



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Reacciones de oxidación en perhalofenilcarboxilato derivados de platino(II)

*Oxidation reactions in perhalophenyl carboxylate
derivatives of platinum(II)*

Autor: Sergio Marcuello García

Directora: Irene Victoria Ara Laplana

Facultad de Ciencias / Universidad de Zaragoza

Septiembre 2019

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas a las que debo agradecer su ayuda durante la realización de este trabajo y que han contribuido a que finalmente pueda ser presentado.

En primer lugar quiero mencionar a todo el grupo de investigación *Platineros*, en el que me he encontrado como en casa en estos últimos dos años, y en especial a la *Dra. Irene Victoria Ara Laplana*, directora de este Trabajo fin de máster, quien me ha apoyado de manera personal e institucional. No puedo dejar de mencionar a los predoctores *David Campillo Pérez*, *Lorenzo Arnal Vallés*, *Daniel Joven Sánchez*, *Alberto Pérez Bitrián* y *Víctor Varela Izquierdo*, que me han ayudado desde el primer momento.

Me gustaría recalcar el importante papel de mis profesores, de mis amigos y compañeros de estudios. Agradezco sus consejos y su paciencia.

Finalmente, ha sido fundamental el apoyo y el cariño de *Lorena Sánchez Vela* y de mi familia, que han hecho que hoy en día sea quien soy.

Muchas gracias a todos.

RESUMEN

El estudio por voltametría cíclica de los complejos $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ y $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ muestra que pueden ser oxidados. Por ello se han llevado a cabo reacciones de esos compuestos de platino(II), y adicionalmente también de los complejos $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$ y $(\text{NBu}_4)_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, con oxidantes como I_2 , Br_2 , PhICl_2 , CH_3I y $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$, con el fin de obtener derivados en estado de oxidación superior, principalmente de platino(IV). Las reacciones con CH_3I y $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$ no han funcionado. En el resto de los casos las reacciones han transcurrido por mecanismos de adición oxidante, y los nuevos derivados obtenidos presentan geometría octaédrica y la adición de los ligandos tiene lugar en posiciones *trans*. Los nuevos complejos se han caracterizado mediante técnicas espectroscópicas (IR, RMN, espectroscopia de masas) y, cuando ha sido posible, también por difracción de rayos X.

La reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ con I_2 es adición oxidante, que se activa en presencia de luz y que da lugar al complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis,trans-Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$. En el empaquetamiento cristalino del compuesto se observa la formación de agregados supramoleculares de dos unidades por autorreconocimiento del ligando orotato. También hay interacciones débiles $\text{I}\cdots\text{I}$ por fuerzas de van der Waals.

En la reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ con Br_2 , además de la adición oxidante, se produce la halogenación de uno de los átomos de C del anillo del orotato, dando el derivado $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis,trans-Pt}^{\text{IV}}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot-Br})]$. En este derivado no se aprecian interacciones secundarias $\text{Br}\cdots\text{Br}$.

ABSTRACT

The cyclic voltammetry study of the complexes $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ and $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ shows that they can be oxidized. Therefore, reactions of these platinum(II) compounds have been carried out, and additionally also of the complexes $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$ and $(\text{NBu}_4)_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, with oxidants such as I_2 , Br_2 , PhICl_2 , CH_3I and $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$, in order to obtain derivatives in a higher oxidation state, mainly of platinum(IV). The reactions with CH_3I and $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$ have not worked. In the rest of the cases the reactions take place through an oxidative addition mechanism, and the new derivatives obtained have octahedral geometry and the addition of the ligands takes place in *trans* positions. The new complexes have been characterized by spectroscopic techniques (IR, NMR, mass spectroscopy) and, when possible, also by X-ray diffraction.

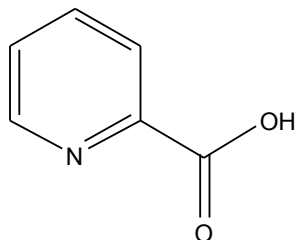
The reaction of $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ with I_2 is an oxidizing addition, which is activated in the presence of light and gives rise to the complex $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis,trans-Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$. The crystalline packing of the compound shows the formation of supramolecular aggregates of two units by self-recognition of the orotate ligand. There are also weak $\text{I}\cdots\text{I}$ interactions by van der Waals forces.

In the reaction of $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ with Br_2 , in addition to the oxidizing addition, halogenation of one of the C atoms of the orotate ring occurs, to give the derivative $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis,trans-Pt}^{\text{IV}}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot-Br})]$. In this derivative there are no secondary interactions $\text{Br}\cdots\text{Br}$.

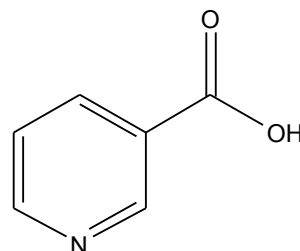
ÍNDICE

| | |
|--|----|
| 1.- Introducción..... | 1 |
| 2.- Objetivos y planteamiento..... | 4 |
| 3.- Resultado y discusión..... | 5 |
| 3.1. Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ con I_2 | 6 |
| 3.2. Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ con Br_2 | 10 |
| 3.3. Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ con PhICl_2 | 14 |
| 3.4. Reacción de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ con I_2 | 16 |
| 3.5. Reacción de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ con Br_2 | 18 |
| 3.6. Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$ con I_2 | 19 |
| 3.7. Otras reacciones..... | 20 |
| 4.- Parte experimental..... | 21 |
| 4.1. Técnicas generales e instrumentación..... | 21 |
| 4.1.1.- Síntesis..... | 21 |
| 4.1.2.- Espectros de IR..... | 21 |
| 4.1.3.- Voltamperimetría..... | 21 |
| 4.1.4.- Espectros de RMN..... | 21 |
| 4.1.5.- Espectrometría de Masas..... | 21 |
| 4.1.6.- Difracción de Rayos X..... | 22 |
| 4.2. Preparación de productos de partida e intermedios..... | 22 |
| 4.2.1.- Preparación de LiC_6F_5 | 22 |
| 4.2.2.- Preparación de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ | 22 |
| 4.2.3.- Preparación de $(\text{NBu}_4)_2[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ | 23 |
| 4.2.4.- Preparación de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ | 23 |
| 4.2.5.- Preparación de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ | 24 |
| 4.2.6.- Preparación de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$ | 24 |
| 4.2.7.- Preparación de $(\text{NBu}_4)_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ | 25 |
| 4.3. Reacciones de oxidación..... | 25 |
| 4.3.1.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ con I_2 | 25 |
| 4.3.2.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ con Br_2 | 26 |
| 4.3.3.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ con PhICl_2 | 26 |
| 4.3.4.- Reacción de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ con I_2 | 27 |
| 4.3.5.- Reacción de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ con Br_2 | 27 |
| 4.3.6.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$ con I_2 | 28 |
| 4.4. Resolución de las estructuras cristalinas de los complejos..... | 28 |
| 5.- Conclusiones..... | 30 |
| 6.- Bibliografía..... | 31 |
| 7.- Anexos..... | 34 |

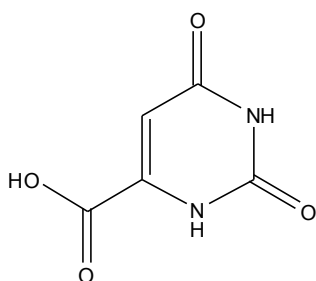
LIGANDOS Y COMPUESTOS



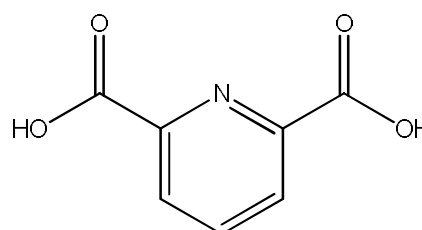
Ácido picolínico



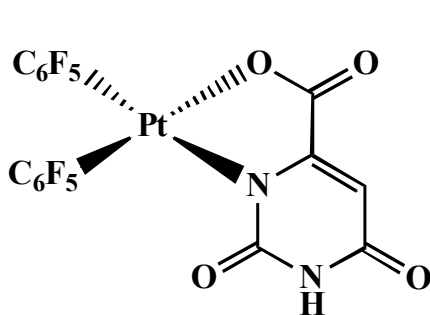
Ácido nicotínico



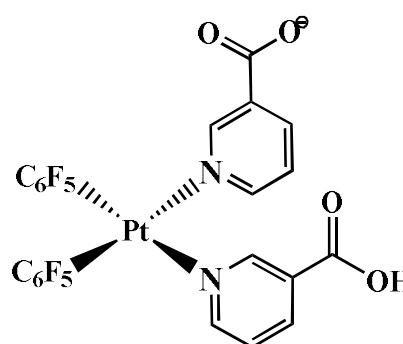
Ácido orótico



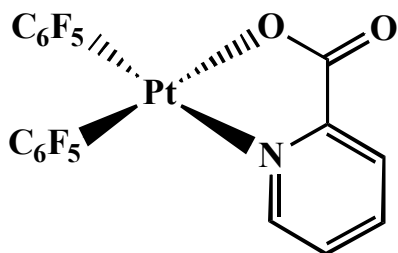
Ácido dipicolínico



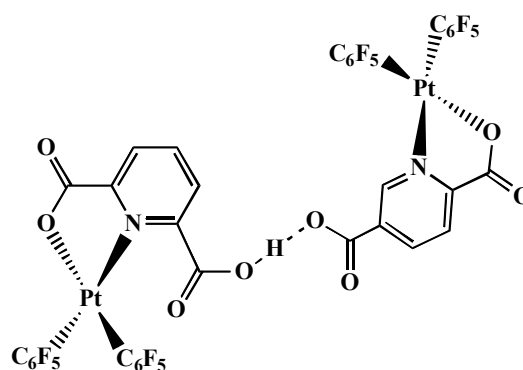
$(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$



$(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$



$(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$



$(\text{NBu}_4)_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$

LISTA DE ABREVIATURAS

IR: Infrarrojo

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

DCTB: 1,1-Diciano-4-tbutilphenil-3-metilbutadieno

MALDI: *Matrix Assisted LDI*

Hpic: Ácido picolínico

Hnic: Ácido nicotínico

H₃orot: Ácido orótico

H₂dipic: Ácido dipicolínico

¹H-RMN: Resonancia Magnética Nuclear de protón

¹⁹F-RMN: Resonancia Magnética Nuclear de flúor

¹³C-RMN: Resonancia Magnética Nuclear de carbono

COSY ¹H-¹H: *Proton Correlated Spectroscopy*

HSQC ¹H-¹³C: *Heteronuclear Single Quantum Correlation*

HMBC ¹H-¹³C: *Heteronuclear Multiple Bond Correlation*

s: singlete

d: doblete

t: triplete

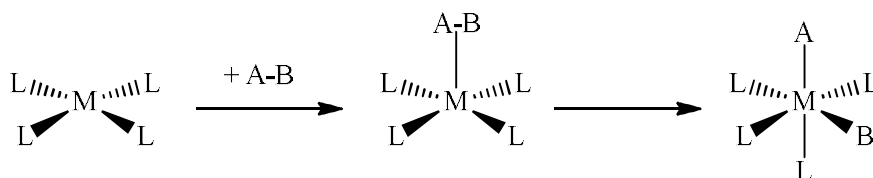
m: multiplete

1.- INTRODUCCIÓN

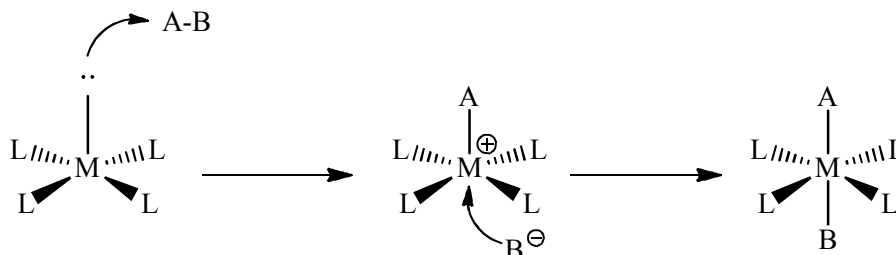
El trabajo que se expone en esta memoria se enmarca dentro de la química de coordinación del platino. Los compuestos de coordinación están formados por un átomo central, generalmente un metal, unido a ligandos a través de enlaces covalentes, y pueden ser mononucleares o polinucleares dependiendo del número de centros de coordinación que contienen. El platino da lugar a un gran número de compuestos de coordinación y organometálicos, pudiendo alcanzar el estado de oxidación VI, del que se conocen unos pocos compuestos, pero su química de coordinación se centra en los estados de oxidación II y IV y, en menor medida, 0. Tanto los complejos de platino(II) como de platino(IV) son, en general, termodinámicamente estables y cinéticamente inertes.¹ Los complejos de platino(II) suelen ser presentar geometría plano-cuadrada y se han utilizado ampliamente para estudios de isomería geométrica y mecanismos de reacción. Por su parte, los complejos conocidos de platino(IV) presentan geometría octaédrica y son diamagnéticos (configuración t_{2g}^6).² Muchos complejos de platino presentan propiedades y características muy interesantes que han derivado en aplicaciones de gran importancia como catalizadores, agentes anticancerígenos, materiales luminiscentes, sensores químicos, etc.³

Para preparar derivados de platino(IV) se puede partir de $K_2[PtCl_6]$ o de disoluciones de ácido cloroplatínico $H_2[PtCl_6]_{(aq)}$, los productos comerciales más habituales de platino(IV). Otra posibilidades la oxidación de derivados de platino(II).⁴ Entre los procesos de oxidación destacan las reacciones de adición oxidante.⁵ Una adición oxidante es un proceso mediante el cual un complejo metálico, cuyo ion central presenta generalmente una configuración electrónica d^7 , d^8 o d^{10} , reacciona con una molécula covalente A–B para dar lugar a un nuevo complejo en el que el ion central aumenta formalmente dos unidades su estado de oxidación, a la vez que incorpora a su esfera de coordinación los ligandos A^- y B^- .⁶ En el caso de los compuestos de platino(II), cuya geometría es plano-cuadrada, la adición oxidante da lugar a derivados octaédricos de platino(IV).¹ Para las reacciones de adición oxidante se han propuesto los siguientes mecanismos:

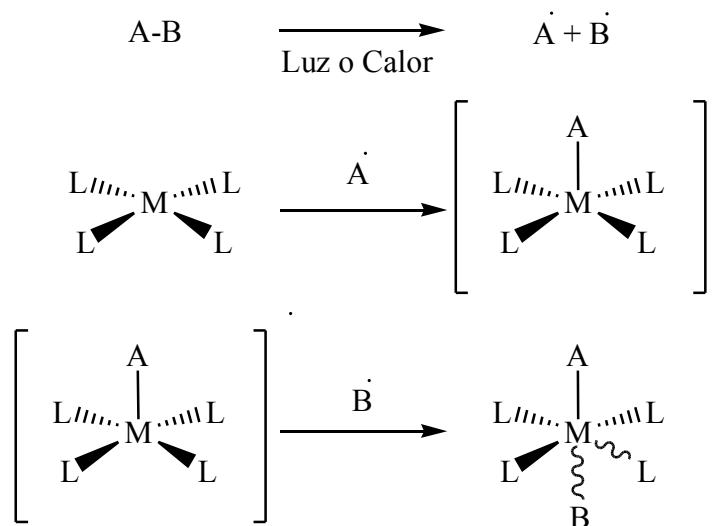
- a) Mecanismo concertado, en una etapa y con adición de los fragmentos de la molécula A-B en posiciones *cis*.



b) Mecanismo S_N^2 , en dos etapas y con adición de los fragmentos de la molécula A-B en posiciones *cis* o *trans*.



c) Mecanismo radicalario, en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Puede dar lugar a adiciones en *cis* o en *trans*.⁷



El camino de reacción de cada caso particular dependerá del sustrato de partida, de la molécula que se adicione o de las condiciones de reacción. Por ejemplo, los halogenuros orgánicos R-X se adicionan frecuentemente por un mecanismo S_N^2 , que supone la formación de un intermedio pentacoordinado.⁸ Para los halógenos X_2 se conocen ejemplos de cada uno de esos mecanismos.⁹ La detección de intermedios de reacción permite determinar el mecanismo de las reacciones. La determinación del tipo de mecanismo no puede basarse exclusivamente en la geometría del producto final, ya que puede haber procesos de isomerización simultáneos o posteriores a la adición oxidante.

En este trabajo se describen los resultados de una serie de reacciones de oxidación de complejos de platino(II) para obtener derivados de platino(IV), que

transcurren mediante procesos de adición oxidante.¹⁰ Como productos de partida se han utilizado complejos de platino(II) con grupos C_6F_5 y ligandos polifuncionales N- y/o O-dadores. La elección de los ligandos unidos al centro metálico obedece a un doble motivo. Por un lado, el C_6F_5 es un ligando orgánico muy efectivo para estabilizar estados de oxidación altos, ya que es muy electronegativo.¹¹ Por otro lado, los ligandos polifuncionales N- y/o O-dadores presentan varias posibilidades de coordinación debido a sus grupos dadores y, además, tienen la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno, lo que favorece la formación de agregados supramoleculares.^{12, 13} También 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 y es empleado como un anticancerígeno.¹⁴ Dado el carácter blando del platino(II) se le podría considerar 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 dichos ligandos.¹¹ Los ligandos que hemos utilizado en este trabajo son aniones derivados de los ácidos orgánicos: ácido orótico, ácido nicotínico, ácido picolínico y ácido dipicolínico. Los complejos de partida de platino(II) responden a las estequiometrías siguientes: $(NBu_4)_2[trans-Pt^{II}(C_6F_5)_2(Horot)]$, $(NBu_4)[trans-Pt^{II}(C_6F_5)_2(nic)(Hnic)]$, $(NBu_4)[trans-Pt^{II}(C_6F_5)_2(pic)]$, $(NBu_4)_3[(C_6F_5)_2Pt(dipic)(Hdipic)Pt(C_6F_5)_2]$.

Los nuevos compuestos preparados de platino(IV) se han estudiado y caracterizado mediante distintas técnicas. Así, se han utilizado las espectroscopias de IR y de RMN, en este último caso sobre muestras en disolución. También se ha hecho uso de la espectroscopia de masas. Finalmente, en los casos en que ha sido posible la obtención de monocristales, se ha utilizado la difracción de rayos X para determinar las estructuras cristalinas y los motivos supramoleculares a los que dan lugar.

2.- OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

Trabajo fin de máster (TFM) es una asignatura obligatoria de 24 créditos que se plantea como un trabajo de iniciación a la investigación. El estudiante se integra en un grupo para llevar a cabo una labor de investigación tutorizada, lo que le permite aplicar los conocimientos adquiridos durante la titulación, aprender nuevas técnicas, utilizar equipos científicos y tomar conciencia de la metodología del trabajo científico. Por tanto, los objetivos de este TFM son los siguientes:

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

El trabajo ha consistido en llevar a cabo distintas reacciones entre complejos de platino(II), cuyos voltamogramas indican que es posible oxidarlos, con diversos oxidantes para obtener derivados de platino(IV). Los productos de partida son complejos de platino(II) con ligandos pentafluorofenilo y ligandos polifuncionales N-y O- dadores. Como oxidantes se han utilizado I_2 , Br_2 , $PhICl_2$, CH_3I y $[Fe(Cp)_2][PF_6]$.

2.- Progresar 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 y disolventes secos. Para la caracterización de los compuestos se han utilizado algunas técnicas espectroscópicas ya conocidas (IR y RMN), y otras nuevas (Masas, Voltamperimetría cíclica) lo que requiere preparar las muestras, realizar las medidas e interpretar los resultados. También se ha avanzado en el conocimiento de la técnica de difracción de rayos X y refinando de los datos cristalográficos.

3.- Desarrollar capacidades transversales.

Es necesario organizar el trabajo a desarrollar, coordinarse con el resto de investigadores en el uso de los aparatos, racionalizar los recursos disponibles, plantear los ensayos a realizar, resolver los problemas que vayan surgiendo, etc. 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 estudio mediante voltametría cíclica¹⁵ de los complejos $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ ¹⁶ y $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ ¹⁷ muestra que pueden sufrir procesos de oxidación-reducción en el centro de Pt.^{18, 19} En la figura 1 se observa el voltamograma de $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$, que posee un proceso redox irreversible por sólo poseer un pico de ida pero no de vuelta y tiene un coeficiente $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}} = -0.014$ junto con una altura de pico de $i = 46.04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y un potencial $(E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2 = 1.027 \text{ V}$. Por parte del compuesto $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ se pueden observar dos regiones de proceso redox, dando a entender que es una mezcla de dos compuestos. Como refleja la figura 2 en la primera región sugiere que es un proceso cuasireversible con un coeficiente $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = -0.246$ con una altura de pico $i = -33.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y potencial $(E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2 = -0.721 \text{ V}$. En la segunda región indicada por la figura 3 es un proceso irreversible con un coeficiente $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}} = -0.174$ con una altura de pico $i = 49.49 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ con un potencial $(E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2 = 1.367 \text{ V}$.

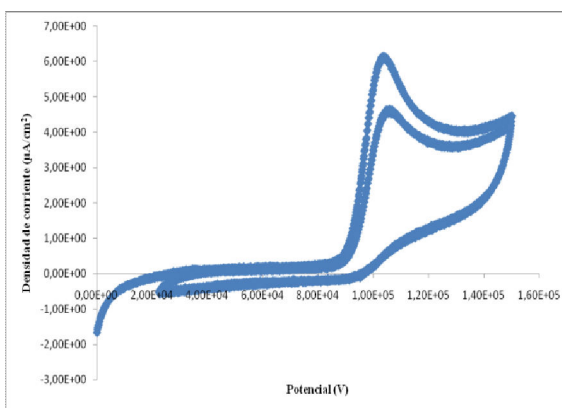


Figura 1

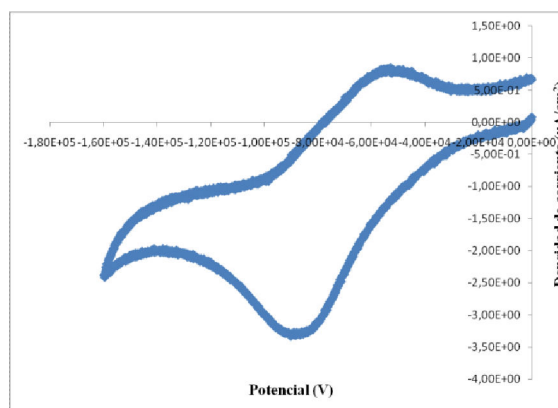


Figura 2

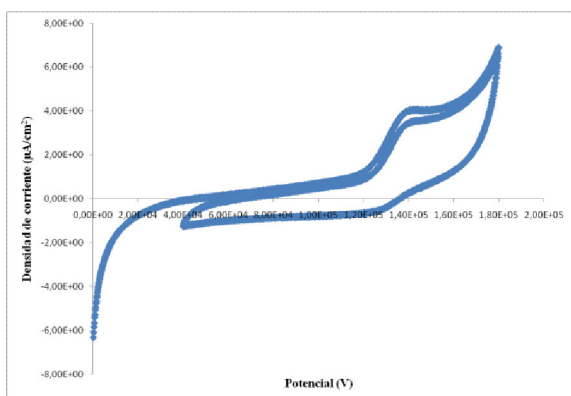
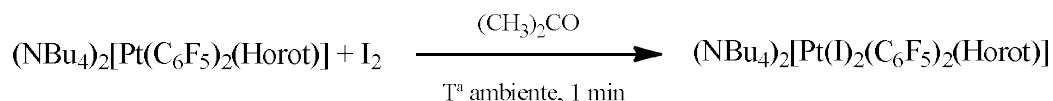


Figura 3

El estudio de estos compuestos se realizó a diferentes velocidades de barrido (desde 25 mV/s hasta 150 mV/s) para observar cómo afecta la velocidad a los compuestos. Como se puede ver en el anexo, en los tres casos, el compuesto oxidado descompone fácilmente y no son sistemas lentos.²⁰

3.1.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ con I_2

El complejo planocuadrado $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ reacciona con I_2 para dar lugar al complejo octaédrico $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans,cis-Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ (**1**) a través de un proceso de adición oxidante por el que dos ligandos yoduro se adicionan en posiciones *trans* al centro metálico, que pasa a tener un entorno octaédrico y estado de oxidación formal IV según la ecuación 1:



El espectro de IR del complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans,cis-Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ muestra que la vibración $\nu(\text{C-F})$ (resonancia de Fermi) del grupo C_6F_5 , que en el complejo de platino(II) aparece a 954 cm^{-1} se ha desplazado a 967 cm^{-1} , lo que es típico de los derivados de platino(IV).^{1,21} El resto de señales es muy similar en ambos compuestos, destacando las bandas que corresponden a la vibración $\nu(\text{C-O})$, que aparecen a 1670 y 1649 cm^{-1} , a números de onda ligeramente superiores a los del producto de partida.

