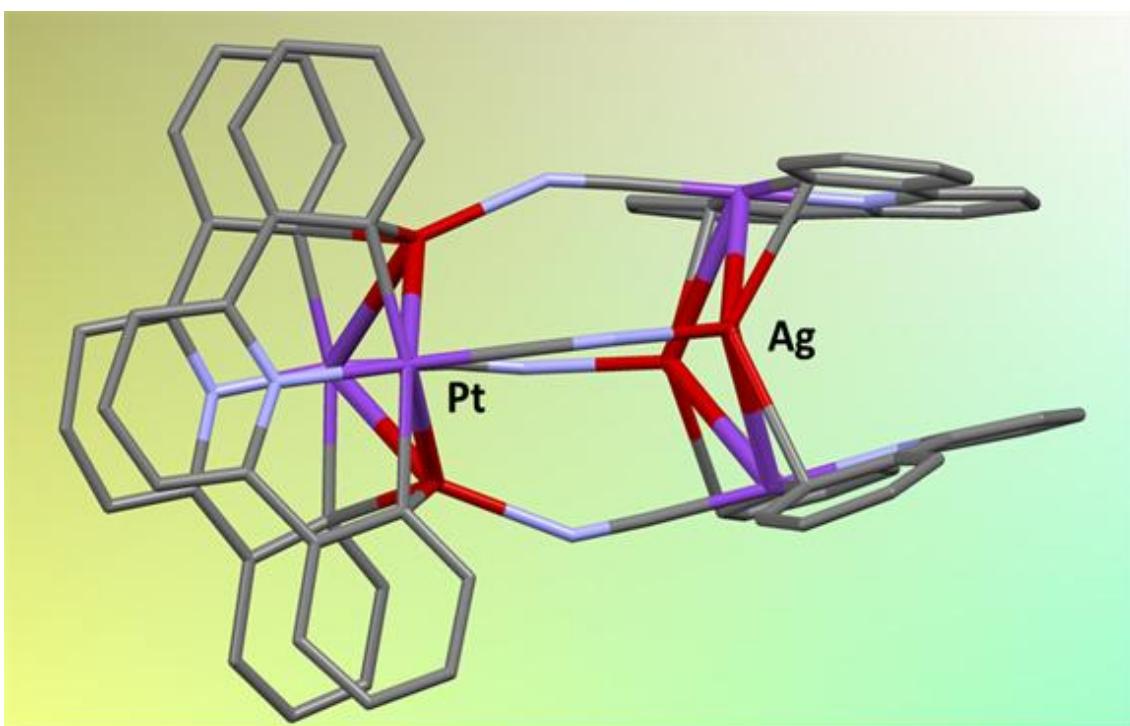


TRABAJO FIN DE GRADO

SÍNTESIS Y ESTUDIO ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS CON ENLACE Pt-M



David Campillo Pérez

Zaragoza, Junio 2015

TÍTULO: “SÍNTESIS Y ESTUDIO ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS CON ENLACE Pt-M”

AUTOR: David Campillo Pérez

DIRECTORES: Dr. Antonio Martín Tello y Dra. Úrsula Belío Becerril

PONENTE: Dr. José María Casas del Pozo

DEPARTAMENTO: Química Inorgánica

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

CURSO ACADÉMICO: 2014-2015

RESUMEN

Se ha llevado a cabo la síntesis y estudio estructural de complejos clúster con enlaces Pt \rightarrow M utilizando como sustratos de partida complejos planocuadrados de Pt(II) con ligando ciclometalado CNC y ligandos auxiliares X de tipo aniónico (X = Cl $^-$ y CN $^-$). En los complejos estudiados este enlace se establece entre un metal básico, rico en densidad electrónica (Pt(II)) y un metal deficiente en electrones, ácido de Lewis.

En concreto, se ha estudiado la reactividad de los complejos de Pt(II) nombrados con metales ácidos como Ag(I), Tl(I) y Pb(II), con el propósito de obtener clústeres con enlace dador-aceptor. Además, los ligandos aniónicos de los complejos de partida planocuadrados de Pt(II) favorecen la formación del enlace Pt \rightarrow M porque el centro metálico de Pt(II) es más rico en densidad electrónica que en complejos análogos con ligandos neutros. Por otra parte, los ligandos utilizados en los complejos de partida tienen la capacidad de formar puentes entre centros metálicos, pudiendo formar clústeres de nuclearidad variada y con complejidad desde el punto de vista estructural (como tetranucleares, octanucleares y cadenas).

Los complejos obtenidos se han caracterizado mediante espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética multinuclear así como por difracción de rayos X.

ABSTRACT

The synthesis and structural study of cluster complexes with Pt \rightarrow M bonds have been carried out using square-planar Pt(II) complexes with CNC cyclometallated ligand and anionic X ligands (X = Cl $^-$ and CN $^-$) as starting substrates. In the studied complexes, this bond is established between a basic electron-rich metal (Pt(II)) and an electron-deficient metal which acts as a Lewis acid.

In this work, the reactivity of Pt(II) towards acidic metals such as Ag(I), Tl(I) and Pb(II) has been studied in order to obtain clusters with donor-acceptor bonds. Furthermore, the anionic ligands of the starting square-planar Pt(II) complexes favour the formation of Pt \rightarrow M bonds because the metallic Pt(II) center is richer in electron density than in similar complexes with neutral ligands. Moreover, ligands used in the starting complexes can form bridges between metallic centers, and therefore, clusters of varied nuclearity with complex structures are obtained (tetranuclear, octanuclear and chain clusters).

The complexes prepared have been characterized by IR, multinuclear NMR and X-ray diffraction.

Abreviaturas empleadas en esta memoria

| | |
|-------------------------------|---|
| CNC | 2,6-difenilpiridinato (bis-ciclometalado) |
| DMSO | dimetilsulfóxido |
| DMF | N,N-dimetilformamida |
| PPh ₃ | trifenilfosfina |
| tht | tetrahidrotiofeno |
| MeOH | metanol |
| NBu ₄ ⁺ | cátion tetrabutilamonio |

IR

| | |
|---|--------|
| f | fuerte |
| m | media |
| d | débil |

RMN

| | |
|------|--------------------------|
| s | singlete |
| d | doblete |
| dd | doblete de doblete |
| t | triplete |
| td | triplete de doblete |
| q | quintuplete |
| sx | sextete |
| m | multiplete |
| APT | Attached Proton Test |
| COSY | Correlation Spectroscopy |

| | |
|------|--|
| HSQC | Heteronuclear Single Quantum Coherence |
| HMBC | Heteronuclear Multiple Bond Correlation |
| HMQC | Heteronuclear Multiple Quantum Correlation |

GLOSARIO

1 (NBu₄)[Pt(CNC)(CN)]

2 (NBu₄)[Pt(CNC)(Cl)]

3 [{Pt(CNC)(μ-CN)}₄Ag₄]

4 “[{Pt(CNC)(Cl)}Ag]”

5 [{Pt(CNC)(μ-CN)}₂{Ag(PPh₃)₂}]

6 [{Pt(CNC)(CN)}Tl]

7 [{Pt(CNC)(Cl)}Tl]

8 “[{Pt(CNC)(CN)}₂Pb]”

9 “[{Pt(CNC)(Cl)}₂Pb]”

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES..... | 1 |
| 2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO | 3 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 4 |
| 3.1.- Síntesis y caracterización de $(NBu_4)[Pt(CNC)(Cl)]$ (2) | 4 |
| 3.2.- Reacción de los complejos $(NBu_4)[Pt(CNC)(CN)]$ (1) y $(NBu_4)[Pt(CNC)(Cl)]$ (2) con $AgClO_4$ | 5 |
| 3.2.1.- Síntesis y caracterización del complejo $\{[Pt(CNC)(\mu-CN)]_4Ag_4\}$ (3) | 5 |
| 3.2.2.- Síntesis y caracterización del complejo “ $\{[Pt(CNC)(Cl)]Ag\}$ ” (4)..... | 8 |
| 3.3.- Reacción de los complejos $(NBu_4)[Pt(CNC)(CN)]$ (1) y $(NBu_4)[Pt(CNC)(Cl)]$ (2) con $[Ag(OCIO_3)(PPh_3)]$ | 9 |
| 3.3.1.- Síntesis y caracterización del complejo $\{[Pt(CNC)(\mu-CN)]_2[Ag(PPh_3)]_2\}$ (5)..... | 9 |
| 3.4.- Reacción de los complejos $(NBu_4)[Pt(CNC)(CN)]$ (1) y $(NBu_4)[Pt(CNC)(Cl)]$ (2) con $[Ag(OCIO_3)(tth)]$ | 13 |
| 3.4.1.- Reacción de 1 con $[Ag(OCIO_3)(tth)]$ | 13 |
| 3.5.- Reacción de los complejos $(NBu_4)[Pt(CNC)(CN)]$ (1) y $(NBu_4)[Pt(CNC)(Cl)]$ (2) con $TiPF_6$ | 14 |
| 3.5.1.- Síntesis y caracterización del complejo $\{[Pt(CNC)(CN)]Ti\}$ (6)..... | 14 |
| 3.5.2.- Síntesis y caracterización del complejo $\{[Pt(CNC)(Cl)]Ti\}$ (7) | 16 |
| 3.6.- Reacción de $(NBu_4)[Pt(CNC)(CN)]$ (1) y $(NBu_4)[Pt(CNC)(Cl)]$ (2) con $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ | 18 |
| 3.6.1.- Síntesis y caracterización del complejo “ $\{[Pt(CNC)(CN)]_2Pb\}$ ” (8)..... | 18 |
| 3.6.2.- Síntesis y caracterización del complejo “ $\{[Pt(CNC)(Cl)]_2Pb\}$ ” (9) | 19 |
| 4. PARTE EXPERIMENTAL | 20 |
| 4.1.- Instrumentación..... | 20 |
| 4.2.- Preparación de productos de partida | 20 |
| 4.3.- Preparación de nuevos complejos | 20 |
| 5. CONCLUSIONES | 24 |
| 6. BIBLIOGRAFÍA..... | 25 |
| 7. ANEXOS | 26 |
| 7.1.- Síntesis de los complejos de partida..... | 26 |
| 7.2.- Espectros de IR y RMN multinuclear..... | 27 |
| 7.3.- Tablas cristalográficas | 47 |

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

Los enlaces metal-metal constituyen uno de los campos de estudio más importantes en química inorgánica, tanto en investigación básica como aplicada. En particular, existe un interés considerable¹ en la actualidad por las interacciones entre metales de capa cerrada o pseudocerrada (metales con configuración electrónica d^8 , d^{10} , $d^{10}s^2$) debido a las variadas e interesantes aplicaciones que pueden tener en materiales luminiscentes, ingeniería de cristales y catálisis entre otros.

Los complejos planocuadrados de platino (II) de configuración d^8 han sido muy estudiados ya que forman clústeres heteropolinucleares con interacciones metal-metal con metales como Ag(I), Tl(I), Au(I), Cu(I), Pb(II) y Cd(II), de los cuales la Ag(I) es el elemento más estudiado, seguido del Tl(I). Existe una gran variedad en la nuclearidad de estos clústeres; los complejos más representativos que figuran en la bibliografía² son los dinucleares, trinucleares y tetranucleares.

El enlace Pt→M se puede entender como un enlace de tipo dador-aceptor entre dos metales, donde el centro metálico Pt, rico en densidad electrónica, actúa como base de Lewis, mientras que M actúa como ácido de Lewis, siendo un metal deficiente en electrones. En este tipo de complejos, el platino posee un orbital d_z^2 lleno que puede utilizar para actuar como base de Lewis frente a centros metálicos ácidos, y en consecuencia, formar el enlace dador-aceptor comentado. En cuanto a la fortaleza del enlace Pt-M se puede decir que son más débiles que un enlace iónico o covalente convencional pero más fuertes comparados con otro tipo de interacciones secundarias, como es el caso de las fuerzas de Van der Waals.

El diagrama de orbitales moleculares de este tipo de complejos muestra que el enlace más fuerte Pt-M se dará cuando el orbital d_z^2 del átomo de platino se encuentre alto en energía, lo que quiere decir, que el enlace Pt-M tendrá existencia en el complejo si el átomo de platino posee un ligando de campo alto. De ahí que estas interacciones metal-metal puedan observarse en complejos ciclometalados planocuadrados de platino (II) con ligandos π -conjugados. Estos ligandos son de campo alto debido a su capacidad σ -dadora (por las características electrónicas del enlace C- σ) y π -aceptora. Algunos ejemplos son los ligandos quelato C^N^N , C^N^C o N^C^N ^{1c, 2b} en los cuales existe interés por su posible uso en medicina (terapias contra el cáncer) y en obtención de fotosensores y fotocatalizadores.

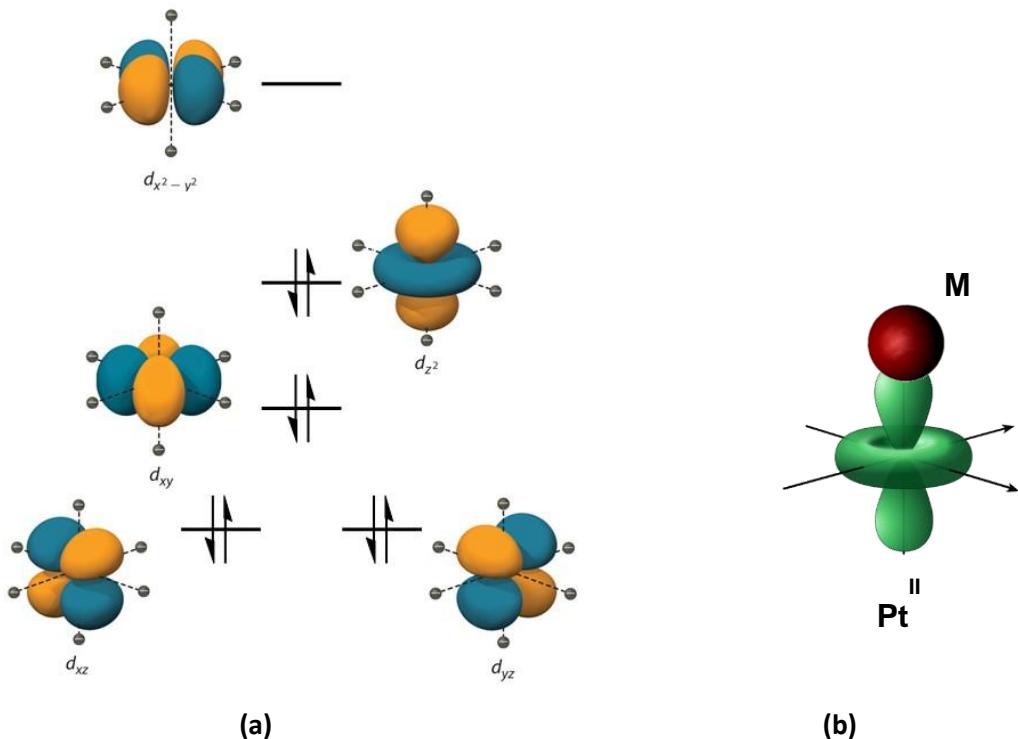


Figura 1. (a) Diagrama de orbitales moleculares (OM) en complejos planocuadrados de Pt (II)
 (b) Enlace Pt (d_z^2)-M

Como se ha comentado anteriormente, el enlace Pt-M es fuerte cuando el átomo de platino (II) se haya rodeado de ligandos de campo alto π -conjugados (como el CNC) pero también se conocen complejos heteropolinucleares con ligandos cianuro, alquinil y aril entre otros.³

A raíz de la importancia de emplear complejos con ligandos de campo alto para la obtención de complejos con enlace Pt→M, en este Trabajo Fin de Grado se han utilizado complejos planocuadrados platino (II) con ligandos bis-ciclometalados CNC y ligandos auxiliares X de tipo aniónico (siendo X = CN⁻ y Cl⁻). Se han descrito con anterioridad complejos de platino (II) planocuadrados con ligandos neutros capaces de formar clústeres en los que existe enlace Pt→M⁴ (siendo el metal ácido Ag(I), Tl(I) y Au(I)). Por otra parte, los complejos aniónicos son más susceptibles de mostrar interacciones metal-metal de tipo dador-aceptor debido a su mayor carácter básico respecto a los complejos análogos neutros con ligandos neutros. Además existe la posibilidad de que estos ligandos aniónicos formen puentes entre centros metálicos u otro tipo de interacciones, llegando a formar complejos llamativos en cuanto a estructura, como clústeres octanucleares, tetranucleares y cadenas.

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

El objetivo científico planteado para este Trabajo Fin de Grado es la síntesis y el estudio estructural de nuevos complejos clúster heteropolinucleares con enlaces Pt \rightarrow M. Para lograrlo se han utilizado complejos planocuadrados de platino (II) con ligandos bis-ciclotrialuminados CNC y ligandos auxiliares X aniónicos que presumiblemente son capaces de formar puentes entre centros metálicos. Otro de los objetivos es su utilización en la formación de enlaces Pt-M de capa cerrada con distintos metales ácidos como Ag $^+$, Ti $^{+}$ y Pb $^{2+}$ para conseguir clústeres heteropolinucleares con enlaces dador-aceptor.

Por otra parte, otro propósito de este Trabajo Fin de Grado es el de ampliar y consolidar conocimientos adquiridos durante el grado en Química, como por ejemplo en caracterización estructural de complejos mediante técnicas de Resonancia Magnética Nuclear y espectroscopia de infrarrojo, así como conocer otras técnicas de elucidación estructural como la difracción de rayos X para monocrstales.

Por último, la búsqueda y tratamiento de bibliografía para la realización del trabajo también ha sido otro de los objetivos del mismo; aprender a utilizar bases de datos para la búsqueda y obtención de información para la confección de un trabajo científico original es fundamental.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

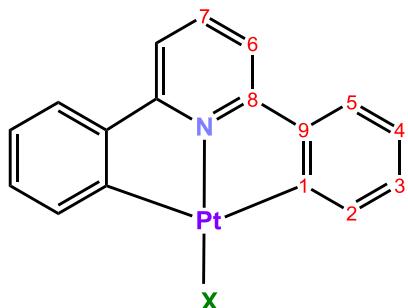
3.1.- Síntesis y caracterización de (NBu_4)[Pt(CNC)(Cl)] (2)

Se ha preparado un nuevo complejo bis-ciclometalado de Pt(II) empleando como sustrato de partida el complejo [Pt(CNC)(dmso)], descrito en la bibliografía.^{4b} De esta forma, la adición de NBu_4Cl a una disolución de [Pt(CNC)(dmso)] en MeOH bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente ha permitido obtener el complejo naranja (NBu_4)[Pt(CNC)(Cl)] (2).

El compuesto se ha caracterizado por análisis elemental, espectroscopia de IR y espectroscopia de 1H -RMN, ^{13}C -RMN y ^{195}Pt -RMN.

El espectro de IR del complejo ha confirmado la sustitución del ligando DMSO debido a la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de tensión ν_{so} del grupo dimetilsulfóxido (a 1115 cm^{-1}), así como la aparición de una banda a 319 cm^{-1} debida al enlace Pt-Cl que confirma la coordinación del ligando Cl^- al centro metálico. Además aparecen en el espectro las señales correspondientes al ligando CNC coordinado al átomo de platino (a 1593 , 1575 , 1556 y 1538 cm^{-1}).

El espectro de 1H -RMN realizado en CD_2Cl_2 muestra las señales correspondientes a los protones del ligando bis-ciclometalado CNC, cuya asignación se incluye en el esquema 1.



Esquema 1

En dicho espectro se advierten seis señales correspondientes al ligando CNC, que integran por 11 protones, debido a que las dos mitades del ligando se hacen equivalentes en la escala de tiempo de la técnica. Por otra parte, aparecen señales debidas al catión NBu_4^+ en la zona de protones alifáticos.

La asignación de las señales del espectro de 1H RMN correspondientes al ligando CNC se ha llevado a cabo a través de experimentos bidimensionales COSY (correlación 1H - 1H), 1H - ^{13}C HSQC, 1H - ^{13}C HMBC y monodimensional APT (Fig. 2 y 3 del Anexo).

Por otra parte el espectro de ^{195}Pt { 1H } RMN en CD_2Cl_2 a 298 K revela una señal estructurada debido al carácter cuadrupolar del $^{14}N^{4b}$ del ligando CNC ($^1J_{Pt-N} = 302.5\text{ Hz}$) centrada a -3506 ppm . Mientras que a 193 K es una señal singlete a -3545 ppm ($^1J_{Pt-N} = 247.9\text{ Hz}$).

Se han obtenido cristales aptos para su estudio mediante difracción de rayos X. La figura 2 muestra una vista del anión de este complejo, mientras que una selección de las distancias y ángulos de enlace más relevantes se muestran en la tabla 1 del Anexo. Esta estructura confirma la disposición planocuadrada del complejo, siendo el ligando CNC plano y coplanar al

mejor entorno planocuadrado del platino. Tanto las distancias Pt–C, como las Pt–N y Pt–Cl se encuentran en el rango habitual para este tipo de complejos.⁴ A diferencia de otros complejos planocuadrados de platino conteniendo el ligando CNC, en la estructura cristalina de **2** no se encuentran contactos intermoleculares basados en interacciones $\pi\cdots\pi$ de los anillos aromáticos del ligando CNC.

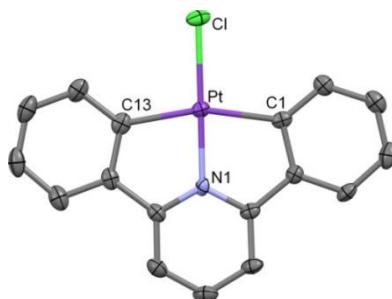


Figura 2. Vista de la estructura del anión del complejo $(NBu_4)[Pt(CNC)(Cl)]$ (**2**).

3.2.- Reacción de los complejos $(NBu_4)[Pt(CNC)(CN)]$ (**1**) y $(NBu_4)[Pt(CNC)(Cl)]$ (**2**) con $AgClO_4$

El complejo $(NBu_4)[Pt(CNC)(CN)]$ (**1**)⁵ y el complejo preparado en el apartado anterior $(NBu_4)[Pt(CNC)(Cl)]$ (**2**) se han hecho reaccionar con $AgClO_4$ con el objeto de preparar complejos heteropolimetálicos que contengan enlaces $Pt\rightarrow Ag$ de tipo dador-aceptor. Uno de los factores que pueden determinar el tipo y estructura de los complejos formados es la relación molar utilizada entre el complejo que contiene el centro básico de platino y la sal del centro ácido de plata.

3.2.1.- Síntesis y caracterización del complejo $\{[Pt(CNC)(\mu-CN)]_4Ag_4\}$ (**3**)

Así, se ha llevado a cabo la reacción del complejo mononuclear $(NBu_4)[Pt(CNC)(CN)]$ (**1**) con $AgClO_4$ en relación molar 2:1 y 1:1. Las reacciones se realizan en acetona y se mantienen en agitación protegida de la luz durante 60 minutos. Transcurrido dicho tiempo, el precipitado formado se separa por filtración. Esta primera observación puede hacernos pensar que se trata de un complejo distinto al de partida, ya que este último es un sólido amarillo soluble en acetona.

La caracterización de estos sólidos se ha llevado a cabo mediante sus espectros de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear de 1H . Los espectros de IR de los sólidos obtenidos de la reacción 2:1 y de la reacción 1:1 muestran las mismas bandas. Como cabría esperar, dichos espectros (Fig. 10 Anexo) presentan las señales correspondientes al ligando tridentado CNC (1601, 1576, 1561, 1545 cm^{-1}) y al ligando CN^- (2131 cm^{-1}). Estos datos son indicativos de que se trata del mismo clúster, siendo éste un complejo neutro de nuclearidad 1:1 Pt : Ag.

La banda correspondiente al ligando CN^- en este complejo se ha desplazado a valores de número de onda mayores respecto a la del producto de partida $(NBu_4)[Pt(CNC)(CN)]$ (**1**), en el que la banda se sitúa a 2092 cm^{-1} . Esto podría deberse a que el ligando CN^- en el complejo está actuando como puente, por lo que el enlace del ligando es más rígido. El ligando cianuro en estos complejos puede actuar como ligando puente entre metales gracias al par de electrones

no enlazantes del nitrógeno; en la bibliografía se han descrito complejos heterometálicos con ligandos cianuro puente.⁶

Los espectros de ¹H RMN en DMSO-d₆ a temperatura ambiente de ambos sólidos son idénticos. El espectro muestra las señales correspondientes al grupo bis-ciclometalado CNC (ver esquema 1 para la asignación de los protones). En dichos espectros se observan cinco señales correspondientes a los protones del ligando tridentado CNC en la zona de protones aromáticos, que integran por 11 protones, debido a la equivalencia de las dos mitades del ligando en la escala de tiempo de dicha técnica. Sin embargo, estas señales no se encuentran muy resueltas debido a la baja solubilidad del complejo. Se ha probado la solubilidad en distintos disolventes observándose que es insoluble en disolventes clorados (CH₂Cl₂, CHCl₃, 1,2-dicloroetano) y acetona, moderadamente soluble en DMSO y soluble en DMF. Esta insolubilidad podría ser indicativa de una elevada nuclearidad del complejo. Además, la solubilidad del complejo también difiere respecto a la del producto de partida, que es soluble en todos los disolventes nombrados anteriormente.

En este caso, el patrón de señales de los protones aromáticos difiere bastante del de su correspondiente producto de partida (Fig. 3.1). Así, las señales correspondientes a los protones H₂ y H₇ (véase esquema 1 para la asignación de los protones del ligando CNC) se han separado respecto a la situación inicial, mostrando un doblete con satélites de platino centrado a 7.81 ppm y un triplete a 7.66 ppm respectivamente. Los protones H₅ y H₆ ya no aparecen como una sola señal. La señal correspondiente al protón H₅ es un doblete de doblete a 7.44 ppm y la señal de H₆ es un doblete a 7.36 ppm. Las señales de H₃ y H₄ se han agrupado en un multiplete centrado a 6.98 ppm. Además cabe destacar que el protón orto-fenil (H₂) se ha desplazado a bajo campo 0.12 ppm como consecuencia del desapantallamiento del núcleo de platino producido por la presencia del enlace Pt→Ag en disolución, en el cual el átomo ácido de plata es capaz de retirar densidad electrónica.

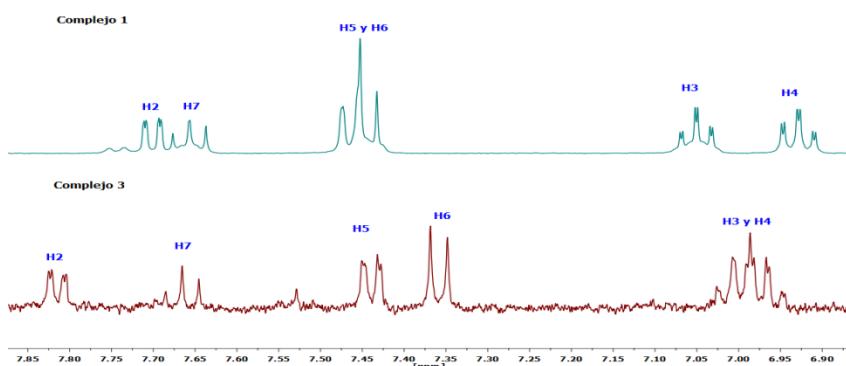


Figura 3.1. ¹H RMN de la zona aromática de complejos **1** y **3** en DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

Además, no se observan señales correspondientes a los protones del catión NBu₄⁺ en la zona de protones alifáticos, confirmando que el complejo formado es neutro y distinto al producto de partida.

