

**ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS, QUIMICAS  
Y NATURALES DE ZARAGOZA**

**SINTESIS Y ESTRUCTURA DE COMPUESTOS  
POLINUCLEARES DE PLATINO EMPLEANDO  
DERIVADOS CON CENTROS METALICOS BASICOS.**

*DISCURSO DE INGRESO LEIDO POR EL ACADEMICO ELECTO*

**Ilmo. Sr. D. Juan Forniés Gracia**

*EN EL ACTO DE SU RECEPCION SOLEMNE  
CELEBRADO EL DIA 22 DE JUNIO DEL AÑO 2.000.*

*Y*

*DISCURSO DE CONTESTACION POR EL*

**Ilmo. Sr. D. Luis A. Oro Giral**

*ACADEMICO NUMERARIO*



**ZARAGOZA  
2.000**

Depósito legal: Z-1556-2000

*Imprime:*

Sdad. Coop. De Artes Gráficas  
Libería General  
Pedro Cerbuna, 23  
50009 Zaragoza  
[imprentalg@efor.es](mailto:imprentalg@efor.es)

**SINTESIS Y ESTRUCTURA DE COMPUESTOS  
POLINUCLEARES DE PLATINO EMPLEANDO  
DERIVADOS CON CENTROS METALICOS BASICOS.**

**Por el**

**Ilmo. Sr. D. Juan Forniés Gracia**

Excmo. Sr. Presidente,

Excmos. e Ilmos. Sres. Académicos,

Señoras y Señores

En primer lugar deseo expresar, al comienzo de este acto, mi más profundo y cordial agradecimiento a todos los miembros de esta Academia que con tanta generosidad me han invitado a formar parte de ella. Esto supone para mí una gran satisfacción y un alto honor que creo de justicia agradecer públicamente. Así mismo es mi deseo, como muestra de reconocimiento a la confianza con que los miembros de esta Academia me han distinguido, participarles de mi firme decisión de continuar haciendo todo lo posible para cumplir con los objetivos fundamentales de la Academia que son el cultivo, progreso y propagación de las Ciencias y de sus aplicaciones. En esta misma línea, expreso al Sr. Presidente mi disponibilidad para colaborar en cuantas tareas la Academia estime que pueda ser de utilidad.

Por otro lado, también quiero hacer reconocimiento público de una deuda para con D. Rafael Usón, mi maestro, de quien he recibido formación, sabios consejos y ejemplo continuo.

Me ha correspondido ocupar la vacante de D. Cipriano Aguilar Esteban, hombre que, vinculado a la docencia en la enseñanza media, contribuyó de forma decisiva a la creación del Instituto Nacional de Segunda Enseñanza de Calatayud del que llegó a ser Director. También fue farmacéutico en Calatayud durante muchos años. A lo largo de su vida profesional, realizó trabajos de investigación relacionados con problemas enológicos y agrícolas y trabajó hasta el fin de su vida científica en el Instituto "Alonso Barba", Sección de Zaragoza, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, donde estudió el aprovechamiento industrial de algunas plantas medicinales así como el empleo de carbón activo para resolver el problema agrícola del nitrógeno siguiendo las orientaciones de D. Antonio de Gregorio Rocasolano.

A continuación voy a pasar a desarrollar el tema elegido para cumplir con la obligación reglamentaria que atañe a todo beneficiario y que me permitirá presentarles a Vds. un resumen de una parte del trabajo de investigación desarrollado por nuestro grupo en una zona de completa actualidad en la Química Inorgánica, que es el campo de los compuestos con enlaces metal-metal.

## Síntesis y estructura de compuestos polinucleares de platino empleando derivados con centros metálicos básicos

A comienzos de los años 70, Shriver, en una revisión general sobre basicidad de los metales de transición, establecía que, principalmente, en los carbonilos metálicos o carbonil- metalato complejos de los metales de la segunda y tercera serie de transición, en bajos estados de oxidación, el centro metálico presentaba propiedades básicas. Esto les hacía intermedios adecuados para formar enlaces metal-metal de tipo dador-aceptor cuando se les enfrentaba con sales o complejos metálicos con propiedades ácidas.<sup>[1]</sup> Desde entonces los carbonilos metálicos o los ciclopentadienil-metal-tricarbonil complejos han sido utilizados en un número apreciable de reacciones de tipo ácido-base con el centro metálico actuando como base.<sup>[2]</sup>

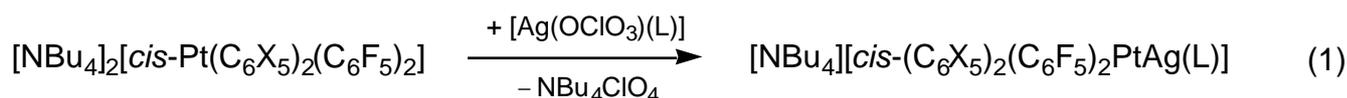
En lo que atañe a los complejos de platino, también son conocidas algunas situaciones en las que el centro metálico se comporta como una base de Lewis, como en los ejemplos recogidos en la Figura 1, si bien en los últimos casos la densidad electrónica que neutraliza la acidez del otro centro metálico parece proceder substancialmente del enlace Pt-X (X = P, H).<sup>[3-6]</sup>

Centrándonos ya en nuestro trabajo, conviene comenzar señalando que los grupos pentafluoro y pentaclorofenilo confieren una apreciable estabilidad a los enlaces s-M-C en los que participan así como una marcada inercia química, por lo que después de resueltos algunos problemas relacionados con la elección del método de síntesis adecuado que permitiese llevar a cabo la arilación múltiple del centro metálico pudimos disponer de un amplio número de compuestos de paladio y platino de tipo catiónico, neutro o aniónico. Fueron desarrollados procesos de síntesis adecuados para preparar compuestos aniónicos de diferentes estequiometrías con el metal en estado de oxidación formal II y que contenían desde uno hasta cuatro grupos perhalofenilo por centro metálico y en los que, como es habitual en este tipo de complejos, el metal se encuentra situado en el centro de un entorno plano-cuadrado.<sup>[7]</sup>

El manejo de estos compuestos aniónicos en una serie de procesos químicos permitió poner de manifiesto que estos perhalofenil-platinato complejos, probablemente debido a su carácter aniónico, disponen de un exceso de densidad electrónica sobre el centro metálico (situada en el orbital  $d_{z^2}$ ) y se comportan como bases de Lewis, de modo que pueden reaccionar con centros metálicos de características ácidas tales como sales o complejos metálicos para formar compuestos polinucleares con enlaces metal-metal de tipo dador-aceptor. La mayor parte del trabajo realizado en esta dirección se ha abordado a través de reacciones entre

platino complejos y derivados de plata, lo que ha permitido preparar diversos tipos de compuestos con enlaces Pt Ag. Nuestro primer trabajo presentando un compuesto de este tipo apareció en 1984 y desde entonces se han descrito más de cien compuestos de distintas estequiometrías y con enlaces Pt M. En la mayor parte de estos compuestos el centro metálico M es Ag, aunque en los últimos años hemos descrito también compuestos donde M es Au<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Sn<sup>2+</sup>.<sup>[8,9]</sup>

Antes de presentar los resultados más recientes en este campo, dedicaré un poco de tiempo a comentar algunos de los hechos más destacables de estos compuestos con enlaces Pt-Ag, y para ilustrar esta parte he elegido los complejos que se obtienen por reacción de [NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] o de [NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[*cis*-Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] con [Ag(OCIO<sub>3</sub>)tht] en relación molar 1:1 (ec. 1). Los compuestos resultantes, cuyas estructuras se presentan en las Figuras 2 y 3, contienen enlaces Pt Ag de tipo dador-aceptor, que son prácticamente perpendiculares al entorno plano-cuadrado del platino complejo de partida. Las distancias Pt-Ag son muy parecidas en ambos casos y los grupos perhalofenilo están orientados de tal modo que uno de los átomos en posición *orto*- de los grupos perhaloarilo (flúor o cloro) se sitúan a distancias cortas del átomo de Ag, cediéndole probablemente densidad electrónica. Aunque no se trata de enlaces covalentes convencionales, tales contactos parecen desempeñar un papel importante en la estabilización de este tipo de compuestos y , como veremos más adelante, se presentan en la mayor parte de los compuestos de este tipo.<sup>[8,9]</sup>

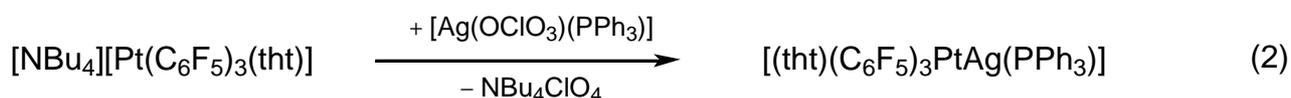


A pesar de que, en un principio, podría pensarse que este tipo de contactos son el resultado necesario de la localización del ligando perhalofenilo y del centro metálico M, en el complejo resultante, he de señalar que se han encontrado ya no solo en un número muy elevado de complejos de este tipo,<sup>[10]</sup> sino también en compuestos de diferentes tipos<sup>[11-14]</sup> y, en ocasiones, con halógenos de distinta naturaleza.<sup>[12,13]</sup> Por lo tanto no cabe la menor duda de que, aunque favorecida por la colocación del ligando respecto al centro de plata, se trata de una interacción débil donde el átomo de halógeno (F o Cl) actúa como dador y el centro M (Ag, Tl, Pb, Sn, Hg) como ácido de Lewis. En la Figura 4 se recoge un complejo, preparado por nosotros, donde se presentan interacciones de esta naturaleza aunque con átomos de cloro de distinto tipo. Se trata del complejo (PPh<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)ClPt(μ-Cl)Ag(PPh<sub>3</sub>),<sup>[15]</sup> en el que pueden observarse tres tipos de interacciones Cl-Ag: a) la del átomo

Cl(1) con el átomo de plata Ag, que es un enlace covalente convencional y donde la distancia es de 2.514 Å, y b) dos interacciones débiles Cl<sup>X</sup>(1)-Ag (3.023 Å) y Cl(2)-Ag (3.041 Å) que presentan distancias prácticamente iguales, aunque los átomos de cloro implicados en ellas son de diferente tipo, ya que el uno es un átomo de un grupo pentaclorofenilo mientras que el otro es un ligando cloro convencional.

Puesto que estas interacciones Pt Ag son de naturaleza dador-aceptor, el tipo de compuestos obtenidos, así como la fortaleza de las interacciones Pt-M ha de depender fundamentalmente de las otras interacciones establecidas por el centro de plata con otros ligandos o con otros ligandos unidos también al centro de platino y que pueden actuar a la vez como dadores frente al centro de plata. Dicho en otras palabras, la acidez del centro de plata dependerá substancialmente del resto de interacciones en las que este centro se ve involucrado.

Así, por ejemplo, mientras que [NBu<sub>4</sub>][Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(tht)] reacciona con [Ag(OCIO<sub>3</sub>)PPh<sub>3</sub>] en proporción 1:1 (ec. 2) para dar la especie dinuclear [Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(tht)Ag(PPh<sub>3</sub>)],<sup>[16]</sup> la reacción del mismo substrato de platino con perclorato de plata y en condiciones similares a las del proceso anterior solo tiene lugar en proporción molar 1:2, de modo que se obtiene como complejo final el derivado trinuclear de estequiometría [NBu<sub>4</sub>][{Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(tht)}<sub>2</sub>Ag]<sup>[17]</sup> (ec. 3).



