



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Grado

*"Síntesis de complejos de metales de transición con
ligandos polifuncionales"*

*Estudio de la reactividad de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ con ligandos ácidos
polifuncionales*

*"Synthesis of transition metals complexes with
polyfunctional ligands"*

*Study of the reactivity of $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ with
polyfunctional acid ligands*

Autor: Sergio Marcuello García

Directora: Irene Victoria Ara Laplana

Facultad de Ciencias / Universidad de Zaragoza

Septiembre 2017

RESUMEN

En este trabajo final de grado se describe la síntesis de los derivados: $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonato})_2\}$ (**1**), $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nicotinato})(\text{ác. nicotínico})]$ (**2**) y $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_6(\text{malato})(\text{CClH}_2)]_2\}$ (**3**).

Los complejos se obtuvieron por reacción entre el sustrato dianiónico $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y los correspondientes ácidos orgánicos (ácido malónico, ácido nicotínico y ácido málico) en acetona, a temperatura de reflujo. Los protones ácidos provocan la ruptura de algunos de los enlaces Pt-C₆F₅ para formar HC₆F₅, lo que posibilita la incorporación de los aniones derivados del ácido en las posiciones de coordinación vacantes. Los complejos se han caracterizado espectroscópicamente y se ha determinado su estructura mediante la técnica de difracción de rayos X.

En el complejo (**1**) el ligando malonato, doblemente desprotonado, se une de forma quelato al sustrato de platino a través de dos grupos oxo, cada uno de ellos unido a diferente átomo de carbono, y utiliza los otros dos grupos oxo para unirse a sendos sustratos de platino, dando como resultado una especie tetranuclear con los centros metálicos y grupos oxo dispuestos formando un anillo.

El complejo (**2**) es mononuclear, con el centro metálico platino unido a dos grupos C₆F₅, un ligando nicotinato y un ligando ácido nicotínico. El empaquetamiento cristalino muestra la presencia de un fuerte enlace de hidrógeno entre dos unidades del complejo.

El complejo (**3**) es hexanuclear y el anión malato, triplemente desprotonado, utiliza tres de sus grupos oxo para unirse a tres centros de platino. También en este caso los centros metálicos y grupos oxo se disponen formando un metalacido.

Se ha ensayado la reactividad de estos complejos frente a diversos cationes metálicos (Ag⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Tl⁺) habiéndose podido aislar el derivado complejo polimérico $\{(\text{NBu}_4)[\text{Tl}_3\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{malonato})_2]\}_n$ (**4**), cuya estructura muestra la presencia de interacciones Pt-Tl lineales de fortaleza moderada.

ABSTRACT

In this final project the synthesis of three new platinum derivatives: $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonate})_2\}$ (**1**), $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nicotinate})(\text{nicotinic acid})]$ (**2**) and $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-malate})(\text{CClH}_2)]_2\}$ (**3**) is reported.

The reactions between the dianionic substrate $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and the respective organic acids (malonic acid, nicotinic acid or malic acid) took place in acetone at reflux temperature. The acid proton breaks the Pt-C₆F₅ bond to form HC₆F₅ then allowing the incorporation of the acid anion to the coordination sphere of the platinum center. The complexes have been characterized by IR and NMR techniques and also by X-ray diffraction.

In complex (**1**) the doubly deprotonated malonate ligand is chelating one of the platinum atoms through two oxo groups, each attached to a different carbon atom, and uses the other two oxo groups to bind two platinum centers, resulting in a tetranuclear species with the metal centers and oxo groups arranged to form a ring.

Complex (**2**) is mononuclear, with the platinum metal center attached to two C₆F₅ groups, a nicotinate ligand and a nicotinic acid ligand. The crystalline packaging shows the presence of a strong hydrogen bond between two units of the complex.

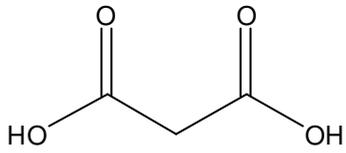
Complex (**3**) is hexanuclear and the triply deprotonated malate anion uses three of its oxo groups to bind to three platinum centers. The metal centers and oxo groups are arranged forming three fused rings.

The reactivity of these complexes has been tested against various metal cations (Ag⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Tl⁺). Only in the case of the reaction with Tl⁺ the polymer complex derivative $\{(\text{NBu}_4)[\text{Tl}_3\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\mu\text{-malonato})_2]\}_n$ (**4**) could be isolated. Its structure shows the presence of linear Pt-Tl interactions of moderate strength.

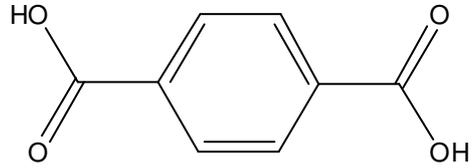
ÍNDICE

1.- Introducción	1
2.- Objetivos y planteamiento	5
3.- Resultado y discusión	6
3.1.- Reacción entre $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido malónico	6
3.2.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido nicotínico	9
3.3.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido málico	13
3.4.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y otros ácidos orgánicos	14
3.5.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonato})_2\}$ y cationes metálicos	15
4.- Parte experimental	18
4.1.- Técnicas generales e instrumentación	18
4.1.1.- Síntesis	
4.1.2.- Espectros de IR	
4.1.3.- Espectros de RMN	
4.1.4.- Difracción de Rayos X	
4.2.- Preparación de productos de partida e intermedios	19
4.2.1.- Preparación de LiC_6F_5	
4.2.2.- Preparación de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	
4.2.3.- Preparación de $(\text{NBu}_4)_2[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$	
4.3.- Preparación de los complejos 1-4	20
4.3.1.- Preparación de $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-malonato})_2]$	
4.3.2.- Preparación de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nicotinato})(\text{ác. nicotínico})]$	
4.3.3.- Preparación de $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_6(\text{malato})(\text{CClH}_2)]_2\}$	
4.3.4.- Preparación de $\{(\text{NBu}_4)[\text{Pt}_3\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\mu\text{-malonato})_2]\}_n$	
4.3.5.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-malonato})_2]$ con iones metálicos	
4.3.6.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-malonato})_2]$ con I_2	
4.4.- Resolución de las estructuras cristalinas de los complejos 1-4	22
5.- Conclusiones	23
6.- Bibliografía	24
7.- Anexos	26

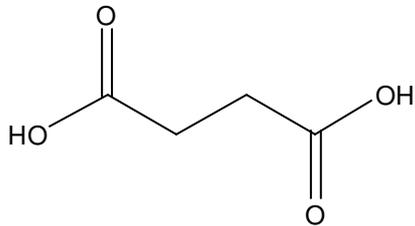
LIGANDOS



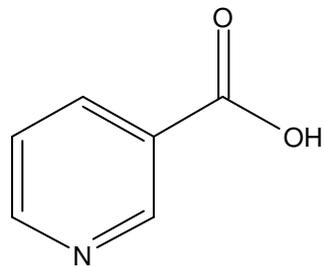
Ácido malónico



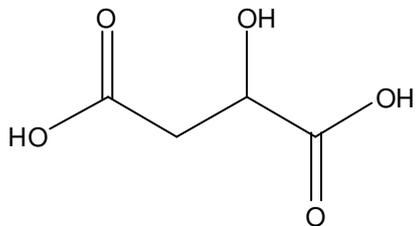
Ácido tereftálico



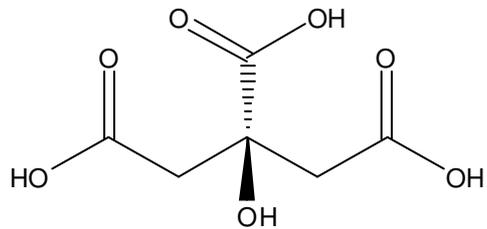
Ácido succínico



Ácido nicotínico



Ácido málico



Ácido cítrico

LISTA DE ABREVIATURAS

IR: Infrarrojo

ATR: *Attenuated Total Reflection* (Dispositivo de infrarrojo)

^1H -RMN: Resonancia Magnética Nuclear de protón

^{19}F -RMN: Resonancia Magnética Nuclear de flúor

s: singlete

d: doblete

t: triplete

m: multiplete

1.- INTRODUCCIÓN

El trabajo que se expone en esta memoria se enmarca dentro de la química de coordinación del platino. Los compuestos de coordinación están formados por un átomo central, generalmente un metal, unido a ligandos a través de enlaces covalentes, y pueden ser mononucleares o polinucleares dependiendo del número de centros de coordinación que contienen. Aunque el platino puede alcanzar estado de oxidación VI, su química de coordinación se centra en los estados de oxidación II y IV. Los complejos de platino(II) son generalmente muy estables y muestran geometría plano-cuadrada, como corresponde a su configuración d^8 , por lo que se han utilizado ampliamente para estudios de isomería geométrica y mecanismos de reacción. Por su parte, los complejos de platino(IV) presentan geometría octaédrica.¹

Dentro de la química de coordinación sintética, se está haciendo un importante esfuerzo para la obtención de estructuras periódicas con determinadas propiedades químicas, físicas o geométricas, buscando aplicaciones concretas en procesos de catálisis, luminiscencia, almacenamiento y separación de gases, magnetismo o simulación de sistemas biológicos.² Por ello resulta muy interesante el poder organizar las moléculas para crear nuevas entidades polinucleares y supramoleculares, de modo similar a la fabricación de un dispositivo colocando las piezas que lo componen en el sitio adecuado. No es posible la predicción exacta y sistemática de las estructuras que vayan a resultar, pero sí se puede tener cierto control sobre la nuclearidad y estructura de los productos que se obtienen mediante la elección de las piezas, lo que también debe permitir modular y optimizar sus propiedades. Dentro de este tipo de compuestos están las redes metal-orgánicas MOF's (metal-organicframeworks), que consisten en iones metálicos o compuestos de coordinación unidos a ligandos orgánicos formando estructuras mono-, bi- o tridimensionales.³

La aproximación sintética más ampliamente utilizada para la construcción de especies extendidas parte de unidades moleculares más pequeñas que puedan conectarse mediante grupos que actúan como puente, elegidos en función del conocimiento previo de las interacciones a que puedan dar lugar. Este enfoque *bottom-up* ofrece una gran

diversidad de opciones tanto de unidades moleculares como de conectores, y muchas veces la misma unidad puede encontrarse en agregados con diferentes topologías.⁴

La construcción de especies polinucleares y de supramoléculas a partir de compuestos de coordinación se puede llevar a cabo utilizando dos estrategias:

- Formación de enlaces covalentes. Los complejos de metales de transición unirse mediante enlaces covalentes a través de ligandos puente.
- Uso de fuerzas intermoleculares más débiles cuando los ligandos puedan generar interacciones intermoleculares..

La elección de los iones metálicos puede hacerse teniendo en cuenta su índice de coordinación, geometría, afinidad con los ligandos o sus propiedades específicas de tipo electrónico, magnético, etc. que condicionan las propiedades del producto final. Por su parte, los ligandos deben poseer diversos átomos dadores que posibiliten el reconocimiento y la unión a los centros metálicos.

El grupo de investigación donde se ha desarrollado este trabajo viene trabajando desde hace años en la preparación y caracterización de compuestos de coordinación con enlace $Pt \rightarrow M'$ de tipo dador \rightarrow aceptor, donde el átomo de platino se comporta como base de Lewis y M' actúa como ácido de Lewis. Como sustratos de partida se han utilizado, entre otros, los derivados $(NBu_4)_2[Pt(C_6X_5)_4]$,⁵ $(NBu_4)_2[trans-PtCl_2(C_6X_5)_2]$, $(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-Cl)_2(C_6X_5)_4]$,⁶ $(NBu_4)[trans-PtCl_2(C_6X_5)L]$ ($X = F, Cl$)⁷ o $(NBu_4)[Pt(C^{\wedge}N^{\wedge}C)X]$ ($C^{\wedge}N^{\wedge}C =$ ligando ortometalado; $X = CN, Cl$).⁸ Algunos de los ácidos de Lewis que se han utilizado son $AgNO_3$, $O_3ClOAgL$ ($L =$ ligando neutro), $Pb(NO_3)_2$, $HgNO_3$ o $SnCl_2$. De este modo se han podido sintetizar compuestos con enlace $Pt \rightarrow M'$ para $M' = Ag, Tl, Hg, Pb, Sn, Cd$ o Cu , que presentan una gran variedad en cuanto a estequiometrías y estructuras.⁹

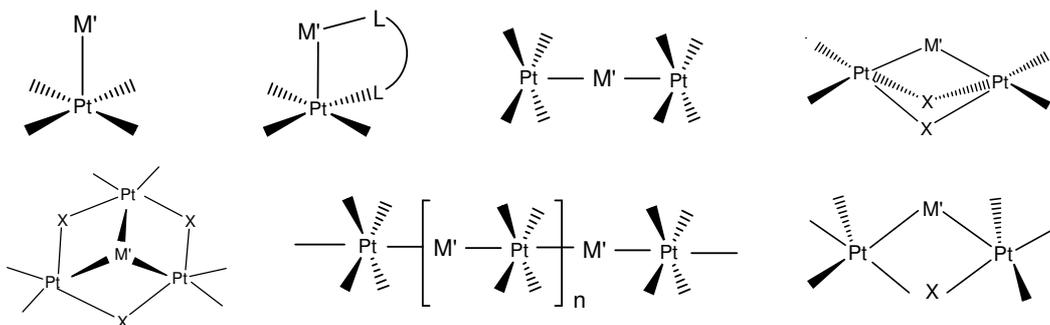


Figura 1. Esquema de algunos tipos de estructuras con enlace $Pt \rightarrow M'$

Con frecuencia, en los complejos con enlace $Pt \rightarrow M'$ se observa que uno o varios grupos C_6X_5 se orientan de modo que el átomo de halógeno en posición *orto* se encuentra a una distancia corta del metal ácido. Probablemente existe algún tipo de interacción secundaria entre dichos átomos que contribuye a la estabilización final del complejo formado.