Las condiciones de la reacción (proporción de los reactivos y tiempo) son determinantes para obtener el producto final. Los distintos ensayos llevados a cabo indican que cuando se utiliza una proporción 1:1,1 de $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ y I_2 , independientemente del tiempo de reacción, se obtiene una mezcla de producto de partida y producto oxidado, ya que en el espectro de IR se localizan las bandas correspondientes a la resonancia de Fermi de ambos compuestos, de intensidades similares. Al aumentar la proporción de I_2 en la reacción se sigue obteniendo una mezcla de producto de partida y producto oxidado, aunque mejora progresivamente el rendimiento. No obstante, si la reacción se mantiene durante 2 h, el exceso de I_2 hace que el sistema evolucione y en la mezcla final se puede identificar, mediante el espectro de IR, el derivado $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\mu\text{-I})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$. Es conocido que los complejos de platino(IV) en disolución experimentan con frecuencia procesos de reducción asistidos por iones yoduro.^{1,22} Esto explica el comportamiento observado, que parece indicar que se ha producido un proceso de eliminación reductora que propicia la formación del producto dinuclear mencionado.

De los ensayos realizados se deduce que para obtener un buen rendimiento en el producto **1** hay que trabajar con suficiente exceso de I_2 , pero con un tiempo de reacción corto para dificultar las reacciones laterales que se puedan producir. El mejor

rendimiento se obtuvo con una proporción 1:1.5 y 1 minuto de reacción a temperatura ambiente en acetona, y no se detectó producto de partida en el producto final.

Esta reacción de adición oxidante transcurre a través de un mecanismo radicalario, en el que el yodo se activa fotoquímicamente,²³ ya que es necesaria la presencia de la luz para que tenga lugar la oxidación. Se realizó un ensayo previo en ausencia de luz y se pudo comprobar que, en esas condiciones, no se produce oxidación.

La caracterización del complejo **1** se completó con los espectros de RMN de flúor y protón. Debido a la baja solubilidad del producto en acetona-d₆ y CD₃Cl se registró el espectro en DMSO-d₆, pero se observó que el DMSO interactúa con el compuesto y facilita algún proceso de eliminación reductora oxidándose él mismo (posiblemente a alguna sulfona), puesto que el espectro de flúor corresponde al de un derivado de Pt(II). En la figura 4 aparece el espectro, en el que se observan dos señales para los flúor *orto*, con sus correspondientes satélites de platino con un valor de $^3J_{\text{Pt-Fo}}$ de 409 Hz. En los derivados de Pt(IV) el valor de la J es significativamente menor.¹ No sabemos exactamente que producto se ha formado en DMSO.

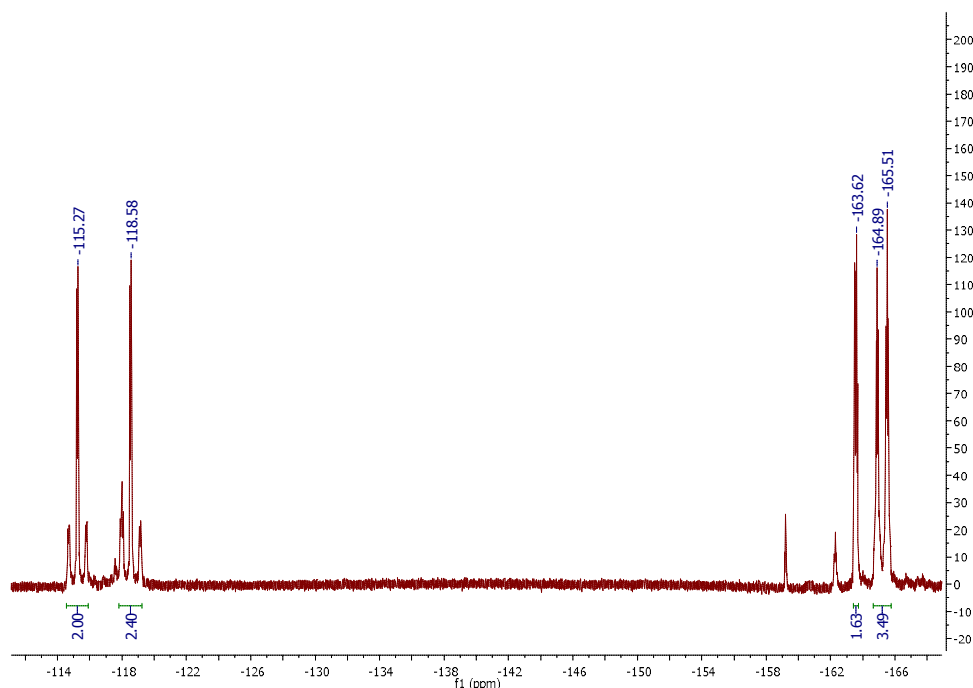


Figura 4

En el espectro de ¹⁹F-RMN en CD₂Cl₂ (figura 5) se observan 4 señales en la región *orto* ($\delta = -98.8$ (d), -107.0 (d), -107.4 (d) y -108.5 (d) ppm, acompañadas de los correspondientes satélites debido al acoplamiento con los núcleos de ¹⁹⁵Pt. Los valores de $^3J_{\text{Pt-Fo}}$ varían entre 127 y 152 Hz, que son valores típicos para un derivado de platino(IV).²¹ Los 2 flúor *orto* de cada grupo C₆F₅ no son equivalentes, ya que

Resultados y Discusión

probablemente no hay libre rotación del anillo. Los flúor *para* aparecen a $\delta = -163.8$ (t) y -164.9 (t) ppm y los flúor *meta* a $\delta = -166.3$ (t), -166.7 (t) y $-168,0$ (t) ppm. En el espectro de ^1H -RMN (figura 6) se observan 2 singletes a $\delta = 7.8$ ppm (NH) y a $\delta = 6.0$ ppm (CH) correspondientes al ligando orotato. También aparecen las señales de los protones del catión $[\text{NBu}_4]^+$ ($\delta = 3.1, 1.5, 1.3$ y 0.9 ppm).

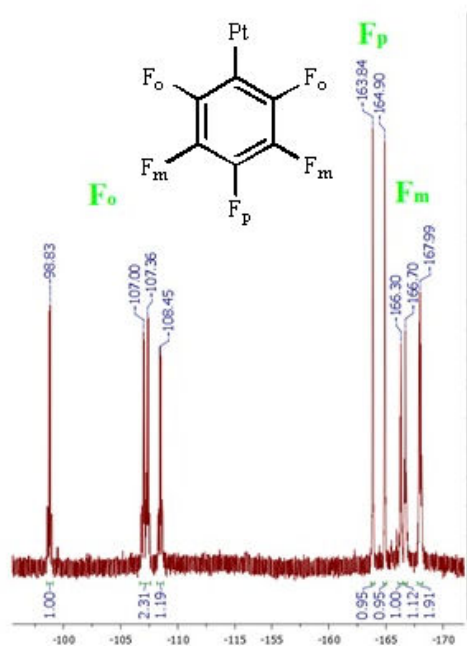


Figura 5

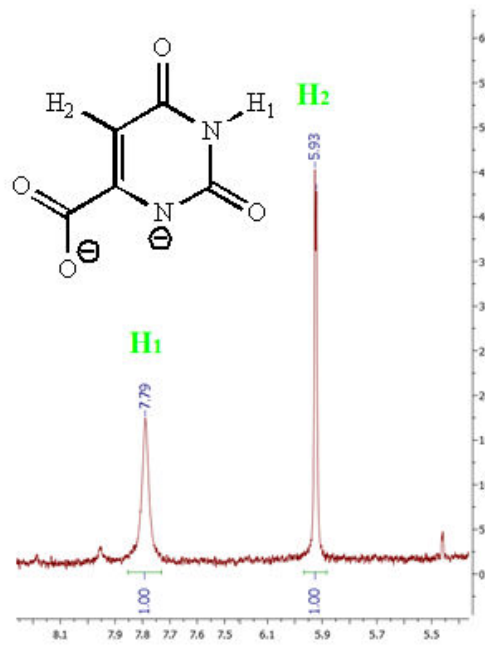


Figura 6

En el espectro de masas de **1** los picos más significativos aparecen a 683.0 (m/z), debido a $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ (figura 7, espectro simulado en negro), y a 655.8 (m/z), que es el pico correspondiente a $[\text{Pt}(\text{I})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (figura 8).

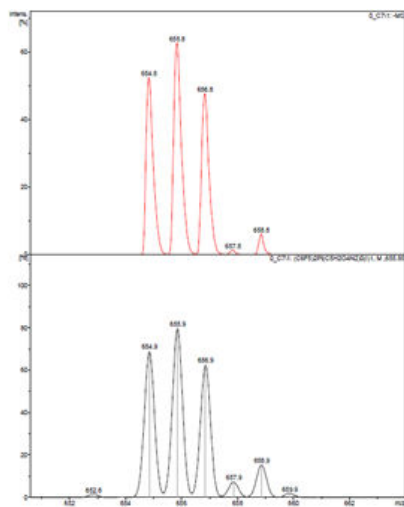


Figura 7

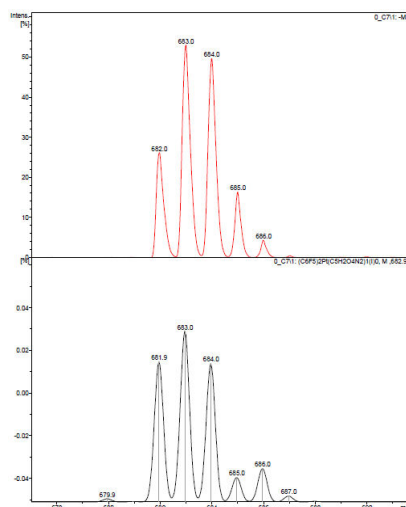


Figura 8

La estructura de **1** se determinó mediante difracción de rayos X. En la figura 9 se recoge una representación gráfica del esqueleto de **1**.

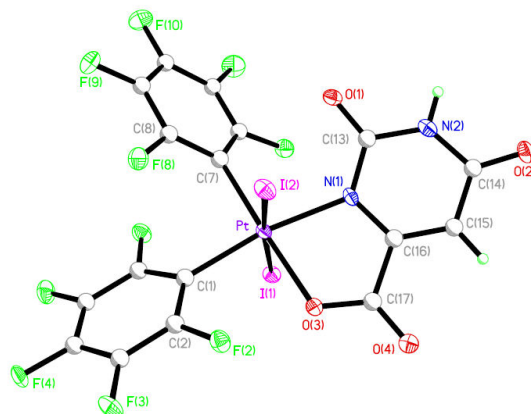


Figura 9. Estructura del anión del complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans,cis-Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$

El entorno de coordinación del centro de platino es octaédrico, con los ligandos yoduro en posiciones *trans*, los grupos C_6F_5 en *cis* y el ligando Horot unido como quelato, formando un metalociclo de 5 miembros. Todas las distancias y ángulos en el entorno del átomo de platino están dentro de los rangos esperados, si bien las distancias Pt–I estarían en el límite superior de esos rangos (tablas 1 y 2). Los ángulos entre los átomos dadores de los ligandos contiguos alrededor del centro de platino varían entre 98.72 y 78.92°. Éste último valor corresponde al ángulo de mordida del quelato, que es prácticamente coplanar con el plano de coordinación del platino. Los anillos C_6F_5 están dispuestos formando ángulos de 35 y 47° con respecto a dicho plano.

| | | | |
|------------|-----------|-------------|----------|
| Pt-C(7) | 2.043(5) | O(4)-C(17) | 1.215(5) |
| Pt-C(1) | 2.058(4) | N(1)-C(16) | 1.360(6) |
| Pt-O(3) | 2.083(3) | N(1)-C(13) | 1.378(6) |
| Pt-N(1) | 2.110(4) | N(2)-C(14) | 1.367(6) |
| Pt-I(2) | 2.6706(4) | N(2)-C(13) | 1.396(6) |
| Pt-I(1) | 2.6721(4) | C(14)-C(15) | 1.422(7) |
| O(1)-C(13) | 1.224(5) | C(15)-C(16) | 1.368(6) |
| O(2)-C(14) | 1.252(5) | C(16)-C(17) | 1.517(6) |
| O(3)-C(17) | 1.298(5) | | |

| | | | |
|--------------|------------|--------------|-----------|
| C(7)-Pt-C(1) | 90.97(18) | C(7)-Pt-I(1) | 94.64(13) |
| C(7)-Pt-O(3) | 176.70(15) | C(1)-Pt-I(1) | 87.14(13) |
| C(1)-Pt-O(3) | 91.43(15) | O(3)-Pt-I(1) | 83.21(9) |
| C(7)-Pt-N(1) | 98.72(16) | N(1)-Pt-I(1) | 92.83(10) |

| | | | |
|--------------|------------|---------------|-------------|
| C(1)-Pt-N(1) | 170.28(16) | I(2)-Pt-I(1) | 173.476(12) |
| O(3)-Pt-N(1) | 78.92(13) | C(17)-O(3)-Pt | 116.6(3) |
| C(7)-Pt-I(2) | 91.65(13) | C(16)-N(1)-Pt | 113.0(3) |
| C(1)-Pt-I(2) | 94.50(13) | C(13)-N(1)-Pt | 127.6(3) |
| O(3)-Pt-I(2) | 90.42(9) | C(6)-C(1)-Pt | 125.2(3) |
| N(1)-Pt-I(2) | 84.50(10) | C(2)-C(1)-Pt | 120.8(3) |

La figura 10 recoge el empaquetamiento de la molécula. Se aprecian 3 tipos de interacciones intermoleculares. Por un lado, las moléculas $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans},\text{cis}-\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ se agrupan de dos en dos mediante el autorreconocimiento del ligando orotato, adoptando un patrón estructural de un anillo de ocho miembros con un doble enlace de hidrógeno, del tipo $\text{R}_2^2(8)$.¹³ La distancia $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ es de 2.895 Å. Por otro lado se observa interacción entre los átomos de halógeno $\text{I}\cdots\text{I}$ (3.534 Å). Esta interacción secundaria, cuya distancia es inferior a la suma de radios de van der Waals (3.96 Å) probablemente es responsable de que las distancias Pt-I estén en el rango superior de distancias de ese enlace. La interacción $\text{I}\cdots\text{I}$ es débil, pero condiciona la disposición estructural de las moléculas en la red cristalina. También se observa que la distancia $\text{F}\cdots\text{F}$ entre dos átomos de F *para* de los anillos pentafluorofenilo de moléculas contiguas es de 2.710 Å, lo que indica que existe cierta interacción entre esos anillos, de cuya presencia son responsables las fuerzas de van der Waals.

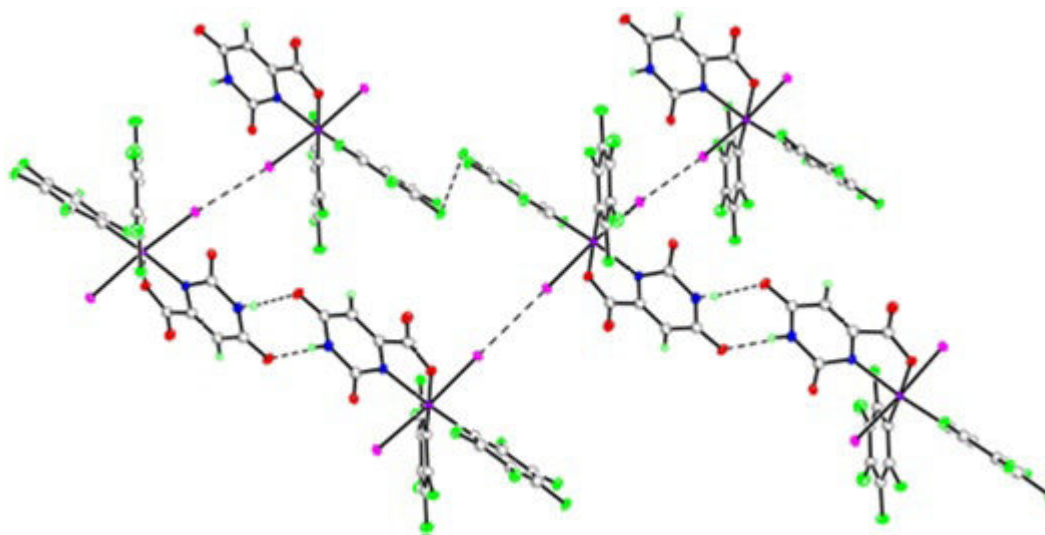


Figura 10. Empaquetamiento del complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans},\text{cis}-\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$

3.2.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ con Br_2

La reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis}-\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ y Br_2 tuvo lugar en acetona a temperatura ambiente. Después de 2 h de reacción en proporción 1:1,5 y tras el

tratamiento posterior, se aisló un sólido anaranjado cuyo espectro de IR parece indicar que es $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans,cis-Pt}^{\text{IV}}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ (con una pequeña impureza de producto de partida), ya que la banda $\nu(\text{C-F})$ de su espectro de IR aparece a 967 cm^{-1} . Para intentar mejorar el rendimiento de la reacción se realizaron algunos ensayos variando la proporción estequiométrica y la temperatura, pero el resultado no mejoró. Con proporciones del orden de 1:1.1 de los reactivos y trabajando a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) se aprecia menor proporción de producto oxidado. Para esta adición oxidante descartamos un mecanismo de tipo radicalario y pensamos que transcurre por un mecanismo S_{N}^2 porque la luz no influye en el transcurso de la reacción. En todo caso, el rendimiento es bajo y el aislamiento del producto es laborioso por su tendencia a formar un aceite no cristalino. Otras bandas interesantes del espectro de IR del sólido son las correspondientes a la vibración $\nu(\text{C-O})$, que aparecen a 1683 cm^{-1} y 1644 cm^{-1} .

En el espectro de ^{19}F -RMN (figura 11) se observan las señales correspondiente a los átomos de F-*orto*, F-*para* y F-*meta*, a desplazamientos $\delta = -114.6$ (d), -162.2 (t) y -166.0 (t) ppm, respectivamente, aunque la asignación concreta es difícil porque las señales no están suficientemente separadas y definidas.

Resulta muy llamativo que en el espectro ^1H -RMN (figura 12), junto con las señales de los protones del catión $[\text{NBu}_4]^+$ ($\delta = 3.1, 1.5, 1.3$ y 0.9 ppm), se observa únicamente un singlete a $\delta = 7.2$ ppm correspondiente al protón del grupo NH del ligando orotato (se aprecian incluso los satélites por acoplamiento con ^{15}N).

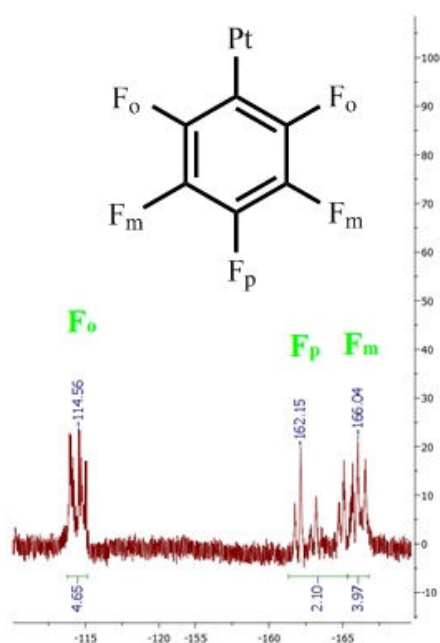


Figura 11

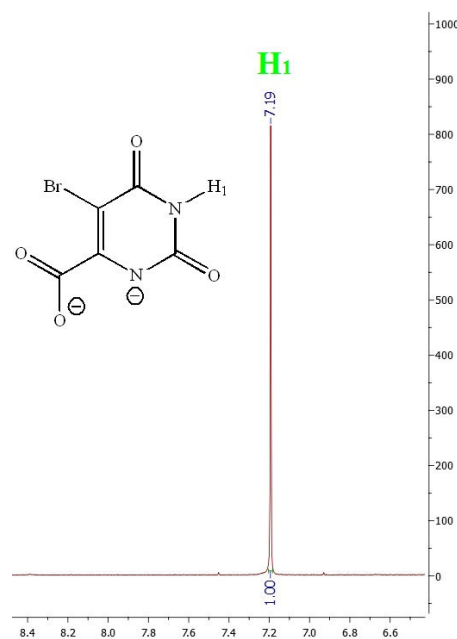


Figura 12

Resultados y Discusión

Posteriormente, mediante difracción de rayos X, se pudo comprobar que en realidad el producto es $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans},\text{cis}\text{-Pt}^{\text{IV}}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot-Br})]$ (**2**), ya que, además de la adición oxidante de Br_2 , se produce la sustitución del H unido a C por un bromuro (ecuación 2). Esta reacción de halogenación está propiciada por la presencia de un grupo oxoatractor de densidad electrónica unido al carbono contiguo, lo que hace que el protón sustituido sea más ácido.

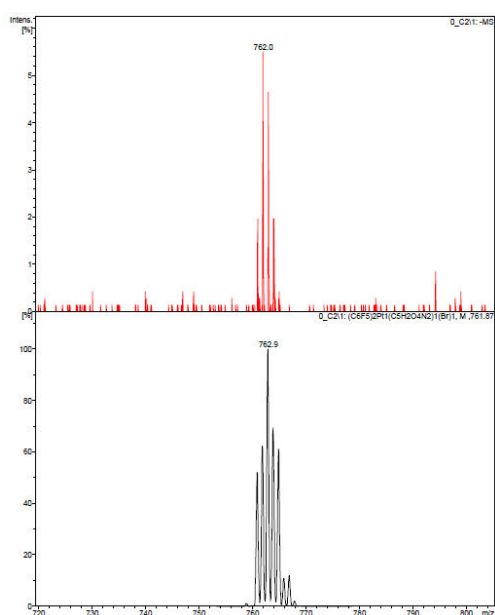
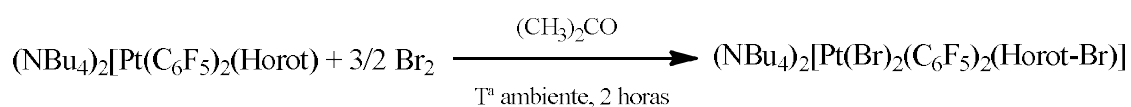


Figura 13

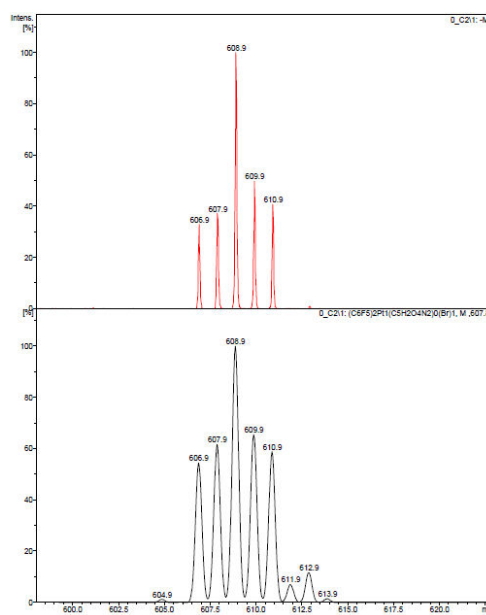


Figura 14

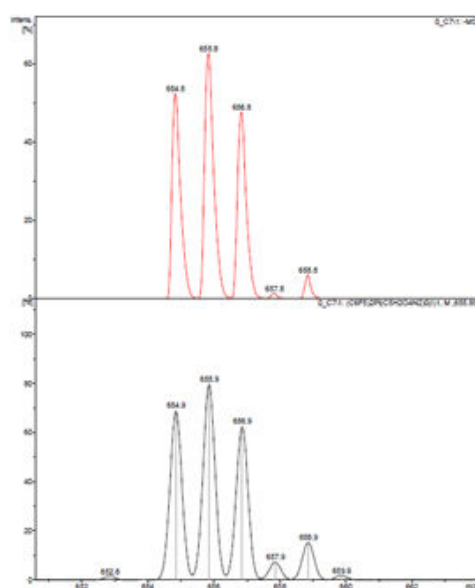


Figura 15

El espectro de masas muestra la presencia de tres picos a 762.0 (m/z), $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$, 683.0 (m/z) $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ y a 608.9 (m/z) $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (figuras 13, 14 y 15, espectros simulados en negro).