La estructura del complejo dinuclear, que se muestra en la Figura 5, indica que el ion plata presenta una coordinación casi lineal al átomo de fósforo de la trifenilfosfina y al átomo de platino (ángulo Pt-Ag-P 174°.3). Es de interés destacar aquí que en el substrato de platino solo actúa como dador al átomo de plata, el átomo metálico (Pt), a pesar de que el ligando tetrahidrotiofeno dispone todavía de un par de electrones libres que podrían utilizarse para coordinarse al centro de plata, y que se conocen compuestos con tetrahidrotiofeno (tht) puente. La estructura del compuesto trinuclear (Figura 6) permite comprender fácilmente la reacción que tiene lugar con el perclorato de plata, ya que en este caso el centro de plata debe satisfacer dos posiciones de coordinación, de ahí que el producto de reacción resultante sea el de estequiometría 2:1, aun cuando el proceso se lleve a cabo en relación molar 1:1. Sin embargo, la

estructura de este compuesto, que se esquematiza en las Figuras 6a y 6b, revela una serie de hechos sorprendentes y en los que merece la pena detenernos. El estudio por difracción de rayos X muestra que existen dos aniones cristalográficamente independientes por celdilla unidad, que presentan ligeras pero significativas diferencias:

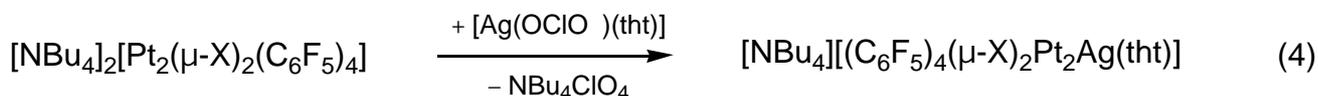
a) En primer lugar, y a diferencia del ejemplo anterior, ambos átomos de platino están conectados al centro de plata mediante los dos átomos potencialmente dadores: Pt y S, con lo que el centro de plata se encuentra en un entorno tetracoordinado.

b) En segundo lugar, las distancias Pt Ag y S Ag, en ambos aniones, están claramente relacionadas ya que los enlaces Ag-S más fuertes (más cortos) están asociados con los enlaces Pt Ag más débiles y viceversa.

c) Por otro lado, debe señalarse que el centro de plata no está en ninguno de los dos casos (Figuras 6a y 6b) situado en la mejor posición para interactuar con el átomo de platino, es decir en la dirección del orbital  $d_{z^2}$ , perpendicular al plano basal de coordinación del Pt (Figura 7a). Tampoco está situado en la mejor disposición de interacción con el átomo de azufre (Figura 7b). Parece que la localización del átomo de plata es óptima para la interacción simultánea con los átomos de Pt y de S. La diferencia en las distancias Pt-Ag y Ag-S, que se da entre ambos aniones, podría ser la respuesta de una molécula flexible a su entorno cristalino y a las fuerzas de empaquetamiento que operan en él. La flexibilidad de ambos aniones debe, sin duda alguna, estar relacionada con la naturaleza de estas interacciones dador-aceptor.

El empleo de complejos binucleares de platino, y los substratos adecuados de plata, permiten obtener derivados trinucleares en los que el complejo aniónico de platino actúa como un ligando bidentado quelato. Así, en la ec. 4 se recogen procesos que permiten preparar compuestos trinucleares con el substrato de platino actuando como ligando quelato.<sup>[18]</sup> La Figura 8 presenta la estructura del derivado trinuclear  $[\text{NBu}_4][(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\mu\text{-C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}_2\text{Ag}(\text{tht})]$  que es análoga a la de los otros compuestos con halógeno puente. En el caso de los complejos de platino con halógenos puente la coordinación al centro de plata produce una pérdida de la planaridad del esqueleto de platino, mientras que en el derivado con grupos pentafluorofenilo puente, que no es plano, se produce un cierre del ángulo dihedro para favorecer el enlace entre los centros de platino y el de plata. En este caso el enlace Pt-Ag forma un ángulo entre  $10^\circ$  y  $15^\circ$  con la perpendicular al plano de coordinación de cada uno de los centros de platino.<sup>[18]</sup> Este tipo de compuestos trinucleares son bastante estables en comparación con los derivados formados por complejos mononucleares de platino. Así, mientras que en

muchos de estos últimos se produce la ruptura del enlace Pt–Ag en disolventes dadores (p. ej. acetona) y el estudio de los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  indica que también en disolventes no dadores se establecen equilibrios disociativos,



en estos compuestos trinucleares, es decir, con ligandos platino-dadores de tipo quelato los compuestos no solo mantienen los enlaces Pt–Ag en disolventes dadores, sino que los derivados que contienen éter dietílico como ligando coordinado a la plata participan en procesos de sustitución de este por otros ligandos neutros como fosfina, isocianuro o aminas, sin que se observe ruptura de los enlaces Pt–Ag.

Estos derivados son, probablemente debido a su mayor estabilidad, prácticamente los únicos compuestos de este tipo en los que se puede apreciar en el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  el acoplamiento  $o\text{-F}\cdots\text{Ag}$ . La Figura 9a muestra el espectro del complejo  $[\text{NBu}_4][\text{Pt}_2(\mu\text{-C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ag(tht)}]$ , en el que uno de los átomos de  $o\text{-F}$  de los grupos pentafluorofenilo puente está situado a distancia corta del átomo de Ag y en donde, como puede observarse en la zona de altas frecuencias, se aprecian dos señales debidas a los dos tipos de átomos  $o\text{-F}$  de los grupos  $\text{C}_6\text{F}_5$  puente, que indican la inequivalencia de ambos tipos de  $o\text{-F}$  (Figura 9b). Por otro lado, cuando se irradia en una de las señales de los átomos de flúor, el cuadruplete se transforma en un doblete a causa del acoplamiento  $\text{F}\cdots\text{Ag}$  (Figura 9c<sup>[19]</sup>) y de este doblete es posible calcular, por primera vez en compuestos de este tipo, la constante de acoplamiento  $\text{F}\text{-Ag}$  ( $^1J_{\text{F-Ag}} = 62$  Hz).

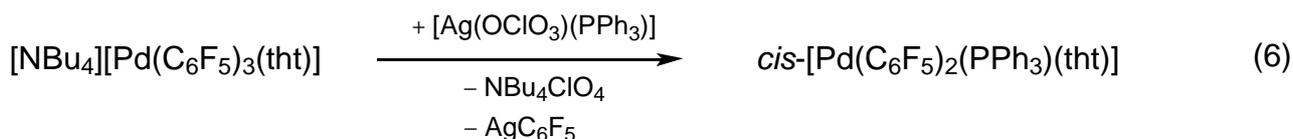
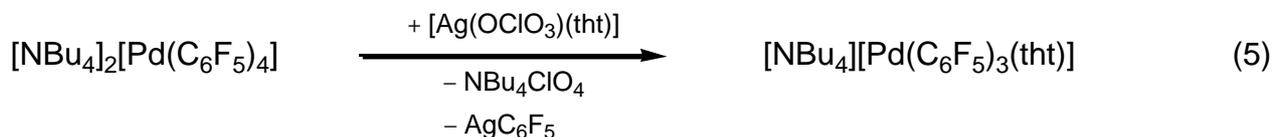
Otros compuestos trinucleares que contienen dos enlaces Pt–Ag han sido obtenidos por reacción de los derivados dinucleares aniónicos de platino, que contienen dos tipos muy diferentes de ligandos puente<sup>[20]</sup> con complejos de plata y, como vamos a ver a continuación, la formación de los dos enlaces Pt–Ag produce importantes modificaciones estructurales y de reactividad en el esqueleto de platino. Así, como se refleja en el esquema 1,<sup>[21]</sup> los pentafluorofenil-derivados dinucleares de platino con dppm y halógeno u oxidrilo puente reaccionan con  $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)\text{PPh}_3]$  dando lugar a los complejos trinucleares esperados. Cuando las reacciones se llevan a cabo con  $\text{AgClO}_4$  solo se consiguen cristalizar los acuo-complejos, que por reacción con fosfinas, dan lugar a los fosfino complejos correspondientes. Resulta llamativo el hecho de que mientras que los derivados dinucleares de platino no reaccionan con

H<sub>2</sub>O para producir el hidroxido complejo y que la formación de este obliga a calentar disoluciones de los halocomplejos con NBu<sub>4</sub>OH o KOH a reflujo durante 24 horas, los derivados de plata se descomponen en presencia de NBu<sub>4</sub>OH y reaccionan con H<sub>2</sub>O en condiciones relativamente suaves para dar el hidroxido compuesto. Del mismo modo, si bien los halocomplejos dinucleares de platino no reaccionan, por ejemplo, con tetrahidrotiofeno para producir la apertura del sistema de puentes, a pesar de que ocurre con facilidad en muchos compuestos dinucleares de platino, el acuo-complejo de plata reacciona con tetrahidrotiofeno dando lugar a la precipitación de AgX y formación del complejo dinuclear de platino con dppm y tetrahidrotiofeno puente. Este último compuesto puede ser obtenido también por reacción de los halocomplejos con [Ag(OCIO<sub>3</sub>)tht]. Es decir, la formación de los enlaces Pt Ag aumentan notablemente la reactividad del sistema de puentes Pt(μ-X)Pt.

Por otro lado la formación de los enlaces Pt Ag en estas especies tiene también consecuencias estructurales importantes. En la Figura 10c se esquematiza el derivado trinuclear, con los átomos de platino en entornos de pirámide de base cuadrada que comparten una arista, siendo los enlaces Pt-Ag prácticamente perpendiculares al plano basal de cada una de las pirámides ( 7°). En las Figuras 10a y 10b se recogen también los esqueletos de coordinación de los correspondientes derivados dinucleares de platino que constituyen un anillo doblado de seis miembros mientras que, como puede apreciarse, en el complejo trinuclear, la coordinación del fragmento [Ag(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> obliga a que el esqueleto de platino adopte una estructura de libro abierto para favorecer la formación de los enlaces Pt Ag.

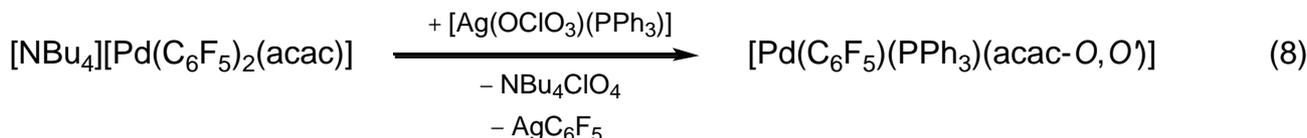
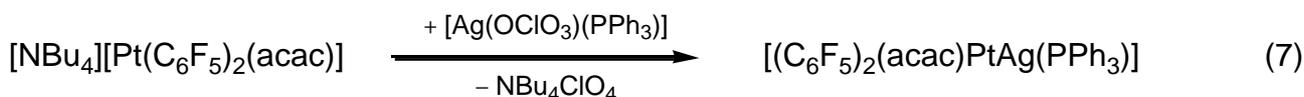
Una extensión lógica de este trabajo podría dirigirse a la preparación de los compuestos análogos que contuvieran enlaces Pd-Ag. Sin embargo, es preciso tener en cuenta que el paladio es un elemento con menos tendencia a la formación de enlaces metal-metal<sup>[22]</sup> y además que los complejos de paladio son más lábiles que los de platino. De nuestra experiencia en la síntesis de los derivados con enlaces Pt Ag se puede decir que uno de los factores que dificultan la preparación de compuestos Pt Ag es la existencia de procesos arilantes. Es decir, que complejos aniónicos, con un alto número de grupos R transfieran algún grupo R al centro de plata, impidiendo la formación de tales enlaces Pt Ag. La mayor reactividad de los complejos de paladio respecto a los de platino hace pensar que este problema sea mucho más acusado en las reacciones de paladio. En efecto, así ocurre y la mayor parte de los procesos ensayados fracasan como consecuencia de reacciones secundarias de arilación. Así por ejemplo, la reacción entre [NBu<sub>4</sub>][Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] y [Ag(OCIO<sub>3</sub>)tht](ec. 5) transcurre con formación de AgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> y del derivado

[NBu<sub>4</sub>][Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(tht)]. La reacción del complejo [NBu<sub>4</sub>][Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(tht)] con [Ag(OCIO<sub>3</sub>)PPh<sub>3</sub>] (ec. 6) da lugar de nuevo a AgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> y al derivado neutro *cis*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(tht)].