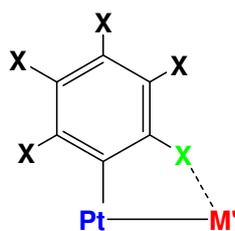


Figura 2. Interacción o-X...M'

Partiendo de estos antecedentes, en este trabajo planteamos preparar nuevos derivados aniónicos de platino que puedan formar estructuras polinucleares o supramoleculares. Para ello los sustratos de platino, además de poseer ligandos perhalogenados, deben coordinar ligandos que puedan actuar como puente o que permitan establecer interacciones intermoleculares, particularmente enlaces de hidrógeno, para extender la red metal-orgánica y facilitar el empaquetamiento cristalino. Los ligandos a utilizar deben disponer de más de un grupo funcional para unirse al metal y, además, interactuar con su entorno cristalino. Puesto que buscamos la posibilidad de formación de enlaces covalentes o de enlaces de hidrógeno, los ligandos L deberían tener átomos dadores electronegativos disponibles para ese fin, como N y O. Con ello queremos conseguir que el producto final contenga tanto grupos C_6X_5 como ligando L, y que preferentemente tenga carácter aniónico.

Nos proponemos ensayar también la reactividad de dichos compuestos frente a metales de transición, para lo cual los grupos C_6X_5 ayudarían a la estabilización de posibles enlaces $M \rightarrow M'$ de tipo dador-aceptor.

Tradicionalmente se ha considerado que el platino(II) es poco afín a ligandos con átomos dadores duros como N y O, pero ello no impide que haya numerosos ejemplos de compuestos de platino con ligandos O-dadores, que además pueden resultar de interés en catálisis y medicina.¹⁰ Los ligandos que hemos seleccionado para llevar a cabo este trabajo son derivados de ácidos orgánicos como los que se recogen a continuación. Estos ligandos orgánicos nos pueden permitir la preparación de redes metal-orgánicas (MOF's), de gran interés en los últimos años.

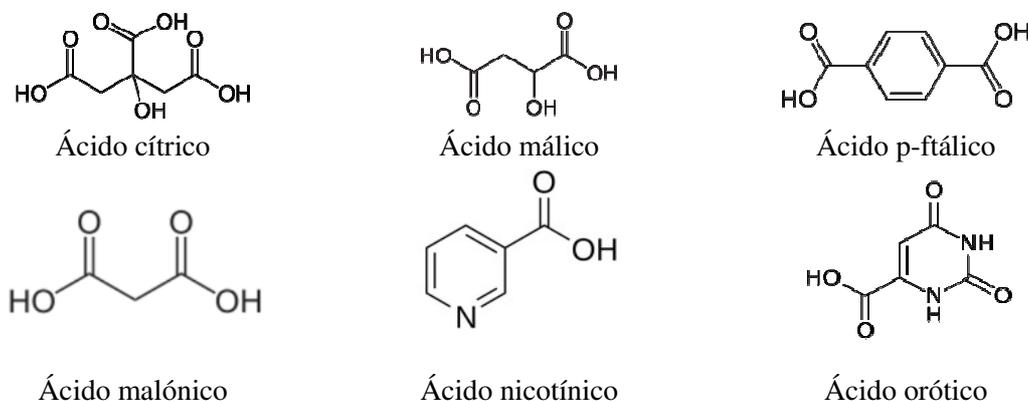


Figura 3. Ácidos orgánicos utilizados en este trabajo

Todos estos ácidos presentan varias posibilidades de coordinación debido a sus grupos dadores y adicionalmente pueden presentar interés por sus propiedades. Así el ácido nicotínico, que es la vitamina B₃, está implicado en mecanismos del metabolismo para la producción de energía y reparación del ADN o el ácido orótico que es un precursor del uracilo es empleado como un anticancerígeno.

Previo a este trabajo, hemos hecho algunos ensayos como la reacción entre (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₄] y ácido orótico H₃Or.¹¹ El orotato se coordinó como quelato al centro de platino provocando la ruptura de dos enlaces Pt-C. En estado sólido el complejo (NBu₄)₂[*cis*-Pt(C₆F₅)₂HOOr] se encuentra como un agregado supramolecular de 2 moléculas mediante el autorreconocimiento del ligando orotato, que adopta un patrón estructural del tipo R₂²(8)¹² por formación de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas. El orotato se ha mostrado como un ligando muy versátil, ya que se puede coordinar a través de los átomos de oxígeno del grupo carboxílico y de los grupos carbonilo exocíclicos y de los nitrógenos del anillo pirimidínico.

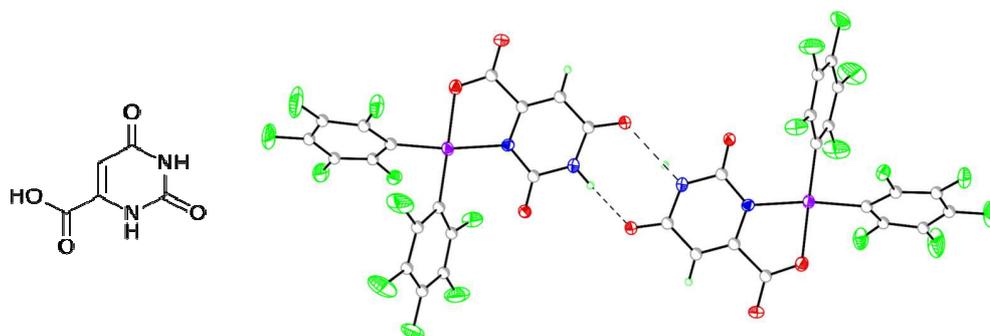


Figura 4. Estructura dímica del catión del complejo (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₂(HOOr)]

Con el fin de obtener una visión más completa de las características de los compuestos preparados se han estudiado y caracterizado mediante distintas técnicas. Así, la difracción de rayos X ha mostrado la estructura de algunos de estos compuestos en estado sólido. También se han utilizado las espectroscopías de IR y de RMN, en este último caso sobre muestras en disolución.

2.- OBEJTIVOS Y PLANTEAMIENTO

Este Trabajo fin de grado se plantea como un trabajo de iniciación a la investigación y, dentro de sus posibilidades, tiene como objetivos:

1.- Avanzar en el conocimiento científico de los sistemas estudiados.

El trabajo que se recoge en esta memoria ha consistido en la preparación y caracterización de nuevos complejos de platino con ligandospolifuncionales O- y N-dadores, que se puedan coordinar a través de más de un átomo dador. También se ha ensayado su reactividad frente a iones metálicos con el fin de obtener especies polinucleares que pudieran presentar enlace metal-metal.

2.- Iniciar en la formación investigadora.

En este sentido, el trabajo ha requerido el manejo de las técnicas habituales de síntesis de compuestos de coordinación, incluyendo el uso de atmósfera inerte. Para la caracterización de los compuestos se han utilizado algunas técnicas espectroscópicas (IR y RMN), lo que requiere preparar las muestras, realizar las medidas e interpretar los resultados. También se han adquirido nociones de la técnica de determinación estructural por difracción de rayos X.

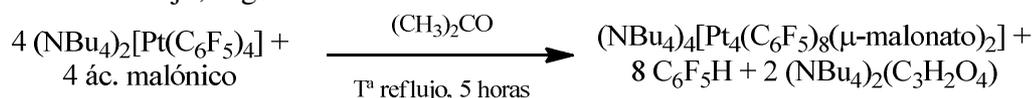
3.- Desarrollar capacidades transversales.

Finalmente, la redacción, exposición y defensa de la memoria permite desarrollar competencias relacionadas con la comunicación, búsqueda bibliográfica, selección y síntesis de contenidos, etc.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Reacción entre $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido malónico

La reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido malónico tuvo lugar en acetona a temperatura de reflujo, según la ecuación 1:



Como se deduce de esta ecuación, la reacción transcurre en proporción 1:1. Cada una de las moléculas de ácido malónico dispone de 2 protones ácidos, que se utilizan para romper 2 enlaces Pt-C₆F₅ en posiciones *cis*. De este modo se forma el sintón “Pt(C₆F₅)₂”, con dos vacantes de coordinación, que pueden ser ocupadas por el malonato. El rendimiento de la reacción es bajo y el aislamiento del producto final presenta dificultades porque tiende a presentarse en forma de aceite difícil de cristalizar. Para su aislamiento fue necesario tratar con agua destilada el residuo resultante de la reacción tras evaporar el disolvente. Aunque la estequiometría de la reacción indica la presencia de dos átomos de platino por cada ligando malonato, la reacción se lleva a cabo en proporción 1:1, ya que al disminuir la proporción de malonato también disminuye el rendimiento, ya bajo de por sí.

El espectro de IR muestra la presencia del anión malonato coordinado en el complejo. La banda intensa correspondiente a la vibración $\nu(\text{CO})$ aparece a 1570 cm^{-1} , desplazada 124 cm^{-1} con respecto al ácido malónico libre, que muestra una vibración $\nu(\text{CO})$ a 1694 cm^{-1} , de intensa y ancha.

Se registró también el espectro de RMN de protón y flúor. En el espectro de flúor se observa tres regiones diferentes a desplazamientos $\delta = -121,4$ (d), $170,0$ (t) y $170,8$ (t) ppm correspondientes a los átomos de F-orto, F-para y F-meta. Por parte del ¹H-RMN se observa una señal singlete a $\delta 4,22$ ppm correspondiente a los protones equivalentes del grupo CH₂ del malonato. También aparecen las señales correspondientes a los protones del catión NBu₄⁺ ($\delta 3,45, 1,84, 1,47$ y $0,9$ ppm).

La estructura de este derivado se determinó mediante difracción de rayos X, lo que permitió también confirmar su estequiometría. En la Figura 5 se recoge una

representación gráfica de la misma y en las Tablas 1 y 2 se recogen los datos seleccionados de distancias y ángulos.

Cada anión malonato dispone de 4 grupos oxo para coordinarse: dos grupos oxo se utilizan para coordinarse como quelato a un centro de platino y esta unidad, a través de los otros dos grupos oxo restantes, hace de puente entre dos átomos de platino adicionales. El resultado es un complejo tetranuclear de estequiometría $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonato})_2\}$ (1) donde los átomos metálicos y los ligandos malonato se disponen formando un anillo.

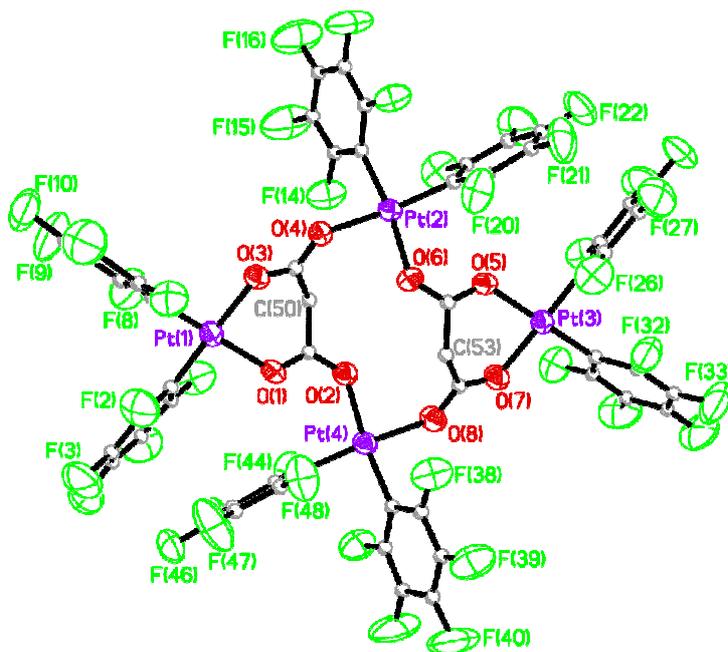


Figura 5. Estructura del anión del complejo $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonato})_2\}$

El entorno de coordinación de cada uno de los centros de platino es plano-cuadrado. Las distancias de enlace Pt-C varían entre 1.965 y 2.005 Å y las distancias Pt-O están comprendidas entre 2.074 y 2.110 Å. Los ángulos entre ligandos en posiciones opuestas tienen valores de 170,8° y 178,3° y están comprendidos entre 83,0° y 100,2° para ligando en posición *cis*. Los ángulos más cerrados en posiciones *cis* corresponden a la coordinación de tipo quelato, pero la diferencia con el resto de ángulos es muy pequeña, lo que indicaría que la flexibilidad del ligando malonato no impone tensión a los enlaces. Todas estas distancias y ángulos están dentro de los rangos esperados para compuestos organometálicos de platino. Por otro lado tampoco hay apenas variación en las distancias y ángulos del malonato coordinado en comparación con el ácido malónico libre.

