



Universidad
Zaragoza

TRABAJO FIN DE GRADO

“Síntesis y caracterización de nuevos complejos de platino con ligandos polifuncionales”

Estudio de reactividad del anión $[Pt(C_6F_5)_4]^{2-}$ con carboxilatos

“Synthesis and characterization of new complexes of platinum with polyfunctional ligands”

Study on reactivity of $[Pt(C_6F_5)_4]^{2-}$ anion with carboxylates

AUTOR: Diego Neil Lallana Pardo

DIRECTORA: Irene Victoria Ara Laplana

FACULTAD DE CIENCIAS

Junio 2018

RESUMEN

En este trabajo se ha abordado la preparación y caracterización de seis nuevas especies de platino (II), como productos de la reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ con ligandos polifuncionales derivados de ácidos orgánicos carboxílicos. Las reacciones transcurren de modo que los protones ácidos de los ligandos provocan la ruptura de alguno de los enlaces $\text{Pt}-\text{C}_6\text{F}_5$, con eliminación de $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, lo que permite la coordinación del ligando al centro de platino.

Se procedió a la caracterización espectroscópica (IR, ^1H -RMN, ^{19}F -RMN) de todos los productos preparados. También se emplearon técnicas de difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina de los complejos **1** y **2**.

La reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ con ácido oxálico da lugar al complejo binuclear $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$ (**1**), donde el ligando oxalato actúa como puente utilizando sus cuatro átomos de oxígeno.

El complejo **2** $(\text{NBu}_4)_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ se obtuvo por reacción del sustrato de platino con ácido dipicolínico. Es también una especie dinuclear, formada por dos subunidades en las que el Pt se une al ligando dipicolinato. Su empaquetamiento cristalino muestra una interacción de tipo enlace de hidrógeno entre estas dos subunidades. Este complejo es luminiscente, por lo que se ha llevado a cabo el estudio de sus propiedades ópticas.

Los complejos **3**, **4**, **5**, y **6** se obtuvieron de la reacción con ácido isocincomerónico, ácido cítrico, ácido DL-málico y ácido DL-tartárico, respectivamente.

Asimismo, dado que los complejos preparados tienen propiedades básicas, se intentó su reacción frente a algunos ácidos de Lewis, sin que hubiera resultado.

ABSTRACT

In this work, the preparation and characterization of six new species of platinum (II), as products of the reaction of $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ with polyfunctional ligands derived from organic carboxylic acids has been carried out. The reactions take place in such a way that the acid protons of the ligands cause the breakdown of some of the Pt–C₆F₅ bonds, with elimination of C₆F₅H, which allows the coordination of the ligand to the platinum center.

Spectroscopic characterization (IR, ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR) of all prepared products was carried out. X-ray diffraction techniques were also used to determine the crystal structure of complexes **1** and **2**.

The reaction of $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ with oxalic acid gives the binuclear complex $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$ (**1**), in which the oxalate ligand acts as a bridge through its four oxygen atoms.

Complex **2** $(\text{NBu}_4)_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ was obtained by reaction of the platinum substrate with dipicolinic acid. It is also a dinuclear species, formed by two subunits in which Pt binds to the ligand dipicolinate. Its crystalline packing shows a hydrogen bond type interaction between these two subunits. This complex is luminescent, so the study of its optical properties has been carried out.

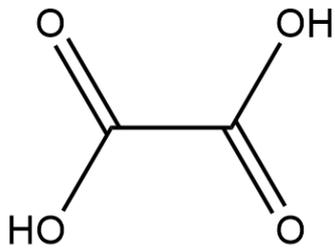
Complexes **3**, **4**, **5**, and **6** were obtained from the reaction of $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ with isocinchomeric acid, citric acid, DL-malic acid, and DL-tartaric acid, respectively.

Also, since the prepared complexes have basic properties, some reactions with Lewis acids have been tried, without positive results.

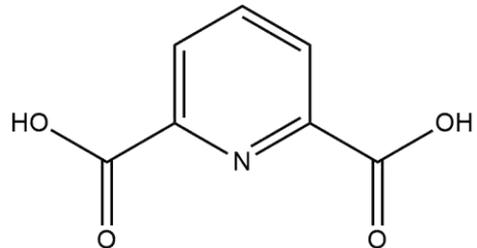
ÍNDICE

1.- Introducción	1
2.- Objetivos y planteamiento	4
3.- Resultados y discusión	5
3.1.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido oxálico	5
3.2.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido dipicolínico	7
3.3.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido isocincomerónico	11
3.4.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido cítrico	11
3.5.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido málico	12
3.6.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido tartárico	12
3.7.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-malonato})_2]$ y cationes metálicos	13
4.- Parte experimental	14
4.1.- Técnicas generales e instrumentación	14
4.1.1.- Síntesis	
4.1.2.- Espectros de IR	
4.1.3.- Espectros de RMN	
4.1.4.- Difracción de Rayos X	
4.1.5.- Espectros de emisión y excitación	
4.2.- Preparación de productos de partida e intermedios	14
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 $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$	
4.3.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ con ácidos dicarboxílicos	16
4.3.1.- Preparación de $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$	
4.3.2.- Preparación de $[\text{NBu}_4]_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$	
4.3.3.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ con ácido isocincomerónico	
4.3.4.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ con ácido cítrico	
4.3.5.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ con ácido málico	
4.3.6.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ con ácido tartárico	
4.4.- Reacciones con sales metálicas	18
4.4.1.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$ con sales metálicas	
4.4.2.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$ con sales metálicas	
4.5.- Resolución de las estructuras cristalinas (complejos 1 y 2)	19
5.- Conclusiones	20
6.- Bibliografía	21
7.- Anexos	24

LIGANDOS EMPLEADOS

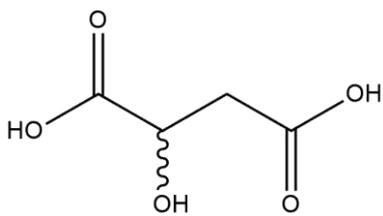


Ácido oxálico

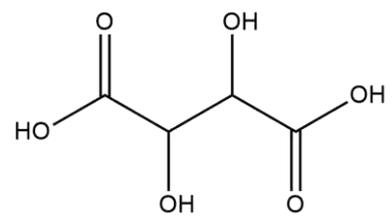


Ácido dipicolínico (H_2 dipic)

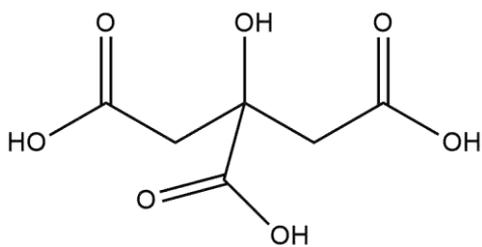
Ácido 2,6-piridinadicarboxílico



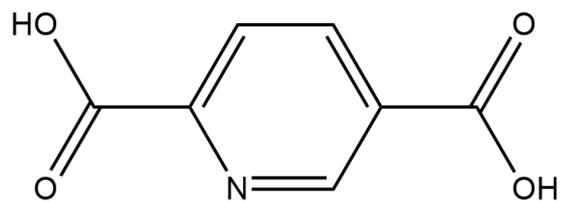
Ácido DL-málico



Ácido DL-tartárico



Ácido cítrico (H_3 cit)



Ácido isocincomerónico (H_2 iso)

Ácido 2,5-piridinadicarboxílico

LISTA DE ABREVIATURAS

IR: Infrarrojo

ATR: Attenuated Total Reflectance (dispositivo de infrarrojo)

^1H -RMN: Resonancia Magnética Nuclear de protón

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

J: Constante de acoplamiento [Hz]

δ : Desplazamiento químico [ppm]

s: singlete

d: doblete

t: triplete

sx: sextete

dd: doblete de dobletes

dt: doblete de tripletes

m: multiplete

1.- INTRODUCCIÓN

Los compuestos de coordinación están formados por un átomo central, generalmente un metal, unido a ligandos a través de enlaces covalentes. Los compuestos de coordinación pueden ser mononucleares, si contienen un único átomo central, o polinucleares si contienen varios centros de coordinación. 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.¹ 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. La elección de las piezas debe permitir modular y optimizar las propiedades de las especies resultantes, pero no es posible predecir de una manera sistemática las estructuras que vayan a resultar.