El estudio mediante difracción de rayos X confirma la estequiométría esperada Pt : Ag 1:1, y permite identificar el nuevo complejo como [{Pt(CNC)(μ-CN)}₄Ag₄] (**3**). La figura 3.2 muestra

dicho complejo y la tabla 2 del Anexo contiene una selección de las distancias y ángulos de enlace más relevantes para su estructura. En efecto, se trata de un complejo octanuclear que contiene cuatro átomos de platino y cuatro de plata. A efectos descriptivos, la estructura puede considerarse como dos fragmentos “ $\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})$ ” que actúan “emparedando” a dos centros de plata. A su vez, estas unidades “ Pt_2Ag_2 ” se encuentran unidas mediante los ligandos cianuro, que actúan como puente entre Pt y Ag, a otra unidad análoga.

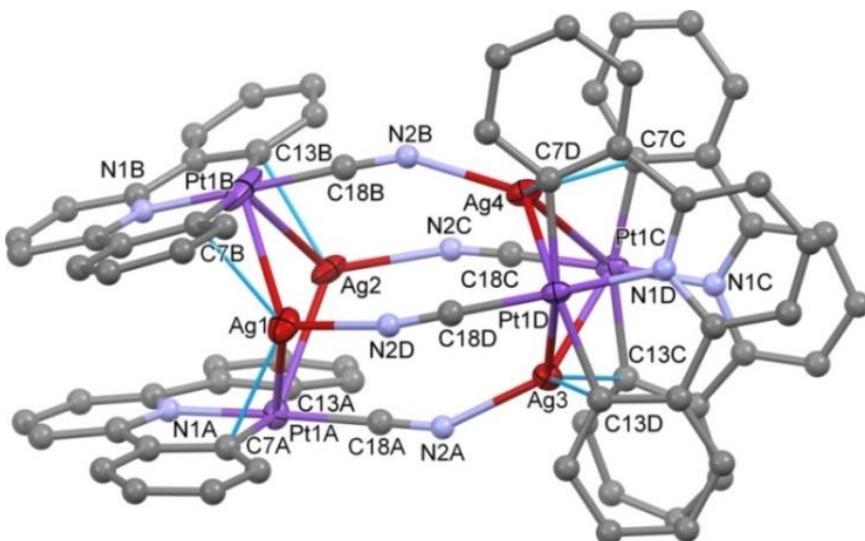


Figura 3.2. Vista de la estructura del complejo $[\{\text{Pt}(\text{CNC})(\mu\text{-CN})_4\}\text{Ag}_4]$ (3).

En cada unidad “ Pt_2Ag_2 ” los fragmentos “ $\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})$ ” son básicamente planos formando ángulos diedros de $14.5(2)^\circ$ ($\text{Pt}(1\text{A})\text{-Pt}(1\text{B})$) y $17.9(3)^\circ$ ($\text{Pt}(1\text{C})\text{-Pt}(1\text{D})$). Su disposición relativa hace que estén superpuestos uno sobre el otro, casi de forma perfecta en el “sándwich” $\text{Pt}(1\text{A})\text{-Pt}(1\text{B})$ (ángulo de torsión $\text{N}(1\text{A})\text{-Pt}(1\text{A})\text{-Pt}(1\text{B})\text{-N}(1\text{B}) = 3.5^\circ$) y un poco más girada en el $\text{Pt}(1\text{C})\text{-Pt}(1\text{D})$ (ángulo de torsión $\text{N}(1\text{C})\text{-Pt}(1\text{C})\text{-Pt}(1\text{D})\text{-N}(1\text{D}) = 19.5^\circ$). Cada átomo de plata está enlazado a dos átomos de platino (distancias $\text{Pt}\text{-Ag}$ entre $2.7875(8)$ y $2.9456(8)$ Å, ver tabla 2 del Anexo), las distancias entre los centros de plata son de alrededor de 3.4 Å y permiten excluir una interacción importante $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$. Las líneas $\text{Pt}\text{-Ag}$ se encuentran siempre inclinadas hacia el carbono ipso de los anillos fenílico de los ligandos CNC. Como consecuencia, las distancias $\text{Ag-C}_{\text{ipso}}$ son cortas (entre $2.429(14)$ y $2.580(10)$ Å, ver tabla 2 del Anexo) e indicativas de la existencia de interacciones $\eta^1\text{-Ag-C}$. Estas interacciones han sido encontradas con anterioridad en complejos similares que contienen el ligando CNC^{2b, 4b} u otros similares como el benzoquinolinato.^{1c, 7}

Los ligandos cianuro actúan como puente $\mu_2\text{-C,N}$ entre un centro de platino y un átomo de plata de otra unidad “ Pt_2Ag_2 ”. La distancias Ag-N se encuentran entre $2.208(10)$ y $2.246(11)$ Å, en el extremo superior del rango para este tipo de sistemas $\text{Ag-N}\equiv\text{C}$. La secuencia Pt-C-N-Ag es relativamente lineal, con una desviación mayor en los ángulos Ag-N-C , como era de esperar (ver tabla 2 del Anexo). Como resultado de este sistema de enlace $\mu_2\text{-C,N}$ de cuatro ligandos la disposición relativa de las dos unidades “ Pt_2Ag_2 ” es prácticamente perpendicular. De un modo aproximado puede decirse que el corazón del complejo tiene forma de un paralelepípedo muy distorsionado en el que los centros metálicos de Ag y Pt ocupan vértices alternos y los ligandos cianuro ocupan las aristas largas (figura 3.3).

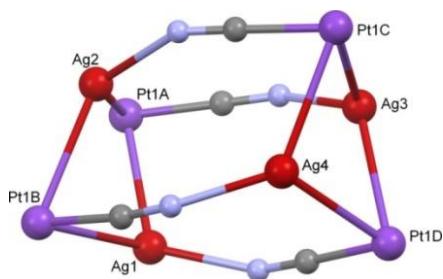


Figura 3.3. Vista del corazón de la estructura del complejo $\left[\{\text{Pt}(\text{CNC})(\mu\text{-CN})_4\text{Ag}_4\}\right]$ (**3**) en la que se han omitido los ligandos CNC.

En la estructura cristalina de **3** se encuentran contactos intermoleculares basados en interacciones $\pi\cdots\pi$ de los anillos aromáticos del ligando CNC (figura 3.4), con distancias C–C menores de 3.5 Å, formando una cadena supramolecular. Este tipo de interacciones han sido observadas en otros complejos de Pt conteniendo ligandos planos ciclometalados como CNC o benzoquinolinato.⁴

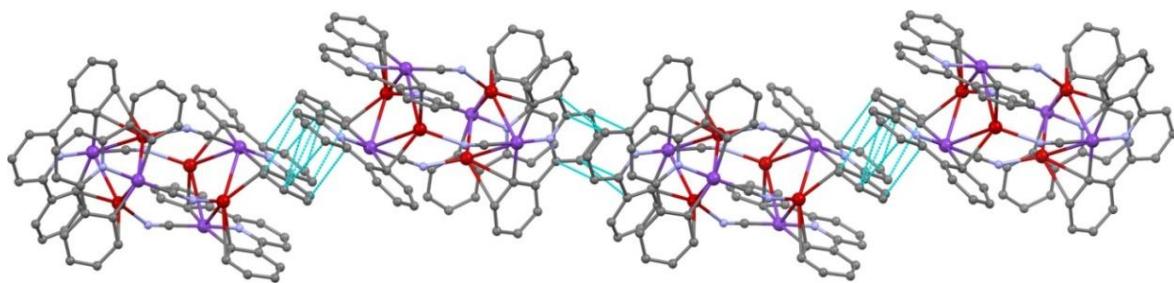


Figura 3.4. Vista de la estructura supramolecular formada por el complejo $\left[\{\text{Pt}(\text{CNC})(\mu\text{-CN})_4\text{Ag}_4\}\right]$ (**3**) mediante interacciones $\pi\cdots\pi$ areno (líneas azules).

3.2.2.- Síntesis y caracterización del complejo “ $\left[\{\text{Pt}(\text{CNC})(\text{Cl})\text{Ag}\}\right]$ ” (**4**)

Por otra parte, el complejo $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{Cl})]$ (**2**) se ha hecho reaccionar con AgClO_4 en proporciones 2:1 y 1:1 a temperatura ambiente y en ausencia de luz, obteniéndose en ambos casos un sólido rojo vino. La diferencia de solubilidades es indicativa de que se ha obtenido un complejo nuevo, ya que el producto de la reacción es insoluble en acetona mientras que el producto de partida $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{Cl})]$ (**2**) sí lo es.

El espectro registrado de IR (Fig. 12 Anexo) muestra las bandas correspondientes al ligando bis-ciclometalado CNC (1597, 1571, 1557 y 1547 cm⁻¹) así como una banda debida al enlace Pt–Cl (325 cm⁻¹). Además, no se observan bandas a 1081 y 622 cm⁻¹ correspondientes al anión ClO_4^- ni bandas a 880 cm⁻¹ asignables al catión NBu_4^+ .

El espectro de ^1H RMN de este complejo en DMSO-d_6 (Fig. 14 Anexo) muestra las señales de los seis distintos protones aromáticos del ligando CNC siguiendo un patrón similar al del producto de partida, sin cambios aparentes en los desplazamientos químicos de las señales. Esto puede deberse a que el enlace Pt–Ag se haya roto en disolución por la naturaleza dadora del disolvente DMSO. Sin embargo, la diferencia más representativa con respecto al espectro del producto de partida es que el complejo **4** no muestra señales en la zona de protones alifáticos debido a los átomos de hidrógeno del catión NBu_4^+ .

A partir de los datos de IR y RMN se puede deducir que se trata de un complejo neutro de estequiométría 1:1 que contiene la unidad “[{Pt(CNC)(Cl)}Ag]” (**4**). Parece poco probable que el complejo sea un dinuclear discreto, ya que el centro ácido de Ag quedaría con una vacante coordinativa, pudiendo reaccionar con cualquier otro átomo, por ejemplo de Pt. Por lo que posiblemente se trate de un tetranuclear de dos átomos de platino y dos de plata en que exista enlace Pt→Ag, o de una cadena lineal infinita, o incluso de un complejo octanuclear análogo al complejo [{Pt(CNC)(μ-CN)}₄]Ag₄] (**3**) en el que los átomos de cloro actúen como ligandos puente, dado que poseen pares de electrones libres con los que enlazarse a otro centro metálico.

El espectro de IR así como el de ¹H RMN del sólido obtenido de la reacción 2:1 son iguales a los descritos anteriormente para la reacción en cantidades equimoleculares. Además, el sólido resultante de evaporar las aguas madres, se identifica por ¹H RMN como producto de partida, confirmando la hipótesis de que ambas estequiométrías conducen al complejo de relación Pt:Ag 1:1, “[{Pt(CNC)(Cl)}Ag]” (**4**).

A pesar de numerosos intentos, no se han podido obtener monocróstales del complejo **4** para medir por difracción de rayos X y confirmar la estructura propuesta.

3.3.- Reacción de los complejos (NBu₄)[Pt(CNC)(CN)] (1**) y (NBu₄)[Pt(CNC)(Cl)] (**2**) con [Ag(OCIO₃)(PPh₃)]**

En vista de los resultados obtenidos cuando se lleva a cabo la reacción equimolecular de los complejos **1** y **2** con AgClO₄, se probó con otro reactivo de plata, [Ag(OCIO₃)(PPh₃)], en el cual el centro metálico tiene coordinado el ligando trifenilfosfina. El objetivo era la preparación de los complejos dinucleares de estequiometría [Pt(CNC)(X)Ag(PPh₃)]ClO₄, que contendrían un enlace Pt→Ag de tipo dador-aceptor.

Al estudiar estas reacciones con los complejos **1** y **2** se observó que únicamente la reacción producida con el complejo (NBu₄)[Pt(CNC)(CN)] (**1**) da lugar a un complejo nuevo con el enlace Pt→Ag buscado. Cuando se prueba con el complejo (NBu₄)[Pt(CNC)(Cl)] (**2**) se observa la precipitación de un sólido blanco identificado como AgCl. Esto nos lleva a pensar que se ha producido un intercambio de los ligandos de ambos centros metálicos. Tras filtrar la disolución y llevar a sequedad las aguas madres se obtiene un sólido amarillo cuyos espectros de IR y RMN de ¹H y ³¹P confirman la hipótesis del intercambio de ligandos. Dicho sólido puede identificarse como [Pt(CNC)(PPh₃)],⁸ ya descrito en la bibliografía.

3.3.1.- Síntesis y caracterización del complejo [{Pt(CNC)(μ-CN)}₂{Ag(PPh₃)₂}] **(5)**

Como se ha indicado anteriormente, la reacción de [Ag(OCIO₃)(PPh₃)] con una cantidad equimolecular de (NBu₄)[Pt(CNC)(CN)] (**1**) en acetona, permite obtener, tras 30 minutos de agitación y en ausencia de luz, un precipitado de color marrón amarillento. La aparente insolubilidad en acetona del complejo puede ser indicativa de que se trata de un complejo distinto al de partida.

Al igual que en los complejos anteriores, la caracterización de este complejo se ha llevado a cabo mediante espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de ¹H, ³¹P y ¹⁹⁵Pt.

Así, el espectro de IR (Fig. 15 Anexo) muestra señales correspondientes al ligando tridentado CNC (1596, 1575, 1560, 1542 cm⁻¹), al ligando PPh₃ (516, 502 cm⁻¹) y al ligando CN⁻ (2117 cm⁻¹). Al no presentar bandas correspondientes a los iones NBu₄⁺ ni ClO₄⁻ (880 cm⁻¹ y a 1081 y 622 cm⁻¹ respectivamente) existentes en los reactivos de partida se puede llegar a la conclusión de que el nuevo complejo formado es neutro. A su vez se observa que la banda debida al ligando CN⁻ en el complejo también se ha desplazado hacia valores de número de onda mayores respecto a la del producto de partida (2092 cm⁻¹). Esto puede deberse a que el ligando posee ahora un enlace más rígido; está actuando como ligando puente.

En el espectro de ¹H RMN en CD₂Cl₂ a temperatura ambiente (Fig. 5.1), se advierten cuatro señales en la zona de protones aromáticos, tres de ellas correspondientes a los protones del ligando tridentado CNC y una debida a los protones aromáticos del ligando PPh₃. El patrón de señales de los protones del ligando CNC ha cambiado significativamente respecto a la situación del producto de partida, complejo (NBu₄)[Pt(CNC)(CN)] (**1**). Los protones H3, H4, H5 y H7 se han agrupado en un multiplete centrado a 7.34 ppm y el protón H6 se encuentra más apantallado y aparece a 6.85 ppm frente a los 7.22 ppm del complejo de partida. Cabe destacar que el protón H2 aparece ahora más desapantallado (8.23 ppm frente a 7.88 ppm en el complejo de partida) debido a que el centro metálico de Pt está unido a un centro metálico ácido de Ag, capaz de retirar densidad electrónica del núcleo de platino, sufriendo éste último un desapantallamiento.

En este espectro no aparecen señales debidas a los protones del catión NBu₄⁺ en la zona de protones alifáticos, corroborando que no está presente en el complejo y que, por tanto, se trata de un producto distinto al de partida.

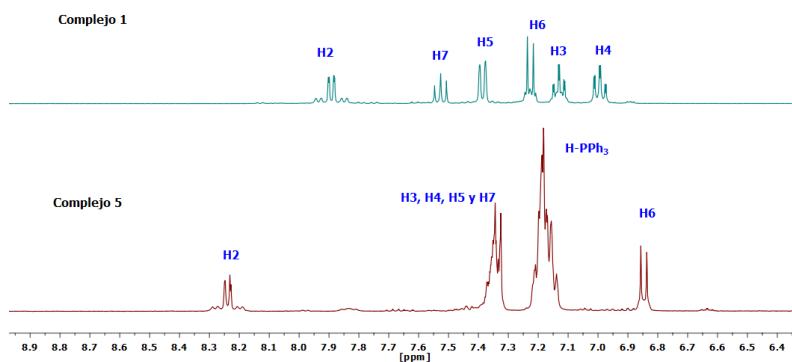


Figura 5.1. ¹H RMN de complejos **1** y **5** en CD₂Cl₂ a temperatura ambiente.

Por otra parte, el espectro de ³¹P RMN en CD₂Cl₂ a 293 K (Fig. 5.2) muestra una señal ancha correspondiente al átomo de fósforo unido al centro de plata “Ag(PPh₃)” centrado a 7.22 ppm. Según la bibliografía consultada,^{1c, 9} este tipo de complejos con enlace Pt-Ag muestran un desdoblamiento de la señal de ³¹P RMN al disminuir la temperatura producido por los dos isótopos activos de Ag; ¹⁰⁷Ag (abundancia de 51.8%) y ¹⁰⁹Ag (abundancia de 48.2 %). Por ello, se decide llevar a cabo medidas a distintas temperaturas con el propósito de resolver dicha señal y poder así distinguir el desdoblamiento de la misma. Se realizaron medidas a 263 K, 233 K y 198 K, obteniéndose los siguientes resultados. A 263 K se observa una señal ancha centrada a 7.22 ppm. A 233 K ya se advierte desdoblamiento de la señal observándose un doblete centrado a 4.65 ppm y con una constante de acoplamiento de ¹J_{P-Ag}= 597.7 Hz. Y por último a

198 K se consigue un desdoblamiento completo de la señal. La señal es ahora un doblete de dobletes, centrada a 4.26 ppm con valores de constantes de acoplamiento $^1J_{P\text{-Ag}} = 638.7$ Hz y $^1J_{P\text{-Ag}} = 552.0$ Hz. Pero lo más importante es que en dichos dobletes se observan satélites de platino que aseguran la existencia en disolución de un complejo con enlace Pt-Ag, cuya constante $^2J_{P(\text{Ag})\text{-Pt}}$ tiene un valor de 100.5 Hz.

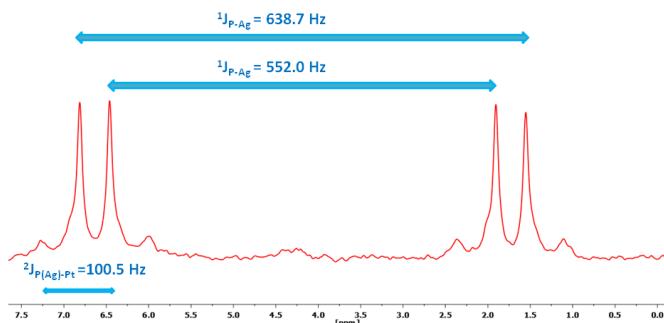


Figura 5.2. Espectro ^{31}P RMN del complejo **5** a 198 K.

En cuanto al espectro de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 a 298 K, se puede observar una señal singlete ancha centrada a -3971 ppm desplazada a bajo campo 37 ppm respecto a la señal de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ RMN obtenida en el mismo disolvente y a la misma temperatura para el complejo de partida ($\text{NBu}_4\text{[Pt(CNC)(CN)]}$) (**1**). Es decir, en el complejo heterometálico el átomo de Pt está más desapantallado que en la situación inicial. Este hecho es coherente con la existencia de un enlace dador aceptor Pt \rightarrow Ag. El átomo de Ag, al tratarse de un elemento ácido, es capaz de captar densidad electrónica y retirarla del átomo de platino, por lo que, este último sufre un desapantallamiento. Por otra parte, para conseguir que la señal se resuelva se ha estudiado el espectro de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 a 193 K (Fig. 5.3), advirtiéndose un doblete de doblete de dobletes centrado a -4012 ppm, desplazado 21 ppm a bajo campo con respecto a la señal del complejo de partida en las mismas condiciones por el motivo explicado anteriormente. La mayor multiplicidad de esta señal se podría explicar por un acoplamiento del platino con el núcleo de plata con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{Pt-Ag}} = 326.7$ Hz (no se llega a diferenciar el acoplamiento con los dos isótopos activos de plata) y con el núcleo de fósforo unido a la plata con una constante $^2J_{\text{Pt-P(Ag)}} = 100.9$ Hz. La existencia de dicha multiplicidad en la señal certifica la presencia del enlace Pt-Ag en el complejo y además asegura su existencia en disolución.

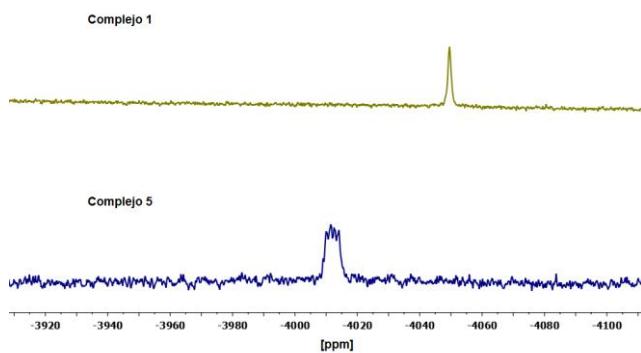


Figura 5.3. Espectros $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ RMN de complejos **1** y **5** en CD_2Cl_2 a 193 K.

Además, se ha realizado el estudio mediante difracción de rayos X del complejo **5** preparado. La figura 5.4 muestra dicho complejo y en la tabla 3 del Anexo se pueden observar una selección de las distancias y ángulos de enlace más relevantes para su estructura. Este estudio ha mostrado que efectivamente la relación Pt:Ag es 1:1, pero que nos encontramos ante un complejo tetranuclear en el que dos unidades “Pt(CNC)(CN)Ag(PPh₃)” se unen mediante la actuación del ligando cianuro como puente a dos átomos metálicos, quedando mejor formulado como $\{[\text{Pt}(\text{CNC})(\mu\text{-CN})_2\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2]\}$. De este modo, en cada una de esas unidades los átomos metálicos están unidos mediante un enlace Pt–Ag con distancias 2.9055(5) y 2.8652(5) Å. Estas distancias son comparables a las encontradas en **3** o en los complejos trinucleares de tipo sándwich $\{[\text{Pt}(\text{CNC})\text{L}]_2\text{Ag}\}^+$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, tth, dmsol) en los que el centro de platino tiene coordinado el mismo ligando tridente CNC además de un ligando neutro.^{1c, 7} Además, y como también se encontrara en los complejos sándwich, en el clúster **5** el centro de plata no se dispone de forma que el enlace Pt–Ag sea perpendicular al planocuadrado del platino, sino que éste se inclina claramente hacia uno de los átomos de carbono *ipso* de uno de los anillos fenílico del ligando CNC. Esto conduce a que se encuentren distancias Ag–C_{*ipso*} cortas (2.509(5), 2.586(6) Å) compatibles con la existencia de interacciones η¹–Ag–C. Estas distancias Ag–C_{*ipso*} en **5** son alrededor de 0.2 Å más largas que las análogas encontradas en los complejos sándwich $\{[\text{Pt}(\text{CNC})\text{L}]_2\text{Ag}\}^+$. Esta mayor separación en **5** puede ser debida a los efectos de repulsión estérica causados por la peculiar estructura tetranuclear y la presencia del ligando voluminoso PPh₃.

El entorno de coordinación de los centros de plata se completa con un enlace Ag–P perteneciente a un ligando PPh₃ y con un enlace Ag–N establecido con un átomo de nitrógeno del ligando cianuro de otra unidad. Descontando la interacción Ag–C_{*ipso*}, los entornos de los átomos de plata se aproximan a una situación trigonal, que queda un tanto distorsionada precisamente por la presencia de la interacción Ag–C_{*ipso*}.

Como ya se ha comentado, los ligandos cianuro actúan como puente μ₂-C,N entre un centro de platino y el átomo de plata enlazado al otro Pt. Las distancias Ag–N se encuentran en el rango encontradas en este tipo de sistemas Ag–N≡C. La secuencia Pt–C–N–Ag es bastante lineal, con una desviación mayor en los ángulos Ag–N–C, como era de esperar (ver tabla 3 del Anexo). En cualquier caso, el anillo de ocho miembros formado por los cuatro átomos metálicos y los átomos de C y N de los ligandos CN es relativamente plano.

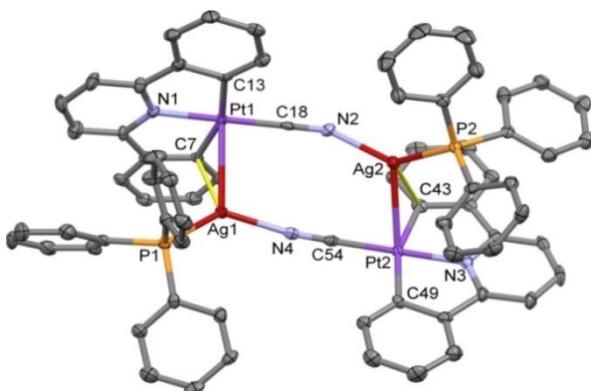


Figura 5.4. Vista de la estructura del complejo $\{[\text{Pt}(\text{CNC})(\mu\text{-CN})_2\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2]\}$ (**5**).

Desde un punto de vista formal, la estructura del compuesto **5** puede derivarse a partir de la del octanuclear $\left[\{\text{Pt}(\text{CNC})(\mu\text{-CN})_4\text{Ag}_4\}\right]$ (**3**) descrita anteriormente. La adición de cuatro equivalentes de un ligando como PPh_3 a **3** causa la ruptura de cuatro enlaces Pt–Ag y la separación de las unidades sándwich “ Pt_2Ag_2 ”.

Finalmente, y a diferencia de lo observado en **3** y algunos de los compuestos sándwich $\{\text{Pt}(\text{CNC})\text{L}\}_2\text{Ag}^+$ mencionados anteriormente y otros complejos de Pt con el ligando CNC, en la estructura cristalina de **5** no se encuentran contactos intermoleculares basados en interacciones $\pi\cdots\pi$ de los anillos aromáticos del ligando CNC.

3.4.- Reacción de los complejos $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})]$ (1**) y $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{Cl})]$ (**2**) con $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{tht})]$**

Al obtener resultados positivos con el reactivo de plata $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{PPh}_3)]$ se decidió probar con otro reactivo de plata análogo, en el que la plata está coordinada a un ligando tht. Así pues se llevan a cabo las reacciones en acetona, a temperatura ambiente y en ausencia de luz de los complejos **1** y **2** con $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{tht})]$ en proporción 1:1. Con el complejo $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{Cl})]$ (**2**) ocurre algo análogo a lo observado con la reacción con $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{PPh}_3)]$. En este caso se produce la sustitución del ligando Cl^- del complejo de platino por una molécula de tht, precipitando un sólido blanco que se puede identificar como AgCl . Por tanto, tras la reacción se obtiene el complejo $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{tht})]$ ¹⁴ ya descrito en la bibliografía, lo que se confirma mediante espectroscopía de IR y ^1H RMN.

3.4.1.- Reacción de **1 con $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{tht})]$**

Se ha estudiado la reacción del complejo $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})]$ (**1**) en acetona a temperatura ambiente y en ausencia de luz mediante la adición de una cantidad equimolecular de $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{tht})]$, precipitando casi instantáneamente un sólido marrón rojizo. Esta observación permite pensar que podría tratarse de un complejo distinto al de partida debido a la distinta solubilidad de los mismos. Así, el nuevo complejo es insoluble en acetona y soluble en DMSO y DMF, mientras que el complejo **1** de partida es soluble en todos ellos.

El espectro de IR registrado del nuevo complejo (Fig. 18 Anexo) muestra señales correspondientes al ligando CNC (1598, 1576, 1560, 1544 cm^{-1}) y al ligando CN^- (2123 cm^{-1}). Al no presentar bandas correspondientes a los iones NBu_4^+ ni ClO_4^- (a 880 cm^{-1} y a 1081 y 622 cm^{-1} y respectivamente) existentes en los complejos de partida, se puede deducir que el complejo formado tiene naturaleza neutra. Por otra parte, no se encuentran bandas del ligando tht a 1211 y 1204 cm^{-1} , por lo que, a priori, se podría pensar que el ligando no forma parte del complejo formado.

El espectro de ^1H RMN en DMSO-d_6 a temperatura ambiente muestra el mismo patrón de señales y los mismos desplazamientos químicos que el complejo **1** (Fig. 19 Anexo). La diferencia más importante con respecto a la situación de partida es que ahora no existen señales en la zona alifática correspondientes al catión NBu_4^+ . Probablemente, la naturaleza dadora del DMSO sea causante de la ruptura en disolución del enlace Pt–Ag. Además, no se observan las dos señales correspondientes a los protones del ligando tht a 2.2 y 3.2 ppm, por

lo que se cumple la suposición planteada inicialmente de que el ligando tht no forme parte del nuevo complejo obtenido.