Con objeto de reducir la capacidad arilante de los substratos aniónicos, aumentando así las posibilidades de síntesis de complejos con enlaces Pd Ag, hemos preparado otros compuestos aniónicos tales como [NBu<sub>4</sub>][M(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(acac)] que contienen un número menor de grupos C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> y que tienen además un ligando didentado aniónico que bloquea dos posiciones de coordinación. De este modo se disminuye el número de procesos alternativos de reacción no deseables. Aun así, los resultados obtenidos al hacer reaccionar estos compuestos con sales de plata dependen substancialmente del tipo de centro metálico (Pd o Pt).<sup>[23]</sup>

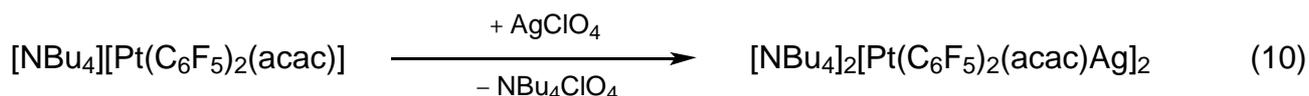
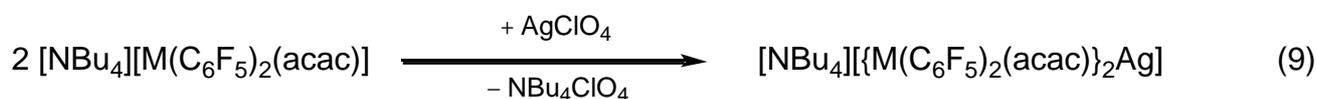
Así, la reacción de los correspondientes acetilacetonato-complejos con [Ag(OCIO<sub>3</sub>)PPh<sub>3</sub>] da lugar a la formación del derivado dinuclear esperado cuando el átomo metálico es platino (ec. 7), pero cuando M = Pd tiene lugar la arilación del centro de plata y por esta razón no se obtiene el complejo dinuclear con enlace Pd Ag (ec. 8).



Por otra parte, las reacciones de los acetilacetonato complejos con AgClO<sub>4</sub> (relación molar 2:1, ec. 9) conducen a complejos trinucleares de la misma estequiometría, aunque con estructuras muy distintas. Para el complejo de platino, el anión trinuclear formado (Figura 11) contiene el catión plata enlazado a los dos centros de platino de dos fragmentos [Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(acac)]<sup>-</sup>, observándose además cuatro contactos o-F··Ag. Por su

parte, el derivado de paladio (Figura 12) no presenta ningún enlace Pd–Ag, sino que los átomos de plata están unidos a los átomos de C<sup>γ</sup> de los ligandos acetilacetato. Esta coordinación produce la pérdida de planaridad del anillo Pd(acac), y pone de manifiesto una vez más la menor tendencia del paladio a involucrarse en la formación de enlaces metal-metal (ec. 9).<sup>[22]</sup>

Antes de dejar este asunto quisiera comentar que, como puede verse, tanto en el complejo dinuclear de paladio como en el de platino existen todavía centros potencialmente dadores (los centros metálicos en el complejo de paladio o los átomos de C<sup>γ</sup> en el de platino), y que por lo tanto podría esperarse que la reacción anterior usando una mayor proporción de de AgClO<sub>4</sub> diera lugar a la formación de complejos de nuclearidad más alta. Sin embargo, los resultados obtenidos dependen, una vez más, del centro metálico. Así, la reacción con el complejo de paladio en proporción 1:1 permite obtener solo el complejo trinuclear con dos enlaces Ag–C que hemos mencionado antes (ec. 9) mientras que cuando se usa el complejo de platino se obtiene un complejo tetranuclear (ec. 10). La estructura de este compuesto (Figura 13) muestra algunas características interesantes. Como era de esperar los centros de plata, están unidos a los átomos de platino y también a los ligandos acetilacetato. Sin embargo, la conexión con estos últimos no se realiza por medio del átomo C<sup>γ</sup> (formación del enlace Ag–C) sino a través de uno de los átomos de oxígeno que queda, de este modo, formando tres enlaces. Además, los centros de plata completan su esfera de coordinación con una molécula de diclorometano, que es un ligando muy poco usual. La distancia Ag··Cl es análoga a las distancias Ag··Cl encontradas en otros complejos de Ag con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ó 1,2-dicloroetano como ligandos.<sup>[11,25]</sup> Además, cada átomo de plata presenta un contacto corto o-F··Ag (2.651 Å) con uno de los átomos de flúor de uno de los grupos pentafluorofenilo.



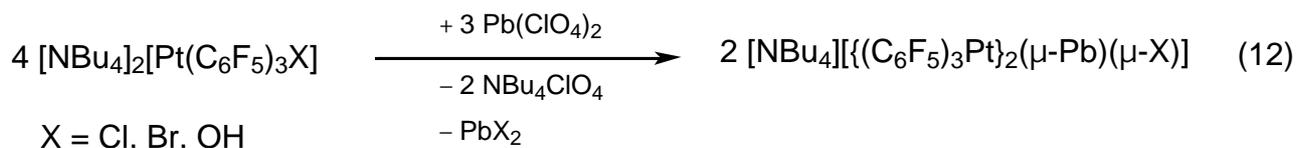
El comportamiento estructural especial del ligando acetilacetato en este complejo (coordinación al centro de plata por medio del átomo de oxígeno y no del átomo de carbono C<sup>γ</sup> podría ser debido a razones estéricas, toda vez que el empleo del átomo de C<sup>γ</sup> como dador obligaría a que el ligando acetilacetato perdiera la planaridad, y haría más difícil

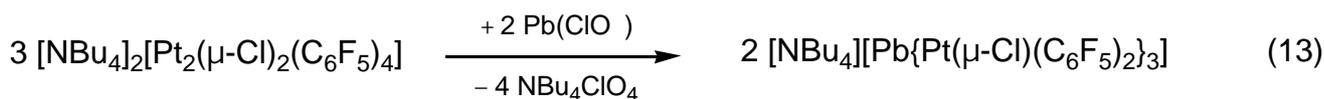
la formación de los enlaces Pt Ag que deben ser aproximadamente perpendiculares al plano de coordinación del platino ya que, con toda probabilidad, es el orbital  $d_{z^2}$  el involucrado en este enlace.

Hemos estudiado, aunque en menor extensión, reacciones de platinato-complejos de este tipo con otros centros ácidos de modo que se han conseguido preparar complejos con enlaces Pt M, siendo  $M = \text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Tl}^{\text{I}}$ ,  $\text{Tl}^{\text{II}}$ , y  $\text{Hg}^{\text{II}}$ . Con objeto de no extenderme demasiado, voy a comentar tan solo los resultados de las reacciones de diferentes sustratos aniónicos de platino con algunas sales de Pb(II). Así,  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  reacciona con  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , en metanol, dando lugar (ec. 11), después de añadir agua para cristalizar, a un sólido amarillo verdoso que es un compuesto trinuclear  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pb}\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}_2]$  que presenta una estructura única (Figura 14), ya que el centro de plomo se encuentra enlazado linealmente a dos átomos de platino, a través de enlaces covalentes sencillos, y donde el par inerte ( $6s^2$ ) del ion Pb(II) resulta ser estereoquímicamente inactivo. Además es también de señalar que se observan ocho contactos cortos  $o\text{-F}\cdots\text{Pb}$  ( $2.769\text{--}2.995 \text{ \AA}$ ), con uno de los átomos de  $o\text{-F}$  de cada grupo pentafluorofenilo, análogos a los observados en la mayor parte de los compuestos de este tipo, y que podrían ser los responsables de que el esqueleto Pt-Pb-Pt sea lineal.<sup>[26]</sup>



Del mismo modo  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{X}]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$ ) reacciona con  $\text{PbClO}_4$  en diclorometano (ec. 12), dando lugar a los complejos trinucleares que contienen dos enlaces Pb-Pt angulares. Los aniones resultantes (Figura 15) son formalmente consecuencia de la interacción de la especie dinuclear  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Pt}(\mu\text{-X})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{3-}$  con  $\text{Pb}^{2+}$ , de modo que el primero actúa como un metaloligando bidentado quelato, con distancias Pt-Pb ligeramente más cortas que las encontradas en el compuesto anterior. Como es de esperar, los enlaces Pt-Pb son casi perpendiculares a los entornos plano-cuadrados de platino, con el átomo de Pt ligeramente desplazado del mismo hacia el átomo de Pb.





En este caso, el átomo de plomo, que es esencialmente dicoordinado está enlazado a los dos átomos de platino de forma angular (ángulo Pt-Pb-Pt 85°.3). Además, el átomo de Pb presenta seis contactos o-F··Pb que se mantienen en disolución, y que son observables en el espectro de RMN de <sup>19</sup>F.<sup>[27]</sup> Finalmente, el compuesto dinuclear  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  reacciona con  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  formando el derivado tetranuclear  $[\text{NBu}_4][\text{Pb}\{\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$  (ec. 13). La estructura del anión de este compuesto se presenta en la Figura 16 e indica que el compuesto contiene tres enlaces Pt Pb. El anión puede ser descrito como el resultado de la interacción del fragmento  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-Cl})_3(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^{3-}$  con el átomo de plomo por medio de tres enlaces Pt Pb de carácter dador-aceptor. Dichos enlaces Pt Pb forman ángulos de aproximadamente 8° con la perpendicular a la base de cada una de las pirámides cuadradas que resultan después de la interacción. Es de señalar, además, que la unidad  $[\text{Pt}_3\text{Cl}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^{3-}$  que actúa como un ligando tridentado al átomo de plomo, no tiene existencia libre y forma un anillo de seis miembros  $\text{Pt}_3\text{Cl}_3$  retorcido, en el que los tres átomos de platino están interconectados por tres ligandos cloro.

Todos estos compuestos, que implican interacciones entre centros  $d^8$  y  $s^2$ , son luminiscentes.

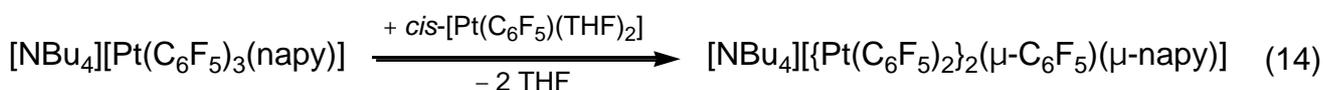
Ahora deseo presentar algunas reacciones que fueron planteadas con la idea de formar compuestos enlaces Pt Pt de tipo dador-aceptor y que, aunque dieron lugar a los complejos de la estequiometría esperada, tales derivados no contienen enlaces Pt Pt.