Se ha determinado la estructura cristalina del compuesto **2** por difracción de rayos X. En la figura 16 se recoge una representación gráfica del esqueleto de la molécula final $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans},\text{cis}\text{-Pt}^{\text{IV}}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot-Br})]$ (**2**) y en las tablas 3 y 4 se recogen los datos

seleccionados de distancias y ángulos. El entorno de coordinación del platino es octaédrico y está formado por dos ligandos bromuro en posiciones *trans*, dos grupos C₆F₅ en *cis* y el ligando orotato coordinado como quelato.

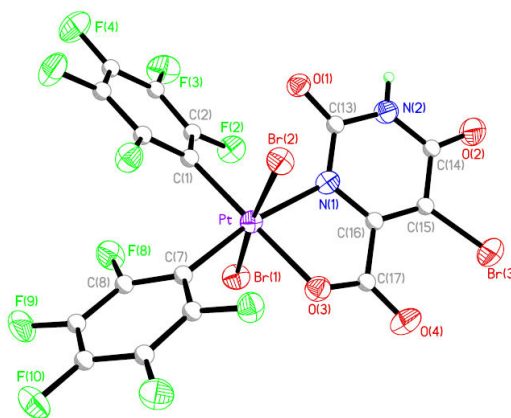


Figura 16. Estructura del anión del complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans},\text{cis}-\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot}-\text{Br})]$

El entorno de coordinación de cada uno de los centros de platino es octaédrico. Las distancias de enlace Pt–C son 2.034 y 2.040 Å, las distancias Pt–O y Pt–N son 2.078 y 2.095 Å, respectivamente, y las distancias Pt–Br son 2.466 y 2.468 Å. La distancia C–Br es 1.868 Å. Los ángulos del entorno del platino varían entre 78.9 y 99.1° para ligandos contiguos, siendo el ángulo más agudo el que corresponde a la mordida del ligando quelato. El ángulo Br–Pt–Br tiene un valor de 174.3°. Todas estas distancias y ángulos están dentro de los rangos esperados. Los anillos C₆F₅ forman ángulos de aproximadamente 41° con el plano de coordinación del platino.

| | | | |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| Pt(1)-C(1) | 2.034(7) | O(3)-C(17) | 1.294(9) |
| Pt(1)-C(7) | 2.040(7) | O(4)-C(17) | 1.229(9) |
| Pt(1)-O(3) | 2.078(5) | N(1)-C(13) | 1.367(9) |
| Pt(1)-N(1) | 2.095(6) | N(1)-C(16) | 1.375(9) |
| Pt(1)-Br(1) | 2.4657(8) | N(2)-C(14) | 1.381(9) |
| Pt(1)-Br(2) | 2.4675(7) | N(2)-C(13) | 1.388(9) |
| Br(3)-C(15) | 1.868(7) | C(14)-C(15) | 1.445(11) |
| O(1)-C(13) | 1.230(8) | C(15)-C(16) | 1.358(10) |
| O(2)-C(14) | 1.234(9) | C(16)-C(17) | 1.515(10) |

| | | | |
|-----------------|----------|-------------------|-----------|
| C(1)-Pt(1)-C(7) | 91.1(3) | C(1)-Pt(1)-Br(2) | 90.90(19) |
| C(1)-Pt(1)-O(3) | 177.0(2) | C(7)-Pt(1)-Br(2) | 94.8(2) |
| C(7)-Pt(1)-O(3) | 90.9(2) | O(3)-Pt(1)-Br(2) | 91.11(15) |
| C(1)-Pt(1)-N(1) | 99.1(3) | N(1)-Pt(1)-Br(2) | 85.28(16) |
| C(7)-Pt(1)-N(1) | 169.8(2) | Br(1)-Pt(1)-Br(2) | 174.33(3) |

| | | | |
|------------------|-----------|------------------|----------|
| O(3)-Pt(1)-N(1) | 78.9(2) | C(17)-O(3)-Pt(1) | 115.1(4) |
| C(1)-Pt(1)-Br(1) | 93.47(19) | C(13)-N(1)-C(16) | 119.3(6) |
| C(7)-Pt(1)-Br(1) | 88.7(2) | C(13)-N(1)-Pt(1) | 127.4(4) |
| O(3)-Pt(1)-Br(1) | 84.38(15) | C(16)-N(1)-Pt(1) | 112.9(4) |
| N(1)-Pt(1)-Br(1) | 90.46(16) | C(14)-N(2)-C(13) | 126.0(6) |

La figura 17 recoge el empaquetamiento de la molécula, donde se aprecia que forma agregados supramoleculares de 2 unidades por autorreconocimiento del ligando orotato, en una disposición $R_2^2(8)$.¹³ La distancia N-H...O es de 2.801 Å, más corta que la distancia similar del complejo **1**. Esa distancia más corta, además del menor tamaño del bromo, podría explicar la ausencia de interacciones secundarias entre halógenos, que sí están presentes en **1**.

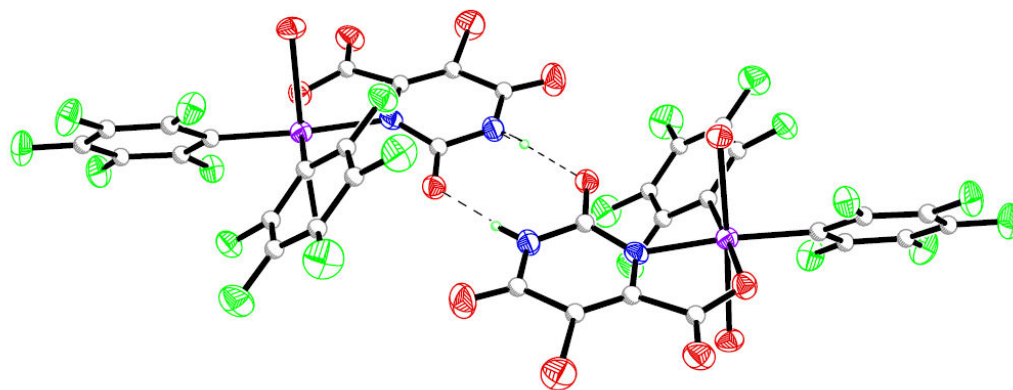
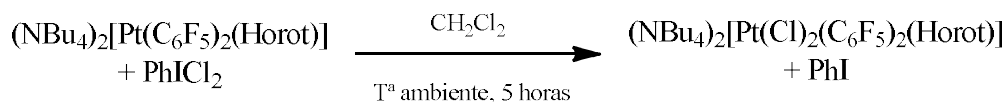


Figura 17. Empaquetamiento del complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans,cis-Pt}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot-Br})]$

3.3.- Reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ con PhICl_2

Se ha intentado la incorporación de cloro al complejo utilizando PhICl_2 como agente oxidante en lugar de Cl_2 por su mayor facilidad de manejo. La reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ y PhICl_2 tuvo lugar en acetona a temperatura ambiente durante 2 h y en proporción 1:1,1, según la ecuación 3:



Tras el tratamiento posterior, se aisló un sólido amarillo cuyo espectro IR indica que es una mezcla de producto de partida y $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans,cis-Pt}^{\text{IV}}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$. En el espectro de IR se observan dos picos a 954 y 967 cm^{-1} , cuyas intensidades

relativas reflejan la proporción en que se encuentran ambos compuestos, siendo más abundante el complejo de platino(IV), ya que su banda es más intensa. Se realizaron diferentes ensayos variando la cantidad de oxidante (proporciones de 1:1,1 a 1:8), tiempo de reacción o temperaturas de hasta $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, con controles por ^{19}F -RMN. En ningún caso se pudo mejorar el resultado y siempre se ha obtenido mezcla. El aislamiento de esa mezcla también es dificultoso por la tendencia a presentarse en forma de aceite que hasta el momento no ha podido ser cristalizado. El espectro de IR de esa mezcla presenta las bandas correspondientes a ambos productos. Por comparación con el espectro del producto de partida puro se puede deducir que la vibración $\nu(\text{C-O})$ del complejo oxidado aparece a 1652 cm^{-1} .

En el espectro de ^{19}F -RMN se observan las señales de la región *orto* a desplazamientos entre $\delta = -113.0$ a -125.7 ppm. Las señales de los flúores *para* aparecen a $\delta = -166.5$ (t) y -169.3 (m) ppm y se superponen con las señales de flúores *meta* $\delta = -169.3$ (m), -171.5 (t), -172.7 (t) ppm, lo cual confirma que hay mezcla de productos (ver Anexo). En el espectro ^1H -RMN (figura 18) se observan dos singletes a $\delta = 8.6$ ppm (NH) y a $\delta = 5.8$ ppm (CH) del ligando orotato y las señales del catión $[\text{NBu}_4]^+$ ($\delta = 3.4, 1.8, 1.4$ y 1.0 ppm).

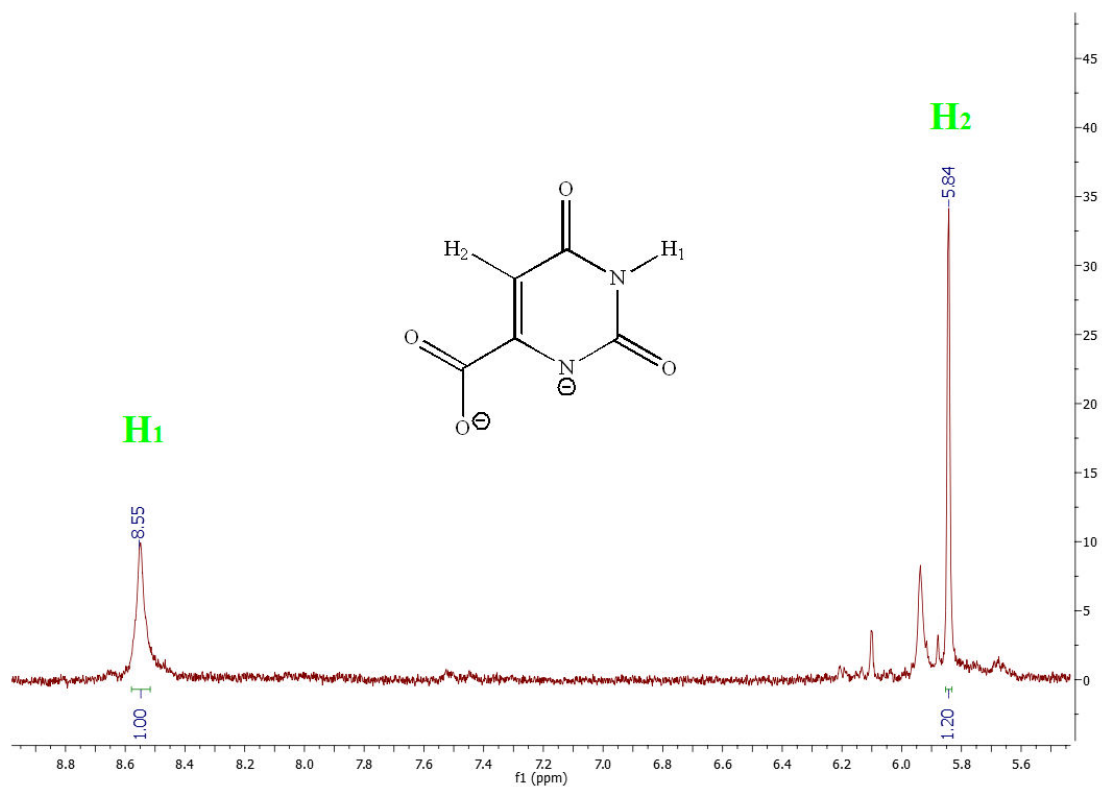


Figura 18

El espectro de masas muestra un pico intenso a 718.9 (m/z) debido a $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ y otro a 608.9 (m/z) de la especie $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (figuras 19 y 20, espectro simulado en negro).

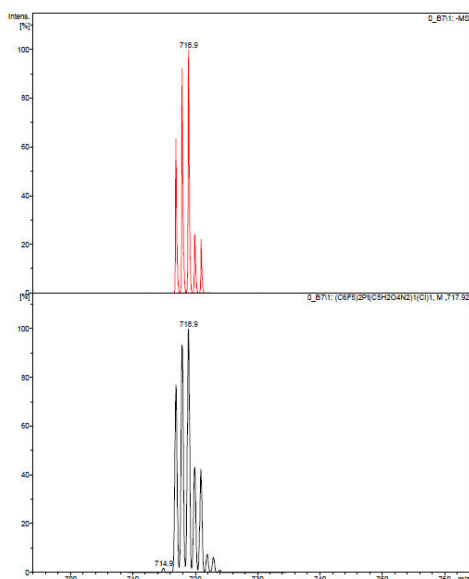


Figura 19

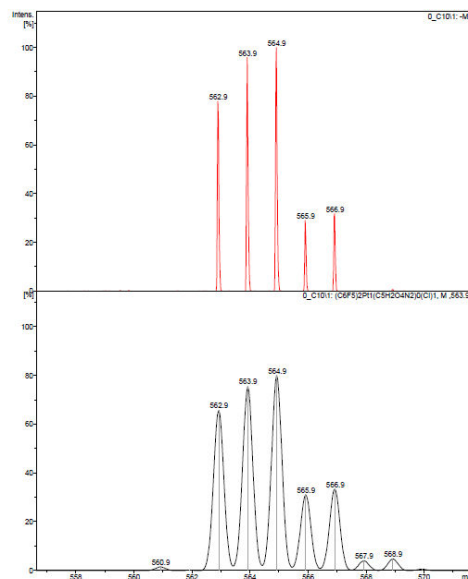
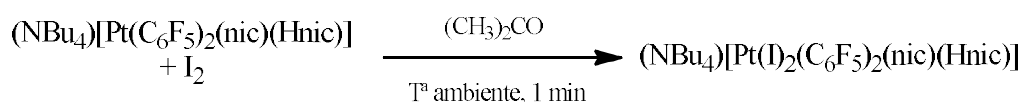


Figura 20

3.4.- Reacción de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ con I_2

Otro de los sustratos de partida que hemos utilizado es el complejo $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$. La reacción entre el complejo y yodo molecular tuvo lugar en acetona a temperatura ambiente, según la ecuación 4:



Después de 2 h de reacción en proporción 1:8 y tras el tratamiento posterior, se aisló un sólido amarillo cuyo espectro de IR parece indicar que se trata de $(\text{NBu}_4)[\text{trans,cis-Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ (**4**). En el espectro IR se observan 2 picos limpios a 969 a 958 cm^{-1} , desplazados a números de onda mayores en 16 y 12 cm^{-1} respectivamente, con respecto a los observados en el producto de partida. Esto indica que, de la mezcla inicial, se ha conseguido oxidar ambos a platino (IV). Las bandas intensas de la vibración ν (C-O) aparecen a 1696 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} y 1611 cm^{-1} y están también ligeramente desplazadas con respecto a las del compuesto de partida.

En el espectro ^{19}F -RMN se observan señales a desplazamientos $\delta = -119.7$ (d), -152.8 (t) y -160.0 (m) ppm correspondientes a los átomos de F-orto, F-para y F-meta

respectivamente del ligando C_6F_5 (figura 21). Que sólo exista un conjunto de señales lo atribuimos a la baja solubilidad de uno de los dos compuestos. En el espectro 1H -RMN se observan cinco señales a $\delta = 10.2, 9.5, 9.26, 8.6$ y 7.5 ppm, correspondiente a los protones aromáticos del ligando nicotinato, que no están bien resueltas (figura 22).

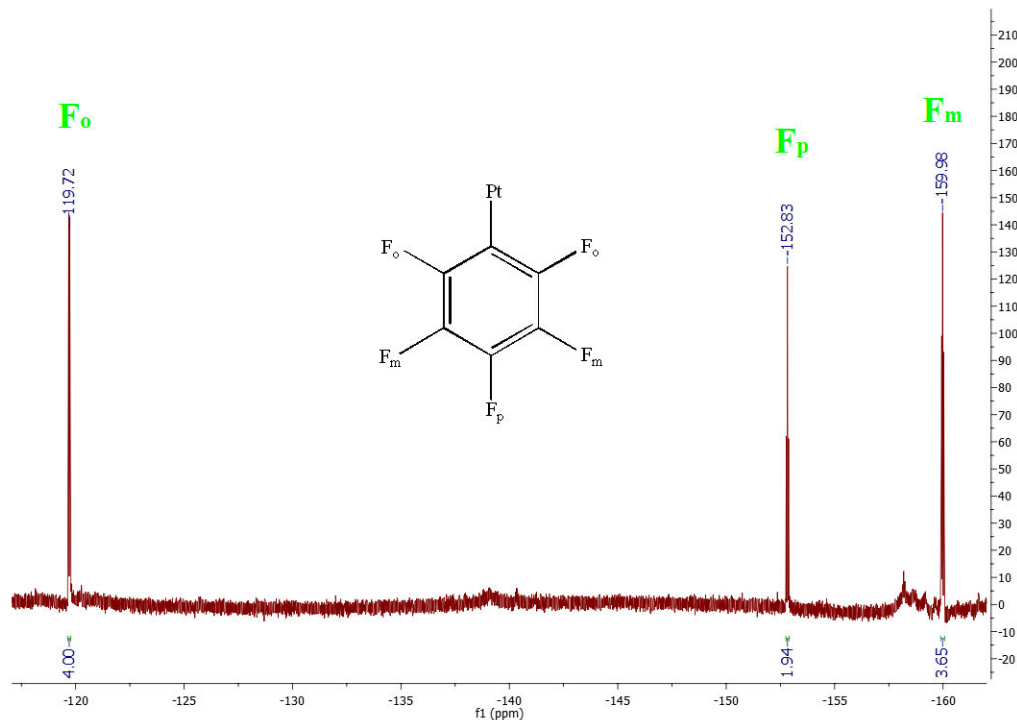


Figura 21

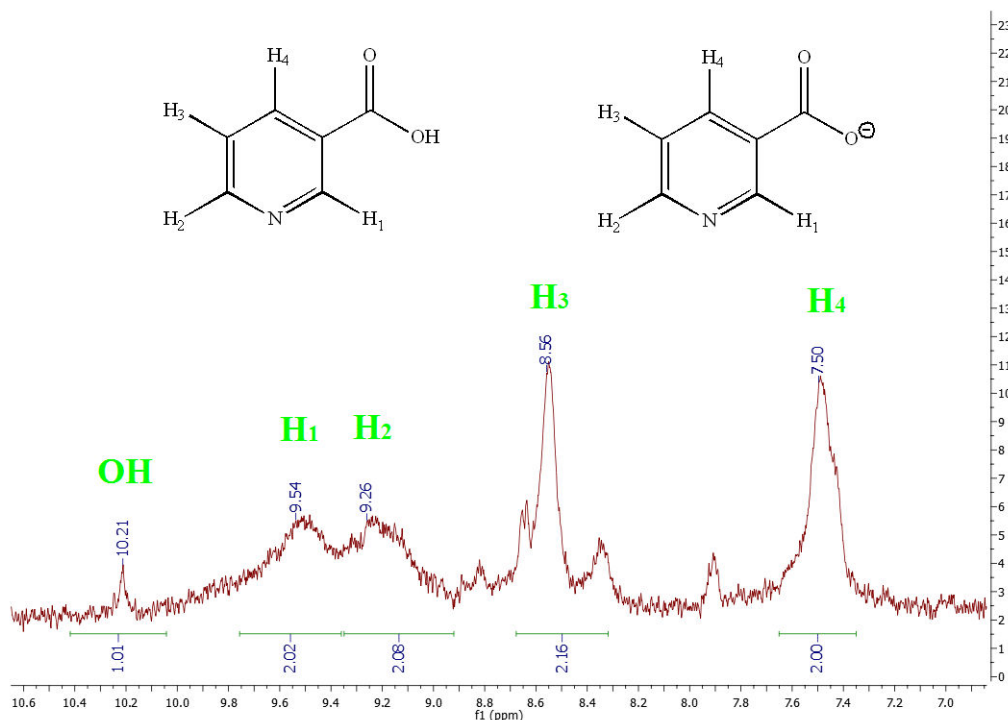
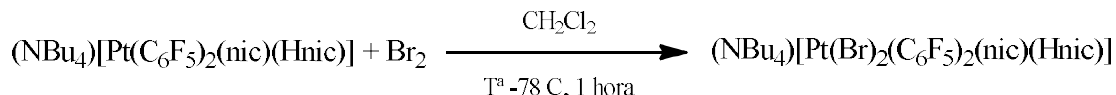


Figura 22

3.5.- Reacción de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ con Br_2

La reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ y bromo molecular tuvo lugar en acetona a temperatura ambiente, según la ecuación 5:



De todas las condiciones ensayadas para esta reacción los resultados óptimos los conseguimos con una proporción 1:5, 1 hora de reacción y trabajando a $-78 \text{ }^\circ\text{C}$. Se obtuvo un producto único cuyo espectro de IR muestra una única señal intensa a 962 cm^{-1} . También aparecen las señales debidas al anión nicotinato y al ácido nicotínico coordinados al metal. Las bandas más intensas corresponden a la vibración $\nu(\text{C-O})$ a 1715 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} y 1614 cm^{-1} desplazadas 12, 0 y 7 cm^{-1} respectivamente del espectro del complejo de partida.

En el espectro de masas aparece un pico bien definido a 608.9 (m/z) correspondiente a la especie $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (figuras 23 y 24, espectro simulado en negro).

En el espectro de ^{19}F -RMN se observan varias señales en un rango entre $\delta = -102.8$ y -166.5 ppm, correspondientes a los F-orto, F-para y F-meta. Esto indica, en efecto, una mezcla de productos. En el espectro de ^1H -RMN se observan nueve señales a $\delta = 10.1, 9.78, 9.6, 9.38, 9.27, 8.57, 8.43, 7.42, 6.88$ ppm, correspondientes a los protones aromáticos de los dos ligandos. También aparecen las señales correspondientes a los protones del catión $[\text{NBu}_4]^+$ ($\delta = 3.1, 1.6, 1.4$ y 1.0 ppm) (figura 25).