Este tipo de coordinación del ligando malonato, utilizando sus cuatro átomos de oxígeno, es muy poco frecuente. La situación más representada es aquella en la que se utilizan 2 de los átomos de oxígeno para coordinarse. En la bibliografía no se encuentra ningún caso que involucre al platino y solo se conocen algunos ejemplos de tetracoordinación como es el caso del complejo $[\{\text{Ru}_2(\text{CO})_4\text{L}_2\}_2(\mu\text{-malonato})_2]$.¹³

Tabla 1. Distancias de enlace seleccionadas para $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-malonato})_2]$ (Å)

Pt(1)-C(1)	1.965(9)	Pt(4)-C(43)	1.977(9)
Pt(1)-C(7)	1.980(10)	Pt(4)-C(37)	2.002(9)
Pt(1)-O(1)	2.074(6)	Pt(4)-O(8)	2.097(6)
Pt(1)-O(3)	2.082(6)	Pt(4)-O(2)	2.110(6)
Pt(2)-C(19)	1.971(10)	O(1)-C(49)	1.260(10)
Pt(2)-C(13)	2.005(9)	O(2)-C(49)	1.261(10)
Pt(2)-O(6)	2.104(6)	O(3)-C(51)	1.271(10)
Pt(2)-O(4)	2.106(6)	O(4)-C(51)	1.235(9)
Pt(3)-C(25)	1.982(9)	O(5)-C(52)	1.267(10)
Pt(3)-C(31)	1.982(9)	O(6)-C(52)	1.259(10)
Pt(3)-O(5)	2.075(6)	O(7)-C(54)	1.256(10)
Pt(3)-O(7)	2.078(6)	O(8)-C(54)	1.262(9)

Tabla 2. Ángulos de enlace seleccionadas para $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-malonato})_2]$ (°)

C(1)-Pt(1)-C(7)	90.4(4)	O(8)-Pt(4)-O(2)	83.8(2)
C(1)-Pt(1)-O(1)	91.2(3)	C(49)-O(1)-Pt(1)	122.4(6)
C(7)-Pt(1)-O(1)	177.4(3)	C(49)-O(2)-Pt(4)	126.9(6)
C(1)-Pt(1)-O(3)	178.2(3)	C(51)-O(3)-Pt(1)	122.1(6)
C(7)-Pt(1)-O(3)	91.3(3)	C(51)-O(4)-Pt(2)	135.4(6)
O(1)-Pt(1)-O(3)	87.1(2)	C(52)-O(5)-Pt(3)	123.3(6)
C(19)-Pt(2)-C(13)	88.2(4)	C(52)-O(6)-Pt(2)	129.8(6)
C(19)-Pt(2)-O(6)	100.2(3)	C(54)-O(7)-Pt(3)	124.8(6)
C(13)-Pt(2)-O(6)	170.8(3)	C(54)-O(8)-Pt(4)	134.9(6)
C(19)-Pt(2)-O(4)	171.3(3)	O(1)-C(49)-O(2)	123.8(9)
C(13)-Pt(2)-O(4)	89.3(3)	O(1)-C(49)-C(50)	120.1(8)
O(6)-Pt(2)-O(4)	83.0(2)	O(2)-C(49)-C(50)	116.1(8)
C(25)-Pt(3)-C(31)	89.2(4)	C(49)-C(50)-C(51)	116.1(7)
C(25)-Pt(3)-O(5)	91.0(3)	O(4)-C(51)-O(3)	119.0(9)
C(31)-Pt(3)-O(5)	177.5(4)	O(4)-C(51)-C(50)	121.3(8)
C(25)-Pt(3)-O(7)	177.4(3)	O(3)-C(51)-C(50)	119.6(8)
C(31)-Pt(3)-O(7)	91.5(3)	O(6)-C(52)-O(5)	123.5(8)
O(5)-Pt(3)-O(7)	88.2(2)	O(6)-C(52)-C(53)	115.9(8)
C(43)-Pt(4)-C(37)	87.5(4)	O(5)-C(52)-C(53)	120.6(8)
C(43)-Pt(4)-O(8)	172.3(3)	C(52)-C(53)-C(54)	117.0(7)
C(37)-Pt(4)-O(8)	89.7(3)	O(7)-C(54)-O(8)	120.2(8)
C(43)-Pt(4)-O(2)	99.4(3)	O(7)-C(54)-C(53)	118.8(8)
C(37)-Pt(4)-O(2)	172.3(3)	O(8)-C(54)-C(53)	121.0(8)

La Figura 6 recoge el esqueleto de la molécula. Los planos de coordinación de Pt(1) y Pt(3) son aproximadamente coplanares, al igual que los planos de coordinación de Pt(2) y Pt(4). Ambos tipos de plano entre sí forman ángulos que varían entre 37 y 39°.

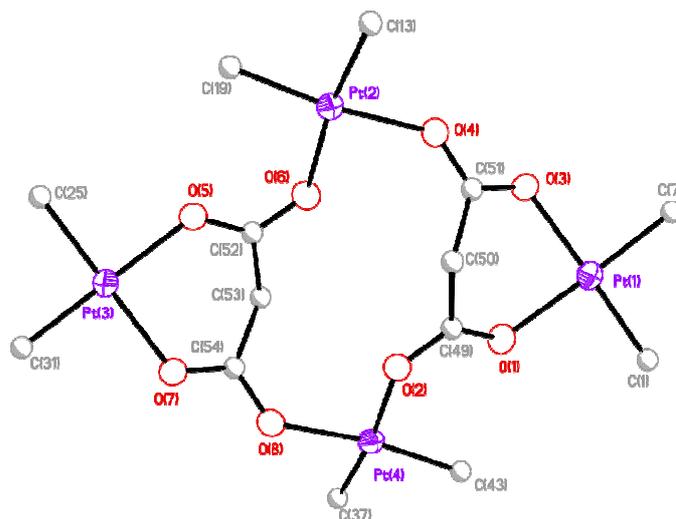
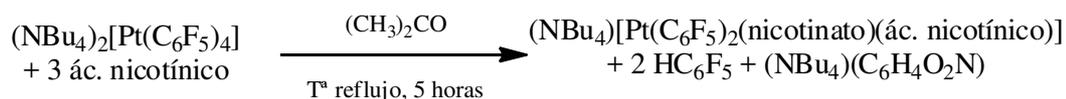


Figura 6. Esquema del esqueleto del complejo $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonato})_2\}$

El complejo $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonato})_2\}$ se hizo reaccionar con la cantidad equimolecular de I_2 con el fin de explorar sus posibilidades de oxidación. No obstante, la reacción transcurre por otros caminos, puesto que al final se aisló una mezcla del derivado binuclear $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\mu\text{-I})_2]$ y de NBu_4I .

3.2.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido nicotínico

La reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido nicotínico tuvo lugar en acetona a temperatura de reflujo, según la ecuación 2:

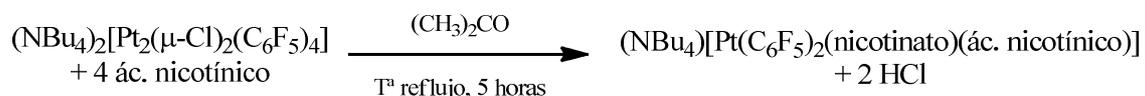


El protón del ácido nicotínico permite la ruptura del enlace Pt-C, con formación de HC_6F_5 . Una vez eliminados dos grupos pentafluorofenilo, en las posiciones vacantes de coordinación se incorporan un anión nicotinato y una molécula de ácido nicotínico. Así pues, la reacción transcurre en proporción 1:3 ya que son necesarias dos moléculas de ácido nicotínico para la eliminación de dos grupos pentafluorofenilo y la tercera es la que se coordina al centro de platino.

El complejo resultante $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nicot})(\text{ác. nicot})]$ (**2**) es monoaniónico. La estequiometría de este compuesto se deduce en función de los grupos presentes. Así, dado que el átomo de platino está en estado de oxidación II y hay dos grupos C_6F_5 , necesariamente solo uno de las moléculas de ácido nicotínico ha sido desprotonada.

A este mismo resultado llegamos cuando se utilizó como producto de partida el complejo dinuclear $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. La reacción, como se puede ver en la ecuación 3, transcurrió en condiciones similares a cuando se utilizó $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

El protón del ácido nicotínico permite en este caso la ruptura de la interacción de tipo puente del Cl con el opuesto Pt debido a que es más lábil que el enlace Pt-C facilitando la reacción. El rendimiento en ambos casos fue similar, en torno a un 40 %.



La caracterización espectroscópica de la molécula **2** se ha llevado a cabo a través de los espectros de IR y RMN. En el espectro de IR aparecen dos señales de intensidad media a 1715 cm^{-1} y 1667 cm^{-1} correspondientes a la vibración del enlace $\nu(\text{CO})$, ambas desplazadas con respecto a la posición del compuesto libre, que muestra una vibración $\nu(\text{CO})$ a 1699 cm^{-1} . Esto es compatible con la presencia de dos formas diferentes del ligando: uno es neutro y el otro es aniónico.

El espectro ^1H -RMN muestra las señales correspondientes al tetrabutilamonio a δ 3,31, 1,68, 1,28 y 0,82 ppm. En la zona aromática aparecen los protones del ligando. Como puede verse en la Figura 7, aparecen dos grupos de señales que siguen el mismo patrón pero con distinta intensidad. Ello podría indicar la existencia, en disolución, de una situación de equilibrio dinámico en la que el ligando nicotinato se coordina a través del átomo de nitrógeno o de uno de los grupos oxo del carboxilato, de modo que lo que aparece son los espectros superpuestos que describen ambas situaciones.

Las señales mayoritarias aparecen a los siguientes valores: δ 9,13 ppm H_1 (doblete, se acopla con H_4); δ 8,73 ppm H_2 (doblete de doblete, se acopla con H_3 y H_4); δ 8,30 ppm H_4 (doblete de multipletes, se acopla con H_3 , H_1 y H_2); δ 7,43 ppm H_3 (doblete de doblete, se acopla con H_2 y H_4). Estas señales deben corresponder al caso en que tanto el ligando nicotinato como el ácido nicotínico se coordinan a través del N. Las señales minoritarias, aparecen a δ 9,42 ppm H_1 (doblete, se acopla con H_4); δ 8,87 ppm H_2 (doblete de doblete, se acopla con H_3 y H_4); δ 8,21 ppm H_4 (doblete de multipletes, se acopla con H_3 , H_1 y H_2); δ 7,39 ppm H_3 (doblete de doblete, se acopla con H_2 y H_4).

En el espectro ^{19}F -RMN (anexo) también aparecen dos grupos de señales para cada tipo de flúor, que atribuimos a la situación de equilibrio dinámico mencionada. Las señales de mayor intensidad aparecen a δ -121,37 ppm (Forto), δ -166,42 ppm (Fpara) y δ -168,17 ppm (Fmeta).

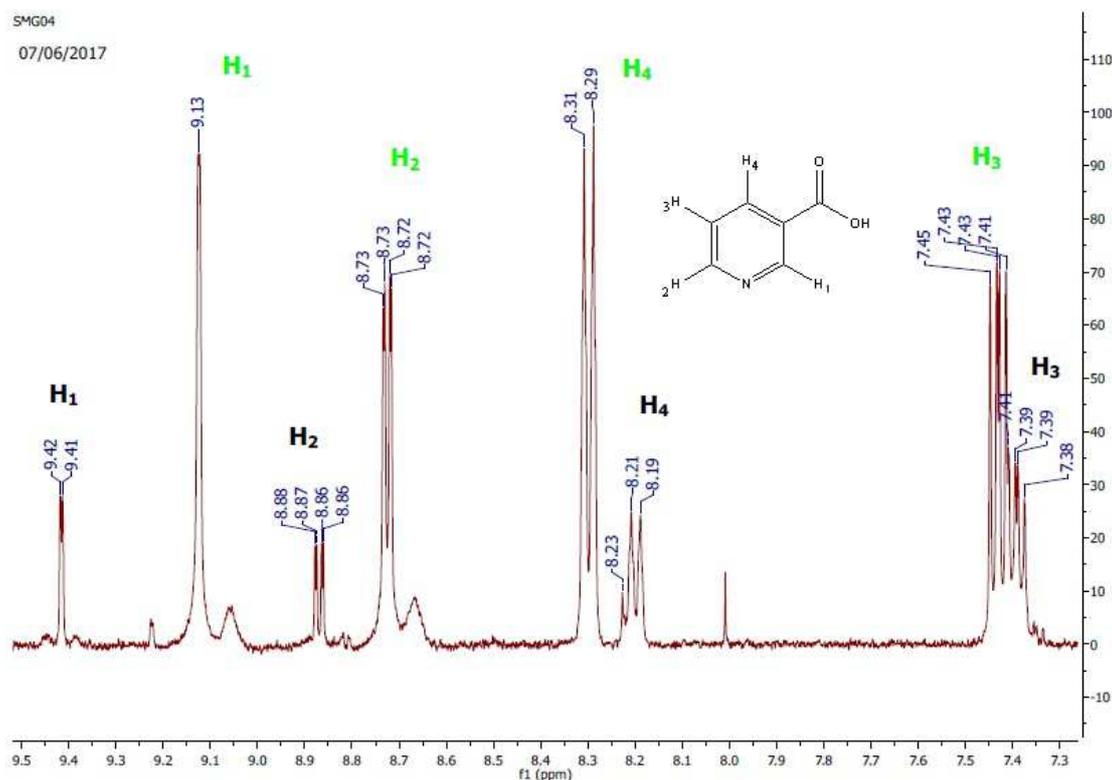


Figura 7. Espectro de ^1H -RMN en la zona de aromáticos

Se ha determinado la estructura cristalina del complejo **2** mediante difracción de rayos X. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en las Tablas 3 y 4. El compuesto presenta geometría plano-cuadrada en el entorno de coordinación del platino (Figura 8). Los ligandos nicotinato y ácido nicotínico se coordinan a través de los átomos de nitrógeno. Los valores de distancias Pt-C y Pt-N varían entre 2,007 y 2,078 Å. Los ángulos entre ligandos en posiciones opuestas tienen valores de 176,52 y 177,36° y están comprendidos entre 87,07 y 91,50° para ligandos en posición *cis*. Los planos de los cuatro ligandos se orientan aproximadamente de forma perpendicular al plano de coordinación del platino, formando ángulos que varían entre 70,1 y 84,3° con respecto al mismo. En la bibliografía se encuentra coordinación del ácido nicotínico y del anión nicotinato tanto a través de los átomos de nitrógeno como de los átomos de oxígeno del ligando carboxilato. También se conocen ejemplos en los que se coordinan como quelato utilizando o bien el grupo carboxilato o el átomo de nitrógeno y un grupo oxo. En todo caso, en los ejemplos conocidos de coordinación de dos grupos nicotinato a centros de platino es más frecuente la disposición de los ligandos en posiciones *trans*.¹⁴