Asimismo, toda la información anterior confirma la hipótesis de que el nuevo complejo tenga estequiometría 1:1 Pt : Ag.

A pesar de numerosos intentos no se han podido obtener monocristales de este complejo para obtener su estructura cristalina mediante difracción de rayos X, y por tanto, es imposible conocer el número real de centros metálicos de Pt y Ag que conforman el complejo.

Al no detectarse tht en el complejo formado, resulta lógico pensar que el centro de plata se encuentre desnudo debido a que el tht es un ligando lábil. Si esto ocurriese así, sería esperable obtener el producto correspondiente a la reacción de $(NBu_4)[Pt(CNC)(CN)]$ (**1**) con $AgClO_4$ estudiada anteriormente, formándose un complejo idéntico a $\{[Pt(CNC)(\mu-CN)\}_4Ag_4\}$ (**3**). A pesar de ello, el espectro de 1H RMN del complejo preparado muestra un aspecto totalmente distinto al de **3** en la zona de protones aromáticos, por lo que no se puede concluir que se obtenga dicho clúster octanuclear. De esta forma, parece que nos encontramos ante un producto nuevo, con enlace dador-aceptor y de estequiometría 1:1 Pt : Ag del que no se conoce su estructura actualmente pero que en un futuro seguirá siendo estudiado.

3.5.- Reacción de los complejos $(NBu_4)[Pt(CNC)(CN)]$ (1**) y $(NBu_4)[Pt(CNC)(Cl)]$ (**2**) con $TlPF_6$**

Siguiendo con el objetivo principal de este trabajo de estudiar la formación de enlaces Pt-M y tras probar con sales de plata, se han intentado sintetizar complejos con enlace $Pt \rightarrow Tl$ haciendo reaccionar los complejos **1** y **2** con $TlPF_6$ en relación estequiométrica 1:1.

3.5.1.- Síntesis y caracterización del complejo $\{[Pt(CNC)(CN)\}Tl$ (6**)**

Se ha llevado a cabo la reacción del complejo mononuclear $(NBu_4)[Pt(CNC)(CN)]$ (**1**) con la cantidad equimolecular correspondiente de $TlPF_6$ en acetona a temperatura ambiente, precipitando casi instantáneamente un sólido amarillo. Este complejo es únicamente soluble en DMF y DMSO pudiendo ser indicativo de que el complejo obtenido es distinto al de partida.

El espectro de IR del complejo (Fig. 20 Anexo) muestra señales correspondientes al ligando tridentado CNC (1595, 1575, 1559, 1541 cm^{-1}) y al ligando CN⁻ (2075 cm^{-1}). La inexistencia de bandas correspondientes a los iones NBu_4^+ y PF_6^- (a 880 y 790 y 546 cm^{-1} respectivamente) observados en los reactivos de partida es indicativo de que el complejo formado es neutro.

En cuanto al espectro de 1H RMN en DMSO-d₆ realizado a temperatura ambiente muestra las mismas señales que las correspondientes al producto de partida $[Pt(CNC)(CN)]$ (**1**) en la zona de protones aromáticos (Fig. 22 Anexo). Es muy posible que el presunto enlace Pt-Tl se haya roto dado que el DMSO es un disolvente muy dador, por lo que al final lo que se detecta son las unidades que constituyen el complejo. Lo más reseñable del espectro es que no se distinguen señales de protones debidas al catión NBu_4^+ en la zona de protones alifáticos. Este hecho certifica la ausencia del catión en el complejo y confirma la hipótesis planteada de que en el complejo formado tenga una relación estequiométrica Pt:Tl 1:1.

Finalmente se ha realizado un estudio mediante difracción de rayos X a partir de monocrystals del nuevo complejo. La estructura cristalina obtenida permite confirmar la naturaleza neutra del complejo y la existencia del enlace dador-aceptor Pt \rightarrow Tl y por tanto identificar el nuevo complejo como $[\{Pt(CNC)(CN)\}Tl]$ (**6**). La figura 6.1 muestra dicha estructura cristalina y la tabla 4 del Anexo una selección de las distancias y ángulos de enlace más relevantes de la estructura del complejo. En la parte asimétrica de la celdilla unidad existen dos unidades $[PtTl(CNC)(CN)]$ virtualmente idénticas (figura 6.1, tabla 4 del Anexo). Las distancias Pt-Tl son 2.9241(3) y 2.9208(3) Å, claramente indicativas de la existencia de enlace. Estas distancias son muy similares a las encontradas en los complejos análogos $[\{Pt(CNC)(tht)\}_3Tl]^+$ (2.9088(5) Å) y $[\{PtTl(CNC)(CN^fBu)\}_3]^{3+}$ (3.0143(3), 3.0488(3) y 3.0460(3) Å)⁴ y se encuentran en la parte baja del rango encontradas para otros complejos con enlaces Pt(II)-Tl(I) descritos en la bibliografía.^{3a} Como es de esperar, el ligando CNC es coplanar con el entorno planocuadrado del platino al que está unido (ángulos diedros 0.9(1) $^\circ$ y 0.5(1) $^\circ$). Las líneas Pt-Tl son casi perfectamente perpendiculares al entorno planocuadrado de sus respectivos platinos, siendo los ángulos entre esta línea y las perpendiculares a estos entornos 8.5(1) $^\circ$ y 9.0(1) $^\circ$. Esta geometría indica que la interacción Pt-Tl se establece únicamente a través del orbital d_{z^2} del centro de platino.

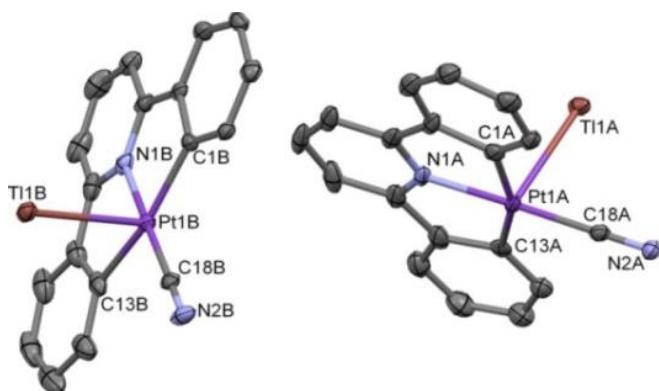


Figura 6.1. Vista de las dos unidades discretas del complejo $[\{Pt(CNC)(CN)\}Tl]$ (**6**) encontradas en la parte asimétrica de su celdilla unidad.

Ambas unidades forman entidades supramoleculares a través de interacciones Tl-N (Figura 6.2). Así, cada átomo de Tl se encuentra a distancias de contacto de dos átomos de nitrógeno de ligandos cianuro de unidades vecinas ($Tl-N = 2.636(4)$ - $2.682(5)$ Å). A su vez, cada uno de estos átomos de nitrógeno contacta con dos átomos de Tl diferentes. Este comportamiento del átomo de nitrógeno del ligando cianuro unido al Pt actuando además como puente a dos centros de Tl y resultando por tanto en un ligando $\mu_3\text{-C,N,N}$ está poco representado en la literatura de modo que solo se han encontrado otros dos ejemplos de esta situación estructural, los complejos *cis*- y *trans*- $[\text{PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CN})_2]$,¹⁰ siendo las distancias Tl-N ligeramente más largas que en el complejo **6**. Como resultado, el complejo adopta una estructura supramolecular monodimensional como la que se representa en la figura 6.2. Estas estructuras supramoleculares que se establecen mediante la actuación de los ligandos cianuro como puente a dos o más centros metálicos se han encontrado en otros cianuro complejos similares de Pd o Pt que contienen enlaces Pt(II)-Tl(I) o Pd(II)-Tl(I).^{6b, 10}

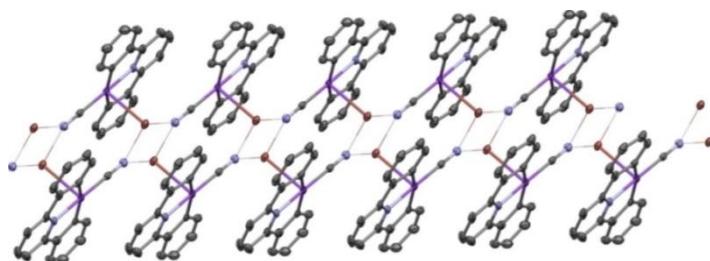


Figura 6.2. Fragmento de la estructura supramolecular infinita formada por una de las unidades del complejo $\{[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})]\text{Ti}\}$ (6).

3.5.2.- Síntesis y caracterización del complejo $\{[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{Cl})]\text{Ti}\}$ (7)

Siguiendo con la pauta del trabajo se ha llevado a cabo la reacción con el otro complejo de partida, el complejo **2**. Al añadir la cantidad equimolecular de TiPF_6 a una disolución de $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{Cl})]$ (**2**) en acetona se observa la aparición casi instantánea de un precipitado amarillo. Este hecho podría hacer pensar que el complejo sintetizado es distinto al de partida, ya que el complejo **2** es un sólido naranja soluble en acetona. Como ha sucedido en otros complejos de este trabajo, la solubilidad del complejo es distinta a la del producto de partida. Mientras que el complejo inicial es soluble en disolventes como acetona, CH_2Cl_2 , DMSO y DMF, el complejo formado es insoluble en CH_2Cl_2 , algo soluble en acetona y soluble en DMSO y DMF confirmando la idea de la formación de un nuevo complejo.

En el espectro de IR (Fig. 23 del Anexo) se advierten las señales correspondientes al ligando tridente CNC ($1595, 1571, 1557, 1538 \text{ cm}^{-1}$) y al enlace Pt-Cl (319 cm^{-1}). Como era de esperar según lo observado en el complejo anterior $\{[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})]\text{Ti}\}$ (6), el espectro del complejo **7** no presenta la banda a 880 cm^{-1} correspondiente al catión NBu_4^+ ni las bandas a 790 y 546 cm^{-1} asignables al anión PF_6^- existentes en los productos de partida. Estos datos son indicativos de la naturaleza neutra del nuevo complejo formado, y que por tanto, la proporción Pt:Ti del complejo sea 1:1.

Asimismo, el espectro de ^1H RMN realizado en DMSO-d_6 a temperatura ambiente muestra las seis señales en la zona de protones aromáticos correspondientes a los átomos de hidrógeno del ligando CNC, siguiendo éstos una disposición idéntica a la del producto de partida $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{Cl})]$ (**2**) (Fig. 25 del Anexo). Esto puede deberse a que el posible enlace formado Pt-Ti se haya roto en un disolvente tan dador como es el DMSO, identificándose así en el espectro las unidades que forman el complejo. Como en casos anteriores, la diferencia más significativa con respecto al producto de partida es la ausencia de señales en la zona de protones alifáticos debido al catión NBu_4^+ , por lo que el complejo formado no lo contiene y de esta forma se corrobora que el complejo formado es neutro.

El estudio de la estructura cristalina del complejo $\{[\text{Pt}(\text{CNC})\text{Cl}]\text{Ti}\}$ (**7**) mediante difracción de rayos X ha confirmado la existencia de enlaces intermetálicos Pt-Ti (ver tabla 5 del Anexo). Este estudio ha revelado que en la parte asimétrica de la celdilla unidad existen seis unidades “(CNC)ClPt-Ti” que están desempeñando papeles estructurales muy diferentes, dando lugar a una red bidimensional compleja. Cuatro de estas unidades (representadas por las letras A-D) forman una cadena que por repetición se hace infinita (figura 7.1). El motivo asimétrico $(\text{Pt}-\text{Ti})_4$ mide $19.050(1) \text{ \AA}$.

La secuencia de enlaces $\cdots\text{Pt}-\text{Ti}-\text{Pt}-\text{Ti}-\text{Pt}-\text{Ti}\cdots$ no es lineal, de modo que los ángulos $\text{Ti}-\text{Pt}-\text{Ti}$ oscilan entre $131.75(2)^\circ$ y $152.27(2)^\circ$, y los $\text{Pt}-\text{Ti}-\text{Pt}$ entre $128.70(2)^\circ$ y $139.46(2)^\circ$. Las distancias $\text{Pt}-\text{Ti}$ muestran cierta variabilidad, oscilando entre $2.8875(7)$ Å y $3.3634(7)$ Å. Las líneas $\text{Pt}-\text{Ti}$ no son perpendiculares a los entornos planocuadrados de los platino, de manera que cada átomo de Ti “se inclina” hacia el átomo de Cl de una de las unidades “(CNC)ClPt” adyacentes resultando distancias $\text{Ti}-\text{Cl}$ relativamente cortas, del orden de 3.12 Å, y que pueden indicar la presencia de contactos entre estos dos átomos. Una excepción a este comportamiento la constituye el átomo de Ti(1C), que muestra distancias $\text{Ti}-\text{Cl}$ largas con ambos Cl cercanos, de más de 3.5 Å, a la par que dos de las distancias más cortas a sus átomos de platino vecinos ($2.8875(7)$ Å y $2.9885(7)$ Å) y una desviación menor de la perpendicularidad con respecto al planocuadrado de estos Pt. La variabilidad de todos estos parámetros estructurales para las cuatro unidades “(CNC)ClPt-Ti” que por repetición forman la cadena infinita puede probablemente ser debida a factores de empaquetamiento cristalino, a los que el sistema $\cdots\text{Pt}-\text{Ti}-\text{Pt}-\text{Ti}-\text{Pt}-\text{Ti}\cdots$ es capaz de responder variando distancias y ángulos. De este modo se cumplen simultáneamente los requerimientos electrónicos del centro ácido de Ti(I), que recibe densidad electrónica de los átomos básicos de Pt(II) y a través de contactos $\text{Ti}-\text{Cl}$, y los requerimientos estéricos causados por el empaquetamiento y la adaptación de las moléculas al entorno cristalino. Cabe destacar que hasta la fecha únicamente se han descrito otros dos ejemplos de cadenas monodimensionales infinitas estabilizadas únicamente por enlaces Pt-Ti sin ligandos puente entre los dos centros metálicos: $(\text{NBu}_4)_n[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}\text{Ti}]_n^{11}$ y $[\{\text{Pt}(\text{bzq})(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\text{Ti}(\text{Me}_2\text{CO})]_n^{2a}$.

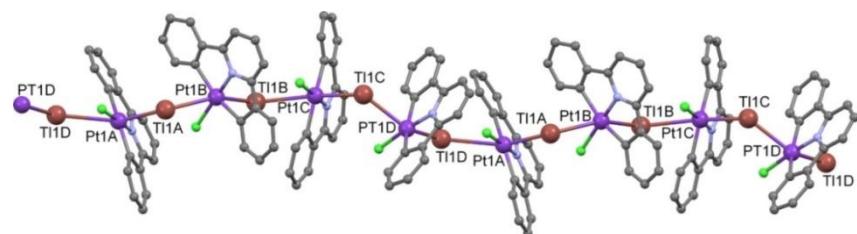


Figura 7.1. Fragmento de la cadena infinita formada por cuatro de las seis unidades “(CNC)ClPt-Ti” encontradas en la estructura del complejo $[\{\text{Pt}(\text{CNC})(\text{Cl})\}\text{Ti}]$ (7).

Por otra parte, las otras dos unidades “(CNC)ClPt-Ti” encontradas en la parte asimétrica de la celdilla unidad en la estructura cristalina del complejo 7 (representadas por las letras E y F) no forman parte de una cadena. El papel estructural de estas unidades es el de actuar como puente entre cadenas vecinas, que se disponen de forma paralela, a través de interacciones que establecen los átomos de Ti (Fig. 7.2). Estas interacciones son de dos tipos. Por una parte, los dos anillos fenilénicos del ligando CNC de cada unidad “(CNC)ClPt-Ti” puente E y F establecen interacciones de tipo η -areno-Ti con átomos de Ti que están formando parte de cadenas adyacentes. Las distancias $\text{Ti}-\text{C}$ más cortas en estas interacciones son del orden de 3.2 Å. Por otra parte, los átomos de Ti de las unidades E y F establecen interacciones similares con anillos fenilénicos de unidades de cadenas adyacentes. El resultado final es una disposición bidimensional de cadenas $\cdots\text{Pt}-\text{Ti}-\text{Pt}-\text{Ti}-\text{Pt}-\text{Ti}\cdots$ paralelas formadas por las unidades A-D, unidas entre sí mediante interacciones η -areno-Ti establecidas por las unidades E y F.

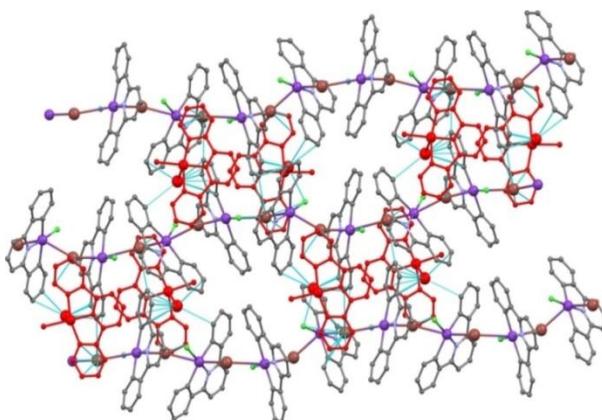


Figura 7.2. Estructura supramolecular bidimensional del complejo $\{[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{Cl})]\}_2\text{Tl}$ (7). Interacciones η -areno-Tl establecidas por las unidades E y F (en rojo). Interacciones η -areno-Tl con distancias Tl-C menores de 3.4 Å (líneas azules).

3.6.- Reacción de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})]$ (1) y $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{Cl})]$ (2) con $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Por último tras intentar reacciones de los complejos **1** y **2** con sales de metales ácidos como son la Ag^+ y el Tl^+ , se ha probado también con $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en proporciones 1:1 y 2:1, con el objeto de obtener complejos con enlace dador-aceptor $\text{Pt} \rightarrow \text{Pb}$.

3.6.1.- Síntesis y caracterización del complejo “ $\{[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})\}_2\text{Pb}\}$ ” (8)

De esta forma, se estudia la reacción del complejo mononuclear $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})]$ (**1**) con $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en relación molar 2:1 y 1:1. Ambas reacciones se llevan a cabo utilizando acetona como disolvente y manteniéndolas en agitación durante 20 minutos a temperatura ambiente apareciendo un precipitado anaranjado que se filtra. La insolubilidad del complejo en acetona puede ser indicativa de que el complejo formado es distinto al de partida.

Al realizar el espectro registrado de IR del sólido obtenido de la reacción 2:1 y el obtenido de la reacción 1:1 se advierte que ambos son idénticos (Fig. 26 Anexo), por lo que podemos llegar a la conclusión de que en ambos casos se trata del mismo complejo. En dichos espectros se advierten las señales correspondientes al ligando CNC (1595, 1576, 1559, 1542 cm^{-1}) y al ligando CN⁻ (2097 cm^{-1}). Dado que los espectros no presentan bandas correspondientes a los iones NBu_4^+ y ClO_4^- (a 880 cm^{-1} y a 1081 y 622 cm^{-1} respectivamente) se puede deducir que la naturaleza del complejo es neutra, y por tanto la proporción de átomos de Pt y Pb en el complejo obtenido ha de ser 1:2.

Lo mismo sucede al realizar el ^1H RMN en DMSO-d_6 a temperatura ambiente. Éste muestra las señales correspondientes al grupo bis-ciclometalado CNC con un patrón idéntico al producto de partida $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})]$ (**1**) (Fig. 28 Anexo). Esto puede ser debido a que el enlace Pt-Pb esperado en el complejo se haya roto en el disolvente utilizado, por lo que se identifica la unidad del complejo correspondiente al producto de partida. La diferencia más relevante con respecto a la situación de partida en el espectro de ^1H RMN es la ausencia de señales en zona de protones alifáticos debidas a los protones del grupo NBu_4^+ , por lo que se puede corroborar así su inexistencia en el complejo obtenido y de esta forma confirmar la suposición de que el complejo es neutro y la proporción Pt : Pb es 1:2.

No se ha podido obtener el espectro de $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ RMN en DMF (DMSO-d₆) a temperatura ambiente del complejo preparado a pesar de acumular más de 30000 escaneos.

A pesar de numerosos intentos no se han obtenido monocrystals del complejo **8**, por lo que es imposible conocer el número exacto de centros metálicos que lo forman. Sin embargo, debido a toda la información anterior se puede suponer que el complejo está formado por unidades “[{Pt(CNC)(CN)}₂Pb]” y por tanto se identifica como “[{Pt(CNC)(CN)}₂Pb]” (**8**). Según la bibliografía consultada^{2a} podría tratarse de un complejo trinuclear en el que un centro de Pb se encuentre unido a dos de Pt, o de una estructura de mayor complejidad en la que se conserve la estequiometría 1:2 Pt : Pb. En ambos casos existiría enlace dador-aceptor Pt→Pb.

3.6.2.- Síntesis y caracterización del complejo “[{Pt(CNC)(Cl)}₂Pb]” (9**)**

Tras probar con el complejo **1**, se decide intentar la misma estrategia con el complejo [Pt(CNC)(Cl)] (**2**), haciéndolo reaccionar con Pb(ClO₄)₂·3H₂O en proporciones 1:1 y 2:1. La adición de Pb(ClO₄)₂·3H₂O sobre una disolución de [Pt(CNC)(Cl)] en acetona conduce en ambos casos a la precipitación de un sólido naranja. Esta insolubilidad en acetona puede ser indicativa de que el complejo obtenido es nuevo y distinto al de partida, que es soluble en acetona.

Como en el caso anterior, los espectros de IR y ^1H RMN de los sólidos resultantes de las dos reacciones son idénticos por lo que se podría deducir en primera instancia que se trata del mismo complejo.

El espectro de IR (Fig. 29 Anexo) muestra las señales correspondientes al ligando CNC (1596, 1577, 1555 y 1540 cm⁻¹) y al enlace Pt-Cl (319 cm⁻¹). Como se podría esperar tras haber estudiado el complejo anterior “[{Pt(CNC)(CN)}₂Pb]” (**8**), este nuevo complejo no presenta bandas de NBu₄⁺ ni ClO₄⁻ (a 880 cm⁻¹ y a 1081 y 622 cm⁻¹ respectivamente). Por lo que el nuevo complejo identificado como **9** es neutro y la proporción de átomos de Pt : Pb, es 1:2.

Por otra parte el espectro de ^1H RMN realizado en DMSO-d₆ muestra el mismo patrón de señales para los protones del ligando CNC que en el producto de partida (Fig. 31 Anexo), complejo [Pt(CNC)(Cl)] (**2**), por lo que es esperable que el posible enlace formado Pt-Pb se haya roto en un disolvente dador como el DMSO. Sin embargo, no aparecen señales debidas a los protones del catión NBu₄⁺ en la zona de protones alifáticos, cumpliéndose así la propuesta de partida de que el complejo resultara ser neutro.

En el espectro de $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ RMN en DMF (DMSO-d₆) medido a temperatura ambiente (Fig. 32 Anexo) se observa una señal ancha centrada a -3483 ppm,¹² desplazada 454 ppm a bajo campo respecto a la señal del producto de partida (NBu₄)[Pt(CNC)(Cl)] (**2**). Así, se corrobora la existencia del enlace Pt-Pb en disolución, donde el núcleo de Pt sufre desapantallamiento.

Por toda la información anterior es lógico pensar que el complejo obtenido es neutro y contiene unidades “[{Pt(CNC)(Cl)}₂Pb]”, pudiéndose tratar de un trinuclear o un hexanuclear con enlaces dador-aceptor análogamente a lo deducido para el complejo **9** “[{Pt(CNC)(CN)}₂Pb]”. A pesar de numerosos intentos no se han conseguido obtener cristales del complejo para medir por difracción de rayos X, por lo que no se puede conocer exactamente el número de átomos de cada metal que constituyen el complejo.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1.- Instrumentación

Los complejos obtenidos en este trabajo han sido caracterizados mediante técnicas espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P y ^{195}Pt a temperaturas variadas. Aquellos complejos de los que se han podido obtener monocrstales se han caracterizado mediante difracción de rayos-X.

Espectros infrarrojo

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

Espectros de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN en disolución se registraron en el espectrómetro Bruker AV-400, AV-300 y ARX-300 usando SiMe_4 , CFCI_3 y 85 % de H_3PO_4 como referencias externas de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P y Na_2PtCl_6 en D_2O para el espectro de ^{195}Pt . Las atribuciones de las señales y la evaluación de las constantes de acoplamiento han sido realizadas mediante un análisis multinuclear de RMN que incluye los espectros 1D, ^1H y APT y los espectros 2D, ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC.

Difracción de rayos X

Los monocrstales se montaron en el extremo de fibras de cuarzo en orientaciones aleatorias sujetas con un aceite fluorado. Las tomas de datos se efectuaron a 100K en un difractómetro CCD Oxford Diffraction Xcalibur usando radiación Mo-K α monocromada con grafito ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) con una distancia entre el detector y el cristal de 5.0 cm.

¡Precaución! Las sales de perclorato de complejos metálicos con ligandos orgánicos son potencialmente explosivas. Sólo pequeñas cantidades de material deben ser preparados y estos deben manejarse con sumo cuidado. Además, la sal TIPF_6 ha de utilizarse con atención dada su alta toxicidad.

4.2.- Preparación de productos de partida

Los productos de partida $[[\text{Pt}(\text{CNC-H})(\mu-\text{Cl})]_2]$, $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dmso})]$, $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})](\mathbf{1})$ utilizados han sido preparados según los procedimientos descritos en el anexo de esta memoria.

4.3.- Preparación de nuevos complejos

Síntesis y caracterización del complejo $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{Cl})](\mathbf{2})$

Sobre una disolución del compuesto $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dmso})]$ (0.100 g, 0.199 mmol) en 25 mL de MeOH a temperatura ambiente, se añade bajo atmósfera inerte NBu_4Cl (0.066 g, 0.239 mmol).