Si como hemos visto hasta ahora, los derivados aniónicos de platino se comportan como bases de Lewis, un método razonable para preparar compuestos con enlaces Pt Pt, puede ser la reacción de derivados del tipo  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{L-L})]^-$  (siendo L-L un ligando bidentado) con el compuesto *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{THF})_2]$ , que libera fácilmente THF. En un proceso de este tipo se vería favorecida la actuación de la especie aniónica como ligando bidentado quelato, y por lo tanto la formación de un enlace Pt Pt (esquema 2).

Se ha estudiado la reacción presentada en el esquema 2 empleando como substratos aniónicos los complejos con los ligandos 1,2-bisdifenilfosfinometano (dppm) o la 1,8-naftiridina (napy), puesto que

ambos son unos ligandos puente excelentes y que se encuentran en muchos compuestos polinucleares soportando enlaces metal-metal.<sup>[29]</sup>

En los dos procesos se produce el desplazamiento de ambas moléculas de tetrahidrofurano del complejo  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{THF})_2]$  y se obtienen los derivados dinucleares. Sin embargo, en ninguno de ellos se forma el enlace Pt-Pt. deseado (ec. 14 y 15). Así, en el compuesto con dppm (Figura 17) se forma un enlace Pt-P, pero la cuarta posición de coordinación del centro neutro de platino se completa con un enlace  $\eta^2$ -fenilo-Pt, por parte de uno de los grupos fenilo de la difosfina. Las distancias Pt-C para la interacción  $\eta^2$ -Pt-fenilo son similares a las distancias más cortas encontradas en otros  $\eta^2$ -aril-Pt compuestos.<sup>[30]</sup>



El anillo fenílico que interactúa con el centro de platino es prácticamente plano, y las distancias C-C dentro del mismo son iguales, lo que parece indicar que se sigue manteniendo la aromaticidad en el anillo y que por lo tanto la interacción ( $\eta^2$ -arilo)-Pt es débil. Por esta razón, el tratamiento de este compuesto con ligandos neutros tales como  $\text{PPh}_3$ , CO o *p*-toluidina produce, como era previsible, la ruptura de la interacción ( $\eta^2$ -arilo)-Pt.<sup>[31]</sup>

Por otro lado, en el compuesto de la 1,8-naftiridina, del que no hemos conseguido obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (Figura 18) revela sin lugar a dudas que se trata de un compuesto dinuclear de platino con un grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  puente (Figura 19). Este hecho resulta también muy llamativo pues indica que el platino prefiere alcanzar su tetracoordinación mediante la formación de un sistema puente, deficiente en densidad electrónica, a pesar de la bajísima tendencia del ligando  $\text{C}_6\text{F}_5$  a participar en este tipo de enlaces, en vez de formar un enlace Pt-Pt.<sup>[32]</sup>

Ambos resultados señalan la bajísima tendencia de estos centros de platino(II) a formar enlaces Pt-Pt, por este procedimiento en

comparación con los resultados comentados en la primera parte de esta presentación.

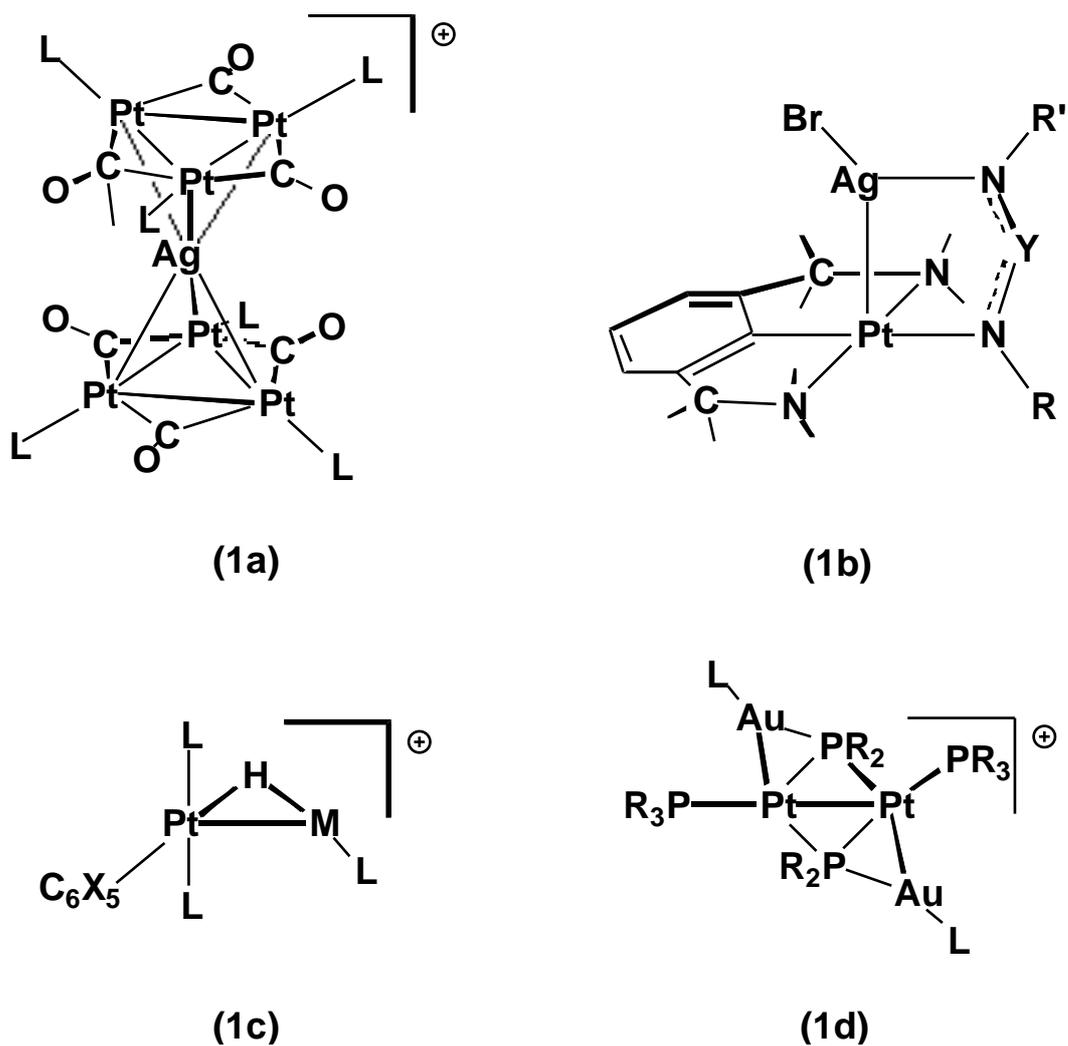
Sin embargo, hemos encontrado otro tipo de procesos que dan lugar fácilmente a clusters no solo de platino, sino también de paladio con enlaces metal-metal. Esto pone de manifiesto, una vez más, un hecho bien conocido en química, pero que a veces el químico olvida y es la importancia del camino de síntesis elegido en el éxito o el fracaso de una determinada preparación, pero esto es, sin duda, otro asunto del que ya hablaremos en otra ocasión.

## Bibliografía

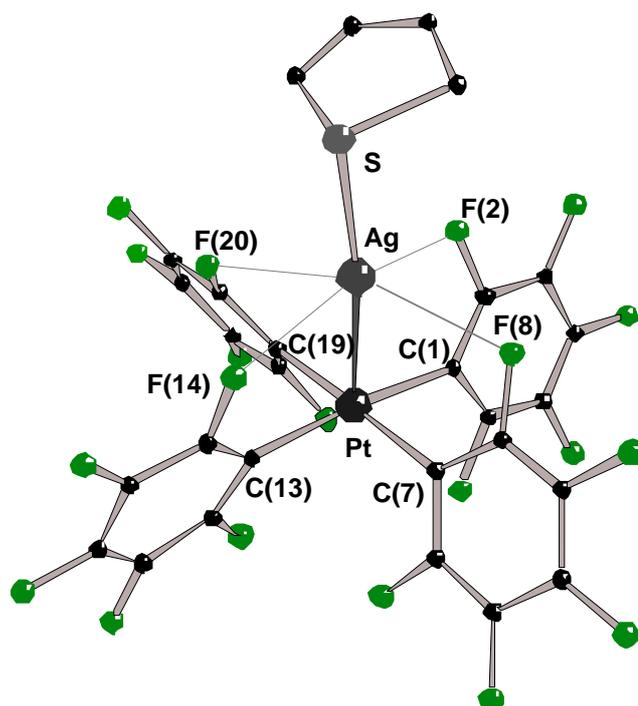
- 1.- D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.* **3**, 231(1970).
- 2.- H. Werner, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.* **22**, 927(1983).
- 3.- A. Albinati, K.H. Dalmen, A. Togni y L. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 766(1985).
- 4.- V. der Ploeg, G.V. Kotten y K. Vrieze, *Inorg. Chem.*, **21**, 2026(1982).
- 5.- A. Albinati, F. Demartin, L.M. Venanzi y M.K. Wolfer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 563(1988).
- 6.- R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu e Y. Dusausoy, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 923(1989).
- 7.- R. Usón y J. Forniés, *Adv. Organometal. Chem.*, **28**, 219(1988).
- 8.- R. Usón, J. Forniés y M. Tomás, *J. Organomet. Chem.*, **358**, 529(1988).
- 9.- R. Usón y J. Forniés, *Inor. Chim. Acta*, 198-200, 165(1992).
- 10.- R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, I. Ara, J.M. Casas y A. Martín, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2253(1991).
- 11.- M.R. Colman, T.D. Newbound, L.S. Marshall, M.D. Noirot, N.M. Miller, G.P. Wulsberg, J.S. Trye, O.P. Anderson y S.H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2349(1990).
- 12.- H.W. Roesky, T. Gries, P.G. Jones, K.L. Weber y G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1781(1984).
- 13.- Y. Yamamoto, K. Aoki y A. Yamazaki, *Inorg. Chim. Acta*, **68**, 751(1983).
- 14.- H. Plenio y R. Diodone, *Chem. Ber.*, **129**, 1211(1996).
- 15.- R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, I. Ara y J.M. Casas, *Inorg. Chem.*, **28**, 2388(1989).