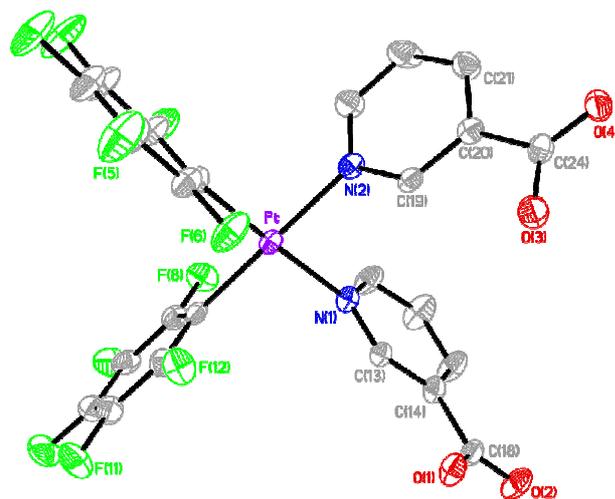


Figura 8. Estructura del anión de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nicotinato})(\text{ác. nicotínico})]$

Pt-C(1)	2.007(4)	O(3)-C(24)	1.282(5)
Pt-C(7)	2.009(4)	O(4)-C(24)	1.228(5)
Pt-N(2)	2.077(4)	N(1)-C(17)	1.342(5)
Pt-N(1)	2.078(4)	N(1)-C(13)	1.354(5)
O(1)-C(18)	1.282(5)	N(2)-C(19)	1.336(5)
O(2)-C(18)	1.233(5)	N(2)-C(23)	1.348(6)

C(1)-Pt-C(7)	91.50(17)	C(17)-N(1)-C(13)	118.5(4)
C(1)-Pt-N(2)	90.12(16)	C(17)-N(1)-Pt	122.1(3)
C(7)-Pt-N(2)	177.36(15)	C(13)-N(1)-Pt	119.1(3)
C(1)-Pt-N(1)	176.52(15)	C(19)-N(2)-C(23)	118.4(4)
C(7)-Pt-N(1)	91.38(15)	C(19)-N(2)-Pt	121.0(3)
N(2)-Pt-N(1)	87.07(14)	C(23)-N(2)-Pt	120.5(3)

El estudio del empaquetamiento del complejo pone de manifiesto la presencia de enlace de hidrógeno entre dos unidades del mismo. Como se puede observar en la Figura 9 los grupos carboxilato de los anillos nicotínicos están situados a corta distancia unos de otros y adoptan la orientación adecuada para interactuar entre ellos. De hecho la distancia entre los átomos O1 y O3 de otro catión es de 2,435 Å, que es una distancia relativamente corta.¹⁵ Esta situación es acorde con el hecho de que uno de los ligandos ácido nicotínico no está desprotonado, con lo cual puede utilizar ese átomo de hidrógeno para formar los enlaces de hidrógeno. El átomo de hidrógeno que actúa como puente no se localiza en la estructura cristalina, por lo que se supone que debe situarse a media distancia entre los dos átomos a los que puentea.

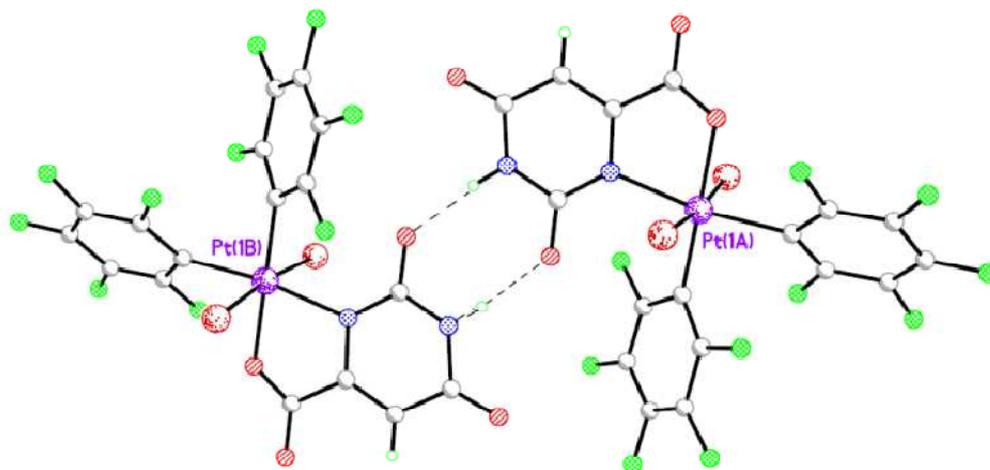
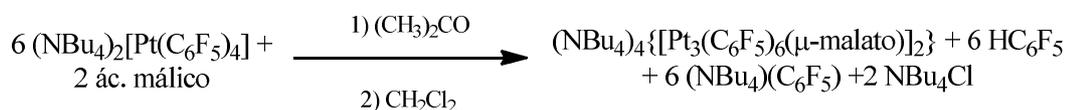


Figura 9. Enlace de hidrógeno en $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nicotinato})(\text{ác. nicotínico})]$

3.3.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido málico

La reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido málico tuvo lugar en acetona/ CH_2Cl_2 a temperatura de reflujo, según la ecuación 4, para dar el complejo $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-malato})(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2)]_2\}$ (**3**).



El ácido málico dispone de 3 protones ácidos, que utiliza para la ruptura de los enlaces Pt-C. Tras mantener la mezcla de reactivos en acetona a temperatura de reflujo durante 3 horas, el tratamiento posterior del residuo resultante de la eliminación del disolvente no nos permitió obtener ningún producto. Finalmente se obtuvieron unos cristales del mismo por difusión de hexano sobre una disolución del producto en diclorometano. Desafortunadamente esta reacción transcurre con un rendimiento muy bajo y no hemos podido obtener cristales de suficiente tamaño y calidad, por lo que el estudio de los mismos por difracción de rayos X únicamente nos ha permitido establecer la conectividad de los átomos en la molécula, como se muestra en la Figura 10, y de esta manera poder identificar el producto. La reacción continúa bajo estudio para poder ser esclarecida, ya que es más compleja de lo que aparentemente pudiera parecer.

De la estructura se deduce que ha habido una oxidación de platino(II) a platino(IV), ya que el átomo Pt(2) está en un entorno hexacoordinado, mientras que Pt(1) y Pt(3) están en entornos planocuadrados. El espectro de IR confirma la presencia de Pt(IV), ya que en la zona del espectro alrededor de 950 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones Pt-C, que es muy sensible al estado de oxidación del átomo de Pt, muestra

dos absorciones a 955 y 968cm^{-1} , la primera se asigna al enlace Pt(II)-C y la segunda es la que se asigna al enlace Pt(IV)-C. No hemos podido registrar el espectro de RMN del complejo por su baja solubilidad tanto de acetona como en cloroformo. El armazón hexanuclear de la molécula está sostenido por dos ligandos malato, que utilizan todos sus grupos oxo para unirse a los centros de platino. El átomo Pt(3) se une a dos grupos malato diferentes a través de un grupo oxo de cada uno de ellos. Los átomos Pt(1) y Pt(2) se unen únicamente a un anión malato, pero mientras Pt(1) está unido a un solo grupo oxo, Pt(2) lo hace a 3 grupos oxo, uno de los cuales hace de puente entre 2 átomos de platino, para completar su hexacoordinación.

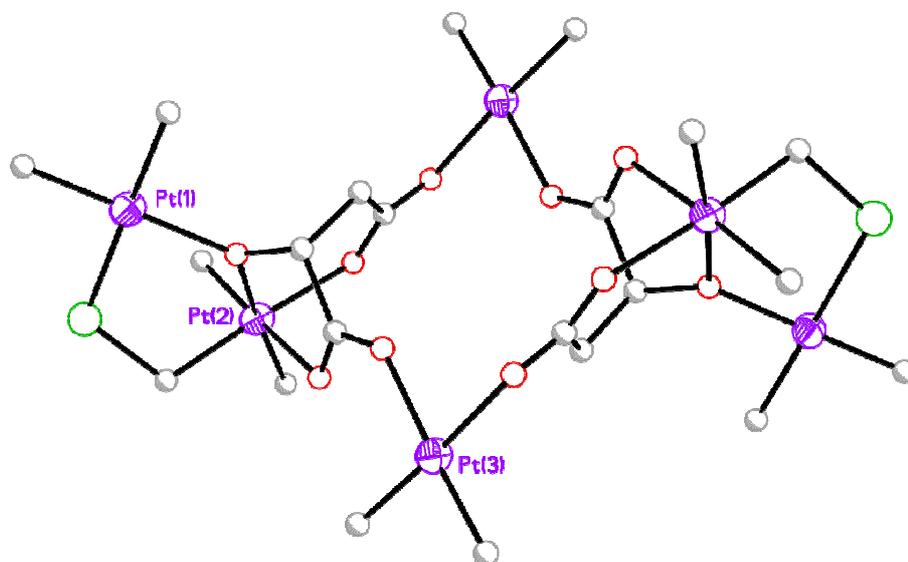
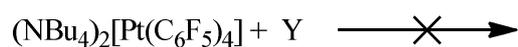


Figura 10 . Esquema de la estructura del complejo $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_6(\text{malato})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]\}$

3.4.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y otros ácidos orgánicos

En condiciones similares a las reacciones anteriores que permitieron obtener los complejos **1**, **2** y **3**, se realizaron además otras reacciones empleando otros ácidos orgánicos. No obstante en ninguno de esos casos se pudo identificar un producto de reacción.



Y = ácido tereftálico, ácido succínico, ácidocítrico

3.5.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonato})_2\}$ y cationes metálicos

Los complejos preparados, por su carácter aniónico y por la presencia de grupos oxo que disponen de pares de electrones libres se pueden comportar como bases de Lewis y, por lo tanto, pueden ser adecuados para ensayar su reactividad frente a centros metálicos que pudieran actuar como ácidos de Lewis. Se ha llevado a cabo la reacción entre $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonato})_2\}$ y diversos cationes metálicos (como Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Tl^+ , Hg_2^{2+} , Zn^{2+} , Cs^+ , Cu^{2+}), adicionados al matraz de reacción en forma de nitratos o percloratos. En todos los casos la reacción se llevó a cabo en condiciones similares: en acetona y a temperatura ambiente durante tiempos que oscilaron entre 10 y 24 h. De todos los procesos ensayados únicamente hemos podido aislar e identificar el producto de la reacción entre $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonato})_2\}$ y Tl^+ . Esta es una reacción compleja, que implica una total reorganización del producto de partida y la incorporación de Tl^+ , cuya estequiometría exacta se ha podido conocer después de realizar la determinación estructural por difracción de rayos X siendo $\{(\text{NBu}_4)[\text{Tl}_3\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{malon})_2]\}_n$. De nuevo la calidad del cristal no ha sido buena, pero suficiente para identificar al compuesto.

El espectro de IR del compuesto presenta la presencia de la banda de vibración $\nu(\text{CO})$ que aparece a 1579 y 1560 cm^{-1} , modificada a la del compuesto **1** debido a que los grupos oxo interactúan con los Tl^+ .

La Figura 11 muestra la estructura del compuesto y la Figura 12 muestra el esqueleto del mismo. En las Tablas 5 y 6 se recogen algunas distancias y ángulos seleccionados.

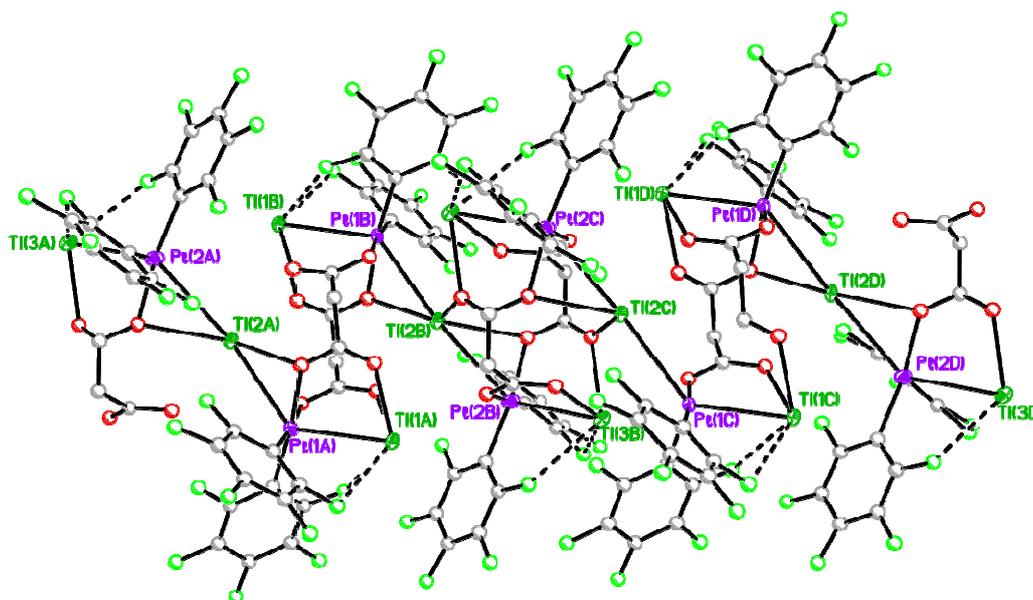


Figura 11. Estructura del anión de $\{(\text{NBu}_4)[\text{Tl}_3\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{malonato})_2]\}_n$

Resultados y discusión

El complejo $\{(\text{NBu}_4)[\text{Tl}_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{malonato})_2]\}_n$ es un polímero lineal. Los átomos de platino presentan un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, formado por dos grupos C_6F_5 , dos grupos oxo de dos ligandos malonato diferentes y dos centros de Tl. Por su parte, los átomos de Tl(1) y Tl(3) están unidos a un centro de platino y a dos grupos oxo de sendos ligandos malonato. El átomo Tl(2) presenta índice de coordinación 5: 2 átomos de platino y 3 grupos oxo. En los átomos de Tl se nota la presencia de pares de electrones estereoquímicamente activos, ya que la coordinación en su entorno no es simétrica. Los ligandos malonato presentan algunos de sus grupos oxo haciendo de puente entre átomos de Tl y Pt.