Se mantiene la reacción en agitación y bajo atmósfera inerte durante 4 días. Transcurrido ese tiempo se lleva la mezcla a sequedad y se extrae el sólido anaranjado formado con 10 mL de éter dietílico, se filtra y se seca al aire. Rdto. 0.1169 g, 83.6 %. Anal. Calcd for C₃₃H₄₇CIN₂Pt: C, 56.44; H, 6.75; N, 3.79; Exp: C, 56.09; H, 6.56; N, 4.15. IR (ATR, cm⁻¹): 1593 (m, v(N-C)), 1575 (d, v(N-C)), 1556 (d, v(N-C)), 1538 (d, v(N-C)), 886 (m, v(NBu₄⁺)), 319 (f, v(Pt-Cl)). ¹H RMN (400.132 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.83 (2H, dd, ³J_{H2-H3} = 7.3 Hz, ⁴J_{H2-H4} = 1.0 Hz, ³J_{H2-Pt} = 23.7 Hz, H2), 7.50 (1H, t, ³J_{H7-H6} = 7.9 Hz, H7), 7.37 (2H, dd, ³J_{H5-H4} = 7.5 Hz, ⁴J_{H5-H3} = 1.0 Hz, H5), 7.23 (2H, td, ³J_{H3-H4} = ³J_{H3-H2} = 7.3 Hz, ⁴J_{H3-H5} = 1.0 Hz, H3), 7.17 (2H, d, ³J_{H6-H7} = 7.9 Hz, H6), 6.99 (2H, td, ³J_{H4-H3} = ³J_{H4-H5} = 7.5 Hz, ⁴J_{H4-H2} = 1.0 Hz, H4), 3.03 (2H, t, ³J_{Hα-Hβ} = 7.5 Hz, H_α (CH₂-NBu₄⁺)), 1.35 (2H, q, ³J_{Hβ-Hγ} = ³J_{Hβ-Hα} 7.5 Hz, H_β (CH₂-NBu₄⁺)), 1.17 (2H, sx, ³J_{Hγ-Hδ} = ³J_{Hγ-Hδ} = 7.5 Hz, H_γ (CH₂-NBu₄⁺)), 0.83 (3H, t, ³J_{Hδ-Hγ} = 7.5 Hz, H_δ (CH₃-NBu₄⁺)). ¹H RMN (400.132 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 7.84 (1H, t, ³J_{H7-H6} = 7.8 Hz, H7), 7.77 (2H, d, ³J_{H2-H3} = 7.2 Hz, H2), 7.65 (2H, d, ³J_{H6-H7} = 7.8 Hz, H6, la señal aparece solapada con H5), 7.64 (2H, d, ³J_{H5-H4} = 7.3 Hz, H5, la señal aparece solapada con H6), 7.19 (2H, t, ³J_{H3-H4} = ³J_{H3-H5} = 7.2 Hz, H3), 7.07 (2H, t, ³J_{H4-H3} = ³J_{H4-H5} = 7.2 Hz, H4), 3.15 (2H, t, ³J_{Hα-Hβ} = 7.3 Hz, H_α (CH₂-NBu₄⁺)), 1.55 (2H, m, H_β (CH₂-NBu₄⁺)), 1.29 (2H, sx, ³J_{Hγ-Hδ} = ³J_{Hγ-Hδ} = 7.3 Hz, H_γ (CH₂-NBu₄⁺)), 0.92 (3H, t, ³J_{Hδ-Hγ} = 7.3 Hz, H_δ (CH₃-NBu₄⁺)). ¹³C {¹H} RMN (100.624 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 174.9 (s, C1), 168.5 (s, C8), 149.3 (s, C9), 137.6 (s, C7), 135.5 (s, C2), 130.5 (s, C3), 123.2 (s, C5), 122.5 (s, C4), 113.8 (s, C6). ¹⁹⁵Pt {¹H} RMN (85.679 MHz, CD₂Cl₂): δ = -3506 (triplete, ¹J_{Pt-N} = 247.9 Hz, 298 K), -3545 (singulete, 193 K). ¹⁹⁵Pt {¹H} RMN (64.324 MHz, DMSO-d₆): δ = -3937 (s, ancho). Mass spectra MALDI- DIT: m/z = 460 [Pt(C₁₇H₁₁N)(Cl)].

Síntesis y caracterización del complejo [{Pt(CNC)(μ-CN)}₄Ag₄] (3)

Sobre una disolución del compuesto (NBu₄)[Pt(CNC)(CN)] (0.050 g, 0.072 mmol) en 20 mL de acetona a temperatura ambiente, se adiciona AgClO₄ (0.015 g, 0.072 mmol). Instantáneamente precipita un sólido de color rojo vino. La reacción se mantiene con agitación y protegida de la luz durante 60 minutos y transcurrido dicho tiempo se filtra. El precipitado se seca con n-hexano (5 mL) y finalmente se seca al aire. Rdto. 0.0368 g, 91.3 %. IR (ATR, cm⁻¹): 2131 (m, v(C≡N)), 1601 (m, v(N-C)), 1576 (d, v(N-C)), 1561 (d, v(N-C)), 1545 (d, v(N-C)). ¹H RMN (400.132 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 7.81 (2H, dd, ³J_{H2-H3} = 6.9 Hz, ⁴J_{H2-H4} = 1.5 Hz, H2), 7.66 (1H, t, ³J_{H7-H6} = 8.0 Hz, H7), 7.44 (2H, dd, ³J_{H5-H4} = 8.0 Hz, ⁴J_{H5-H3} = 1.5 Hz, H5), 7.36 (2H, d, ³J_{H6-H7} = 8.0 Hz, H6), 6.98 (4H, m, las señales correspondientes a los protones H₃ y H₄ aparecen solapadas).

Síntesis y caracterización del complejo “[{Pt(CNC)(Cl)}Ag]” (4)

Sobre una disolución del compuesto (NBu₄)[Pt(CNC)(Cl)] (0.100 g, 0.142 mmol) en 20 mL de CH₂Cl₂ a temperatura ambiente, se adiciona AgClO₄ (0.029 g, 0.142 mmol). La reacción se mantiene con agitación y protegida de la luz durante 22 horas y transcurrido dicho tiempo se filtra el sólido amarillo claro formado. El precipitado se seca con n-hexano (5 mL) y finalmente se seca al aire. Rdto. 0.0770 g, 95.2 %. IR (ATR, cm⁻¹): 1597 (m, v(N-C)), 1571 (d, v(N-C)), 1557 (d, v(N-C)), 1547 (d, v(N-C)), 325 (f, v(Pt-Cl)). ¹H RMN (400.132 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 7.84 (1H, t, ³J_{H7-H6} = 8.0 Hz, H7), 7.77 (2H, dd, ³J_{H2-H3} = 7.4 Hz, ⁴J_{H2-H4} = 1.0 Hz, H2), 7.66 (2H, d, ³J_{H6-H7} = 8.0 Hz, H6, la señal aparece solapada con H5), 7.64 (2H, dd, ³J_{H5-H4} = 7.3 Hz, ⁴J_{H5-H3} = 1.0 Hz, H5, la señal aparece solapada con H6), 7.20 (2H, td, ³J_{H3-H4} = ³J_{H3-H2} = 7.4 Hz, ⁴J_{H3-H5} = 1.0 Hz, H3), 7.08 (2H, td, ³J_{H4-H3} = ³J_{H4-H5} = 7.3 Hz, ⁴J_{H3-H5} = 1.0 Hz, H4).

Síntesis y caracterización del complejo $\left[\{\text{Pt}(\text{CNC})(\mu-\text{CN})\}_2\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\right]$ (5)

Sobre una disolución del compuesto ($\text{NBu}_4\right)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})]$) (0.059 g, 0.085 mmol) en 20 mL de acetona a temperatura ambiente, se añade $[\text{Ag}(\text{OClO}_3)(\text{PPh}_3)]$ (0.040 g, 0.085 mmol). Instantáneamente precipita un sólido marrón amarillento. Se mantiene la reacción con agitación y protegida de la luz durante 30 minutos y transcurrido dicho tiempo se filtra. El precipitado marrón se seca con n-hexano (5 mL) y finalmente se seca al aire. Rdto. 0.0610 g, 87.1 %. IR (ATR, cm^{-1}): 2117 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1596 (m, $\nu(\text{N-C})$), 1575 (d, $\nu(\text{N-C})$), 1560 (d, $\nu(\text{N-C})$), 1542 (d, $\nu(\text{N-C})$), 516 (m, $\nu(\text{PPh}_3)$), 502 (m, $\nu(\text{PPh}_3)$). ^1H RMN (400.132 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 8.23$ (2H, dd, $^3J_{\text{H}2-\text{H}3} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H}2-\text{H}4} = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{H}2-\text{Pt}} = 32.9$ Hz, H2), 7.34 (7H, m, las señales correspondientes a los protones H3, H4, H5, H7 aparecen agrupadas), 7.18 (15H, m, PPh_3), 6.85 (2H, d, $^3J_{\text{H}6-\text{H}7} = 8.0$ Hz, H6). ^{31}P RMN (161.992 MHz, CD_2Cl_2 , 198 K): $\delta = 4.26$ (dd, $^1J_{\text{P-Ag}} = 638.7$ Hz, $^1J_{\text{P-Ag}} = 552.0$ Hz, $^2J_{\text{P(Ag)-Pt}} = 100.5$ Hz). ^{195}Pt { ^1H } RMN (64.324 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -3971$ (s, ancho, 298 K), -4012 (ddd, $^1J_{\text{Pt-Ag}} = 326.7$ Hz, $^2J_{\text{Pt-P(Ag)}} = 100.9$ Hz, 193 K). Mass spectra MALDI+ DIT: m/z = 558 $[\{\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})\}\text{Ag}]$, 369 $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]^+$.

Síntesis y caracterización del complejo obtenido por reacción de $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})]$ con $[\text{Ag}(\text{OClO}_3)(\text{tht})]$

Sobre una disolución del compuesto ($\text{NBu}_4\right)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})]$) (0.060 g, 0.087 mmol) en 20 mL de acetona a temperatura ambiente, se añade $[\text{Ag}(\text{OClO}_3)(\text{tht})]$ (0.025 g, 0.087 mmol). Instantáneamente precipita un sólido marrón rojizo. Se mantiene la reacción con agitación y protegida de la luz durante 50 minutos y transcurrido dicho tiempo se filtra. El precipitado marrón rojizo se seca con n-hexano (5 mL) y finalmente al aire. IR (ATR, cm^{-1}): 2123 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1598 (m, $\nu(\text{N-C})$), 1576 (d, $\nu(\text{N-C})$), 1560 (d, $\nu(\text{N-C})$), 1544 (d, $\nu(\text{N-C})$). ^1H RMN (400.132 MHz, DMSO-d_6 , 298 K): 7.68 (2H, d, $^3J_{\text{H}2-\text{H}3} = 7.0$ Hz, H2, la señal aparece solapada con H7), 7.64 (1H, t, $^3J_{\text{H}7-\text{H}6} = 8.0$ Hz, H7, la señal aparece solapada con H2), 7.45 (2H, m, H6 y H5), 7.05 (2H, t, $^3J_{\text{H}3-\text{H}2} = ^3J_{\text{H}3-\text{H}4} = 7.0$ Hz), 6.93 (2H, t, $^3J_{\text{H}4-\text{H}5} = ^3J_{\text{H}4-\text{H}3} = 7.0$ Hz).

Dado que la determinación de la naturaleza del producto formado no puede ser establecida con seguridad, se tiene previsto continuar su estudio (ver discusión de resultados).

Síntesis y caracterización del complejo $\left[\{\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})\}\text{TI}\right]$ (6)

Sobre una disolución del compuesto ($\text{NBu}_4\right)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})]$) (0.050 g, 0.071 mmol) en 20 mL de acetona a temperatura ambiente, se añade TiPF_6 (0.025 g, 0.071 mmol). Instantáneamente precipita un sólido amarillo. Se mantiene la reacción con agitación durante 30 minutos y transcurrido dicho tiempo se filtra. El precipitado amarillo se seca con n-hexano (5 mL) y finalmente se seca al aire. Rdto. 0.0256 g, 54.2 %. Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{PtTl}$: C, 33.02; H, 1.69; N, 4.28; Exp: C, 33.01; H, 1.41; N, 4.21. IR (ATR, cm^{-1}): 2075 (f, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1595 (m, $\nu(\text{N-C})$), 1575 (d, $\nu(\text{N-C})$), 1559 (d, $\nu(\text{N-C})$), 1542 (d, $\nu(\text{N-C})$). ^1H RMN (400.132 MHz, DMSO-d_6 , 298 K): $\delta = 7.71$ (2H, dd, $^3J_{\text{H}2-\text{H}3} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{H}2-\text{H}4} = 1.3$ Hz, H2), 7.66 (1H, t, $^3J_{\text{H}7-\text{H}6} = 7.6$ Hz, H7), 7.46 (4H, m, señales solapadas correspondientes a los protones H6 y H5), 7.06 (2H, td, $^3J_{\text{H}3-\text{H}4} = ^3J_{\text{H}3-\text{H}2} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{H}3-\text{H}5} = 1.2$ Hz, H3), 6.93 (2H, td, $^3J_{\text{H}4-\text{H}3} = ^3J_{\text{H}4-\text{H}5} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{H}4-\text{H}2} = 1.3$ Hz, H4).

Síntesis y caracterización del complejo [{Pt(CNC)(Cl)}₂Tl] (7)

Sobre una disolución del compuesto (NBu₄)[Pt(CNC)(Cl)] (0.050 g, 0.072 mmol) en 20 mL de acetona a temperatura ambiente, se añade TIPF₆ (0.025 g, 0.072 mmol). Instantáneamente precipita un sólido naranja. Se mantiene la reacción con agitación durante 45 minutos y transcurrido dicho tiempo se filtra. El precipitado naranja se seca con n-hexano (5 mL) y finalmente se seca al aire. Rdt. 0.0219 g, 90.4%. IR (ATR, cm⁻¹): 1595 (m, v(N-C)), 1571 (d, v(N-C)), 1557 (d, v(N-C)), 1538 (d, v(N-C)), 319 (m, v(Pt-Cl)). ¹H RMN (400.132 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 7.84 (1H, t, ³J_{H7-H6} = 8.0 Hz, H7), 7.77 (2H, dd, ³J_{H2-H3} = 7.4 Hz, ⁴J_{H2-H4} = 1.0 Hz, H2), 7.65 (2H, d, ³J_{H6-H7} = 8.0 Hz, H6, la señal aparece solapada con H5), 7.64 (2H, dd, ³J_{H5-H4} = 7.5 Hz, ⁴J_{H5-H3} = 1.0 Hz, H5, la señal aparece solapada con H6), 7.19 (2H, td, ³J_{H3-H2} = ³J_{H3-H4} = 7.4 Hz, ⁴J_{H3-H5} = 1.0 Hz, H3), 7.08 (2H, td, ³J_{H4-H5} = ³J_{H4-H3} = 7.4 Hz, ⁴J_{H4-H2} = 1.0 Hz, H4).

Síntesis y caracterización del complejo “[{Pt(CNC)(CN)}₂Pb]” (8)

Sobre una disolución del compuesto (NBu₄)[Pt(CNC)(CN)] (0.045 g, 0.065 mmol) en 20 mL de acetona a temperatura ambiente, se añade Pb(ClO₄)₂·3H₂O (0.023 g, 0.065 mmol). Instantáneamente precipita un sólido naranja muy fino. Se mantiene la reacción con agitación durante 20 minutos y transcurrido dicho tiempo se filtra. El precipitado naranja se seca con n-hexano (5 mL) y finalmente se seca al aire. Rdt. 0.0179 g, 25,0 %. IR (ATR, cm⁻¹): 2097 (m, v(C≡N)), 1595 (m, v(N-C)), 1576 (d, v(N-C)), 1559 (d, v(N-C)), 1542 (d, v(N-C)). ¹H RMN (400.132 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 7.70 (2H, dd, ³J_{H2-H3} = 7.2, H2), 7.66 (1H, t, ³J_{H7-H6} = 7.9 Hz, H7), 7.45 (4H, m, H6 y H5), 7.06 (2H, td, ³J_{H3-H4} = ³J_{H3-H2} = 7.2, ⁴J_{H3-H5} = 1.2, H3), 6.93 (2H, td, ³J_{H4-H3} = ³J_{H4-H5} = 7.2, ⁴J_{H4-H2} = 1.0, H4).

Síntesis y caracterización del complejo “[{Pt(CNC)(Cl)}₂Pb]” (9)

Sobre una disolución del compuesto (NBu₄)[Pt(CNC)(Cl)] (0.054 g, 0.077 mmol) en 20 mL de acetona a temperatura ambiente, se añade Pb(ClO₄)₂·3H₂O (0.016 g, 0.038 mmol). Se mantiene la reacción con agitación durante 50 minutos y transcurrido dicho tiempo se filtra el sólido rojizo formado. El precipitado rojizo se seca con n-hexano (5 mL) y finalmente se seca al aire. Rdt. 0.0242 g, 55.5 %. IR (ATR, cm⁻¹): 1596 (m, v(N-C)), 1577 (m, v(N-C)), 1555 (m, v(N-C)), 1540 (d, v(N-C)), 319 (m, v(Pt-Cl)). ¹H RMN (400.132 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 7.84 (1H, t, ³J_{H7-H6} = 8.0 Hz, H7), 7.77 (2H, dd, ³J_{H2-H3} = 7.3 Hz, ⁴J_{H2-H4} = 1.0 Hz, H2), 7.65 (2H, d, ³J_{H6-H7} = 8.0 Hz, H6, la señal aparece solapada con H5), 7.64 (2H, dd, ³J_{H5-H4} = 7.3 Hz, ⁴J_{H5-H3} = 1.0 Hz, H5, la señal aparece solapada con H6), 7.19 (2H, td, ³J_{H3-H2} = ³J_{H3-H4} = 7.4 Hz, ⁴J_{H3-H5} = 1.0 Hz, H3), 7.08 (2H, td, ³J_{H4-H5} = ³J_{H4-H3} = 7.4 Hz, ⁴J_{H4-H2} = 1.0 Hz, H4). ¹⁹⁵Pt {¹H} RMN (85.679 MHz, DMF (DMSO-d₆, 298 K)): δ = -3483 (señal ancha).

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

1. Se han preparado varios complejos que contienen enlace Pt-M partiendo de complejos aniónicos de platino con metales como Ag(I), Tl(I) y Pb(II).
2. Los complejos planocuadrados de Pt(II) con ligandos X aniónicos (CN^- y Cl^-) han resultado ser precursores adecuados para la obtención de complejos con enlace dador-aceptor Pt-M. Además, en comparación con precursores análogos con ligandos neutros⁴ han mostrado, en algunos casos, mejor comportamiento en la formación de dichos enlaces.
3. Como se había supuesto inicialmente, los ligandos aniónicos utilizados en los complejos de partida tienen la capacidad de formar puentes entre centros metálicos dando clústeres de elevada nuclearidad y complejidad estructural.
4. Es de destacar que la baja solubilidad de los complejos obtenidos en disolventes utilizados comúnmente ha dificultado su caracterización mediante resonancia magnética nuclear e imposibilitado su análisis por espectrometría de masas.
5. Se han observado evidencias de la persistencia del enlace intermetálico en disolución gracias al uso de la espectroscopía de resonancia magnética multinuclear. En la bibliografía consultada este hecho no ocurre con frecuencia.
6. Algunos de los complejos obtenidos han sido caracterizados mediante difracción de rayos X, mostrando distancias intermetálicas cortas, interacciones M-C o interacciones supramoleculares pi-pi.
7. Se han observado diferencias estructurales entre los complejos obtenidos con Ag(I) y Tl(I). Mientras que los primeros se reagrupan para formar clústeres de nuclearidad concreta con interacciones Ag-C, los segundos repiten el fragmento "Pt-Tl" para dar lugar a cadenas infinitas en las que no se observan interacciones Tl-C.

6. BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

1. (a) M. A. Carvajal, S. Álvarez, J. J. Novoa, *Chem, Eur. J.* **2004**, *10*, 2117-2132.
(b) P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412-4456.
(c) A. Martín, U. Belío, S. Fuertes, V. Sicilia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2231-2247.
2. (a) J. Forniés, N. Giménez, S. Ibáñez, E. Lalinde, A. Martín, M. T. Moreno, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4351-4363.
(b) S. Fuertes, C. H. Woodall, P. R. Raithby, V. Sicilia, *Organometallics* **2012**, *31*, 4228-4240.
(c) S. Jamali, Z. Mazloomi, S. M. Nabavizadeh, D. Milic, R. Kia, M. Rashidi, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2721-2726.
(d) J. Forniés, S. Ibáñez, E. Lalinde, A. Martín, M. T. Moreno, A. C. Tsipis, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3439-3451.
3. (a) J. Forniés, S. Fuertes, A. Martín, V. Sicilia, B. Gil, E. Lalinde, *Dalton Trans.* **2009**, 2224-2234.
(b) J. R. Berenguer, J. Fernández, B. Gil, E. Lalinde, S. Sánchez, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4232-4244.
4. (a) Ú. Belío, S. Fuertes, A. Martín, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5627-5629.
(b) Ú. Belío, S. Fuertes, A. Martín, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10828-10843.
5. M. V. Kulikova, K. P. Balashev, K. Erzin, *Russian Journal of General Chemistry* **2003**, *73*, 1839-1845.
6. (a) M. Munakata, J. C. Zhong, I. Ino, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, N. Oiji, *Inorganica Chimica Acta* **2001**, *317*, 268-275.
(b) V. Sicilia, J. Fornies, S. Fuertes, A. Martin, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10581-10589.
7. M. Baya, Ú. Belío, J. Forniés, A. Martín, M. Perálvarez, V. Sicilia, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *424*, 136-149.
8. W. Lu, M. C. W. Chan, K. K. Cheung, C. M. Che, *Organometallics* **2001**, *20*, 2477-2486.
9. J. Forniés, S. Ibáñez, A. Martín, M. Sanz, J. R. Berenguer, E. Lalinde, J. Torroba, *Organometallics* **2006**, *25*, 4331-4340.
10. J. Forniés, A. García, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3651-3660.
11. L. R. Falvello, J. Forniés, R. Garde, A. García, E. Lalinde, M. T. Moreno, A. Steiner, M. Tomás, I. Usón, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2543-2552.
12. H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Heid, F. Hupp, S. S. Sen, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 425-435.

7. ANEXOS

7. ANEXOS

7.1.- Síntesis de los complejos de partida

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

Para la síntesis de estos complejos se siguió el procedimiento descrito en la bibliografía [cita]. Se adiciona K_2PtCl_4 previamente pulverizado sobre una disolución de 2,6-difenilpiridina (0.463 g, 2.000 mmol) en ácido acético glacial (125 mL). La reacción se deja en agitación y a 126 °C bajo atmósfera inerte hasta que la sal roja de platino no es visible (2 días). Se filtra la mezcla de reacción y se obtiene de esta forma el complejo $[\text{Pt}(\text{CNC-H})(\mu\text{-Cl})]_2$, como un sólido amarillo insoluble que se lava con agua, MeOH y dietil éter. Rdto. 0.644 g, 91%.

Para la obtención del complejo $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dmso})]$, se disuelve $[\text{Pt}(\text{CNC-H})(\mu\text{-Cl})]_2$ (0.250 g, 0271 mmol) en DMSO caliente (6 mL) y la reacción se mantiene en agitación durante 5 minutos. Se filtra la disolución en tierras de diatomeas y se lavan las tierras con DMSO caliente (110 °C). Se deja que la disolución tome temperatura ambiente y se añaden 40 mL de H_2O y Na_2CO_3 (0.040 g, 0.377 mmol). La suspensión amarilla resultante se mantiene en agitación durante 1 hora y se filtra, se lava con H_2O y se redisuelve en CH_2Cl_2 . A esta disolución se añade MgSO_4 y carbón activo y se deja en agitación durante 5 minutos, para después filtrarla en tierras de diatomeas y llevarla a sequedad. Se añade dietil éter (10 mL) y la suspensión resultante se filtra y se seca al aire. Rdto. 0.204 g, 75 %.

Síntesis y caracterización del complejo $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})]$ (1)

Sobre una disolución del compuesto $[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{dmso})]$ (0.100 g, 0.199 mmol) en 20 mL de CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, se adiciona NBu_4CN (0.063 g, 0.219 mmol). Se mantiene la reacción en agitación durante 30 minutos y transcurrido dicho tiempo se adicionan 20 mL de H_2O . Se deja la disolución en agitación vigorosa durante unos 4 minutos. Tras dicho tiempo, se lleva la mezcla a un embudo de adición y se extrae con 20 mL de H_2O . Se recupera la fase orgánica, secándola con MgSO_4 anhidro. Tras este paso, se filtra y a la disolución resultante se le añaden 20 mL de n-hexano, precipitando instantáneamente un sólido amarillo anaranjado que se filtra y se seca al aire. Rdto. 0.1058 g, 76.7 %. Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{Pt}$: C, 58.94; H, 6.84; N, 6.06; Exp: C, 58.72; H, 6.84; N, 6.12. IR (ATR, cm^{-1}): 2092 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1596 (m, $\nu(\text{N-C})$), 1575 (d, $\nu(\text{N-C})$), 1560 (d, $\nu(\text{N-C})$), 1541 (d, $\nu(\text{N-C})$), 880 (m, $\nu(\text{NBu}_4^+)$). $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ RMN (85.679 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -4008$ (s, ancho, 298 K), -4033 (s, ancho, 193 K). $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ RMN (64.324 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -4008$ (s, ancho, 298 K) Mass spectra MALDI- DIT: $m/z = 450$ $[\text{Pt}(\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N})(\text{CN})]^-$.

7.2.- Espectros de IR y RMN multinuclear

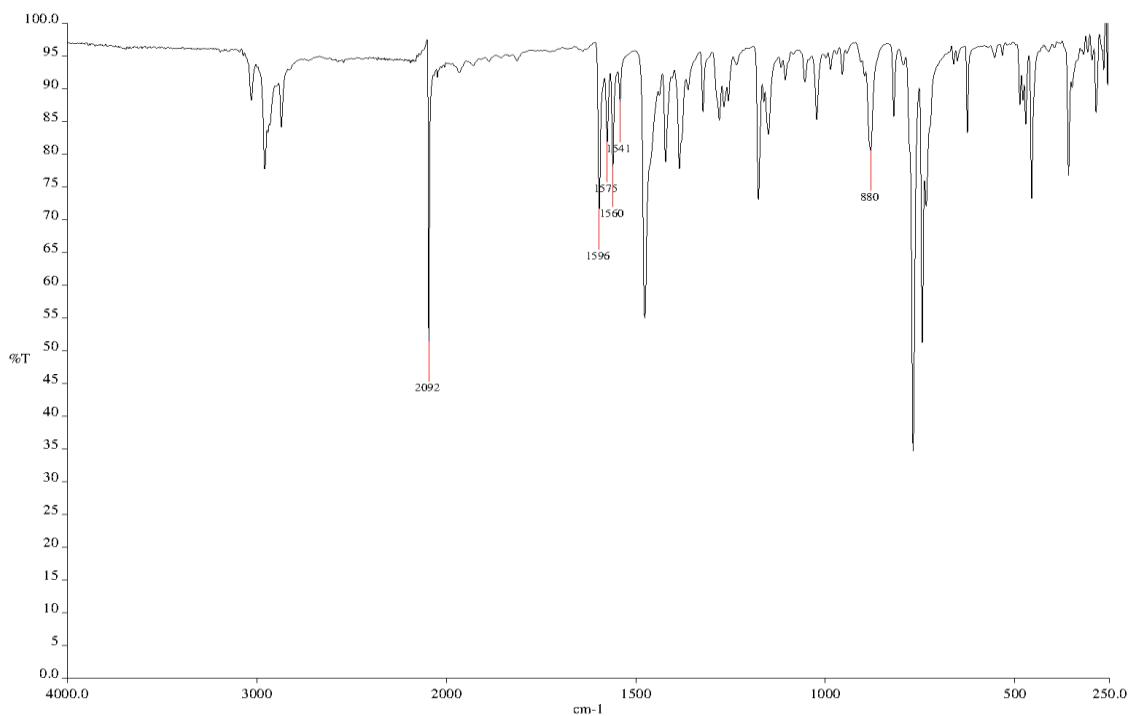


Figura 1. IR del complejo ($\text{NBu}_4\text{[Pt(CNC)(CN)]}$) (**1**).