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.² Los complejos de metales de transición pueden ser ensamblados en polígonos, poliedros o polímeros de coordinación mediante enlaces covalentes coordinados, muchas veces a través de ligandos puente. También pueden generarse sólidos extendidos mediante interacciones intermoleculares entre los complejos metálicos para dar arquitecturas supramoleculares. En este caso, una de las posibilidades más utilizadas para generar supramoléculas es utilizar ligandos que puedan favorecer la formación de enlaces de hidrógeno.

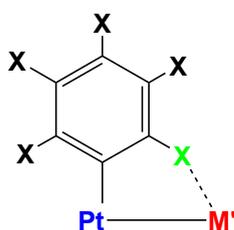
El trabajo que se expone esta memoria se enmarca dentro de la química de la coordinación del platino. Aunque el platino puede alcanzar estado de oxidación VI, su química de coordinación se centra en los estados de oxidación II y IV. Los complejos de platino (II) son generalmente muy estables y muestran geometría planocuadrada, 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.³

El grupo de investigación donde se ha desarrollado este trabajo viene trabajando desde hace años en la preparación y caracterización de compuestos 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 $(NBu_4)_2[Pt(C_6X_5)_4]$,⁴ $(NBu_4)_2[trans-PtCl_2(C_6X_5)_2]$, $(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-$

$\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{X}_5)_4$],⁵ $(\text{NBu}_4)[\text{trans-PtCl}_2(\text{C}_6\text{X}_5)\text{L}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)⁶ o $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{X}]$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ = ligando ortometalado; $\text{X} = \text{CN}, \text{Cl}$),⁷ cuyo carácter aniónico realza su basicidad.

Algunos de los ácidos de Lewis que se han utilizado son AgNO_3 , O_3ClOAgL (L = ligando neutro), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, HgNO_3 o SnCl_2 . De este modo se han podido sintetizar compuestos con enlace $\text{Pt} \rightarrow \text{M}'$ para $\text{M}' = \text{Ag}, \text{Tl}, \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Cd}$ o Cu , que presentan una gran variedad en cuanto a estequiometrías y estructuras, siendo la síntesis de compuestos con enlaces $\text{Pt} \rightarrow \text{Ag}$ el área de trabajo con mayor número de resultados.⁸

La presencia de ligandos perhalofenilo (C_6F_5 y C_6Cl_5) unidos al centro de platino contribuye a la estabilización del enlace $\text{Pt} \rightarrow \text{M}'$ ya que, con frecuencia, se observa que uno o varios grupos C_6X_5 se orientan de modo que el átomo de halógeno en posición *orto* se encuentre a una distancia corta del centro del metal ácido, interactuando con él (figura 1)



← **Figura 1.-** Interacción *orto*-X...M'

Contando con estos antecedentes, nos planteamos preparar nuevos derivados aniónicos de platino que, además de actuar como bases de Lewis frente a otros centros metálicos, tengan la posibilidad de formar estructuras polinucleares o supramoleculares. Para este propósito necesitaríamos preparar sustratos de platino que, junto a ligandos perhalogenados, coordinen otros ligandos que puedan actuar como puente o que permitan establecer interacciones intermoleculares, particularmente enlaces de hidrógeno. Los ligandos escogidos con este fin son aniones derivados de ácidos carboxílicos, que tienen características O-dadoras y, en algunos casos, también N-dadoras. El platino (II), como metal blando, 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.⁹

En trabajos anteriores a este se ha explorado la posibilidad de obtener este tipo de compuestos y los ensayos han resultado positivos. Así, se ha preparado el complejo tetranuclear $(\text{NBu}_4)_4[\{\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-malonato})_2\}]$ por reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido malónico, que se coordina a los centros de platino a través de 4 átomos de O, dando lugar a un metalaciclo de 12 eslabones en el que los ligandos malonato actúan a la vez como puente y quelato.¹⁰

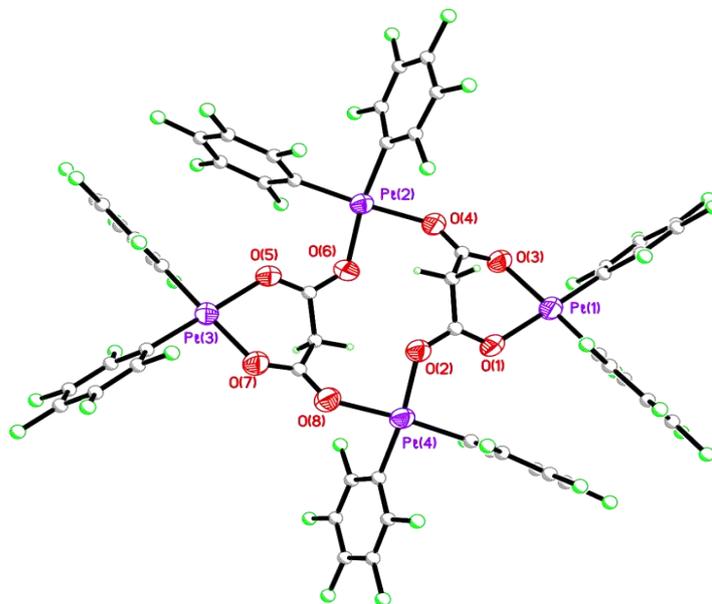


Figura 2.- Estructura del anión $[Pt_4(C_6F_5)_8(\mu\text{-malonato})_2]^{4-}$

Otro producto también preparado con anterioridad es el complejo $(NBu_4)_2[Pt(C_6F_5)_2(\text{Horot})]$, que en estado sólido forma supramoléculas de dos unidades por la formación de un doble enlace de hidrógeno.¹¹

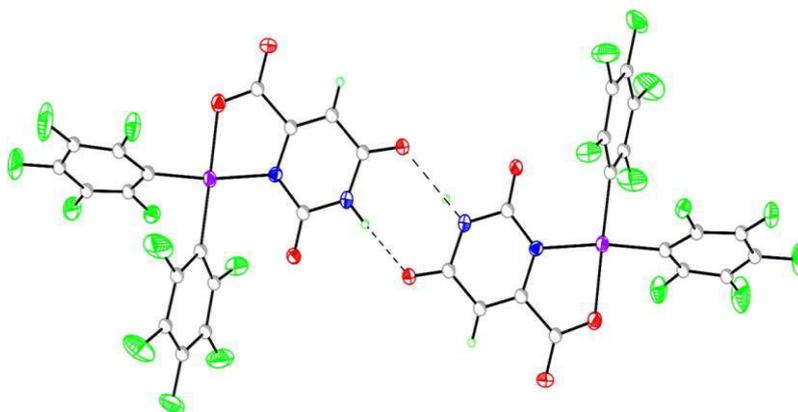


Figura 3.- Estructura del anión $[Pt(C_6F_5)_2(\text{Horot})]^{2-}$

En esta memoria describimos el resultado de la reacción entre el sustrato aniónico de platino $(NBu_4)_2[Pt(C_6F_5)_4]$ y los ácidos oxálico, dipicolínico, isocincomerónico, cítrico, málico y tartárico. Los productos resultantes se han caracterizado mediante técnicas espectroscópicas y, cuando ha sido posible, difracción de rayos X. Finalmente se ha ensayado su reactividad frente a centros ácidos metálicos.

2.- OBJETIVOS 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 ligandos polifuncionales O- y N-dadores, que puedan coordinarse 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.

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 técnicas espectroscópicas (IR y RMN), lo que requiere preparar las muestras, realizar las medidas e interpretar los resultados. Se ha medido la conductividad molar de los compuestos preparados. También se han adquirido nociones de luminiscencia y 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

El complejo dianiónico $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, que tiene una estructura plano cuadrada como la mayoría de los compuestos de Pt(II), ha sido ampliamente utilizado como punto de partida para preparar nuevos complejos de platino.¹² Los enlaces Pt–C₆F₅ pueden romperse en presencia de protones, de modo que se elimina C₆F₅H y la posición de coordinación vacante puede ser ocupada por otras especies. Un ejemplo de este tipo de reacción es la siguiente:⁵



Si esa reacción se lleva en presencia de un ligando L, éste puede coordinarse en la posición de coordinación que se genera por la ruptura del enlace Pt–C dando derivados de estequiometría $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{L}]$.⁶

Con el fin de sintetizar especies de platino que contengan grupos pentafluorofenilo y además ligandos derivados de ácidos orgánicos, se ha llevado a cabo la reacción entre el sustrato $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y los correspondientes ácidos.