Hay 2 tipos de distancia Pt-Tl. Tl(2) se encuentra equidistante de ambos átomos de platino a una distancia larga en los dos casos (3.385 y 3.388 Å), lo que indica una interacción débil. Las distancias Pt(1)-Tl(1) y Pt(2)-Tl(3), inferiores a 3 Å, son de fortaleza moderada.

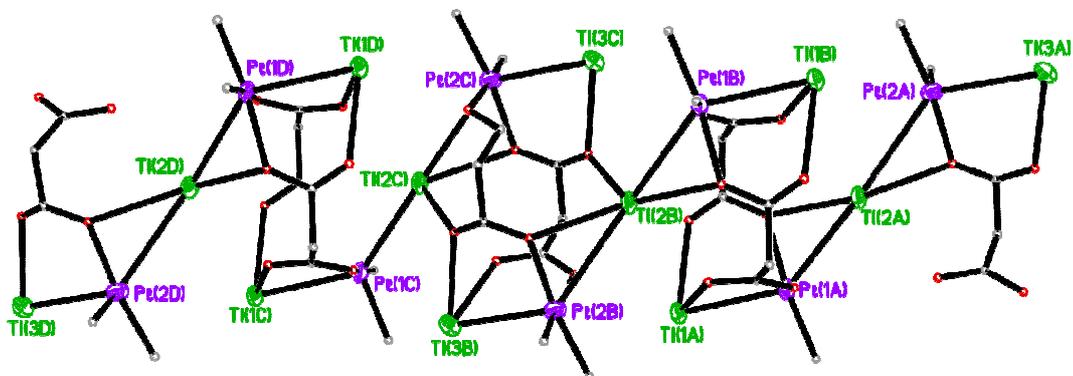


Figura 12. Esqueleto del compuesto de $\{(\text{NBu}_4)[\text{Tl}_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{malonato})_2]\}_n$

Tl(1)-O(2)	2,52(2)	Pt(1)-O(1)	2,071(19)
Tl(1)-O(11)#1	2,53(3)	Pt(1)-O(10)#1	2,075(19)
Tl(1)-Pt(1)	2,9704(15)	Pt(2)-C(19)	1,98(3)
Tl(2)-O(13)#2	2,76(2)	Pt(2)-C(13)	2,057(14)
Tl(2)-O(10)#1	2,775(19)	Pt(2)-O(5)#2	2,069(18)
Tl(2)-O(3)	2,782(18)	Pt(2)-O(3)	2,075(18)
Tl(2)-Pt(2)	3,3854(16)	O(5)-Pt(2)#2	2,069(18)
Tl(2)-Pt(1)	3,3883(16)	O(4)-Tl(3)#2	2,525(18)
Tl(3)-O(4)#2	2,525(18)	O(13)-Tl(2)#2	2,76(2)
Tl(3)-O(13)	2,58(2)	O(11)-Tl(1)#1	2,53(3)
Tl(3)-Pt(2)	2,9610(16)	O(10)-Pt(1)#1	2,075(19)
Pt(1)-C(1)	2,009(18)	O(10)-Tl(2)#1	2,775(18)
Pt(1)-C(7)	2,026(14)		

Resultados y discusión

O(2)-Tl(1)-O(11)#1	70,6(8)	O(10)#1-Pt(1)-Tl(1)	87,6(5)
O(2)-Tl(1)-Pt(1)	71,8(4)	C(1)-Pt(1)-Tl(2)	113,7(7)
O(11)#1-Tl(1)-Pt(1)	72,2(7)	C(7)-Pt(1)-Tl(2)	117,2(6)
O(13)#2-Tl(2)-O(10)#1	131,6(6)	O(1)-Pt(1)-Tl(2)	60,2(5)
O(13)#2-Tl(2)-O(3)	89,6(6)	O(10)#1-Pt(1)-Tl(2)	54,9(5)
O(10)#1-Tl(2)-O(3)	132,9(5)	Tl(1)-Pt(1)-Tl(2)	130,09(4)
O(13)#2-Tl(2)-Pt(2)	100,8(5)	C(19)-Pt(2)-C(13)	90,8(11)
O(10)#1-Tl(2)-Pt(2)	126,6(4)	C(19)-Pt(2)-O(5)#2	171,8(11)
O(3)-Tl(2)-Pt(2)	37,7(4)	C(13)-Pt(2)-O(5)#2	91,0(7)
O(13)#2-Tl(2)-Pt(1)	101,7(5)	C(19)-Pt(2)-O(3)	90,4(11)
O(10)#1-Tl(2)-Pt(1)	37,7(4)	C(13)-Pt(2)-O(3)	172,4(7)
O(3)-Tl(2)-Pt(1)	127,5(4)	O(5)#2-Pt(2)-O(3)	86,8(7)
Pt(2)-Tl(2)-Pt(1)	152,76(6)	C(19)-Pt(2)-Tl(3)	97,9(10)
O(4)#2-Tl(3)-O(13)	61,2(7)	C(13)-Pt(2)-Tl(3)	100,2(5)
O(4)#2-Tl(3)-Pt(2)	70,9(4)	O(5)#2-Pt(2)-Tl(3)	89,7(5)
O(13)-Tl(3)-Pt(2)	73,3(5)	O(3)-Pt(2)-Tl(3)	87,0(5)
C(1)-Pt(1)-C(7)	90,7(9)	C(19)-Pt(2)-Tl(2)	111,7(10)
C(1)-Pt(1)-O(1)	173,4(9)	C(13)-Pt(2)-Tl(2)	117,6(5)
C(7)-Pt(1)-O(1)	90,4(8)	O(5)#2-Pt(2)-Tl(2)	60,5(5)
C(1)-Pt(1)-O(10)#1	91,3(9)	O(3)-Pt(2)-Tl(2)	55,2(5)
C(7)-Pt(1)-O(10)#1	171,9(8)	Tl(3)-Pt(2)-Tl(2)	130,32(4)
O(1)-Pt(1)-O(10)#1	86,7(7)	Pt(2)-O(3)-Tl(2)	87,1(6)
C(1)-Pt(1)-Tl(1)	96,9(7)	Tl(3)-O(13)-Tl(2)#2	102,0(8)
C(7)-Pt(1)-Tl(1)	100,0(6)	Pt(1)#1-O(10)-Tl(2)#1	87,4(6)
O(1)-Pt(1)-Tl(1)	89,3(5)	O(10)#1-Pt(1)-Tl(1)	87,6(5)

4.- PARTE EXPERIMENTAL

4.1.- Técnicas generales e instrumentación

4.1.1.- Síntesis

La mayor parte de las reacciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente o a la temperatura de reflujo del disolvente, en atmósfera abierta, utilizando disolventes y reactivos comerciales. Se ha utilizado una línea de vacío equipada con una bomba EdwardsRV3 para evaporar disolventes o para trabajar en atmósfera inerte cuando ha sido necesario. Se ha empleado una centrifugadora HettichZentrifugenRotofix 32A para separar sólidos en suspensión.

4.1.2.- Espectros de IR

Los espectros de infrarrojo se han realizado en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum100 que cubre un rango de 4000 a 250 cm^{-1} . Las muestras se han medido en sólido mediante el dispositivo ATR. No se ha realizado la asignación completa y detallada de todas y cada una de las bandas de los espectros, sino de las más características para identificar la presencia de determinados grupos funcionales.

4.1.3.- Espectros de RMN

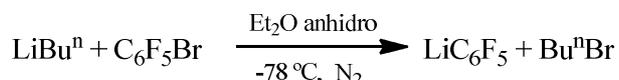
Los espectros de RMN (^1H -RMN y ^{19}F -RMN) se registraron en un espectrómetro BRUKER 400 MHz sobre muestras en disolución en disolventes deuterados.

4.1.4.- Difracción de Rayos X

La toma de datos para la determinación estructural por difracción de rayos X se ha llevado a cabo utilizando un difractómetro Bruker Smart Apex CCD, equipado con un monocromador de grafito para la radiación $\text{Mo-K}\alpha$ y con un equipo de bajas temperaturas para trabajar a 100 K.

4.2.- Preparación de productos de partida e intermedios

4.2.1.- Preparación de LiC₆F₅



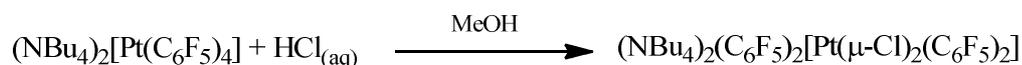
La obtención se efectúa bajo atmósfera inerte y a una temperatura de -78 °C. Ha de trabajarse con el material (embudo de presión compensada, matraz, llave de paso de nitrógeno) exento de humedad. En un matraz de 250 mL de dos bocas, equipado con una llave de paso de nitrógeno y un embudo de adición de presión compensada con un borboteador de parafina, se introducen aproximadamente 60 mL de éter dietílico anhidro y 2,86 mL (22,56 mmol) de BrC₆F₅. A continuación la disolución se enfría a -78 °C utilizando un baño de CO₂ sólido en isopropanol. Una vez alcanzada dicha temperatura se añaden gota a gota desde el embudo de adición 8,81 mL (22,56 mmol) de LiBuⁿ (2,56 N) disueltos en 40 mL de éter dietílico anhidro. Finalizada la adición, la mezcla se mantiene a -78 °C durante 20 minutos para asegurar la completa formación de LiC₆F₅.

4.2.2.- Preparación de (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₄]



Sobre la disolución de LiC₆F₅ (22,56 mmol) en éter dietílico anhidro a -78 °C se añaden 1,00 g (3,76mmol) de PtCl₂ finamente pulverizado y anhidro. A continuación se retira el baño frío, dejando que la suspensión alcance temperatura ambiente. La suspensión se mantiene en agitación durante 6 horas. Una vez transcurrido este tiempo, el éter dietílico se evapora en corriente de aire para hidrolizar el exceso de LiC₆F₅. Sobre el residuo resultante se añade cloroformo dando lugar a una suspensión, que se mantiene agitando durante varios minutos. La suspensión se centrifuga, y la disolución sobrenadante se separa filtrando a través de tierra de diatomeas y se reserva. Este tratamiento se repite 2 ó 3 veces hasta que se considere que ya se ha extraído la parte soluble en cloroformo. La disolución, de color amarillo oscuro, se evapora a sequedad y al residuo se añade isopropanol. La suspensión resultante se filtra a través de tierra de diatomeas. La adición de 1,82 g (5,64 mmol) de NBu₄Br sobre el filtrado alcohólico da lugar a la precipitación de (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₄], poseyendo un color blanco, que se filtra en placa, se lava con una pequeña cantidad de isopropanol y se seca con *n*-hexano. Rendimiento: 64 %.

4.2.3.- Preparación de (NBu₄)₂[(C₆F₅)₂Pt(μ-Cl)₂Pt(C₆F₅)₂]

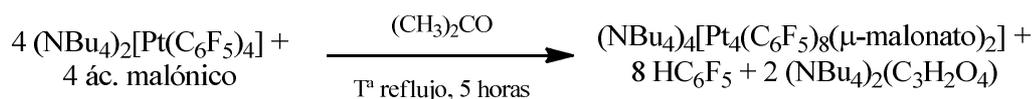


Se disuelven 5,00 g (3,71 mmol) de (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₄] en unos 100 mL de metanol con unos mL de acetona, añadiéndose a continuación 7,42 mmol de una disolución de HCl (aq) en metanol (15,96 mL de una disolución 0,465 M). Al cabo de

unos minutos, aparece un precipitado blanco que corresponde al complejo $(\text{NBu}_4)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$. La reacción se deja transcurrir en agitación durante aproximadamente 1 hora. Al término de la reacción se concentra la disolución hasta aproximadamente 20 mL. El precipitado blanco que se obtiene se filtra, se lava con metanol y se seca en corriente de aire. Rendimiento: 85 %.