- 16.- F.A. Cotton, L.R. Falvello, R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J.M. Casas e I. Ara, *Inorg. Chem.*, **26**, 1366(1987).
- 17.- R. Usón, J. Forniés, L.R. Falvello, M. Tomás, J.M. Casas y A. Martín, *Inorg. Chem.*, **32**, 5212(1993).
- 18.- a) R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J.M. Casas, F.A. Cotton y L.R. Falvello, *Inorg. Chem.*, **26**,3482(1987).  
b) R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J.M. Casas, F.A. Cotton, L.R. Falvello y R. Llusar, *Organometallics*, **7**, 2279(1988).
- 19.- J.M. Casas, J. Forniés, A. Martín, B. Menjón y M. Tomás, *Polyhedron*, **15**, 3599(1996).
- 20.- J.M. Casas, L.R. Falvello, J. Forniés, A. Martín y M. Tomás, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1107(1993).
- 21.- J.M. Casas, L.R. Falvello, J. Forniés y A. Martín, *Inorg. Chem.*, **35**,7867(1996).
- 22.- D.L. Kepert y K. Vrieze, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Ed. J.C. Bailar y A.F. Trotman-Dickenson. Pergamon Press, Oxford, Vol. 4, 224 (1973).
- 23.- J. Forniés, R. Navarro, M. Tomás y E.P. Urriolabeitia, *Organometallics*, **12**, 940(1993).
- 24.- J. Forniés, F. Martínez, R. Navarro y E.P. Urriolabeitia, *Organometallics*, **15**, 1813(1996).
- 25.- D.M. Van Seegen, O.P. Anderson y S.H. Strauss, *Inorg. Chem.*, **31**, 2987(1992).
- 26.- R. Usón, J. Forniés, L.R. Falvello, M.A. Usón e I. Usón, *Inorg. Chem.*, **31**, 3697(1992).
- 27.- J.M. Casas, J. Forniés, A. Martín, V. Orera, A.G. Orpen y A. Rueda, *Inorg. Chem.*, **34**, 6514(1995).
- 28.- R. Usón, J. Forniés, L.R. Falvello, I. Ara e I. Usón. Resultados no publicados.
- 29.- a) R.J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.*, **12**, 99(1983).

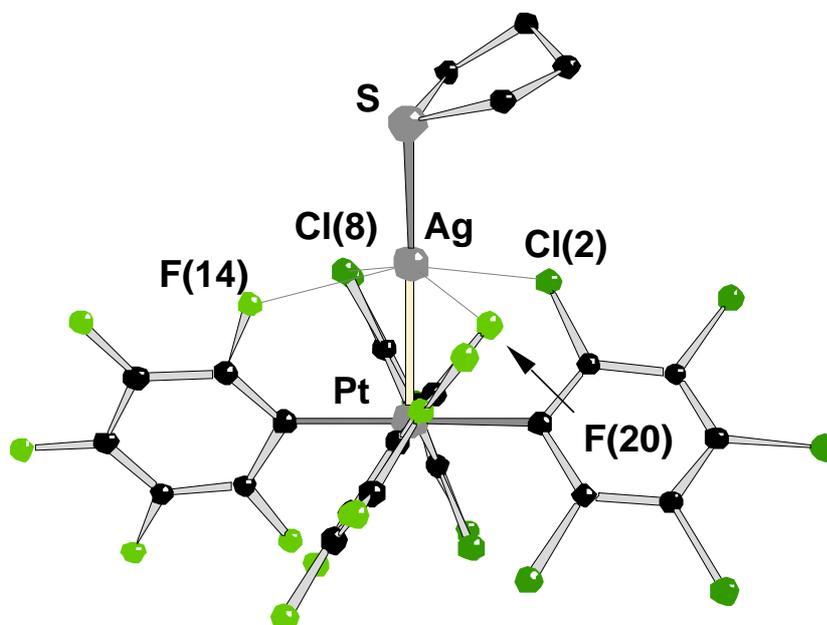
- b) C. Meally y F. Zanobini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 97(1982).
- c) L. Sacconi, C. Mealli y D. Gatteschi, *Inorg. Chem.*, 13, 1985(1974).
- d) A. Tiripicchio, M.T. Camellini, R. Usón, L.A. Oro, M.A. Ciriano y F. Viguri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 125(1984).
- 30.- J.M. Casas, J. Forniés, A. Martín, B. Menjón y M. Tomás, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2949(1995) y referencias dadas allí.
- 31.- J.M. Casas, J. Forniés y A. Rueda. Resultados no publicados.
- 32.- I. Ara, J.M. Casas, J. Forniés y A.J. Rueda, *Inorg. Chem.*, 35, 7345(1996).



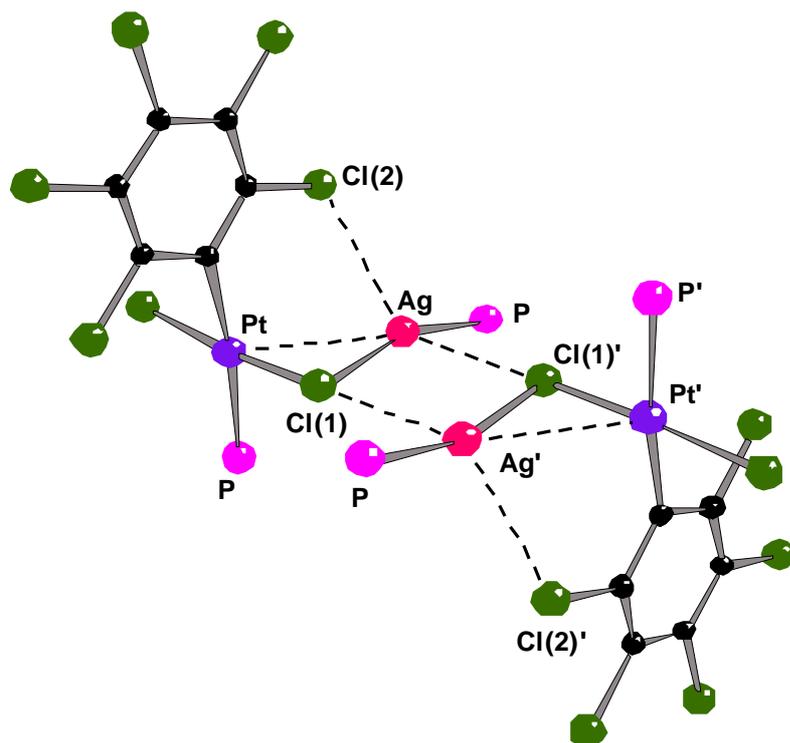
**Figura 1.** Ejemplos de compuestos con enlaces Pt–Ag de tipo dador-aceptor: En **1a**, los tres átomos de platino de cada uno de los clusters triangulares Pt<sub>3</sub> actúan como dadores; en **1b**, un solo átomo de Pt actúa como dador y el enlace Pt–Ag se encuentra sujeto por un ligando puente; finalmente en **1c** y **1d**, los responsables del enlace Pt–M parecen ser no sólo el centro de platino, sino también el enlace Pt–H o Pt–P respectivamente.



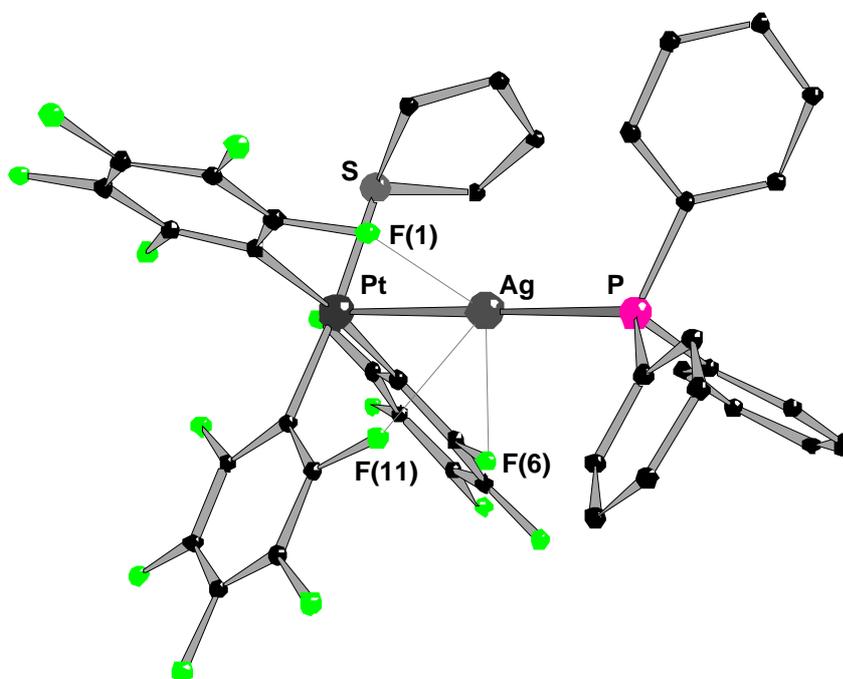
**Figura 2.** Estructura del anión  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ag}(\text{tht})]^-$ . Distancias de enlace más significativas: Pt–Ag 2.641(1) Å, Ag–F(2) 2.738(9) Å, Ag–F(8) 2.712(12) Å, Ag–F(14) 2.704(10) Å y Ag–F(20) 2.722(14) Å.



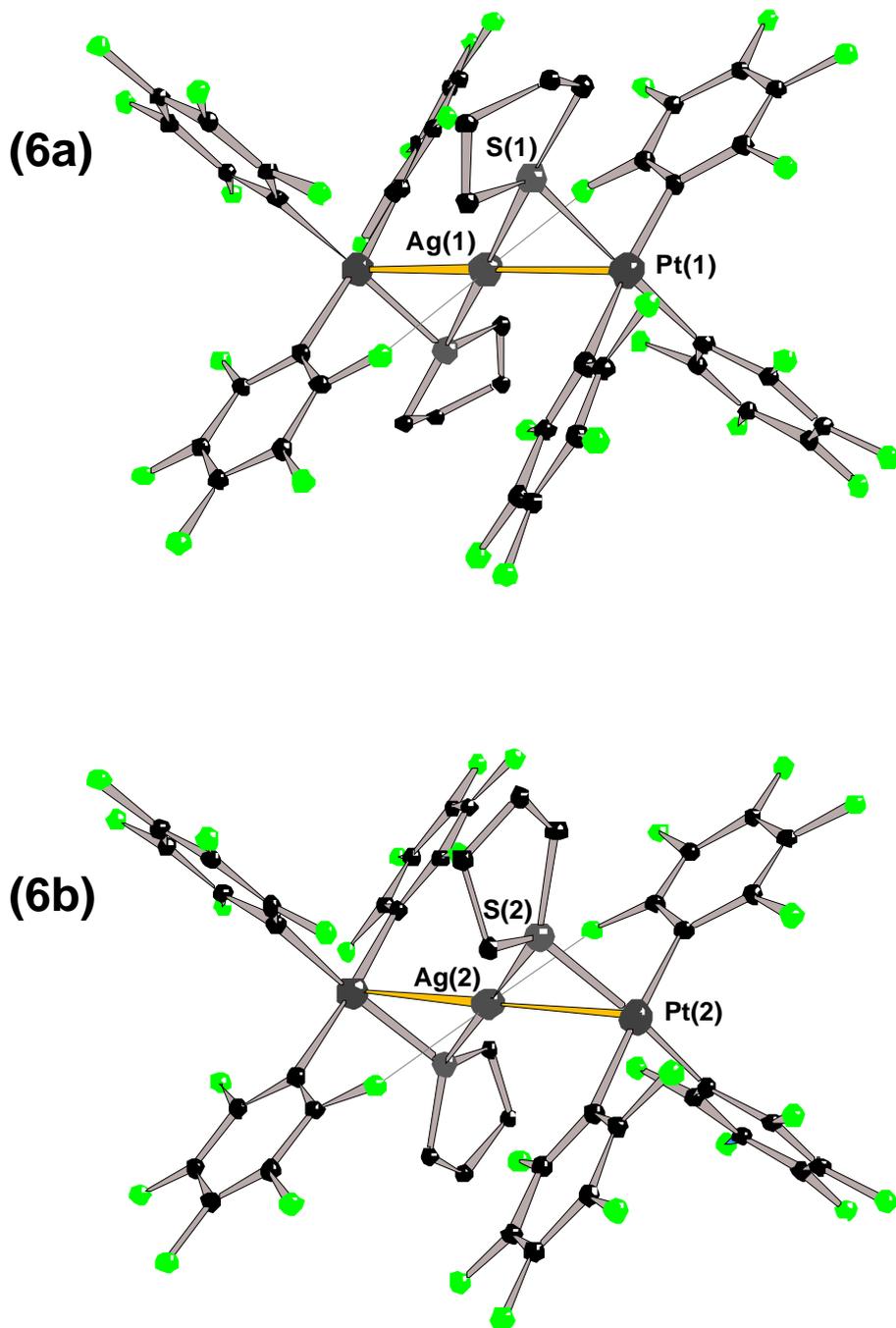
**Figura 3.** Estructura del anión  $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{Ag}(\text{tht})]^-$ . Distancias de enlace más significativas: Pt–Ag 2.692(1) Å, Ag–F(14) 2.671(12) Å, Ag–F(20) 2.778(12) Å, Ag–Cl(2) 2.827(7) Å y Ag–Cl(8) 2.827(6) Å.



