(\text{Et}_4\text{N})_2\mathbf{12}$	149	1.6	$\text{Me}_2\text{CO}$
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$	134	1.0	$\text{MeNO}_2$	$(\text{PPN})_2\mathbf{12}$	144	4.4	$\text{Me}_2\text{CO}$
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2c}$	94	2.3	$\text{Me}_2\text{CO}$	$(\text{Ph}_4\text{P})_2\mathbf{12}$	199	2.3	$\text{Me}_2\text{CO}$
$(\text{pipH})_2\mathbf{2b}$	83	4.7	$\text{Me}_2\text{CO}$	$(\text{Pr}_4\text{N})\mathbf{14}$	97	3.0	$\text{Me}_2\text{CO}$
$[\text{Pt}(\text{pip})_4]\mathbf{2b}$	74	4.2	$\text{Me}_2\text{CO}$	$\text{DMANH}\mathbf{14}$	95	3.2	$\text{Me}_2\text{CO}$
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$	129	2.1	$\text{MeNO}_2$	$(\text{Pr}_4\text{N})\mathbf{15}$	87	4.6	$\text{Me}_2\text{CO}$
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\mathbf{3}$	90	3.2	$\text{MeNO}_2$	$(\text{Bu}_4\text{N})\mathbf{15}$	91	4.1	$\text{Me}_2\text{CO}$

<sup>a</sup>  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ . <sup>b</sup> M,  $\times 10^4$ .

## 2.9. Electronic absorption spectra

The UV/visible absorption spectra of the platinum and palladium compounds were measured in the range  $200\text{--}700 \text{ nm}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 K. All of them display the bands arising from the fluoren-9-ylidene moiety at around  $230$ ,  $250$  and  $300 \text{ nm}$ .<sup>[80]</sup> The absorptions with  $\lambda_{\text{máx}} > 330 \text{ nm}$  are listed in Tables 2.11, 2.13, 2.15, 2.17, 2.18 and 2.19.

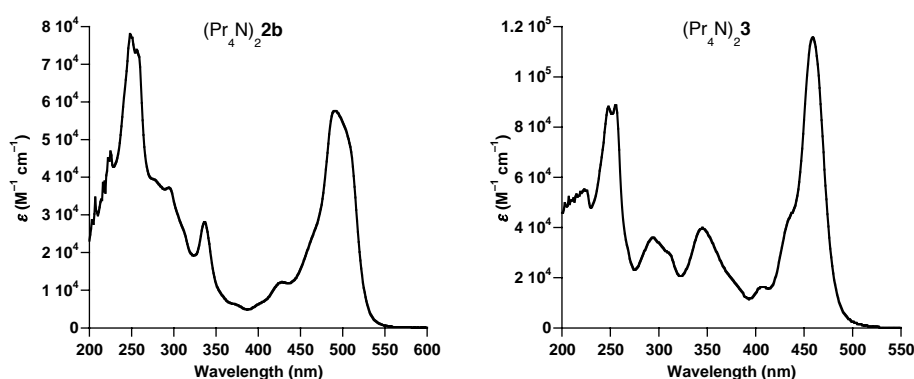
*Absorption spectra of the dianionic complexes.* The spectra of the platinum complexes  $\text{Q}_2\mathbf{2a-c}$  show medium intensity bands in the  $330\text{--}340$  and  $400\text{--}430 \text{ nm}$  regions, and a very intense band in the range  $490\text{--}501 \text{ nm}$  (Table 2.11, Figure 2.8). The



spectra of the palladium compounds **Q<sub>2</sub>3** (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) are identical to each other and very similar to those of the platinum analogues, but the intense band has a higher energy and molar extinction coefficient. The shape of these spectra are similar to that observed for the isoelectronic gold(III) complexes [Au{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>R<sub>2-2,7</sub>)}<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (R = H, *t*-Bu, OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>).<sup>[80]</sup> In all the cases, the lowest-energy intense band can be assigned to a metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) transition for which the HOMO is a mixture of metal and dithiolate orbital character and the LUMO is a dithiolate-based π\* orbital.<sup>[16, 32]</sup> Because of the mixed metal/dithiolato orbital character of the HOMO, this type of transition can be described as a mixture of MLCT and intraligand (IL) contributions. The high molar extinction coefficients observed for this band are typical of charge-transfer transitions for 1,1-ethylenedithiolato complexes.<sup>[1]</sup> The fact that the energy of this band is significantly higher for the Pd complex **3** than for its Pt analog **2b** is characteristic of MLCT transitions involving these metals and supports metal orbital involvement in this transition.<sup>[32, 64]</sup>

**Table 2.11.** Electronic absorption data for the dianionic complexes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (*ca.* 5 × 10<sup>-5</sup> M) at 298 K (λ<sub>max</sub> > 330 nm).

Complex	λ <sub>max</sub> /nm (ε/M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2a</b>	338 (12500), 435 (sh, 7100), 501 (38100)
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2b</b>	337 (28100), 428 (12200), 490 (57600)
[Pt(pip) <sub>4</sub> ] <b>2b</b>	408 (6100), 441 (14100), 471 (30000)
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2c</b>	398 (20500), 492 (46100)
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>3</b>	345 (39900), 407 (16300), 435 (sh, 43800), 459 (115800)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>3</b>	345 (35800), 407 (15000), 435 (sh, 40800), 459 (100800)



**Figure 2.8.** Absorption spectra of complexes (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** and (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 298 K.

When compared with analogous complexes containing 1,1-ethylenedithiolates with electron withdrawing groups, the energies of the MLCT transitions in **Q<sub>2</sub>2a–c** and **Q<sub>2</sub>3** are considerably lower (Table 2.12). Thus, in the cases of the Pt complexes **Q<sub>2</sub>2a–c**, the MLCT band is up to 4250 cm<sup>-1</sup> lower than that of the anionic complexes [Pt(*i*-mnt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (413 nm)<sup>[32]</sup> and [Pt(ecda)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (424 nm)<sup>[16]</sup> and only comparable to those found for the closely related (cyclopentadienyliден)methanedithiolate derivative (516 nm)<sup>[49]</sup> and 1,2-dithiolene complexes such as [Pt(mnt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (474 nm)<sup>[89]</sup> and [Pt(qdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (510 nm; qdt = quinoxaline-2,3-dithiolate).<sup>[90]</sup> Also in the case of the Pd complex **Q<sub>2</sub>3** the energy of the MLCT absorption is much lower than that observed for [Pd(*i*-mnt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (377 nm),<sup>[32]</sup> while it is similar to that found for the (cyclopentadienyliден)methanedithiolate complex (469 nm).<sup>[49]</sup> Although the nature of the dithiolato ligands is expected to affect both the HOMO and LUMO energies, the considerably reduced HOMO-LUMO gap in complexes **Q<sub>2</sub>2a–c** and **Q<sub>2</sub>3** with respect to the analogous derivatives with *i*-mnt and ecda is most probably the result of an appreciably higher HOMO energy, due to the strong electron-donating character of the (fluoren-9-ylidene)methanedithiolato ligands.

**Table 2.12.** MLCT absorption maxima for several complexes of the type [M(dithiolate)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>.

Dithiolate	M	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	Reference
<i>i</i> -mnt	Pt	413	[32]
<i>i</i> -mnt	Pd	377	[32]
ecda	Pt	424	[16]
(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )=CS <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Pt	516	[49]
(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )=CS <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Pd	469	[49]
mnt	Pt	474	[89]
qdt	Pt	510	[90]

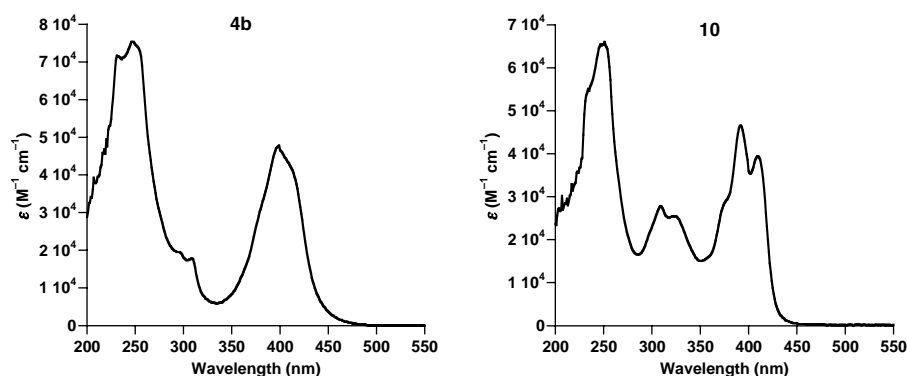
*Absorption spectra of the phosphine complexes.* The spectra of the phosphine complexes **4,5a–c**, **6** and **10** show one or two very intense bands with  $\lambda_{\max} > 330$  nm (Table 2.13). In the cases of the Pt complexes with PPh<sub>3</sub>, only one band of triangular shape is observed at around 400 nm, which resolves into two bands for the PEt<sub>3</sub> analogues at 390 and 410 nm (Figure 2.9). For the dppe complex **6**, the two bands do not resolve completely and the less intense one appears as a shoulder. In the case of the

Pd complex **10**, two bands are observed, which approximately coincide in energy with those observed for the Pt analogues.

**Table 2.13.** Electronic absorption data for the phosphine complexes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca. 5 × 10<sup>-5</sup> M) at 298 K ( $\lambda_{\max}$  > 330 nm).

Complex	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
<b>4a</b>	398 (45400)
<b>4b</b>	399 (47800)
<b>4c</b>	396 (30000)
<b>5a</b>	392 (26600), 410 (26900)
<b>5b</b>	391 (31900), 408 (28800)
<b>5c</b>	389 (35500), 405 (30900)
<b>6</b>	394 (37300), 412 <sup>a</sup> (31300)
<b>10</b>	392 (46600), 409 (39400)

<sup>a</sup> Shoulder.



**Figure 2.9.** Absorption spectra of complexes **4b** and **10** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 298 K.

The intense lowest-energy absorption band observed for a number of 1,1-ethylenedithiolatobis(phosphine)platinum(II) complexes has been assigned to a metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) transition for which the HOMO is a mixture of metal and dithiolate orbital character and the LUMO is a dithiolate-based  $\pi^*$  orbital.<sup>[17, 18]</sup> The same assignment is appropriate for complexes **4,5a–c**, **6** and **10** on the basis of structural similarity. However, because no significant differences are observed between the absorption energies of the Pt complex **4b** and its Pd analogue **10**, it is likely that the contribution of the metal orbitals is less important than in the cases of the anionic derivatives and thus the most accurate assignment could be an intraligand (IL) transition with some MLCT character. The lower energies observed for the MLCT absorptions in

the anionic complexes **Q<sub>2</sub>2a–c** relative to those in the phosphine complexes **4,5a–c** and **6** are consistent with the expected higher d orbital energies in the anionic systems as compared to the neutral. The variations due to the phosphine ligands in **4,5a–c** are small, but the lower MLCT energies observed for **5a–c** relative to **4a–c** are attributable to the higher electron-donating character of  $\text{PEt}_3$ , which raises the energy of the HOMO.<sup>[18]</sup> As observed for the anionic complexes, the strongly electron-donating character of the (fluoren-9-ylidene)methanodithiolato ligands is the reason for the lower energies found for **4,5a–c** and **6** as compared to the analogous  $[\text{Pt}(\text{ecda})(\text{PPh}_3)_2]$  (346 nm) and  $[\text{Pt}(\text{ecda})(\text{PCy}_3)_2]$  (364 nm), while they are similar to  $[\text{Pt}(\text{mnt})(\text{PPh}_3)_2]$  (410 nm)<sup>[18]</sup> (Table 2.14). This fact is also observed when comparing the absorption energy of the Pd complex **10** with the energies found for  $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-x)\}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $x = 2, 3, 4$ ; 370–393 nm).<sup>[63]</sup>

**Table 2.14.** Lowest-energy absorption maxima for several complexes of the type  $[\text{M}(\text{dithiolate})(\text{PR}_3)_2]$ .

Dithiolate	M	PR <sub>3</sub>	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Reference
ecda	Pt	PPh <sub>3</sub>	346	[18]
ecda	Pt	PCy <sub>3</sub>	364	[18]
mnt	Pt	PPh <sub>3</sub>	410	[18]
(3-py)C(O)CH=CS <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Pd	PPh <sub>3</sub>	370	[63]

*Absorption spectra of the dbbpy complexes.* The absorption spectra of the Pt complexes **7a–c** and the Pd complex **11** are very similar to each other and show three bands with  $\lambda_{\text{max}} > 330$  nm (Table 2.15). In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution, the first two bands are observed at 380 and 400 nm, with little variations along the series, and have high molar extinction coefficients (22100–36000  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), while the third band is very broad (Figure 2.10) and centered at 532 (**7a**), 543 (**7b**), 531 (**7c**) or 467 (**11**) nm, with appreciably lower molar extinction coefficients (5700–10800  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). The higher energy bands are insensitive to solvent variations and do not shift when replacing Pt with Pd, and thus they most probably arise from electronic transitions within the dithiolato ligand. In contrast, the broad, lowest energy absorption band is strongly solvent-dependent and can be assigned to the  $\text{Pt}(\text{d})/\text{S}(\text{p})-\pi^*_{\text{diimine}}$  solvatochromic transition typically observed for Pt(II) and Pd(II) diimine dithiolates.<sup>[25, 64]</sup> This transition has been referred to as charge-transfer-to-diimine. The UV-visible spectra of

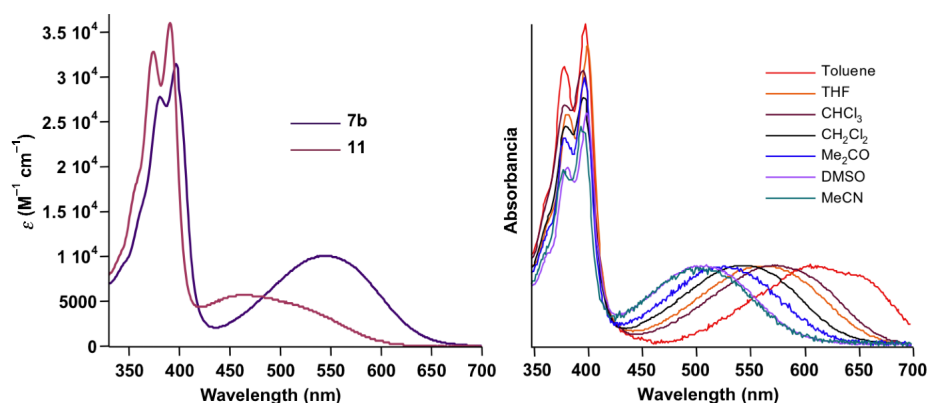
**7a–c** and **11** in a variety of organic solvents showed that this band shifts to lower energy as solvent polarity decreases (Table 2.16, Figure 2.10). The plots of the lowest absorption energies against the Pt(NN)(SS) solvent parameter introduced by Cummings and Eisenberg<sup>[64]</sup> gave good linear correlations ( $R^2 \geq 0.92$ ; Figure A2 of Appendix A) and yielded solvatochromic shifts of 0.21 (**7a**), 0.23 (**7b**), 0.22 (**7c**) and 0.16 (**11**) (in  $\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ ), which are generally lower than those reported for the solvatochromic transitions of other Pt(II) diimine dithiolates. The higher energy of the solvatochromic transition in the Pd complex **11** relative to its Pt analogue **7b** is consistent with significant metal orbital involvement in this transition.

**Table 2.15.** Electronic absorption data for the dbbpy complexes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution (*ca.*  $5 \times 10^{-5}$  M) at 298 K ( $\lambda_{\text{max}} > 330$  nm).

Complex	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
<b>7a</b>	383 (28000), 399 (33100), 532 (10800)
<b>7b</b>	381 (27800), 397 (31400), 543 (10000)
<b>7c</b>	388 (22100), 395 (23500), 531 (8200)
<b>11</b>	375 (32800), 391 (36000), 467 (5700)

**Table 2.16.** Lowest-energy absorption maxima for complexes **7a–c** and **11** as a function of solvent ( $5 \times 10^{-5}$  M).

Solvent	Pt(NN)(SS) parameter	$\lambda_{\text{max}}$ , nm			
		<b>7a</b>	<b>7b</b>	<b>7c</b>	<b>11</b>
toluene	0.172	599	607	596	545
THF	0.494	552	564	553	497
$\text{CHCl}_3$	0.610	560	572	557	509
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.765	532	543	531	467
$\text{Me}_2\text{CO}$	0.797	512	528	513	451
DMSO	0.973	494	511	497	433
MeCN	1.000	490	502	495	446



**Figure 2.10.** Left: Absorption spectra of **7b** and **11** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 K. Right: Absorption spectra of **7b** in different solvents; the absorbance is normalized at the maximum of the solvatochromic band.

As is the case for the MLCT transitions observed for the Pt complexes **Q<sub>2</sub>2a–c** and **4,5a–c**, the energies of the solvatochromic transition in **7a–c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  are much lower than in analogous Pt(II) complexes containing dbbpy and 1,1-ethylenedithiolates with electron withdrawing functional groups (Table 2.17). For example, the solvatochromic absorptions of  $[\text{Pt}(\text{tbcda})(\text{dbbpy})]$  (437 nm),  $[\text{Pt}(\text{cpdt})(\text{dbbpy})]$  (434 nm)<sup>[25]</sup> (cpdt = 1-diethylphosphonate-1-cyanoethylene-2,2-dithiolate) and  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COMe})_2\}(\text{dbbpy})]$  (452 nm)<sup>[24]</sup> are about  $3300\text{ cm}^{-1}$  higher in energy. Only analogous complexes with dithiolenes such as 2,3-toluenedithiolate (tdt, 563 nm), and maleonitriledithiolate (mnt, 497 nm) display a similar energy for this transition.<sup>[25]</sup> Since the energy of the diimine-based LUMO is not expected to vary significantly with modifications of the dithiolato ligands,<sup>[25]</sup> the reduced HOMO-LUMO gap in complexes **7a–c** with respect to their analogues tbcda, cpdt or 2,2-diacetyl-1,1-ethylenedithiolate must be attributed to a considerably higher energy of the mixed metal/dithiolato HOMO.

**Table 2.17.** Charge-transfer-to-diimine absorption maxima for several complexes of the type  $[\text{M}(\text{dithiolato})(\text{dbbpy})]$ .

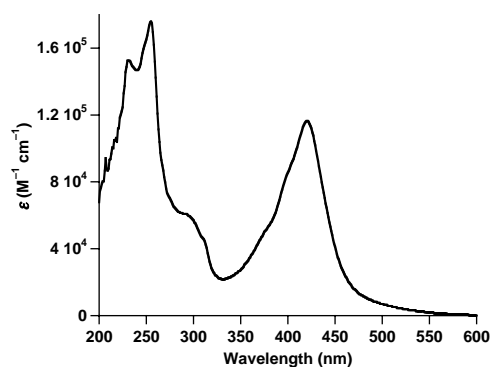
Dithiolate	M	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Reference
tbcda	Pt	437	[25]
cpdt	Pt	434	[25]
$\{\text{MeC}(\text{O})\}_2\text{C}=\text{CS}_2^{2-}$	Pt	452	[24]
tdt	Pt	563	[25]
mnt	Pt	497	[25]

*Absorption spectra of the isocyanide complexes.* The absorption spectra of the Pt isocyanide complexes **8a–c** (CNXy) show one band between 410 and 420 nm, which resolves into two peaks at 390 and 408 nm for complex **9** (CN-*t*-Bu) (Table 2.18). Their energies and molar extinction coefficients are similar to those found for the lowest-energy absorptions of the phosphine complexes and thus we propose an assignment to IL transitions with some MLCT character.

**Table 2.18.** Electronic absorption data for the isocyanide complexes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution (*ca.*  $5 \times 10^{-5}$  M) at 298 K ( $\lambda_{\text{max}} > 330$  nm).

Complex	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
<b>8a</b>	419 (35000)
<b>8b</b>	420 (27700)
<b>8c</b>	410 (29800)
<b>9</b>	390 (32500), 408 (31300)

*Absorption spectrum of the Pt(II)/Pt(IV) complex 12.* The salts Q<sub>2</sub>**12** (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> and PPN<sup>+</sup>) have almost identical absorption spectra. A very intense absorption is observed at 420 nm, which probably overlaps higher energy bands (weakly pronounced shoulders are observed at 400 and 370 nm, Figure 2.11). The assignment of this band is uncertain, but its intensity and energy suggest a MLCT transition, as observed for the previously discussed complexes.



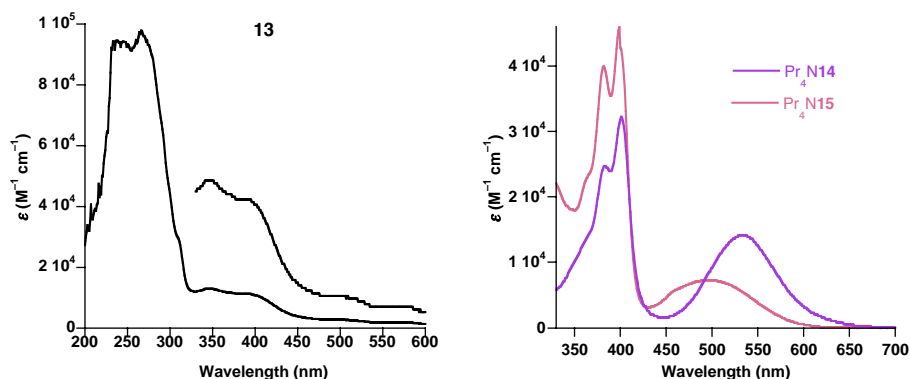
**Figure 2.11.** Absorption spectrum of (PPN)<sub>2</sub>**12** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 298 K.