4.3.- Preparación de los complejos 1-4

4.3.1.-Preparación de $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-malonato})_2]$



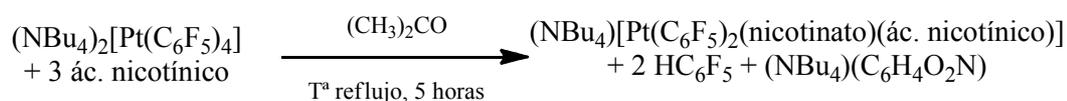
En un matraz se disuelven 0,200 g (0,148 mmol) de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ en 15 mL de acetona. A continuación se añaden 0,015 g (0,148 mmol) de ácido malónico. La disolución se deja agitando a temperatura de reflujo durante 5 horas. Se evapora el disolvente a vacío y se añade isopropanol sobre el residuo. Aparece una pequeña cantidad de sólido blanco, que se identifica como $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ por IR y que se elimina por filtración. El filtrado se evapora hasta unos 5 mL y se le añade agua destilada. Tras agitar durante varios minutos se forma un precipitado de color blanco que se filtra y seca a vacío. Se identifica como $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-malonato})_2]$. Rendimiento: 30%

IR (298 K, ATR cm^{-1}): 1570 $\nu(\text{C-O})$, 1269, 1057 $\nu(\text{Pt-C})$, 953 $\nu(\text{C-F})$, 812 (C_6F_5 , X-sensible), 799 (C_6F_5 , X-sensible).

$^1\text{H-RMN}$ (293 K, 400 MHz, acetona D_6 ppm): 4,22 (s, 4 H, $-\text{CH}_2-$) 0,99 (t, 12 H, $\text{J} = 8$ Hz, CH_3Bu) 1,48 (m, 2 H, CH_2 Bu) 1,84 (m, 2 H, CH_2 Bu), 3,45 (m, 2 H, CH_2 Bu).

$^{19}\text{F-RMN}$ (293 K, 400 MHz, acetona D_6 , ppm): -121,27 (d, 2F, o- C_6F_5), -121,57 (d, 2F, o- C_6F_5) -169,95 (t, 1F, p- C_6F_5) -170,23 (t, 2F, m- C_6F_5).

4.3.2.- Preparación de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nicotinato})(\text{ác. nicotínico})]$



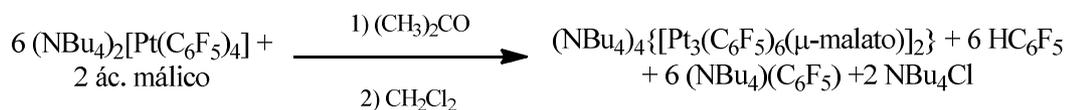
En un matraz se disuelven 0,200 g (0,148 mmol) de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ en 15 mL de acetona. A continuación se añaden 0,018 g (0,146 mmol) de ácido nicotínico. La mezcla se deja agitando a temperatura de reflujo durante 5 horas. La disolución se evapora a sequedad. Sobre el residuo aceitoso se añaden unos mL de isopropanol, separándose una pequeña cantidad de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, que se elimina por filtración. Sobre el filtrado se añade agua, dando un sólido blanco que se filtra y se seca a vacío identificándose como $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nicotinato})(\text{ác. nicotínico})]$. Rendimiento: 40%

IR (298 K, ATR cm^{-1}): 1715, 1667 $\nu(\text{C-O})$, 1272, 1057 $\nu(\text{Pt-C})$, 954 $\nu(\text{C-F})$, 805 (C_6F_5 , X-sensible), 796 (C_6F_5 , X-sensible).

¹H-RMN (293 K, 400 MHz, acetona D₆ ppm): 0,82 (t, 12 H, J = 8 Hz, CH₃-) 1,28 (m, 8 H, -CH₂-) 1,68 (m, 8 H, -CH₂-) 3,31 (m, 8 H, -CH₂-) 7,43 (ddd, 1 H) 8,30 (dm, 1H) 8,75 (dd, 1H) 9,12 (d, 1H)

¹⁹F-RMN (293 K, 400 MHz, acetona D₆, ppm): -121,37 (dd, 2F) -166,42 (t, 1F) -168,17 (td, 2F)

4.3.3.- Preparación de (NBu₄)₄{[Pt₃(C₆F₅)₆(malato)(C₆H₅)₂]₂}



En un matraz se disuelven 0,200 g (0,148 mmol) de (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₄] en 15 mL de acetona. A continuación se añaden 0,020 g (0,149 mmol) de ácido málico. La mezcla se deja agitando a temperatura de reflujo durante 3 horas. Se evapora el disolvente a vacío y se añade una pequeña cantidad de isopropanol y agua destilada dejando la mezcla en agitación durante 10 horas apareciendo un precipitado viscoso de color blanco. Se filtra y se seca bien, posteriormente se disuelve el precipitado en unos mL de CH₂Cl₂ y se añade con cuidado una capa de n-hexano. Por difusión lenta del hexano se obtienen cristales del complejo.

IR (298 K, ATR cm⁻¹): 1636 ν(C-O) 1298, 1059 ν(Pt-C), 968 ν(C-F), 955 ν(C-F), 812 (C₆F₅, X-sensible), 800 (C₆F₅, X-sensible).

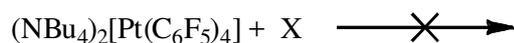
4.3.4.- Preparación de {(NBu₄)[Tl₃Pt₂(C₆F₅)₄(μ-malonato)₂]}_n

En un matraz se disuelven 0,407 g (0,124 mmol) de (NBu₄)₄[Pt₄(C₆F₅)₈(μ-malonato)₂] y 0,0363 g (0,136 mmol) de nitrato de talio (I) en 20 mL de acetona, dejando en agitación durante 1 día a temperatura ambiente. Se evaporó el disolvente a vacío y se añadió posteriormente isopropanol (1 ml) y agua (15 ml) al residuo, apareciendo un precipitado blanco. Se separa el precipitado por filtración y se disuelve en acetona añadiendo una capa de n-hexano. Aparecen unos cristales en forma de fibras.

IR (298 K, ATR cm⁻¹): 1579, 1560 ν(C-O) 1253, 1061 ν(Pt-C), 956 ν(C-F) 809, 799 (C₆F₅, X-sensible).

4.3.5.- Reacción de (NBu₄)₄[Pt₄(C₆F₅)₈(μ-malonato)₂] con iones metálicos

Se intentaron otras reacciones con diferentes sales metálicas para obtener otros derivados del compuesto **1**. En ningún caso se consiguió identificar ni determinar ningún producto.



Se preparó una reacción empleando 0,486 g (0,148 mmol) de producto **1** y 0,163 mmol de la sal metálica siendo X = AgClO₄, AgNO₃, Cu(NO₃)₂, Zn(ClO₄)₂, Pb(NO₃)₂, [CoCl(NH₃)Cl]₂, Hg₂(NO₃)₂, Hg(NO₃)₂, CsOH. Esta mezcla se llevó a un matraz con 15 mL de acetona y se dejó agitando a temperatura ambiente durante un

tiempo que oscila de 10 a 24 horas. Se evaporó el disolvente y con el residuo se añadió isopropanol, pero no se consiguió obtener ningún producto.

4.3.6.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-malonato})_2]$ con I_2



Empleando 0,486 g (0,148 mmol) del compuesto **1** y 0,0376 g (0,148 mmol) de I_2 se disolvieron en 10 mL de acetona y la mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente durante 6 horas. Se evaporó el disolvente y se añadió isopropanol, precipitando un sólido oscuro, que se separó por filtración y se secó con hexano. Se identificó como una mezcla de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\mu\text{-I})_2]$ y de NBu_4I .

4.4.- Resolución de las estructuras cristalinas de los complejos 1-4.

Los cristales del compuesto (**1**) y (**2**) se obtuvieron por difusión lenta de n-hexano sobre una disolución de los respectivos complejos en acetona a 5 °C. Los cristales de los complejos (**3**) y (**4**) se obtuvieron por difusión de hexano sobre disoluciones de los respectivos complejos en CH_2Cl_2 . Tras examinarlos con el microscopio, se seleccionó uno de esos cristales, en cada caso, y se colocó en el extremo de una fibra de vidrio en la cabeza de un goniómetro. El goniómetro se montó bajo una corriente de nitrógeno a 100 K en un difractor Bruker Smart APEX CCD, lo que permitió fijar el cristal a la fibra de vidrio por congelación del aceite mineral que lo recubre. La toma de datos se llevó a cabo por rotaciones del ángulo ω , situado inicialmente a -28° , en tres conjuntos de datos a valores de $\phi = 0, 120$ y 240 , con el detector situado a $2\theta = 28^\circ$. En cada uno de estos conjuntos se tomaron 606 imágenes a intervalos de 0.3° y 10 segundos de exposición para los complejos (**1**) y (**2**), 15 segundos de exposición para el complejo (**3**) y 30 segundos de exposición para el complejo (**4**). Estos conjuntos de datos se integraron utilizando el programa SAINT¹⁶. La corrección de absorción se llevó a cabo con el programa SADABS¹⁷. Se aplicaron también correcciones de Lorentz y polarización. La estructura se resolvió por métodos directos y los átomos de la misma se localizaron en sucesivos refinados. Todos los átomos, salvo los de hidrógeno, se refinaron con parámetros de desplazamiento anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno se añadieron en posiciones calculadas y se les asignaron parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico relacionados con los átomos de carbono a los que están unidos. Se localizó acetona de cristalización. La estructura se refinó utilizando el programa SHELXL-97¹⁸.

4.- CONCLUSIONES

1.- Se han sintetizado los complejos $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonato})_2\}$ (**1**), $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nicot})(\text{ác. nicot})]$ (**2**) y $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_6(\text{malato})(\text{CClH}_2)]_2\}$ (**3**) por reacción del sustrato dianiónico $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ con los correspondientes ácidos orgánicos (ácido malónico, ácido nicotínico y ácido málico) en acetona a temperatura de reflujo. Sin embargo, en los casos del ácido cítrico o el ácido teretftálico la reacción no tiene lugar y no se ha podido aislar ningún producto.

2.- Las reacciones transcurren por ruptura de algunos de los enlaces Pt-C₆F₅ del sustrato de partida por acción de los protones de los ácidos orgánicos, lo que permite la incorporación de los aniones resultantes a la esfera de coordinación del platino.

3.- Se han caracterizado espectroscópicamente los complejos preparados y se ha determinado su estructura cristalina, lo que ha permitido conocer su estequiometría. El complejo **1** es una especie tetranuclear con los centros de platino y ligandos malonato formando un anillo. El complejo **2** es una especie mononuclear que se empaqueta formando un fuerte enlace de hidrógeno con otra unidad igual. El complejo **3** es una especie hexanuclear que contiene Pt(II) y Pt(IV).

4.- Se ha ensayado la reactividad de $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonato})_2\}$ (**1**) frente a iones metálicos (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Tl^+). Solo se ha podido aislar el producto de la reacción con Tl(I), que ha resultado ser un polímero de estequiometría $\{(\text{NBu}_4)[\text{Tl}_3\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{malonato})_2]\}_n$ que presenta enlaces Pt-Tl de intensidad moderada.

5.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- N. N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, **1993**.
- 2.- a) H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim y O. M. Yaghi, *Science* **2010** 329 (5990) 424. b) M. Yoon, R. Srirambalaji y K. Kim, *Chem. Rev.* **2012** 112 (2) 1196. c) Y. Cui, Y. Yue, G. Qian y B. Chen, *Chem. Rev.* **2012** 112 (2) 1126. d) J. F. Eubank, H. Mouttaki, A. J. Cairns, Y. Belmabkhout, L. Wojtas, R. Luebke, M. Alkordi y M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011** 133(36) 14204.
- 3.- J. Cejka, Ed. *Metal-Organic Frameworks Applications: from Catalysis to Gas Storage*, Wiley-VCH, 2011.
- 4.- a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**. b) J. W. Steed, D. R. Turner y K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Wiley, Chichester, **2007**.
- 5.- a) R. Usón, J. Forniés, F. Martínez y M. Tomás, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980** 888. b) R. Usón, J. Forniés, F. Martínez, M. Tomás e I. Reoyo, *Organometallics* **1983** 1386.
- 6.- R. Usón, J. Forniés, M. Tomás y R. Fandos, *J. Organometal. Chem.*, **1984** 263 253.
- 7.- R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, I. Ara y B. Menjón, *J. Organometal. Chem.*, **1987** 336 129.
- 8.- a) A. Martín, U. Belío, S. Fuertes y V. Sicilia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013** 2231. b) S. Fuertes, C. H. Woodhall, P. R. Raithby y V. Sicilia, *Organometallics*, **2012** 31 4218.
- 9.- a) R. Usón y J. Forniés, *Inorg. Chim. Acta*, **1992** 198-200 165. b) R. Usón, J. Forniés, M. Tomás e I. Usón, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990** 29 1499. c) R. Usón, J. Forniés,

L. R. Falvello, M. A. Usón e I. Usón, *Inorg. Chem.*, **1992** *31* 3697. d) R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, R. Garde y R. I. Merino, *Inorg. Chem.*, **1997** *36* 1383. e) R. Usón, J. Forniés, L. R. Falvello, I. Ara e I. Usón, *Inorg. Chim. Acta*, **1993** *212* 105. f) I. Ara, L. R. Falvello, J. Forniés, J. Gómez-Cordón, E. Lalinde, R. I. Merino e I. Usón, *J. Organometal. Chem.*, **2002** *663* 284. g) J. Forniés, S. Fuertes, A. Martín, V. Sicilia, B. Gil y E. Lalinde, *Dalton Trans.*, **2009** 2224. h) J. R. Berenguer, J. Fernández, B. Gil, E. Lalinde y S. Sánchez, *Inorg. Chem.* **2010** *49* 4232. i) U. Belío, S. Fuertes y A. Martín, *Inorg. Chem.* **2013** *52* 5627. j) U. Belío, S. Fuertes y A. Martín, *Dalton Trans.* **2014** 43 10828.

10.-B. Lippert y P. J. Sanz-Miguel, *Coord. Chem. Rev.*, **2016** *327-328* 333.