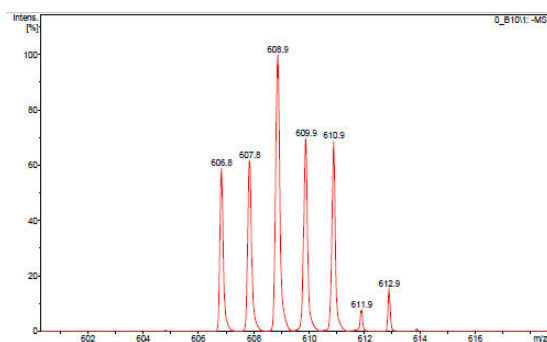


Figura 23

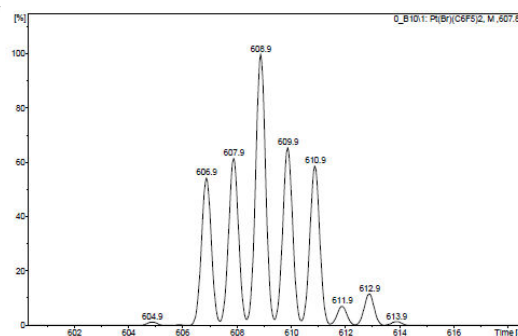


Figura 24

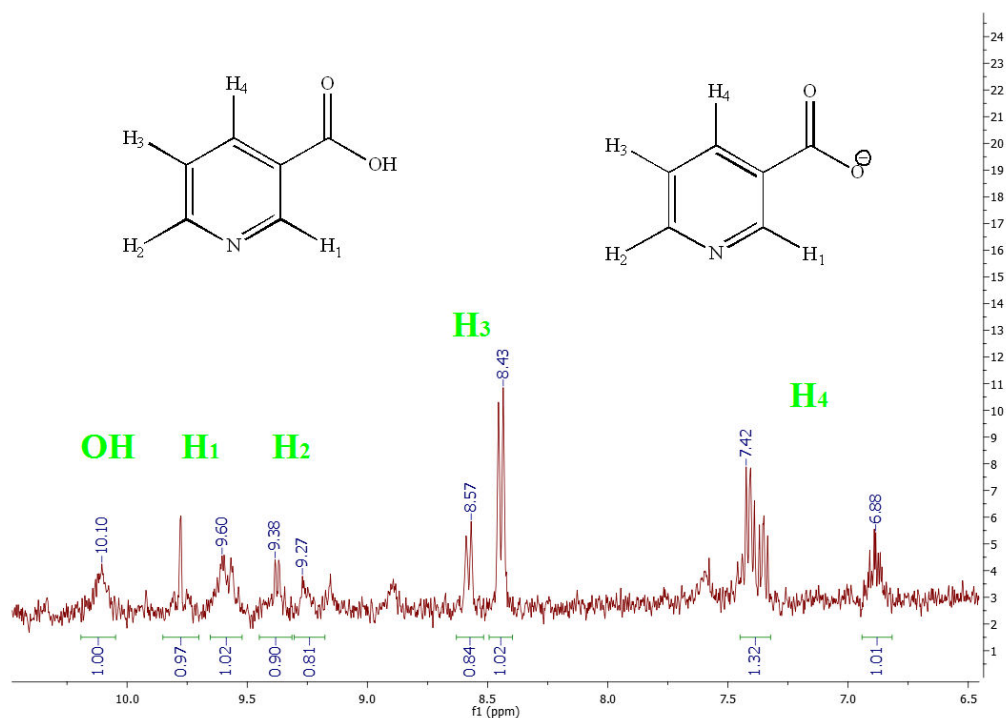
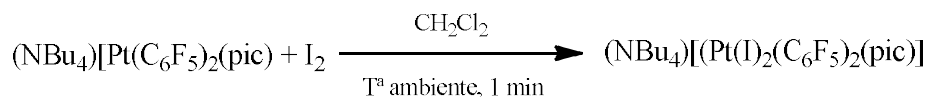


Figura 25

3.6.- Reacción de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$ con I_2

El complejo $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$ se preparó por reacción entre $(\text{NBu}_4)_2[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y el ácido picolínico (proporción 1:2 en acetona a temperatura de reflujo durante 7 h) con el fin, exclusivamente, de ensayar su reactividad frente a halógenos. Los espectros de la caracterización de este compuesto se encuentran en los anexos.

La reacción entre $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$ y yodo molecular tuvo lugar en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, según la ecuación 6:



Después de 1 minuto de reacción en proporción 1:8 y tras el tratamiento posterior, se aisló un residuo aceitoso amarillo cuyo espectro IR indica que solo una pequeña cantidad del sustrato de platino(II) se ha oxidado. de $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$ y del compuesto de partida. En la zona correspondiente a $\nu(\text{C-F})$ aparece un pico muy intenso de 955 cm^{-1} , que corresponde al producto de partida, y una pequeña señal a 970 cm^{-1} que corresponde a $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$. No se consiguió mejorar el rendimiento.

3.7.- Otras reacciones

Se llevaron a cabo otras reacciones con el compuesto $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ empleando CH_3I y $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$ como oxidantes. Sin embargo no se logró oxidar el centro metálico ya que en el primer caso se recuperó producto de partida y en el segundo caso hubo descomposición.

Por otro lado, también se llevó a cabo la reacción entre el compuesto $(\text{NBu}_4)_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y yodo molecular. Para oxidar los dos centros metálicos en ninguno de los ensayos realizados se consiguió ese objetivo, recuperando el producto de partida.

4.- PARTE EXPERIMENTAL

4.1.- Técnicas generales e instrumentación

4.1.1.- Síntesis

Las reacciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente, a temperatura de reflujo del disolvente o a baja temperatura (baño de hielo o baño de CO₂ sólido en isopropanol), con disolventes y reactivos comerciales. Para el trabajo en atmósfera inerte se ha utilizado una línea de vacío con una bomba EdwardsRV3. 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 registrado 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.

4.1.3.- Voltamperimetría

Los espectros de voltamperimetría cíclica se obtuvieron en el equipo Voltalab 50 con una celda de vidrio de cinco salidas: borboteador de gas inerte con llave triple, salida de gas inerte y tres electrodos [un electrodo de trabajo de hilo de platino, un electrodo de referencia (calomelanos en KCl saturado) y un electrodo auxiliar de hilo de platino]. Las muestras se disolvieron en CH₂Cl₂, utilizando (NBu₄)[PF₆] como sal de fondo.

4.1.4.- Espectros de RMN

Los espectros de RMN (¹H-RMN, ¹³C-RMN y ¹⁹F-RMN) se registraron en espectrómetros BrukerAV 400 MHz y ARX 300 MHz, sobre muestras en disolución en disolventes deuterados. Se han medido espectros monodimensionales y bidimensionales (COSY, HSQC y HMBC).

4.1.5.- Espectrometría de masas

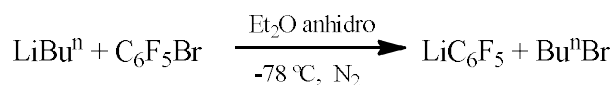
Los espectros de masas se han obtenido con los equipos Bruker Autoflex III MALDI-TOF y Bruker Microflex MALDI-TOF. Las medidas se llevaron a cabo utilizando la matriz DCTB.

4.1.6.- Difracción de Rayos X

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

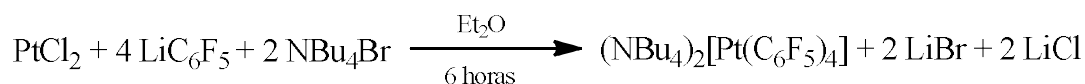
4.2.- Preparación de productos de partida e intermedios

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.

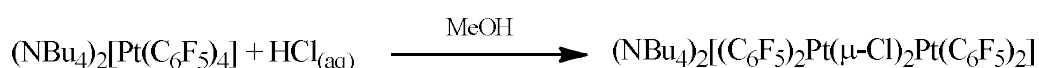
4.2.2.- Preparación de (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₄]



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

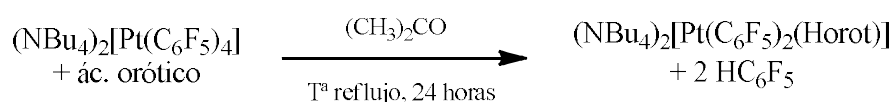
sobrenadante se separa filtrando a través de tierra de diatomeas y se reserva. Este tratamiento se repite 2 o 3 veces hasta que se haya extraído la parte soluble en cloroformo. La disolución, de color amarillo oscuro, se evapora a sequedad y al residuo se añade isopropanol. La suspensión resultante se 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], 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]



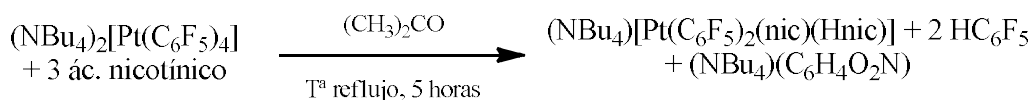
Se disuelven 5.00 g (3.71 mmol) de (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₄] en unos 100 mL de metanol con unos mL de acetona, añadiéndose a continuación 7.42 mmol de una disolución de HCl (aq) en metanol (15.96 mL de una disolución 0.465 M). Al cabo de unos minutos, aparece un precipitado blanco que corresponde al complejo (NBu₄)₂[(C₆F₅)₂Pt(μ-Cl)₂Pt(C₆F₅)₂]. La reacción se mantiene durante aproximadamente 1 hora, al término de la cual se concentra la disolución hasta aproximadamente 20 mL. El sólido que se obtiene se filtra, se lava con metanol y se seca en corriente de aire. Rendimiento: 85 %

4.2.4.- Preparación de (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₂(Horot)]



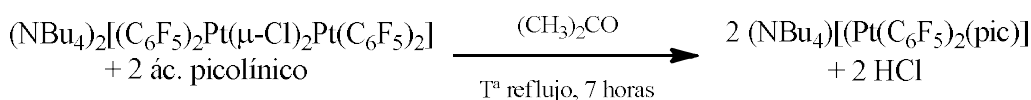
En un matraz se disuelve 1.00 g (0.742 mmol) de (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₄] en 10 mL de acetona y, a continuación, se añade 0.116 g (0.742 mmol) de ácido orótico. La mezcla se deja reaccionar a temperatura de reflujo durante 24 h. En el medio se observa la presencia de una pequeña cantidad de sólido blanco, que se elimina por filtración. Las aguas madres, se llevan a sequedad por evaporación. El residuo se trata con una pequeña cantidad de isopropanol (2 mL), dando lugar a un sólido blanco-amarillento, que se filtra y se seca con hexano. Rendimiento: 89%

4.2.5.- Preparación de (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₂(nic)(Hnic)]



En un matraz se disuelve 1.00 g (0.742mmol) de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ en 15mL de acetona y, a continuación, se añaden 0.274 g (2.226mmol) de ácido nicotínico. La mezcla se deja agitando a temperatura de reflujo durante 5 h. La disolución se evapora a sequedad. Sobre el residuo aceitoso se añaden 5mL 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 y aparece un sólido blanco. La suspensión se centrifuga y el sólido que se separa se seca en corriente de aire. Rendimiento: 65 %

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



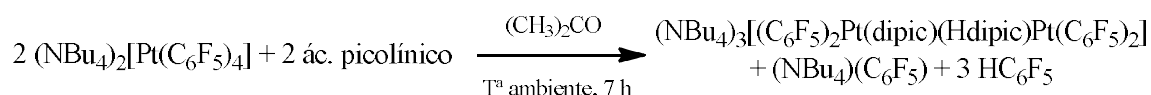
En un matraz se disuelven 0.200 g (0.124 mmol) de $(\text{NBu}_4)_2[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ en 10 mL de acetona. A continuación se adicionan 0.031 g (0.248 mmol) de ácido picolínico. La mezcla se deja agitando a temperatura de reflujo durante 7 horas. La disolución se evapora a sequedad. Sobre el residuo aceitoso se añaden 5 mL de CH_2Cl_2 , separándose un sólido blanco que se elimina por filtración. La disolución se evapora quedando un residuo aceitoso de color amarillento que se utiliza *in situ*.

IR (298 K, ATR cm^{-1}): 1661, 1645 $\nu(\text{C-O})$, 1262, 1056 $\nu(\text{Pt-C})$, 954 $\nu(\text{C-F})$, 881, 852 $\nu(\text{C}_6\text{F}_5, \text{X-sensible})$, 798 $\nu(\text{C}_6\text{F}_5, \text{X-sensible})$. **Masas** (298 K; DCTB, MALDI): 650.7 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_1)]$. **$^1\text{H-RMN}$** (293 K, 400 MHz, CD_2Cl_2 , ppm): 8.02 (m, 1H, CH), 7.88 (m, 1H, CH), 7.86 (m, 1H, CH), 7.36 (m, 1H, CH), 3.11 (m, 8H, CH_2 , Bu), 1.51 (m, 8H, CH_2 , Bu), 1.26 (m, 8H, CH_2 , Bu), 0.81 (t, 12H, $J = 8 \text{ Hz}$, CH_3 , Bu). **$^{19}\text{F-RMN}$** (293 K, 400 MHz, CD_2Cl_2 , ppm): -119.42 (m, 2F, o- C_6F_5), -119.59 (m, 2F, o- C_6F_5), -164.98 (m, 1F, p- C_6F_5), -165.12 (m, 1F, p- C_6F_5), -166.18 (m, 2F, m- C_6F_5), -166.58 (m, 2F, m- C_6F_5). **$\text{COSY } ^1\text{H-}^1\text{H}$** (293 K, 400 MHz, CD_2Cl_2 ppm): 8.02-7.36 (entre dos grupos CH), 8.02-7.88 (entre tres grupos CH) y 7.88-7.36 (entre tres grupos CH). **$\text{HSQC } ^1\text{H-}^{13}\text{C}$** (293 K, 400 MHz, CD_2Cl_2 , ppm): 8.02-138.81 (H y C terciario), 7.88-147.70 (H y C terciario), 7.86-127.37 (H y C terciario), 7.36-128.38 (H y C terciario), 3.11-59.03 (CH_2 , Bu), 1.51-24.13 (CH_2 , Bu), 1.26-18.90 (CH_2 , Bu), 0.81-13.53 (CH_3 , Bu). **$\text{HMBC } ^1\text{H-}^{13}\text{C}$** (293 K, 400 MHz, CD_2Cl_2 , ppm): 8.02-147.76 (H y C terciario),

8.02-151.08 (H y C cuaternario), 7.88-174.69 (H y C cuaternario), 7.88-151.08 (H y C cuaternario), 7.88-128.38 (H y C cuaternario), 7.86- 138.81 (H y C terciario), 7.86-128.38 (H y C terciario), 7.36-147.76 (H y C terciario), 7.36-127.37 (H y C terciario).

¹³C-RMN (APT, 293 K, 400 MHz, CD₂Cl₂, ppm): 174.69 (1C, COO⁻), 151.08 (1C, C (cuaternario)), 147.76 (1C, CH), 138.81 (1C, CH), 128.38 (1C, CH), 127.37 (1C, CH), 59.03 (1C, CH₂, Bu), 24.13 (1C, CH₂, Bu), 19.90 (1C, CH₂, Bu), 13.53 (1C, CH₃, Bu).

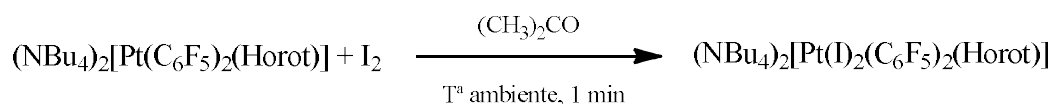
4.2.7.- Preparación de (NBu₄)₃[(C₆F₅)₂Pt(dipic)(Hdipic)Pt(C₆F₅)₂]



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 0.025 g (0.148 mmol) de ácido dipicolínico. La disolución se deja agitando a temperatura de reflujo durante 7 h. Se evapora el disolvente a vacío y se añade isopropanol sobre el residuo. Tras agitar unos minutos se obtiene como un sólido de color amarillo, que se filtra, se lava con isopropanol y se deja secar al aire. Rendimiento: 62 %.

4.3.- Reacciones de oxidación

4.3.1.- Reacción de (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₂(Horot)] con I₂

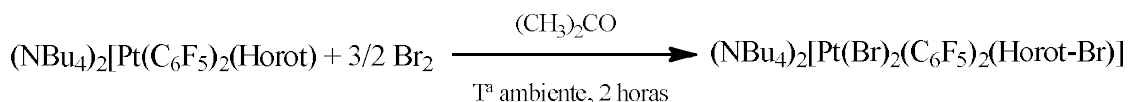


En un matraz se disuelven 0.201 g (0.172 mmol) de (NBu₄)₂[*cis*-Pt^{II}(C₆F₅)₂(Horot)] en 6 mL de acetona. A continuación se añaden 0.065 g (0.256 mmol) de I₂. La mezcla se deja agitando a temperatura ambiente durante 1 minuto e inmediatamente después la disolución se evapora a sequedad. Sobre el residuo aceitoso se añaden 3 mL de isopropanol frío y la mezcla se agita hasta que da lugar a un sólido, que se filtra y se lava con n-hexano. Rendimiento: 33 %

IR (298 K, ATR cm⁻¹): 1670, 1649 ν(C-O), 1293, 1063 ν(Pt-C), 964 ν(C-F), 879 ν(C₆F₅, X-sensible), 784 ν(C₆F₅, X-sensible). **Masas** (298 K; DCTB, MALDI): 683.0 [Pt(C₆F₅)₂(C₅H₂O₄N₂)], 655.8 [Pt(I)(C₆F₅)₂]. **¹H-RMN** (293 K, 400 MHz, CD₂Cl₂ ppm): 7.79 (s, 1H, NH), 5.93 (s, 1H, CH), 3.06 (m, 16H, CH₂, Bu), 1.54 (m, 16H, CH₂,

Bu), 1.34 (m, 16H, CH₂, Bu), 0.92 (t, 24H, J = 8 Hz, CH₃, Bu). **¹⁹F-RMN** (293 K, 400 MHz, CD₂Cl₂, ppm): -98.83 (m, 1F, o-C₆F₅), -107.00 (m, 1F, o-C₆F₅), -107.36 (m, 1F, o-C₆F₅), -108.45 (m, 1F, o-C₆F₅), -163.84 (m, 1F, p-C₆F₅), -164.90 (m, 1F, p-C₆F₅), -166.30 (m, 1F, m-C₆F₅), -166.70 (m, 1F, m-C₆F₅), -167.99 (m, 2F, m-C₆F₅).

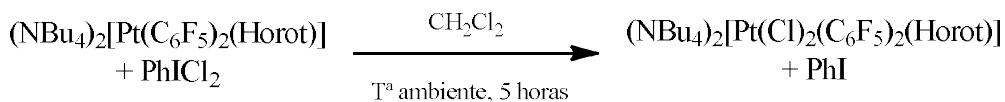
4.3.2. - Reacción de (NBu₄)₂[Pt(Br)₂(C₆F₅)₂(Horot)] con Br₂



En un matraz se disuelven 0.200 g (0.172 mmol) de (NBu₄)₂[*cis*-Pt^{II}(C₆F₅)₂(Horot)] en 6 mL de acetona. A continuación se adicionan con una pipeta 0.76mL (0.189 mmol) de Br₂ en CCl₄ (0.25 M). La mezcla se deja en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. Tras evaporar el disolvente, sobre el residuo aceitoso amarillo-anaranjado resultante se añaden 3 mL de isopropanol frío. El sólido que se forma se filtra y se seca al aire. Rendimiento: 30 %

IR (298 K, ATR cm⁻¹): 1683, 1644 ν(C-O), 1264, 1066 ν(Pt-C), 967 ν(C-F), 882 ν(C₆F₅, X-sensible), 787 ν(C₆F₅, X-sensible). **Masas** (298 K, DCTB, MALDI): 842.9 [Pt(C₆F₅)₂(Br)₂(C₅H₁O₄N₂)], 762.0 [Pt(C₆F₅)₂(Br)(C₅H₂O₄N₂)], 683.0 [Pt(C₆F₅)₂(C₅H₂O₄N₂)], 608.9 [Pt(C₆F₅)₂Br]. **¹H-RMN** (293 K, 400 MHz, Acetona-D₆ ppm): 7.19 (s, 1H, NH), 3.09 (m, 4H, CH₂, Bu), 1.51 (m, 4H, CH₂, Bu), 1.32 (m, 4H, CH₂, Bu), 0.89 (m, 6H, J = 8 Hz, CH₃, Bu). **¹⁹F-RMN** (293 K, 400 MHz, Acetona-D₆, ppm): -114.56 (m, 4F, o-C₆F₅), -162.15 (m, 2F, p-C₆F₅), -166.04 (m, 4F, m-C₆F₅).

4.3.3.- Reacción de (NBu₄)₂[Pt(C₆F₅)₂(Horot)] con PhICl₂

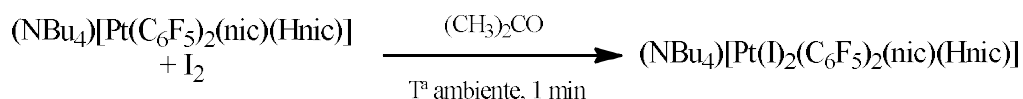


En un matraz se disuelven 0.200 g (0.172 mmol) del compuesto (NBu₄)₂[*cis*-Pt^{II}(C₆F₅)₂(Horot)] en 6 mL de CH₂Cl₂ y a continuación se adicionan 0.0525 g (0.192 mmol) de PhICl₂. La mezcla se deja en agitación a temperatura ambiente durante 5 horas. Tras evaporar el disolvente, sobre el residuo aceitoso se añaden 3 mL de isopropanol y, posteriormente, 3mL de éter dietílico. Al no obtener ningún precipitado, se evaporó la mezcla y sobre el residuo se añadió 5 mL de n-hexano. Tras mantener la

mezcla en agitación durante 1 día se suelta un sólido de color amarillo claro, que se filtra y se seca al aire. Rendimiento: 21 %

IR (298 K, ATR cm^{-1}): 1652 $\nu(\text{C-O})$, 1260, 1067 $\nu(\text{Pt-C})$, 967, 954 $\nu(\text{C-F})$, 879 $\nu(\text{C}_6\text{F}_5$, X-sensible), 791 $\nu(\text{C}_6\text{F}_5$, X-sensible). **Masas** (298 K, DCTB, MALDI⁻): 718.9 [Pt(Cl)(C₆F₅)₂(C₅H₂O₄N₂)] 682.9 [Pt(C₆F₅)₂(C₅H₂O₄N₂)], 564.9 [Pt(Cl)(C₆F₅)₂]. **¹H-RMN** (293 K, 400 MHz, Acetona-D₆ ppm): 8.55 (s, 1H, NH), 5.84 (s, 1H, CH), 3.44 (m, 16H, CH₂, Bu), 1.80 (m, 16H, CH₂, Bu), 1.43 (m, 16H, CH₂, Bu), 0.96 (t, 24H, J = 8 Hz, CH₃, Bu). **¹⁹F-RMN** (293 K, 400 MHz, Acetona-D₆, ppm): -113.0 a -125.7 (m, 4F, o-C₆F₅), -116.47 (m, 1F, p-C₆F₅), -169.29 (m, 3F, p-C₆F₅, m-C₆F₅), -171.46 (m, 1F, m-C₆F₅), -172.71 (m, 1F, m-C₆F₅).

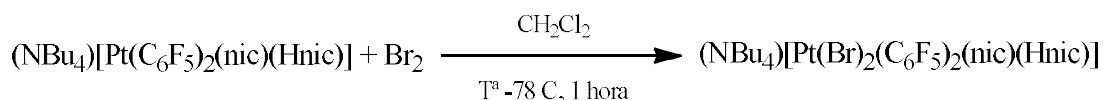
4.3.4.- Reacción de (NBu₄)[Pt(C₆F₅)₂(nic)(Hnic)] con I₂



En un matraz se disuelven 0.100 g (0.099 mmol) de (NBu₄)[*cis*-Pt^{II}(C₆F₅)₂(nic)(Hnic)] en 6 mL de acetona. A continuación se añaden 0.200 g (0.791 mmol) de I₂. La mezcla se deja en agitación a temperatura ambiente durante 1 minuto. Se evapora el disolvente y sobre el residuo aceitoso se añaden 3 mL de isopropanol, lo que permite la obtención de un sólido oscuro, que se filtra y se lava repetidas veces con n-hexano, para eliminar el exceso de I₂, hasta que los líquidos de lavado salen prácticamente incoloros. Rendimiento: 17 %

IR (298 K, ATR cm^{-1}): 1696, 1634, 1611 $\nu(\text{C-O})$, 1260, 1234, 1200, 1071, 1059 $\nu(\text{Pt-C})$, 969, 958 $\nu(\text{C-F})$, 878 $\nu(\text{C}_6\text{F}_5$, X-sensible), 789 $\nu(\text{C}_6\text{F}_5$, X-sensible). **¹H-RMN** (293 K, 400 MHz, Acetona-D₆ ppm): 10.21 (s, 1H, OH), 9.54 (m, 2H, CH), 9.26 (m, 2H, CH), 8.56 (m, 2H, CH), 7.50 (m, 2H, CH), 3.08 (m, 4H, CH₂, Bu), 1.60 (m, 4H, CH₂, Bu), 1.41 (m, 4H, CH₂, Bu), 0.98 (t, 6H, J = 7 Hz, CH₃, Bu). **¹⁹F-RMN** (293 K, 400 MHz, Acetona-D₆, ppm): -119.72 (m, 4F, o-C₆F₅), -152.83 (t, 2F, p-C₆F₅), -159.98 (m, 4F, m-C₆F₅).

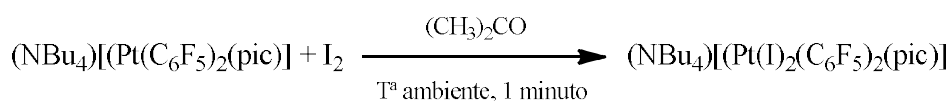
4.3.5.- Reacción de (NBu₄)[Pt(C₆F₅)₂(nic)(Hnic)] con Br₂



En un matraz se disuelven 0.100 g (0.099 mmol) de $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ en 6 mL de CH_2Cl_2 . A continuación se añade con una pipeta 0.4 mL (0.791 mmol) de Br_2 . La mezcla se deja en agitación a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. El residuo resultante de la evaporación, por tratamiento con isopropanol y n-hexano dio lugar a un sólido. Rendimiento: 19 %

IR (298 K, ATR cm^{-1}): 1715, 1634, 1614 $\nu(\text{C-O})$, 1260, 1202, 1105, 1066 $\nu(\text{Pt-C})$, 962 $\nu(\text{C-F})$, 878, 790, 740 $\nu(\text{C}_6\text{F}_5, \text{X-sensible})$. **Masas** (298 K, DCTB, MALDI): 608.9 $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$. **$^1\text{H-RMN}$** (293 K, 400 MHz, CD_2Cl_2 , ppm): 10.10 (s, 1H, OH), 9.78 (m, 1H, CH), 9.60 (m, 1H, CH), 9.38 (m, 1H, CH), 9.27 (m, 1H, CH), 8.57 (m, 1H, CH), 8.43 (m, 1H, CH), 7.42 (m, 1H, CH), 6.88 (m, 1H, CH), 3.08 (m, 4H, CH_2 , Bu), 1.57 (m, 4H, CH_2 , Bu), 1.36 (m, 4H, CH_2 , Bu), 0.95 (t, 6H, $J = 7\text{ Hz}$, CH_3 , Bu). **$^{19}\text{F-RMN}$** (293 K, 400 MHz, CD_2Cl_2 , ppm): -102.8 y -166.5 (m, 10F, o- C_6F_5 , p- C_6F_5 y m- C_6F_5).

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



En un matraz se disuelven 0.200 g (0.223 mmol) de $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$ en 10 mL de acetona. A continuación se adicionan 0.455 g (0.179 mmol) de I_2 . La mezcla se deja agitando a temperatura ambiente durante 1 minuto. La disolución se evapora a sequedad y sobre el residuo aceitoso amarillento que queda se añade isopropanol frío y se obtiene una pequeña cantidad de sólido que en su caracterización por IR indica que es una mezcla del producto de partida con el final.

IR (298 K, ATR cm^{-1}): 1661, 1604 $\nu(\text{C-O})$, 1332, 1056 $\nu(\text{Pt-C})$, 970, 954 $\nu(\text{C-F})$, 881 $\nu(\text{C}_6\text{F}_5, \text{X-sensible})$, 797 $\nu(\text{C}_6\text{F}_5, \text{X-sensible})$.

4.4.- Resolución de las estructuras cristalinas de los complejos

Los cristales de los compuestos **1** y **2** se obtuvieron por difusión lenta de n-hexano sobre una disolución de los respectivos complejos en CH_2Cl_2 (**1**) o acetona (**2**) a $5\text{ }^\circ\text{C}$. Tras examinarlos con el microscopio, se seleccionó uno de esos cristales en cada caso, y se montaron 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 $\phi = 0^\circ, 120^\circ$ 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 30 segundos de exposición. Estos conjuntos de datos se integraron utilizando el programa SAINT²⁴. La corrección de absorción se llevó a cabo con el programa SADABS²⁵. 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 refinamientos. 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. En el compuesto **1**, se localizó una molécula de diclorometano reticular, desordenada en 2 posiciones al 50 % aproximadamente. Las estructuras se refinaron utilizando el programa SHELXL-97.²⁶

5.- CONCLUSIONES

1.- El estudio por voltametría cíclica de los complejos $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ y $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ muestra la posibilidad de llevar a cabo procesos redox.

2.- Se han llevado a cabo reacciones de oxidación sobre los sustratos de platino(II) $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$, $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$, $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$ y $(\text{NBu}_4)_3[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{dipic})(\text{Hdipic})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ con el fin de obtener derivados de platino(IV). Como oxidantes se han utilizado I_2 , Br_2 y PhICl_2 , CH_3I y $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$, aunque con estos dos últimos no se han obtenido resultados. Los nuevos complejos preparados se han caracterizado mediante técnicas espectroscópicas (IR, RMN, espectroscopia de masas) y, cuando ha sido posible, también por difracción de rayos X.

3.- La reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ con I_2 es una reacción de adición oxidante, que se activa en presencia de luz y que da lugar al complejo octaédrico $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans,cis-Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$. En el empaquetamiento cristalino del compuesto se observa la formación de agregados supramoleculares de dos unidades por autorreconocimiento del ligando orotato y la presencia de interacciones débiles $\text{I}\cdots\text{I}$ por fuerzas de Van der Waals.

4.- En la reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ con Br_2 , además de la adición oxidante, se produce la halogenación de uno de los átomos de C del anillo del orotato, dando el derivado $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans,cis-Pt}^{\text{IV}}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot-Br})]$. En este derivado no se aprecian interacciones secundarias $\text{Br}\cdots\text{Br}$.

5.- Este trabajo ha permitido afianzar y aplicar los conocimientos teóricos y prácticos adquiridos durante la realización del máster. También ha permitido experimentar cómo se planifica y se lleva a cabo la investigación científica.

6.- BIBLIOGRAFÍA

- (1) Menjón, B., Martínez-Salvador, S., Gómez-Saso, M. A., Forniés, J., Falvello, L. R., Martín, A., Tsipis, A.; Oxidative Addition of Halogens to Homoleptic Perfluoromethyl or Perfluorophenyl Derivatives of Platinum(II): A Comparative Study. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6371-6382.
- (2) N. N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, **1993**.
- (3) Sicilia, V.; Forniés, J.; Casas, J. M.; Martín, A.; López, J. A.; Larráz, C.; Borja, P.; Ovejero, C.; Tordera, D.; Bolink, H. Highly Luminescent Half-Lantern Cyclometalated Platinum(II) Complex: Synthesis, Structure, Luminescence Studies, and Reactivity. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (6), 3427–3435.
- (4) Arnal, L.; Fuertes, S.; Martín, A.; Baya, M.; Sicilia, V. A Cyclometalated N-Heterocyclic Carbene: The Wings of the First Pt₂(II,II) Butterfly Oxidized by CHI₃. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (70), 18743–18748.
- (5) Sicilia, V.; Baya, M.; Borja, P.; Martín, A. Oxidation of Half-Lantern Pt₂(II,II) Compounds by Halocarbons. Evidence of Dioxygen Insertion into a Pt(III)-CH₃ Bond. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (15), 7316–7324.
- (6) Bertani, R. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; 1989; Vol. 157.
- (7) Hall, T. L.; Lappert, M. F., and Lednor, P. W.; (1980). «Mechanistic studies of some oxidative-addition reactions: free-radical pathways in the Pt⁰-RX, Pt⁰-PhBr, and Pt^{II}-R'SO₂X Reactions (R = alkyl, R' = aryl, X = halide) and in the related rhodium(I) or iridium(I) Systems». *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (8): 1448-1456.
- (8) Jones M. M., Morgan, K. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, 34, 259, *ibid.* **1972**, 34, 275.
- (9) Morgan, K. A.; Jones, M. M.; Halogenation of D8 Transition Metal Complexes - II. *J. Inorg. Nucl. Chem* **1972**, *34*, 275–296.
- (10) Elding, L. I.; Gustafson, L. Rates and Mechanisms for Halide Anation Reactions of Platinum(IV) Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **1977**, *24* (C), 239–246.
- (11) Lippert, B., Sanz Miguel, P. J.; More of a Misunderstanding than a Real Mismatch? Platinum and Its Affinity for Aqua, Hydroxido, and Oxido Ligands.

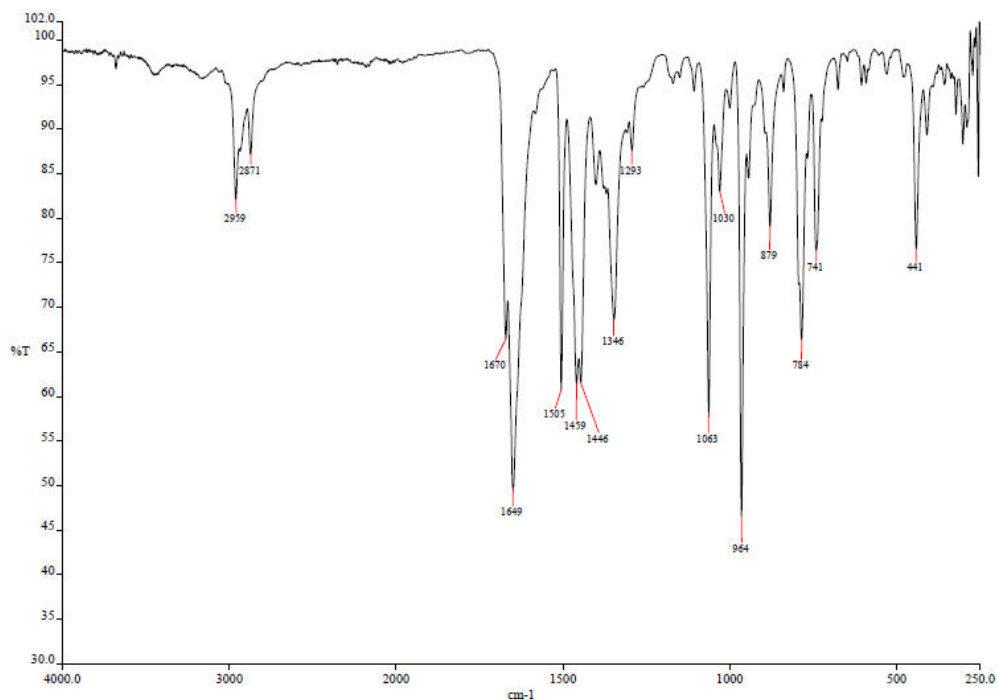
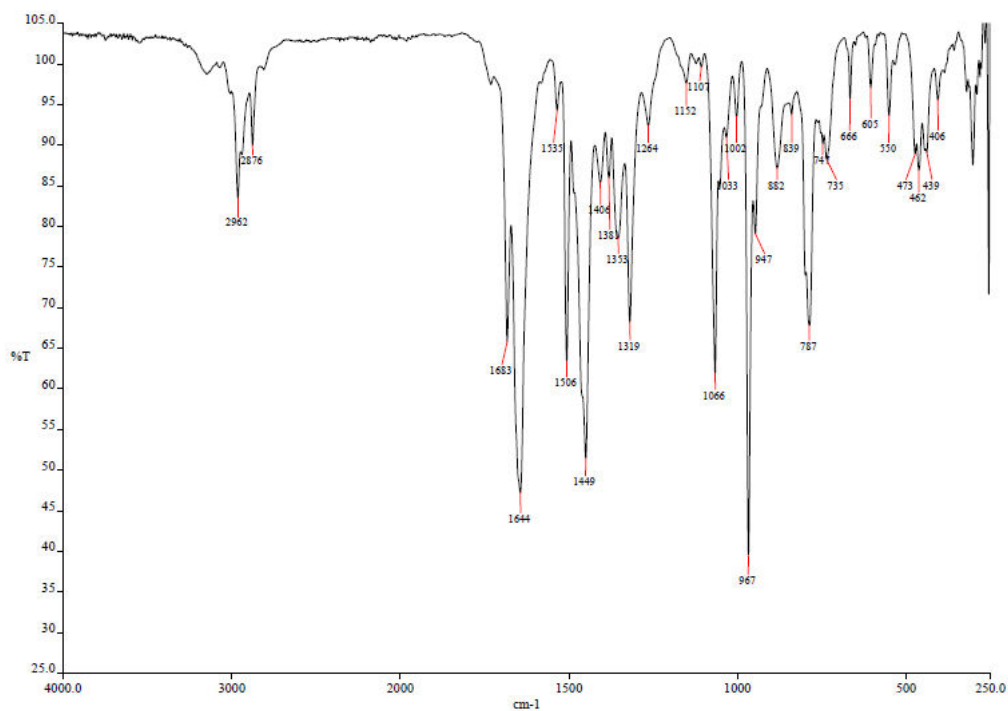
- Coord. Chem. Rev.* **2016**, 327–328, 333–348.
- (12) Falvello, L. R.; Pascual, I., Tomás, M., Urriolabeitia, E. P. The Cyanurate Ribbon in Structural Coordination Chemistry: An Aggregate Structure That Persists across Different Coordination Environments and Structural Types. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (49), 11894–11902.
- (13) Desiraju, G., Steiner, T.; *The Weak Hydrogen Bond*; **2010**.
- (14) Löffler, M., Carrey, E. A.; Zameitat, E. Orotate (Orotic Acid): An Essential and Versatile Molecule. *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids* **2016**, 35 (10–12), 566–577.
- (15) Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., Dempsey, J. L.; A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, 95 (2), 197–206.
- (16) Calvo, L., Rodríguez, J., Vinagre, F., Sánchez, A.; Polarographic Behaviour of Orotic Acid (Vitamin b 13).Anodic Wave. *Anal. Lett.* **1989**, 22 (1), 177–186.
- (17) Acid, A., Nicotinic, P., Modified, A.; Analytical &. **2012**, 4 (3), 225–237.
- (18) Tejel, C., Ciriano, M. A., Passarelli, V., López, J. A., De Bruin, B.; Intervalent Bis(μ -Aziridinato)MII-Mi Complexes (M = Rh, Ir): Delocalized Metallo-Radicals or Delocalized Aminyl Radicals? *Chem. - A Eur. J.* **2008**, 14 (35), 10985–10998.
- (19) Forniés-Cámer, J., Masdeu-Bultó, A. M., Claver, C., Tejel, C., Ciriano, M. A., Cardin, C. J.; Structures, Reactivity, and Catalytic Activity of Dithiolato-Bridged Heterobimetallic MRh (M = Pt, Pd) Complexes. *Organometallics* **2002**, 21 (13), 2609–2618.
- (20) Blrke, R. L., Kim, M. H., Strassfeld, M.; Diagnosis of Reversible, Quasi-Reversible, and Irreversible Electrode Processes with Differential Pulse Polarography. *Anal. Chem.* **1981**, 53 (6), 852–856.
- (21) Usón R., Forniés, J., Tomás, M., Casas, J. M., Cotton, F. A. y Falvello, L. R.; *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3483.
- (22) Peloso, A., Ettore, R.; *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2253.
- (23) Hunger, K., Kleinermanns, K.; Intense Long-Lived Fluorescence of 1,6-Diphenyl-1,3,5-Hexatriene: Emission from the S₁-State Competes with Formation of O₂ Contact Charge Transfer Complex. *Open J. Phys. Chem.* **2013**, 03 (01), 59–67.
- (24) SAINT+ v. 6.02, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison WI, **1999**.

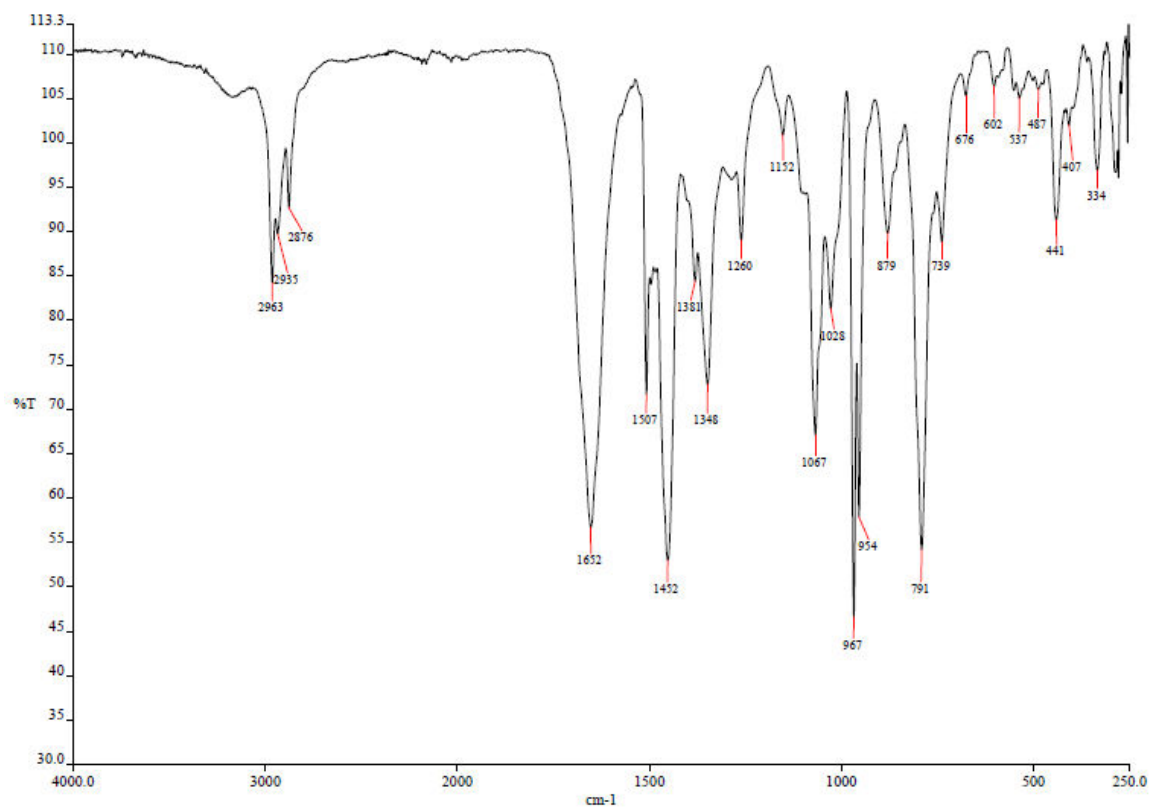
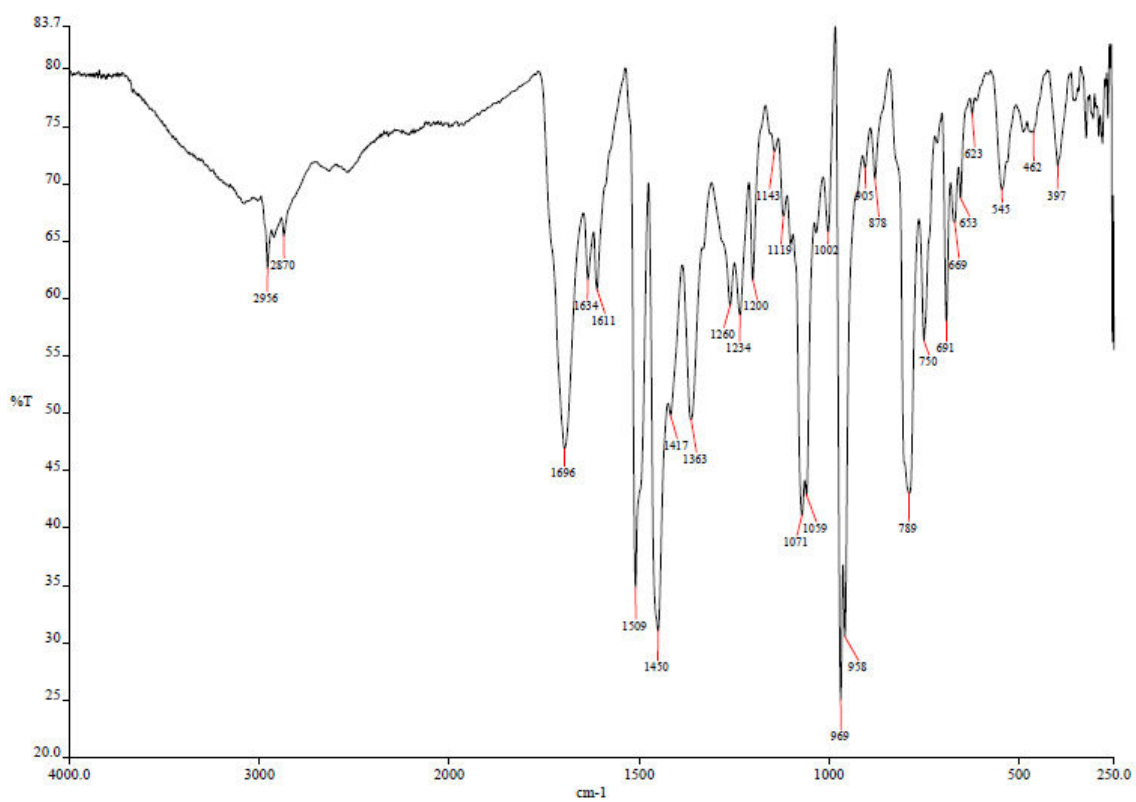
Bibliografia

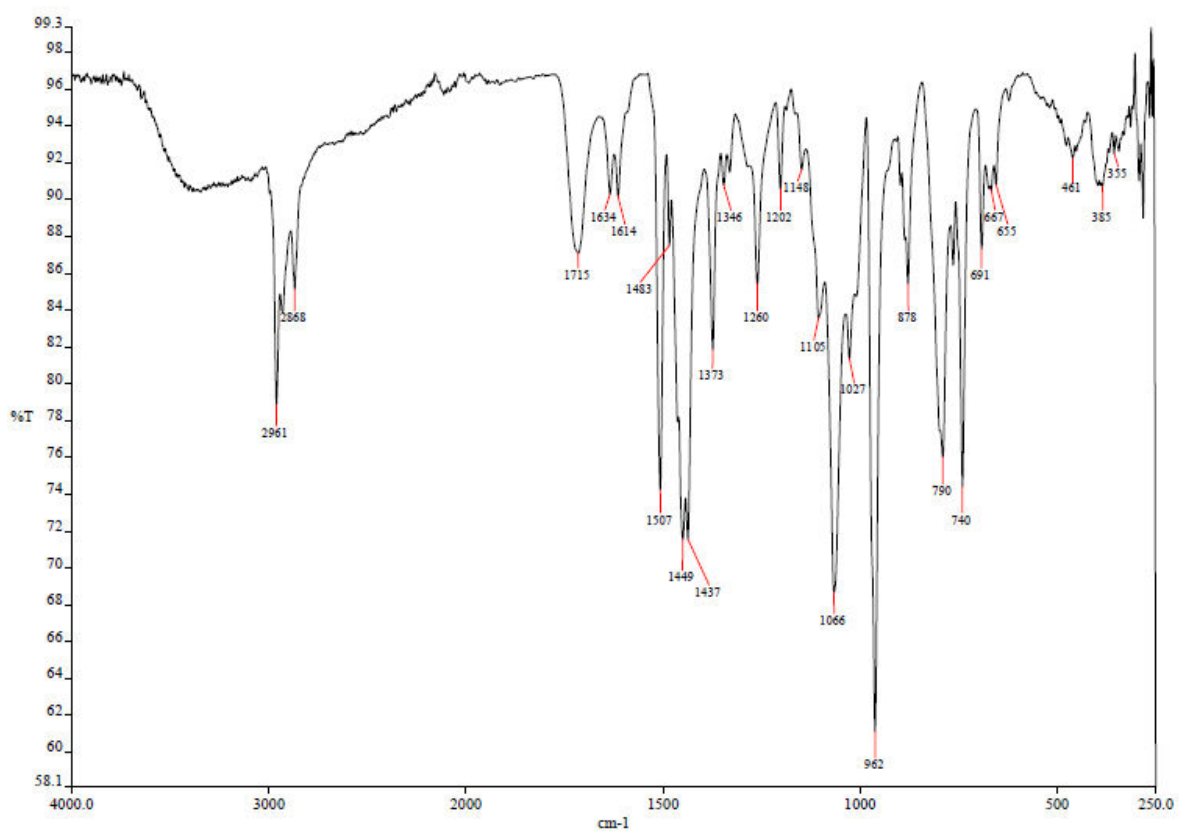
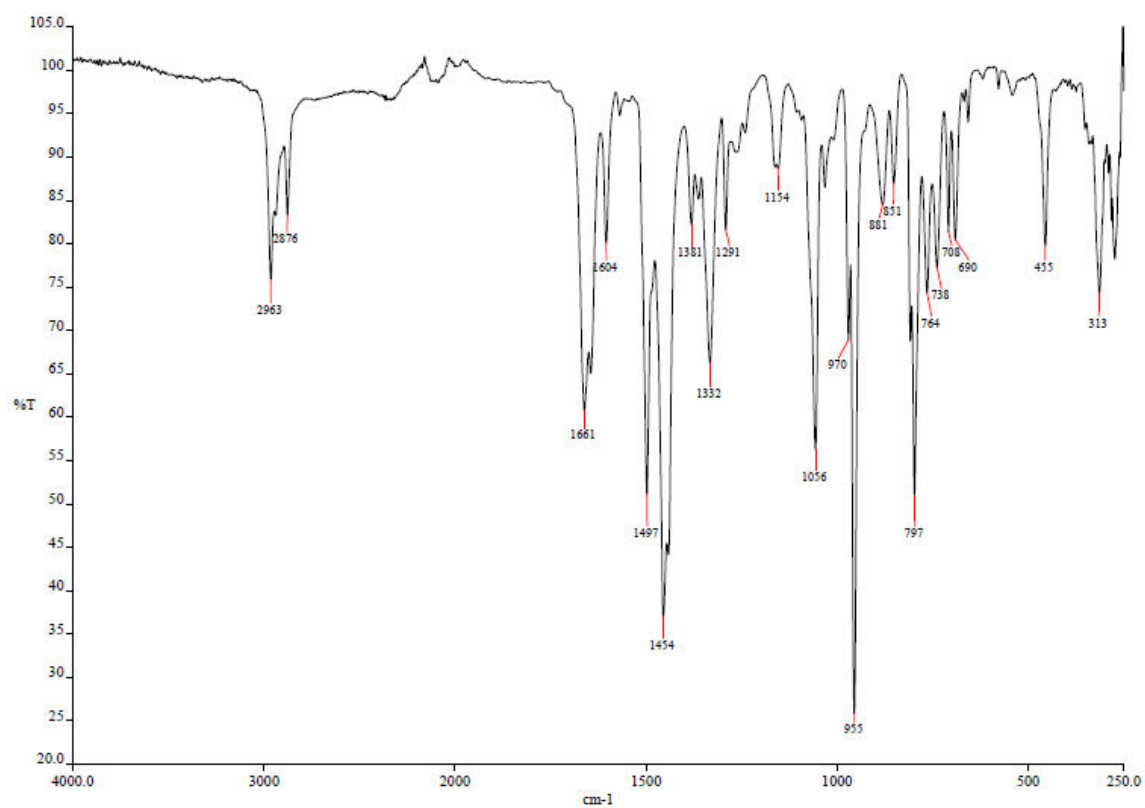
- (25) G. M. Sheldrick, SADABS v. 2.03, University of Göttingen, Germany **1996**.
- (26) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Germany **1997**.

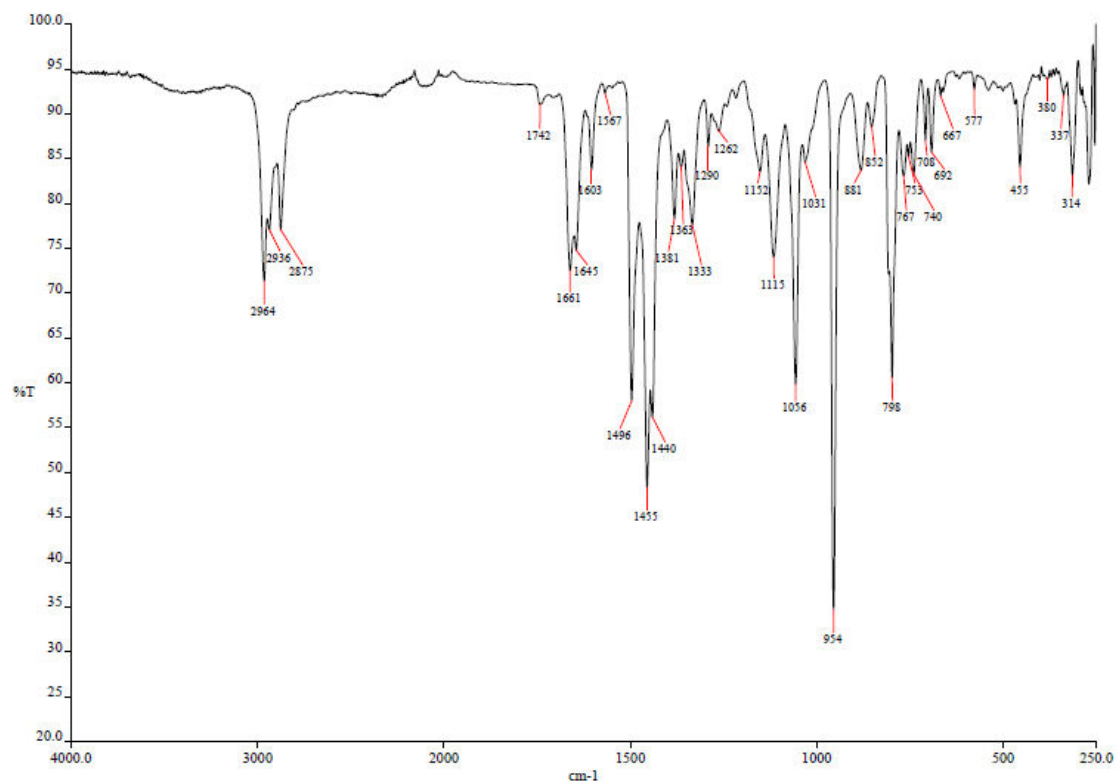
ANEXOS

Espectros de IR

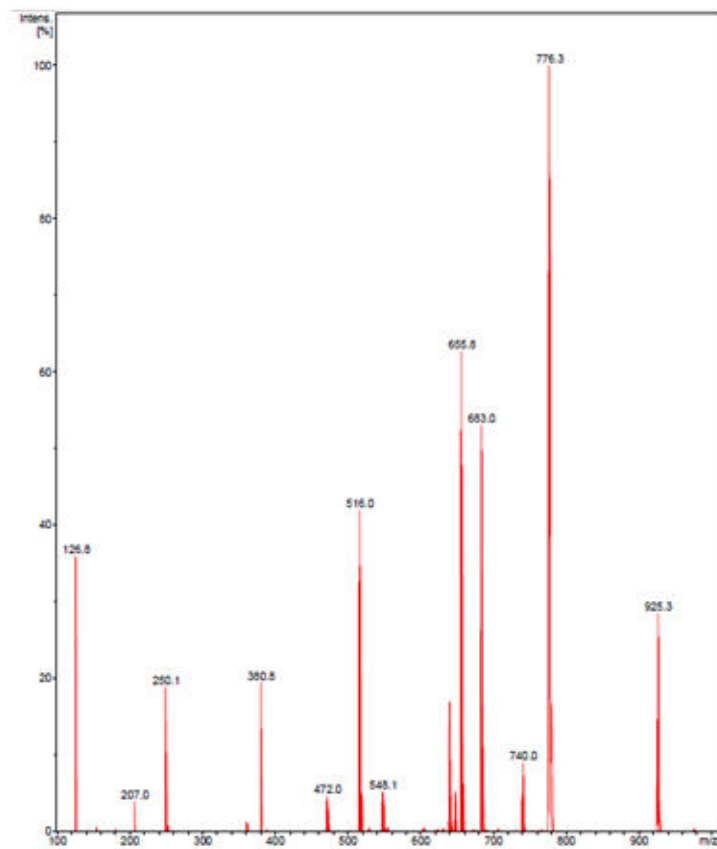
Complejo (NBu₄)₂[*trans,cis*-Pt^{IV}(I)₂(C₆F₅)₂(Horot)]Complejo (NBu₄)₂[*trans,cis*-Pt^{IV}(Br)₂(C₆F₅)₂(Horot-Br)]

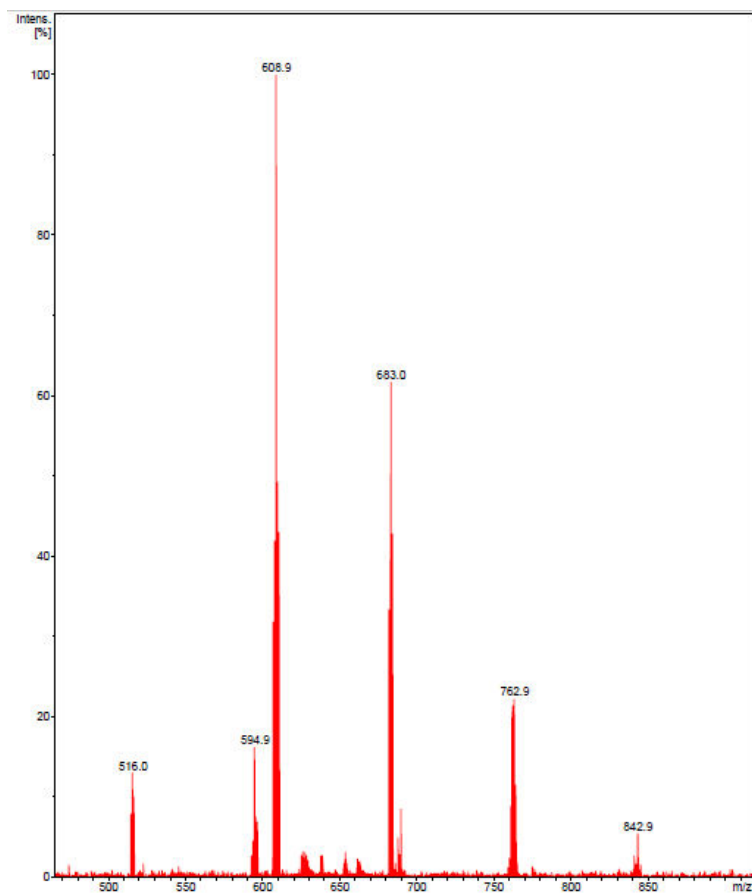
Complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans},\text{cis}\text{-Pt}^{\text{IV}}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{trans},\text{cis}\text{-Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$

Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{trans,cis-Pt}^{\text{IV}}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$

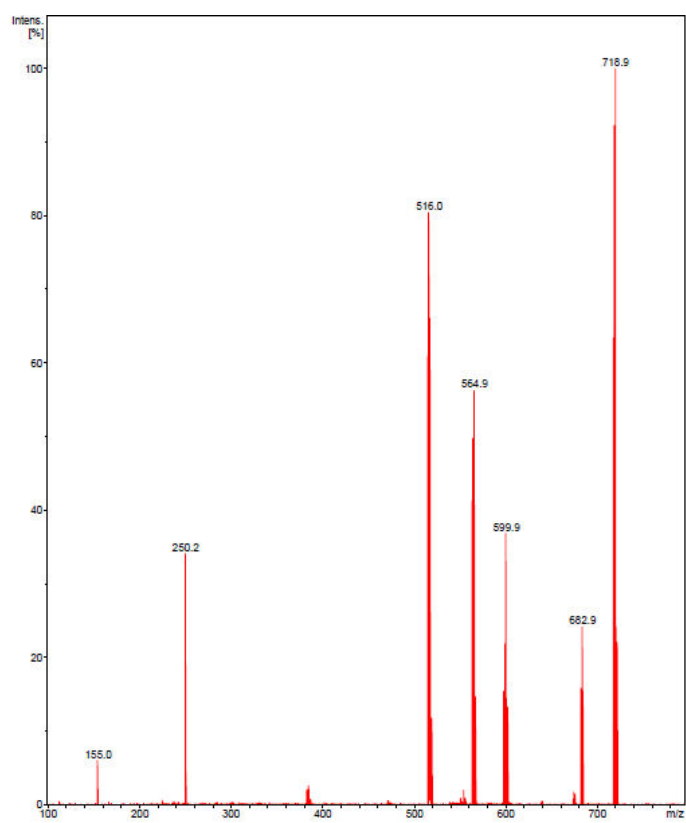
Complejo (NBu₄)[*cis*-Pt^{II}(C₆F₅)₂(pic)]

Espectros de Masas

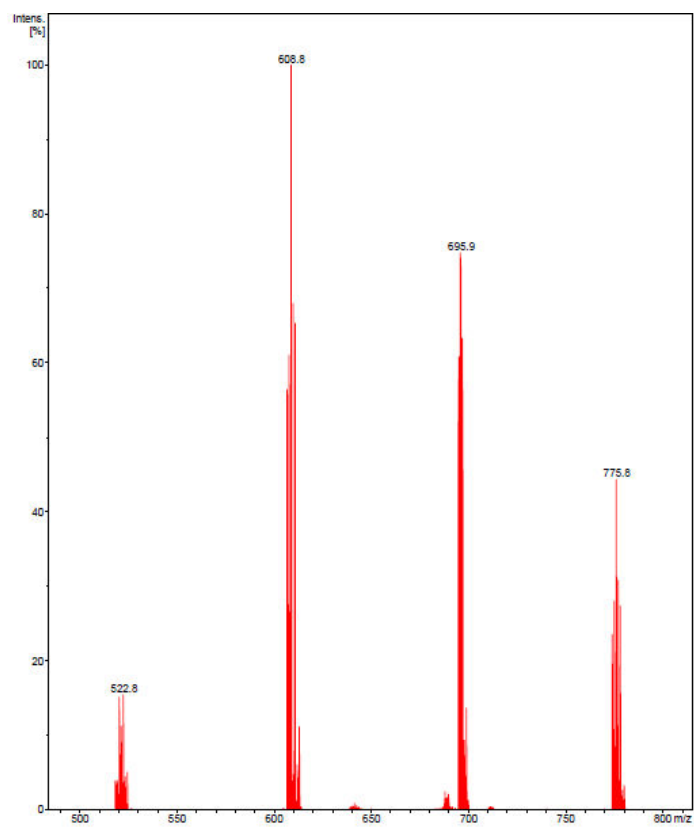
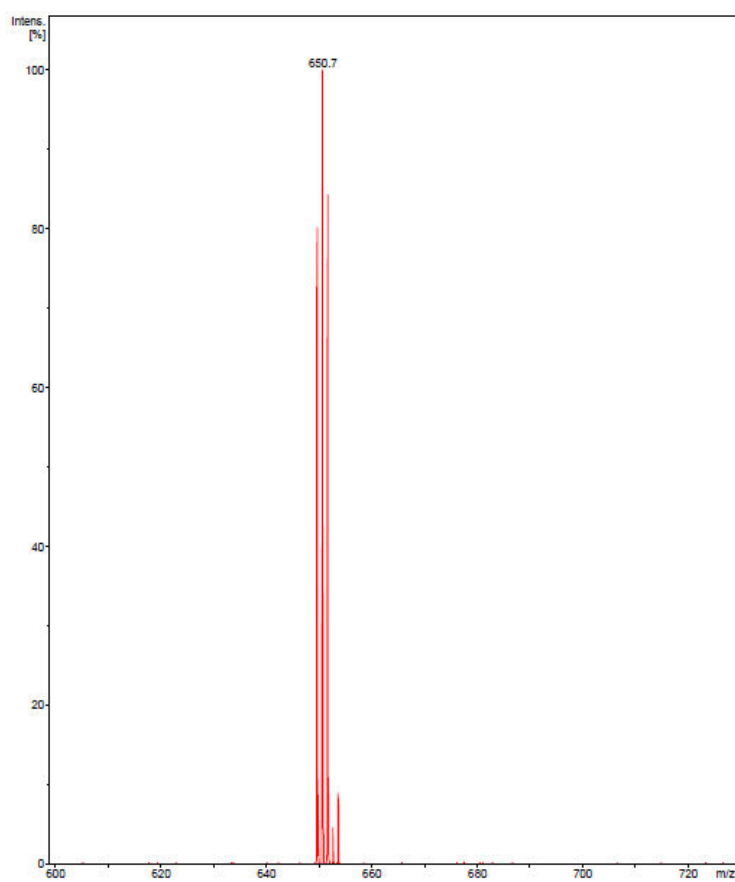
Complejo (NBu₄)₂[*trans,cis*-Pt^{IV}(I)₂(C₆F₅)₂(Horot)]

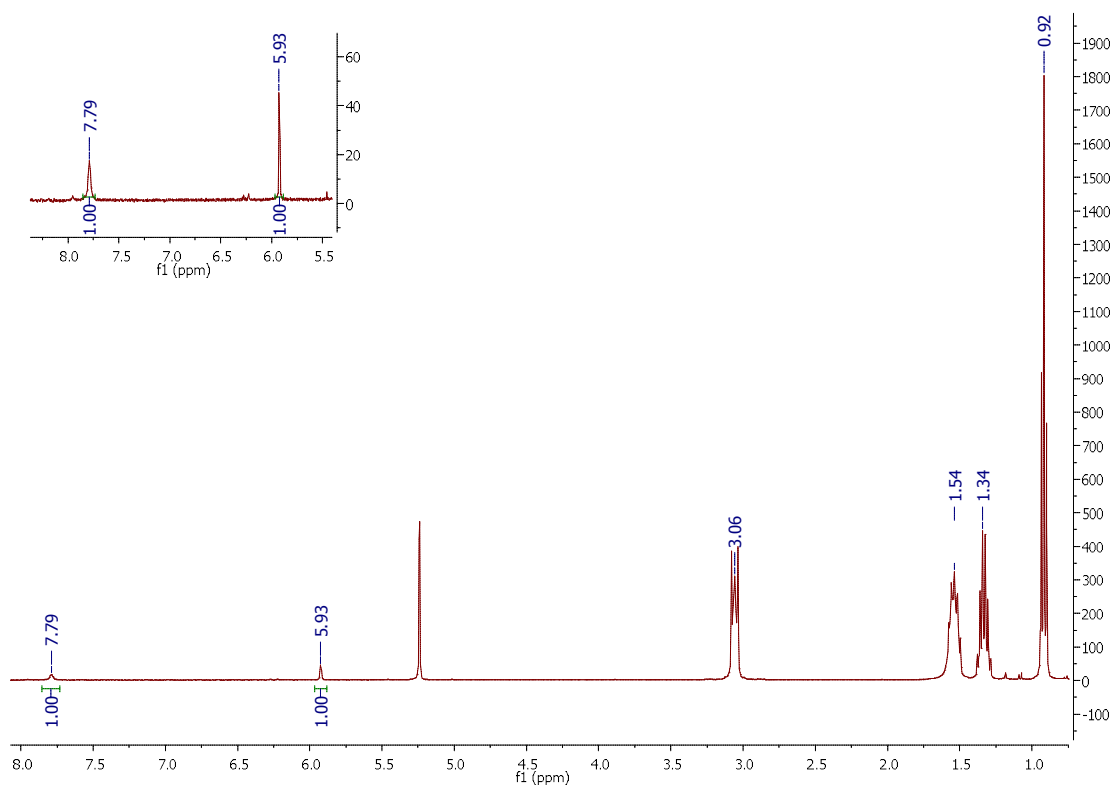
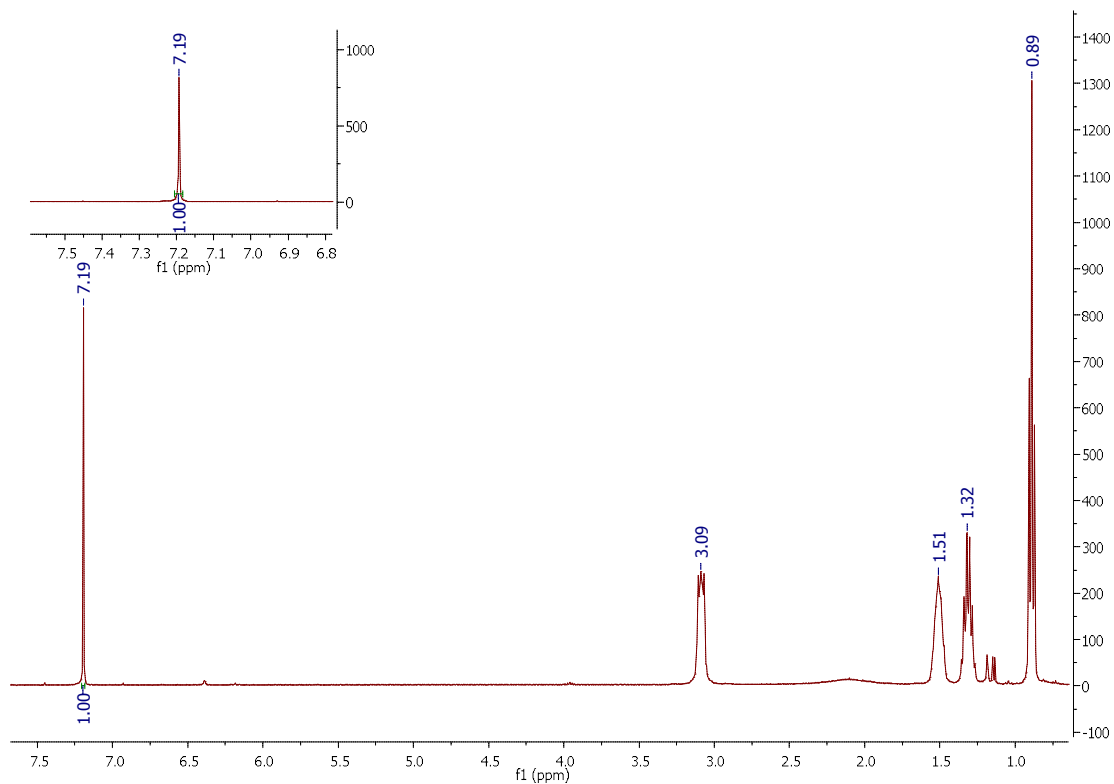


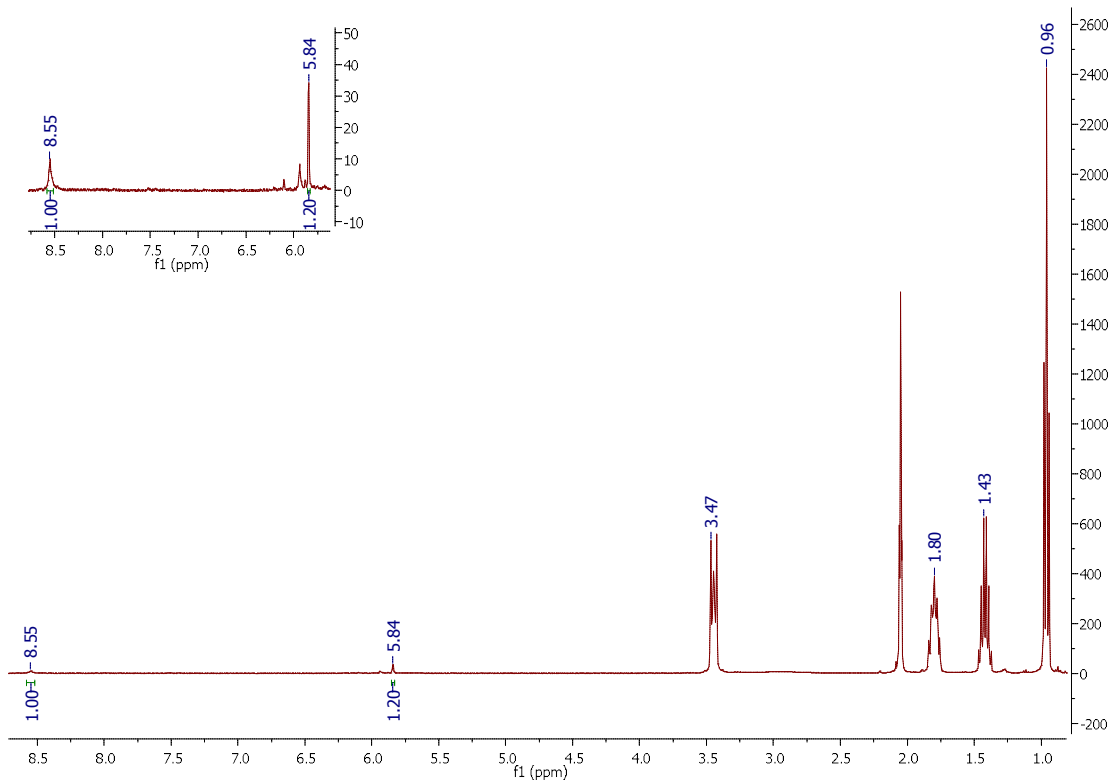
Complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans},\text{cis}-\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot-Br})]$



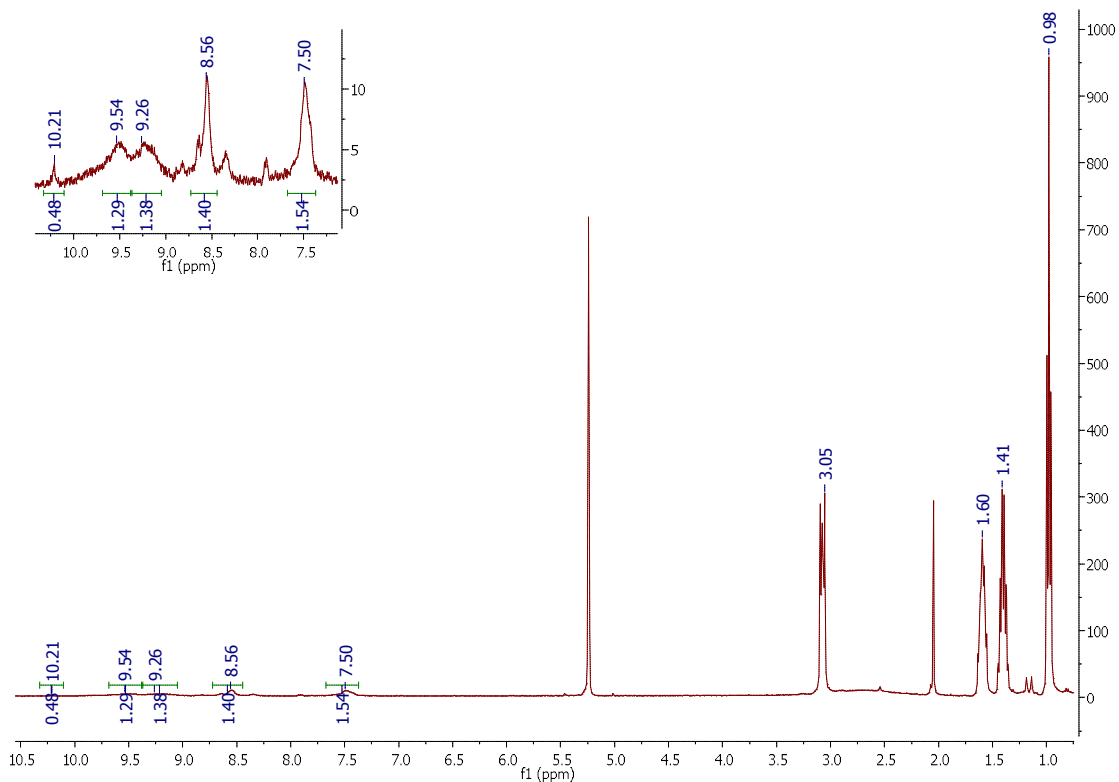
Complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans},\text{cis}-\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$

Complejo (NBu₄)[*trans,cis*-Pt^{IV}(Br)₂(C₆F₅)₂(nic)(Hnic)]Complejo (NBu₄)[*cis*-Pt^{II}(C₆F₅)₂(pic)]

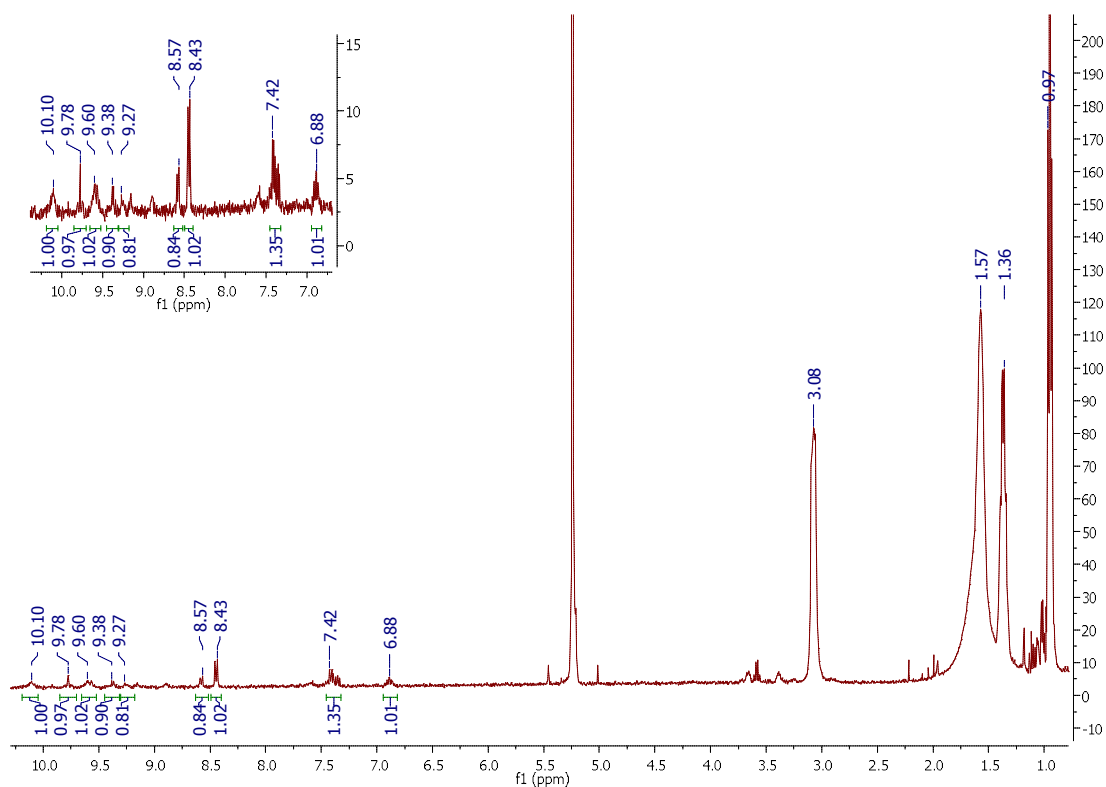
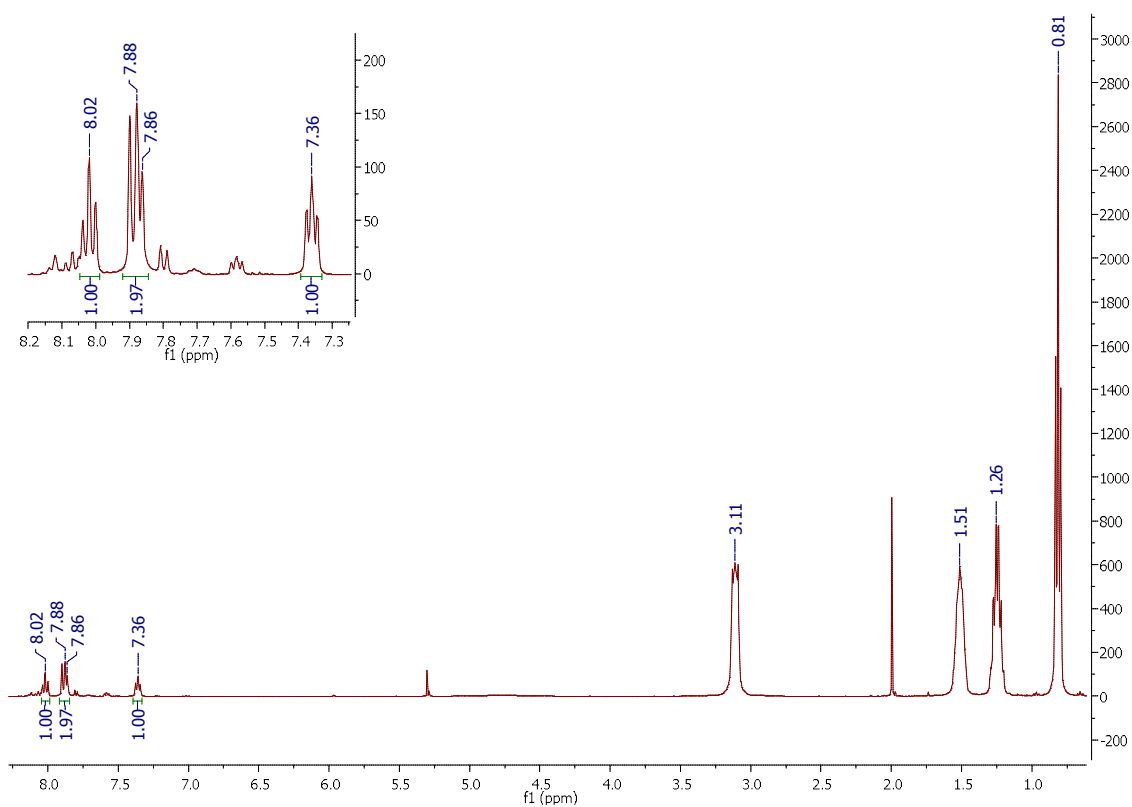
Espectros de ^1H -RMNComplejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans,cis-Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ Complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans,cis-Pt}^{\text{IV}}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot-Br})]$

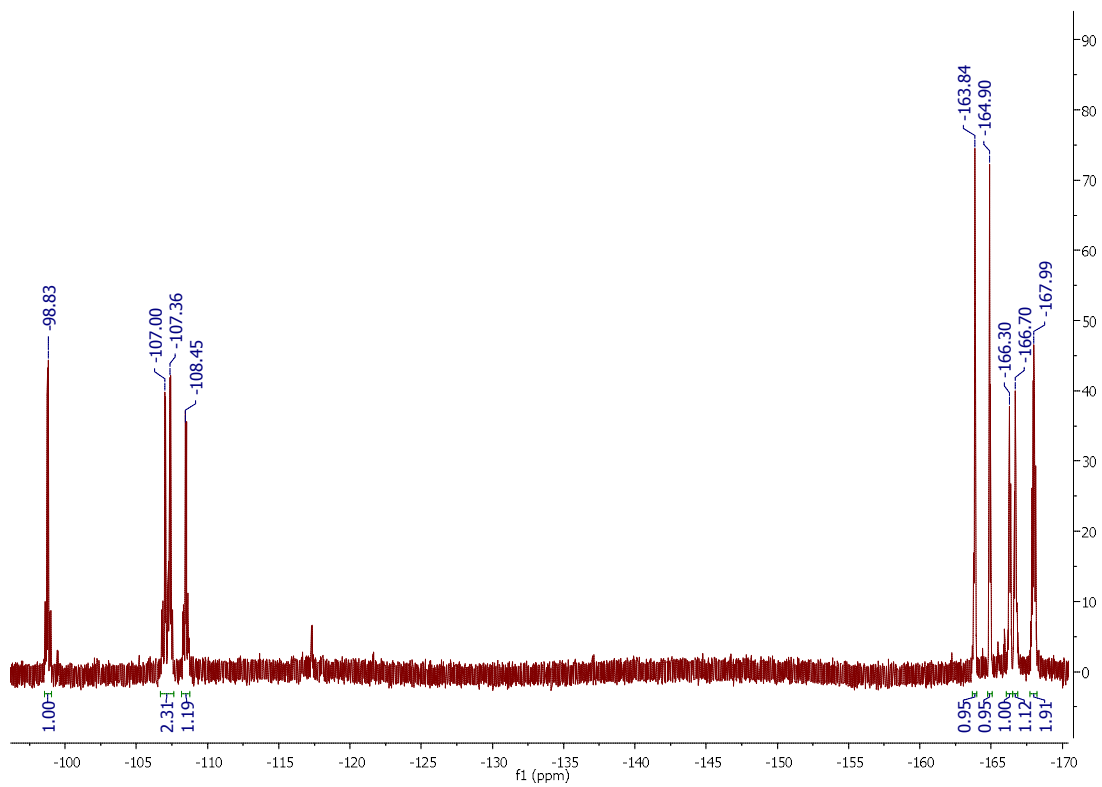
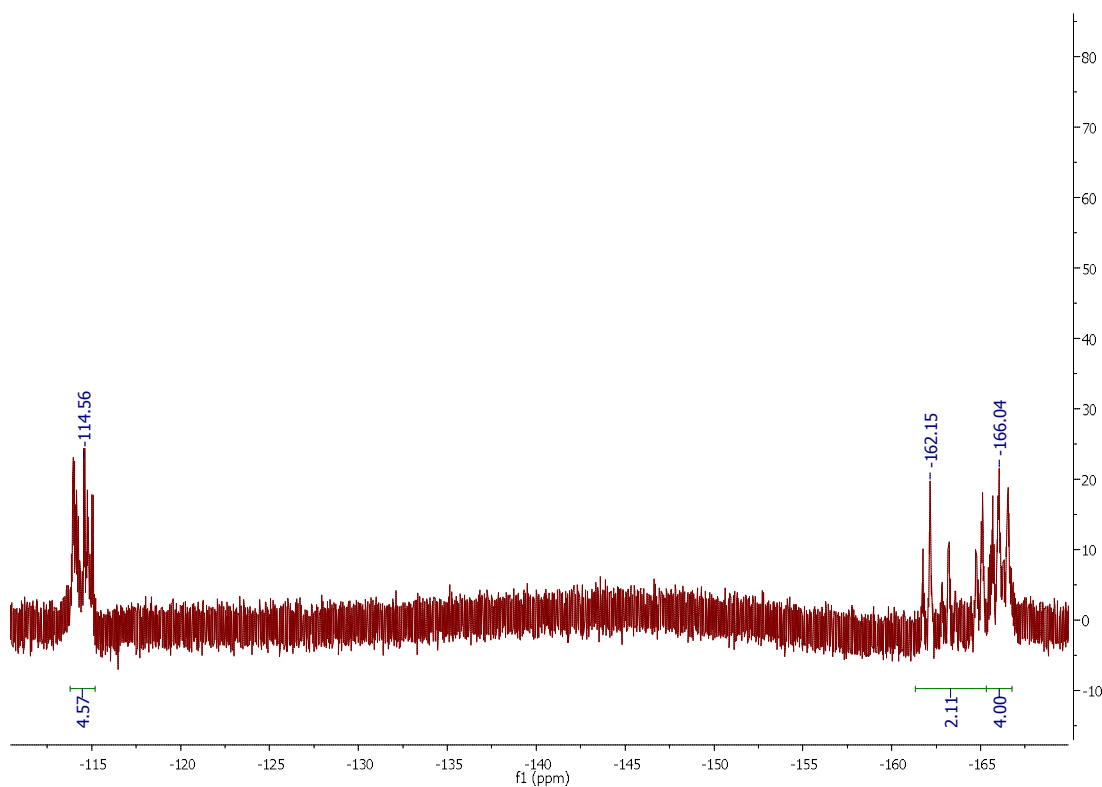


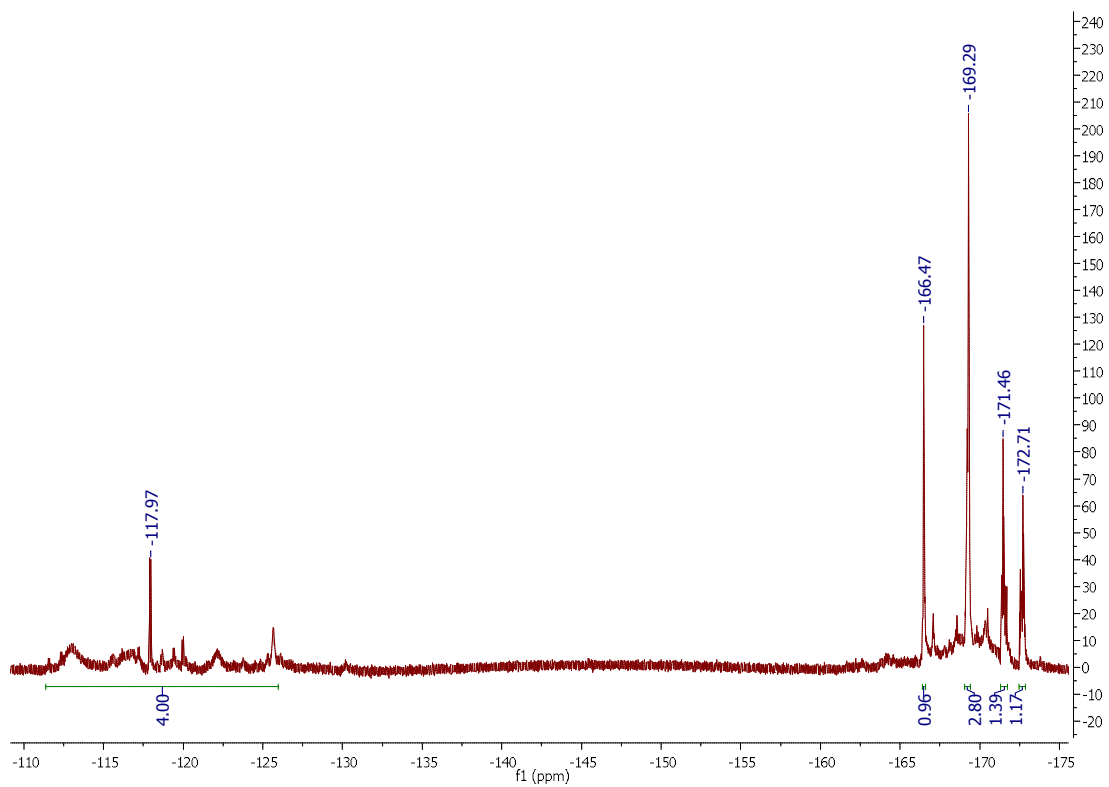
Complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans},\text{cis}\text{-Pt}^{\text{IV}}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$



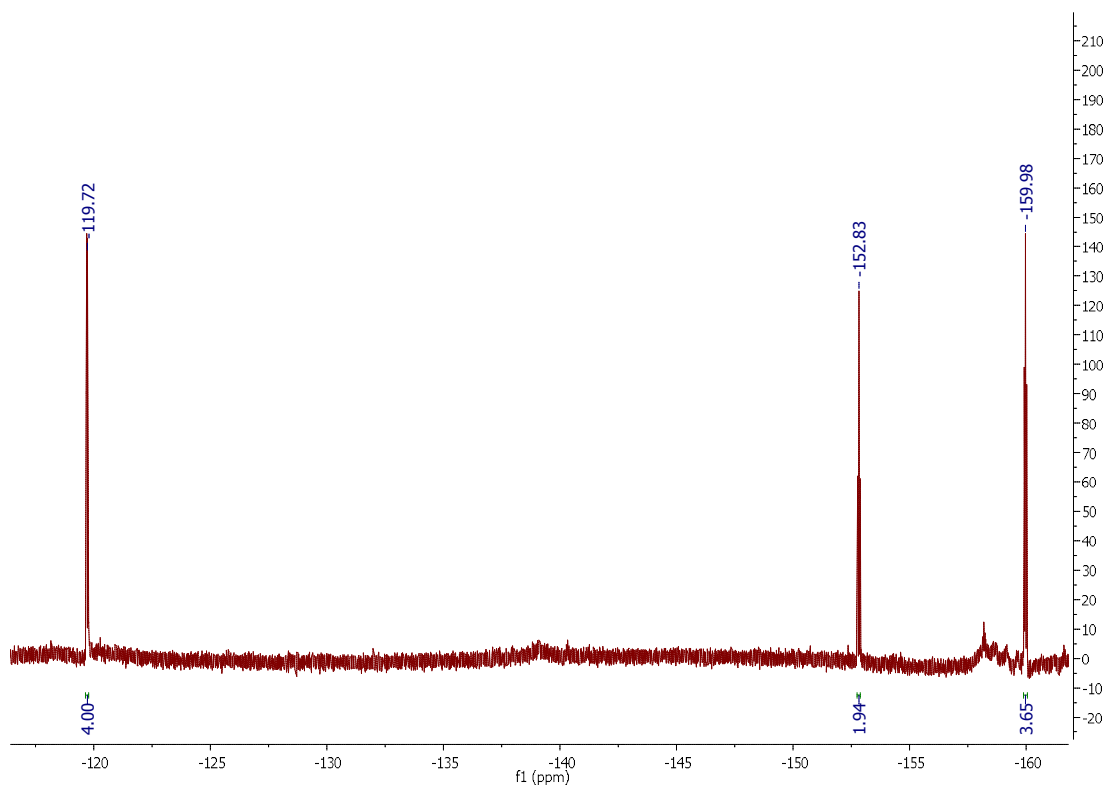
Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{trans},\text{cis}\text{-Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$

Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{trans},\text{cis-Pt}^{\text{IV}}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$

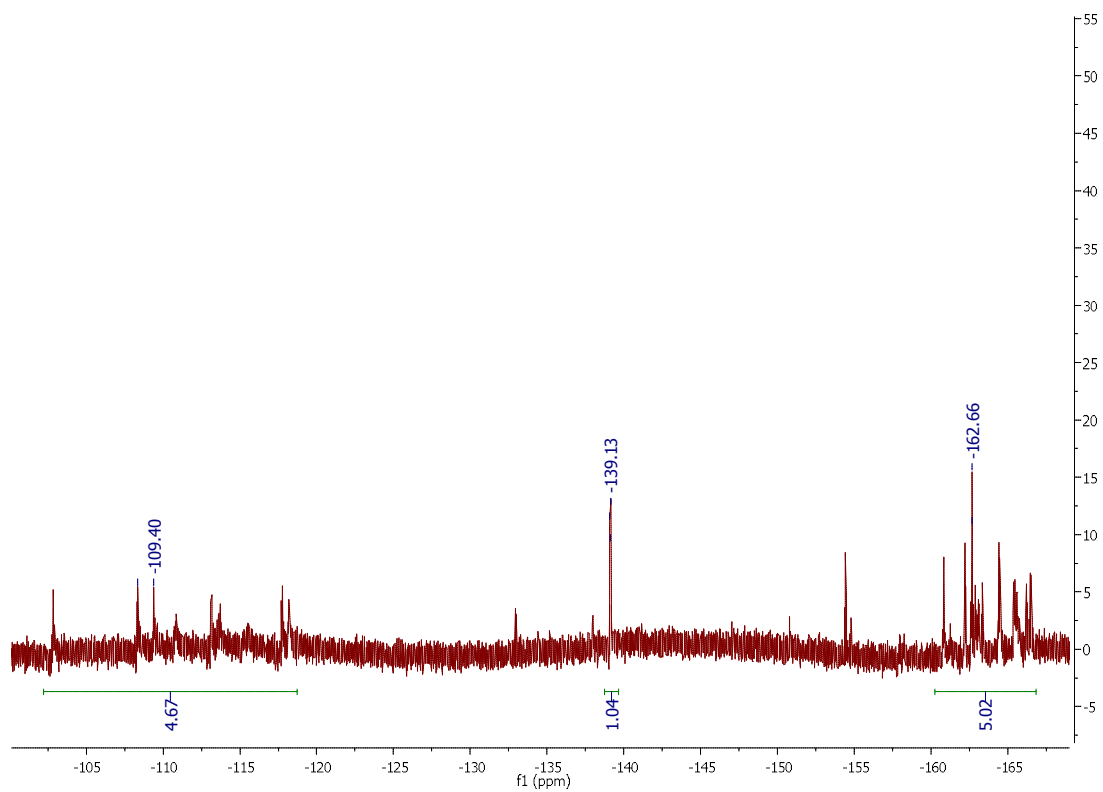
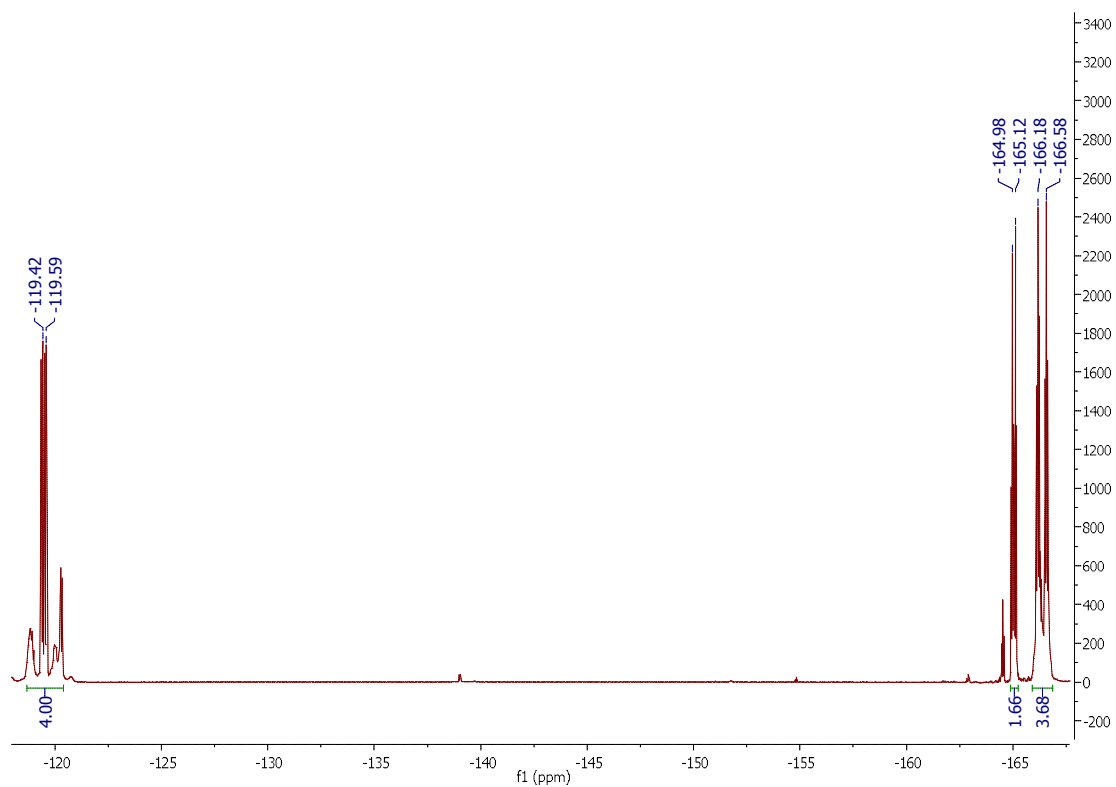
Espectros de ^{19}F -RMNComplejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans},\text{cis}-\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ Complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans},\text{cis}-\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot-Br})]$



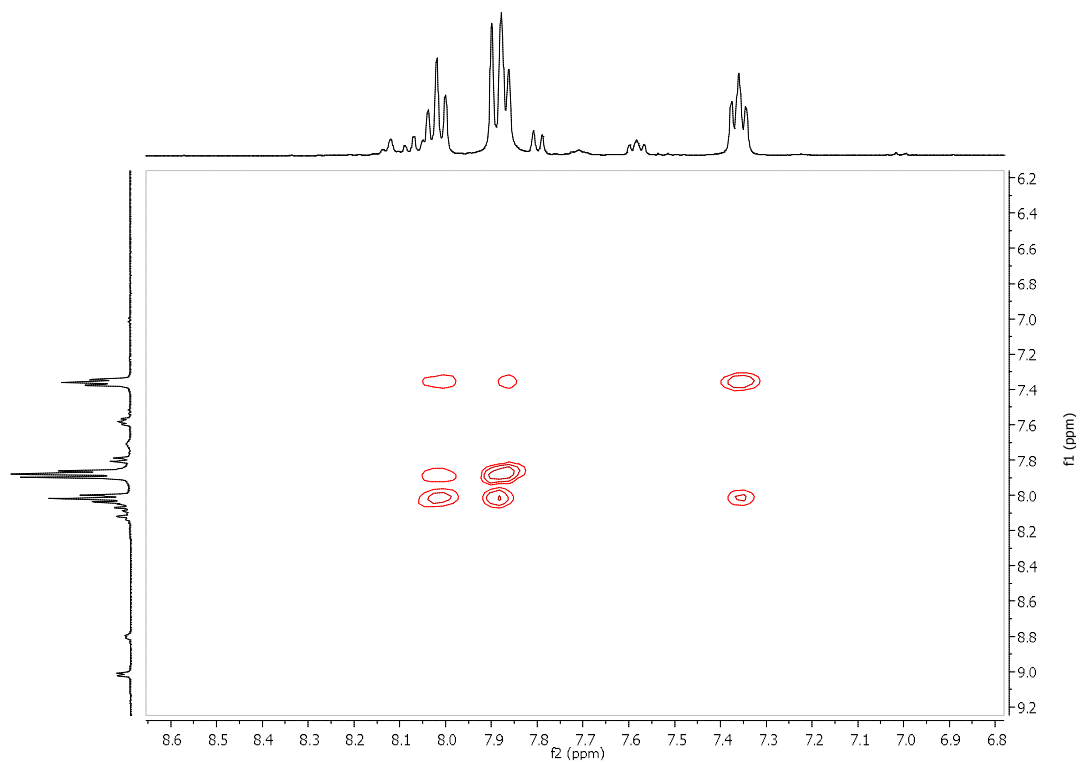
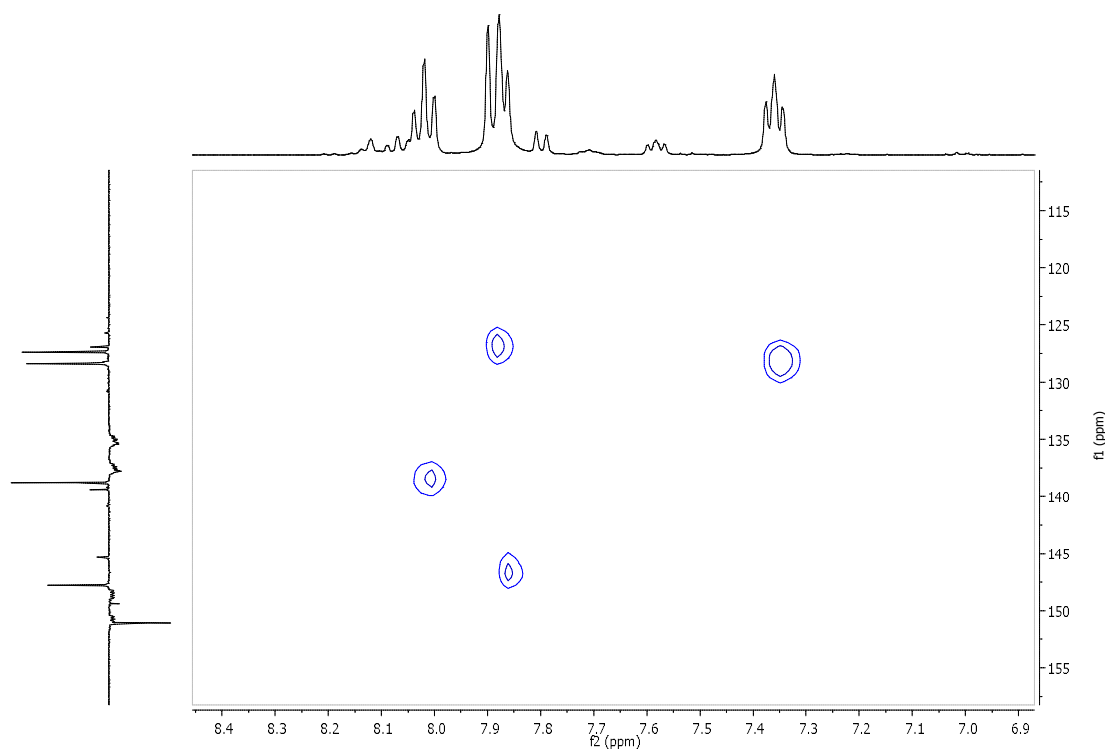
Complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{trans},\text{cis}\text{-Pt}^{\text{IV}}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$

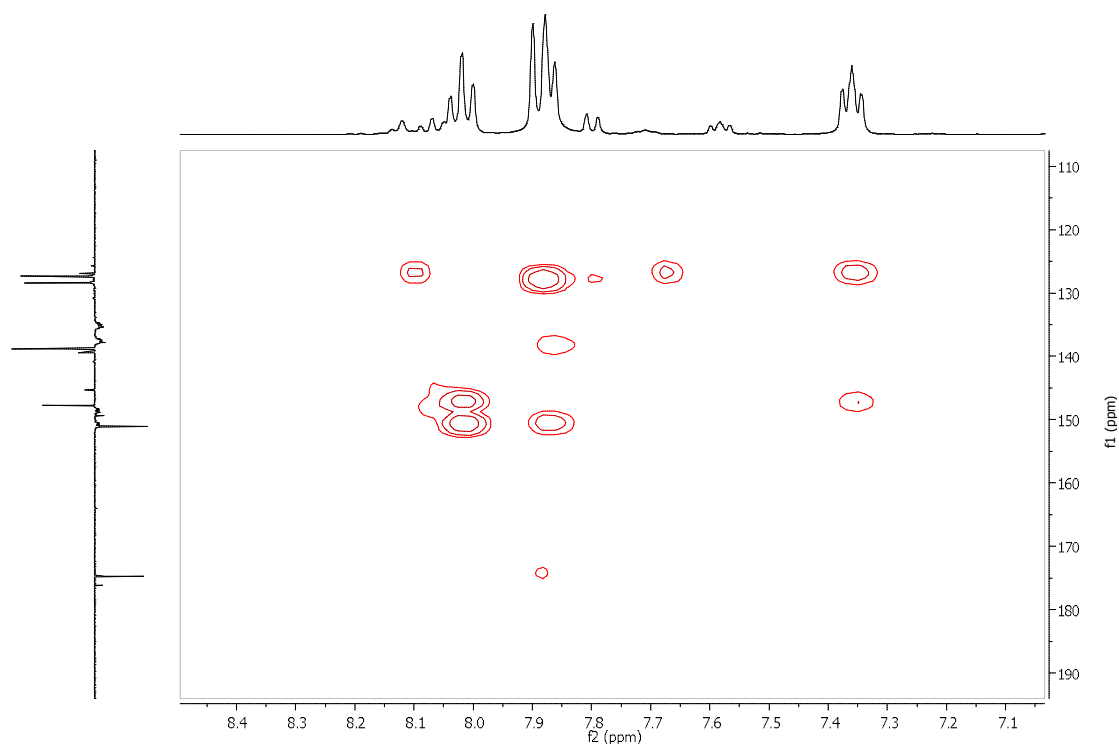
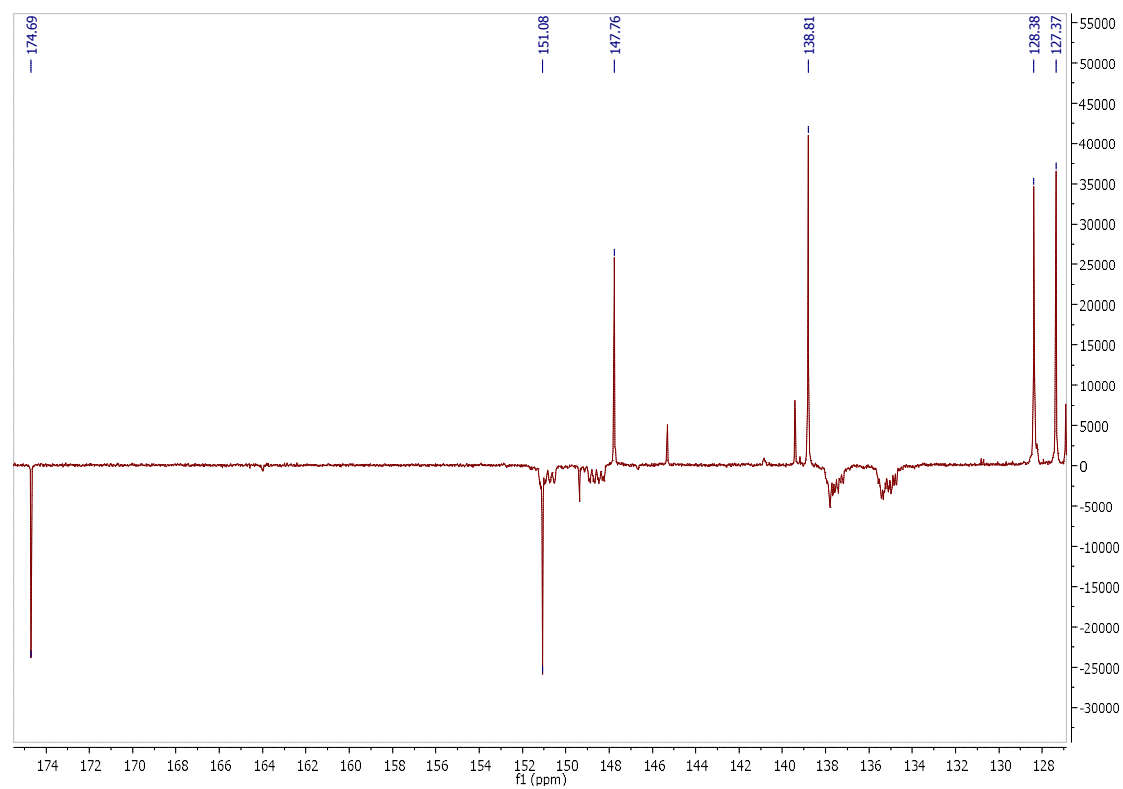


Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{trans},\text{cis}\text{-Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$

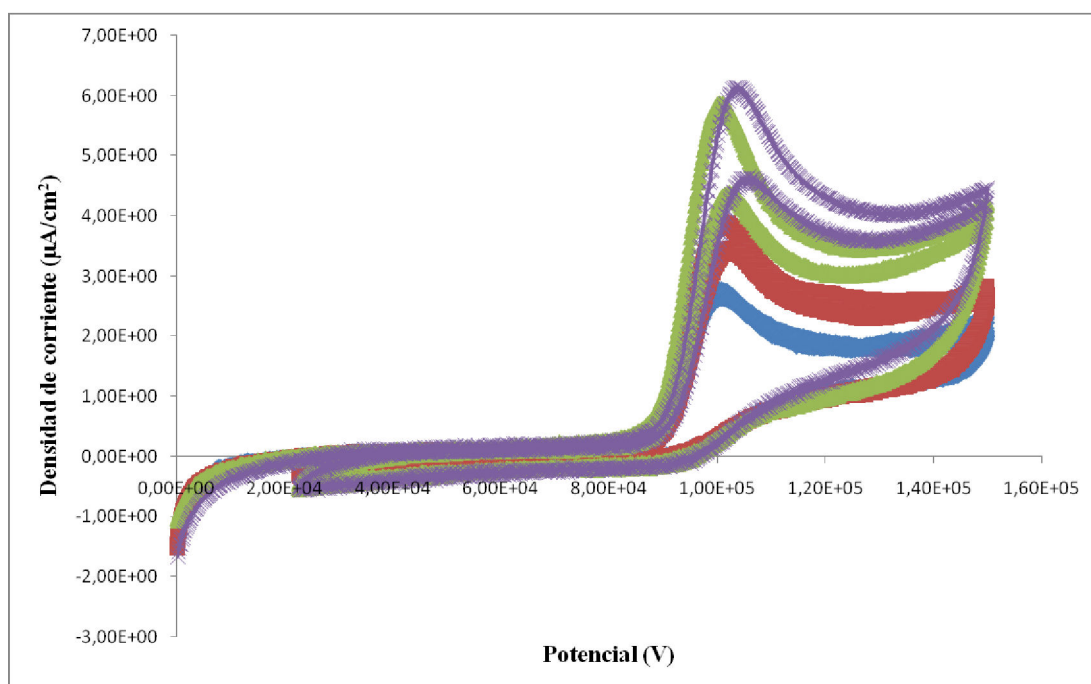
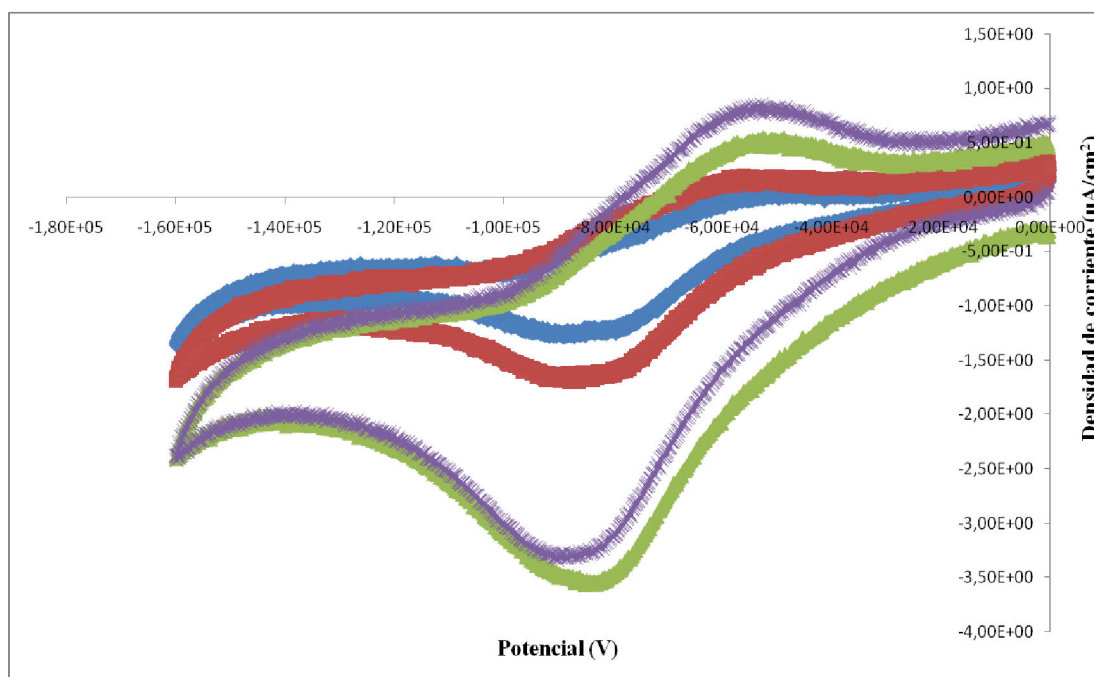
Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{trans},\text{cis}\text{-Pt}^{\text{IV}}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$ Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{cis}\text{-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$

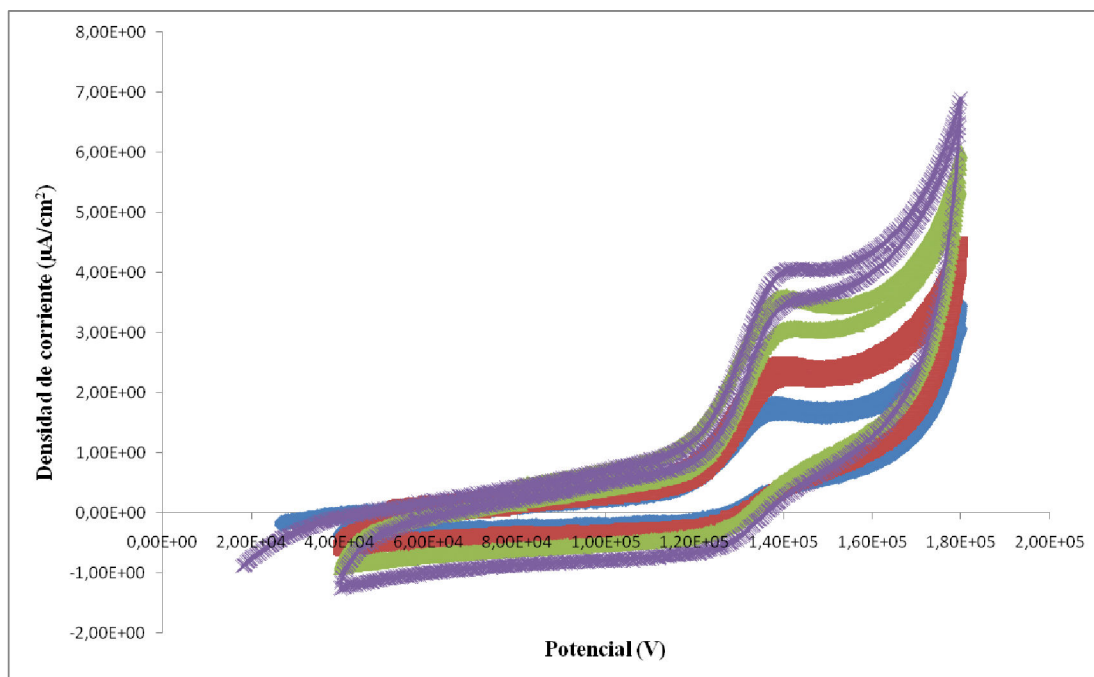
Espectro COSY

Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$ Espectro HSQC ^1H - ^{13}C Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{pic})]$

Espectro HMBC¹H-¹³CComplejo (NBu₄)[*cis*-Pt^{II}(C₆F₅)₂(pic)]Espectro de ¹³C-RMNComplejo (NBu₄)[*cis*-Pt^{II}(C₆F₅)₂(pic)]

Espectros de Voltametrías Cíclicas.

Complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Horot})]$ Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$



Complejo $(\text{NBu}_4)[\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{nic})(\text{Hnic})]$

Tablas Cristalográficas

| Datos cristalográficos y de parámetros de refinamiento para el complejo (NBu ₄) ₂ [<i>trans,cis</i> -Pt ^{IV} (I) ₂ (C ₆ F ₅) ₂ (Horot)] | |
|--|---|
| Empirical formula | C ₅₁ H ₇₈ Cl ₄ F ₁₀ I ₂ N ₄ O ₄ Pt |
| Formula weight | 1591.86 |
| Temperature | 100(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system, space group | Triclinic, P-1 |
| Unit cell dimensions | a = 13.9329(7) Å α = 96.0460 (10) ° |
| | b = 14.2355(7) Å β = 109.7030(10) ° |
| | c = 16.6975(9) Å γ = 94.3430(10) ° |
| Volume | 3078.6(3) Å ³ |
| Z, Calculated density | 2, 1.717 mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 3.530 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1572 |
| Crystal size | 0.24 x 0.20 x 0.03 mm |
| Theta range for data collection | 1.31 to 29.81 ° |
| Limiting indices | -18 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 23 |
| Reflections collected / unique | 33491 / 15699 [R(int) = 0.0308] |
| Completeness to theta = 28.84 | 89.0 % |
| Max. and min. transmission | 0.9015 and 0.4846 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 15699 / 2 / 687 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.064 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0380, wR2 = 0.0837 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0653, wR2 = 0.0955 |
| Largest diff. peak and hole | 2.585 and -2.850 eÅ ⁻³ |

| Datos cristalográficos y de parámetros de refinamiento para el complejo (NBu ₄) ₂ [<i>trans,cis</i> -Pt ^{IV} (Br) ₂ (C ₆ F ₅) ₂ (Horot-Br)] | |
|--|--|
| Empirical formula | C _{48.25} H ₆₃ Br _{2.50} Cl _{0.75} F ₁₀ N ₄ O _{5.50} Pt |
| Formula weight | 1398.48 |
| Temperature | 100(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system, space group | P2 ₁ /n |
| Unit cell dimensions | a = 11.9889(11) Å α = 90 ° |
| | b = 36.960(3) Å β = 90.1350(10) ° |
| | c = 13.3568(12) Å γ = 90 ° |
| Volume | 5918.5(9) Å ³ |
| Z, Calculated density | 4, 1.569 mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 4.168 mm ⁻¹ |
| F(000) | 2771 |
| Crystal size | 0.32 x 0.23 x 0.18 mm |
| Theta range for data collection | 1.10 to 29.88 ° |
| Limiting indices | -16 ≤ h ≤ 16, -48 ≤ k ≤ 49, -18 ≤ l ≤ 18 |
| Reflections collected / unique | 65591 / 15759 [R(int) = 0.0350] |
| Completeness to theta = 28.84 | 92.3 % |
| Max. and min. transmission | 0.5208 and 0.3489 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 15759 / 0 / 679 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.162 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0627, wR2 = 0.1652 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0811, wR2 = 0.1737 |
| Largest diff. peak and hole | 2.966 and -4.425 eÅ ⁻³ |