**Table 2.19.** Electronic absorption data for complexes **Q<sub>2</sub>12**, **13**, **Q14** and **Q15** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution (ca. 5 × 10<sup>-5</sup> M) at 298 K (λ<sub>max</sub> > 330 nm).

Complex	λ <sub>max</sub> /nm (ε/M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>12</b> <sup>a</sup>	399 (sh), 417
(PPN) <sub>2</sub> <b>12</b>	399 (sh, 82300), 420 (116400)
<b>13</b>	347 (12900), 388 (11300), 509 (2800), 574 (1900)
Pr <sub>4</sub> N <b>14</b>	383 (27400), 401 (35600), 534 (15700)
DMANH <b>14</b>	384 (22300), 402 (28800), 535 (11400)
Pr <sub>4</sub> N <b>15</b>	382 (39000), 399 (42300), 504 (7200)
Bu <sub>4</sub> N <b>15</b>	382 (40000), 399 (45900), 496 (7200)

<sup>a</sup> Accurate concentration and ε values for this compound could not be obtained because of its very low solubility.

*Absorption spectra of the dithioato complexes.* The absorptions of the dithioato complex **13** above 300 nm occur as broad bands centered at 347, 388, 509 and 577 nm and have molar extinction coefficients of ε = 12900, 11300, 2800 and 1900 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, respectively (Figure 2.12). The first two bands are most probably the result of the perturbation of the band observed for the free dithioate **1b** at 346 nm (ε = 12000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), which arises from n-π\* transitions within the CS<sub>2</sub><sup>-</sup> group.<sup>[80]</sup> The low intensity and energy of the 509 and 577 nm bands are typical of metal centered d-d transitions.

**Figure 2.12.** Absorption spectra of complexes **13**, Pr<sub>4</sub>N**14** and Pr<sub>4</sub>N**15** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 298 K.

The absorption spectra of **Q14** (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, DMANH<sup>+</sup>) and **Q15** (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution are similar to each other and show three bands with λ<sub>max</sub> > 330 nm (Table 2.19, Figure 2.12). Surprisingly, these bands are very similar in energy, intensity and shape to those of the diimine derivatives **7a-c** or **11**, respectively. The analogous gold(III) mixed dithiolato/dithioato complexes [Au{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>R<sub>2</sub>-



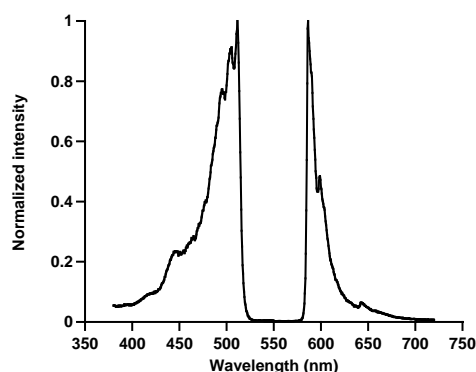
2,7)}\{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>R<sub>2-2,7</sub>)\} (R = H, *t*-Bu, OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sup>[80]</sup> give rise to similar absorptions at slightly higher energies. The two intense, higher-energy bands do not shift by replacing Pt with Pd and are therefore assignable to transitions within the dithiolato ligand. The lowest energy broad band at 534 (**14**) or 504 (**15**) nm is essentially not solvent-dependent, consistent with little or no change in polarity between the ground and excited states. Its origin is uncertain and can only be tentatively assigned. Since a similar band is not observed in the spectra of the bis(dithiolato) complexes Q<sub>2</sub>**2a–c** and Q<sub>2</sub>**3** or the dithioato derivative **13**, it is clear that its existence requires the presence of *both* dithiolato and dithioato ligands. Also, the higher energy observed for this band in the Pd complex **15** suggests a transition involving a HOMO of significant metal orbital character. Given that the rest of the dithiolato complexes described here share a common HOMO of mixed metal/dithiolate orbital character, it is reasonable that the transition responsible for this band involves a HOMO of similar orbital nature. The LUMO is possibly a dithioate-based π\* orbital, which is expected to lie at a lower energy than a similar dithiolate π\* orbital,<sup>[91]</sup> and thus the transition could be described as a particular type of MMLLCT.

## 2.10. Excitation and emission spectra

The complexes (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2a–c**, (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3**, **4,5a–c**, **6**, **7,8a–c**, **9**, **13** and Q**14** (Q = Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, DMANH<sup>+</sup>) are photoluminescent at 77 K and their excitation and emission spectra have been measured both in the solid state (KBr dispersions or polycrystalline samples) and in DMM (DMF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 1:1:1) or PrCN glasses or frozen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions. Room temperature luminescence in the solid state was observed for all of them, whereas only the diimine complexes **7a–c** and the mixed dithiolato/dithioato complex Q**14** emit in fluid CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution at 298 K. Decay lifetimes have been measured for some of the complexes. Quantum yields have been measured for those complexes that are emissive at room temperature. The results of the measurements are summarized in Tables 2.20–24. No detectable luminescence was observed for the Q<sub>2</sub>**12** salts and the palladium complexes **10**, **11** and Q**15**.

*Excitation and emission of the dianionic complexes.* The emission spectra of the dianionic complexes (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2a–c** in DMM glasses at 77 K display a sharp maximum in the range 584–589 nm and less intense shoulders at 600 and 640 nm. When recorded in frozen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions, the spectra are almost identical to those obtained from DMM

glasses, but the shoulders resolve as sharp peaks for **2a** and **2c** (Figure 2.13). These peaks could correspond to vibronic progressions, since the spacings (332–375 and 1450–1508  $\text{cm}^{-1}$ ) approximately coincide with the energies found for the  $\nu(\text{Pt-S})$  and  $\nu(\text{C=CS}_2)$  modes in the solid state IR spectra. The corresponding excitation spectra show the absolute maximum at around 510 nm, which relates to the MLCT band observed in the room temperature absorption spectra. The solid state emission spectra display broad maxima that are generally red-shifted with respect to the solution emissions.



**Figure 2.13.** Excitation and emission spectra of  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 77 K.

**Table 2.20.** Luminescence data for complexes  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a-c}$  and  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ .<sup>a</sup>

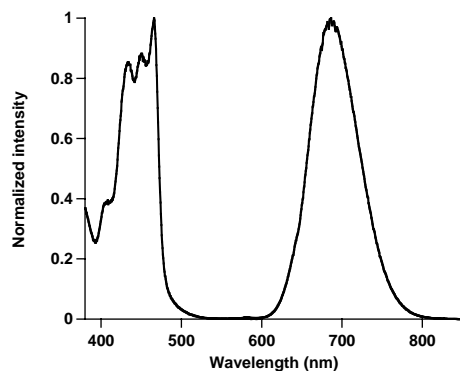
complex	medium (T/K)	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ <sup>b</sup>	$\tau/\mu\text{s}$ <sup>d</sup>
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2a}$	solid (298)	484, 521	544, 595	–
	solid (77)	458, 483, 518	596, 658	
	DMM (77)	454, 511	587, 599, 642 <sup>c</sup>	
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$	solid (298)	363, 456, 554	618	10
	solid (77)	366, 456, 537	632	73
	DMM (77)	456, 510	589, 602	155
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2c}$	solid (298)	473, 525	542, 587, 663	–
	solid (77)	473, 518	633, 657	
	DMM (77)	458, 507	584, 596, <sup>c</sup> 638 <sup>c</sup>	
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$	solid (77)	395, 456, 485	690	198
	DMM (77)	434, 451, 466	686	197

<sup>a</sup> Most intense peak in italics. <sup>b</sup> At the lowest-energy excitation maximum. <sup>c</sup> Shoulder.

<sup>d</sup>  $\pm 5\%$

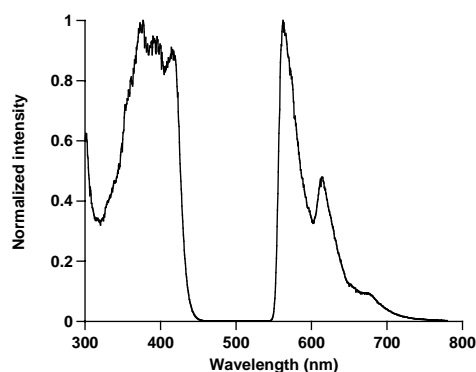
The luminescence of complexes of the types bis(1,1-ethylenedithiolato)platinate(II) has been assigned as having the same orbital nature as the MLCT absorptions, but originating from a triplet excited state.<sup>[16]</sup> The above-mentioned excitation and emission data of **Q<sub>2</sub>2a–c** and the relatively large Stokes shift observed ( $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ ) support the same assignment for these complexes. The emission energies of **Q<sub>2</sub>2a–c** are intermediate between those of the analogous complexes with *i*-mnt (521 nm) and ecda (509 nm) and those of the dithiolene complexes with mnt (712 nm) and qdt (643 nm).<sup>[16]</sup>

Figure 2.14 shows the excitation and emission spectra of the Pd (**Pr<sub>4</sub>N**)**23** in DMM glass at 77 K. The lowest-energy excitation peaks approximately coincide in energy with the MLCT absorption in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 298 K. The emission spectrum shows a symmetrical band at 686 nm with a full width at half-height of  $1474 \text{ cm}^{-1}$  and no discernible vibronic structure. The Stokes shift is very large ( $6882 \text{ cm}^{-1}$ ). Polycrystalline samples of (**Pr<sub>4</sub>N**)**23** at 77 K displayed emission spectra which are very similar to those obtained in DMM glass. The large Stokes shift, lack of vibronic structure and long decay lifetime of nearly  $\mu\text{s}$  are consistent with an essentially metal-centered <sup>3</sup>d-d emitting state.<sup>[92]</sup> As far as we are aware, there are no previous reports on the luminescence of Pd(II) complexes with 1,1-ethylenedithiolato ligands. The dianionic 1,2-dithiolene complex [Pd(mnt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> displays luminescence at 77 K, which arises from a triplet excited state involving a LUMO of essentially d orbital character and a HOMO of mixed Pd(d)/ $\pi_{\text{dithiolate}}$  orbital character.<sup>[77]</sup> Analogous frontier orbital designation and luminescence assignment seem appropriate for (**Pr<sub>4</sub>N**)**23** in view of the particular electronic properties of (fluoren-9-ylidene)methanedithiolato ligands, which have proved to be similar to those of 1,2-dithiolenes in some respects. Thus, although the lowest-energy absorption observable for (**Pr<sub>4</sub>N**)**23** arises from a charge-transfer transition between the mixed metal/dithiolate HOMO and a dithiolate-based  $\pi^*$  orbital, the LUMO is essentially the vacant d orbital of Pd and a state that can be approximately designated as <sup>3</sup>[Pd(d)/ $\pi_{\text{dithiolate}}$ -Pd(d)] becomes the emitting state.



**Figure 2.14.** Excitation and emission spectra of  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$  in DMM glass at 77 K.

*Excitation and emission spectra of the phosphine complexes.* Complexes **4,5a–c** and **6** give rise to very similar excitation and emission spectra in DMM glasses at 77 K, with the absolute maximum at around 560 nm, a less intense peak at 610 nm and a shoulder at 670 nm (Table 2.21, Figure 2.15). The spacings between these peaks range from 1432 to 1518  $\text{cm}^{-1}$  along the series, approaching in some cases the energy of the  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$  mode. The excitation spectra collected at any of the emission peaks are identical and show three maxima in the range 372–416 nm, which brackets the wavelength range observed for the IL/MLCT absorptions. The solid state emission spectra of **4,5a–c** and **6** undergo only slight variations with respect to the spectra in DMM glass.



**Figure 2.15.** Excitation and emission spectra of **4a** in DMM glass at 77 K.

**Table 2.21.** Excitation and emission data for complexes **4,5a–c** and **6**.<sup>a</sup>

complex	medium (T/K)	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ <sup>b</sup>
<b>4a</b>	solid (298)	336, 449	575, 618, 656 <sup>c</sup>
	solid (77)	435	630, 666
	DMM (77)	376, 395, 416	562, 614, 676 <sup>c</sup>
<b>4b</b>	solid (298)	457	585, 634
	solid (77)	456	576, 634
	DMM (77)	376, 394, 416	567, 618, 681 <sup>c</sup>
<b>4c</b>	solid (298)	419	576, 612, 655 <sup>c</sup>
	solid (77)	420	614, 663 <sup>c</sup>
	DMM (77)	373, 416	561, 611, 672 <sup>c</sup>
<b>5a</b>	solid (298)	365, 405, 434	573, 618
	solid (77)	365, 430	530, 614, 660
	DMM (77)	372, 405, 416	561, 610, 673 <sup>c</sup>
<b>5b</b>	solid (298)	365, 436	582, 615, 666
	solid (77)	365, 426	551, 624, 669
	DMM (77)	372, 389, 410	561, 612, 674 <sup>c</sup>
<b>5c</b>	solid (298)	365, 430	565, 614, 675
	solid (77)	423	624, 667
	DMM (77)	372, 391, 414	566, 618, 682 <sup>c</sup>
<b>6</b>	solid (298)	363, 440	635, 662
	solid (77)	363, 427	627, 658
	DMM (77)	373, 390, 409	563, 615, 676 <sup>c</sup>

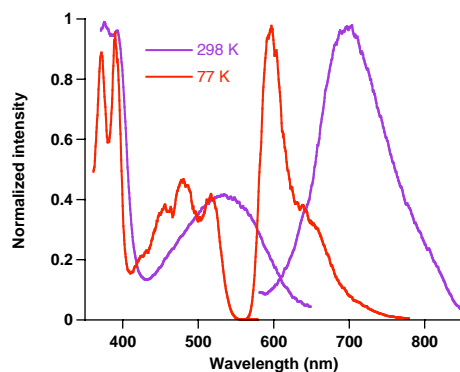
<sup>a</sup> Most intense peak in italics. <sup>b</sup> At the lowest-energy excitation maximum.

<sup>c</sup> Shoulder.

The emissions of the phosphine derivatives **4,5a–c** and **6** can be assigned to electronic transitions of the same orbital nature as the IL/MLCT absorptions, but from a triplet excited state.<sup>[17, 18]</sup> The emission energies are lower than those found for previously described analogous derivatives such as [Pt(ecda)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (495 nm) and approach the energy observed for the 1,2-dithiolene complex [Pt(mnt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (597 nm).<sup>[18]</sup> These energies are consistent with the low energies of the MLCT absorptions, which have been discussed above.

*Excitation and emission spectra of the dbbpy complexes.* The diimine complexes **7a–c** are emissive in fluid CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution at 298 K, which is typical of platinum diimine dithiolates;<sup>[20–24]</sup> excitation at the charge-transfer-to-diimine wavelength maximum results in broad emissions that are maximized around 700 nm (Figure 2.16,

Table 2.22). The corresponding excitation spectra closely reproduce the absorption spectra, with two intense and narrow bands at 380 and 400 nm, and a broad and less intense band at 537 (**7a**), 548 (**7b**) or 535 (**7c**) nm, which coincides in energy with the charge-transfer-to-diimine absorption. The room-temperature emission quantum yields are low ( $1.7\text{--}2.3 \times 10^{-4}$ ) but comparable to those found for other Pt(II) dithiolates containing dbbpy in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>[25]</sup> The emission energies at 298 K did not vary significantly when the spectra were recorded in PrCN. However, at 77 K in PrCN glass the emission band sharpens and blue-shifts to nm and a shoulder appears at around 660 nm. Comparable blue-shifts on going from fluid  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions to PrCN glasses have been found for other Pt(II) diimine dithiolates and ascribed to a common rigidochromic effect observed for many diimine complexes.<sup>[25, 93]</sup> In all cases, the excitation spectra at 77 K were identical when collected at the emission maximum or at the shoulder wavelength. The two higher intensity peaks at 380 and 400 nm, which correspond to dithiolate-based absorptions, are practically unaltered relative to the room-temperature excitation spectra. However, the band corresponding to the charge-transfer-to-diimine absorption, which is broad at 298 K, shows some structure at 77 K, with three relative maxima. It is also solvent dependent, undergoing the expected blue-shift on going from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  to the more polar PrCN solvent. Excitation at any of these maxima produced the same emission spectra.



**Figure 2.16.** Excitation and emission spectra of complex **7c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 K and PrCN at 77 K.

The emissions of previously described Pt(II) diimine complexes containing 1,1-ethylenedithiolates have been assigned as originating from multiple emitting states, which include a triplet state with the same orbital parentage as the charge-transfer-to-diimine absorption and a diimine based  $\pi\text{--}\pi^*$  triplet state.<sup>[22, 36]</sup> The present luminescence data for **7a–c** at 77 K are consistent with an assignment to charge-

transfer-to-diimine excited states, but do not allow to precisely establish a mixed origin for their emissions. Also, the relatively large Stokes shifts observed support a triplet multiplicity for the emitting states. The emission energies of **7a–c** are up to  $2900\text{ cm}^{-1}$  (at 298 K in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) or  $3700\text{ cm}^{-1}$  (at 77 K in PrCN) lower than those of the analogous tbcda, cpdt<sup>[25]</sup> and 2,2-diacetyl-1,1-ethylenedithiolate<sup>[24]</sup> derivatives, but are similar to the emission energy of the 3,4-toluenedithiolate complex.<sup>[25]</sup>

**Table 2.22.** Luminescence data for complexes **7a–c**.<sup>a</sup>

complex	medium (T/K)	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ <sup>b</sup>	$\Phi_{\text{em}}$ <sup>d</sup>
<b>7a</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (298)	380, 398, 537	700	2.0
	PrCN (77)	377, 397, 450, 478, 516	595, 657 <sup>c</sup>	
	solid (298)	578	705	
	solid (77)	475, 582	700	
<b>7b</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (298)	380, 396, 548	711	1.7
	PrCN (77)	377, 397, 457, 490, 524	608, 661 <sup>c</sup>	
	solid (298)	415, 521, 557, 612	730	
	solid (77)	422, 518, 611, 654	776	
<b>7c</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (298)	376, 394, 535	698	2.3
	PrCN (77)	371, 391, 456, 480, 516	626, 652	
	solid (298)	423, 468, 510, 556, 603	633, 677	
	solid (77)	419, 507, 545, 595	668, 730 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup> Most intense peak in italics. <sup>b</sup> At the lowest-energy excitation maximum.

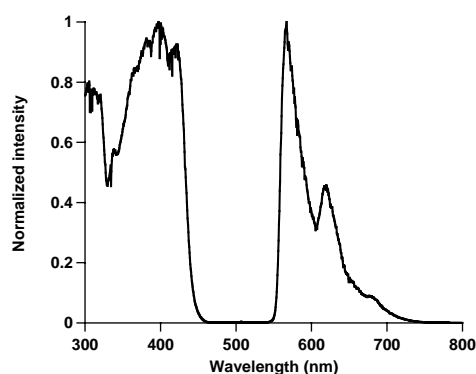
<sup>c</sup> Shoulder. <sup>d</sup>  $\times 10^4$ .

*Excitation and emission spectra of the isocyanide complexes.* The emission spectra of the isocyanide complexes **8a–c** and **9** in PrCN glasses are very similar to those of the phosphine complexes **4,5a–c** and **6**, with an absolute maximum around 570 nm, a less intense peak around 620 nm and a shoulder at 670 nm (Table 2.23, Figure 2.17). The vibronic structure is thus analogous to that observed for the phosphine complexes and the spacing between the absolute maximum and the intermediate peak approximately corresponds to the energy of the  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$  mode. The excitation spectra are also very similar to each other and show three peaks in the range 368–424 nm, which brackets the wavelength range for the lowest-energy absorption in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 K. The Stokes shifts are relatively large ( $6000\text{--}6800\text{ cm}^{-1}$ ) and indicate a triplet multiplicity for the emissive state. The excitation and emission spectra in the solid state are very complicated and in some cases differ drastically from those observed in PrCN glass, probably because of the existence of intermolecular interactions.

**Table 2.23.** Excitation and emission data for the isocyanide complexes **8a–c** and **9**<sup>a</sup>

complex	medium (T/K)	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ <sup>b</sup>
<b>8a</b>	PrCN (77)	368, 402, 424	571, 592 <sup>c</sup> , 565, 655 <sup>c</sup> , 688 <sup>c</sup>
	solid (298)	369, 512	554, 592, 632 <sup>c</sup> , 655 <sup>c</sup>
	solid (77)	366, 409, 497	636, 655
<b>8b</b>	PrCN (77)	369, 399, 423	573, 607, 623 <sup>c</sup>
	solid (298)	366, 442, 543	624, 674 <sup>c</sup>
	solid (77)	461, 541	630, 687
<b>8c</b>	PrCN (77)	381, 398, 423	567, 620, 676 <sup>c</sup>
	solid (298)	368, 457	540 <sup>c</sup> , 574, 618 <sup>c</sup> , 654 <sup>c</sup>
	solid (77)	367, 423, 449	629, 664
<b>9</b>	PrCN (77)	371, 384, 407	563, 613, 670 <sup>c</sup>
	solid (298)	362, 456	591, 626, 661
	solid (77)	376, 397, 422	533, 633, 665

<sup>a</sup> Most intense peak in italics. <sup>b</sup> At the lowest-energy excitation maximum. <sup>c</sup> Shoulder.

**Figure 2.17.** Excitation and emission spectra of complex **8c** in PrCN at 77 K.

The characteristics of the emissions of **8a–c** and **9** in PrCN at 77 K point to a transition that involves the same orbitals as the IL/MLCT absorption, but from a triplet excited state. This assignment is analogous to that for the phosphine complexes **4,5a–c** and **6**. Before the present work, the luminescence of Pt(II) complexes with isocyanides and 1,1-ethylenedithiolato ligands had not been described.