Todas las reacciones se han llevado a cabo en condiciones similares. La acidez de los compuestos orgánicos es suficiente para romper los enlaces Pt–C, por lo que los ligandos tienen el doble papel de provocar la ruptura de los enlaces Pt–C y, una vez desprotonados, coordinarse en la posición de coordinación vacante. No obstante, no son ácidos fuertes y tampoco son muy solubles, por lo que es necesario trabajar a temperatura de reflujo y durante varias horas para que las reacciones tengan lugar.

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



La reacción entre el sustrato $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido oxálico tiene lugar en proporción 1:1 y en acetona a reflujo durante al menos 7 horas. El ácido oxálico se desprotona completamente y se coordina en modo puente a dos centros de Pt dando un complejo binuclear, formándose C₆F₅H por abstracción de los protones. Cada uno de los grupos carboxilato forma un quelato con cada átomo de platino. El tratamiento posterior permite obtener un sólido blanco, que se ha identificado como $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$ (**1**). El rendimiento de esta reacción es moderado, alrededor del 50 %.

El IR del producto muestra bandas de todos los grupos presentes. Es muy significativa la presencia de una banda intensa a 1618 cm^{-1} , correspondiente a la vibración $\nu(\text{CO})$, que en el ácido oxálico libre aparece a 1654 cm^{-1} . Es precisamente la coordinación al centro

metálico la que debilita el enlace C–O y hace que la vibración correspondiente a este enlace sea de menor energía.

En el espectro ^1H -RMN de **1** únicamente aparecen las 4 señales correspondientes al catión NBu_4^+ (δ 3,44; 1,82; 1,44 y 0,98 ppm). En el espectro ^{19}F -RMN aparecen 3 señales (δ –121,64; –168,33 y –169,85), que corresponden a los 3 tipos de flúor presentes en los anillos C_6F_5 (F-*orto*, F-*para* y F-*meta*). El F-*orto* aparece como un doblete complejo y muestra además los satélites correspondientes al acoplamiento con el ^{195}Pt ($^3J_{\text{Pt-F}} = 527$ Hz). El F-*para* aparece como un triplete y el F-*meta* como un multiplete.

La medida de la conductividad molar de este compuesto en acetona da un valor de $64 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, compatible con un electrolito 1:2 con un anión muy voluminoso.

Se determinó la estructura de este producto mediante la técnica de difracción de rayos X. En la figura 4 aparece la representación gráfica del anión y en las tablas 1 y 2 figuran los datos seleccionados de distancias y ángulos. El anión oxalato emplea sus 4 átomos de oxígeno para coordinarse: dos átomos de oxígeno se unen a un centro de platino y los dos restantes se unen al otro centro de platino. De esto resulta un complejo dinuclear de estequiometría $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$, en el que el esqueleto del ligando oxalato y los centros metálicos son coplanares.¹³ La rigidez del ligando oxalato favorece dicha coplanaridad.

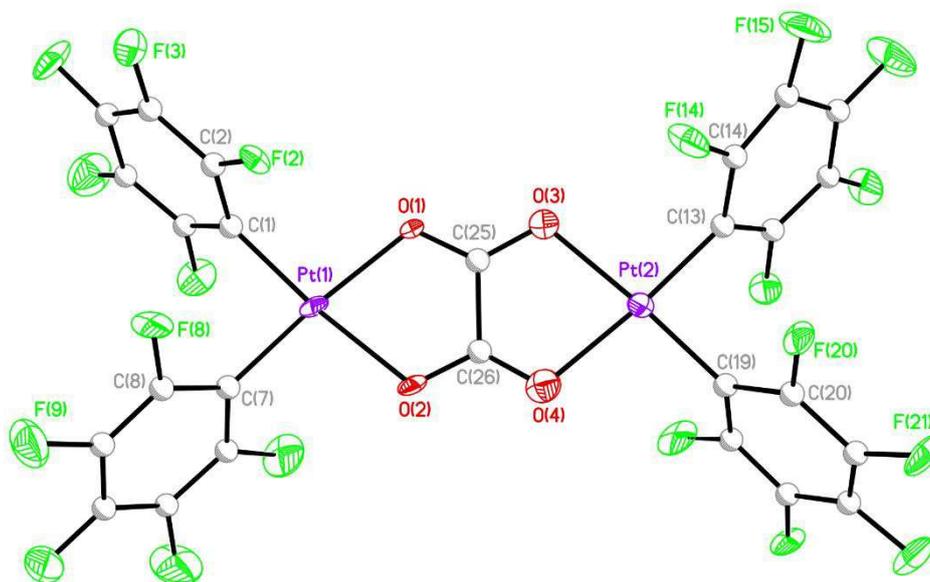


Figura 4.- Estructura del anión complejo $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2-}$

El entorno de coordinación que presentan los dos centros de platino es planocuadrado. Las distancias de enlace Pt–C están comprendidas entre 1,95 y 1,98 Å y las distancias Pt–O toman valores entre 2,115 y 2,133 Å. Los ángulos C–C–O en el ligando oxalato varían entre 115,2° y 120,4°. Los dos ángulos C–Pt–C (que involucran a los fragmentos

Pt(C₆F₅)₂) son iguales (88,3°). Esto, unido a la similitud de los dos ángulos O–Pt–O, indica que la estructura de este anión es prácticamente simétrica.

Los compuestos como este en que la coordinación del oxalato al metal ocurre a través de los 4 átomos de oxígeno no son muy abundantes en la bibliografía.¹³ Sí son más comunes aquellos compuestos en los que la coordinación del oxalato tiene lugar a través de dos átomos de oxígeno. Resulta por tanto bastante novedoso encontrar una estructura como esta, en la cual este ligando se coordina a dos centros metálicos simultáneamente.

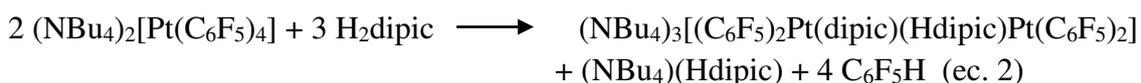
Tabla 1: Distancias seleccionadas

Pt(1)-C(7)	1,98(2) Å	Pt(2)-O(3)	2,122(14) Å
Pt(1)-C(1)	1,976(12) Å	Pt(2)-O(4)	2,133(15) Å
Pt(1)-O(1)	2,115(13) Å	O(1)-C(25)	1,24(2) Å
Pt(1)-O(2)	2,129(13) Å	O(2)-C(26)	1,27(3) Å
Pt(2)-C(19)	1,95(3) Å	O(3)-C(25)	1,27(2) Å
Pt(2)-C(13)	1,96(2) Å	O(4)-C(26)	1,23(2) Å

Tabla 2: Ángulos seleccionados

C(7)-Pt(1)-C(1)	88,3(8) °	C(13)-Pt(2)-O(3)	95,1(7) °
C(7)-Pt(1)-O(1)	173,9(7) °	C(19)-Pt(2)-O(4)	96,1(10) °
C(1)-Pt(1)-O(1)	96,9(5) °	C(13)-Pt(2)-O(4)	175,6(8) °
C(7)-Pt(1)-O(2)	97,0(8) °	O(3)-Pt(2)-O(4)	80,6(6) °
C(1)-Pt(1)-O(2)	174,6(5) °	C(25)-O(1)-Pt(1)	114,5(12) °
O(1)-Pt(1)-O(2)	77,8(5) °	C(26)-O(2)-Pt(1)	114,5(14) °
C(19)-Pt(2)-C(13)	88,3(11) °	C(25)-O(3)-Pt(2)	111,0(13) °
C(19)-Pt(2)-O(3)	176,5(10) °	C(26)-O(4)-Pt(2)	110,1(14) °
O(1)-C(25)-O(3)	125,3(19) °	O(4)-C(26)-O(2)	124(2) °
O(1)-C(25)-C(26)	117,6(12) °	O(4)-C(26)-C(25)	120,4(15) °
O(3)-C(25)-C(26)	117,1(13) °	O(2)-C(26)-C(25)	115,2(14) °

3.2.- Reacción entre (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₄] y ácido dipicolínico



De acuerdo con la ecuación 2 la reacción tiene lugar en proporción 2:3, es decir, con exceso del ligando. Este exceso de ligando no va destinado a la coordinación con el centro metálico, sino que se destina a la formación de un subproducto. El rol del ligando es participar en la ruptura de los enlaces Pt–C y culminar con la coordinación al centro metálico. El producto de esta reacción se aísla como un sólido microcristalino de color

amarillo pálido insoluble en isopropanol, que ha sido identificado como $(\text{NBu}_4)_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**2**).