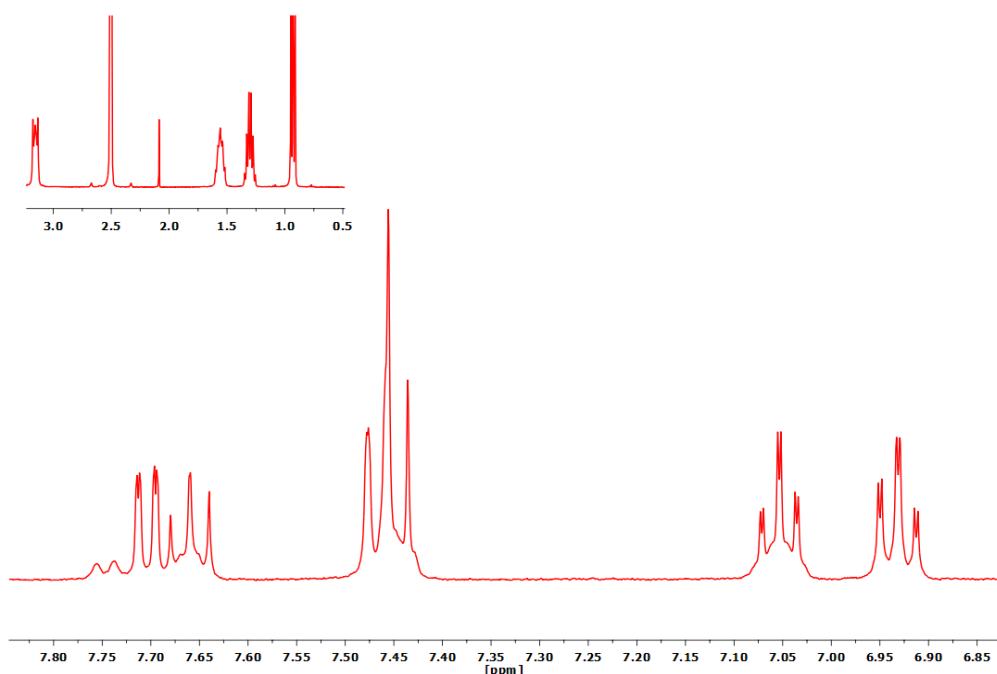
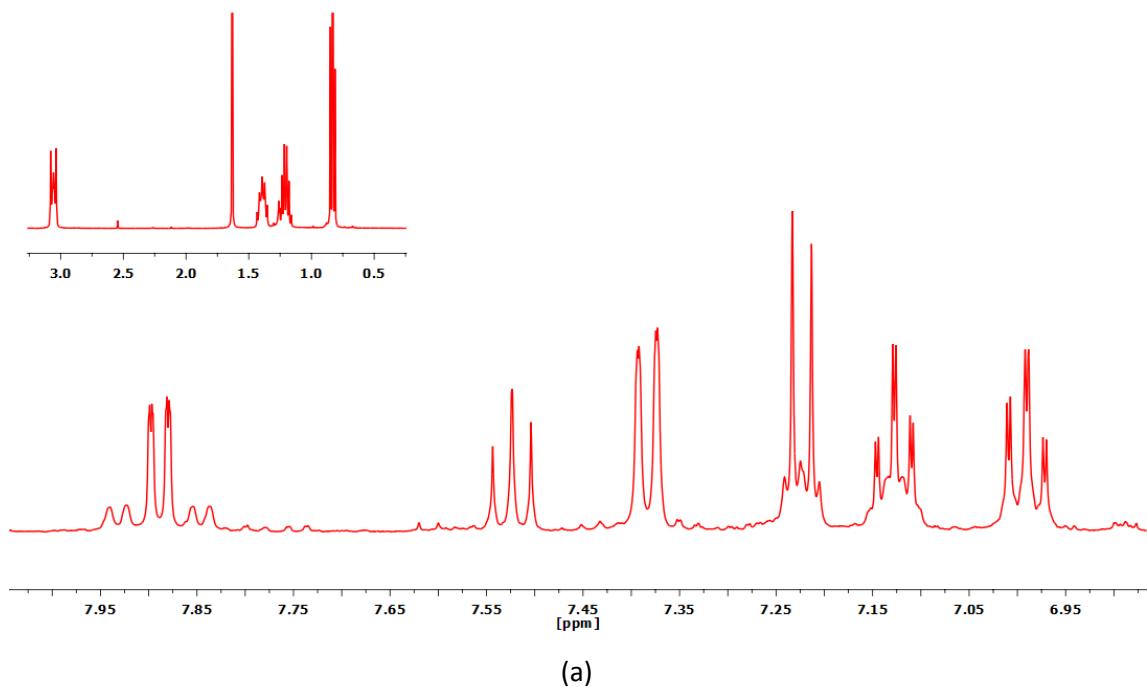
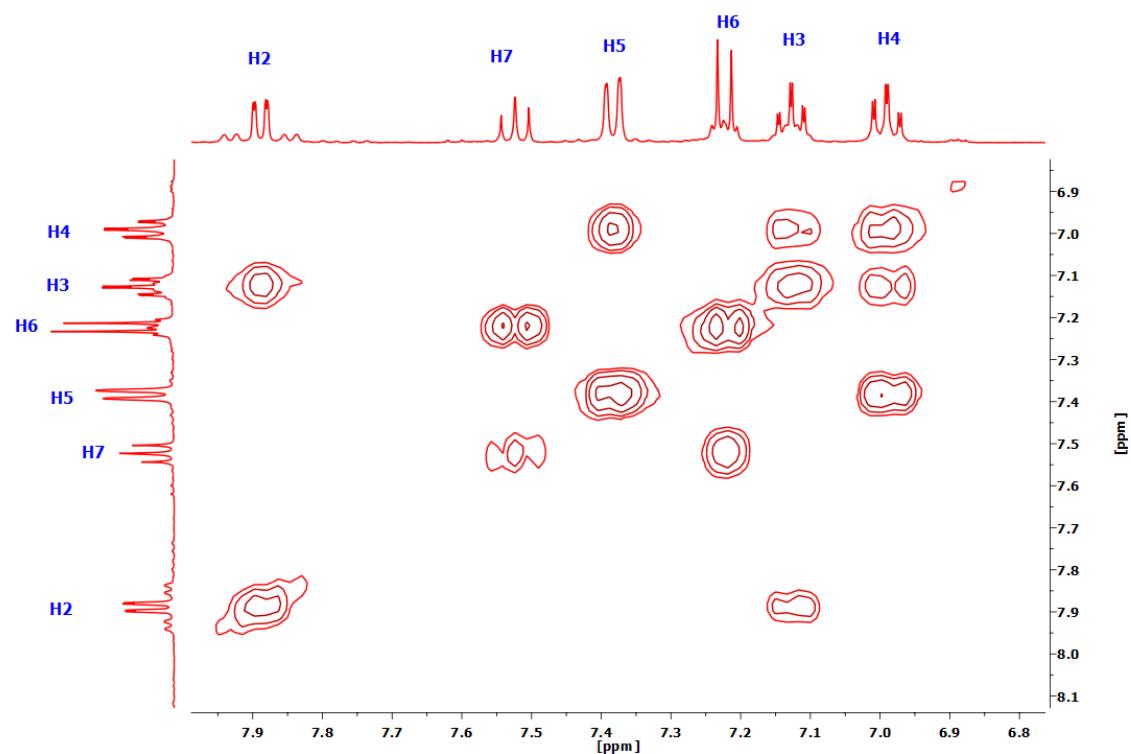


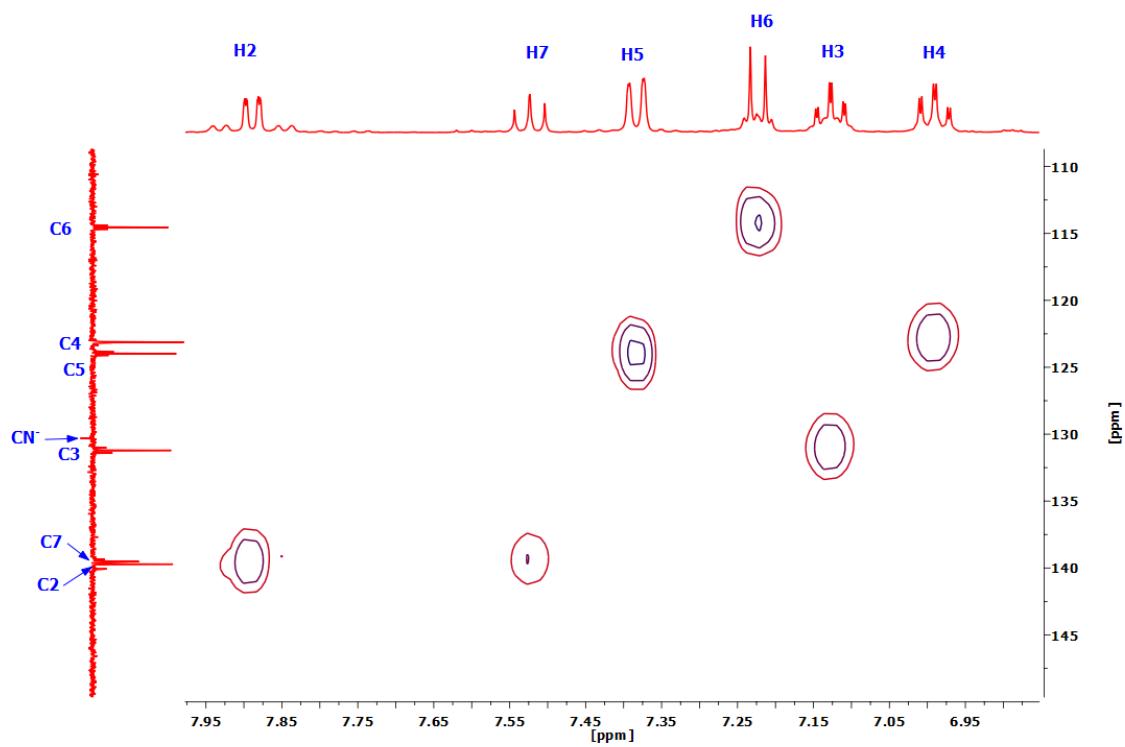
Figura 2. Espectro ^1H RMN del complejo **1** en DMSO-d_6 a temperatura ambiente.



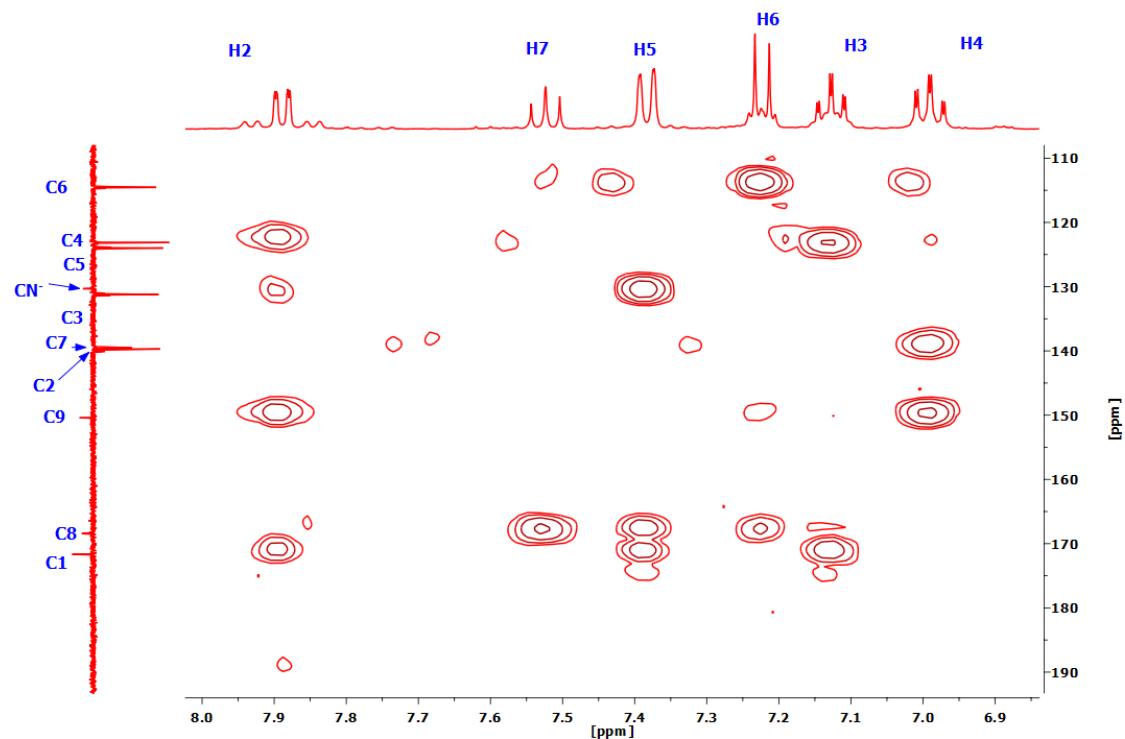
(a)



(b)



(c)



(d)

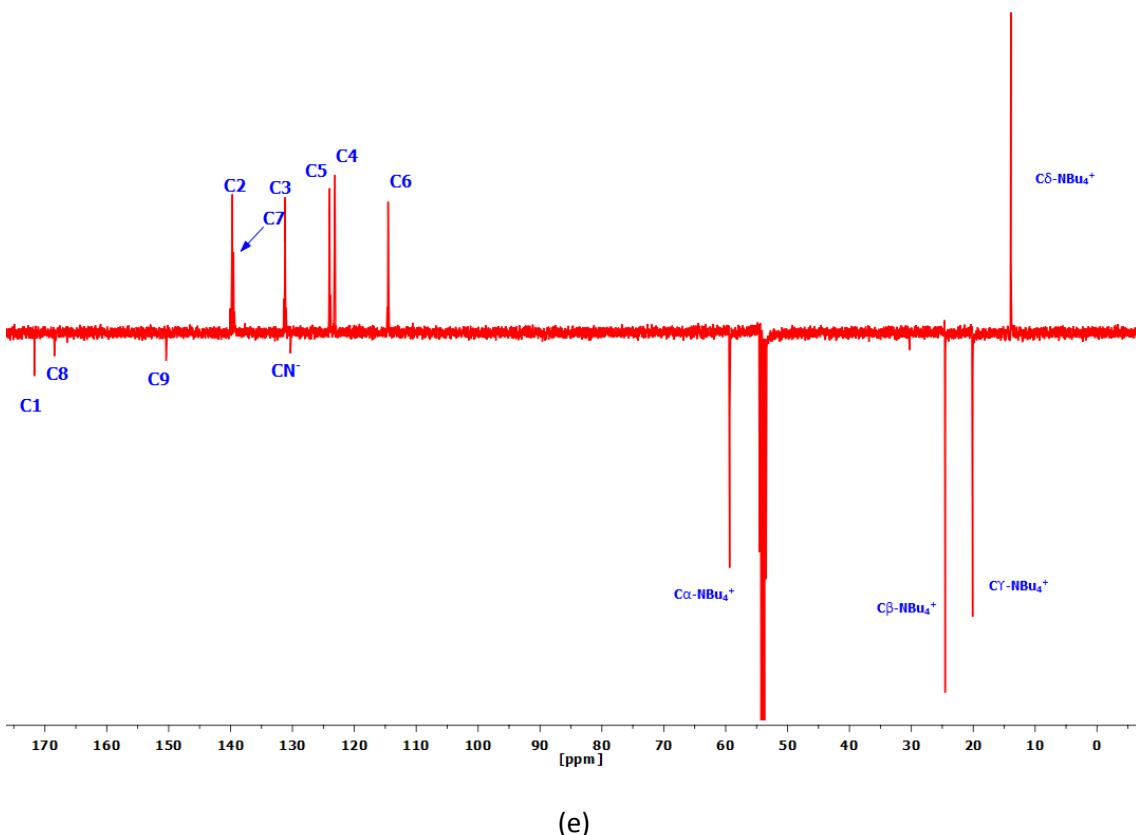


Figura 3. Espectro ^1H RMN (a), COSY (correlación ^1H - ^1H) (b), ^1H - ^{13}C HSQC (c), ^1H - ^{13}C HMBC (d) y APT (e) del complejo **1** en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente.

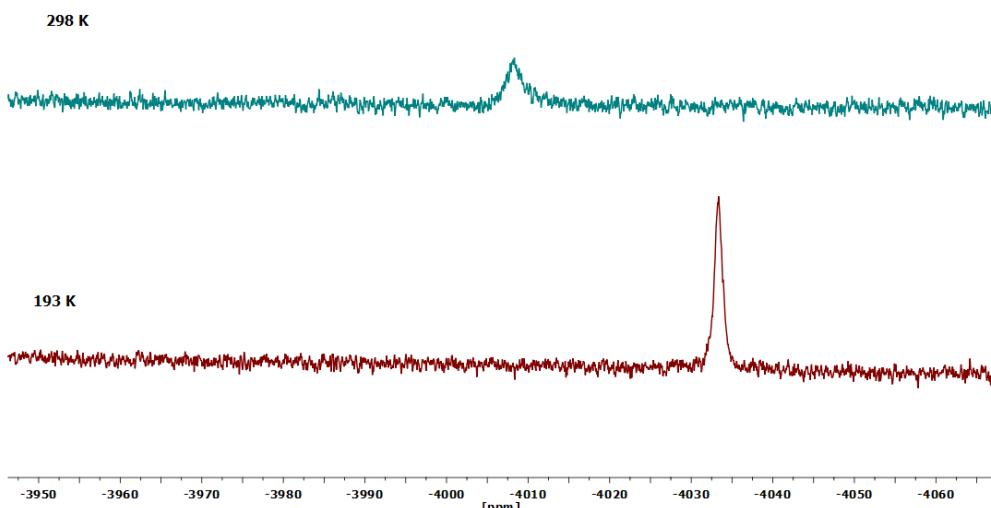


Figura 4. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 del complejo **1** a 298 K y 193 K.

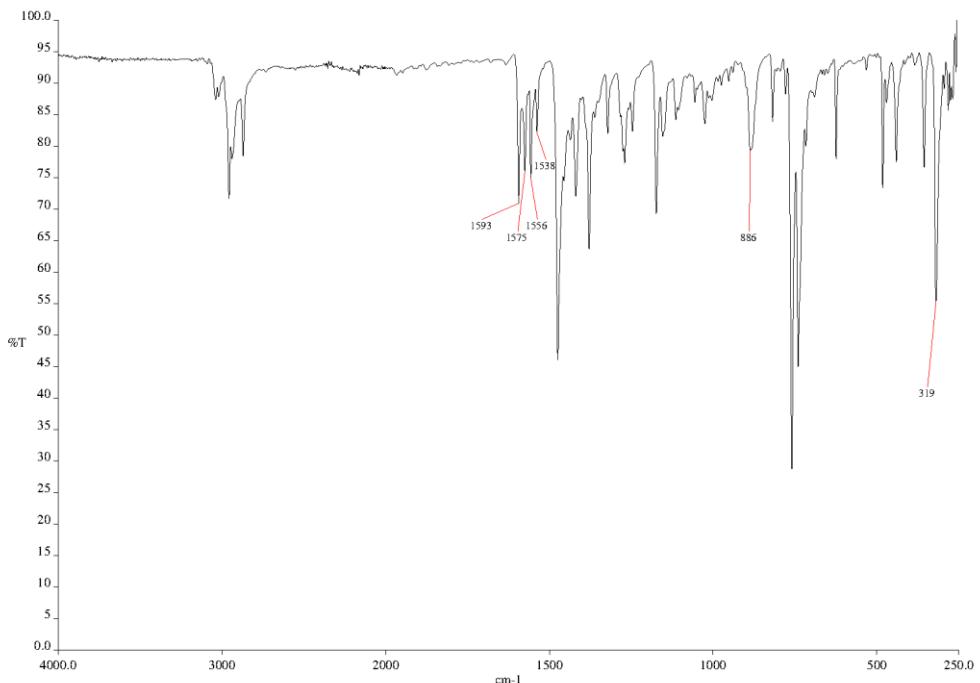


Figura 5. IR del complejo ($\text{NBu}_4\text{[Pt(CNC)(Cl)]}$) (2).

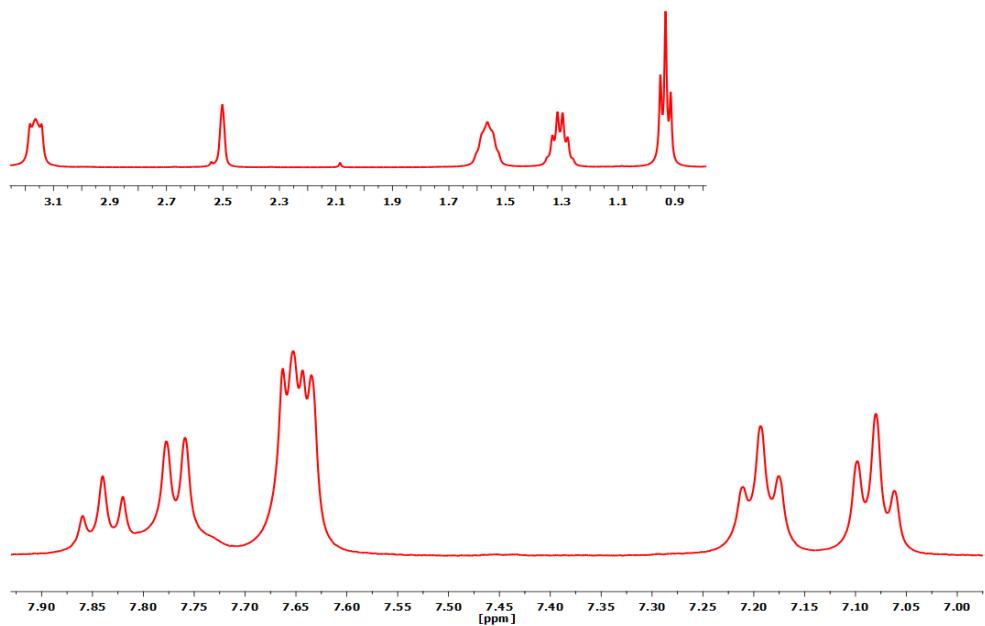
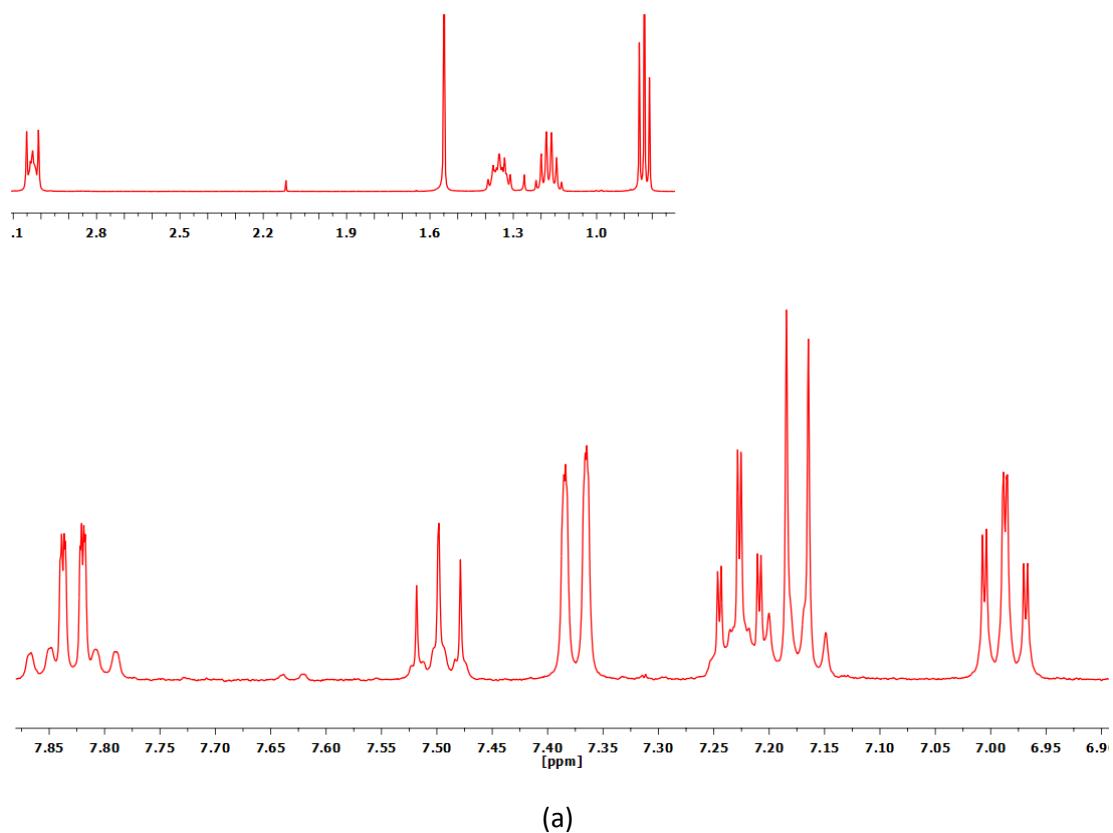
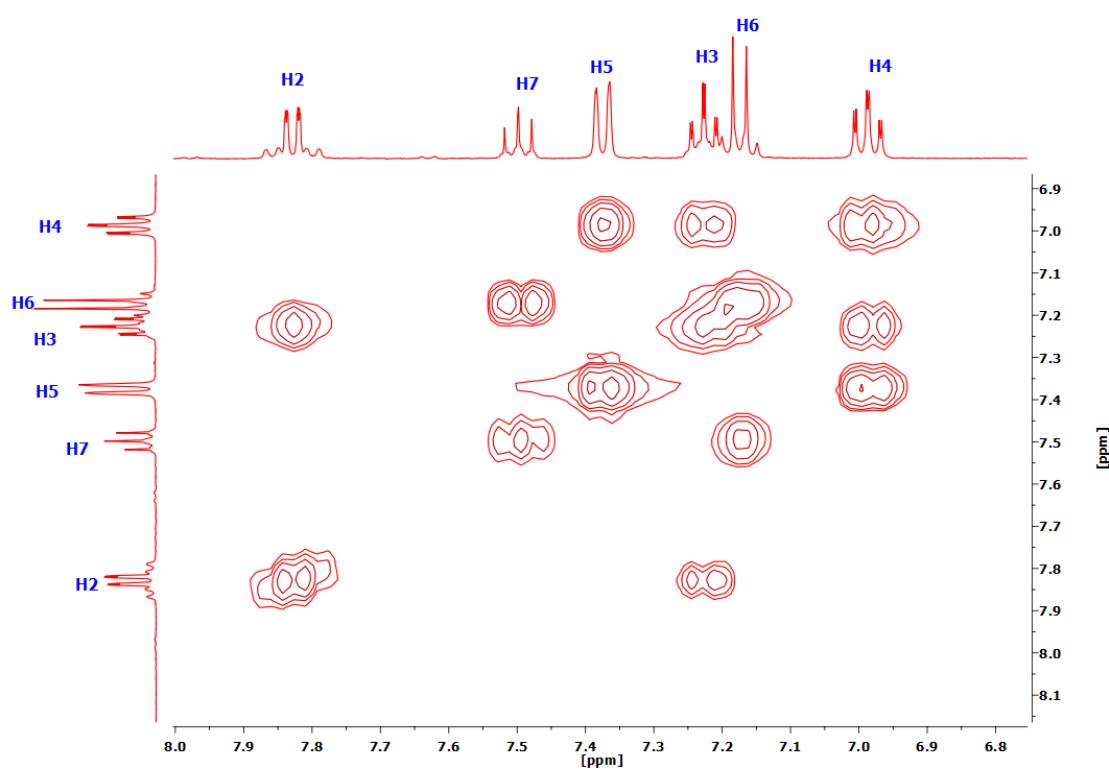


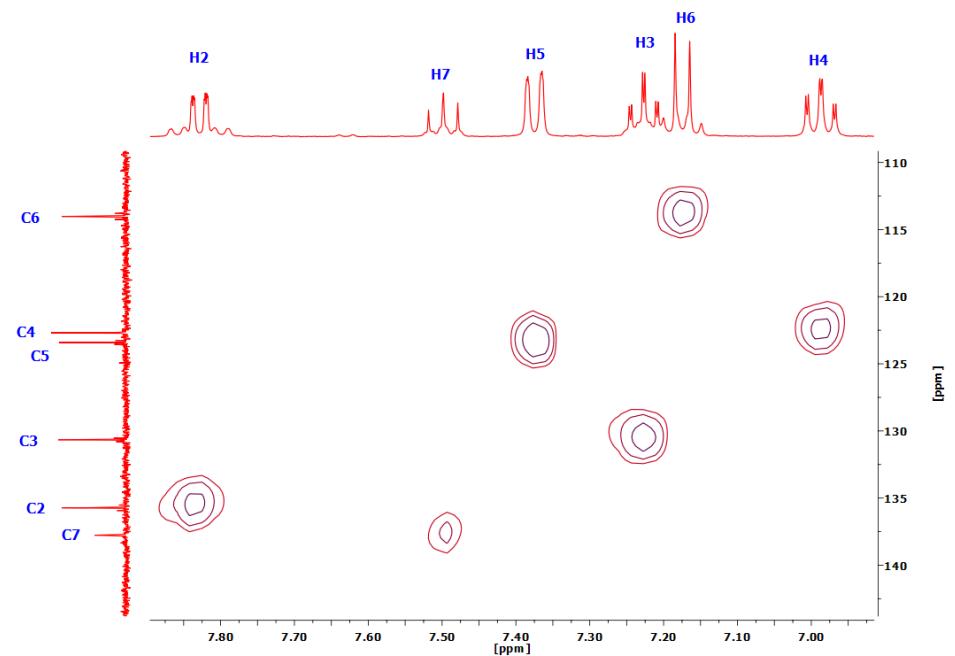
Figura 6. ¹H RMN del complejo 2 en DMSO- d₆ a temperatura ambiente.