*Excitation and emission spectra of the dithioato complexes.* The dithioato complex **13** emits at 714 nm in frozen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution at 77 K. The excitation spectrum closely reproduces the absorption profile in the range 380–620 nm (Figure 2.18). The emission and excitation spectra of this compound in toluene glass at 77 K were identical

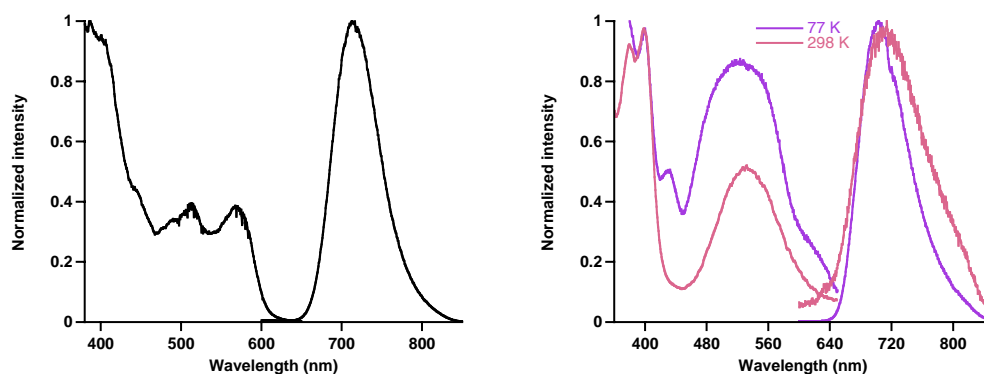


to those obtained in frozen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution. Luminescence data of related dithioato complexes of platinum are not available for comparison. The possible origins of this emission include charge-transfer to dithioate and metal centered transitions.

**Table 2.24.** Luminescence data for complexes **13**,  $\text{Pr}_4\text{N14}$  and  $\text{DMANH14}$ .<sup>a</sup>

complex	medium (T/K)	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ <sup>b</sup>	$\Phi_{\text{em}}$ <sup>d</sup>
<b>13</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (77)	<i>400, 513, 569</i>	714	
	solid (298)	<i>437, 589</i>	703	
	solid (77)	<i>526, 581</i>	732	
$\text{Pr}_4\text{N14}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (298)	378, 398, 530	711	1.5
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (77)	400, 432, 521	703	
	solid (298)	<i>523, 561</i>	701	
	solid (77)	564	724	
$\text{DMANH14}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (298)	381, <i>400</i> , 534	720	1.4
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (77)	381, 404, 535	704	

<sup>a</sup> Most intense peak in italics. <sup>b</sup> At the lowest-energy excitation maximum. <sup>c</sup> Shoulder. <sup>d</sup>  $\times 10^4$ .



**Figure 2.18.** Left: Excitation and emission spectra of **13** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 77 K. Right: Excitation and emission spectra of  $\text{Pr}_4\text{N14}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 K and at 77 K.

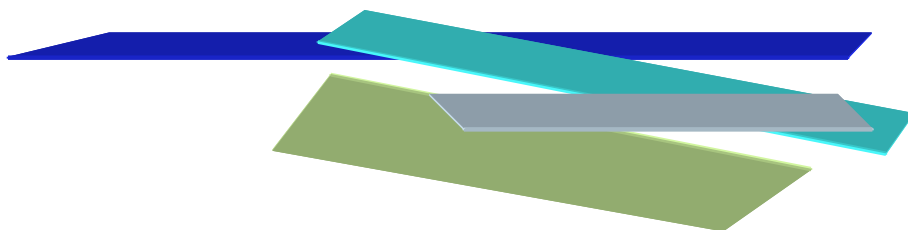
The  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  and  $\text{DMANH}^+$  salts of the mononuclear mixed dithioato/dithiolato complex **14** are emissive in fluid  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution at 298 K when excited at the lowest-energy absorption wavelength (Figure 2.18). The emission band is broad and maximized at 711 ( $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ) or 720 ( $\text{DMANH}^+$ ) nm. The corresponding excitation spectra are almost superimposable on the absorption spectra at 298 K. For the measurements at 77 K, the most suitable solvent was  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  because the salts **Q14** underwent partial deprotonation in glass-forming solvents or mixtures such as EtOH/MeOH, PrCN and DMM, and were not soluble in toluene. The emission band in frozen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions

is sharper and slightly blue-shifted, and the excitation spectra are similar to those at room-temperature in fluid  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution. The transition responsible for the emission of **Q14** has probably the same orbital nature as the lowest-energy absorption, which we have tentatively assigned to a MMLLCT.

---

# 3

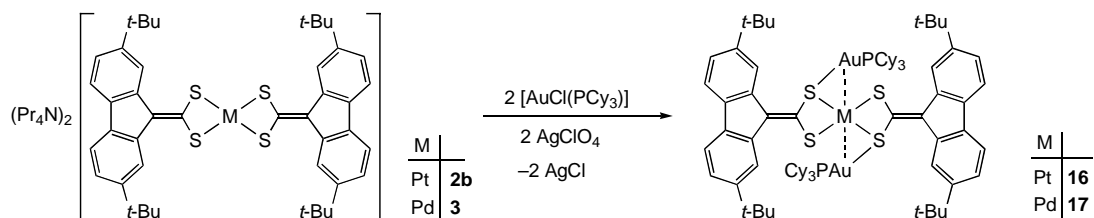
**Heteropolynuclear complexes of Pt/Au,  
Pt/Ag, Pd/Au and Pd/Ag with (2,7-di-*tert*-  
butylfluoren-9-ylidene)methanedithiolate**





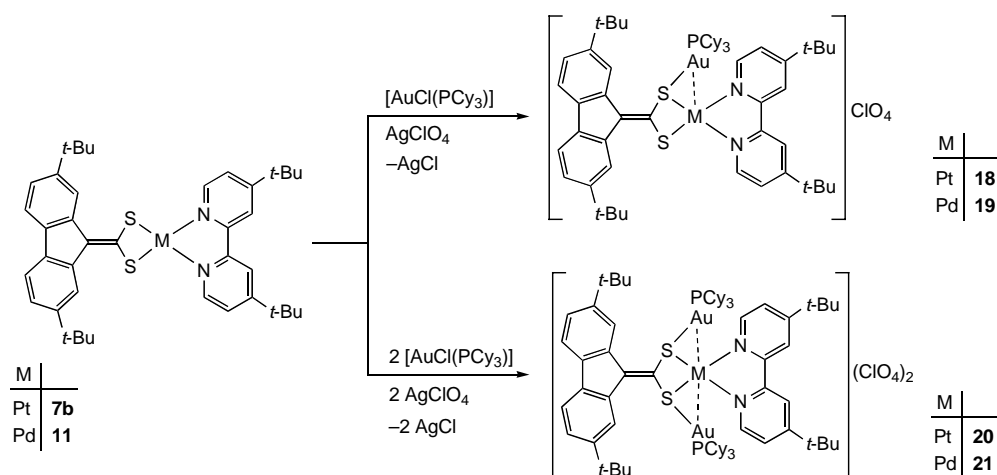
### 3.1. Synthesis

The series of complexes  $[M\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}_2\{Au(PCy_3)\}_2]$  [ $M = Pt$  (**16**),  $Pd$  (**17**)],  $[M\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}(dbbpy)\{Au(PCy_3)\}]\text{ClO}_4$  [ $M = Pt$  (**18**),  $Pd$  (**19**)], and  $[M\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}(dbbpy)\{Au(PCy_3)\}_2](\text{ClO}_4)_2$  [ $M = Pt$  (**20**),  $Pd$  (**21**)], were prepared by reacting  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$  and  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ , or **11** and **7b** with acetone solutions of  $[Au(\text{OClO}_3)(\text{PCy}_3)]$ , which in turn were generated from  $[AuCl(\text{PCy}_3)]$  and  $\text{AgClO}_4$  and used in situ in the appropriate molar ratios (Scheme 3.1). The neutral complexes **16** and **17** precipitated as yellow solids from the reaction mixtures and are remarkably stable compounds.



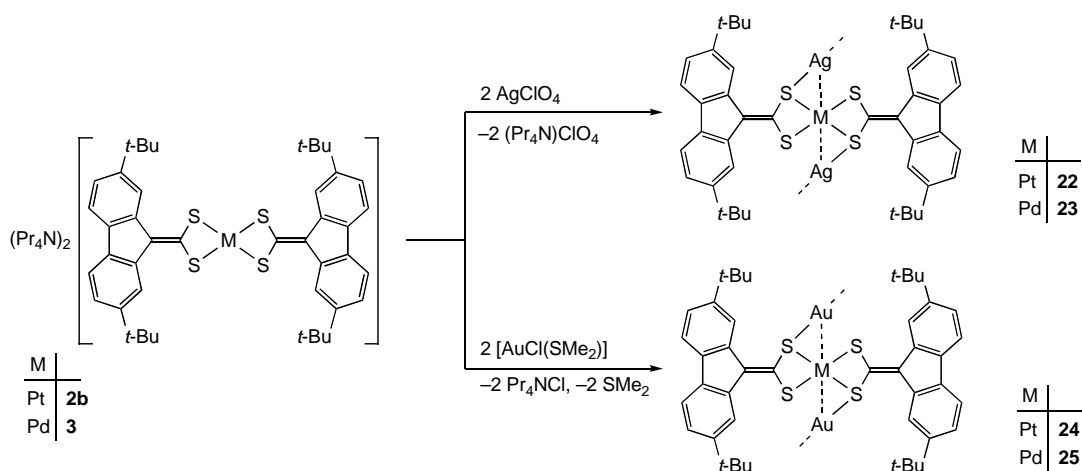
Scheme 3.1

The cationic complexes were crystallized from acetone/diethyl ether as moderately stable orange (**18** and **19**), bright yellow (**20**) or yellowish orange (**21**) solids. The monoaurated derivatives **18** and **19** are stable in most common organic solvents, but undergo appreciable dissociation of  $[Au(\text{PCy}_3)]^+$  units in DMSO,  $\text{PrCN}$  and DMF at concentrations below  $10^{-4}$  M. The dissociation of  $[Au(\text{PCy}_3)]^+$  units in solution is more favored for the diaurated compounds **20** and **21** because of their dicationic nature and the diminished donating ability of **18** and **19** relative to **11** and **7b**. Thus, although **20** and **21** are stable in essentially non-coordinating solvents such as  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CHCl}_3$ , a significant dissociation of  $[Au(\text{PCy}_3)]^+$  units to give **18** and **19** takes place in all coordinating solvents, which can be complete at concentrations below  $10^{-4}$  M. These dissociation processes were revealed by the electronic absorption spectra and are further discussed below.



Scheme 3.2

The reactions of  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$  and  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$  with  $\text{AgClO}_4$  in 1:2 molar ratio in acetone afforded  $[\text{M}\text{Ag}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_2\text{-}2,7)\}_2]$  [ $\text{M} = \text{Pt}$  (**22**),  $\text{Pd}$  (**23**)], which precipitate as orange solids. Similarly, the reactions with  $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$  gave  $[\text{MAu}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_6(t\text{-Bu})_2\text{-}2,7)\}_2]$  [ $\text{M} = \text{Pt}$  (**24**),  $\text{Pd}$  (**25**)] (Scheme 3.3). Because of their very low solubility in all common solvents, complexes **22-25** could not be characterized by NMR or X-ray diffraction studies. Their elemental analyses are consistent with the proposed stoichiometry, which is also supported by the fact that the reaction of **25** with  $\text{PCy}_3$  in 1:2 ratio in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gave complex **17**. The structures of **22-25** are expected to be polymeric. It is likely that the Ag or Au ions coordinate to one of the sulfur atoms of each of the dithiolato ligands, as in **16** and **17**, and then complete their linear coordination with sulfur atoms of adjacent monomers (Scheme 3.3).

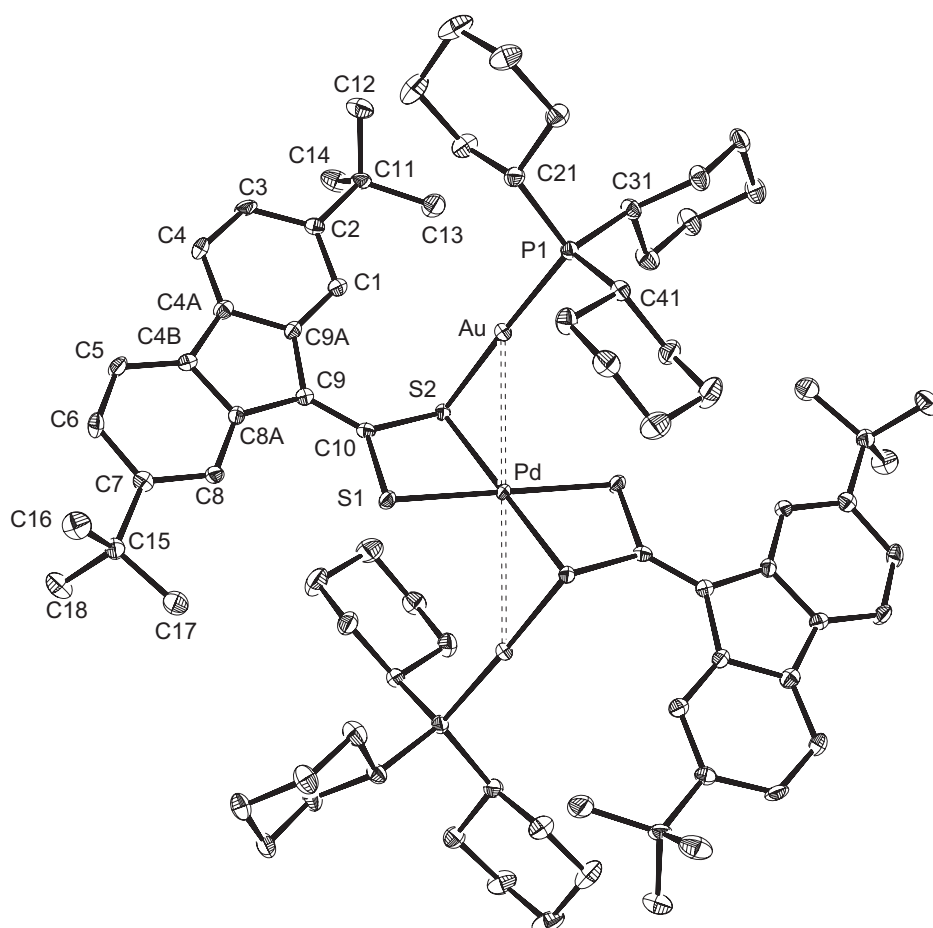


Scheme 3.3

### 3.2. Crystal structures of complexes

Structures of  $[M\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}_2(AuPCy_3)_2]$  [ $M = Pt$  (**16**) and  $Pd$  (**17**)]. The X-ray single-crystal structure analyses of **16** and **17** revealed that these complexes are isostructural and form isomorphous crystals with very similar unit cell dimensions. The structure of **17** is shown in Figure 3.1. Selected bond distances and angles for both complexes are listed in Table 3.1. The molecules exhibit crystallographic inversion symmetry and therefore the  $MS_4$  cores are strictly planar. Both structures reveal very similar bond distances around the Pd and Pt atoms, which is attributable to their almost equivalent covalent radii.<sup>[83]</sup> The coordination geometries around these atoms and the M-S bond distances are also very similar to those found in the crystal structures of  $(Me_4N)_2[Pd\{S_2C=C(COMe)_2\}_2]$ <sup>[41]</sup> and several salts of  $[M(i-mnt)_2]^{2-}$ ,  $M = Pd$ ,<sup>[15, 94]</sup>  $Pt$ .<sup>[95]</sup> The fluoren-9-ylidene moieties are practically planar [main deviation from plane: 0.019 (**16**), 0.017 (**17**) Å] and rotated by 14.3° in both cases with respect to the S(1)-C(10)-S(2) plane. The gold atoms are bonded to one of the sulfur atoms of each dithiolato ligand and lie above and below the  $MS_4$  plane. The arrangement of the gold atoms with respect to the  $MS_4$  core is defined by the angles Au-S(2)-M of 81.91(4)° (**16**) or 81.75(2)° (**17**) and the torsion angles Au-S(2)-M-S(1) of 107.31° (**16**) or 107.70° (**17**). The coordination around gold is almost linear and the Au-S(2) distances of 2.3386(14) Å (**16**) or 2.3316(7) Å (**17**) are comparable to those found in the dinuclear complexes  $[\{Au(PR_3)\}_2\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}]$  ( $R = Me, Ph$ ) and  $[\{Au(PPh_3)\}_2\{S_2C=C(C_{12}H_8)\}]$ <sup>[80]</sup> or the mononuclear complexes  $[Au\{SC(=S)NEt_2\}(PCy_3)]$ , and  $[Au\{SC(=S)OR\}(PCy_3)]$  ( $R = Ph, Pr, i-Pr, Et$ ),<sup>[96]</sup> all of which feature  $[Au(PR_3)]^+$  units bonded to non-bridging thiolate functions. Despite the apparent strength of the Au-S bonds, the coordination of  $[Au(PCy_3)]^+$  units to the  $[M\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}_2]^{2-}$  anions does not have a significant influence on the bond distances and angles in the  $MS_4$  core and causes only a slight lengthening of the C(10)-S(2) bond distance [1.790(6) Å (**16**), 1.790(3) Å (**17**)] as compared to C(10)-S(1) [1.753(6) Å (**16**), 1.749(3) Å (**17**)], which is attributable to a decrease in the bond order. There are Au...M contacts of 3.0529(2) Å (**16**) and 3.04793(14) Å (**17**), which are shorter than the sum of van der Waals radii for Au and Pt (3.38 Å) or Pd (3.29 Å)<sup>[87]</sup> and lie in the range expected for  $d^8$ - $d^{10}$  metallophilic interactions.<sup>[70, 97]</sup> We note that only five crystal structures in the Cambridge Structural Database<sup>[98]</sup> display weak Pd...Au contacts of similar length, namely those of  $[\{Pd(SeH)(PPh_3)\}_2\{Au(PPh_3)\}_2(\mu_3-Se)_2]$  (3.067 Å),<sup>[99]</sup>  $[PdCl_2\{AuCl(PPh_2CH_2SPh)\}_2]$  (3.142 Å),<sup>[100]</sup>  $[\{Pd(CN)_2\}Au(\mu-dcpm)_2]$

[2.954 Å; dcpm = bis(dicyclohexylphosphino)methane],<sup>[97]</sup>  $[\{\text{Pd}(\text{dbbpy})\}_2\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_2(\mu_3\text{-O})_2\}]$  (2.985 Å) and  $[\{\text{Pd}(\text{dbbpy})\}_4\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_2(\mu_3\text{-O})_3\}](\text{BF}_4)_3$  (3.071, 3.065, 3.211 Å)<sup>[101]</sup> while other five structures exhibit Pd...Au distances in the range 3.300-3.500 Å.<sup>[99, 102]</sup> Complexes with weak Pt...Au contacts are more numerous<sup>[67, 97, 103]</sup> and include the tetranuclear complex  $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}_2\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{COMe})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$  (3.224, 3.334 Å),<sup>[42]</sup> the trinuclear ylide complex  $[\text{Au}_2\text{Pt}\{\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$  (3.034 Å),<sup>[104]</sup> and several complexes with bridging sulphido ligands (range 3.016-3.495 Å).<sup>[105]</sup> The 1,2-dithiolene complex  $[\text{Pt}(\text{mnt})_2\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\}]$ <sup>[106]</sup> (mnt = maleonitridedithiolate) is the closest structural relative to complexes **16** and **17** and exhibits also inversion symmetry and similarly situated  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  units, but with a wider Au-S-Pt angle of 95.45° leading to an appreciably longer Au...Pt distance of 3.415 Å.



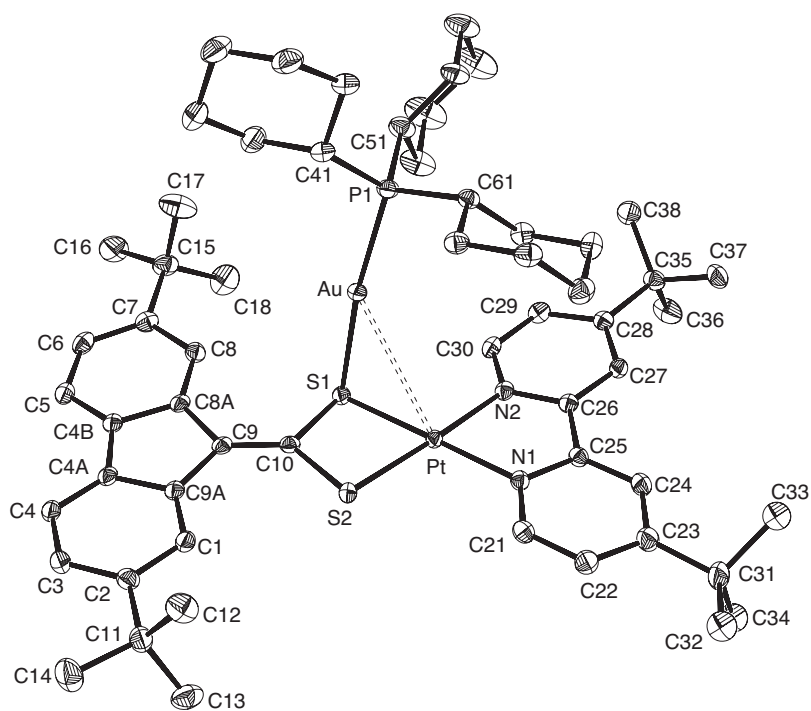
**Figure 3.1.** Structure of **17** (ORTEP plot, 50% probability).