En el espectro de IR, una banda relativamente intensa y ancha centrada en 1577 cm^{-1} denota la presencia de un grupo carbonilo, ya que se corresponde con la vibración $\nu(\text{CO})$. Esta banda está presente en el ligando libre, pero aparece sobre 1689 cm^{-1} , es decir, su energía ha disminuido 112 cm^{-1} como consecuencia de la coordinación del ligando dipic al centro metálico.

Se registraron los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y flúor. En el espectro ^1H -RMN hay un total de 8 señales distintas. De estas señales, 4 corresponden al catión NBu_4^+ del complejo (δ 3,45; 1,83; 1,44 y 0,98 ppm). Las señales en la zona aromática corresponden a los diferentes protones del anillo piridina, que forma el esqueleto del ligando dipic (δ 8,36; 8,19 y 7,81 ppm). La señal a $\delta = 1,11$ ppm corresponde a un hidrógeno puente a dos oxígenos de grupos carboxilato del ligando, como se comentará más adelante. En el ^{19}F -RMN aparecen las señales correspondientes a los *F-orto* (con satélites de Pt), *F-para* y *F-meta*. No obstante, se puede ver que hay 2 señales para cada tipo de flúor. Efectivamente, como se ha visto en la estructura cristalina del complejo, el ligando dipicolinato se coordina de modo quelato al centro de platino a través de un átomo de N y de un átomo de O, lo que hace que los grupos C_6F_5 no sean equivalentes y generen señales diferentes en el espectro.

Se ha caracterizado estructuralmente este producto mediante difracción de rayos X. La estructura de **2** muestra que es un agregado supramolecular de dos subunidades, unidas mediante un enlace de hidrógeno, que es el responsable de la señal a $\delta = 1,11$ ppm en el espectro de protón. La figura 5 ilustra bien esta circunstancia. En las tablas 3 y 4 aparecen los datos seleccionados de distancias y ángulos.

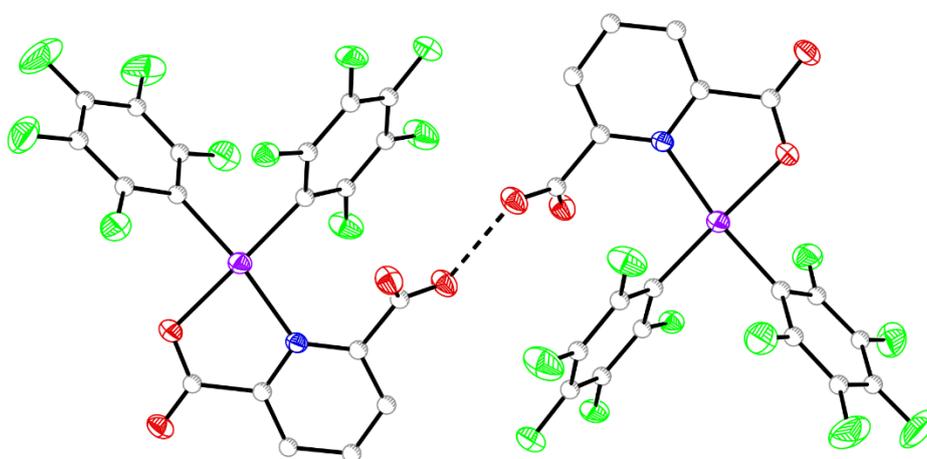


Figura 5.- Estructura del anión $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^{3-}$

La línea discontinua representa la interacción de las dos subunidades $[(C_6F_5)_2Pt(dipic)]$ mediante enlace de hidrógeno. Puede considerarse formalmente que en una de las subunidades el ligando está desprotonado y en la otra no. La distancia entre los átomos de oxígeno es de 2.4 Å y el enlace de hidrógeno es simétrico.

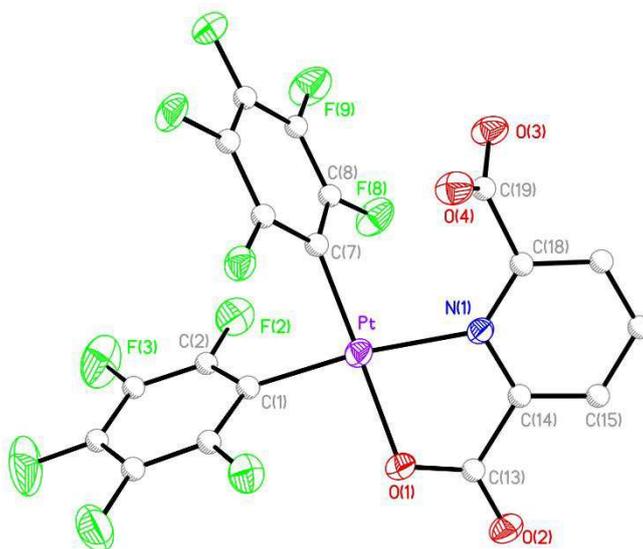


Figura 6.- Estructura de la subunidad $[(C_6F_5)_2Pt(dipic)]$

En esta figura se muestra la coordinación del ligando dipic al centro metálico de un modo quelato a través del oxígeno de uno de los grupos carboxilo y del átomo de nitrógeno piridínico. El entorno de coordinación del platino es planocuadrado. Las distancias Pt–C son muy similares (1,991 y 2,001 Å). Las distancias Pt–O y Pt–N son 2,080 y 2,103 Å, respectivamente. Los ángulos entre ligandos contiguos son próximos a 90°, y entre ligandos opuestos son próximos a 180°, como se espera en un entorno planocuadrado. Los planos de los dos anillos C_6F_5 forman ángulos de 58 y 72° con respecto al plano del platino. Mientras que el grupo carboxilato del quelato es coplanar con el anillo piridínico¹⁴, el otro grupo carboxilato del ligando forma un ángulo de 58 °.

Tabla 3: Distancias seleccionadas

Pt–C(7)	1,991(5) Å	O(2)–C(13)	1,227(6) Å
Pt–C(1)	2,001(6) Å	O(3)–C(19)	1,280(7) Å
Pt–O(1)	2,080(4) Å	O(4)–C(19)	1,215(7) Å
Pt–N(1)	2,103(5) Å	N(1)–C(18)	1,336(7) Å
O(1)–C(13)	1,285(7) Å	N(1)–C(14)	1,363(7) Å

Tabla 4: Ángulos seleccionados

C(7)–Pt–C(1)	86,5(2) °	C(1)–Pt–N(1)	172,3(2) °
C(7)–Pt–O(1)	177,9(2) °	O(1)–Pt–N(1)	80,46(16) °
C(1)–Pt–O(1)	92,4(2) °	C(13)–O(1)–Pt	114,1(4) °
C(7)–Pt–N(1)	100,6(2) °		

La siguiente figura muestra el empaquetamiento de anión y catión en este complejo:

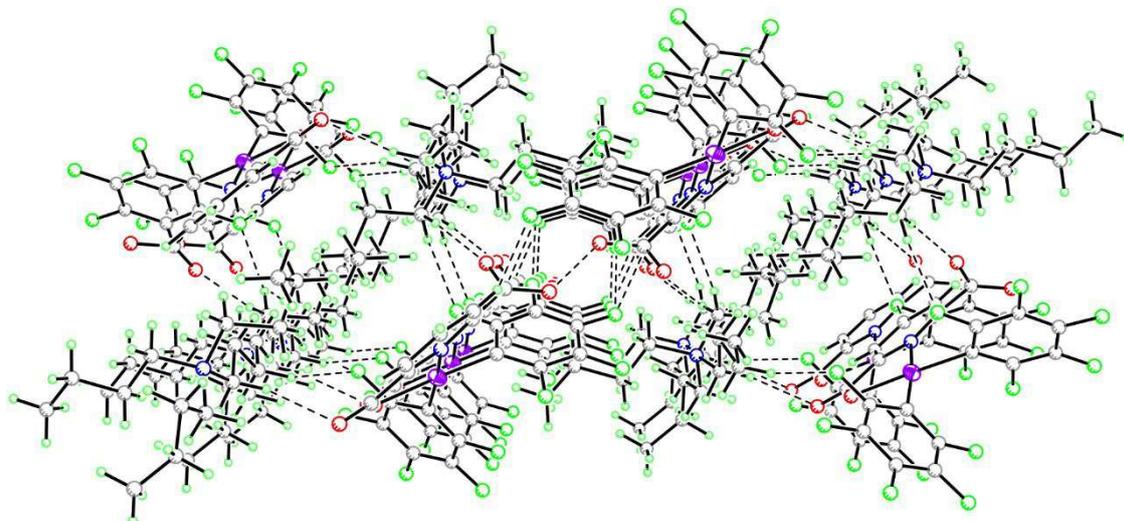


Figura 7.- Empaquetamiento de $(NBu_4)_3[(C_6F_5)_2Pt(dipic)(Hdipic)Pt(C_6F_5)_2]$