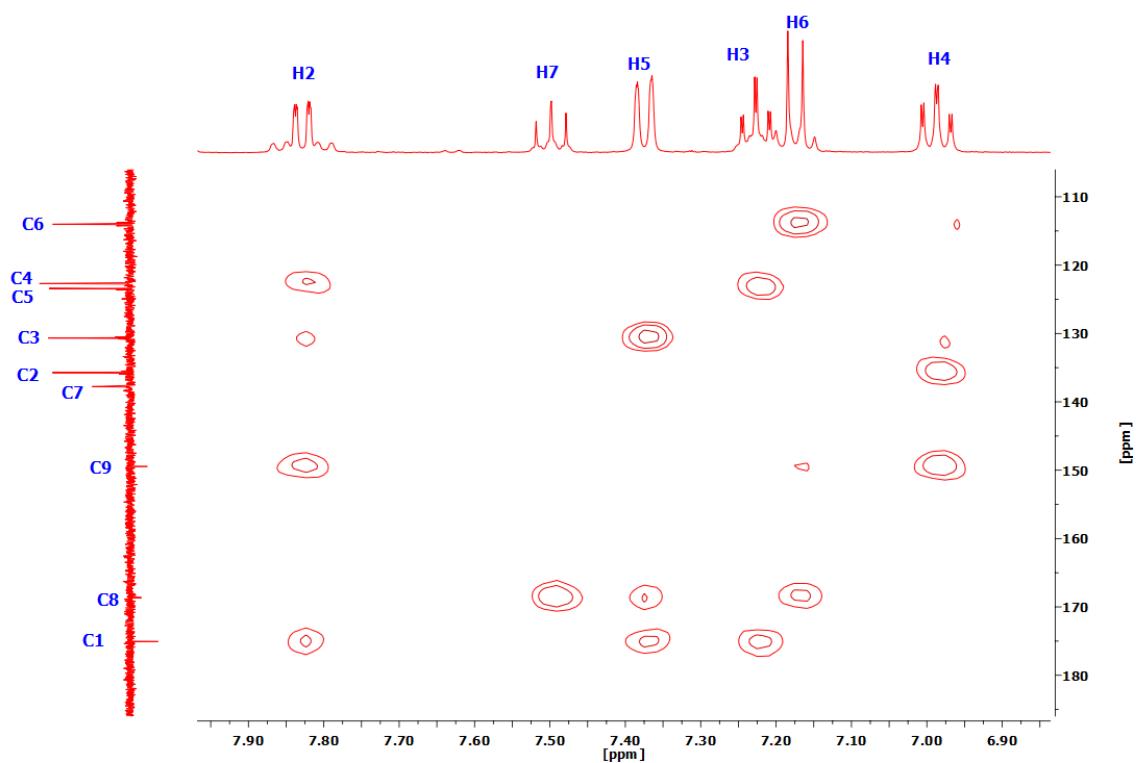
(a)



(b)



(c)



(d)

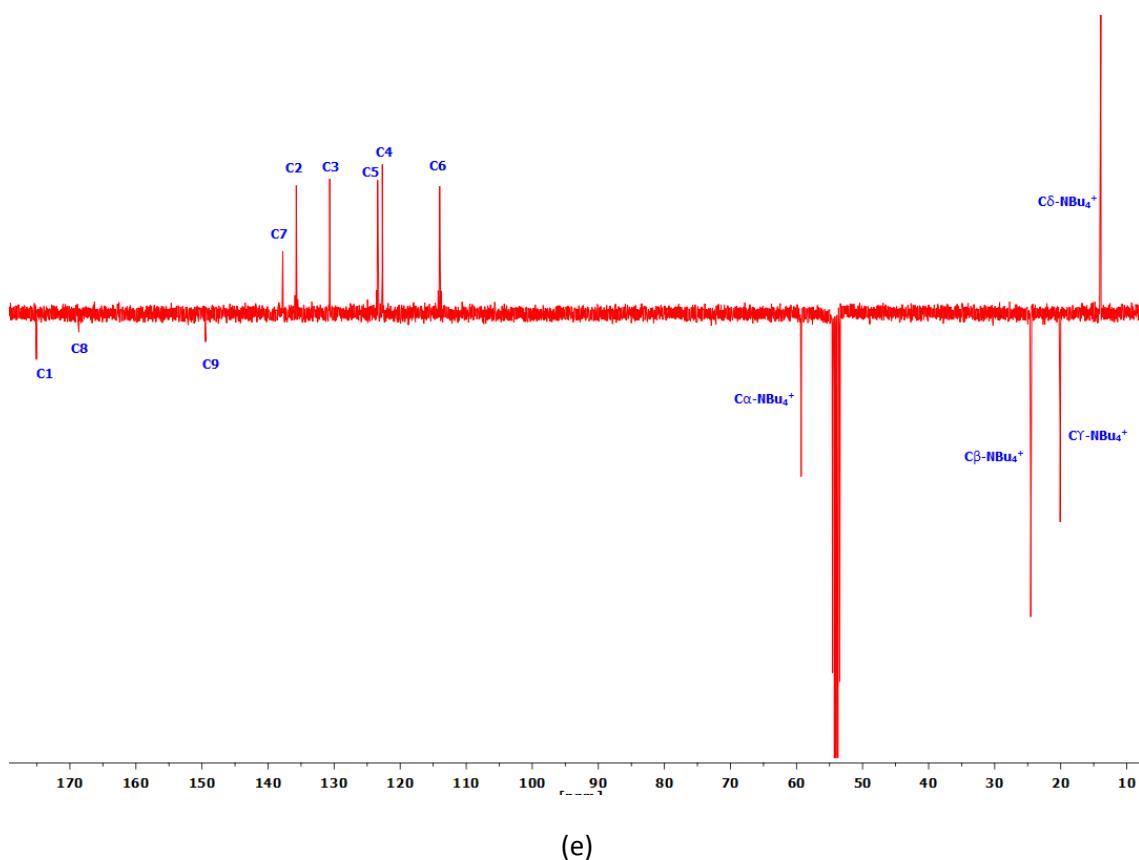


Figura 7. Espectro ^1H RMN (a), COSY (correlación ^1H - ^1H) (b), ^1H - ^{13}C HSQC (c), ^1H - ^{13}C HMBC (d) y APT (e) del complejo **2** en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente.

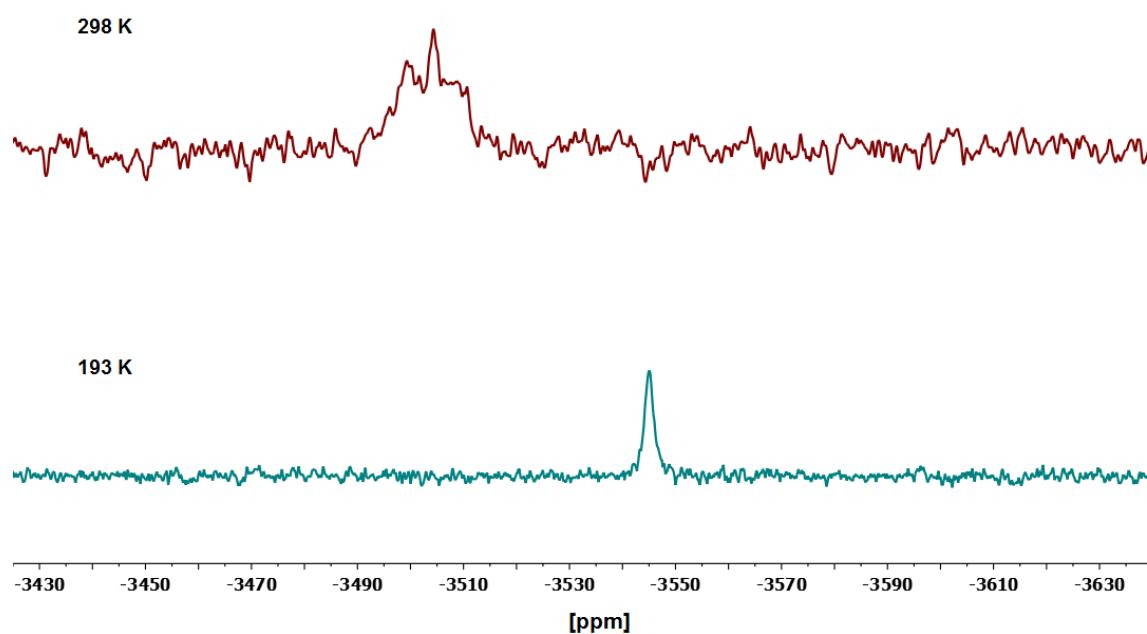


Figura 8. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **2** en CD_2Cl_2 a 298 K y 193K.

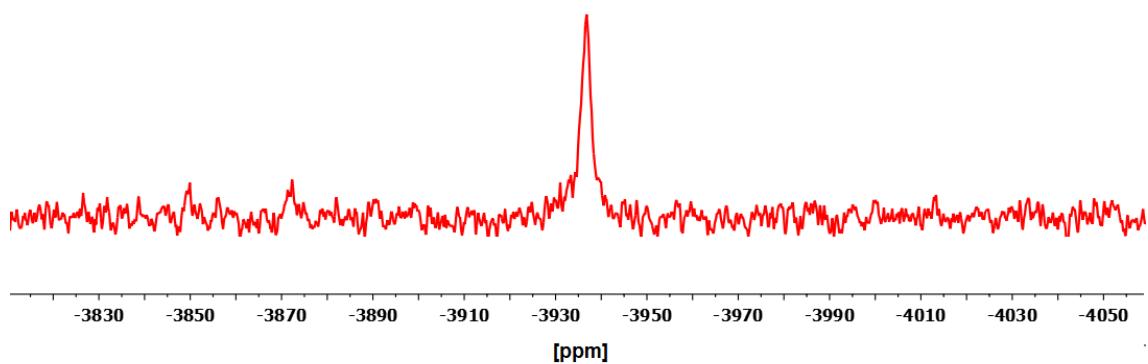


Figura 9. ^{195}Pt $\{{}^1\text{H}\}$ RMN del complejo **2** en DMSO-d₆ a 298 K.

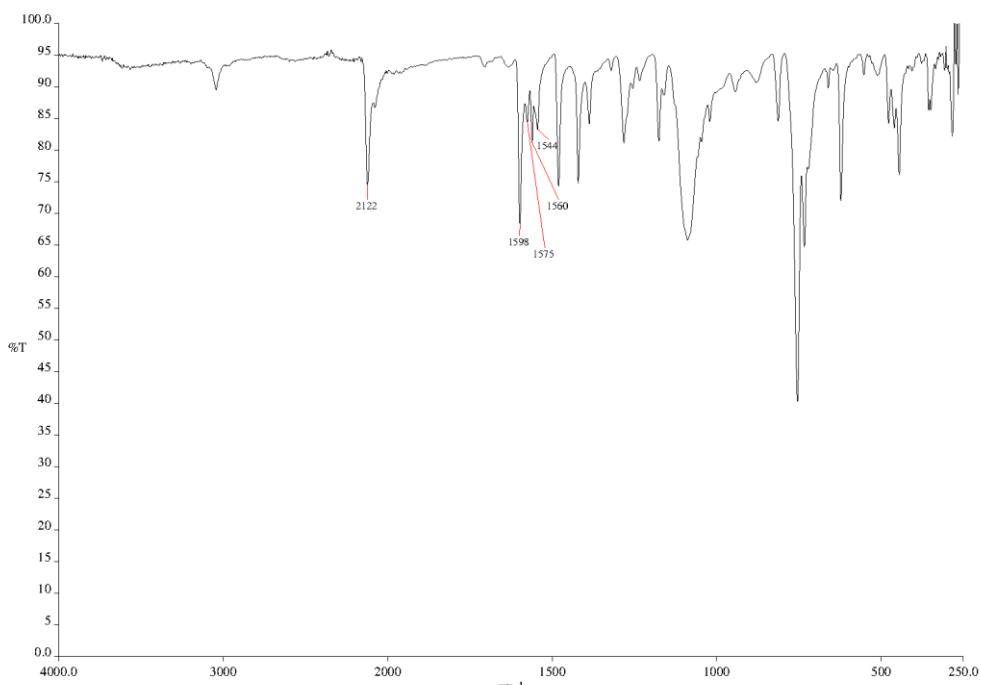


Figura 10. IR del complejo $\{[\text{Pt}(\text{CNC})(\mu\text{-CN})_4\text{Ag}_4]\}$ (**3**).

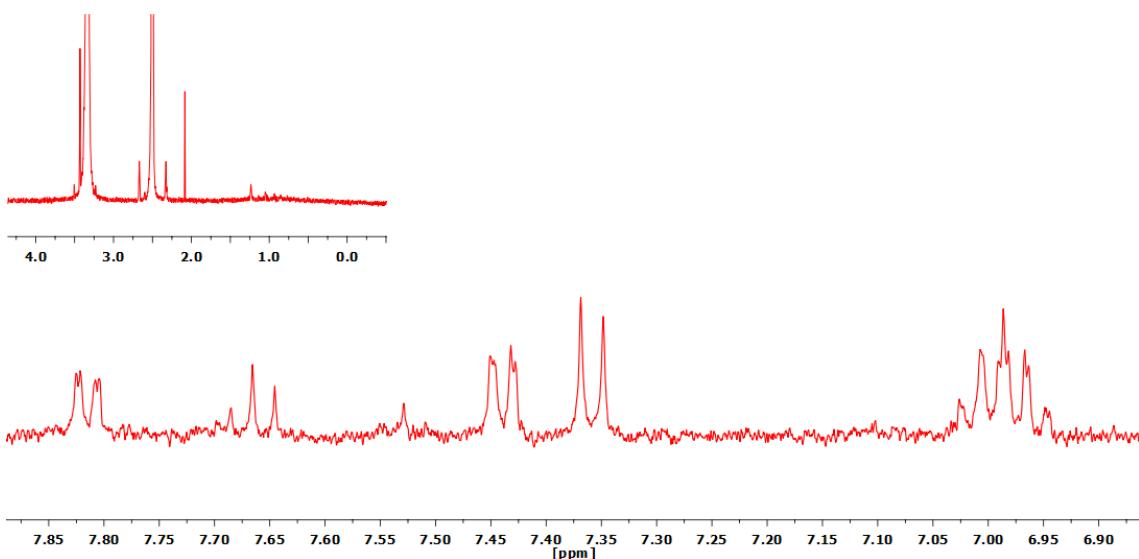


Figura 11. ¹H RMN del complejo **3** en DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

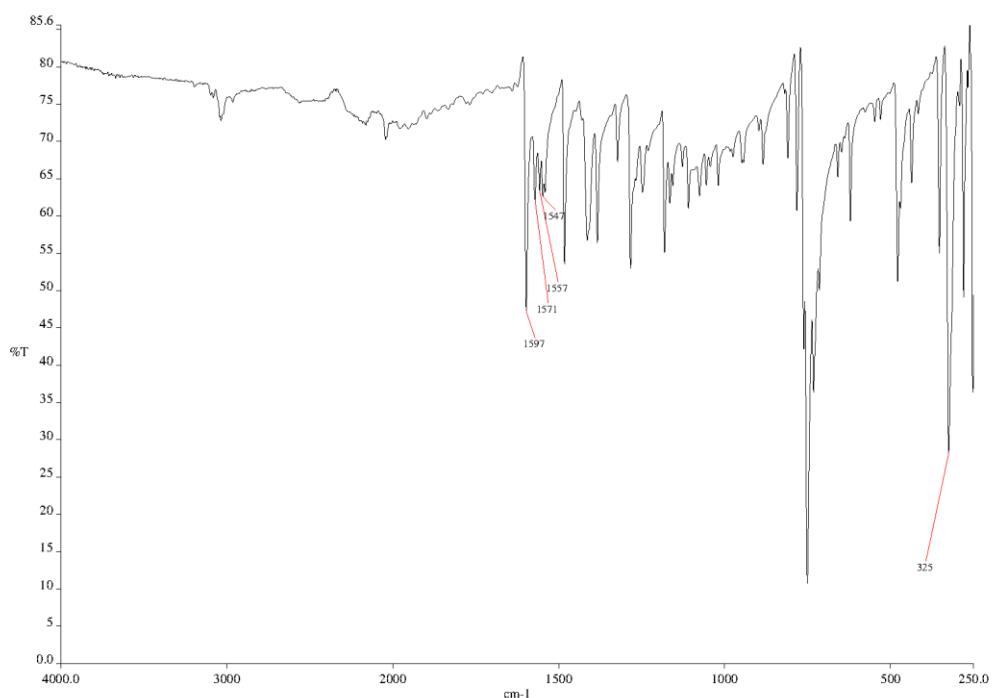


Figura 12. IR del complejo “[{Pt(CNC)(Cl)}Ag]” (**4**).

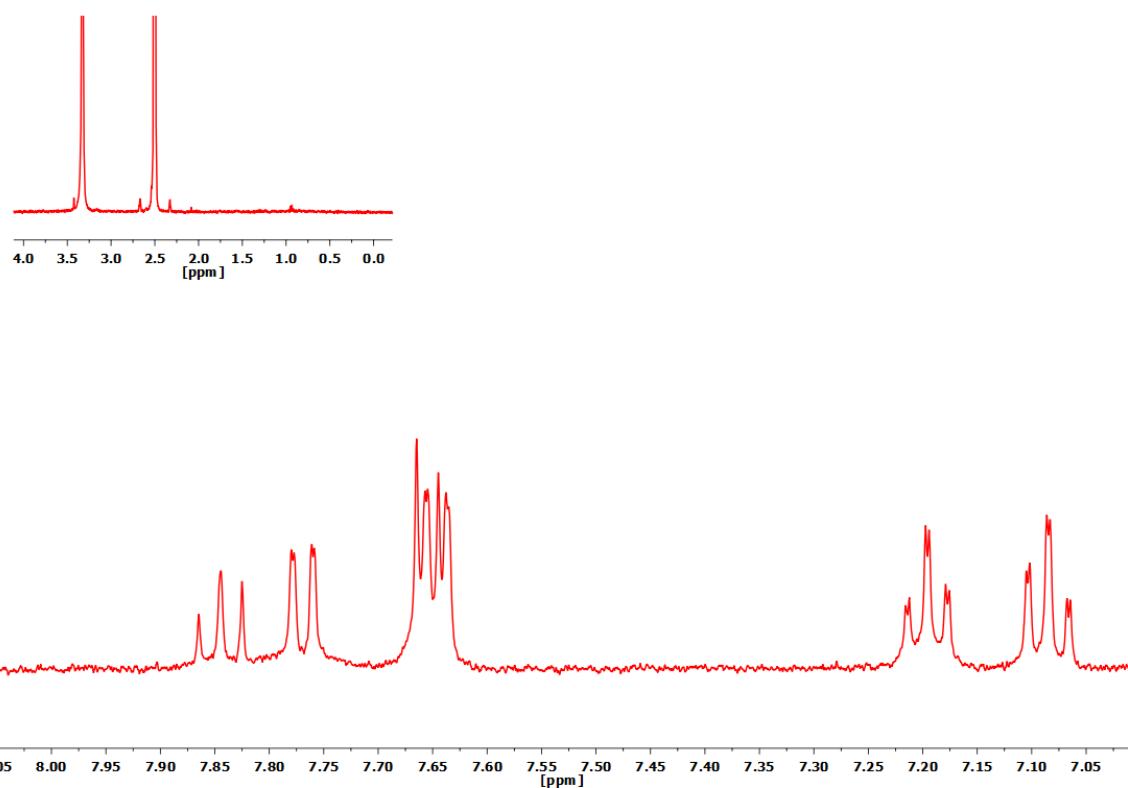


Figura 13. ¹H RMN del complejo **4** en DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

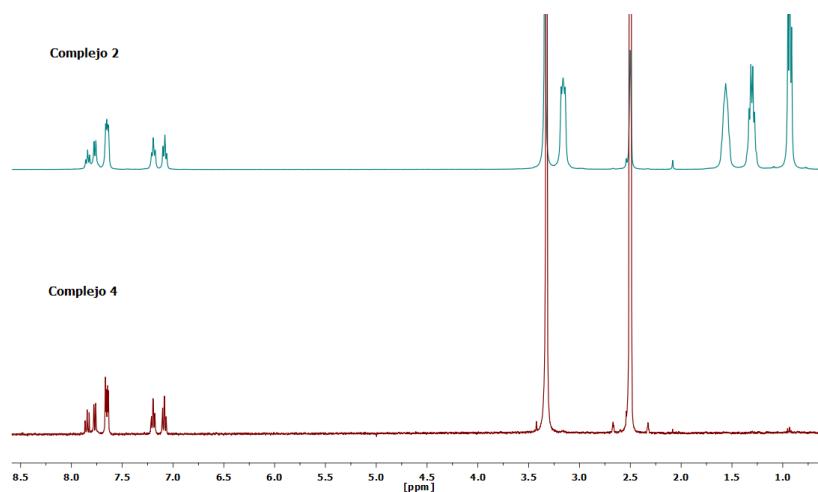


Figura 14. ¹H RMN de los complejos **2** y **4** en DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

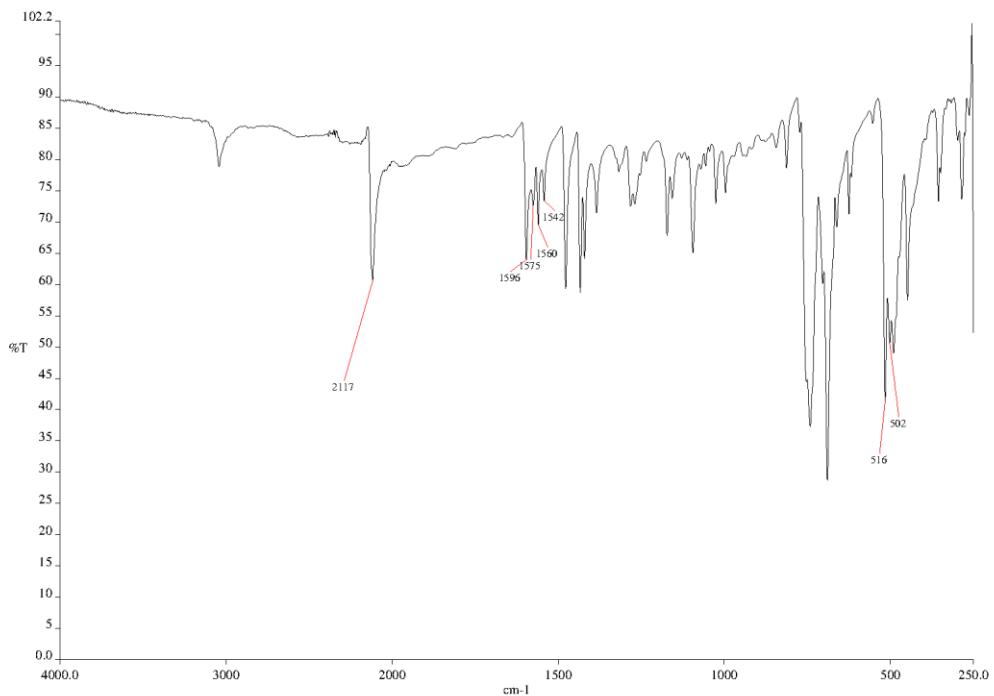


Figura 15. IR del complejo $\left[\{\text{Pt}(\text{CNC})(\mu\text{-CN})\}_2\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\right]$ (5).

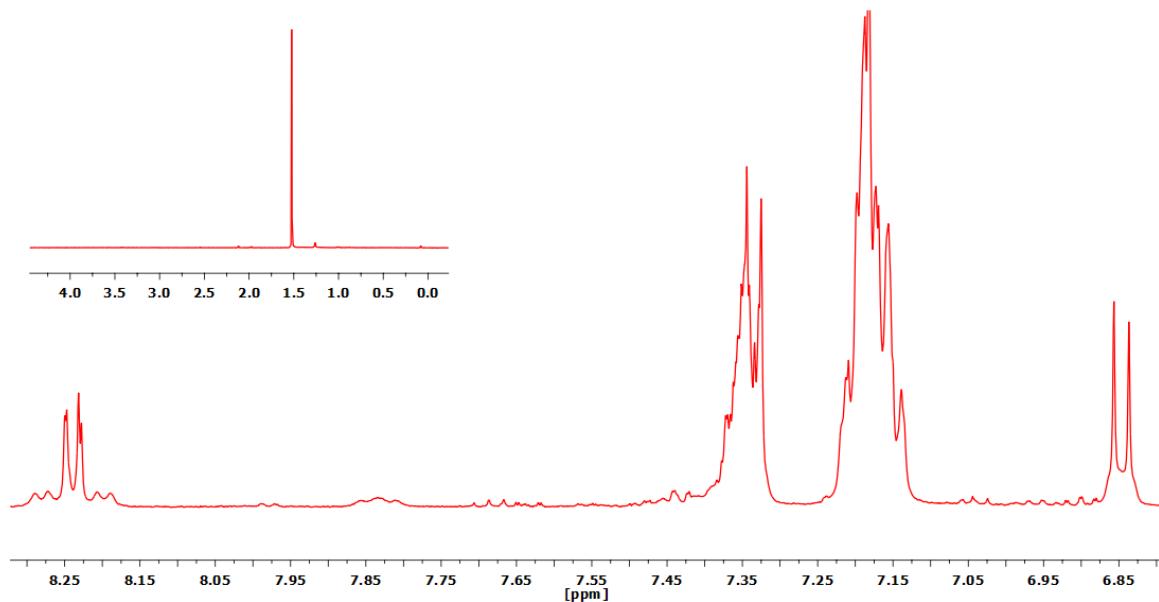


Figura 16. ^1H RMN del complejo 5 en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente.

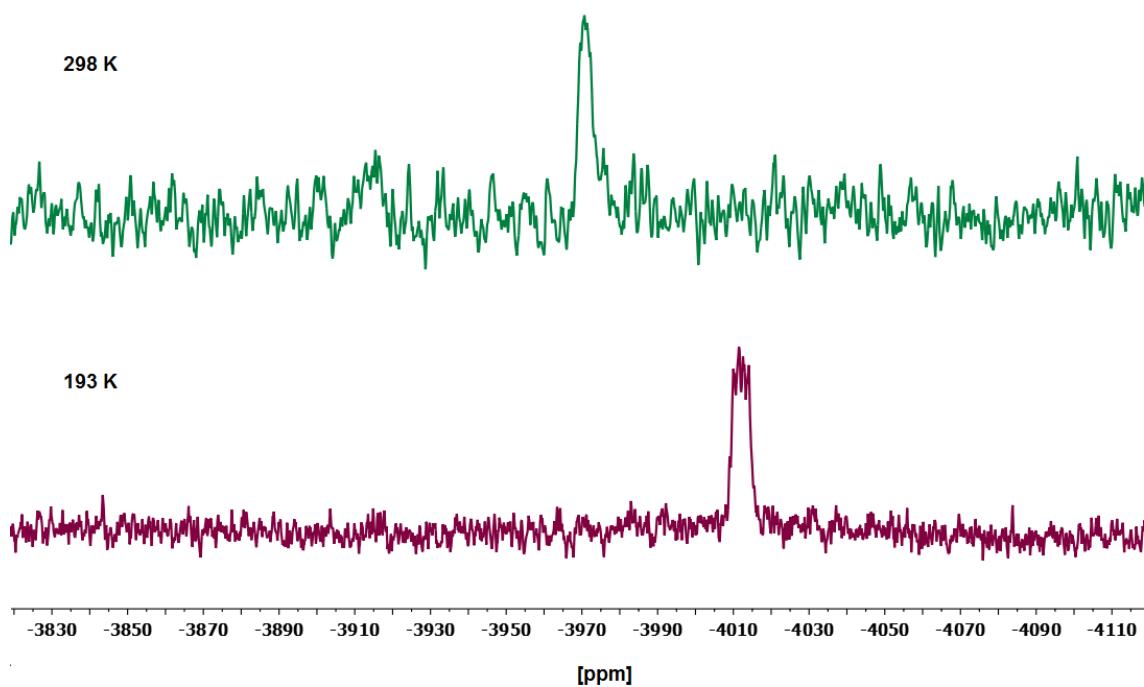


Figura 17. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **5** en CD_2Cl_2 a 298 K y 193 K.