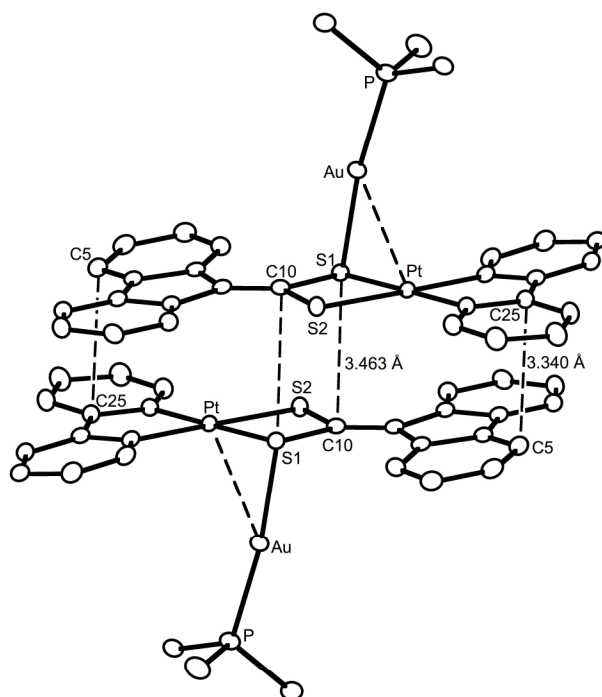
**Table 3.1.** Selected bond distances (Å) and angles (°) for **16** and **17**.

Bond distances	16	17	Bond angles	16	17
Au(1)-P(1)	2.2613(15)	2.2630(7)	P(1)-Au(1)-S(2)	175.16(5)	175.80(2)
Au(1)-S(2)	2.3386(14)	2.3316(7)	P(1)-Au(1)-Pt	131.81(4)	131.494(18)
Au(1)-Pt	3.0529(2)	3.04793(14)	S(2)-Pt-S(1)#1	105.36(5)	105.06(2)
Pt-S(2)	2.3191(14)	2.3259(6)	S(2)-Pt-S(1)	74.64(5)	74.94(2)
Pt-S(1)	2.3276(15)	2.3282(7)	S(1)#1-Pt-Au(1)	87.42(4)	86.995(17)
S(1)-C(10)	1.753(6)	1.749(3)	C(10)-S(1)-Pt	90.1(2)	89.68(9)
S(2)-C(10)	1.790(6)	1.790(3)	C(10)-S(2)-Pt	89.51(19)	88.76(9)
C(9)-C(10)	1.353(7)	1.355(4)	C(10)-S(2)-Au(1)	103.31(18)	103.28(9)
			Pt-S(2)-Au(1)	81.91(4)	81.75(2)
			S(1)-C(10)-S(2)	105.4(3)	106.22(14)

Structure of  $[Pt\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}(dbbpy)\{Au(PCy_3)\}](ClO_4)\cdot Me_2CO$  (**18**). The structure of complex **18** (Figure 3.2) was solved as an acetone monosolvate. Selected bond distances and angles are listed in Table 3.2. The essentially planar  $[Pt\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}(dbbpy)]$  unit (mean deviation 0.062 Å, excluding the *t*-Bu groups) is coordinated to a  $[Au(PCy_3)]^+$  unit through one of the sulfur atoms of the dithiolato ligand. The Au-S(1) distance and the arrangement of the  $[Au(PCy_3)]^+$  unit relative to the  $[Pt\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}(dbbpy)]$  complex are similar to those found in **16** and **17**, the torsion angle Au(1)-S(1)-Pt(1)-S(2) of 107.67° being almost identical to the corresponding one in **16** and **17**. However, the angle Au(1)-S(1)-Pt(1) of 91.93(2)° is appreciably wider and leads to a longer Au...Pt contact of 3.3108(2) Å. The Pt-S(1) bond distance [2.2683(7) Å] is slightly shorter than Pt-S(2) [2.2836(7) Å], but they are not significantly different from the Pt-S distances found in  $[Pt\{S_2C=(MeO-fy)\}(dbbpy)]$  (**7c**, Section 2.4). As in the cases of **16** and **17**, the coordination of a  $[Au(PCy_3)]^+$  unit to one of the sulphur atoms of the dithiolato ligand causes a lengthening of the corresponding C-S distance [C(10)-S(1), 1.794(3) Å] relative to the other one [C(10)-S(2), 1.756(3) Å]. The cations of **18** stack in pairs, related by an inversion center (Figure 4). The distance between the mean planes of two adjacent  $[Pt\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_2-2,7)\}(dbbpy)]$  units is 3.437 Å, which is typical for  $\pi$ -stacked planar molecules,<sup>[80, 107]</sup> and the closest contacts are found between atoms C(10) and S(1) (3.463 Å), and between C(25) and C(5) (3.340 Å).



**Figure 3.2.** Thermal ellipsoid plot (50% probability) of the cation of complex **18**.

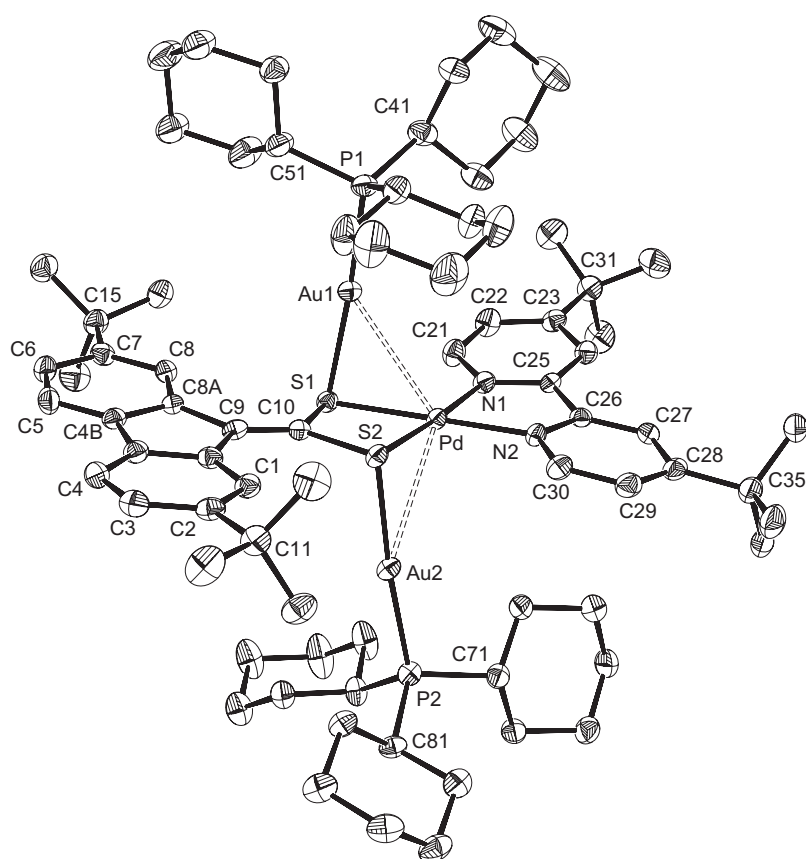


**Figure 3.3.** A stacked dimer in the structure of **18** (thermal ellipsoids with 50% probability). The shortest contacts are highlighted by dashed lines. Hydrogen atoms and *t*-Bu and Cy groups are omitted for clarity.

**Table 3.2.** Selected bond distances (Å) and angles (°) for **18**.

Bond distances		Bond angles	
Au(1)-Pt(1)	3.3108(2)	P(1)-Au(1)-S(1)	172.31(3)
Au(1)-P(1)	2.2735(7)	P(1)-Au(1)-Pt(1)	131.336(19)
Au(1)-S(1)	2.3366(7)	N(1)-Pt(1)-N(2)	79.46(9)
Pt(1)-N(1)	2.035(2)	N(1)-Pt(1)-S(1)	179.34(7)
Pt(1)-N(2)	2.036(2)	N(2)-Pt(1)-S(1)	101.11(7)
Pt(1)-S(1)	2.2683(7)	N(1)-Pt(1)-S(2)	103.57(7)
Pt(1)-S(2)	2.2836(7)	N(2)-Pt(1)-S(2)	176.97(7)
S(1)-C(10)	1.794(3)	S(1)-Pt(1)-S(2)	75.87(2)
S(2)-C(10)	1.756(3)	C(10)-S(1)-Pt(1)	89.80(9)
C(9)-C(10)	1.347(4)	C(10)-S(1)-Au(1)	106.03(9)
		Pt(1)-S(1)-Au(1)	91.93(2)
		C(10)-S(2)-Pt(1)	90.25(9)
		S(2)-C(10)-S(1)	104.02(14)

Structure of  $[Pd\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}(dbbpy)\{Au(PCy_3)\}_2](ClO_4)_2 \cdot THF \cdot C_6H_{14}$  (**21**). Complex **21** crystallized with one molecule of THF and another of hexane in the asymmetric unit. The molecular structure of the dication is shown in Figure 3.4 and selected bond distances and angles are given in Table 3.3. The structure is comprised of one  $[Pd\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}(dbbpy)]$  unit with two  $[Au(PCy_3)]^+$  units bonded to the sulfur atoms of the dithiolato ligand. The Au(1)-S(1) and Au(2)-S(2) bond distances of 2.3452(9) and 2.3345(9) Å, respectively, compare well to those found for **17** and the torsion angles Au(1)-S(1)-Pd-S(2) and Au(2)-S(2)-Pd-S(1) of 97.38 or 99.25°, respectively, are slightly narrower. The angle Au(1)-S(1)-Pd of 82.94(3)° is similar to the corresponding one in **17** and leads to a comparable Pd...Au(1) short contact of 3.0658(3) Å, while the wider Au(2)-S(2)-Pd angle of 90.01(3)° compares to the value found for Au-S(1)-Pt in **18** and leads to a longer Pd...Au(2) contact of 3.2670(3) Å. As expected in view of the previous structures, the C(10)-S(1) and C(10)-S(2) bond distances of 1.784(4) and 1.785(4) Å are somewhat longer than the corresponding distances in **11**, while the lengthening of the Pd-S(1) and Pd-S(2) distances [2.2839(10) and 2.2851(9) Å] relative to **11** is less important.



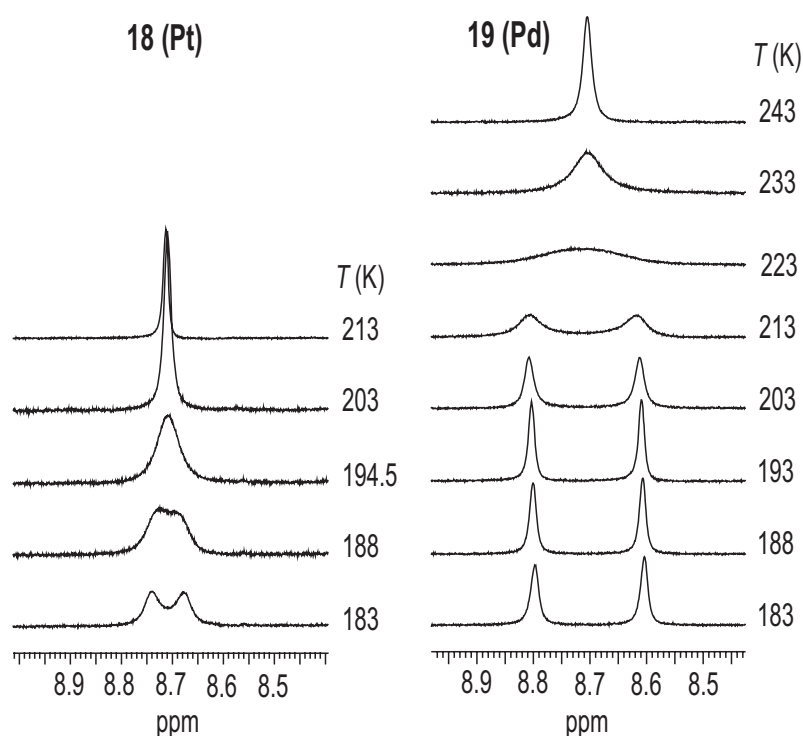
**Figure 3.4.** Thermal ellipsoid plot (50% probability) of the cation of complex **21**.

**Table 3.3.** Selected bond distances (Å) and angles (°) for **21**.

Bond distances		Bond angles	
<b>Au(1)-P(1)</b>	2.2543(10)	<b>P(1)-Au(1)-Pd(1)</b>	132.92(3)
<b>Au(1)-S(1)</b>	2.3452(9)	<b>P(2)-Au(2)-S(2)</b>	174.94(3)
<b>Au(1)-Pd(1)</b>	3.0658(3)	<b>P(2)-Au(2)-Pd(1)</b>	131.76(3)
<b>Au(2)-P(2)</b>	2.2714(10)	<b>N(2)-Pd(1)-N(1)</b>	79.30(12)
<b>Au(2)-S(2)</b>	2.3345(9)	<b>N(2)-Pd(1)-S(1)</b>	179.11(9)
<b>Au(2)-Pd(1)</b>	3.2670(3)	<b>N(1)-Pd(1)-S(1)</b>	101.54(9)
<b>Pd(1)-N(2)</b>	2.047(3)	<b>N(2)-Pd(1)-S(2)</b>	102.78(9)
<b>Pd(1)-N(1)</b>	2.050(3)	<b>N(1)-Pd(1)-S(2)</b>	176.56(9)
<b>Pd(1)-S(1)</b>	2.2839(10)	<b>S(1)-Pd(1)-S(2)</b>	76.36(3)
<b>Pd(1)-S(2)</b>	2.2851(9)	<b>N(1)-Pd(1)-Au(2)</b>	137.41(8)
<b>S(1)-C(10)</b>	1.784(4)	<b>Au(1)-Pd(1)-Au(2)</b>	124.413(10)
<b>S(2)-C(10)</b>	1.785(4)	<b>C(10)-S(1)-Pd(1)</b>	89.46(12)
<b>C(9)-C(10)</b>	1.339(5)	<b>C(10)-S(1)-Au(1)</b>	94.41(12)
		<b>Pd(1)-S(1)-Au(1)</b>	82.94(3)
		<b>C(10)-S(2)-Pd(1)</b>	89.39(12)
		<b>C(10)-S(2)-Au(2)</b>	102.11(12)
		<b>Pd(1)-S(2)-Au(2)</b>	90.01(3)
		<b>S(1)-C(10)-S(2)</b>	104.61(19)

### 3.3. NMR spectra and dynamic behaviour

The room temperature  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the Pd/Au and Pt/Au complexes **16**, **17**, **18** and **19** are not in agreement with the structures found in the solid state. In all cases, the dithiolato ligands give rise to only three resonances for the aromatic protons H1/H8, H3/H6 and H4/H5 and one resonance for the *t*-Bu groups in the  $^1\text{H}$ -NMR spectra, while the coordination of one of the sulfur atoms to a  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  unit should make all the aromatic protons and the *t*-Bu groups inequivalent. This suggests the existence of a dynamic process involving the migration of the  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units between the sulfur atoms of the dithiolato ligands. Such a process can be clearly confirmed for the simplest cases **18** and **19** by means of variable temperature  $^1\text{H}$  NMR analyses. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the Pd complex **19** at 183 K in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  shows two resonances for the H1 and H8 protons of the dithiolato ligand at  $\delta$  8.80 and 8.60, which coalesce at 223 K and at 293 K give rise to one resonance at  $\delta$  8.71 (Figure 3.5). The rest of aromatic protons of the dithiolato and dbbpy ligands in **19** are also affected by the lack of symmetry caused by the coordination of one of the sulfur atoms to the  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  unit, although to a lesser extent; their resonances broaden and move to lower frequencies upon cooling to 183 K and only that of H5 (dbbpy) splits into two broad signals (Figure A4 of Appendix A). The resonance of the *t*-Bu groups of the dithiolato ligand in **19** also splits at 183 K  $^\circ\text{C}$  into two broad singlets at  $\delta$  1.45 and 1.41, which coalesce at 203 K, while the resonance arising from the *t*-Bu groups of dbbpy does not split. In the case of the Pt complex **18**, only the resonances corresponding to the H1 and H8 protons split at 183 K, appearing as broad signals at  $\delta$  8.69 and 8.63 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  and coalesce at 188 K. The rest of aromatic protons of **18** undergo severe broadening and, particularly for the H6 atom of dbbpy, an important shift to lower frequencies on cooling down to 183 K (Figure A3 of Appendix A). The Arrhenius and Eyring activation parameters corresponding to these processes can be obtained by means of line-shape analysis of the temperature-dependent H1/H8 resonances and are listed in Table 3.4.



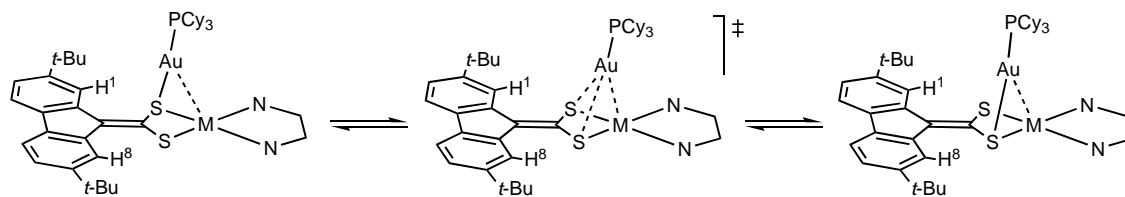
**Figure 3.5.** Variable-Temperature  $^1\text{H}$  NMR spectra of complexes **18** and **19** (H1 and H8 resonances).

**Table 3.4.** Arrhenius and Eyring Activation Parameters for the Exchange Processes in **18** and **19**.

Compound	$E_A$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H^\ddagger$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\ddagger$ ( $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$T_{\text{coal}}$ (K)	$\Delta G^\ddagger_{\text{coal}}$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
<b>18</b>	$7.4 \pm 1.1$	$7.1 \pm 0.5$	$-12 \pm 2$	188	$9.3 \pm 0.1$
<b>19</b>	$10.6 \pm 0.6$	$10.1 \pm 0.6$	$-2 \pm 2$	223	$10.7 \pm 0.2$

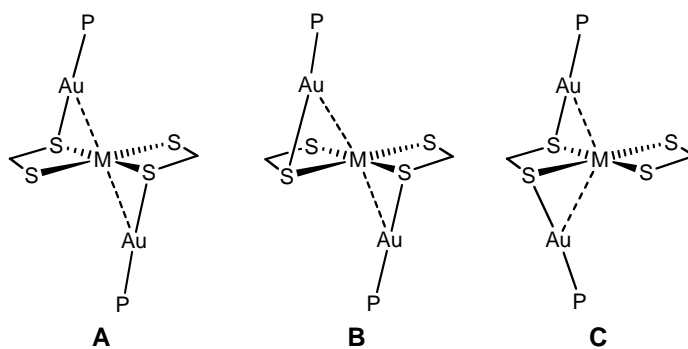
The coalescence temperature and activation enthalpy are significantly higher for the Pd complex **19** than for its Pt counterpart **18**, and are also associated with a larger splitting of the H1/H8 resonances for the Pd complex (0.20 ppm for **19** vs. 0.06 ppm for **18**). It is reasonable to propose that the migration of the  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  unit takes place through a symmetrical transition state, in which the metallophilic  $\text{M}\cdots\text{Au}$  contact strengthens as the Au-S bond cleaves and a new Au-S bond begins to form (Scheme 3.4). The  $\text{M}\cdots\text{Au}$  interaction could thus assist the migration process by lowering the energy of such a transition state. The higher enthalpy of activation for **19** as compared to **18** would then be the consequence of Pd $\cdots$ Au contacts being weaker, that is, having a lower interaction energy, than Pt $\cdots$ Au contacts. Additionally, the stronger Pt $\cdots$ Au interaction in **18** could be connected with a weaker effect of the  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  unit on the H1/H8 atoms and therefore a smaller splitting of their resonances. With regard to the entropy of activation, it is close to zero for the Pd complex **19**, which is typical for

unimolecular processes. However, the more negative  $\Delta S^\ddagger$  value found for the Pt complex **18** does not have a clear explanation; the participation of the perchlorate anion in the formation of the transition state can be one of the possible causes.



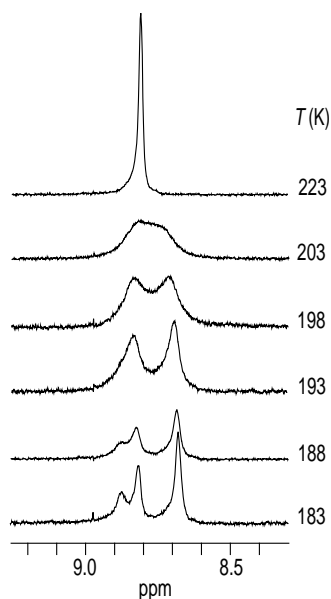
**Scheme 3.4**

The variable temperature  $^1\text{H}$  NMR and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of **17** also confirmed the existence of a dynamic process. In this case, however, the migration of the  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units between the sulfur atoms can lead to three different isomers, labeled as **A**, **B** and **C** in Scheme 3.5.



**Scheme 3.5**

At 183 K, the  $^1\text{H}$  NMR spectrum shows that only the resonances of the H1 and H8 protons split, giving three broad signals at  $\delta$  8.87, 8.82 and 8.68 with relative intensities 0.7:1.2:2.0, which coalesce at 203 K (Figure 3.6), while the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum shows two broad signals at  $\delta$  57.4 and 57.3 with relative intensities 1:1.5, which coalesce at 188 K. These data suggest the presence of two different isomers with inequivalent H1 and H8 protons in different concentrations, although it is likely that the three possible isomers are indeed present, and that two of them (**A** and **B**) give rise to almost coincident  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  resonances that do not resolve at 183 K. In the case of the Pt complex **16**, no splitting of the H1/H8 or phosphorus resonances was observed at 183 K, most probably because of a much lower coalescence temperature.