El compuesto **2** es luminiscente en estado sólido tanto a temperatura ambiente (298 K) como a baja temperatura (77 K) (ver figura 8). Exhibe una banda de emisión verde-azulada con máximo a 503 nm a temperatura ambiente que se estructura al bajar la temperatura a 77 K (473, 503_{max}, 534 nm). Las diferencias entre los máximos relativos 1261 y 1153 cm^{-1} están relacionadas con el esqueleto vibracional del ligando (dipic), lo que indica la participación de este en el estado emisor. El tiempo de vida medio a 298 K es relativamente largo (0.4 μs), característico de procesos de fosforescencia.

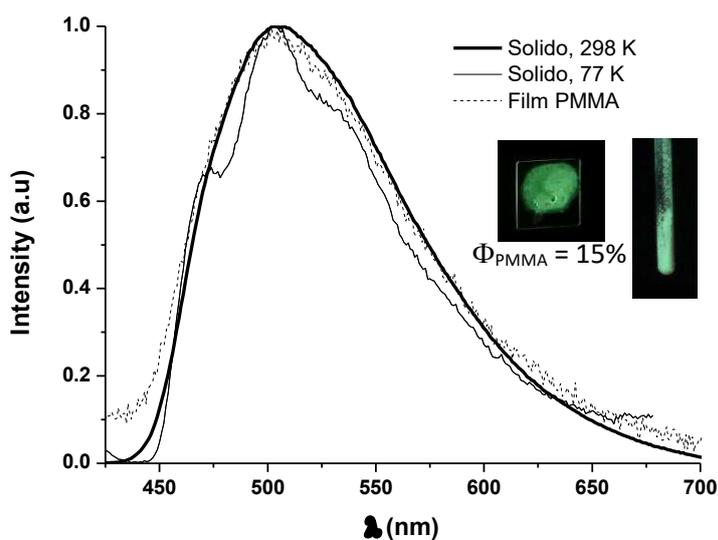
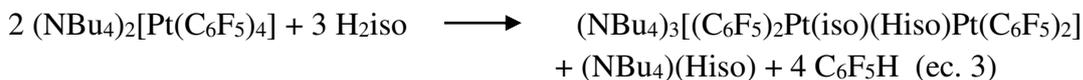


Figura 8.- Espectros de emisión normalizados de $(NBu_4)_3[(C_6F_5)_2Pt(dipic)(Hdipic)Pt(C_6F_5)_2]$. Fotografías bajo luz UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm)

Las medidas de rendimientos cuánticos se realizaron sobre films del compuesto en PMMA (polimetilmetacrilato) al 5% en peso, en atmósfera de argón obteniendo valores del 15%.

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



Se ha llevado a cabo la reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y el ácido isocincomerónico en acetona a reflujo (con unos mililitros de metanol para solubilizar el ligando). De esta reacción se ha aislado un sólido amarillo (**3**) que se ha caracterizado espectroscópicamente como $(\text{NBu}_4)_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{iso})(\text{Hiso})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$.

El objetivo de esta reacción era comparar la estructura del derivado obtenido en esta reacción con la del complejo $(\text{NBu}_4)_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, ya que los ligandos dipic (2,6-piridinadicarboxilato) e iso (2,5-piridinadicarboxilato) son isómeros y ver la influencia de ambos ligandos en los empaquetamientos. No ha sido posible obtener cristales para llevar a cabo la determinación estructural del complejo **3**, por lo que la identificación del complejo **3**, para el que suponemos la misma estequiometría que el complejo **2**, es tentativa y se ha basado en los datos espectroscópicos.

Efectivamente, en el espectro ^{19}F -RMN aparecen 2 señales para cada uno de los tipos de flúor (F-*orto*, con satélites de Pt, F-*para* y F-*meta*). Esto indica que los 2 anillos pentafluorofenilo no son equivalentes y suponemos, al igual que en el complejo **2**, que la causa de la no equivalencia es que la coordinación del ligando al átomo de platino ha tenido lugar de forma quelato y un grupo C_6F_5 está en posición *trans* al átomo de O y el otro está *trans* al átomo de N.

El espectro de ^1H -RMN muestra que la proporción entre los protones de los cationes NBu_4^+ y del anillo piridínico es 3:2, lo que se explica si la estequiometría es $(\text{NBu}_4)_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{iso})(\text{Hiso})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$.

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

La reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y el ácido cítrico en acetona a reflujo durante varias horas ha dado lugar a un sólido blanco (**4**) que únicamente ha podido ser caracterizado espectroscópicamente. A pesar de los repetidos intentos, no ha sido posible obtener cristales, por lo que no sabemos con exactitud la estructura del compuesto.

El espectro de IR muestra que la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{CO})$ está desplazada con respecto al ligando libre. En el espectro de ^1H -RMN aparecen las señales correspondientes al catión NBu_4^+ y, además, 4 dobletes de muy baja intensidad. Esos dobletes suponemos que corresponden a cada uno de los protones de los grupos metileno, que no son equivalentes después de la coordinación del citrato. El espectro de ^{19}F -RMN indica que los grupos C_6F_5 no son equivalentes, ya que aparecen 2 señales distintas para cada tipo de átomos de flúor (*orto*, *meta* y *para*).

Con esta información proponemos que el compuesto **4** puede tener la estequiometría $(\text{NBu}_4)_5[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{cit})(\text{Hcit})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$. La situación sería similar a lo encontrado para el complejo **2**, con dos unidades conectadas a través de un enlace simétrico de hidrógeno, una de ellas con el citrato triplemente desprotonado y la otra con el citrato doblemente desprotonado y que conserva el tercer átomo de hidrógeno para formar el enlace de hidrógeno. La medida de la conductividad molar dio un valor de $98 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, que es compatible con la estequiometría propuesta.

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

Se llevó a cabo la reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido málico, en proporción 1:1, en acetona temperatura de reflujo durante 7 horas. Tras evaporar la disolución, la adición de agua al residuo resultante permitió separar un sólido blanco (**5**). La identificación de este sólido es incierta, por cuanto que todos los intentos de obtener monocristales han resultado infructuosos, ya que en su lugar se obtenían aceites y los datos espectroscópicos de que disponemos (IR, ^1H -RMN y ^{19}F -RMN) no nos permiten determinarla con exactitud. El espectro de ^1H -RMN presenta señales correspondientes al catión NBu_4^+ y también a los protones del ligando malato. El espectro de ^{19}F -RMN presenta señales correspondientes a los 3 tipos de flúor de los anillos pentafluorofenilo, pero hay varias señales de cada tipo, lo que indicaría la existencia de grupos C_6F_5 no equivalentes o de algún tipo de equilibrio en disolución. No pensamos que haya mezcla de productos porque, en ese caso, esperaríamos que hubiese un mayor número de señales en todos los espectros, incluyendo el espectro de IR.

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

Al igual que en la preparación inmediatamente anterior, la reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y ácido tartárico dio lugar a un sólido de color blanco (**6**), que no hemos podido identificar completamente al no haber podido obtener monocristales y no ser suficientemente concluyentes los datos espectroscópicos.

3.7.- Reacción entre $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-malonato})_2]$ 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 $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-malonato})_2]^{10}$ y diversos cationes metálicos (como Cd^{2+} , Gd^{2+} o Ba^{2+}) que se adicionaron al matraz de reacción en forma de nitratos o percloratos. La reacción se llevó a cabo en condiciones similares para todos ellos: en acetona y a temperatura ambiente durante tiempos que oscilaron entre 10 y 24 h. No obstante, en todos estos casos se recuperó parte del producto de partida, por lo que no hubo reacción.