11.- S. Nariman Ruiz, Trabajo Académicamente Dirigido, Universidad de Zaragoza 2013.

12.- M. C. Etter, J. C. MacDonald y J. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1990** *B46* 256.

13.- M. Auzias, B. Therrien y G. Süss-Fink, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007** *10* 1420.

14.- a) Y.-X. Chi, H.-P. Dai, S.-M. Li, J. Jin, S.-Y. Niu y G.-N. Zhang, *Spectrochimica Acta A*, **2013** *106* 203. b) F. Gschwind, O. Sereda y K. Fromm, *Inorg. Chem.*, **2009** *48* 10535. c) Z. Qin, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt y K. W. Muir, *Inorg. Chem.*, **2002** *41* 5174. d) Y. Miyazaki, Y. Kataoka, W. Mori y T. Kawamoto, *Inorg. Chem. Commun.*, **2012** *25* 14.

15.- G. R. Desiraju y T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press **1999**.

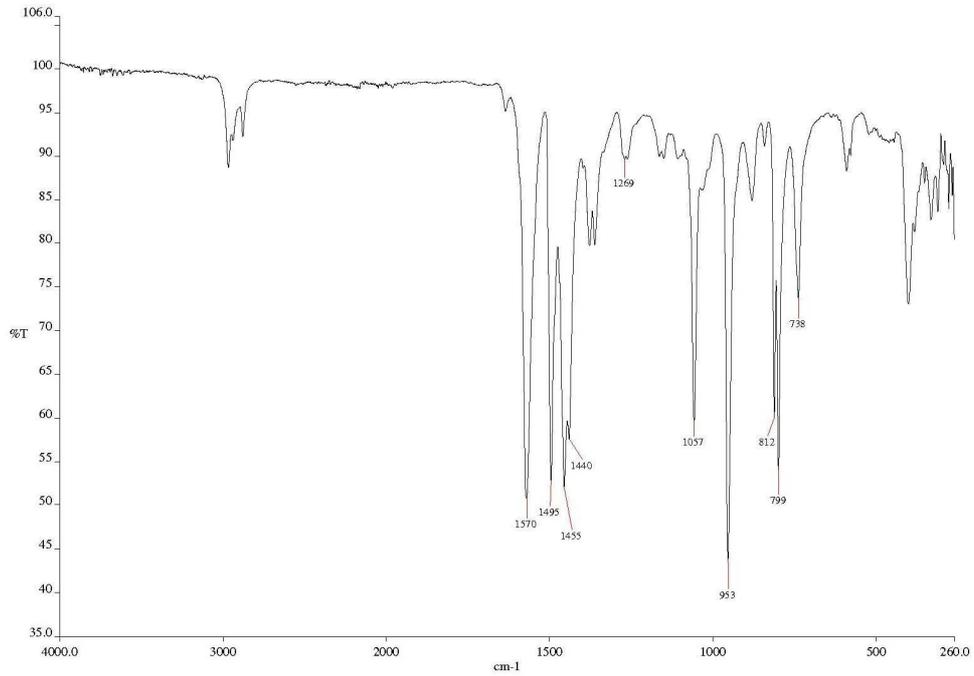
16.- SAINT+ v. 6.02, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison WI, **1999**.

17.- G. M. Sheldrick, SADABS v. 2.03, University of Göttingen, Germany **1996**.

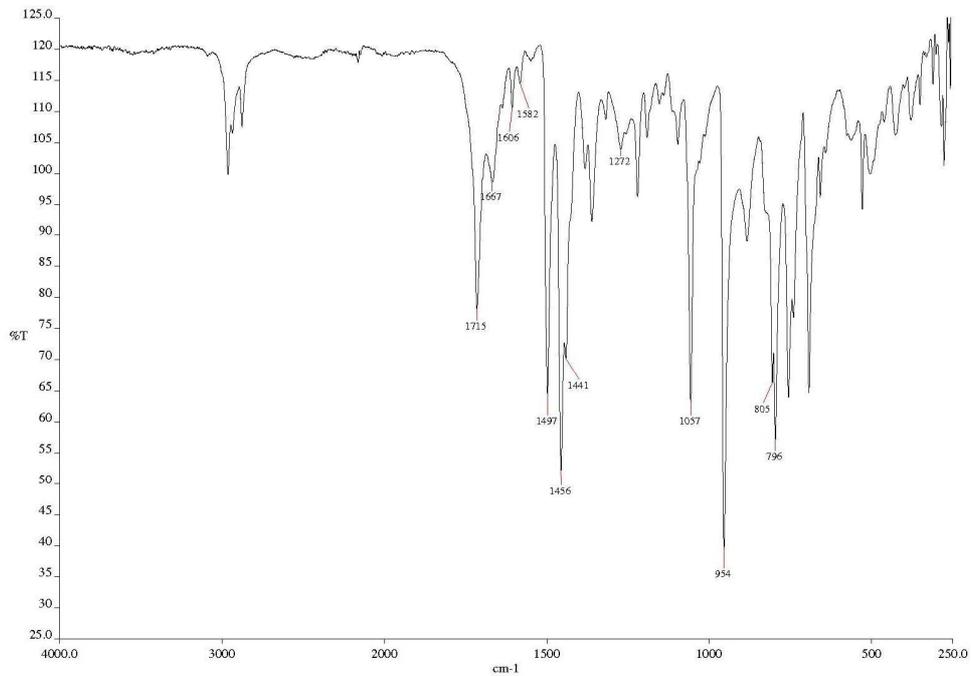
18.- G. M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Germany **1997**.

ANEXOS

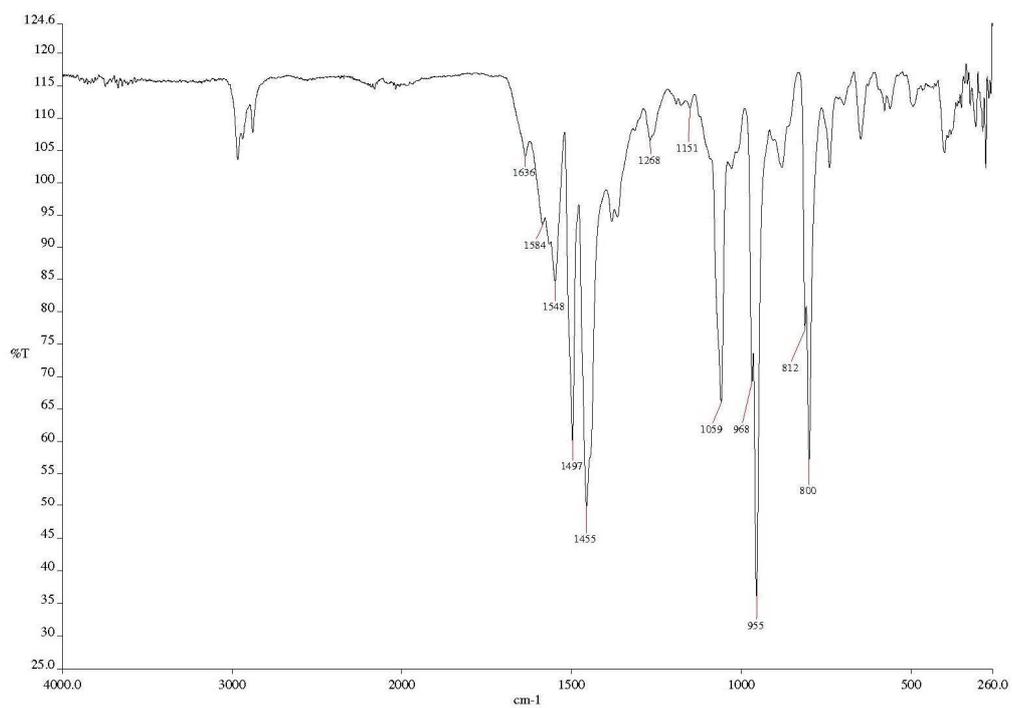
Espectros de IR



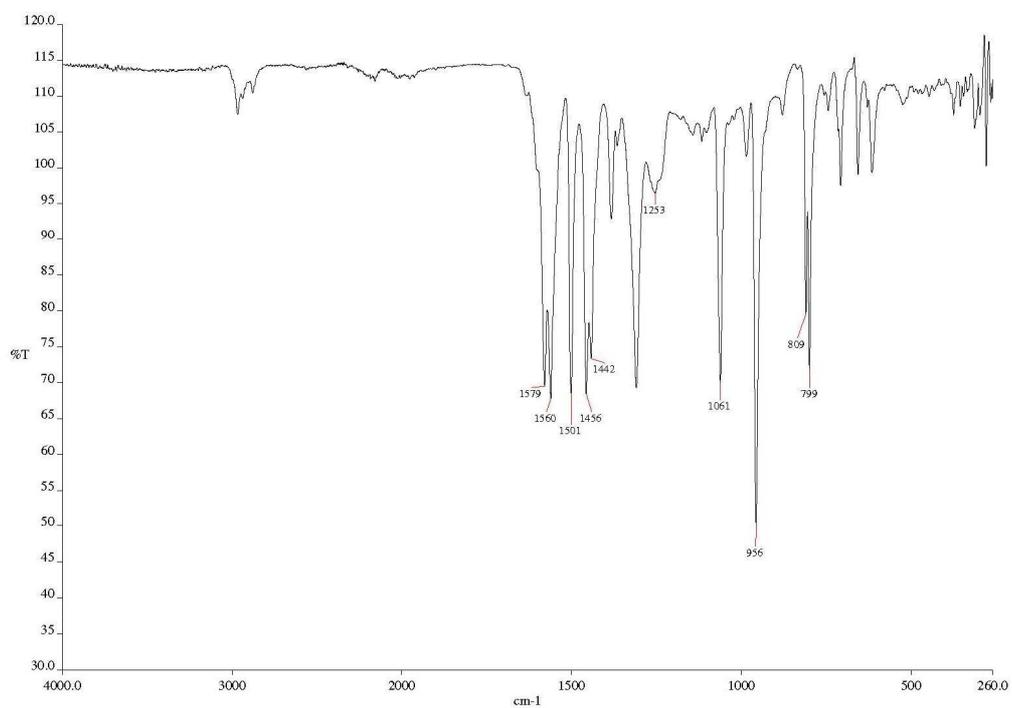
Complejo $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonato})_2\}$



Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nicotinato})(\text{ác. nicotínico})]$

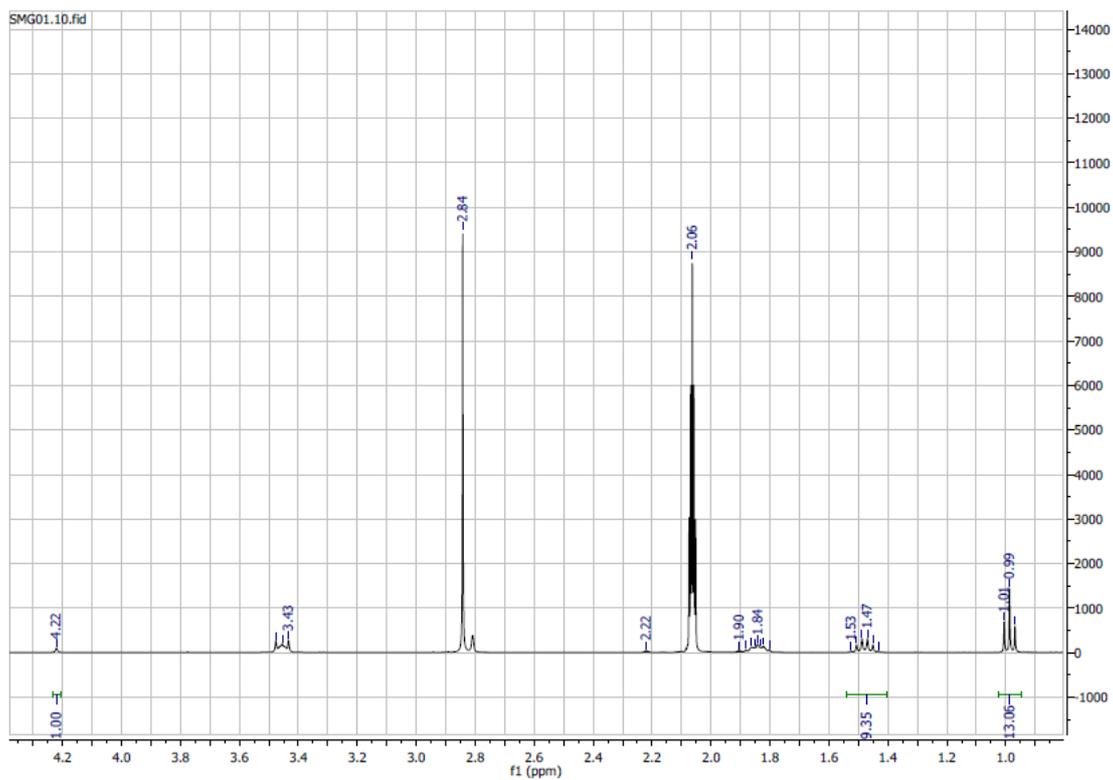


Complejo $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_6(\text{malato})(\text{CClH}_2)]_2\}$