**Figure 3.6.** Variable-Temperature  $^1\text{H}$  NMR spectra of complex **17** (H1 and H8 resonances).

Although the variable temperature NMR data of **16** and **17** did not allow us to determine any activation parameters, the lower coalescence temperatures as compared to **18** and **19** are indicative of higher rate constants and lower enthalpies of activation. If we assume a transition state similar to that proposed for **18** and **19**, this observation is consistent with stronger  $\text{M}\cdots\text{Au}$  contacts in **16** and **17** as compared to **18** and **19**, which are expected because of the dianionic nature of the mononuclear precursors  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$  and  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$  and the higher Coulombic contribution to these interactions.<sup>[69]</sup> An analogous reasoning leads to the conclusion that the  $\text{Pd}\cdots\text{Au}$  contacts in **17** must be weaker than the  $\text{Pt}\cdots\text{Au}$  contacts in **16**, which is coherent with the differences observed between **18** and **19**. As far as we are aware, there are no systematic studies that would permit a direct comparison of the interaction energies for  $\text{Pd}\cdots\text{Au}$  and  $\text{Pt}\cdots\text{Au}$  contacts. However, it is usually accepted that metallophilic interactions between heavier elements are stronger because of increasing contribution of relativistic effects.<sup>[70, 108]</sup> In connection with this, we note that recent calculations on the model *trans*- $\text{H}_2\text{Pd}(\text{PH}_3)_2\cdots\text{HAuPH}_3$  yielded an interaction energy of  $8.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  for the  $\text{Pd}\cdots\text{Au}$  contact (LMP2),<sup>[100]</sup> while in *trans*- $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{CN})_2\cdots\text{Au}(\text{PH}_3)_2^+$  the  $\text{Pt}\cdots\text{Au}$  interaction energy is  $10.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (MP2).<sup>[97]</sup>

The trinuclear complexes **20** and **21** are also expected to undergo a similar dynamic process leading to the interchange of the  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units between the sulfur atoms. However, the dithiolato ligand in these molecules does not have inequivalent H1



and H8 protons or *t*-Bu groups, and therefore their dynamic behavior cannot be verified by means of variable temperature NMR measurements.

### 3.4. IR spectra

As we have shown in Section 2.6, the energy of the  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$  band in complexes with (fluoren-9-ylidene)methanedithiolate and its substituted derivatives is sensitive to variations in the electron-accepting ability of the metal center. Usually, a higher oxidation state and/or the presence of weaker donor ligands strengthen the  $\pi$  component of the  $\text{C}=\text{CS}_2$  double bond, thereby increasing the energy of the corresponding stretching vibration. The energy of the  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$  band increases significantly on going from  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$  and  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$  to the trinuclear **16** and **17** complexes ( $1538\text{ cm}^{-1}$  in both cases) because the coordinated  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units withdraw additional electron density from the dithiolato ligands. Similarly, the cationic complexes **18** and **19** display higher energies for this band ( $1564$  or  $1572\text{ cm}^{-1}$ , respectively) than their mononuclear precursors **7b** and **11**. However, the  $\nu(\text{C}=\text{CS}_2)$  band was not observed in the IR spectra of the trinuclear complexes **20** and **21**.

Bands arising from  $\nu(\text{M}-\text{S})$  modes were observed only for **16**, **17** and **22-25**. The complexes with  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units show two very close bands at  $346$  and  $336\text{ cm}^{-1}$  (**16**) or  $354$  and  $334\text{ cm}^{-1}$  (**17**), while for the coordination polymers only one band is observed at  $341$  (**22**),  $340$  (**23**),  $336$  (**24**) or  $334\text{ cm}^{-1}$  (**25**). These data confirm that the anions **2b** and **3** retain their structures in complexes **22-25**.

**Table 3.5.** Most relevant IR data for the heteronuclear dithiolato complexes ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Complex	$\nu(\text{C}=\text{S}_2)$	$\nu(\text{M}-\text{S})$	Complex	$\nu(\text{C}=\text{S}_2)$	$\nu(\text{M}-\text{S})$
<b>16</b>	1358	346, 336	<b>22</b>	1556	341
<b>17</b>	1358	354, 334	<b>23</b>	1556	340
<b>18</b>	1572	–	<b>24</b>	1574	336
<b>19</b>	1564	–	<b>25</b>	1568	334

### 3.5. Molar conductivities in solution

The molar conductivities of complexes **18-21** were measured in acetone at concentrations of  $5 \times 10^{-4}\text{ M}$  or lower. The values found for complexes **18** ( $157\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ) and **19** ( $145\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ) are only slightly higher than expected for 1:1

electrolytes (range 100–140  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ).<sup>[88]</sup> However, the conductivities found for **20** (288  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) and **21** (289  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) are much higher than the reference values for 1:2 electrolytes (160–200  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ), which could be attributable to the partial dissociation of  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units in solution.

**Table 3.6.** Molar conductivities of **18-21** in  $\text{Me}_2\text{CO}$ .

Complex	$\Lambda_{\text{M}}$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )	Concentration (M, $\times 10^4$ )
<b>18</b>	157	3.5
<b>19</b>	145	3.9
<b>20</b>	288	4.4
<b>21</b>	289	4.4

### 3.6. Electronic absorption spectra. Dissociation of $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$ units

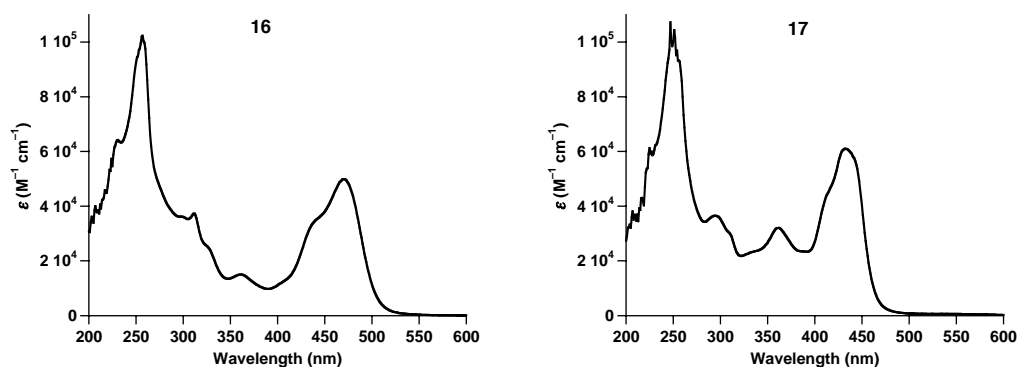
The UV-visible absorption spectra of the described compounds were measured in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 K. The absorptions with  $\lambda > 330 \text{ nm}$  are listed in Table 3.7. The data corresponding to the mononuclear precursors have been included for comparison.

**Table 3.7.** Electronic absorption data for  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$ ,  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ , **7b**, **11** and **16-21** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution (ca.  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) at 298 K ( $\lambda_{\text{max}} > 330 \text{ nm}$ ).

Complex	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$	337 (28100), 428 (12200), 490 (57600)
$(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$	345 (39900), 407 (16300), 435 (sh, 43800), 459 (115800)
<b>7b</b>	381 (27800), 397 (31400), 543 (10000)
<b>11</b>	375 (32800), 391 (36000), 467 (5700)
<b>16</b>	437 (sh, 33300), 470 (49600)
<b>17</b>	412 (sh, 43400), 432 (60800)
<b>18</b>	379 (27900), 494 (8500)
<b>19</b>	359 (25800), 376 (30400), 431 (5700)
<b>20</b>	343 (sh, 19500), 356 (21300), 397 (sh, 8200)
<b>21</b>	341 (23400), 353 (24900)

*Absorption spectra of 16 and 17.* These complexes show one relatively broad band at 432 or 470 nm, respectively, with a shoulder on the higher-energy slope (412 or 437 nm). The corresponding molar extinction coefficients are high, but significantly lower than those of the lowest absorption band of  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$  and  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ . The higher energy of this band for the Pd complex relative to the Pt is indicative of metal orbital

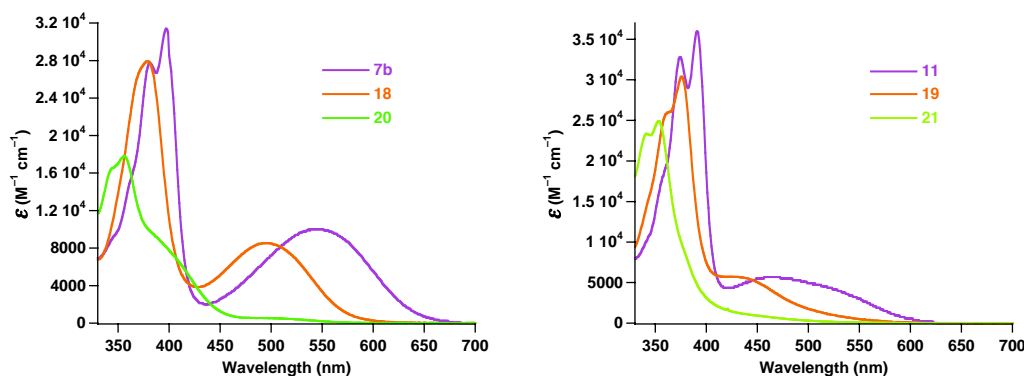
involvement. Its most probable origin is a MLCT transition of similar orbital parentage as that observed for the anionic complexes  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$  and  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ , the fact that its energy is higher can be reasonably explained by the effect of the coordination of each dithiolato ligand to one  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  unit, which must necessarily cause a significant decrease in the energy of the sulfur orbitals and hence of the mixed metal/dithiolate HOMO, thereby raising the HOMO-LUMO energy gap.



**Figure 3.7.** Absorption spectra of complexes **16** and **17** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 K.

*Absorption spectra of 18 and 19.* The coordination of one  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  unit to **7b** and **11** to give the dinuclear complexes **18** and **19** causes significant modifications of the absorption spectra (Figure 3.8). The spectrum of **19** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  shows that the dithiolate-based bands broaden and blue-shift to 359 and 376 nm, while for **18** only one relatively broad band at 379 nm is observed. This blue-shift points to an important involvement of the sulfur orbitals, most probably in  $\pi\text{-}\pi^*$  transitions. The broad, lowest-energy absorption is centered at 431 nm for **19** and 495 nm for **18**. It is very similar in shape to the solvatochromic band of **7b** and **11** but significantly blue-shifted and has a somewhat lower molar extinction coefficient. Again, the energy of this transition is higher for the Pd complex **19** than for its Pt analog **18**, which supports metal orbital involvement and is consistent with a charge-transfer-to-diimine, for which the mixed metal/dithiolate HOMO has a lower energy than in **7b** and **11** because of the coordination of one of the sulfur atoms to a  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  unit. The absorption spectra of **18** and **19** in solvents of different polarity showed that the energy of this band undergoes only minor variations that do not follow a regular trend (Table 3.8); it is centered at around 420 (**19**) or 470 nm (**18**) in most solvents and in both cases the largest divergence is found in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (431 or 495 nm, respectively). The drastically diminished solvatochromism of **18** and **19** as compared to the parent complexes **7b** and

**11** is attributable to a considerable loss of polarity as a consequence of the coordination to a  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  unit. The changes in polarity between the ground and excited states are thus expected to be small and not to have a significant effect on the solvation of the cationic complexes **18** and **19**.



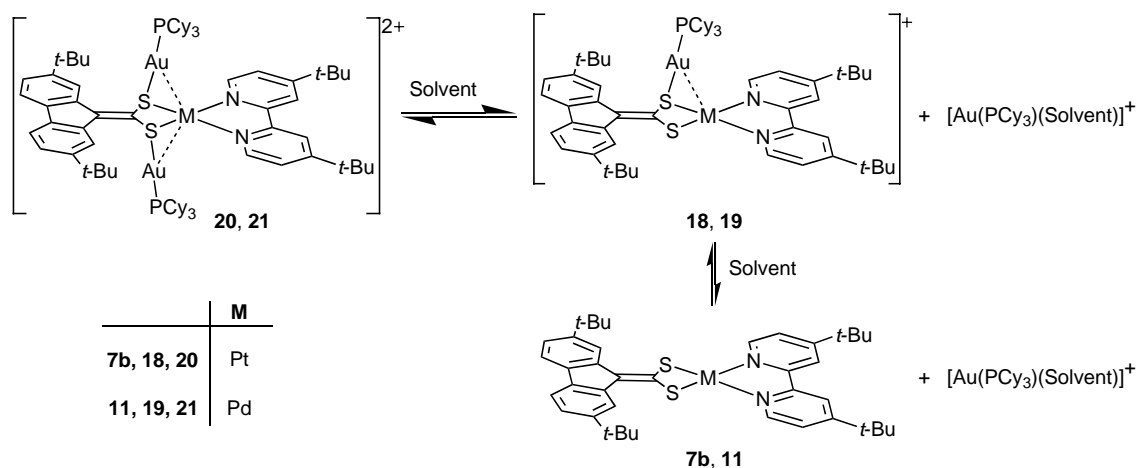
**Figure 3.8.** Electronic absorption spectra of complexes **7b**, **18** and **20** (left) and **11**, **19** and **21** (right) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 K (ca.  $5 \times 10^{-5}$  M).

**Table 3.8.** Lowest-energy absorption band of complexes **7b**, **11**, **18** and **19** as a function of solvent (ca.  $5 \times 10^{-5}$  M).

solvent	$\lambda_{\text{max}}$ , nm			
	<b>7b</b>	<b>11</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
toluene	607	545	466	417
THF	564	497	470	419
$\text{CHCl}_3$	572	509	469	416
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	543	467	494	431
$\text{Me}_2\text{CO}$	528	451	470	417
DMSO	511	433	466	425
MeCN	502	446	463	425

*Absorption spectra of complexes 20 and 21.* The dithiolate-based absorptions undergo an additional shift to higher energies on going from **18** and **19** to **20** and **21** (Figure 3.8), appearing as two relatively broad and very close bands at 341 and 353 nm for **21** or 343 and 356 nm for **20** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . These data confirm that the sulfur orbitals are involved in this transition and that their energy decreases as additional  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units are bonded to the dithiolato ligand. The shoulder at 397 nm observed for the Pt complex **20** most probably corresponds to the charge-transfer-to-diimine transition, which, as expected, is significantly blue-shifted relative to the monoaurated derivative **18**. The corresponding absorption is not observed for the Pd complex **21**, probably because it is obscured by the dithiolate-based bands.

*Dissociation of  $[Au(PCy_3)]^+$  units.* The electronic absorption spectra showed that complexes **18-21** undergo dissociation of  $[Au(PCy_3)]^+$  units in different solvents. In the cases of the monoaurated complexes **18** and **19**, the dissociation of  $[Au(PCy_3)]^+$  units is detectable in DMSO solution at concentrations below  $2 \times 10^{-4}$  M because it causes a red-shift of the broad, lowest-energy absorption band due to increasing concentration of the mononuclear precursors **7b** and **11**. The complete dissociation was observed at a concentration of  $5 \times 10^{-5}$  M in DMSO, DMF and PrCN. In contrast, the absorption spectra of **18** and **19** showed no significant shifts of the charge-transfer-to-diimine absorption maximum in toluene,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , THF,  $Me_2CO$  and MeCN at different concentrations in the range  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M, indicating that in these solvents the complexes are essentially stable.



Scheme 3.6

The dissociation of  $[Au(PCy_3)]^+$  units from the diaurated derivatives **20** and **21** to give **18** and **19** was observed in all the tested solvents. In the case of the Pt complex **20**, the fraction of dissociation  $\alpha$  can be determined by using the absorbance values of the charge-transfer-to-diimine absorption maximum arising from **18**. However, for the Pd complex **21** the absorbance of the corresponding band of **19** could not be determined accurately, because this band is partially overlapped by the dithiolate-based absorptions and appears as a broad tail. At initial concentrations around  $5 \times 10^{-5}$  M, the value of  $\alpha$  for **20** is very low in  $CH_2Cl_2$  (0.06), while it is close to 0.40 in toluene, acetone and THF, and reaches 0.77 in MeCN. The observed tendency is consistent with the formation of solvento complexes of the type  $[Au(PCy_3)(\text{Solvent})]^+$ , which should be favored by the solvents with a better coordination ability towards Au(I). It must also be

noted that higher values for  $\alpha$  are obtained if the solvents are not rigorously dry. The effect of the concentration on the dissociation of **20** was evaluated for THF solutions in the range  $2.2 \times 10^{-5}$  to  $3.1 \times 10^{-4}$  M. As commonly observed for dissociation equilibria, the value of  $\alpha$  was found to increase as the initial concentration of **20** decreased (Figure A8 of Appendix A). However, a coherent value for the dissociation constant could not be obtained, probably because of the instability of the cationic species  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)(\text{Solvent})]^+$ .

### 3.7. Excitation and emission spectra

The compounds **16-18** and **20** are photoluminescent at 77 K and their excitation and emission spectra have been measured both in the solid state (polycrystalline samples) and in DMM (DMF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 1:1:1) glasses or frozen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions. Room temperature luminescence in the solid state was observed for the Pt/Au complexes **16**, **18** and **20**, whereas only the diimine complex **18** displayed detectable luminescence in fluid CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution at 298 K. The results of the measurements are summarized in Table 3.9. The Pd complexes **11**, **19** and **21** showed no emission at 77 K either in the solid state or in solution. The luminescence data of the mononuclear precursors (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b**, (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3** and **7b** are included in Table 3.9 for comparison.

**Table 3.9.** Luminescence data for the heteronuclear complexes and their precursors.<sup>a</sup>

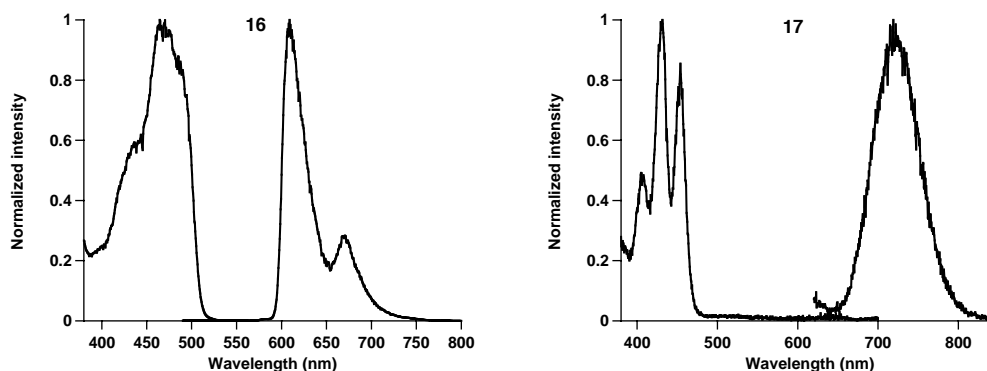
complex	medium (T/K)	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}^b$	$\tau/\mu\text{s}^d$
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>2b</b>	solid (298)	363,456, 554	618	10
	solid (77)	366, 456, 537	632	73
	DMM (77)	456, 510	589, 602	155
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> <b>3</b>	solid (77)	395, 456, 485	690	198
	DMM (77)	434, 451, 466	686	197
<b>7b</b>	solid (298)	415, 521, 557, 612	730	< 10
	solid (77)	372, 391, 413, 466, 601	689, 730 <sup>c</sup>	9, 18 <sup>e</sup>
	tolueno (77)	380, 403, 529, 580	673	6, 28 <sup>e</sup>
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (77)	380, 400, 500, 533, 580	673, 732	9, 52 <sup>e</sup>
<b>16</b>	solid (298)	370-500	665	< 10
	solid (77)	436, 461, 498	668	43
	DMM (77)	471	609, 670	127
<b>17</b>	solid (77)	400, 432, 466, 501	718	111
	DMM (77)	405, 431, 455	722	88

<b>18</b>	solid (298)	367-511	605, 664	51
	solid (77)	366, 518	603, 658	87
	tolueno (77)	375, 396, 477, 522	609, 663	38, 121 <sup>e</sup>
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (77)	369, 396, 477, 513	604, 663	125
<b>20</b>	solid (298)	375, 503	608, 658 <sup>c</sup> (see text)	–
	solid (77)	367, 428	578, 627	183
	tolueno (77)	351, 398 <sup>c</sup>	566, 618	270
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (77)	354, 399	564, 616	346

<sup>a</sup> Most intense peaks in italics. <sup>b</sup> At the lowest-energy excitation maximum. <sup>c</sup> Shoulder.

<sup>d</sup> ±5%. <sup>e</sup> Double exponential.

*Excitation and emission spectra of complex 16.* The emission spectrum of the Pt/Au complex **16** in DMM glass at 77 K shows one sharp absolute maximum at 609 nm and a less intense peak at 670 nm. The corresponding excitation spectrum shows the absolute maximum at 471 nm, which coincides in energy with the lowest absorption band in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The vibronic spacing of 1495 cm<sup>-1</sup> is comparable to that observed for the mononuclear precursor (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** and suggests a similar origin for the emission of **16**, that is, a <sup>3</sup>MLCT excited state, most probably perturbed by the metallophilic interactions. The decay lifetimes of (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**2b** and **16** (Table 3.9) are also similar to each other and consistent with excited states of triplet parentage.