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 Edwards RV3 para evaporar disolventes o para trabajar en atmósfera inerte cuando ha sido necesario. Se ha empleado una centrifugadora Hettich Zentrifugen Rotofix 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 Spectrum 100 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

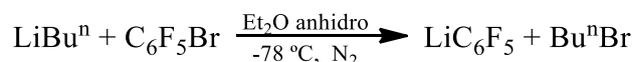
La toma de datos para la determinación estructural por difracción de rayos X se ha llevado a cabo utilizando un difractómetro Bruker Smart Apex CCD, equipado con un monocromador de grafito para la radiación Mo- $K\alpha$ y con un equipo de bajas temperaturas para trabajar a 100 K.

4.1.5.- Espectros de emisión y excitación

El estudio de las propiedades ópticas de los productos sintetizados se ha llevado a cabo en un espectrómetro Jobin-Yvon Horiba Fluorolog FL-3-11.

4.2.- Preparación de productos de partida e intermedios

4.2.1.- Preparación de LiC_6F_5



La reacción se lleva a cabo bajo atmósfera inerte, a una temperatura de $-78\text{ }^\circ\text{C}$. El material de trabajo (embudo de adición de presión compensada, matraz Schlenk, llave de paso de nitrógeno gas) ha de estar exento de humedad. En un matraz de 250 mL de dos bocas,

equipado con una llave de paso de nitrógeno y unido a un embudo de adición de presión compensada con un borboteador de parafina, se introducen unos 60 mL de éter dietílico anhidro y 2,86 mL (22,56 mmol) de BrC_6F_5 . A continuación la disolución se enfría a -78°C , para lo cual se utiliza un baño de CO_2 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 BuLi^n (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 LiC_6F_5 .

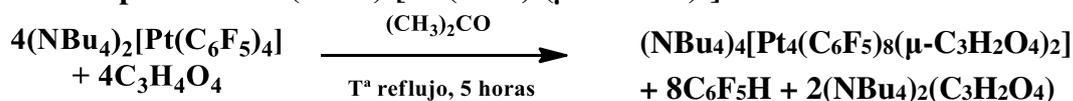
4.2.2.- Preparación de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$



Sobre la disolución de LiC_6F_5 (22,56 mmol) en éter dietílico anhidro a -78°C se añade 1,00 g (3,76 mmol) de PtCl_2 seco y finamente pulverizado. A continuación se retira el baño frío, permitiendo a la suspensión alcanzar 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 LiC_6F_5 . 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 o 3 veces, cuando se considere que se hayan eliminado las impurezas insolubles en cloroformo. La disolución, de color amarillo oscuro, se evapora a sequedad y se añade isopropanol al residuo. La suspensión resultante se filtra a través de tierra de diatomeas (con ello se eliminarán las impurezas insolubles en isopropanol). La adición de 1,82 g (5,64 mmol) de NBu_4Br sobre el filtrado alcohólico da lugar a la precipitación de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, de 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 $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$



En un matraz se disuelven 0,500 g (0,371 mmol) de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ en 15 mL de acetona. A continuación se añaden 0,039 g (0,371 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 mediante IR se identifica como $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y que es eliminada 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 $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$.

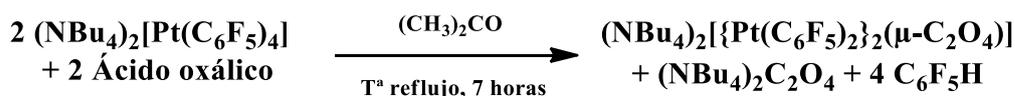
IR (298 K, ATR, cm^{-1}): 1570 $\nu(\text{C-O})$; 1269; 1057 $\nu(\text{Pt-C})$; 953 $\nu(\text{C-F})$; 812 (C_6F_5 , X-sensible); 799 (C_6F_5 , X-sensible).

$^1\text{H-RMN}$ (293 K, 400 MHz, acetona d_6 , ppm): 4,22 (s, 4 H, CH_2 Bu); 0,99 (t, 12 H, $J = 8$ 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, CF, C_6F_5); -169,95 (t, 1F, p- C_6F_5); -170,23 (t, 2F, m- C_6F_5).

4.3.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ con ácidos dicarboxílicos

4.3.1.- Preparación de $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$ (1)



En un matraz se disuelven 0,100 g (0,074 mmol) de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ en 15 mL de acetona. A continuación se añaden 0,094 g (0,074 mmol) de ácido oxálico. La mezcla se deja agitando a temperatura de reflujo durante 7 horas. La disolución se evapora a sequedad. Sobre el residuo aceitoso se añaden unos pocos mililitros 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, obteniéndose un sólido blanco que se filtra y se seca a vacío, identificándose como $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$.

IR (298 K, ATR, cm^{-1}): 1618 $\nu(\text{C-O})$; 1060 $\nu(\text{C-F})$; 955 (Resonancia de Fermi); 883 (NBu_4); 815, 802 (C_6F_5 , X-sensible).

$^1\text{H-RMN}$ (293 K, 400 MHz, acetona d_6 , ppm): 3,44 (m, 2H, N- CH_2 -); 1,82 (m, 2H, CH_2 Bu); 1,44 (sx, 2H, $J = 8$ Hz, CH_2 Bu); 0,98 (t, 3H, $J = 8$ Hz, CH_3 Bu).

$^{19}\text{F-RMN}$ (293 K, 400 MHz, acetona d_6 , ppm): -121,64 (m, 2F, o- C_6F_5); -168,33 (t, 1F, p- C_6F_5); -169,85 (m, 2F, m- C_6F_5).

4.3.2.-Preparación de $[\text{NBu}_4]_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (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 0,025 g (0,148 mmol) de ácido dipicolínico. La disolución de color amarillo se deja agitando a temperatura de reflujo durante 7 horas. Se evapora el disolvente a vacío y se añade isopropanol sobre el residuo. Tras agitar unos minutos, el producto, que es insoluble en isopropanol, se obtiene como un sólido de color amarillo. Este sólido se filtra, se lava con isopropanol y se deja secar al aire. Se identifica como $[\text{NBu}_4]_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$.

Rendimiento: 62 %

IR (298 K, ATR, cm^{-1}): 1577 $\nu(\text{C-O})$; 1057 $\nu(\text{C-F})$; 954 (Resonancia de Fermi); 896 (NBu_4); 812, 801 (C_6F_5 , X-sensible).

¹H-RMN (293 K, 400 MHz, acetona d₆, ppm): 8,36 (t, 2H, J= 8 Hz); 8,19 (dd, 2H, J= 8; 1,6 Hz); 7,81 (dd, 2H, J= 8; 1,6 Hz); 3,45 (m, 24H, N-CH₂-); 1,83 (m, 24H, CH₂ Bu); 1,44 (sx, 24H, J= 8 Hz, CH₂ Bu); 1,11 (d, 1H, J= 8 Hz); 0,98 (t, 36H, J = 8 Hz, CH₃ Bu).
¹⁹F-RMN (293 K, 400 MHz, acetona d₆, ppm): -120,50 (m, 2F, o-C₆F₅); -168,84 (dt, 1F, p-C₆F₅); -169,81 (m, 2F, m-C₆F₅).

4.3.3.-Reacción de (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₄] con ácido isocincomerónico (3)

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 0,025 g (0,148 mmol) de ácido isocincomerónico. El ligando no es soluble en acetona, por lo que han de añadirse 5 mL de metanol. La disolución amarilla se deja agitando a temperatura de reflujo durante 7 horas. Se evapora el disolvente a vacío y se añade isopropanol sobre el residuo. Tras añadir agua destilada y dejar el matraz en agitación una noche se obtiene un sólido de color amarillo, que se filtra y se deja secar al aire.

Rendimiento: 48 %.

IR (298 K, ATR, cm⁻¹): 1644 ν(C–O); 1058 ν(C–F); 955 (Resonancia de Fermi); 882 (NBu₄); 810, 798 (C₆F₅, X-sensible).

¹H-RMN (293 K, 400 MHz, acetona d₆, ppm): 8,51 (m, 2H); 7,89 (d, 1H, J= 8 Hz); 3,28 (m, 12H, N-CH₂-); 1,65 (m, 12H, CH₂ Bu); 1,27 (sx, 12H, J= 8 Hz, CH₂ Bu); 0,97 (d, 1H, J= 8 Hz); 0,81 (t, 18H, J = 8 Hz, CH₃ Bu).