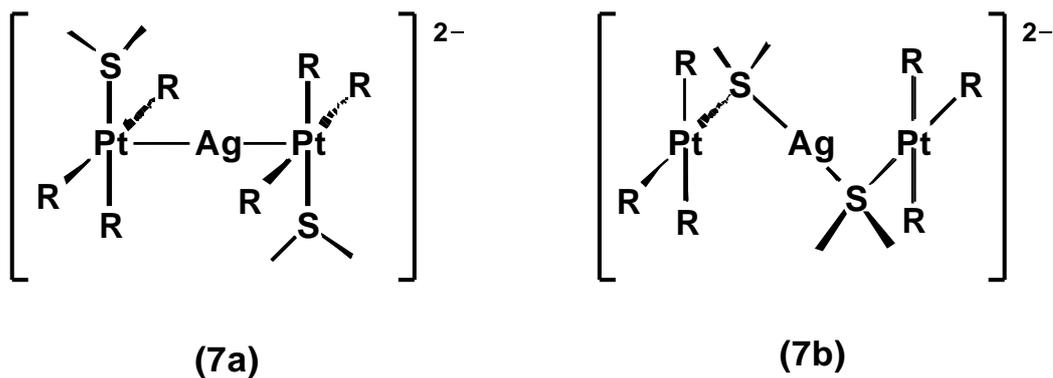
**Figura 4.** Estructura del complejo  $[(\text{PPh}_3)(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{ClPt}(\mu\text{-Cl})\text{Ag}(\text{PPh}_3)]_2$ . Distancias de enlace más significativas:  $\text{Ag}-\text{Cl}(1)$  2.514(2) Å,  $\text{Ag}-\text{Cl}(1')$  3.023(2) Å y  $\text{Ag}-\text{Cl}(2)$  3.041(4) Å.



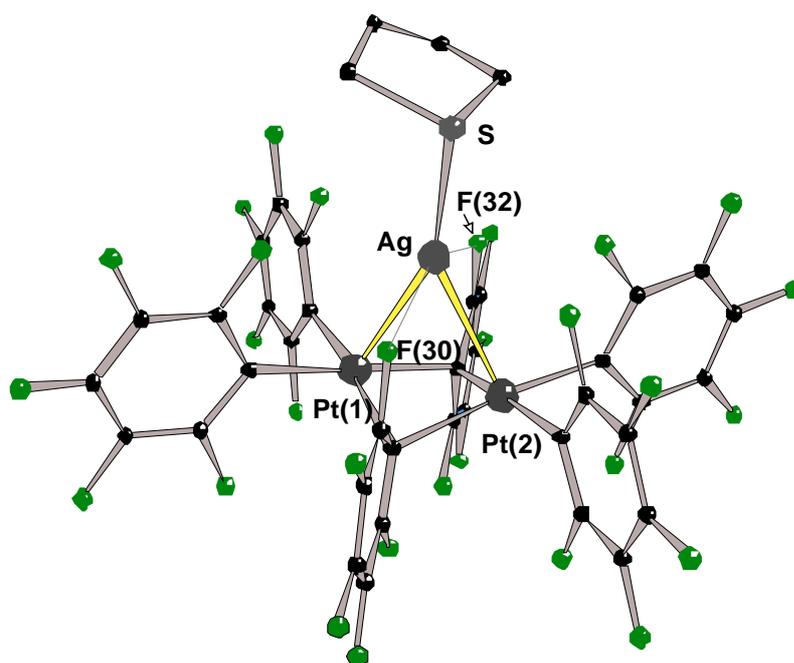
**Figura 5.** Estructura del complejo  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ . Distancias y ángulos de enlace más significativos:  $\text{Pt}-\text{Ag}$  2.637(1) Å,  $\text{Ag}\cdots\text{F}(1)$  2.763(8) Å,  $\text{Ag}\cdots\text{F}(6)$  2.757(7) Å,  $\text{Ag}\cdots\text{F}(11)$  2.791(7) Å;  $\text{Pt}-\text{Ag}-\text{P}$  174.3°.



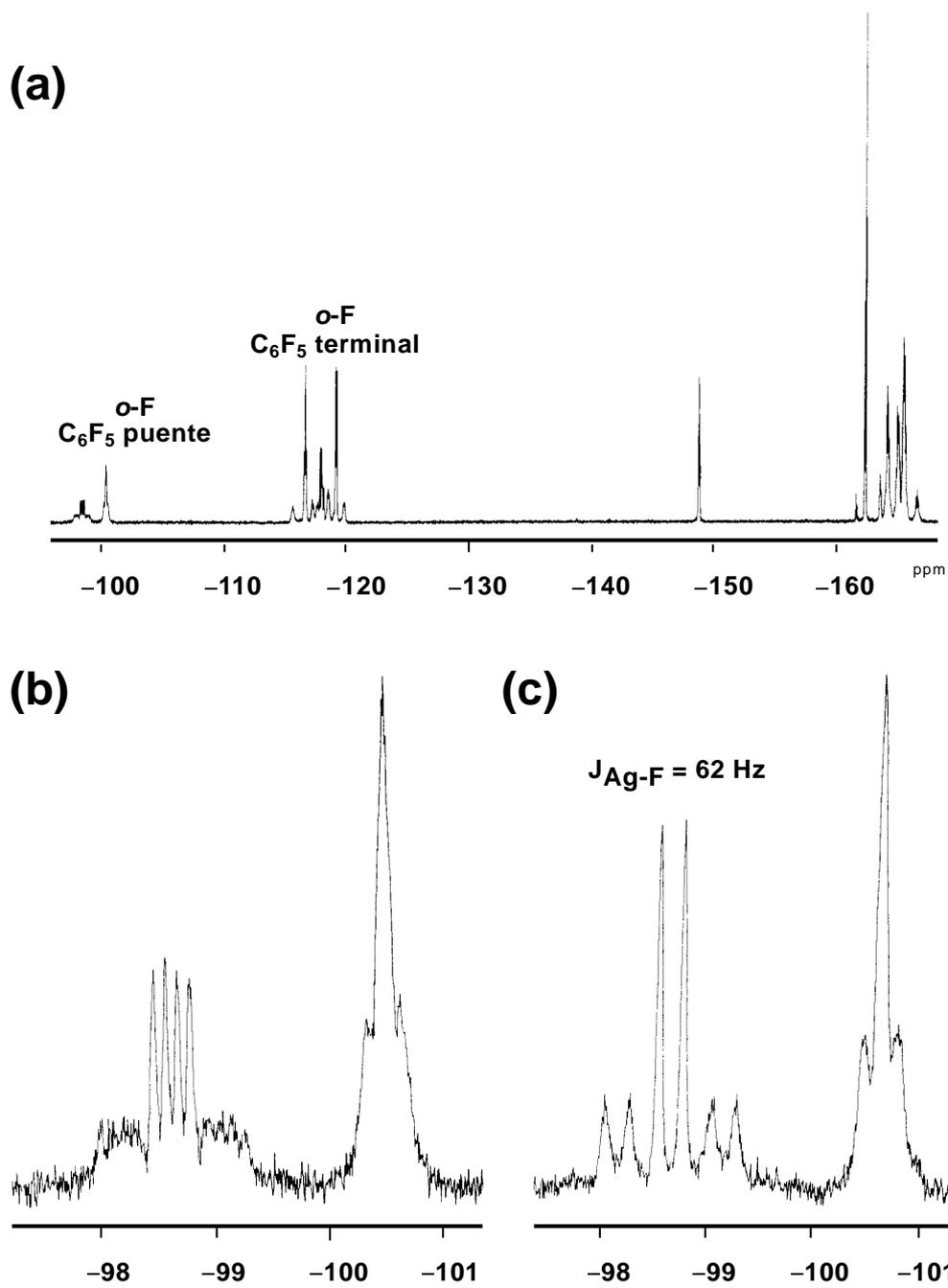
**Figura 6.** Estructura de los dos tipos de aniones  $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})\}_2\text{Ag}]^-$  en la celdilla unidad (**6a** y **6b**). Distancias de enlace más significativas en **6a**: Pt(1)–Ag(1) 2.783(1) Å, S(1)–Ag(1) 2.778(2) Å, Ag(1)–F(14) 2.717(6) Å. Distancias de enlace más significativas en **6b**: Pt(2)–Ag(2) 2.862(1) Å, S(2)–Ag(2) 2.547(2) Å, Ag(2)–F(36) 2.805(2) Å.



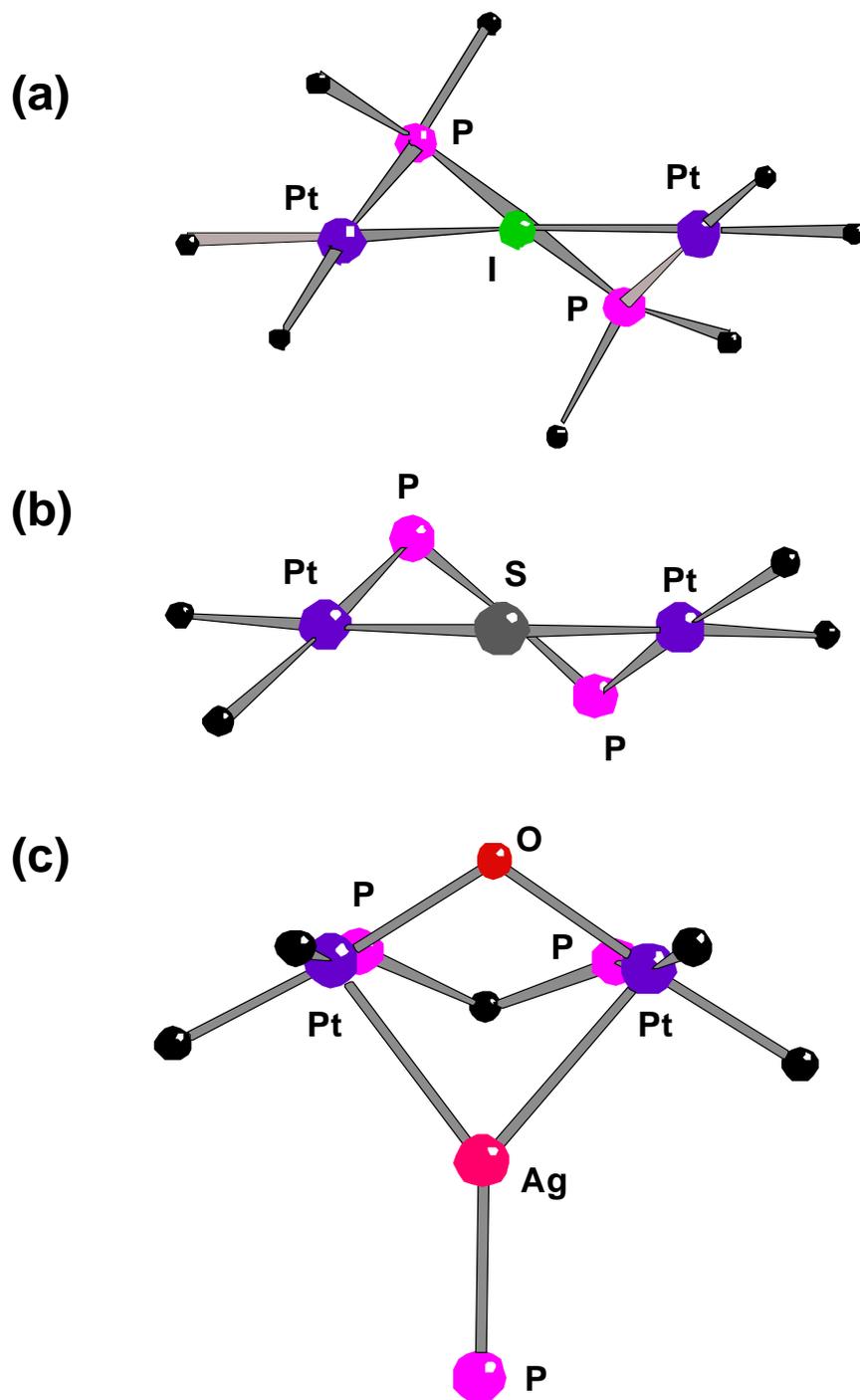
**Figura 7.** Posibles disposiciones estructurales del anión  $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ag}(\text{tht})_2]^-$  que permitirían en un caso la mejor interacción Pt–Ag (7a), y en el otro la mejor interacción S–Ag (7b).