**Figure 3.9.** Excitation and emission spectra of complexes **16** and **17** in DMM glasses at 77 K.

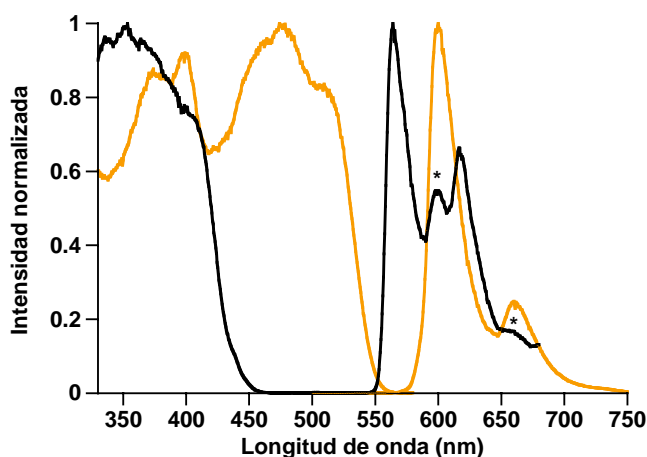
*Excitation and emission spectra of complex 17.* The excitation and emission spectra of the Pd/Au complex **17** in DMM glass at 77 K are shown in Figure 3.9. As is the case with its precursor (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3**, the lowest-energy excitation peaks coincide in energy with the MLCT absorption in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 298 K. The characteristics of its emission spectrum are also similar to those observed for (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**3**: a symmetrical band

with a full width at half height of  $1267\text{ cm}^{-1}$  and no discernible vibronic structure, centered at 722 nm. Therefore, complex **17** gives rise to higher energy excitation peaks and a lower energy emission with respect to  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{3}$ , which results in a much larger Stokes shift ( $8128\text{ cm}^{-1}$ ). These data suggest that the emission of **17** has probably the same origin as that of its mononuclear precursor, that is, a  $^3[\text{Pd}(\text{d})/\text{S}(\text{p})-\text{Pd}(\text{d})]$  state, probably perturbed by the metallophilic interactions.

*Excitation and emission spectra of complexes 18 and 20.* The measurement of the excitation and emission data for the Pt/Au complexes **18** and **20** in solution was problematical because of their tendency to dissociate  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units in glass-forming solvents such as PrCN and 2-methyltetrahydrofuran or solvent mixtures such as EtOH/MeOH and DMM. In order to minimize dissociation, the solution measurements at 77 K were made in frozen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and toluene glasses. Complex **18** displays a bright orange luminescence in the solid state at 298 and 77 K, which can even be observed under normal room illumination. Its emission spectrum shows very similar profiles in the solid state and in frozen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 77 K, with an absolute maximum at 605 nm and a less intense peak at 660 nm (Figure 3.10). The emission in fluid  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution at 298 K is very weak and has a much broader shape, but the energies of the two maxima coincide with those observed at 77 K. The excitation spectra of **18** in both frozen and fluid  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  closely reproduce the absorption spectrum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 K, but are broad and complicated in the solid state. The observed emission of polycrystalline **20** at 298 K is almost identical (although broader) to that of **18**. However, at 77 K, two distinct emissions can be observed both in the solid state and in frozen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . When excited at 475 nm or longer wavelength, the emission profile coincides with that of **18**; but at an excitation wavelength of 400 nm or shorter, the most intense emission bands occur at 564 and 616 nm ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) or 578 and 627 nm (solid) and overlap two less intense peaks at 600 and 660 nm (Figure 10). It is reasonable that the higher-energy emission corresponds to the diaurated complex **20**, which is supported by the fact that the excitation spectrum collected at the 564 nm emission maximum in frozen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  approximately coincides with the absorption spectrum of **20** in fluid solution. The lower-energy emission would then arise from small amounts of **18** which result from the dissociation of  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution. In fact, the emission spectrum of **20** in toluene glass at 77 K registered at an excitation wavelength of 352 nm shows also the two emissions, but the relative intensity of the bands arising from **18** is higher due to



the greater dissociation fraction in this solvent as compared to  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The presence of **18** in polycrystalline samples of **20** may be due to partial decomposition in the solid state and it is likely that the observed luminescence at 298 K is dominated by the much more intense emission of **18**. The decay lifetimes measured at 77 K are in the microsecond range and increase in the sequence  $7\mathbf{b} < \mathbf{18} < \mathbf{20}$ .



**Figure 3.10.** Excitation (left) and emission (right) spectra of a frozen solution of **20** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 77 K. The emission spectra were registered with excitations at 352 (black) or 477 nm (orange). The spectra represented in orange colour coincide with the excitation and emission spectra of **18**. The peaks labeled with \* correspond to the emission of **18** partially overlapped by that of **20**.

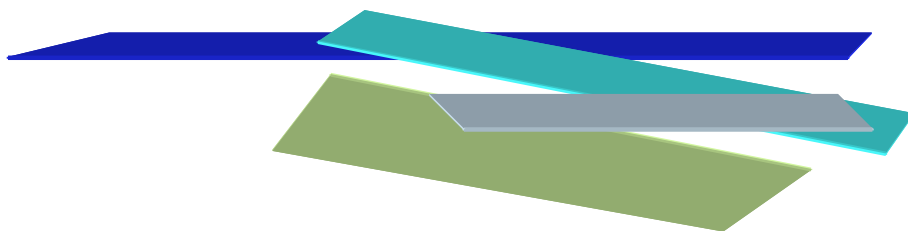
The similarity of the emissions of **18** and **20**, with a single vibronic spacing, suggests an emitting state of common origin. This vibronic spacing varies between  $1352$  and  $1497\text{ cm}^{-1}$ , depending on the medium, and thus lies within the range  $1200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  typically observed for emissions that involve a diimine based  $\pi^*$  orbital in the excited state.<sup>[25, 109, 110]</sup> The increase in the emission energy in the order  $7\mathbf{b} < \mathbf{18} < \mathbf{20}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 77 K) is attributable to an stabilization of the mixed metal/dithiolate HOMO as a consequence of the coordination of successive  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units. Therefore, the present data suggest that the luminescence of **18** and **20** involves a transition of the same orbital parentage as the charge-transfer-to-diimine absorption, but from a triplet excited state. A similar assignment has been made for heteronuclear complexes of the type  $[\text{Pt}(\text{tdt})(\text{diimine})\{\text{M}_2(\text{dppm})_2\}]^{2+}$  [ $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$ ;  $\text{tdt} = 3,4\text{-toluenedithiolate}$ ;  $\text{dppm} = 1,1\text{-bis(diphenylphosphino)methane}$ ].<sup>[68]</sup> Nevertheless, the emissions of **18** and **20** most probably originate from a mixture of charge-transfer-to-diimine and diimine intraligand

$^3\pi-\pi^*$  contributions. The emissions of mononuclear Pt diimine complexes containing 1,1-ethylenedithiolates have been most frequently assigned to charge-transfer-to-diimine triplet states,<sup>[25]</sup> although in some cases a mixed origin has been established, which includes both charge-transfer-to-diimine and diimine based  $\pi-\pi^*$  triplet states.<sup>[22, 36]</sup> An important contribution of the diimine based  $^3\pi-\pi^*$  state in **18** and **20** is reasonable because the coordination of **7b** to  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units increases the energy of the charge-transfer-to-diimine transition, while the diimine  $\pi-\pi^*$  gap is not expected to undergo significant variations upon modifications of the ligands attached to Pt,<sup>[25, 36, 110, 111]</sup> and thus the two states should lie closer in energy than in the mononuclear precursor. The increasing contribution of the diimine  $^3\pi-\pi^*$  state upon the coordination of successive  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units could account for the narrower and more defined vibronic structure of the emissions of **18** and **20** as compared to their mononuclear precursor **7b** and probably also for their longer lifetimes. In fact, the emissions which originate from  $^3\pi-\pi^*$  states are known to have typically very long lifetimes.<sup>[22, 36]</sup>

---

# 4

## Conclusions





1. The reactions of piperidinium 9*H*-fluorene-9-carbodithioate and its 2,7-di-*tert*-butyl- and 2,7-dimethoxy-substituted derivatives (pipH)[(2,7-R<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>)CHCS<sub>2</sub>] [R = H (**1a**), *t*-Bu (**1b**) or OMe (**1c**)] with several Pt(II) and Pd(II) chloro-complexes in the presence of a base have allowed the preparation of the first family of (fluoren-9-ylidene)methanedithiolato complexes of these metals. In this work, we describe anionic complexes of the type bis(dithiolate)platinate(II) [Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>R<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> [R = H, **2a**; R = *t*-Bu, **2b**; R = OMe, **2c**] and neutral complexes of the type dithiolatebis(ligand)platinum(II) [Pt{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>R<sub>2</sub>-2,7)L<sub>2</sub>] [L = PPh<sub>3</sub>, R = H (**4a**), *t*-Bu (**4b**), OMe (**5c**); L = PEt<sub>3</sub>, R = H (**5a**), *t*-Bu (**5b**), OMe (**5c**); L<sub>2</sub> = dppe, R = *t*-Bu (**6**) [dppe = 1,1-bis(diphenylphosphino)ethane]; L<sub>2</sub> = dbbpy, R = H (**7a**), *t*-Bu (**7b**), OMe (**7c**) (dbbpy = 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridyl); L = CNXy, R = H (**8a**), *t*-Bu (**8b**), OMe (**8c**); L = CN-*t*-Bu, R = *t*-Bu (**9**)]. The Pd(II) complexes [Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (**3**), [Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**10**) and [Pd{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(dbbpy)] (**11**) have been prepared using similar procedures.
2. The oxidation of the dianionic complex **2b** under atmospheric conditions or through its reaction with [FeCp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> gives rise to an unprecedented, mixed valence Pt(II)/Pt(IV) complex, [Pt<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (**12**).
3. Pt(II) and Pd(II) dithioato complexes can be obtained by protonating the dianionic complexes **2b** and **3**. The reaction of **2b** with two equivalents of HOTf affords the dinuclear dithioato complex [Pt<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>4</sub>] (**13**), while by reacting **2b** or **3** with HOTf in 1:1 molar ratio the mixed dithioato/dithiolato complexes [M{S<sub>2</sub>CC=(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}{S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}] [M = Pt (**14**), Pd (**15**)] are obtained.
5. The coordinating ability of the dianionic complexes **2b** and **3** and the diimine complexes **7b** and **11** toward Au(I) and Ag(I) has been studied. The heterotrimeric complexes [M{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}<sub>2</sub>{Au(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] [M = Pt (**16**), Pd (**17**)] result from the aggregation of [Au(PCy<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> units to **2b** or **3**, while starting from **7b** or **11** the heterodimeric [M{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(dbbpy){Au(PCy<sub>3</sub>)}]ClO<sub>4</sub> [M = Pt (**18**), Pd (**19**)] or the trinuclear complexes [M{S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7)}(dbbpy){Au(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] [M = Pt (**20**), Pd (**21**)] can be obtained. The series

of coordination polymers  $[MM'{}_2\{S_2C=C(C_{12}H_6(t-Bu)_{2-2,7})\}_2]$  [ $M' = Ag, M = Pt$  (**22**),  $Pd$  (**23**);  $M' = Au, M = Pt$  (**24**),  $Pd$  (**25**)] has also been prepared.

6. All the new compounds have been characterized by elemental analyses, IR spectroscopy and, when soluble and stable enough,  $^1H$ ,  $^{13}C$  and  $^{31}P$ -NMR.
7. The crystal structures of complexes **4b**, **7c**, **8c**, **11**,  $(Ph_4P)_2$ **12**, **16-18** and **21** have been solved by single-crystal X-ray diffraction studies. The crystal structures of the heteronuclear complexes **16-18** and **21** reveal that the  $[Au(PCy_3)]^+$  units are bonded to one of the sulfur atoms of the dithiolato ligand and adopt similar arrangements, which lead to formation of short  $Pd\cdots Au$  or  $Pt\cdots Au$  metallophilic contacts.
8. The heteronuclear complexes **16-19** undergo a dynamic process in solution that involves the migration of the  $[Au(PCy_3)]^+$  units between the sulfur atoms of the dithiolato ligands. The enthalpies of activation of these processes are higher for the  $Pd/Au$  systems than for their  $Pt/Au$  analogs, possibly because  $Pd\cdots Au$  contacts have lower interaction energies and are thus less effective in assisting the migration than  $Pt\cdots Au$  contacts.
9. The electronic absorption spectra of all the soluble compounds and the excitation and emission spectra of the photoluminescent compounds have been measured and assigned. The main conclusions of these studies are:
  - 9.1. All the  $Pt(II)$  compounds are photoluminescent. The energies of the absorptions and emissions that correspond to charge-transfer transitions in the anionic complexes (**2a-c**), the phosphine complexes (**4,5a-c** and **6**) and the diimine derivatives (**7a-c**) are significantly lower than those observed for analogous complexes with 1,1-ethylenedithiolato ligands that contain electron-withdrawing groups, but similar to those found for analogous derivatives with 1,2-dithiolene ligands. This fact is attributable to the strongly electron-donating character of the (fluoren-9-ylidene)methanedithiolato ligand, that increases the energy of the HOMO in all cases, thereby decreasing the HOMO-LUMO energy gap.
  - 9.2. The photoluminescence of a series of complexes of the type dithiolatobis(isocyanide)platinum(II) is described for the first time.

- 9.3.** The mixed dithioato/dithiolato complex **14** is a new kind of chromophore which exhibits photoluminescence in fluid solution at room temperature.
- 9.4.** The photoluminescence of Pd(II) complexes with 1,1-ethylenedithiolato ligands is described for the first time.
- 9.5.** The coordination of complexes **2b**, **3**, **7b** and **11** to  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units has results in important modifications of their photophysical properties. The dominant effect that is observable in the absorption spectra is an increase in the energy of the MLCT (**2b**, **3**) or charge-transfer-to-diimine (**7b**, **11**) transitions because of a decrease in the energies of the mixed metal/dithiolate HOMOs.

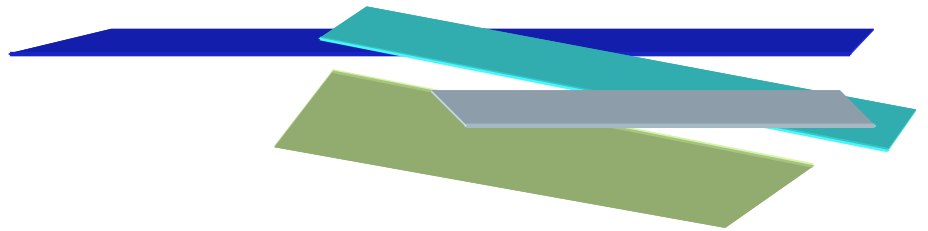




---

# 5

## References





- [1] K. D. Karlin, E. I. Stiefel, Eds. *Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications*, Progress in Inorganic Chemistry; Vol. 52; Wiley-Interscience: New York, 2004.
- [2] D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *11*, 233-371.
- [3] D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **1979**, *26*, 301.
- [4] C. W. Liu, B. J. Liaw, J. C. Wang, L. S. Liou, T. C. Keng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1058-1065. C. W. Liu, B. J. Liaw, J. C. Wang, T. C. Keng, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1329-1332.
- [5] W. P. Su, M. C. Hong, J. B. Weng, Y. C. Liang, Y. J. Zhao, R. Cao, Z. Y. Zhou, A. S. C. Chan, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *331*, 8-15. C. W. Liu, R. J. Staples, J. P. Fackler, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 147-177. W. P. Su, M. C. Hong, R. Cao, J. T. Chen, D. X. Wu, H. Q. Liu, J. X. Lu, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *267*, 313-317. M. C. Hong, W. P. Su, R. Cao, F. L. Jiang, H. Q. Liu, J. X. Lu, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *274*, 229-231. J. P. Fackler, R. J. Staples, C. W. Liu, R. T. Stubbs, C. Lopez, J. T. Pitts, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 839-844.
- [6] D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, R. Pedelty, M. L. Caffery, S. Kanodia, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2829-2836.
- [7] H. Dietrich, W. Storck, G. Manecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1036-1037. L. E. McCandlish, E. C. Bissell, D. Coucouvanis, J. P. Fackler, K. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7357-7359.
- [8] P. J. M. W. L. Birker, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 322-324.
- [9] F. J. Hollander, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6268-6280.
- [10] M. L. Caffery, D. Coucouvanis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 2081-2086. D. Coucouvanis, N. C. Baenziger, S. M. Johnson, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1191-1199.
- [11] F. J. Hollander, M. L. Caffery, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4682-4684.
- [12] F. J. Hollander, R. Pedelty, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4032-4034.
- [13] D. Coucouvanis, F. J. Hollander, M. L. Caffery, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1853-1860. D. Coucouvanis, F. J. Hollander, R. Pedelty, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2691-2696.
- [14] Y. B. Zhu, S. F. Lu, X. Y. Huang, Q. J. Wu, R. M. Yu, J. Q. Huang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *51*, 1515-1517.
- [15] D. L. Long, J. T. Chen, Y. Cui, J. S. Huang, *Chem. Lett.* **1998**, 171-172.
- [16] S. D. Cummings, R. Eisenberg, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *242*, 225-231.
- [17] J. A. Zuleta, J. M. Bevilacqua, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 237-248.
- [18] J. M. Bevilacqua, J. A. Zuleta, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 258-266.
- [19] J. M. Bevilacqua, J. A. Zuleta, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3689-3693.
- [20] J. A. Zuleta, C. A. Chesta, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8916-8917.
- [21] J. A. Zuleta, M. S. Burberry, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 47-64.
- [22] J. A. Zuleta, J. M. Bevilacqua, J. M. Rehm, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1332-1337.
- [23] J. M. Bevilacqua, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2913-2923.
- [24] S. Huertas, M. Hissler, J. E. McGarrah, R. J. Lachicotte, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1183-1188.
- [25] S. D. Cummings, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1949-1960.

- [26] W. Paw, S. D. Cummings, M. A. Mansour, W. B. Connick, D. K. Geiger, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 125-150. M. Hissler, J. E. McGarrah, W. B. Connick, D. K. Geiger, S. D. Cummings, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 115-137.
- [27] S. D. Hanna, S. I. Khan, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5813-5819.
- [28] S. D. Hanna, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 297-302.
- [29] C. King, J. C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2145-2149.
- [30] S. S. Tang, C. P. Chang, I. J. B. Lin, L. S. Liou, J. C. Wang, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2294-2300.
- [31] J. P. Fackler, Jr., D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3913-3920.
- [32] B. G. Werden, E. Billig, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 78-81.
- [33] J. A. McCleverty, D. G. Orchard, K. Smith, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 707-711. H. H. Alkam, A. Hatzidimitriou, C. C. Hadjikostas, C. Tsiamis, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 41-50. C. C. Hadjikostas, H. Alkam, P. D. Akrivos, E. S. Raper, J. R. Creighton, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *271*, 195-198. R. M. Dávila, A. Elduque, R. J. Staples, M. Harlass, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *217*, 45-49.
- [34] B. S. Kang, Z. N. Chen, C. Y. Su, Z. Lin, T. B. Wen, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2497-2502. M. C. Hong, R. Cao, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4824-4833. J. P. Fackler, Jr., R. J. Staples, Z. Assefa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 431-432. M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., C. King, J. C. Wang, S. Wang, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1672-1673.
- [35] M. N. I. Khan, S. Wang, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3579-3588.
- [36] J. A. Zuleta, J. M. Bevilacqua, D. M. Proserpio, P. D. Harvey, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *31*, 2396-2404.
- [37] J. M. Bevilacqua, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1886-1890.
- [38] D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, R. Pedelty, M. L. Caffery, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8097-8099. D. Coucouvanis, S. Kanodia, D. Swenson, S. J. Chen, T. Studemann, N. C. Baenziger, R. Pedelty, M. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11271-11278.
- [39] J. Vicente, M. T. Chicote, P. González-Herrero, P. G. Jones, *Chem. Commun.* **1997**, 2047-2048.
- [40] J. Vicente, M. T. Chicote, P. González-Herrero, P. G. Jones, M. G. Humphrey, M. P. Cifuentes, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5018-5026.
- [41] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, D. Bautista, P. G. Jones, A. K. Fischer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2051-2057.
- [42] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, P. G. Jones, A. K. Fischer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6193-6200.
- [43] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4268-4274.
- [44] J. Vicente, M. T. Chicote, E. Martínez-Viviente, A. J. Martínez-Martínez, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10434-10436.
- [45] M. N. I. Khan, S. Wang, D. D. Heinrich, J. P. Fackler, Jr., *Acta Crystallogr.* **1988**, *C44*, 822-825.
- [46] R. G. Xiong, J. L. Zuo, X. Z. You, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2472-2474.
- [47] A. K. El-Shafei, A. A. M. El-Shagier, E. A. Ahmed, *Synthesis* **1994**, 152. R. Gompper, W. Töpfl, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2861-2870. R. Gompper, W. Töpfl, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2871-2880.