¹⁹F-RMN (293 K, 400 MHz, acetona d₆, ppm): -120,35 (m, 2F, o-C₆F₅); -168,74 (m, 3F, p-C₆F₅ y m-C₆F₅)

4.3.4.- Reacción de (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₄] con ácido cítrico (4)

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 0,029 g (0,148 mmol) de ácido cítrico. La disolución se deja agitando a temperatura de reflujo durante 6 horas. Se evapora el disolvente a vacío y se añade isopropanol sobre el residuo sin que aparezca ningún precipitado. La adición de agua destilada provoca la aparición de un sólido blanco, que se filtra y se deja secar al aire.

IR (298 K, ATR, cm⁻¹): 1580 ν(C–O); 1059 ν(C–F); 955 (Resonancia de Fermi); 882 (NBu₄); 812, 799 (C₆F₅, X-sensible).

¹H-RMN (293 K, 400 MHz, acetona d₆, ppm): 4,96 (d, 1H, J= 12 Hz); 4,39 (d, 1H, J= 16 Hz); 3,70 (d, 1H, J= 12 Hz); 3,32 (m, 28H, N-CH₂-); 2,91 (d, 1H, J= 16 Hz); 1,70 (m, 28H, CH₂ Bu); 1,33 (sx, 28H, J= 8 Hz, CH₂ Bu); 0,84 (t, 42H, J = 8 Hz, CH₃ Bu).

4.3.5.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ con ácido málico (5)

En un matraz se disuelven 0,500 g (0,371 mmol) de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ en 15 mL de acetona. A continuación se añaden 0,050 g (0,371 mmol) de ácido DL-málico. 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. No aparece ningún precipitado, por lo que se evapora el volumen a la mitad y se añade agua destilada. Tras varias horas de agitación, el sólido blanco que aparece se filtra y se deja secar al aire.

IR (298 K, ATR, cm^{-1}): 1566 $\nu(\text{C}-\text{O})$; 1058 $\nu(\text{C}-\text{F})$; 952 (Resonancia de Fermi); 880 (NBu_4); 811, 798 (C_6F_5 , X-sensible).

^1H -RMN (293 K, 400 MHz, acetona d_6 , ppm): 3,31 (m, 36H, N- CH_2 -); 1,69 (m, 36H, CH_2 Bu); 1,35 (sx, 36H, $J = 8$ Hz, CH_2 Bu); 0,97 (d, 1H, $J = 8$ Hz); 0,84 (t, 54H, $J = 8$ Hz, CH_3 Bu).

^{19}F -RMN (293 K, 400 MHz, acetona d_6 , ppm): -121,31 (m, 2F, o- C_6F_5); -170,35 (m, 3F, p- C_6F_5 y m- C_6F_5).

4.3.6.-Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ con ácido tartárico (6)

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 0,022 g (0,148 mmol) de ácido DL-tartárico. La disolución se deja agitando a temperatura de reflujo durante 6 horas. Se evapora el disolvente a vacío y se añade isopropanol sobre el residuo. Aparece una pequeña cantidad de sólido blanco, que mediante IR se identifica como $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y que es eliminada 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 grisáceo, lo que permite separarlo mediante filtración. Se deja secar al aire.

IR (298 K, ATR, cm^{-1}): 1567 $\nu(\text{C}-\text{O})$; 1057 $\nu(\text{C}-\text{F})$; 954 (Resonancia de Fermi); 878 (NBu_4); 810, 798 (C_6F_5 , X-sensible).

^1H -RMN (293 K, 400 MHz, acetona d_6 , ppm): 3,44 (m, 24H, N- CH_2 -); 1,81 (m, 24H, CH_2 Bu); 1,46 (sx, 24H, $J = 8$ Hz, CH_2 Bu); 1,11 (d, 4H, $J = 8$ Hz); 0,98 (t, 36H, $J = 8$ Hz, CH_3 Bu).

**Las figuras correspondientes a los espectros de IR, ^1H -RMN y ^{19}F -RMN de estos productos pueden consultarse en los anexos al final de este trabajo.*

4.4.- Reacciones con sales metálicas

4.4.1.-Reacción de $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$ con sales metálicas

Se llevó a cabo la reacción de $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$ con varias sales metálicas (Gd^{3+} , Ba^{2+} , Cd^{2+}), pero no se logró determinar ni identificar producto alguno de esta reacción. Una reacción estándar se describe a continuación.

Se hicieron reaccionar 0,152 g (0,046 mmol) del complejo con 0,046 mmol de una sal metálica X, donde X = Gd(NO₃)₃·6H₂O, Ba(NO₃)₂, CdI₂. La reacción se llevó a cabo en un matraz con 15 mL de acetona. Se dejó la mezcla a temperatura ambiente y en agitación durante un tiempo que oscila entre 10 y 24 horas. Se evaporó el disolvente y se añadió isopropanol al residuo. No se consiguió obtener ningún producto.

4.4.2.-Reacción de (NBu₄)₂[{Pt(C₆F₅)₂]₂(μ-C₂O₄) con sales metálicas

Este complejo se hizo reaccionar con sales metálicas (Sn²⁺, Tl⁺, Ni²⁺), pero no se pudo identificar o determinar ningún producto de esta reacción.

En un matraz con 15 mL de acetona, se hicieron reaccionar 0,150 g del complejo (0,093 mmol) con 0,093 mmol de una sal metálica X, donde X = SnCl₂·2H₂O, TlNO₃, Ni(NO₃)₂. La reacción transcurre en agitación y a temperatura ambiente, durante un tiempo de entre 10 y 15 horas. Tras evaporar el disolvente, se añadió isopropanol al residuo, pero no se obtuvo producto alguno.

4.5.- Resolución de las estructuras cristalinas (complejos 1 y 2)

Los cristales de (NBu₄)₂[{Pt(C₆F₅)₂]₂(μ-C₂O₄) (1) y [NBu₄]₃[(C₆F₅)₂Pt(dipic)(Hdipic)Pt(C₆F₅)₂] (2) se obtuvieron por difusión lenta de n-hexano sobre una disolución de los respectivos complejos en acetona a temperatura ambiente. 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 difractoro 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 omega, situado inicialmente a -28°, en tres conjuntos de datos a valores de φ = 0, 120 y 240, con el detector situado a 2θ = 28°. En cada uno de estos conjuntos se tomaron 606 imágenes a intervalos de 0.3° y 20 segundos de exposición. Estos conjuntos de datos se integraron utilizando el programa SAINT.¹⁵ La corrección de absorción se llevó a cabo con el programa SADABS.¹⁶ Se aplicaron también correcciones de Lorentz y polarización. Las estructuras se resolvieron por métodos directos y los átomos 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. Las estructuras se refinaron utilizando el programa SHELXL-97.¹⁷

5.- CONCLUSIONES

- 1.- Se han sintetizado seis nuevos complejos de Pt(II), por reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ con distintos ácidos dicarboxílicos (oxálico, dipicolínico, isocincomerónico, cítrico, málico y tartárico) a temperatura de reflujo en acetona.
- 2.- La ruptura de algunos de los enlaces Pt–C₆F₅ del sustrato de partida, por acción de los protones de los ácidos orgánicos permite que los aniones resultantes se incorporen a la esfera de coordinación del centro metálico.
- 3.- Se ha determinado la estructura cristalina de dos de los complejos sintetizados, lo cual ha permitido conocer la estequiometría de la reacción. Estos dos nuevos complejos son $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$ (**1**), complejo dinuclear en el cual el ligando oxalato presenta un inusual modo de coordinación (a través de sus 4 átomos de oxígeno) y $[\text{NBu}_4]_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**2**), con un enlace de hidrógeno intramolecular.
- 4.- Se han estudiado las propiedades ópticas a temperatura ambiente y baja temperatura del complejo $[\text{NBu}_4]_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**2**), sobre film de PMMA.
- 5.- Se ha ensayado la reactividad del complejo $(\text{NBu}_4)_4[\text{Pt}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_8(\mu\text{-C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$ frente a los iones Gd^{3+} , Ba^{2+} y Cd^{2+} , pero no ha habido reacción.
- 6.- Se estudiado la reactividad de $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$ (**1**) frente a Sn^{2+} , Tl^+ y Ni^{2+} , sin que haya sido posible aislar un producto de estas reacciones.