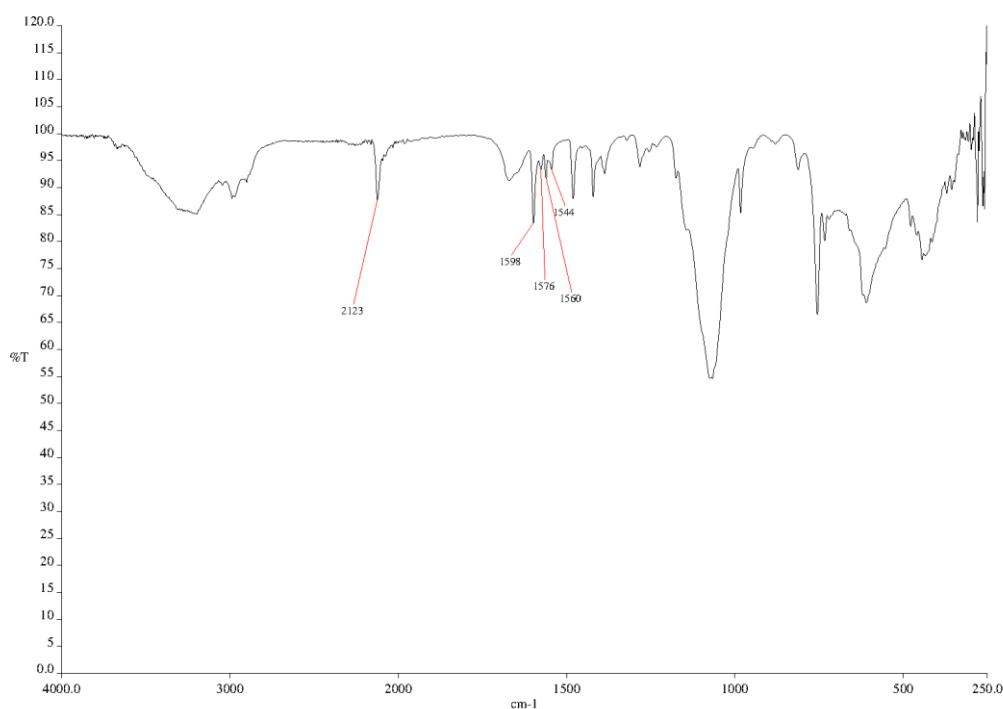


Figura 18. IR del complejo obtenido por reacción de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{CN})]$ (**1**) con $[\text{Ag}(\text{OClO}_3)(\text{tht})]$.

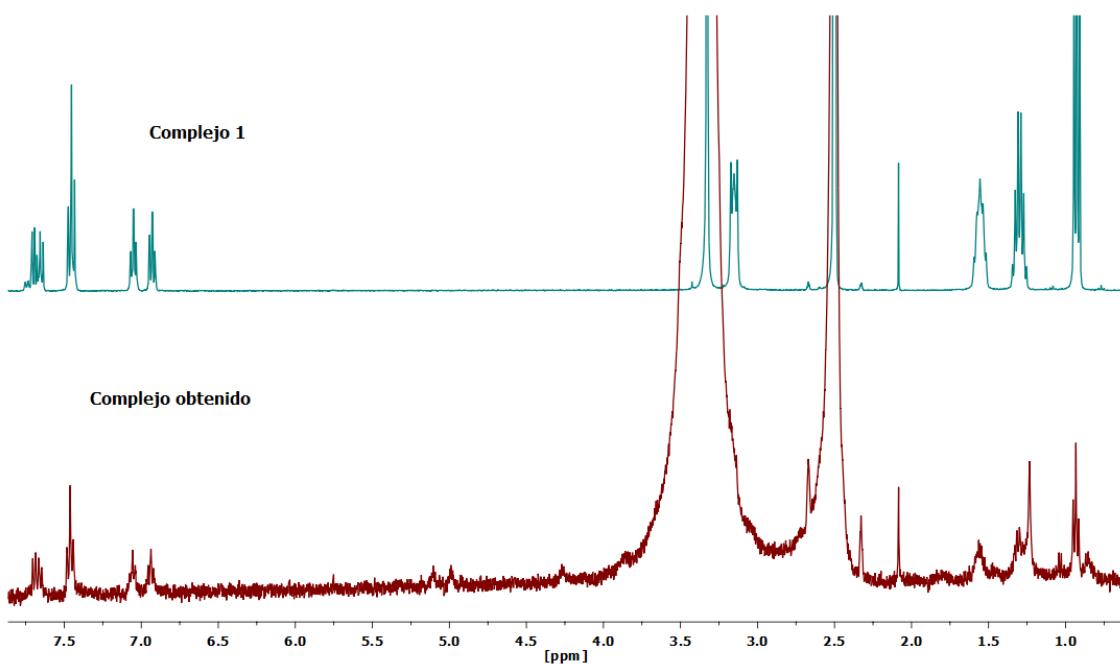


Figura 19. ¹H RMN del complejo obtenido por reacción de **1** con [Ag(OCIO₃)(tbt)] y complejo **1**.

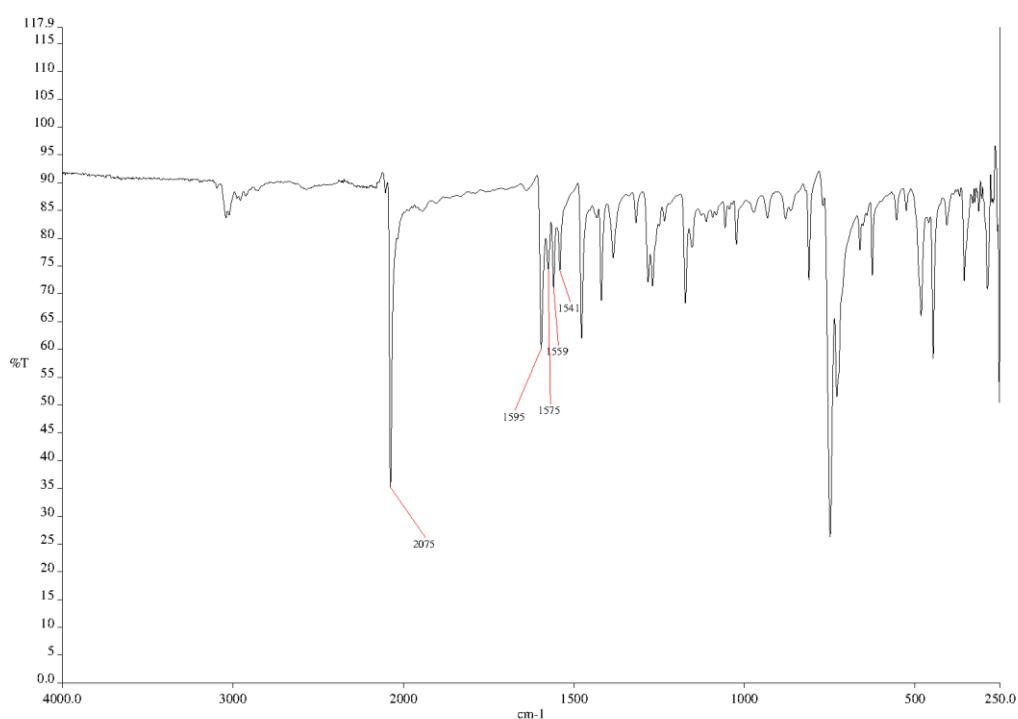


Figura 20. IR del complejo [{Pt(CNC)(CN)}Tl] (**6**).

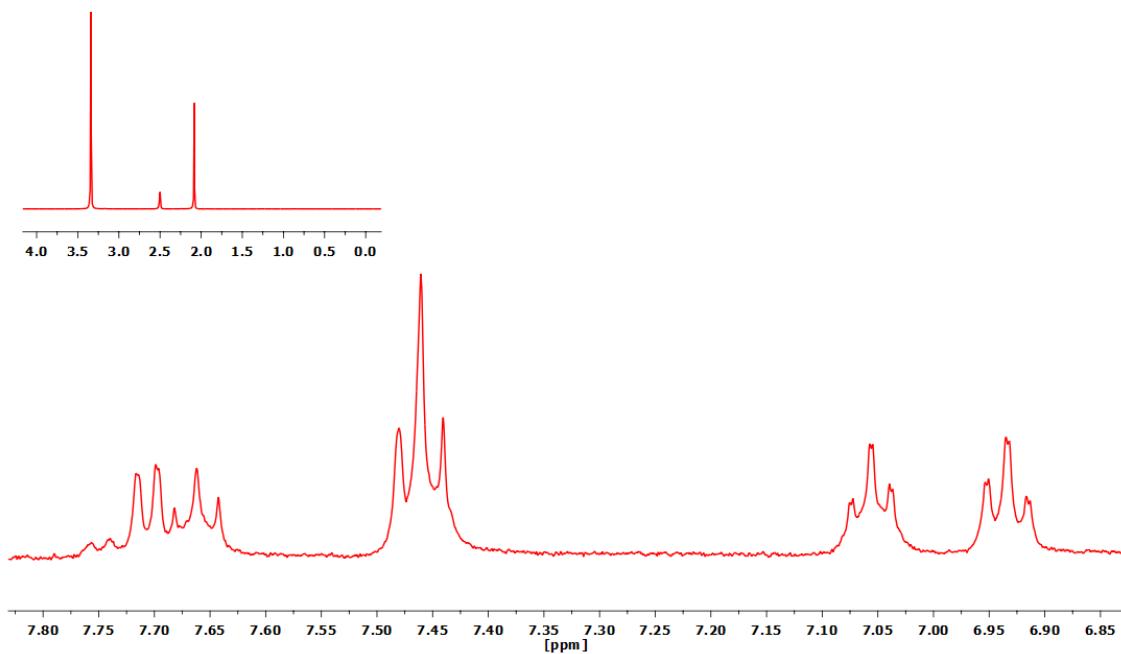


Figura 21. ¹H RMN del complejo **6** en DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

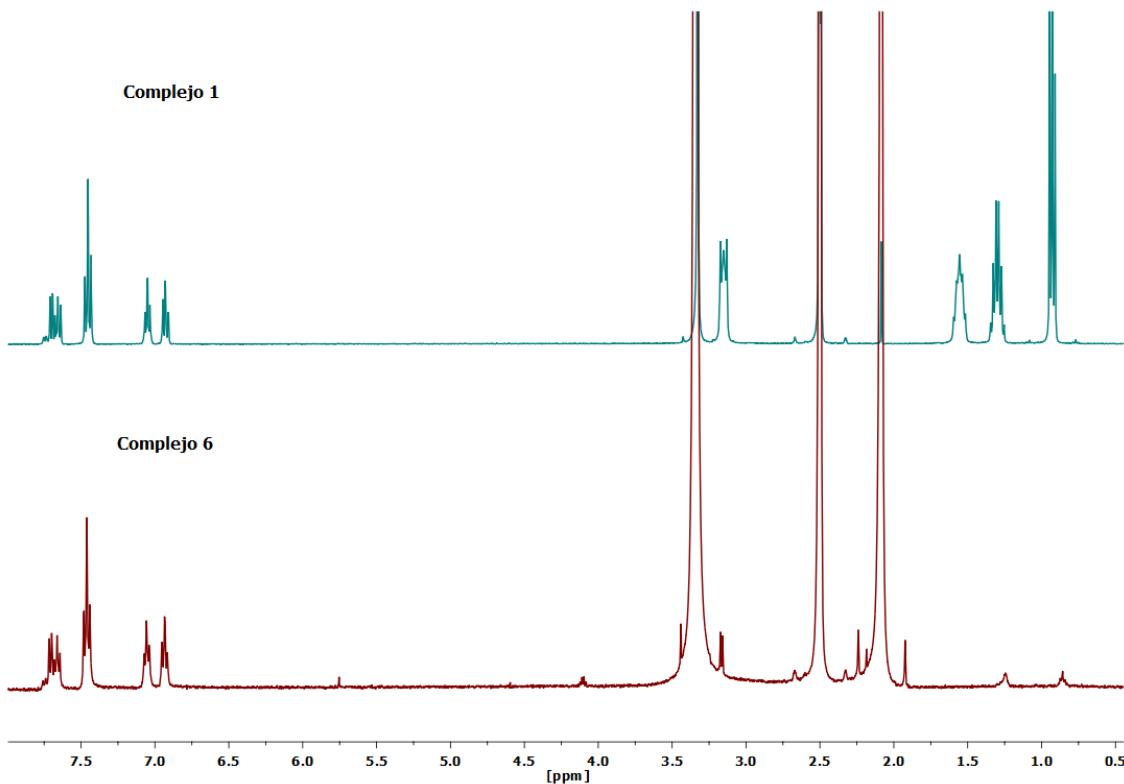


Figura 22. ¹H RMN de complejos **1** y **6** en DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

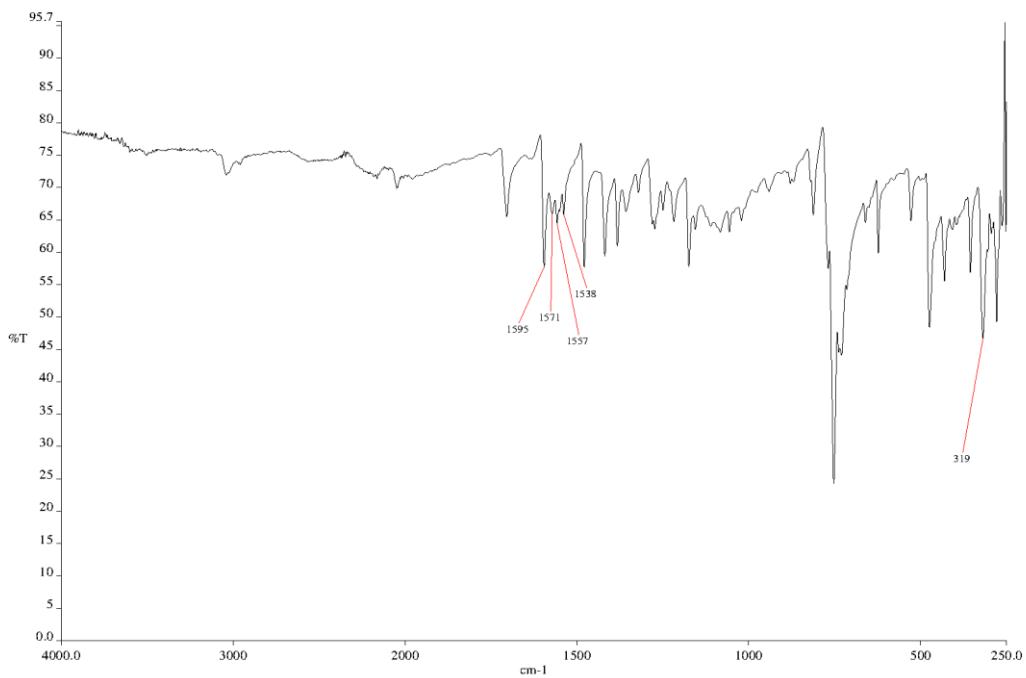


Figura 23. IR del complejo $\{[\text{Pt}(\text{CNC})(\text{Cl})]\text{Ti}\}$ (**7**).

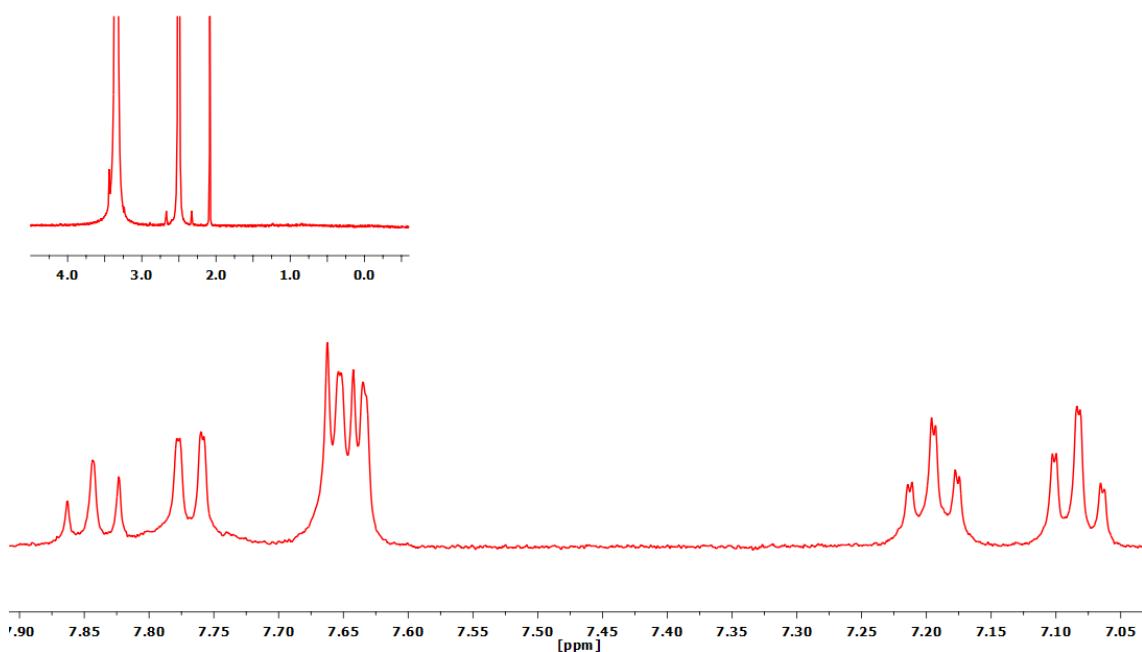


Figura 24. ¹H RMN del complejo **7** en DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

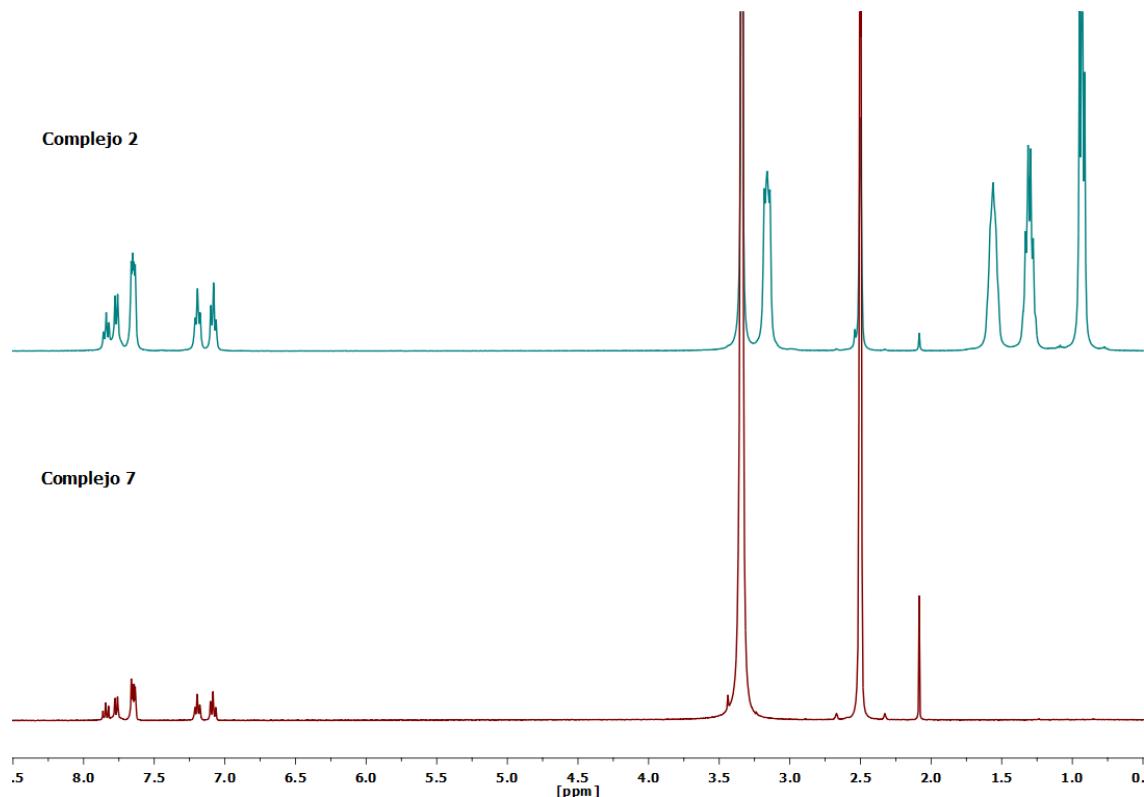


Figura 25. ¹H RMN de complejos **2** y **7** en DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

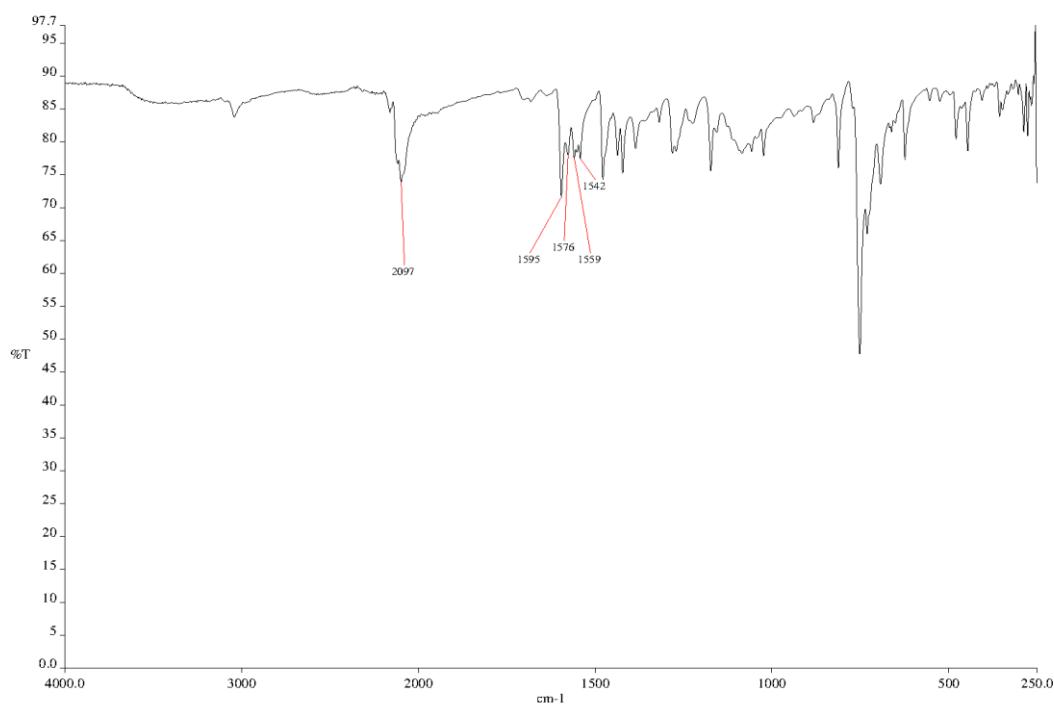


Figura 26. IR del complejo “[{Pt(CNC)(CN)}₂Pb]” (**8**).

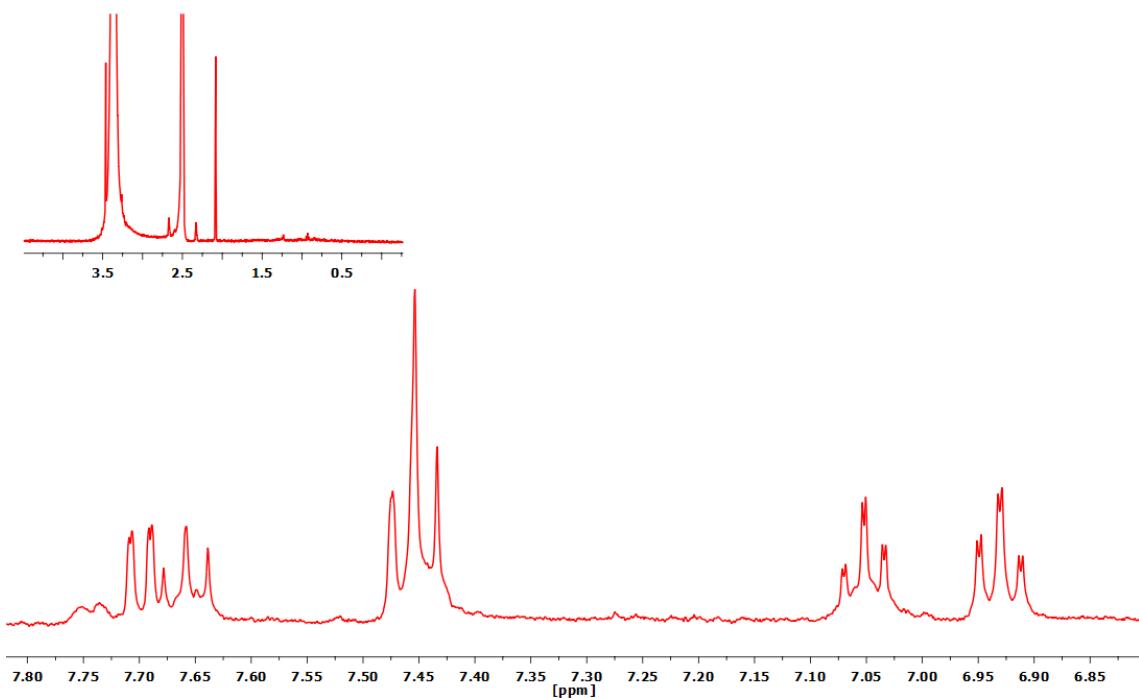


Figura 27. ¹H RMN del complejo **8** en DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

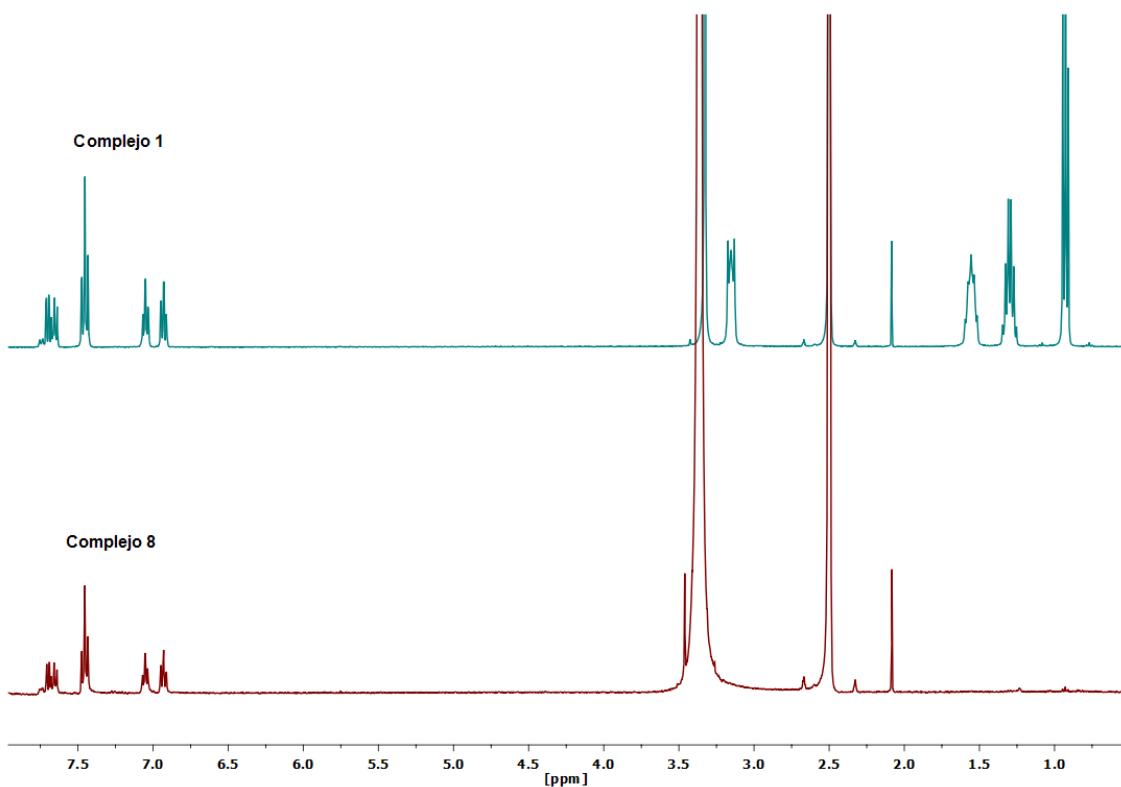


Figura 28. ¹H RMN de complejos **1** y **8** en DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

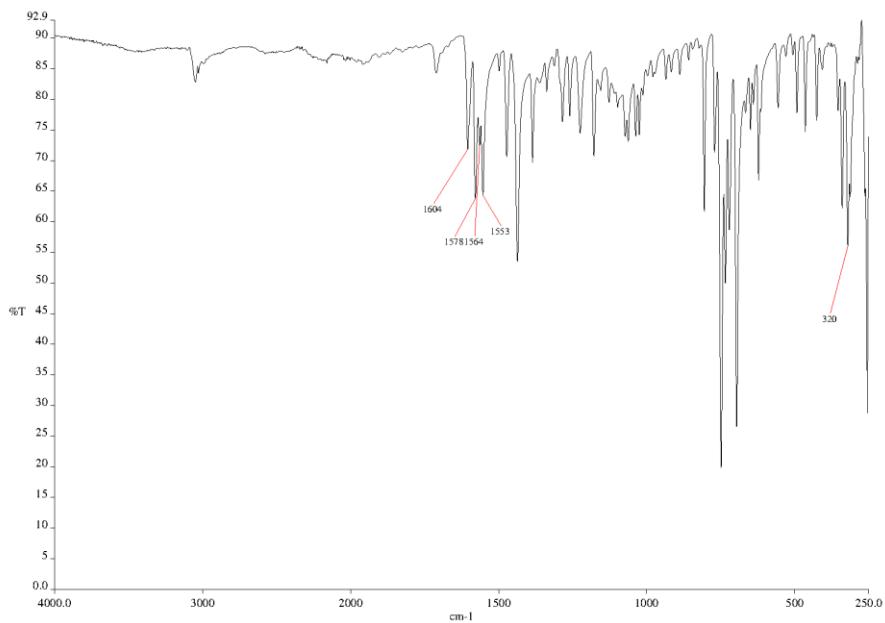


Figura 29. IR del complejo “[{Pt(CNC)(Cl)}₂Pb]” (**9**).

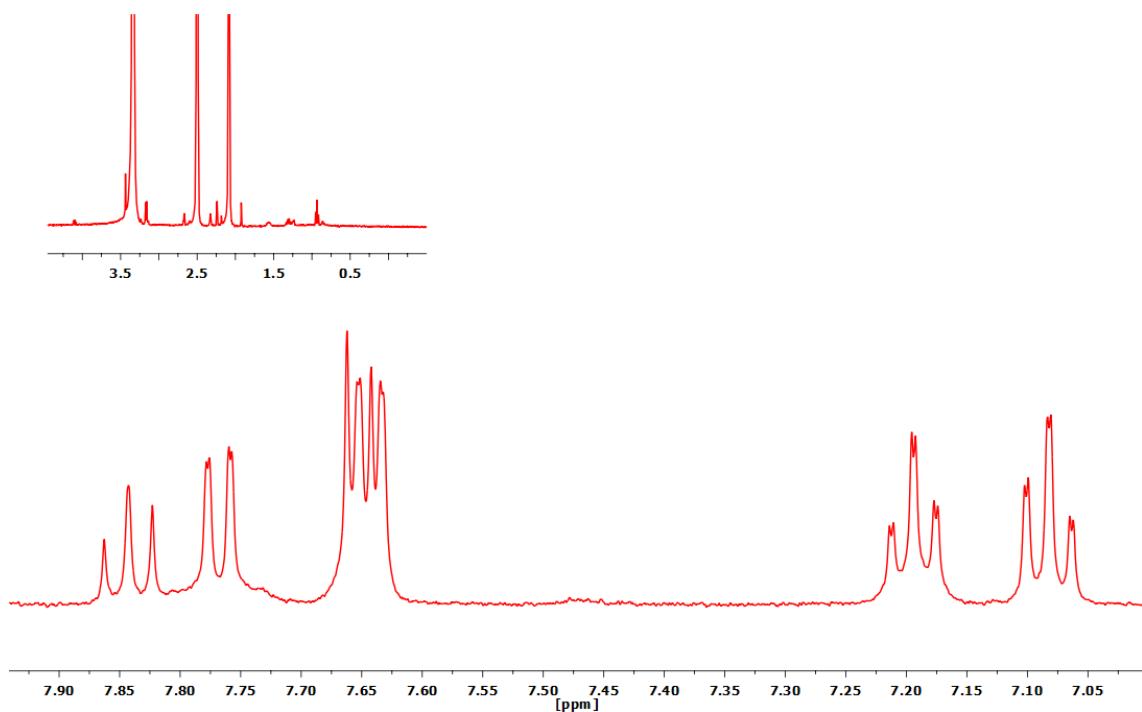


Figura 30. ¹H RMN del complejo **9** en DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

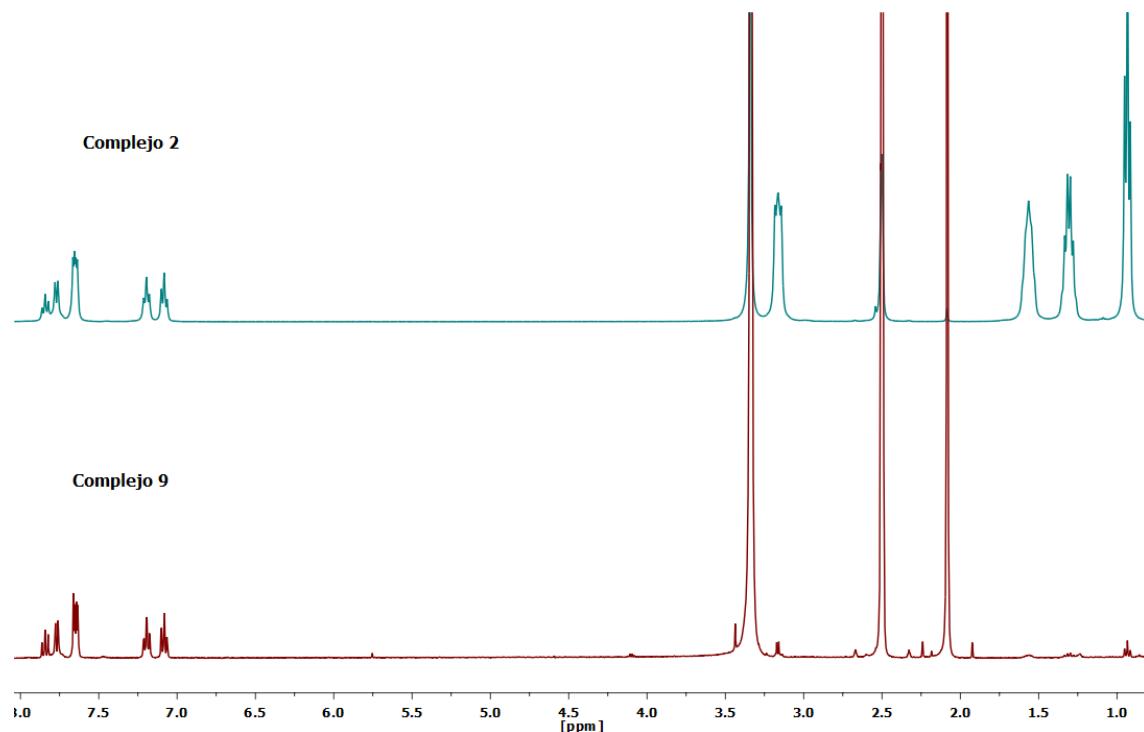


Figura 31. ^1H RMN de complejos **2** y **9** en DMSO-d_6 a temperatura ambiente.

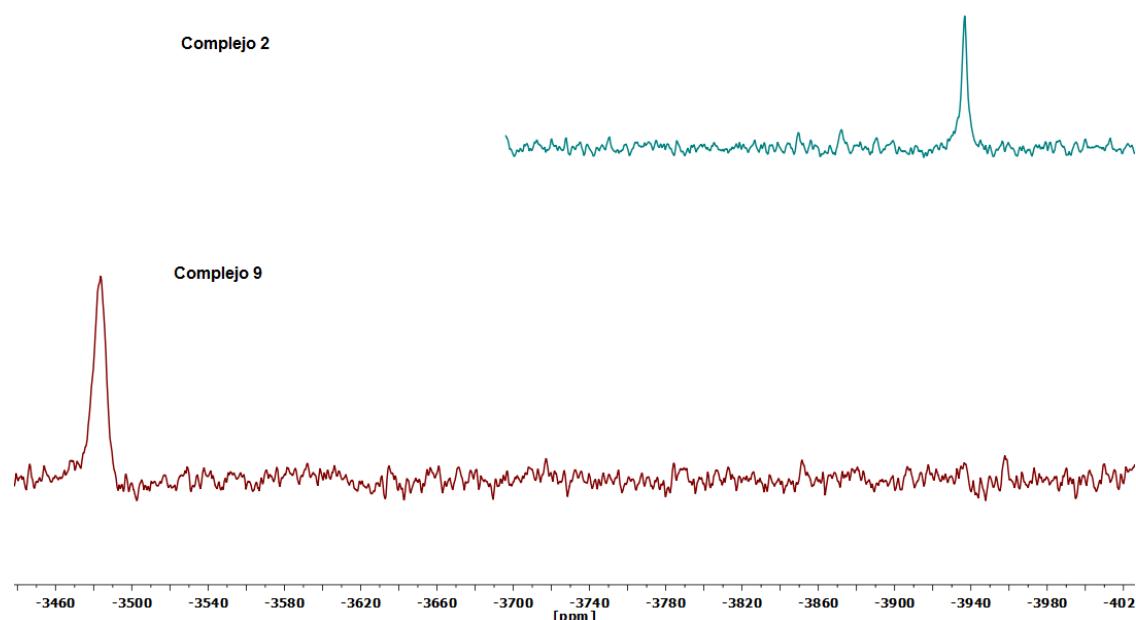


Figura 32. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ RMN en DMSO-d_6 de complejos **2** y **9** a temperatura ambiente.

7.3.- Tablas cristalográficas**Tabla 1. Distancias (Å) y ángulos (°) más relevantes para el complejo ($\text{NBu}_4\text{[Pt(CNC)(Cl)]}$) (2).**

| | | | |
|---------------|------------|--------------|------------|
| Pt–N(1) | 1.958(4) | Pt–C(13) | 2.056(4) |
| Pt–C(1) | 2.077(4) | Pt–Cl | 2.3198(14) |
| N(1)–Pt–C(13) | 81.15(18) | N(1)–Pt–C(1) | 81.35(17) |
| C(13)–Pt–C(1) | 162.40(15) | N(1)–Pt–Cl | 179.25(14) |
| C(13)–Pt–Cl | 98.45(12) | C(1)–Pt–Cl | 99.03(11) |

Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos (°) más relevantes para el complejo $\{\text{Pt}(\text{CNC})(\mu\text{-CN})\}_4\text{Ag}_4$ (3).

| | | | |
|---------------|------------|---------------|------------|
| Ag(1)–N(2D) | 2.221(10) | Ag(1)–C(7B) | 2.429(14) |
| Ag(1)–C(7A) | 2.481(11) | Ag(1)–Pt(1B) | 2.8663(12) |
| Ag(1)–Pt(1A) | 2.8790(9) | Ag(2)–N(2C) | 2.246(11) |
| Ag(2)–C(13B) | 2.464(15) | Ag(2)–C(13A) | 2.510(12) |
| Ag(2)–Pt(1B) | 2.8620(10) | Ag(2)–Pt(1A) | 2.8827(11) |
| Ag(3)–N(2A) | 2.214(9) | Ag(3)–C(13D) | 2.503(10) |
| Ag(3)–C(13C) | 2.580(10) | Ag(3)–Pt(1C) | 2.7875(8) |
| Ag(3)–Pt(1D) | 2.9456(8) | Ag(3)–Ag(4) | 3.3578(11) |
| Ag(4)–N(2B) | 2.208(10) | Ag(4)–C(7C) | 2.509(11) |
| Ag(4)–C(7D) | 2.541(11) | Ag(4)–Pt(1D) | 2.8047(9) |
| Ag(4)–Pt(1C) | 2.9091(9) | Pt(1A)–C(18A) | 1.937(10) |
| Pt(1A)–N(1A) | 2.003(9) | Pt(1A)–C(7A) | 2.068(9) |
| Pt(1A)–C(13A) | 2.085(10) | Pt(1B)–C(18B) | 1.934(12) |
| Pt(1B)–N(1B) | 1.981(13) | Pt(1B)–C(7B) | 2.044(13) |
| Pt(1B)–C(13B) | 2.166(14) | Pt(1C)–C(18C) | 1.966(12) |
| Pt(1C)–N(1C) | 2.006(10) | Pt(1C)–C(7C) | 2.077(11) |
| Pt(1C)–C(13C) | 2.084(10) | Pt(1D)–C(18D) | 1.947(11) |

| | | | |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| Pt(1D)–N(1D) | 1.999(9) | Pt(1D)–C(7D) | 2.068(11) |
| Pt(1D)–C(13D) | 2.079(10) | | |
| Pt(1B)–Ag(1)–Pt(1A) | 94.31(3) | Pt(1B)–Ag(2)–Pt(1A) | 94.32(3) |
| Pt(1C)–Ag(3)–Pt(1D) | 96.25(3) | Pt(1D)–Ag(4)–Pt(1C) | 96.70(3) |
| Ag(1)–Pt(1A)–Ag(2) | 74.48(3) | Ag(2)–Pt(1B)–Ag(1) | 74.99(3) |
| Ag(3)–Pt(1C)–Ag(4) | 72.20(2) | Ag(4)–Pt(1D)–Ag(3) | 71.41(2) |
| C(18A)–N(2A)–Ag(3) | 150.3(9) | C(18B)–N(2B)–Ag(4) | 152.9(10) |
| C(18C)–N(2C)–Ag(2) | 149.0(9) | C(18D)–N(2D)–Ag(1) | 155.3(9) |

Tabla 3. Distancias (\AA) y ángulos ($^{\circ}$) más relevantes para el complejo $[\{ \text{Pt}(\text{CNC})(\mu-\text{CN}) \}_2 \{ \text{Ag}(\text{PPh}_3) \}_2]$ (5).

| | | | |
|------------------|------------|-------------------|------------|
| Pt(1)–C(18) | 1.930(7) | Pt(1)–N(1) | 2.006(5) |
| Pt(1)–C(13) | 2.058(5) | Pt(1)–C(7) | 2.088(6) |
| Pt(1)–Ag(1) | 2.9055(5) | Pt(2)–C(54) | 1.932(7) |
| Pt(2)–N(3) | 2.007(5) | Pt(2)–C(49) | 2.055(6) |
| Pt(2)–C(43) | 2.070(6) | Pt(2)–Ag(2) | 2.8652(5) |
| Ag(1)–N(4) | 2.181(5) | Ag(1)–P(1) | 2.3947(17) |
| Ag(1)–C(7) | 2.509(5) | Ag(2)–N(2) | 2.181(5) |
| Ag(2)–P(2) | 2.3780(17) | Ag(2)–C(43) | 2.586(6) |
| N(2)–C(18) | 1.159(8) | N(4)–C(54) | 1.172(8) |
| C(18)–Pt(1)–N(1) | 177.6(2) | C(18)–Pt(1)–C(13) | 96.5(2) |
| N(1)–Pt(1)–C(13) | 81.4(2) | C(18)–Pt(1)–C(7) | 101.5(2) |
| N(1)–Pt(1)–C(7) | 80.6(2) | C(13)–Pt(1)–C(7) | 161.9(2) |
| C(54)–Pt(2)–N(3) | 177.4(2) | C(54)–Pt(2)–C(49) | 97.2(2) |
| N(3)–Pt(2)–C(49) | 81.2(2) | C(54)–Pt(2)–C(43) | 101.5(2) |
| N(3)–Pt(2)–C(43) | 80.2(2) | C(49)–Pt(2)–C(43) | 161.3(2) |
| N(4)–Ag(1)–P(1) | 130.43(14) | N(4)–Ag(1)–Pt(1) | 107.01(13) |

| | | | |
|------------------|------------|------------------|------------|
| P(1)–Ag(1)–Pt(1) | 116.08(4) | N(2)–Ag(2)–P(2) | 133.77(14) |
| N(2)–Ag(2)–Pt(2) | 115.56(14) | P(2)–Ag(2)–Pt(2) | 108.64(4) |
| C(18)–N(2)–Ag(2) | 151.9(5) | C(54)–N(4)–Ag(1) | 167.0(5) |
| N(2)–C(18)–Pt(1) | 178.1(6) | N(4)–C(54)–Pt(2) | 177.8(6) |

Tabla 4. Distancias (Å) y ángulos (°) más relevantes para el complejo [{Pt(CNC)(CN)}Tl] (6).

| Unidad A | | Unidad B | |
|------------------------|-----------|------------------------|------------|
| Pt(1A)–Tl(1A) | 2.9241(3) | Pt(1B)–Tl(1B) | 2.9208(3) |
| Pt(1A)–C(1A) | 2.065(6) | Pt(1B)–C(1B) | 2.075(5) |
| Pt(1A)–C(13A) | 2.064(6) | Pt(1B)–C(13B) | 2.074(6) |
| Pt(1A)–C(18A) | 1.940(5) | Pt(1B)–C(18B) | 1.944(5) |
| Pt(1A)–N(1A) | 2.011(4) | Pt(1B)–N(1B) | 2.010(4) |
| Tl(1A)–N(2A)#1 | 2.636(4) | Tl(1B)–N(2B)#1 | 2.672(4) |
| Tl(1A)–N(2A)#2 | 2.654(5) | Tl(1B)–N(2B)#3 | 2.682(5) |
| C(18A)–Pt(1A)–N(1A) | 178.8(2) | C(18B)–Pt(1B)–N(1B) | 178.56(19) |
| C(18A)–Pt(1A)–C(13A) | 99.0(2) | C(18B)–Pt(1B)–C(13B) | 99.1(2) |
| N(1A)–Pt(1A)–C(13A) | 80.7(2) | N(1B)–Pt(1B)–C(13B) | 80.6(2) |
| C(18A)–Pt(1A)–C(1A) | 99.5(2) | C(18B)–Pt(1B)–C(1B) | 99.6(2) |
| N(1A)–Pt(1A)–C(1A) | 80.8(2) | N(1B)–Pt(1B)–C(1B) | 80.7(2) |
| C(13A)–Pt(1A)–C(1A) | 161.5(2) | C(13B)–Pt(1B)–C(1B) | 161.2(2) |
| N(2A)#1–Tl(1A)–N(2A)#2 | 82.35(15) | N(2B)#1–Tl(1B)–N(2B)#3 | 85.37(15) |

Operadores de simetría para generar los átomos equivalentes: #1 x-1,y,z; #2 -x+1,-y+1,-z+2; #3 -x,-y+1,-z+1

Tabla 5. Distancias (Å) y ángulos (°) más relevantes para el complejo [{Pt(CNC)Cl}Tl] (7)

| | | | |
|---------------|-----------|---------------|-----------|
| Pt(1A)–Tl(1A) | 2.9051(7) | Pt(1A)–Tl(1D) | 3.3634(7) |
| Pt(1B)–Tl(1A) | 3.0368(7) | Pt(1B)–Tl(1B) | 2.9909(7) |

| | | | |
|------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| Pt(1C)–Tl(1B) | 3.2122(7) | Pt(1C)–Tl(1C) | 2.8875(7) |
| Pt(1D)–Tl(1C) | 2.9885(8) | Pt(1D)–Tl(1D)#1 | 3.2311(7) |
| Pt(1E)–Tl(1E) | 2.8554(7) | Pt(1F)–Tl(1F) | 2.9404(7) |
| Tl(1A)–Cl(1B) | 3.118(3) | Tl(1D)–Cl(1A) | 3.113(3) |
| Tl(1B)–Cl(1C) | 3.127(3) | Tl(1F)–Cl(1F) | 3.106(3) |
| Tl(1A)–Pt(1A)–Tl(1D) | 145.02(2) | Pt(1A)–Tl(1A)–Pt(1B) | 130.66(2) |
| Tl(1B)–Pt(1B)–Tl(1A) | 152.27(2) | Pt(1B)–Tl(1B)–Pt(1C) | 139.46(2) |
| Tl(1C)–Pt(1C)–Tl(1B) | 148.17(2) | Pt(1C)–Tl(1C)–Pt(1D) | 128.70(2) |
| Tl(1C)–Pt(1D)–Tl(1D)#1 | 131.75(2) | Pt(1D)#2–Tl(1D)–Pt(1A) | 128.79(2) |

Operadores de simetría para generar los átomos equivalentes: #1 x - 1, y, z; #2 x + 1, y, z

Las celdillas unidad se determinaron a partir de 12282 (**2**), 21942 (**3**·3DMF), 10218(**5**·CH₂Cl₂), 17460 (**7**·1/6Me₂CO·1/6H₂O) y 18124 (**6**·DMF) reflexiones recopiladas entre todos los datos. Las imágenes de difracción fueron integradas utilizando el programa CrysAlis RED.¹³ En todos los casos se aplicaron correcciones de Lorentz y polarización.

Las estructuras se resolvieron por métodos directos y fueron refinadas por mínimos cuadrados de la matriz completa en F^2 con SHELXL-97.¹⁴ Se asignaron parámetros de desplazamiento anisótropos a todos los átomos no hidrogenoides. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron calculadas y fijadas y los átomos a los que están unidos (2.5 veces en el caso de hidrógenos metílicos). El método de refino fue en todos los casos el de matriz de datos completa frente a F^2 . La tabla 6 recopila los índices finales obtenidos para todas las estructuras.

13. CrysAlis RED, CCD camera data reduction program, Oxford Diffraction: Oxford, UK, 2004.
14. G. M. Sheldrick, SHELX-97, a program for the refinement of crystal structures. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.

Tabla 6. Datos cristalográficos y detalles del análisis por difracción de Rayos X para los complejos **2, **3**·3DMF, **5**·CH₂Cl₂, **7**·1/6Me₂CO·1/6H₂O y **6**·DMF.**

| | 2 | 3 ·3DMF | 5 ·CH ₂ Cl ₂ | 7 ·1/6Me ₂ CO·1/6H ₂ O | 6 ·DMF |
|---|---|---|---|---|---|
| Fórmula | C ₃₃ H ₄₇ ClN ₇ Pt | C ₇₂ H ₄₄ Ag ₄ N ₈ Pt ₄ ·3DMF | C ₇₂ H ₅₂ Ag ₂ Cl ₂ N ₄ P ₂ Pt ₂ ·CH ₂ Cl ₂ | C ₁₇ H ₁₁ ClNPtTl ·1/6Me ₂ CO·1/6H ₂ O | C ₁₈ H ₁₁ ClN ₂ PtTl ·DMF |
| Masa molecular | 702.27 | 1328.45 | 1725.96 | 676.52 | 726.84 |
| Sistema cristalino | Monoclínico | Monoclínico | Monoclínico | Monoclínico | Triclinico |
| Grupo espacial | <i>P</i> c | <i>P</i> 2 ₁ /c | <i>P</i> 2 ₁ /n | <i>P</i> 2 ₁ /n | <i>P</i> -1 |
| <i>a</i> (Å) | 9.8461(1) | 22.7941(4) | 17.7051(4) | 21.1234(4) | 5.94053(7) |
| <i>b</i> (Å) | 8.5788(1) | 14.0196(2) | 16.6937(3) | 19.1822(4) | 15.5744(3) |
| <i>c</i> (Å) | 18.1409(2) | 24.1626(5) Å | 22.3552(5) | 24.3466(5) | 22.0135(4) |
| á (º) | 90 | 90 | 90 | 90 | 70.3429(18) |
| â (º) | 99.300(1) | 112.702(2) | 110.664(3) | 102.189(2) | 88.3015(12) |
| ã (º) | 90 | 90 | 90 | 90 | 79.2532(13) |
| Volumen (Å ³) | 1512.18(3) | 7123.3(2) | 6182.3(3) | 9642.7(4) | 1883.16(6) |
| Z | 2 | 4 | 4 | 24 | 4 |
| <i>ρ</i> _{calc} (Mg/m ³) | 1.542 | 2.284 | 1.854 | 2.796 | 2.564 |
| <i>μ</i> (mm ⁻¹) | 4.752 | 8.958 | 5.321 | 18.870 | 15.982 |
| <i>F</i> (000) | 708 | 4596 | 3336 | 7264 | 1324 |

7. Anexos

| | | | | | |
|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Tamaño cristal (mm ³) | 0.31 × 0.21 × 0.10 | 0.32 × 0.27 × 0.03 | 0.24 × 0.16 × 0.12 | 0.20 × 0.11 × 0.05 | 0.14 × 0.09 × 0.05 |
| Rango en θ (º) | 4.2 - 28.9 | 4.4 – 29.4 | 4.2 – 29.7 | 4.3 – 25.0 | 4.5 – 29.2 |
| Reflexiones medidas | 17133 | 62162 | 27936 | 55460 | 40943 |
| Reflexiones independ. | 6873 [$R_{\text{int}} = 0.0274$] | 17117 [$R_{\text{int}} = 0.0516$] | 15404 [$R_{\text{int}} = 0.0435$] | 16855 [$R_{\text{int}} = 0.0747$] | 9120 [$R_{\text{int}} = 0.0346$] |
| Compleitud θ = 25° (%) | 99.6 | 99.4 | 99.5 | 99.4 | 99.3 |
| Transmisión máx/min. | 0.6480/0.3205 | 1.0000/0.2522 | 1.0000/0.8344 | 1.0000/0.4689 | 1.0000 y 0.3864 |
| Datos/rest./par. | 6873 / 2 / 334 | 17117 / 292 / 928 | 15404 / 0 / 766 | 16855 / 0 / 655 | 18492 / 24 / 883 |
| "Gof" en F ² | 1.001 | 1.029 | 1.042 | 1.007 | 1.054 |
| Índices finales | $R_1 = 0.0221$ | $R_1 = 0.0600$ | $R_1 = 0.0478$ | $R_1 = 0.0505$ | $R_1 = 0.0282$ |
| [$I > 2\sigma(I)$] | $wR_1 = 0.0465$ | $wR_1 = 0.1421$ | $wR_1 = 0.0850$ | $wR_1 = 0.1096$ | $wR_1 = 0.0582$ |
| Índices finales (datos completos) | $R_1 = 0.0261$ | $R_1 = 0.0791$ | $R_1 = 0.0706$ | $R_1 = 0.0731$ | $R_1 = 0.0393$ |
| Parámetro de Flack | -0.018(5) | - | - | - | - |

^a $R_1 = \sum(|F_O| - |F_C|) / \sum |F_O|$. $wR_2 = [\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2 / \sum w(F_O^2)^2]^{1/2}$. ^b Gof = [$\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})$]