- [48] K. A. Jensen, L. Henriksen, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1107-1128.
- [49] R. D. Bereman, D. Nalewajek, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2981-2984.
- [50] R. D. Bereman, M. L. Good, B. J. Kalbacher, J. Buttone, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 618-621. B. J. Kalbacher, R. D. Bereman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 471-473. B. J. Kalbacher, R. D. Bereman, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1417-1419. B. J. Kalbacher, R. D. Bereman, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2997-3000.
- [51] P. C. Savino, R. D. Bereman, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 173-176.
- [52] R. D. Adams, L. F. Chen, W. G. Wu, *Organometallics* **1994**, *13*, 1257-1263. H. Umland, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *273*, C39-C42.
- [53] D. Coucouvanis, J. P. Fackler, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1346-1351.
- [54] W. Weigand, R. Saumweber, P. Schulz, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48 b*, 1080-1088.
- [55] W. Weigand, G. Bosl, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1339-1342.
- [56] J. Buchweitz, R. Gompfer, K. Polborn, C. Robl, M.-T. Sailer, W. Weigand, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 23-26.
- [57] F. Yang, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4805-4809.
- [58] K. Schubert, R. Saumweber, H. Gorls, W. Weigand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2091-2096.
- [59] M. Bao, R. Cao, W. Su, M. Hong, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *54*, 1622-1624.
- [60] D. L. Long, H. Zheng, X. Q. Xin, G. Sakane, T. Shibahara, *Polyhedron* **1997**, *16*, 4305-4311.
- [61] D. Y. Noh, E. M. Seo, H. J. Lee, H. Y. Jang, M. G. Choi, Y. H. Kim, J. K. Hong, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1939-1945.
- [62] K. Schubert, T. Alpermann, T. Niksch, H. Gorls, W. Weigand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1033-1042.
- [63] K. Schubert, H. Goerls, W. Weigand, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 369-378.
- [64] S. D. Cummings, L. T. Cheng, R. Eisenberg, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 440-450.
- [65] D. L. Long, X. Q. Xin, X. Y. Huang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 2724-2726.
- [66] A. L. Balch, V. J. Catalano, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7558-7566. Z. Assefa, F. Destefano, M. A. Garepapaghi, J. H. Lacasce, S. Ouellete, M. R. Corson, J. K. Nagle, H. H. Patterson, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2868-2876. A. L. Balch, F. Neve, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2995-3001. A. L. Balch, V. J. Catalano, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1302-1308. H. K. Yip, H. M. Lin, Y. Wang, C. M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2939-2944. H. K. Yip, H. M. Lin, Y. Wang, C. M. Che, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3402-3407. H. K. Yip, H. M. Lin, K. K. Cheung, C. M. Che, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1644-1651. V. W. W. Yam, W. Y. Lo, N. Y. Zhu, *Chem. Commun.* **2003**, 2446-2447. Y. D. Chen, U. Y. Zhang, Y. H. Qin, Z. N. Chen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6456-6462. J. R. Stork, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6512-6513. J. R. Stork, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 849-857. R. Y. C. Shin, G. K. Tan, L. L. Koh, J. J. Vittal, L. Y. Goh, R. D. Webster, *Organometallics* **2005**, *24*, 539-551.

- [67] H. K. Yip, C. M. Che, S. M. Peng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1626-1628.
- [68] Y. D. Chen, Y. H. Qin, L. Y. Zhang, L. X. Shi, Z. N. Chen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1197-1205.  
Y. D. Chen, L. Y. Zhang, L. X. Shi, Z. N. Chen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7493-7501.
- [69] J. R. Stork, D. Rios, D. Pham, V. Bicoocca, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3466-3472.
- [70] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636.
- [71] C. M. Che, S. W. Lai, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1296-1309. H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, C. M. Fierro, P. R. Raithby, L. Male, M. C. Lagunas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1418-1420. E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, J. Pérez, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1056-1063. E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5942-5943. A. Kishimura, T. Yamashita, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 179-183. M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, J. P. Fackler, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 376-384. M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, J. P. Fackler, Jr., R. Galassi, B. R. Pietroni, A. Burini, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9689-9691. V. W. W. Yam, K. L. Yu, K. M. C. Wong, K. K. Cheung, *Organometallics* **2001**, *20*, 721-726. L. H. Gade, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3573-+. V. W. W. Yam, K. L. Yu, E. C. C. Cheng, P. K. Y. Yeung, K. K. Cheung, N. Y. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4121-4128. E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, M. C. Lagunas, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6012-6018. J. R. Berenguer, J. Forniés, B. Gil, E. Lalinde, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 785-795. B. Gil, J. Forniés, J. Gómez, E. Lalinde, A. Martín, M. T. Moreno, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7788-7798.
- [72] V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 323-334. Y. G. Ma, C. M. Che, H. Y. Chao, X. M. Zhou, W. H. Chan, J. C. Shen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 852-857. R. Hayoun, D. K. Zhong, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6120-6122. E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Organometallics* **2006**, *25*, 3639-3646.
- [73] N. Singh, S. Gupta, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1265-1271.
- [74] N. Singh, S. Gupta, R. K. Sinha, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 416-422.
- [75] N. Singh, S. Gupta, *Synth. Met.* **2000**, *110*, 207-212.
- [76] Y. Pelletier, C. Reber, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4535-4541.
- [77] W. Güntner, G. Gliemann, H. Kunkely, C. Reber, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5238-5241.
- [78] G. B. Kauffman, D. O. Cowan, *Inorg. Synth.* **1965**, *7*, 249. U. Belluco, Cattalin.L, A. Turco, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3257-3261. L. Cattalini, F. Guidi, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 233-236.
- [79] M. L. Rodgers, D. S. Martin, *Polyhedron* **1987**, *6*, 225-254.
- [80] J. Vicente, P. González-Herrero, Y. García-Sánchez, P. G. Jones, M. Bardají, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7516-7531.
- [81] J. Vicente, P. González-Herrero, Y. García-Sánchez, P. G. Jones, D. Bautista, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 115-126.
- [82] J. P. Fackler, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1009-1010.

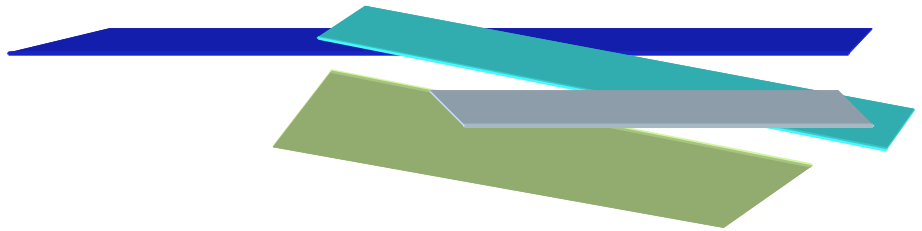
- [83] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542-553.
- [84] K. Aoki, N.-H. Hu, T. Tokuno, A. O. Adeyemo, G. N. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *290*, 145-152.
- [85] P. S. Cartwright, R. D. Gillard, E. R. J. Sillanpaa, J. Valkonen, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2501-2509.
- [86] R. Sillanpaa, P. S. Cartwright, R. D. Gillard, J. Valkonen, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1801-1806.
- [87] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [88] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81-122.
- [89] S. I. Shupack, R. Williams, H. B. Gray, E. Billig, R. J. H. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4594-4602.
- [90] S. D. Cummings, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2007-2014.
- [91] O. Piovesana, L. Sestili, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2126-2129.
- [92] G. A. Crosby, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 231-238.
- [93] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- [94] R. Cao, W. Su, M. Hong, K. Tatsumi, *Chem. Lett.* **1999**, 1219-1220. D. L. Long, H. W. Hou, X. Q. Xin, K. B. Yu, B. S. Luo, L. R. Chen, *J. Coord. Chem.* **1996**, *38*, 15.
- [95] H. U. Hummel, *Trans. Met. Chem.* **1987**, *12*, 172-174. X.-M. Gao, J.-M. Dou, D.-C. Li, F.-Y. Dong, D.-Q. Wang, *J. Mol. Struct.* **2005**, *733*, 181-186.
- [96] G. Siasios, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1993**, *205*, 261-270. G. Siasios, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1993**, *203*, 117-119.
- [97] B. H. Xia, H. X. Zhang, C. M. Che, K. H. Leung, D. L. Phillips, N. Y. Zhu, Z. Y. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10362-10374.
- [98] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *58*, 380-388.
- [99] P. D. Harvey, A. Eichhöfer, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3901-3903.
- [100] O. Crespo, A. Laguna, E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, P. G. Jones, M. Teichert, M. Monge, P. Pyykkö, N. Runeberg, M. Schütz, H. J. Werner, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4786-4792.
- [101] A. Singh, P. R. Sharp, *Dalton Trans.* **2005**, 2080-2081.
- [102] A. L. Balch, E. Y. Fung, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3203-3207. A. F. Chiffey, J. Evans, W. Levason, M. Webster, *Polyhedron* **1996**, *15*, 591-596. J. Forniés, A. Martín, V. Sicilia, L. F. Martín, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3427-3435.
- [103] L. Manojlović-Muir, A. N. Henderson, I. Treurnicht, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1989**, *8*, 2055-2061. C. F. Xu, G. K. Anderson, L. Brammer, J. Braddock-Wilking, N. P. Rath, *Organometallics* **1996**, *15*, 3972-3979.
- [104] H. H. Murray, D. A. Briggs, G. Garzón, R. G. Raptis, L. C. Porter, J. P. Fackler, Jr., *Organometallics* **1987**, *6*, 1992-1995.
- [105] Z. H. Li, Z. H. Loh, K. F. Mok, T. S. A. Hor, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5299-5305. M. F. Hallam, M. A. Luke, D. M. P. Mingos, I. D. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 271-283. W. Bos, J. J. Bour, P. P. J. Schlebos, P. Hageman, W. P. Bosman, J. M. M. Smits, J. A. C. Vanwietmarschen, P. T. Beurskens, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *119*, 141-148.

- [106] E. Fritsch, K. Polborn, C. Robl, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 2050-2060.
- [107] B. W. Smucker, J. M. Hudson, M. A. Omary, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4714-4723. A. S. Ionkin, W. J. Marshall, Y. Wang, *Organometallics* **2005**, *24*, 619-627.
- [108] P. Pyykö, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412-4456.
- [109] J. V. Caspar, E. M. Kober, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 630-632. V. M. Miskowski, V. H. Houlding, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4446-4452. V. M. Miskowski, V. H. Houlding, C. M. Che, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2518-2524.
- [110] V. H. Houlding, V. M. Miskowski, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 145-152.
- [111] W. B. Connick, V. M. Miskowski, V. H. Houlding, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2585-2592.
- [112] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583-5590.
- [113] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *95*, 7262-7270.
- [114] V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, C. M. P. Ferreira, L. I. Elding, *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 189-196.
- [115] R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 471-475.
- [116] J. Vicente, P. González-Herrero, Y. García-Sánchez, M. Pérez-Cadenas, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8859-8861.



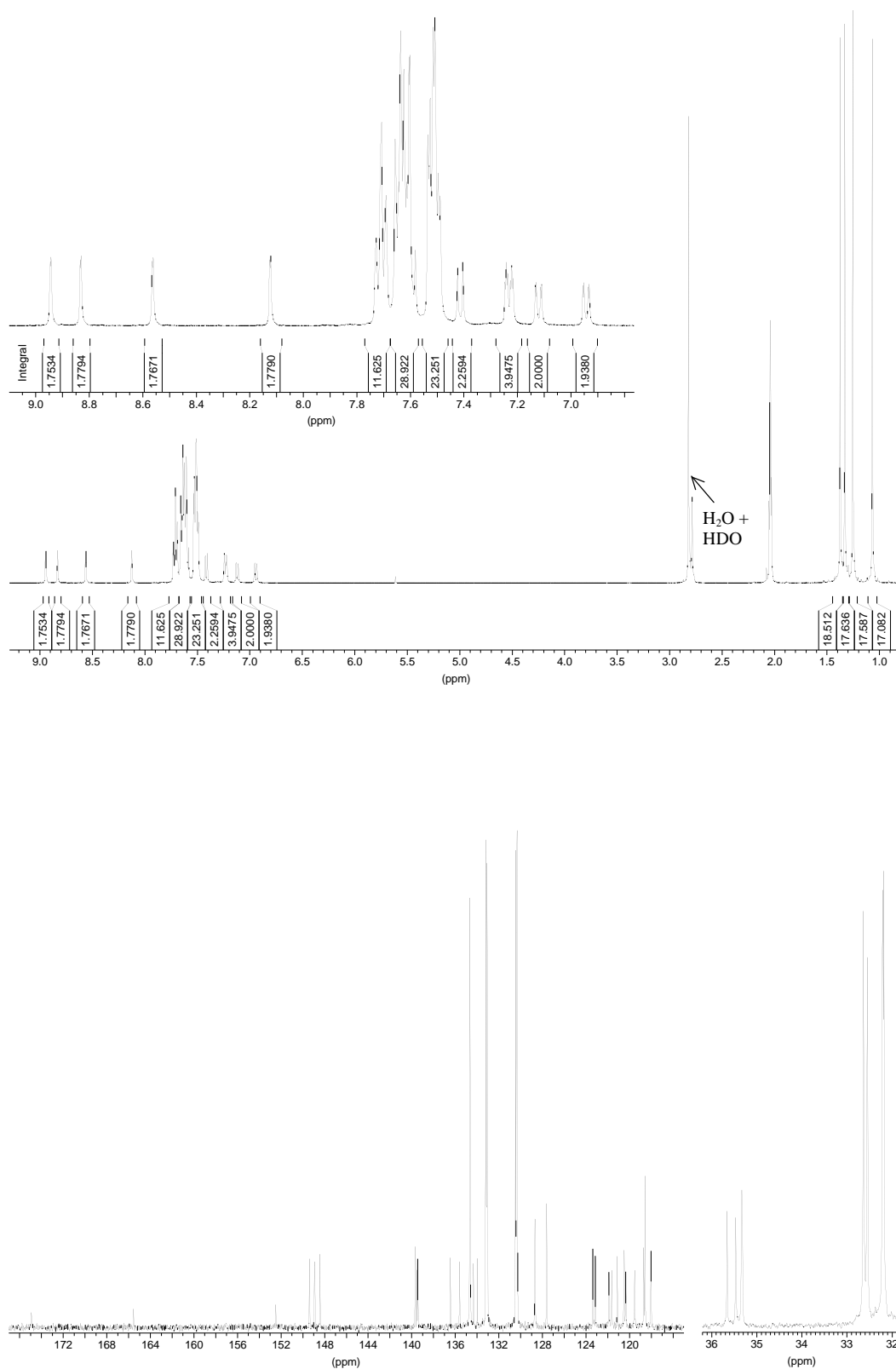


# Appendix A





**Figure A1.**  $^1\text{H}$  (400.9 MHz, up) and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.8 MHz, down) NMR spectra of  $(\text{PPN})_2\mathbf{12}$  in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .



**Table A1.** Negative ion ESI mass spectrum of  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{2b}$  from a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution.<sup>a</sup>

m/z	% rel. abundance	assignment	m/z	% rel. abundance	assignment
449.6	1	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	903.1	4	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
450.0	100		904.1	2	-
450.6	13		905.0	1	
451.0	3		941.2	5	
451.5	1		942.1	8	
578.2	7	943.1	9		
579.1	8	944.0	4		
580.1	8	945.1	3		
581.1	3	946.0	1		
582.1	4	947.0	1		
583.1	2	948.0	1		
584.1	1	1084.2	5	Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup> [PtL <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	
898.2	10	1084.4	1		
898.4	5	1085.2	10		
899.2	22	1086.1	10		
899.4	1	1087.1	6		
900.1	24	1088.1	4		
901.1	12	1089.1	2		
902.1	9				

<sup>a</sup> L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7).**Table A2.** Negative ion ESI mass spectrum of  $(\text{Pr}_4\text{N})_2\mathbf{12}$  from a MeCN solution.<sup>a</sup>

m/z	% rel. abundance	assignment	m/z	% rel. abundance	assignment
500.5	3	-	590.1	1	-
501.5	5		591.1	2	
502.5	4		592.1	2	
503.5	1		822.3	6	
546.5	3	822.4	1		
547.2	1	823.2	11		
547.5	4	823.4	2		
548.2	1	824.2	10		
548.5	3	825.2	5		
549.5	1	826.2	2		
576.6	1	-	898.3	28	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
578.3	4	[Pt(S)L] <sup>-</sup>	898.4	12	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
578.5	80		899.2	64	
579.2	100		900.2	62	
580.1	74		901.2	31	
581.1	25	902.2	24		
582.1	26	903.2	8		
583.1	6	904.2	4		
584.0	3	905.1	1		

m/z	% rel. abundance	assignment	
1220.8	1	-	
1220.9	2		
1221.9	2		
1222.9	2		
1507.0	1	[Pt <sub>2</sub> (S) <sub>2</sub> L <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	
1508.0	3		
1509.0	6		
1510.0	7		
1511.0	7		
1512.0	6		
1512.9	5		
1514.0	2		
1515.0	2		
1539.0	4		[Pt <sub>2</sub> (S) <sub>3</sub> L <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
1540.0	12		
1541.0	19		
1541.9	25		
1542.8	2		
1542.9	22		
1543.8	6		
1543.9	15		
1544.8	5		
1544.9	11		
1545.8	5		
1545.9	6		
1546.8	2		
1546.9	3		
1547.9	2	[Pt <sub>2</sub> (S) <sub>3</sub> L <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	
1631.2	3	[Pt <sub>2</sub> L <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	
1632.2	5		
1633.2	5		

m/z	% rel. abundance	assignment
1634.1	5	[Pt <sub>2</sub> L <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
1635.1	4	[Pt <sub>2</sub> L <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
1636.1	3	
1637.1	2	
1663.1	2	Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup> [Pt <sub>2</sub> (S)L <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>
1664.1	3	
1665.1	4	
1666.1	3	
1667.1	3	
1668.1	2	
1679.1	1	
1680.1	2	
1681.1	2	
1682.1	2	
1683.1	2	
1860.9	1	[Pt <sub>2</sub> (S) <sub>2</sub> L <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
1861.9	3	
1862.8	1	
1862.9	4	
1863.9	5	
1864.9	5	
1865.9	4	
1866.9	3	
1867.9	1	
1983.1	1	Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup> [Pt <sub>2</sub> L <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
1984.1	2	
1985.1	3	
1986.0	2	
1987.0	2	

<sup>a</sup> L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-2,7).

**Table A3.** Negative ion FAB mass spectrum of (Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**12** (most abundant ions).<sup>a</sup>

m/z	% rel. abundance	assignment	m/z	% rel. abundance	assignment
896.3	8.3	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1983.8	5.4	Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup> [Pt <sub>2</sub> L <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
897.2	9.3		1985.2	6.5	
898.3	68.3		1985.7	5.7	
899.3	97.3		1986.2	1.9	
900.3	100.0		1987.2	12.3	
901.3	60.3		1988.1	2.9	
902.3	42.5		1988.9	2.7	
903.3	20.0		1989.5	1.8	
904.3	7.4		1990.3	2.8	
905.3	2.6		1991.3	2.3	
906.3	2.1				

<sup>a</sup>L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7).**Table A4.** Positive ion FAB mass spectrum of **13** (most abundant ions).<sup>a</sup>

m/z	% rel. abundance	assignment	m/z	% rel. abundance	assignment
898.2	15.6	[Pt <sub>2</sub> (LH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1452.4	26.7	[Pt <sub>2</sub> L(LH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
899.3	29.1		1453.4	17.5	[Pt <sub>2</sub> L(LH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
900.3	51.7		1454.4	4.5	
901.3	87.9		1479.2	4.0	[Pt <sub>2</sub> (S)L(LH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
902.3	100.0		1480.3	12.8	
903.3	83.9		1481.3	16.6	
904.3	50.0		1482.3	10.5	
905.3	32.5		1483.4	11.2	
906.3	16.4		1484.4	5.6	
907.3	10.6		1801.8	12.1	[Pt <sub>2</sub> (LH) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
1446.2	5.9		1802.9	7.0	
1447.2	20.3		1803.7	34.5	
1448.3	36.4	1804.9	18.1		
1449.3	50.1	1806.0	15.0		
1450.3	49.1	1806.9	4.9		
1451.4	39.6				

L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7); LH = S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7).

**Table A5.** Negative ion FAB mass spectrum of **13** (most abundant ions).<sup>a</sup>

m/z	% rel. abundance	assignment	m/z	% rel. abundance	assignment
546.0	10.1	[Pt(LH)] <sup>-</sup>	900.1	100.0	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
547.0	21.2		901.1	84.7	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
548.0	22.4		902.1	50.2	[Pt <sub>2</sub> L <sub>2</sub> (LH)] <sup>-</sup>
549.0	17.0		903.1	34.8	
550.0	7.9		904.1	15.5	
551.0	6.0		905.1	7.7	
577.9	7.5	1446.1	2.4	[Pt <sub>2</sub> L <sub>2</sub> (LH) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	
578.9	21.9	1447.1	4.1		
579.9	25.1	1448.2	4.5		
580.9	20.6	1449.3	3.7		
581.9	8.9	1450.3	3.4		
582.9	8.0	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1800.5	1.7	[Pt <sub>2</sub> L <sub>2</sub> (LH) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
898.0	27.9		1801.5	2.2	
899.1	75.9		1802.6	1.7	

<sup>a</sup> L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7); LH = S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7).

**Tabla A6.** Espectro de masas ESI negativo de Pr<sub>4</sub>N**14** en MeCN (0.6-2.0 min).<sup>a</sup>

m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación	m/z	Abundancia relativa (%)	Asignación
441.6	3	-	899.4	41	[Pt(LH)L] <sup>-</sup>
442.1	2		900.1	100	-
442.6	2		901.0	74	
578.1	4	901.9	37		
578.5	1	903.0	26		
579.2	8	904.0	10		
579.4	12	904.9	4		
580.1	21	905.9	1		
581.0	13	[Pt(S)L] <sup>-</sup>	941.0	4	
582.1	6	[Pt(LH)L] <sup>-</sup>	942.0	5	
583.1	4		943.0	5	
584.1	1		944.0	3	
898.2	2		945.0	2	
898.5	6				
899.2	8				

<sup>a</sup> L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7); LH = S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7).

**Table A7.** Negative ion ESI mass spectrum of DMANH14 from a MeCN solution (4.8-6.2 min).<sup>a</sup>

m/z	% rel. abundance	assignment
449.7	12	[PtL <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>
449.8	31	
450.5	4	
451.0	4	
451.6	1	
452.1	1	
580.1	1	[Pt(S)L] <sup>-</sup>
581.1	1	
899.5	25	[Pt(LH)L] <sup>-</sup>

m/z	% rel. abundance	assignment
900.2	100	[Pt(LH)L] <sup>-</sup>
900.3	6	
901.0	72	
901.9	35	
903.0	30	
904.0	10	
904.9	4	
905.9	1	

<sup>a</sup> L = S<sub>2</sub>C=C(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7); LH = S<sub>2</sub>CCH(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(t-Bu)<sub>2</sub>-2,7).

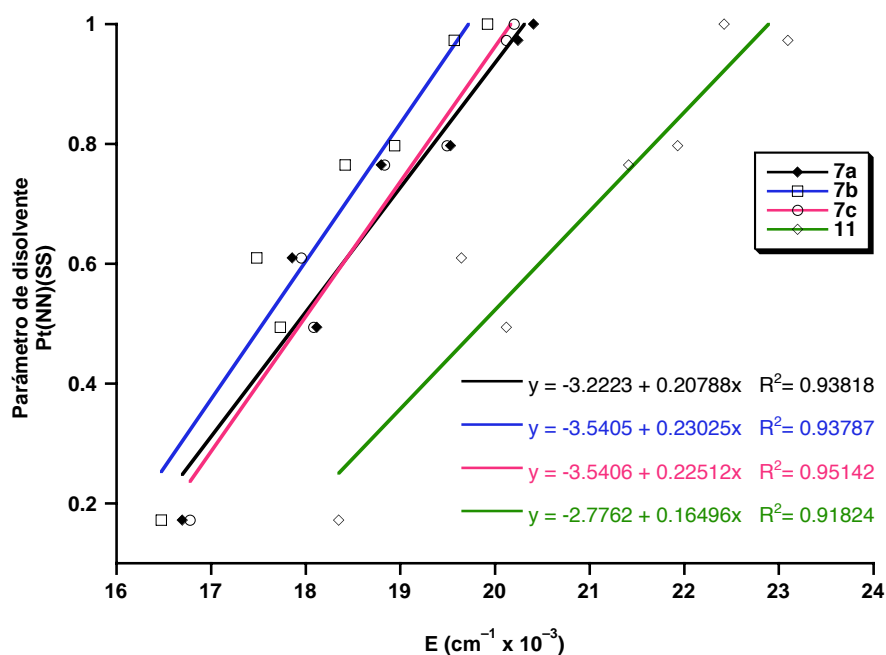


### Solvatochromic shift of complexes **7a-c** and **11**.

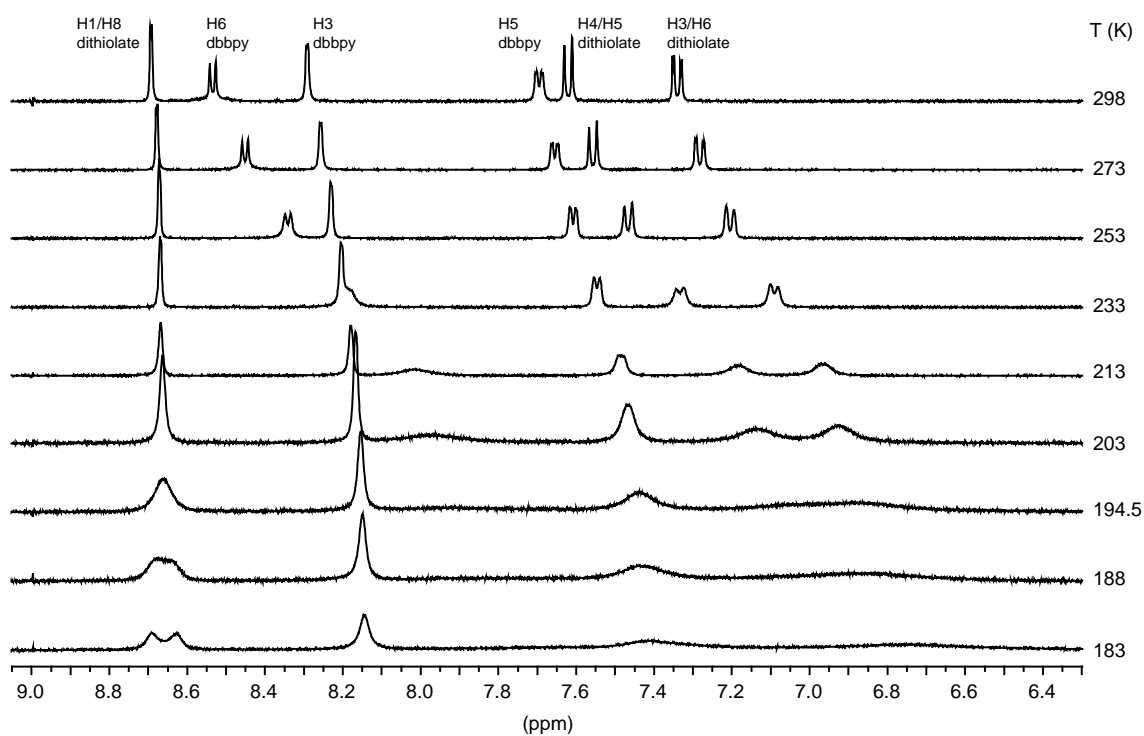
The solvatochromic shift of complexes **7a-c** and **11** were obtained from the plots of the energy of the charge-transfer-to-diimine absorption maximum in solvents of different polarity vs the Pt(NN)(SS) solvent parameter.<sup>[25]</sup>

**Table A8.** Energy of the charge-transfer-to-diimine absorption maximum in solvents of different polarity for **7a-c** and **11**.

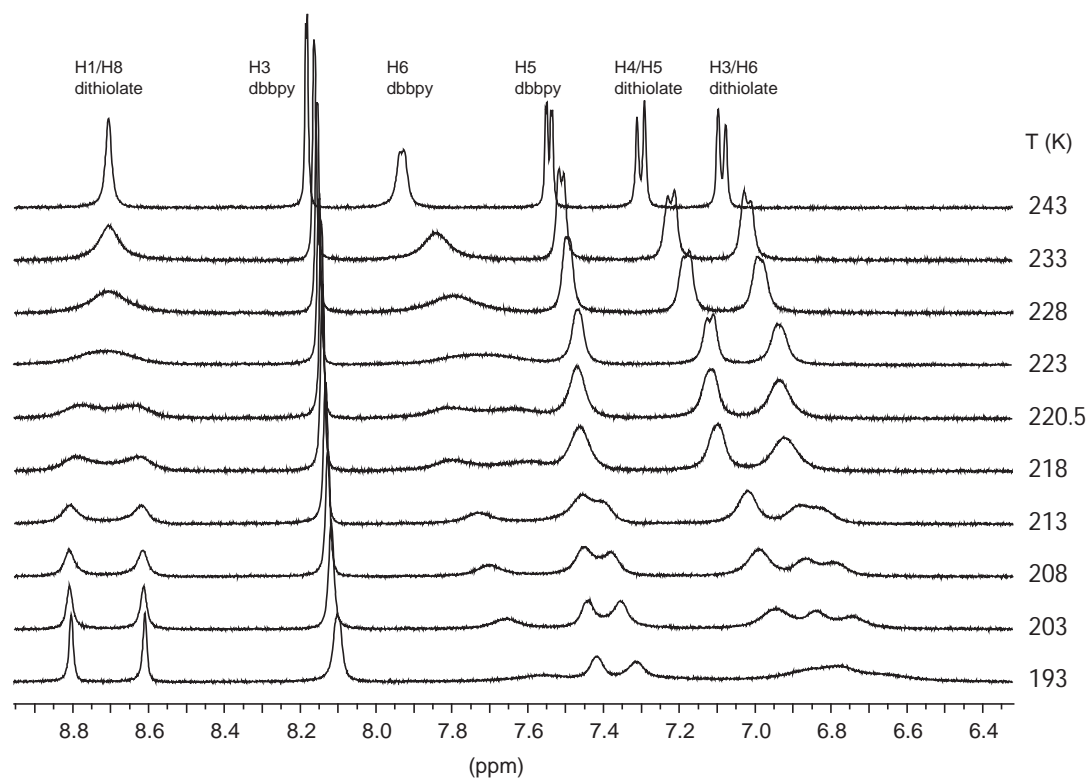
Solvent	Pt(NN)(SS) parameter	E (cm <sup>-1</sup> × 10 <sup>-3</sup> )			
		7a	7b	7c	11
Tolueno	0.172	16.694	16.474	16.779	18.348
THF	0.494	18.116	17.730	18.083	20.120
CHCl <sub>3</sub>	0.610	17.857	17.483	17.953	19.646
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.765	18.797	18.416	18.832	21.413
Me <sub>2</sub> Co	0.797	19.531	18.939	19.493	21.930
DMSO	0.973	20.243	19.569	20.121	23.095
CH <sub>3</sub> CN	1.000	20.408	19.920	20.202	22.422



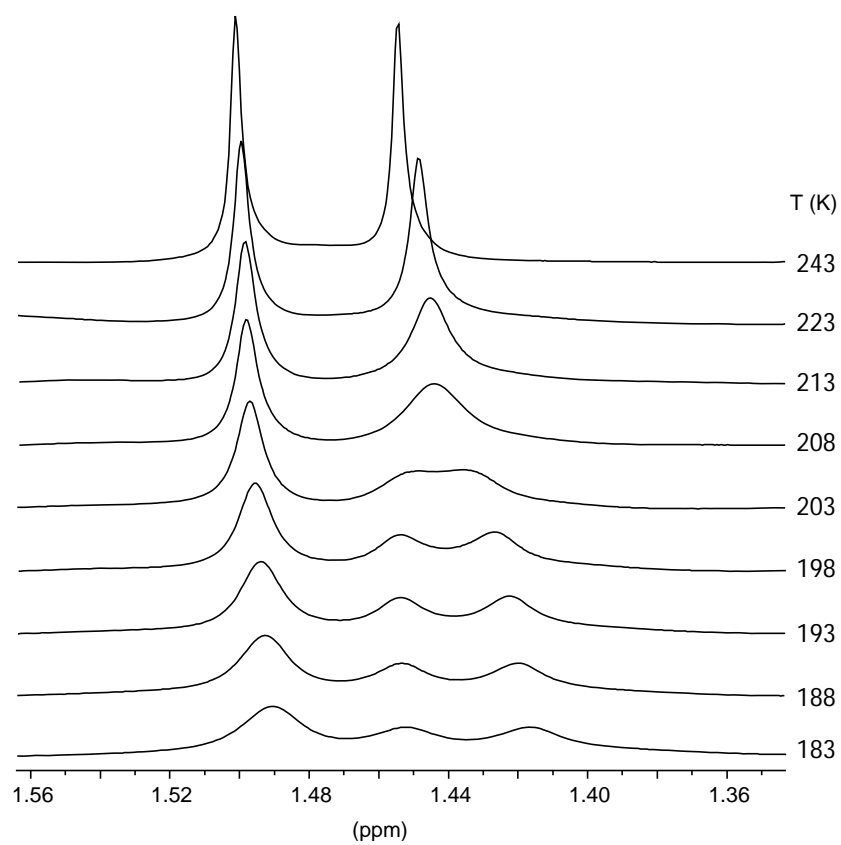
**Figure A2.** Plots of the charge-transfer-to-diimine absorption maximum of **7a-c** and **11** vs the Pt(NN)(SS) solvent parameter. The slopes of the least-squares lines correspond to the solvatochromic shifts (in cm<sup>-1</sup> × 10<sup>-3</sup>).



**Figure A3.** Variable temperature <sup>1</sup>H NMR spectra of **18** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 400.9 MHz (aromatic region).



**Figure A4.** Variable temperature <sup>1</sup>H NMR spectra of **19** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 400.9 MHz (aromatic region).



**Figure A4.** Variable temperature  $^1\text{H}$  NMR spectra of **19** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 400.9 MHz (*t*-Bu resonances).

### Results of the line-shape analyses of the H1/H8 resonances of 18 and 19

The rate constants  $k$  for the exchange processes in **18** and **19** were obtained by means of line-shape analyses of the H1/H8 resonances at different temperatures using the program gNMR 5.0. The results are listed in Tables S1 and S2. The activation parameters listed in Table 6 (main text) were obtained using the Eyring and Arrhenius equations in their logarithmic forms:<sup>1</sup>

$$\text{Eyring: } k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}; \quad \log \frac{k}{T} = 10.32 - \frac{\Delta H^\ddagger}{4.573T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.573} \quad (R \text{ in cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$\text{Arrhenius: } k = k_0 e^{-E_A / RT}; \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$$

The errors in the activation parameters have been estimated using the following equations (we estimate the error in  $T$ ,  $\sigma_T$ , as being  $\pm 1$  K):<sup>2</sup>

$$\left( \frac{\sigma_{E_A}}{E_A} \right)^2 \approx \frac{2T^2}{(\Delta T)^2} \left( \frac{\sigma_T}{T} \right)^2 + 2 \left( \frac{\sigma_k}{k} \right)^2 \left( \frac{1}{\Delta(\ln k)} \right)^2$$

$$\sigma_{\Delta H^\ddagger}^2 = \frac{R^2 T_{\max}^2 T_{\min}^2}{\Delta T^2} \left\{ \left( \frac{\sigma_T}{T} \right)^2 \left[ \left( 1 + T_{\min} \frac{\Delta L}{\Delta T} \right)^2 + \left( 1 + T_{\max} \frac{\Delta L}{\Delta T} \right)^2 \right] + 2 \left( \frac{\sigma_k}{k} \right)^2 \right\}$$

$$\sigma_{\Delta S^\ddagger}^2 = \frac{R^2}{\Delta T^2} \left\{ \left( \frac{\sigma_T}{T} \right)^2 \left[ T_{\max}^2 \left( 1 + T_{\min} \frac{\Delta L}{\Delta T} \right)^2 + T_{\min}^2 \left( 1 + T_{\max} \frac{\Delta L}{\Delta T} \right)^2 \right] + \left( \frac{\sigma_k}{k} \right)^2 (T_{\max}^2 + T_{\min}^2) \right\}$$

$$\text{where } \Delta T = (T_{\max} - T_{\min}) \quad \text{and} \quad \Delta L = \ln \left( \frac{k_{\max}}{T_{\max}} \right) - \ln \left( \frac{k_{\min}}{T_{\min}} \right)$$

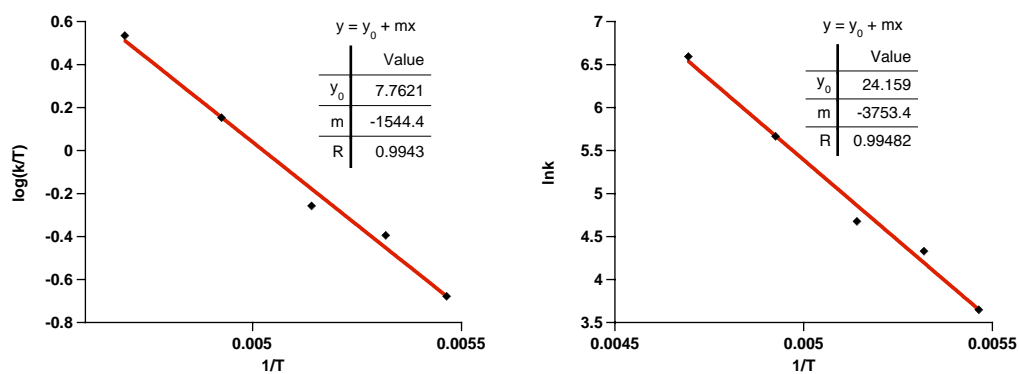
$$\sigma_{\Delta G^\ddagger} \approx \left| \sigma_{\Delta H^\ddagger} - T \sigma_{\Delta S^\ddagger} \right|$$

<sup>1</sup> Friebolin, F., *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. VCH: Weinheim, Germany, 1988.

<sup>2</sup> Steigel, A.; Sauer, J.; Kleier, D. A.; Binsch, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2770-2779. Morse, P. M.; Spencer, M. D.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. *Organometallics* **1994**, *13*, 1646-1655. Binsch, G.; Kessler, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 411-428.

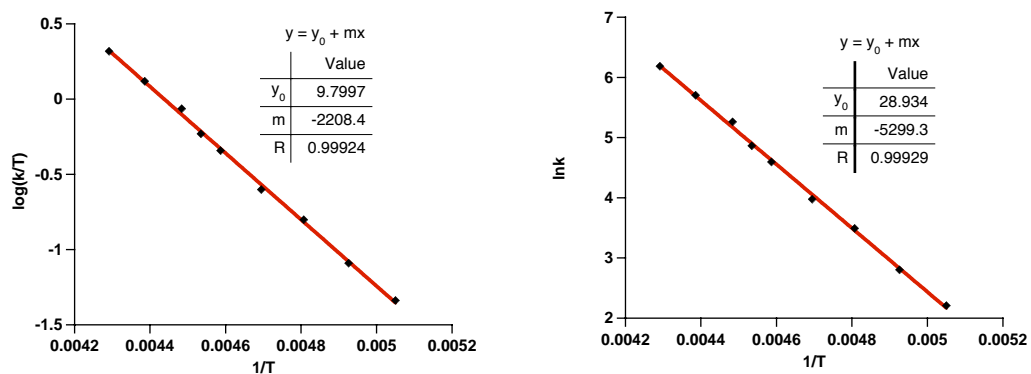
**Table A9.** Results of the line-shape analysis of the H1/H8 resonances from variable temperature  $^1\text{H}$  NMR spectra of complex **18**.

$T$ (K)	$1/T$	$\log k$	$\sigma_{\log k}$	$k$	$\sigma_k$	$\log(k/T)$	$\ln k$
183.00	0.0054645	1.5842	0.0282	38.388	2.4927	-0.67825	3.6478
188.00	0.0053191	1.8797	0.0319	75.805	5.5681	-0.39446	4.3282
194.50	0.0051414	2.0308	0.0209	107.35	5.1661	-0.25812	4.6761
203.00	0.0049261	2.4599	0.00100	288.34	0.66392	0.15240	5.6641
213.00	0.0046948	2.8631	0.00050	729.63	0.84001	0.53472	6.5925

**Figure A6.** Eyring (left) and Arrhenius (right) plots for the exchange process of **18**.

**Table A10.** Results of the line-shape analysis of the H1/H8 resonances from variable temperature  $^1\text{H}$  NMR spectra of complex **19**.

$T$ (K)	$1/T$	$\log k$	$\sigma_{\log k}$	$k$	$\sigma_k$	$\log(k/T)$	$\ln k$
198.00	0.0050505	0.95870	0.0013	9.0928	0.027218	-1.3380	2.2075
203.00	0.0049261	1.2168	0.0026	16.474	0.098625	-1.0907	2.8018
208.00	0.0048077	1.5166	0.0314	32.855	2.3754	-0.80146	3.4921
213.00	0.0046948	1.7268	0.0372	53.309	4.5662	-0.60158	3.9761
218.00	0.0045872	1.9958	0.0098	99.038	2.2348	-0.34266	4.5955
220.50	0.0045351	2.1124	0.0242	129.54	7.2182	-0.23101	4.8640
223.00	0.0044843	2.2846	0.0201	192.58	8.9127	-0.063705	5.2605
228.00	0.0043860	2.4769	0.0253	299.85	17.468	0.11897	5.7033
233.00	0.0042918	2.6855	0.0273	484.73	30.470	0.31814	6.1836

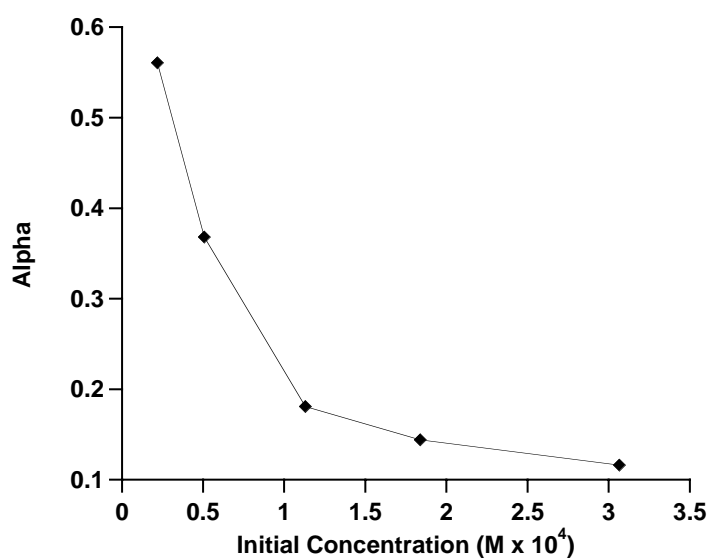
**Figure A7.** Eyring (left) and Arrhenius (right) plots for the exchange process of **19**.

### Effect of the concentration on the dissociation of complex **20**.

The fraction of dissociation of  $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$  units from **20** to give **18** in THF at different initial concentrations was calculated using the absorbance value at 470 nm, which corresponds to the charge-transfer-to-diimine absorption maximum of **18**, and the molar extinction coefficient  $\varepsilon = 9398 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , which was previously obtained from the absorption spectra of pure **18** at different concentrations.

**Table S4.** Fraction of dissociation of **20** to give **18** in THF at different initial concentrations.

Initial conc. of <b>20</b> (M)	Absorbance at 470 nm	Conc. of <b>18</b> (M)	Fraction of dissociation $\alpha$
$3.0660 \times 10^{-4}$	0.33450	$3.5594 \times 10^{-5}$	0.11609
$1.8380 \times 10^{-4}$	0.24900	$2.6496 \times 10^{-5}$	0.14416
$1.1300 \times 10^{-4}$	0.19200	$2.0431 \times 10^{-5}$	0.18080
$5.0770 \times 10^{-5}$	0.17560	$1.8685 \times 10^{-5}$	0.36804
$2.1930 \times 10^{-5}$	0.11550	$1.2290 \times 10^{-5}$	0.56043



**Figure A8.** Plot of the fraction of dissociation  $\alpha$  vs the initial concentration of **20**.