6.- BIBLIOGRAFÍA

1.- a) Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y.; Aratani, N.; Choi, S.; Choi, E.; Yazaydin, A.; Snurr, R.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. Ultrahigh Porosity in Metal–Organic Frameworks. *Science* **2010**, *329* (5990), 424–428; DOI: 10.1126/science.1192160.

b) Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K. Homochiral Metal–Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1196–1231; DOI: 10.1021/cr2003147.

c) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1126–1162; DOI: 10.1021/cr200101d.

d) Eubank, J.; Mouttaki, H.; Cairns, A.; Belmabkhout, Y.; Wojtas, L.; Luebke, R.; Alkordi, M.; Eddaoudi, M. The Quest for Modular Nanocages: tbo-MOF as an Archetype for Mutual Substitution, Functionalization, and Expansion of Quadrangular Pillar Building Blocks. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (36), 14204–14207; DOI: 10.1021/ja205658j.

2.- a) G. R. Desiraju *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier: Amsterdam, 1989.

b) J. W. Steed; D. R. Turner; K. J. Wallace *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Wiley: Chichester, 2007.

c) J. W. Steed; J. L. Atwood *Supramolecular Chemistry*, Wiley: Chichester, 2000.

d) E. R. T. Tiekink; J. J. Vittal; M. J. Zaworotko *Organic Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*, Wiley: New York, 2010.

e) Brammer, L. Developments in inorganic crystal engineering. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (8), 476–489; DOI: 10.1039/b313412c.

f) Biradha, K.; Su, C.; Vittal, J. Recent Developments in Crystal Engineering. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (4), 875–886; DOI: 10.1021/cg101241x.

g) J. D. Dunitz *Perspectives in Supramolecular Chemistry, Vol. 2: The Crystal as a Supramolecular Entity*, Wiley: Chichester, 1996.

3.- N. N. Greenwood; A. Earnshaw *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, 1993.

4.- a) Usón, R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Tomás, M. Mono- and bi-nuclear anionic pentafluorophenyl complexes of palladium(II) and platinum(II). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 888–894; DOI: 10.1039/dt9800000888.

b) Usón, R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Tomás, M.; Reoyo, I. Synthesis and reactivity of anionic mono- and binuclear pentachlorophenyl complexes of palladium(II) and platinum(II). *Organometallics* **1983**, *2* (10), 1386–1390; DOI: 10.1021/om50004a023.

5.- R. Usón; J. Forniés; M. Tomás; R. Fandos Tris(pentafluorophenyl)platinate(II) complexes. *J. Organometal. Chem.* **1984**, *263* (2), 253–260; DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99190-3.

6.- R. Usón; J. Forniés; M. Tomás; I. Ara; B. Menjón Action of HCl upon the Pt-C bonds in $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]$ and $[\text{NBu}_4]_2[\text{trans-PtCl}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$: synthesis of tris(pentachlorophenyl), $[\text{NBu}_4] [\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_3\text{L}]$ and dichloro-monopentachlorophenylplatinatate(II), $[\text{NBu}_4] [\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{L}]$, complexes. *J. Organometal. Chem.* **1987**, 336 (1–2), 129–135; DOI: 10.1016/0022-328X(87)87162-0.

7.- a) Martín, A.; Belío, Ú.; Fuertes, S.; Sicilia, V. Luminescent Pt-Ag Clusters Based on Neutral Benzoquinolate Cyclometalated Platinum Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (12), 2231–2247; DOI: 10.1002/ejic.201201528.

b) Fuertes, S.; Woodall, C.; Raithby, P.; Sicilia, V. Heteropolynuclear Pt(II)–M(I) Clusters with a C^NC Biscyclometalated Ligand. *Organometallics* **2012**, 31 (11), 4228–4240; DOI: 10.1021/om300170j.

8.- a) R. Usón; J. Forniés Synthesis and structures of novel types of heteronuclear Pt→M (M→Ag, Sn or Pb) neutral or anionic organometallic complexes. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 165–177; DOI: 10.1016/S0020-1693(00)92358-2.

b) R. Usón; J. Forniés; M. Tomás; I. Usón $(\text{NBu}_4)[\text{Sn}\{\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$, an Unusual Cluster with Three Pt^{II} → Sn^{II} Bonds. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29 (12), 1449–1450; DOI: 10.1002/anie.199014491.

c) R. Usón; J. Forniés; L. R. Falvello; M. A. Usón; I. Usón Synthesis and molecular structure of bis(tetrabutylammonium)bis[tetrakis(perfluorophenyl)palladium] plumbate (2-), the first lead(II) compound linearly bonded to two metal atoms. *Inorg. Chem.* **1992**, 31 (18), 3697–3698; DOI: 10.1021/ic00044a007.

d) R. Usón; J. Forniés; M. Tomás; R. Garde; R. I. Merino Synthesis of Heteronuclear Pt–Tl Complexes with Donor–Acceptor Bonds. X-ray Structures of *cis*- $[\text{Tl}(\mu_2\text{-OOCCH}_3)\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ and $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2\{\mu_2\text{-O}, \mu_3\text{-O}(\text{CCH}_3)\text{Tl}\}_2]$. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (7), 1383–1387; DOI: 10.1021/ic960453y.

e) R. Usón; J. Forniés; L. R. Falvello; I. Ara; I. Usón Pentafluorophenyl trinuclear $[\text{Pt}_2\text{Hg}]$ and hexanuclear $[\text{Pt}_4\text{Hg}_2]$ anionic complexes containing unbridged Pt–Hg bonds and OH bridges. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212 (1–2), 105–113; DOI: 10.1016/S0020-1693(00)92315-6.

f) Ara, I.; Falvello, L.; Forniés, J.; Gomez-Cordón, J.; Lalinde, E.; Merino, R.; Usón, I. A luminescent Pt₃Pb cluster with three Pt(II)→Pb(II) bonds. *J. Organometal. Chem.* **2002**, 663 (1–2), 284–288; DOI: 10.1016/S0022-328X(02)01991-5.

g) J. Forniés; S. Fuertes; A. Martín; V. Sicilia; B. Gil; E. Lalinde Extended structures containing Pt(II)–Tl(I) bonds. Effect of these interactions on the luminescence of cyclometalated Pt(II) compounds. *Dalton Trans.* **2009**, 0 (12), 2224–2234; DOI: 10.1039/B819323A.

h) J. R. Berenguer; J. Fernández; B. Gil; E. Lalinde; S. Sánchez Rhomboidal Heterometallic Alkynyl Based Pt₂Cd₂ Clusters: Structural, Photophysical, and Theoretical Studies. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (9), 4232–4244; DOI: 10.1021/ic100072a.

i) U. Belío; S. Fuertes; A. Martín Synthesis and Characterization of a “Pt₃Tl” Cluster Containing an Unprecedented Trigonal Environment for Thallium(I). *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (10) 5627–5629; DOI: 10.1021/ic400167w.

j) U. Belío; S. Fuertes; A. Martín Preparation of Pt–Tl clusters showing new geometries. X-ray, NMR and luminescence studies. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (28), 10828–10843; DOI: 10.1039/C4DT00536H.

9.- Lippert, B.; Sanz Miguel, P. More of a misunderstanding than a real mismatch? Platinum and its affinity for aqua, hydroxido, and oxido ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 327–328, 333–348; DOI: 10.1016/j.ccr.2016.03.008.

10.- Resultados no publicados. TFG Sergio Marcuello García, Universidad de Zaragoza, 2017.

11.- Resultados no publicados. TAD Santiago Nariman Ruiz, Universidad de Zaragoza, 2013.

12.- R. Usón; J. Forniés Organopalladium and Platinum Compounds with Pentahalophenyl Ligands. *Advances in Organometallic Chemistry* **1988**, 28, 219–297; DOI: 10.1016/S0065-3055(08)60115-X.

13.- Andersson Arias; Juan Forniés; Consuelo Fortuño; Antonio Martín From a di- and trinuclear phosphanido fragment to tetra- and hexanuclear platinum(II) complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 407, 189–196; DOI: 10.1016/j.ica.2013.07.048.

14.- Gavino Chessa; Giampaolo Marangoni; Bruno Pitteri; Valerio Bertolasi; Gastone Gilli; Valeria Ferretti Synthesis and characterization of square-planar platinum(II) and palladium(II) complexes with pyridine-2,6-dicarboxylic acid (H₂dipic). X-ray crystal structure of *trans*-Na₂[Pt(dipic)₂].6H₂O and K[Pt(dipic)I].1/2H₂O. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 185 (2), 201–210; DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85445-6.

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

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

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