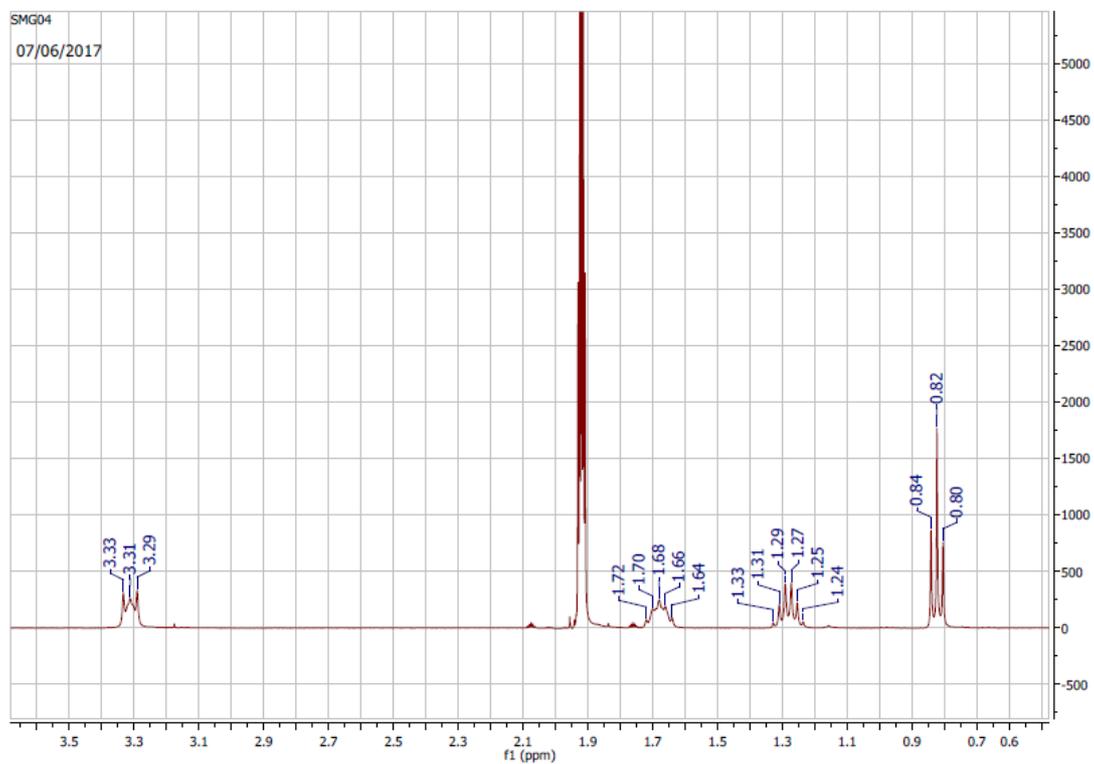


Complejo $\{(\text{NBu}_4)[\text{Tl}_3\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\mu\text{-malonato})_2]\}_n$

Espectros de ^1H -RMN

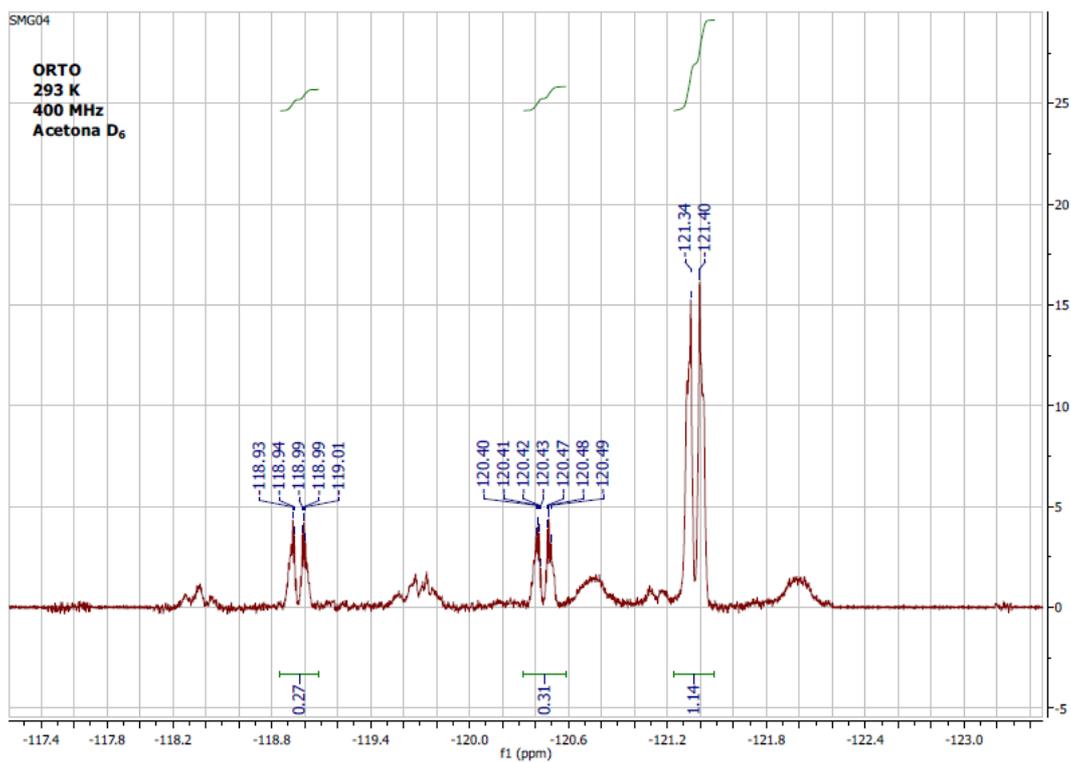


Complejo $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4(\mu\text{-malonato})_2\}$

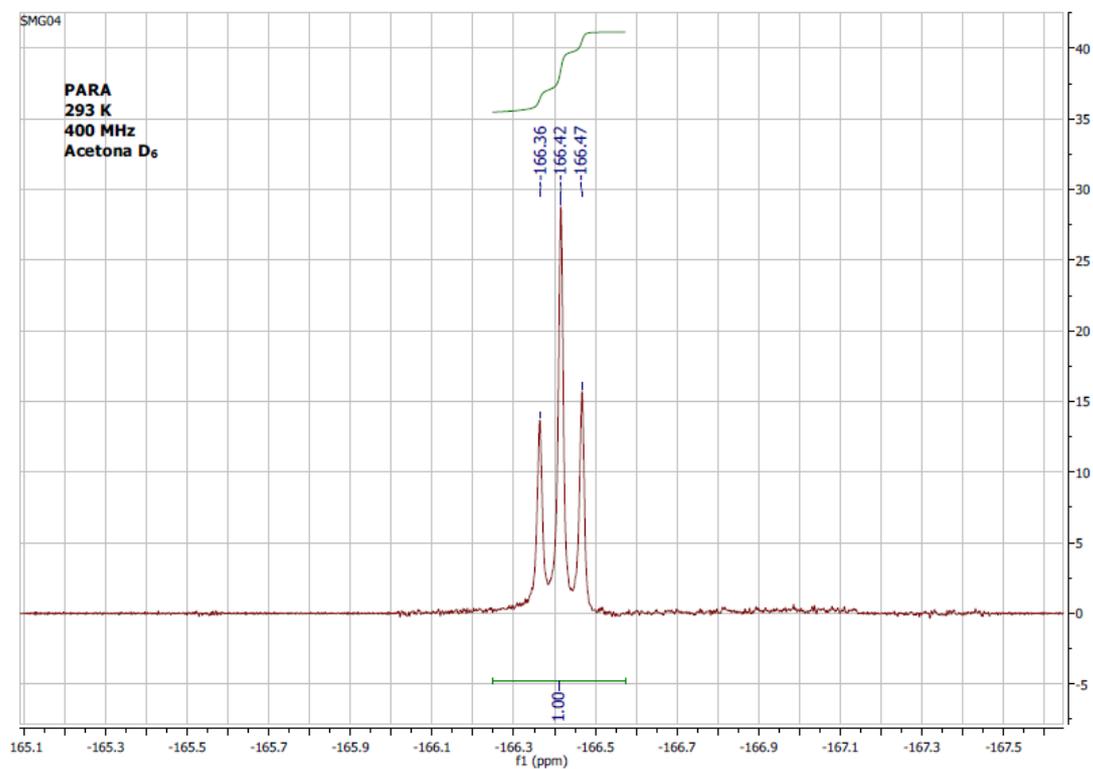


Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nicotinato})(\text{ác. nicotínico})]$

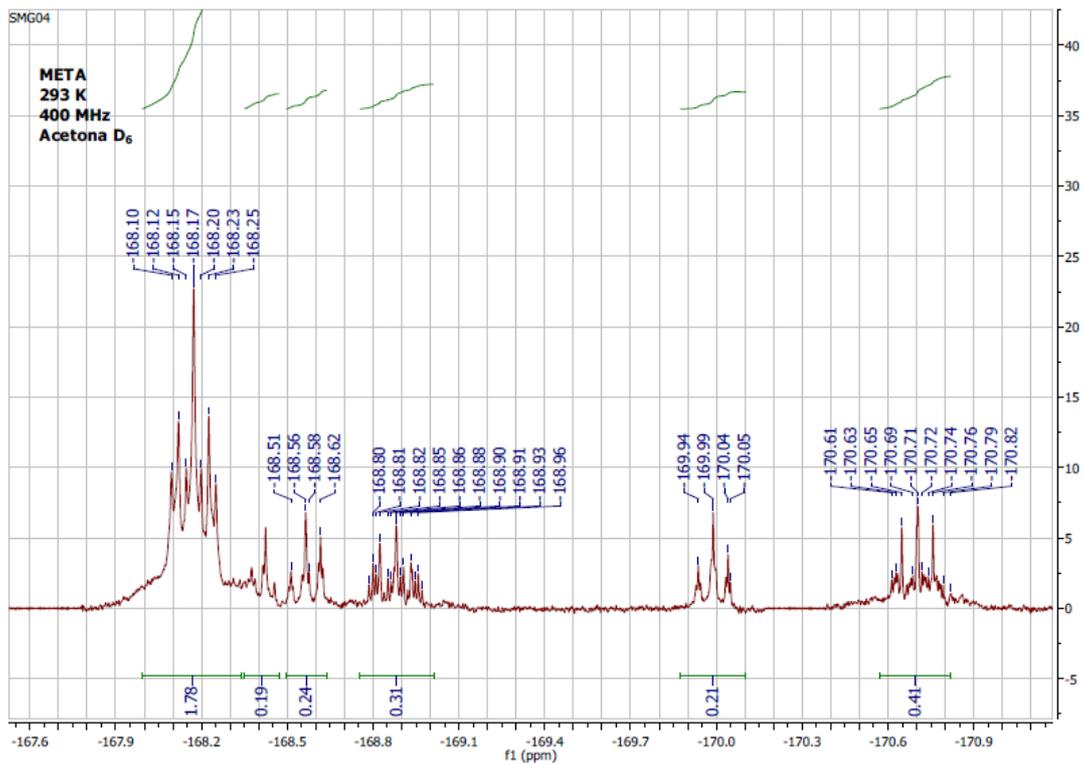
Espectros de ^{19}F -RMN



Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nicotinato})(\text{ác. nicotínico})]$



Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nicotinato})(\text{ác. nicotínico})]$



Complejo (NBu₄)[Pt(C₆F₅)₂(nicotinato)(ác. nicotínico)]

Tablas cristalográficas

Datos cristalográficos y de parámetros de refinio para el complejo (NBu ₄) ₄ [Pt ₄ (C ₆ F ₅) ₈ (μ-malonato) ₂]		
Empirical formula	C ₁₁₈ H ₁₄₈ F ₄₀ N ₄ O ₈ Pt ₄	
Formula weight	3290,76	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0,71073 Å	
Crystal system, space group	triclinic, P-1	
Unit cell dimensions	a = 17,0532(9) Å	α = 62,474(1)°.
	b = 20,7559(11) Å	β = 77,448(1)°.
	c = 21,3141(11) Å	γ = 78,329(1)°.
Volume	6485,0(6) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1,685 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4,412 mm ⁻¹	
F(000)	3240	
Crystal size	0,31 × 0,15 × 0,12 mm	
Theta range for data collection	1,48 to 28,84 °	
Limiting indices	-22 ≤ h ≤ 21, -27 ≤ k ≤ 27, -28 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected / unique	61113 / 30054 [R(int) = 0,0512]	
Completeness to theta = 28.84	88,6 %	
Max. and min. transmission	0,6196 and 0,3417	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	30054 / 49 / 1097	
Goodness-of-fit on F ²	1,037	
Final R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0601, wR2 = 0,1510	
R indices (all data)	R1 = 0,1229, wR2 = 0,1854	
Largest diff. peak and hole	1,876 and -1,390 eÅ ⁻³	

Datos cristalográficos y de parámetros de refinamiento para el complejo (NBu ₄)[Pt(C ₆ F ₅) ₂ (nicotinato)(ác. nicotínico)]		
Empirical formula	C _{44,5} H ₅₃ F ₁₀ N ₃ O _{5,5} Pt	
Formula weight	1102,99	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0,71073 Å	
Crystal system, space group	triclinic, P-1	
Unit cell dimensions	a = 9,6611(5) Å	α = 108,049(1) °
	b = 15,0818(8) Å	β = 92,109(1) °
	c = 17,2844(9) Å	γ = 93,539(1) °
Volume	2385,8(2) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1,535 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3,026 mm ⁻¹	
F(000)	1106	
Crystal size	0,21 × 0,12 × 0,08 mm	
Theta range for data collection	2,12 to 28,63 deg.	
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected / unique	22391 / 11023 [R(int) = 0,0302]	
Completeness to theta = 28.63	90,1 %	
Max. and min. transmission	0,7938 and 0,5690	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11023 / 0 / 571	
Goodness-of-fit on F ²	0,982	
Final R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0,0393, wR2 = 0,0974	
R indices (all data)	R1 = 0,0467, wR2 = 0,1038	
Largest diff. peak and hole	2,335 and -1,370 e.Å ⁻³	