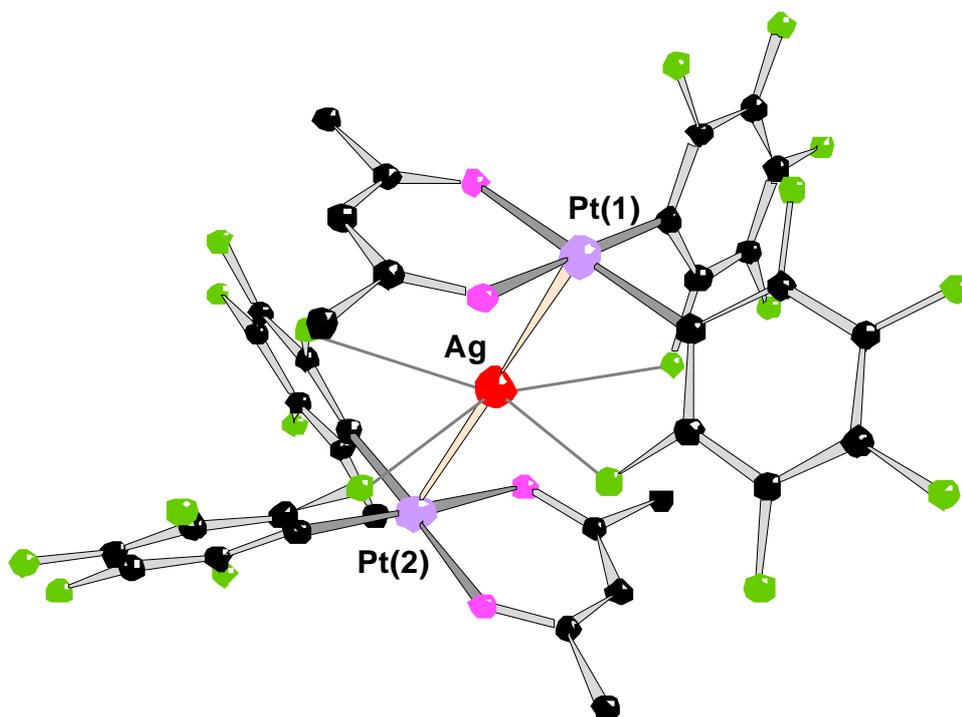
**Figura 8.** Estructura del anión  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\mu\text{-C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}_2\text{Ag}(\text{tht})]^-$ . Distancias de enlace más significativas: Pt(1)–Ag 2.799(1) Å, Pt(2)–Ag 2.824(1) Å, Ag–S 2.423(3) Å, Ag–F(30) 2.641(5) Å, Ag–F(32) 2.716(6) Å.



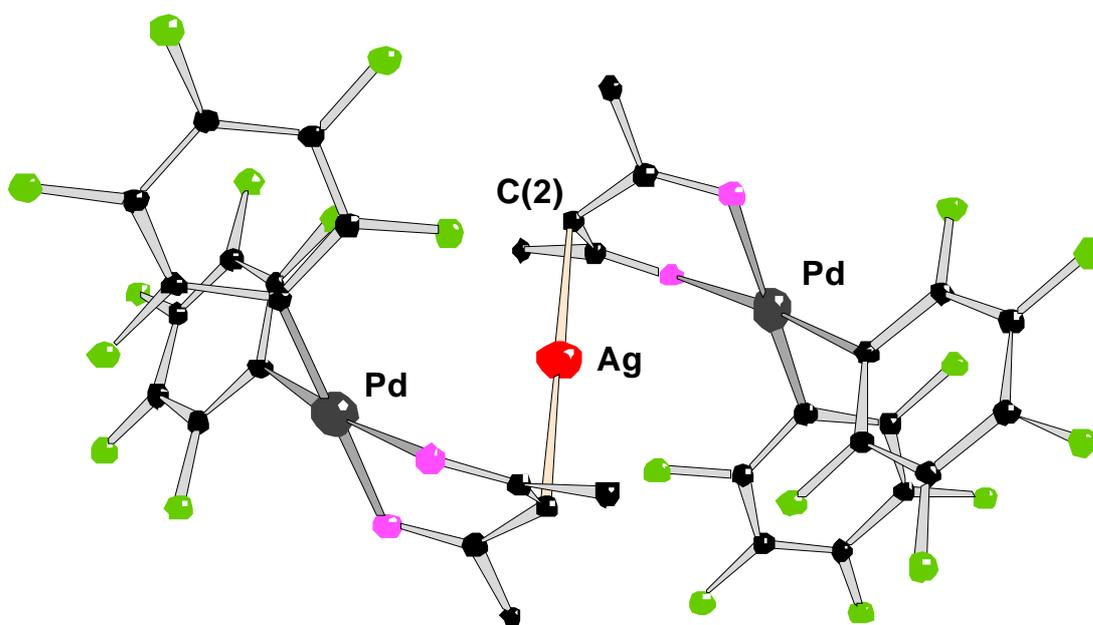
**Figura 9.** Espectro de RMN de <sup>19</sup>F del complejo [NBu<sub>4</sub>][(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(μ-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>Ag(tht)] disuelto en CDCl<sub>3</sub>, a 20 °C.



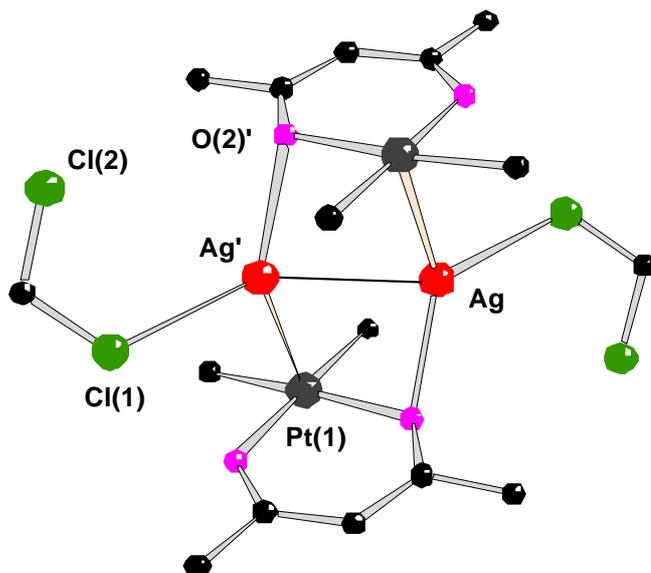
**Figura 10.** Esqueletos de las estructuras de los complejos  $[\text{NBu}_4][\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-I})(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (a),  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-tht})(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (b) y  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-OH})(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$  (c).



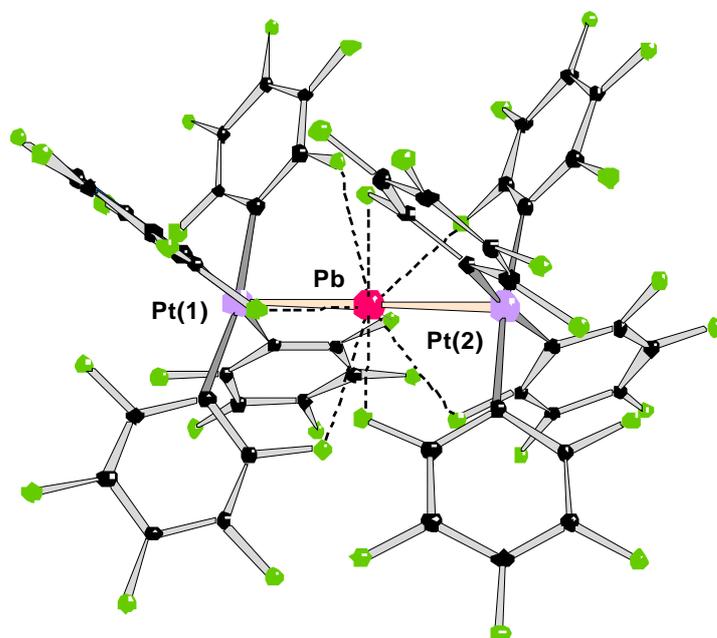
**Figura 11.** Estructura del anión  $[\text{Pt}_2\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{acac})_2]^-$ . Distancias y ángulos de enlace más significativos: Pt(1)–Ag 2.681(1) Å, Pt(2)–Ag 2.668(1) Å, Ag···F(5) 2.835(5) Å, Ag–F(15) 2.842(5) Å, Ag···F(10) 2.794(5) Å, Ag···F(20) 3.027(5) Å y Pt(1)–Ag–Pt(2) 177.2°.



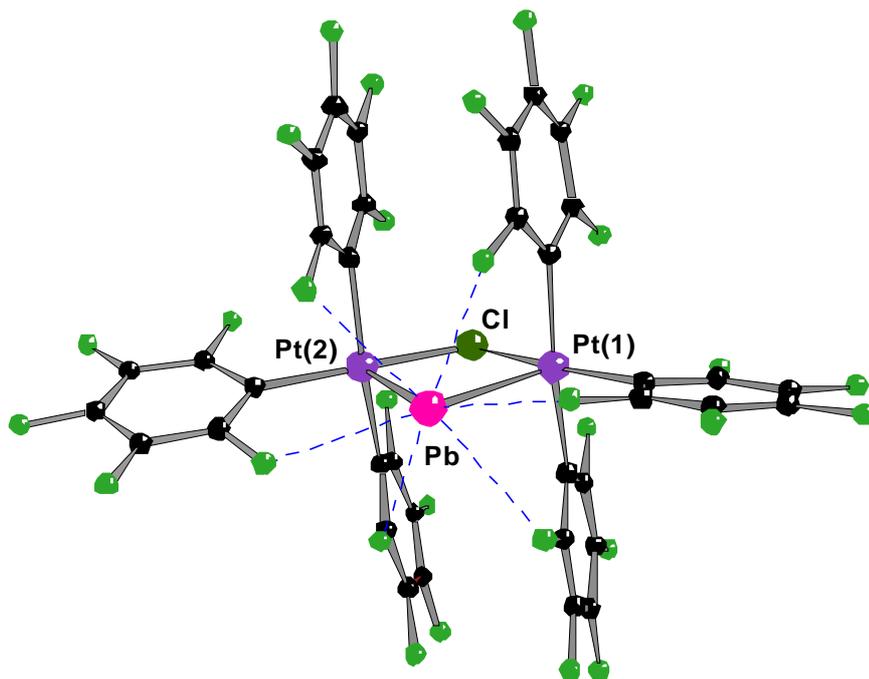
**Figura 12.** Estructura del anión  $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{acac})\}_2\text{Ag}]^-$ . Distancias de enlace más significativas: Ag–C(2) 2.237(7) Å y Pd···Ag 3.311(1) Å.



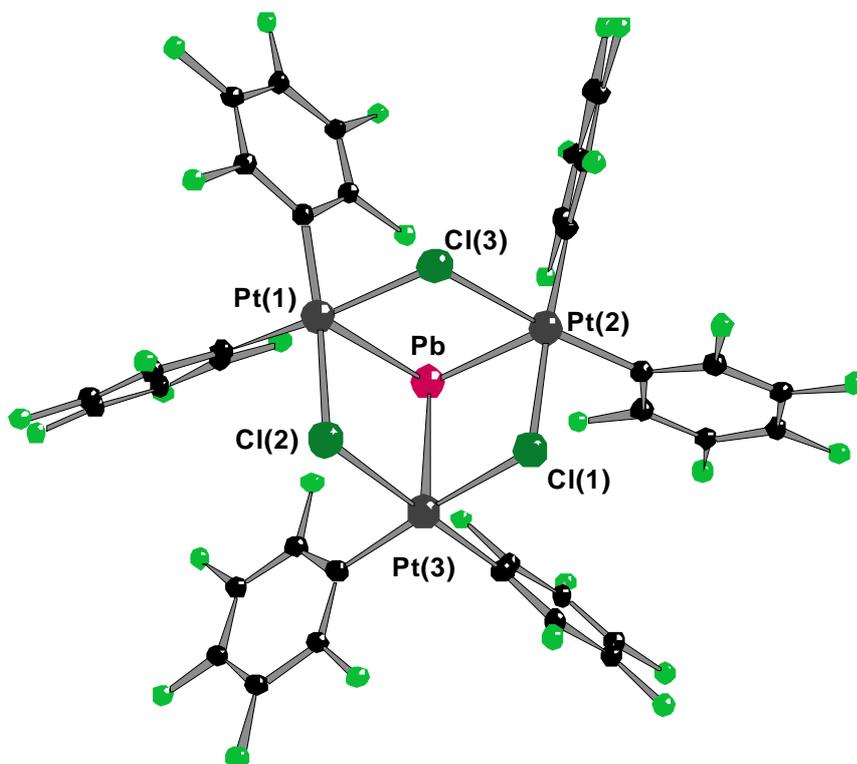
**Figura 13.** Estructura del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{acac})\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\}_2]$ . Distancias y ángulos de enlace más significativos:  $\text{Pt}(1)\text{--Ag}'$  2.758(1) Å,  $\text{O}(2)'\text{--Ag}'$  2.405(7) Å,  $\text{Ag}'\cdots\text{Cl}(1)$  2.776(8) Å,  $\text{Ag}'\cdots\text{Ag}$  2.920(2) Å,  $\text{Ag}'\cdots\text{F}(1)$  2.651(7) Å,  $\text{O}(2)'\text{--Ag}'\text{--Pt}(1)$  131.7(2)°,  $\text{O}(2)'\text{--Ag}'\text{--Cl}(1)$  124.1(2)°,  $\text{Cl}(1)\text{--Ag}'\text{--Pt}(1)$  99.1(2)°. Para simplificar la representación y hacerla más clara, sólo se han incluido los átomos de carbono *ipso* de los grupos pentafluorofenilo.



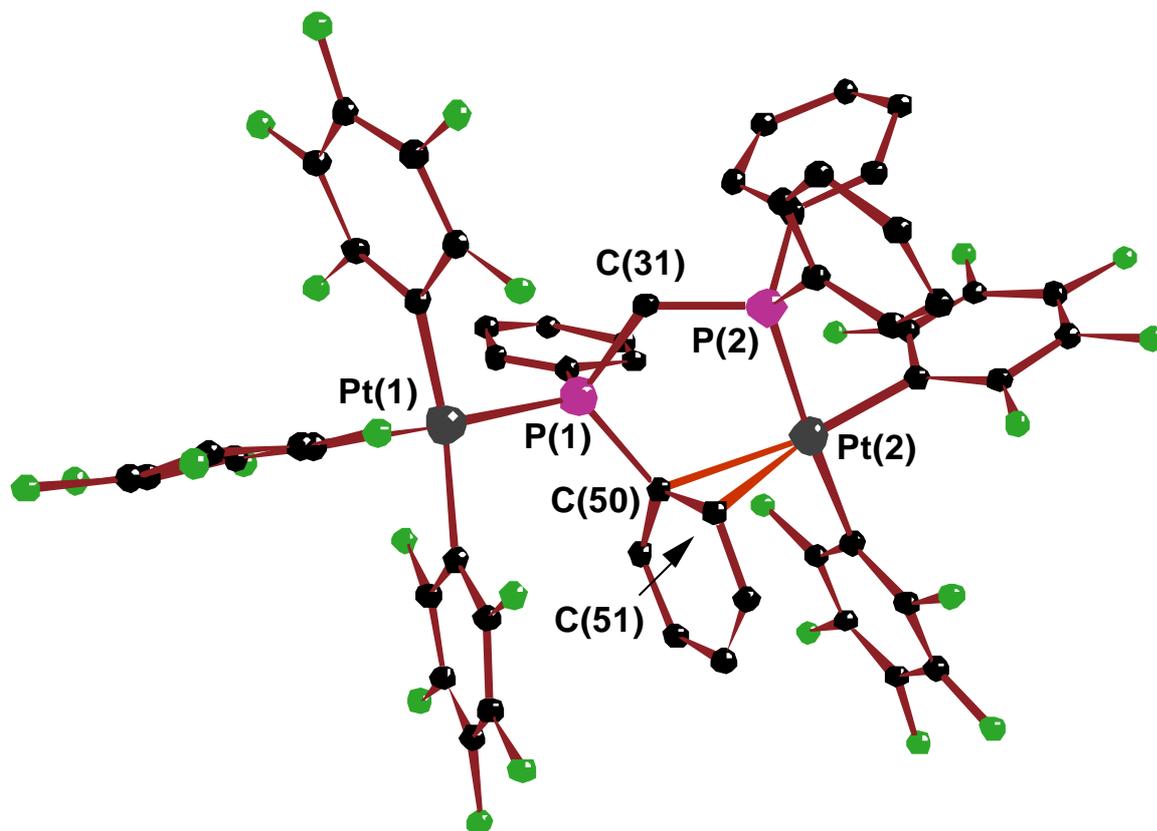
**Figura 14.** Estructura del anión  $[\text{Pb}\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}_2]^{2-}$ . Distancias y ángulos de enlace más significativos:  $\text{Pt}(1)\text{--Pb}$  2.769(2) Å,  $\text{Pt}(2)\text{--Pb}$  2.793(2) Å,  $\text{F}\cdots\text{Pb}$  2.769(2)–2.995(3) Å,  $\text{Pt}(1)\text{--Pb}\text{--Pt}(2)$  178.6(1)°.



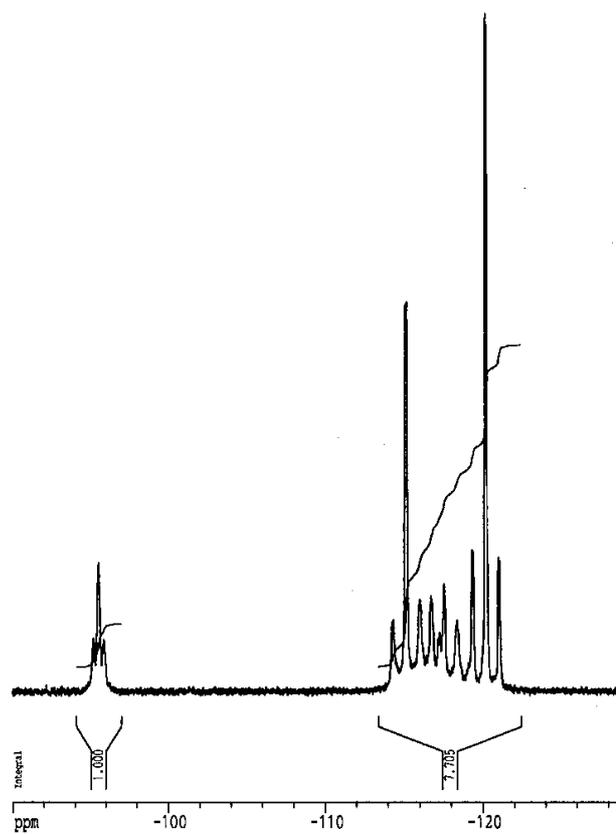
**Figura 15.** Estructura del anión  $[(C_6F_5)_3Pt(\mu-Pb)(\mu-Cl)Pt(C_6F_5)_3]^-$ . Distancias y ángulos de enlace más significativos: Pt(1)–Pb 2.721(1) Å, Pt(2)–Pb 2.729(1) Å, Pt(1)–Pb–Pt(2) 85.3(1)°, Pb⋯F 2.819(6)–3.032(6) Å.



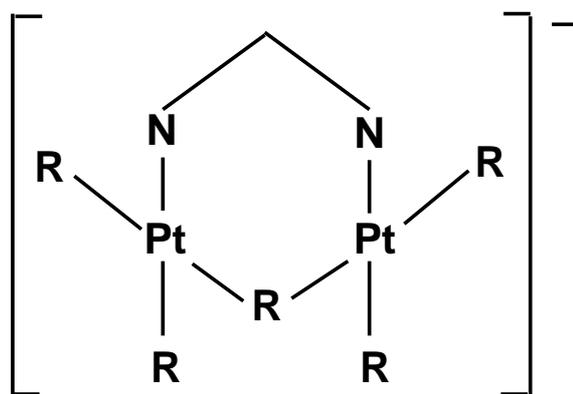
**Figura 16.** Estructura del anión  $[Pb\{Pt(\mu-Cl)(C_6F_5)_2\}_3]^-$ . Distancias de enlace más significativas: Pt(1)–Pb 2.833(1) Å, Pt(2)–Pb 2.843(1) Å, Pt(3)–Pb 2.825(1) Å.



**Figura 17.** Estructura del anión  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\mu\text{-dppm})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ . Distancias de enlace más significativas:  $\text{C}(50)\text{-Pt}(2)$  2.44(4) Å,  $\text{C}(51)\text{-Pt}(2)$  2.42(3) Å.



**Figura 18.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del complejo  $[\text{NBu}_4][\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-napy})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  disuelto en  $\text{CDCl}_3$ , a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 19.** Estructura propuesta para el anión  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-napy})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ .