



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE COMPUESTOS DE PLATINO (II) CON
DITIOETERES Y PENTAFLUOROTIOLATO

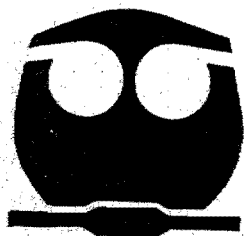
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

JORGE AURELIO BAUTISTA ZAMORA



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2002

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Martha Rodríguez Pérez

VOCAL: Hugo Torrens Miquel.

SECRETARIO: Laura María Gasque Silva

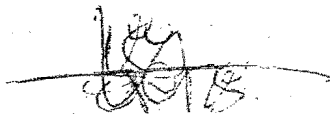
PRIMER SUPLENTE: Silvia Elena Castillo Blum

SEGUNDO SUPLENTE: Erika Martín Arrieta

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, División de
Estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,
laboratorio 209.

Asesor:



Dr. Hugo Torrens Miquel.

Sustentante:



Jorge A. Bautista Zamora.

AGRADECIMIENTOS

“A mi Tolcayuca, Hgo. por ser mi raíz que nunca he olvidado”

A un verdadero Padre “EFREN BAUTISTA JIMENES”, quien me enseñó a cultivar mi vida como a cultivar la tierra, me enseñó a
S E R .

A mis Madres:

Silvia por su paciencia y atención

Juanita por permitirme el lujo de existir.

A Odilón Zamora en donde quiera que esté, de quien aprendí a poner los cimientos para construir mi futuro .

A todos los tíos y tías que de alguna forma han participado en mi vida:

Gino, Verónica, Fabiana, Luordes, Margarita

Roman, Fortino, Fausto, Antonio, Inocencio.

A Brisa S. por aguantar mis berrinches y ser lo que es.

A los amigos del pueblo : Alfredo A., Arturo G., el Moy, el Casi, el Beto P., el Mau, al ese tñ tñ (Alejandro Zeron), a Lauro V., a Primo F., a Pablo V., a los Acelos (Alejandro y Acela), a mi primo Luis Zamora.

*A Mayolo G. Por aquello de ¡Valiente, valiente nunca he sido!
En fin todos los cuates*

Un agradecimiento especial a Hugo Torrens Miquel por su paciencia y apoyo en todo momento y quien me es causa de admiración y superación.

A la Dra. Carmen Giral Barnés por darme la oportunidad de colaborar con ella, aprendiendo muchas cosas y por su confianza.

A la Lic. Lourdes Martínez por su apoyo y experiencia y porque es una persona muy linda.

A Guislermina R. (pillinita) por sus consejos y ayuda y por si fuera poco por su manera de ser.

A Erika M. a quien también admiro su dedicación .

A Todo el grupo del 209, Luis V., Amaranta R. (con sus genialidades de humor), a Efraín A., Al Tibu por compartir sus conocimientos conmigo, a Ana Lilia S., a Norma G., a Ubaldo Durán a todos ellos y a los que lleguen a caer a ese espacio vital (el 209) porque con su trabajo harán que perdure y fortalezca mi querido lab.

A Enrique Carreto C. Por ser un verdadero amigo y por aquellas competencias del depa.

Al Pancho R. con mención honorífica, por el apoyo que me brindo y por su buen humor.

Al amiguito Miguel M. S. también con mención honorífica por lo estudioso que resultó.

A mis compañeros a Sergio, Emilio G., Alex A., Greis, Marina Lifiana, Gabi.

A Rina Argelia por darme ánimo en momentos difíciles.

A Oliva Ma. Posadas Martínez por su amistad.

A Oscar Castorela con mención honorífica y por ser además de todo, un gran amigo.

También el apoyo técnico a Maricela Gutierrez J. por la obtención de los espectros de espectroscopia infrarroja, a Georgina Duarte los de espectroscopia de masas, a Oscar y Rosa del Villar los de RMN y a Sylvain Bernes y a Cecilia Rodríguez de Barbarin la determinación de la estructura molecular y cristalina mediante difracción de rayos X.

También el apoyo financiero recibido del CONACyT (proyecto 25108-E) y de DGAPA (proyecto IN-121698).

ABREVIATURAS

IR	Espectroscopia vibracional, Infrarrojo
RMN	Resonancia Magnetica Nuclear
δ	Desplazamiento químico
μ	Enlace simultaneo entre dos metales
P.F.	Temperatura de fusión °C
ν	Frecuencia
o	Posición orto
m	Posición meta
p	Posición para
R	Sustituyente orgánico
X	Halógeno o pseudohalógeno
EM	Espectroscopia de masas
AE	Análisis elemental
SR	Tiolato
E	Elemento representativo
Ph	C_6H_5
COD	1,5- C_8H_{12}
Et	C_2H_4
Bu	C_4H_9
Dppm	$(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$
dppp	$(C_6H_5)_2PC_2H_4P(C_6H_5)_2$
dppe	$(C_6H_5)_2PC_2H_4P(C_6H_5)_2$

INDICE

Pag

	Introducción	9
	Objetivos	11
<u>CAPITULO I</u>	Antecedentes	13
	I.1 Ion pentafluorotiofenolato (SC_6F_5^-)	14
	I.2 Ditióéteres fluorados	16
	I.3 Compuestos de coordinación perazufrados	17
<u>CAPITULO II</u>	Resultados y Discusión	24
	Compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1	24
	Compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S-o-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 2	34
	Compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S-m-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 3	41
	Compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S-p-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 4	47
	Compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S-m-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))]$ 5	55
<u>CAPITULO III</u>	Conclusiones	60
<u>CAPITULO IV</u>	Parte Experimental	63
<u>APÉNDICE I</u>	Parámetros De Difracción de Rayos X Para El Compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S-p-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 4	66
<u>APÉNDICE II</u>	Índice de Tablas y Figuras	80
<u>BIBLIOGRAFIA</u>		85

INTRODUCCIÓN

En años recientes, los compuestos fluorados han multiplicado tanto su interés científico como sus aplicaciones industriales. Los usos de este tipo de sustancias se encuentran relacionados con la gran fuerza del enlace carbono-flúor, con la baja polarizabilidad de este halógeno y con algunas propiedades específicas como, por ejemplo, su gran tensión superficial o su enorme capacidad para disolver oxígeno. La importancia de los compuestos fluorados, aunado a las dificultades presentes en la síntesis de nuevos compuestos de este tipo, han propiciado que ésta sea una floreciente área de estudio a la que se enfocan muy diversos grupos de investigación.

La contribución descrita en esta tesis está centrada en el estudio de compuestos de coordinación con platino(II), conteniendo pentafluorotiofenolato y ditioéteres fluorados.

Los nuevos compuestos sintetizados comparten, además de ligantes fluorados, un ambiente exclusivamente azufrado alrededor del metal, en el que cada par de átomos de azufre está sujeto a distintas influencias tanto electrónicas como estéricas.

Se trata de una serie de compuestos en los que las variaciones sistemáticas de la fórmula general, se espera que resulten en tendencias, también sistemáticas, de algunas de sus propiedades ya sean físicas o espectroscópicas.

Este trabajo forma parte de un proyecto mayor y tiene tanto un ámbito propio, en el estudio académico de derivados fluoroperazufrados, como un contexto global, que, junto con otros trabajos relacionados, pretende extender la investigación básica hacia aplicaciones potenciales como, por ejemplo, la catálisis homogénea.

OBJETIVOS

Objetivo General

El objetivo general de este trabajo es el estudio de compuestos de coordinación con átomos de platino(II) unidos exclusivamente a átomos de azufre (perazufrados), en los que estén presentes tanto ligantes quelato, neutros, fluorados del tipo $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{SR}$, (ditioéteres), como el ligante aniónico, fluorado, monodentado (SC_6F_5), (pentafluorofeniltiolato).

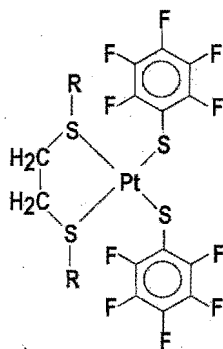


Figura 1. Tipo de compuestos planteado como objetivo general.

Objetivos Específicos

Síntesis de los compuestos $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{SR})]$, en los cuales los sustituyentes R sean C_6F_5 , $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ o $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$.

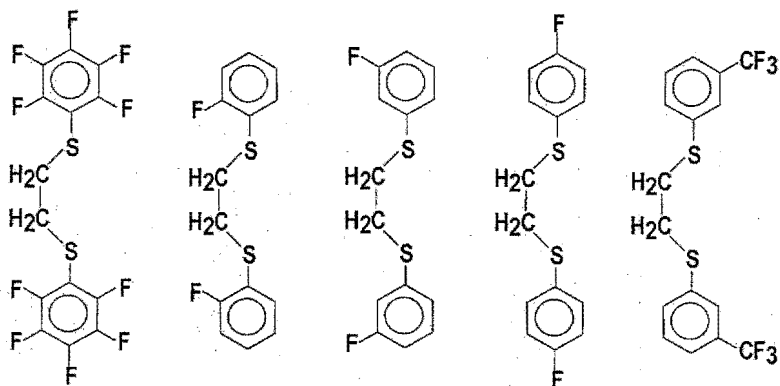


Figura 2. Ligantes que definen a los compuestos planteado como objetivos específicos.

Caracterizar los compuestos sintetizados, mediante análisis elemental (AE), espectroscopia vibracional (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{19}F , y espectrometría de Masas (EM).

Estudio de la RMN de ^{19}F de los compuestos sintetizados, a diferentes temperaturas.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

Este trabajo está enfocado a compuestos de coordinación con la estructura mostrada en el siguiente diagrama:

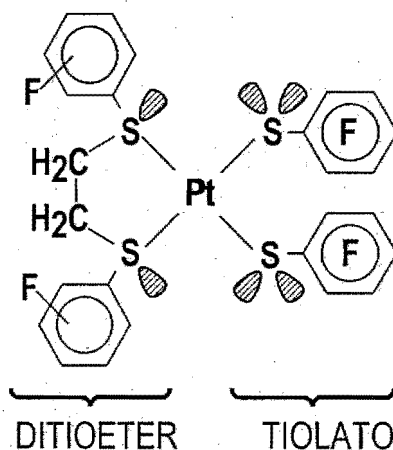


Figura 3. Componentes de los compuestos estudiados en esta tesis.

En atención a esta combinación de ligandos, los antecedentes que se presentan a continuación, se han dividido en tres partes: La primera se ocupa de algunas características del ion pentafluorotiofenolato (SC_6F_5^-), la segunda parte se refiere a las características de los compuestos conocidos como ditióteres (formalmente disulfuros) y finalmente, se discuten algunos aspectos relevantes de los compuestos de coordinación que forman estos dos tipos de ligandos con platino(II).

1.1 Pentafluorotiofenolato (SC_6F_5)⁻

El precursor inmediato del anión (SC_6F_5)⁻, es su ácido (tiol) HSC_6F_5 , preparado por primera vez en 1960¹ mediante la siguiente reacción, llevada a cabo en una mezcla, a reflujo, de piridina y dietilenglicol:



Este tiol, un líquido corrosivo, de olor punzante y desagradable, tiene un punto de ebullición de 143°C, punto de fusión de -24°C, $d^{20}=1.572$ y tiene un $\text{p}K_a=2.69$ ². Al grupo (C_6F_5) se le ha asignado una electronegatividad óptica de 2.4³, mientras que la electronegatividad grupal para el ion (SC_6F_5)⁻ ha sido estimada como ca. 2.4⁴.

En un grupo tiolato (SR^-), la densidad electrónica sobre el átomo de azufre puede ser modulada por el grupo R enlazado a él. Así, la utilización de grupos R electronegativos, por ejemplo fluorados, reduce su densidad electrónica y por tanto su basicidad. De relevancia para este trabajo, es el hecho de que al modificar el grupo R de electropositivo a electronegativo se disminuye la tendencia del átomo de azufre a formar más de un enlace; alterando así las propiedades donadoras del átomo de azufre. Esta tendencia también es influenciada por el centro metálico y por efectos estéricos⁵. Un ejemplo de esto es la tendencia de la especie (SC_6H_5)⁻ a formar compuestos polimetálicos, mientras que el uso de (SC_6F_5)⁻ permite la síntesis de derivados monometálicos discretos⁶.

El anión pentafluorotiofenolato (SC_6F_5^-) participa en reacciones con elementos de, prácticamente, toda la tabla periódica, dando lugar a compuestos con fórmula general $\text{E}(\text{SC}_6\text{F}_5)_n$. Dado que la especie $(\text{SC}_6\text{F}_5)^-$ es un pseudohalógeno, E puede ser el mismo grupo SC_6F_5 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{SSC}_6\text{F}_5$), un metal alcalino o alcalinoterreo (LiSC_6F_5), un metal de transición⁷ ($[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)_n]$), o un elemento representativo⁸⁻¹² ($\text{P}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ o $\text{C}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4$). Solo falta por sintetizar algún derivado de los gases nobles para incluir a todas las familias de elementos.

Los fluorotiolatos metálicos, en general, son excelentes reactivos cuando se requiere la incorporación del grupo tiolato fluorado a otras especies químicas.

En esta tesis se usó, en particular, la sal de plomo $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, que presenta un buen número de ventajas para las reacciones de metátesis. Entre éstas, cabe mencionar las siguientes:

- Al utilizar la sal de plomo en las reacciones implicadas en esta tesis, se obtiene, como subproducto, un precipitado insoluble (PbCl_2) que tiene una alta energía de red y un Kps del orden de 10^{-5} .¹³, por lo cual es fácil separar el producto deseado de este subproducto.
- El $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ utilizado en este trabajo, es estable y de fácil manejo pero, al igual que todas las sales de plomo, es tóxica, por lo que debe evitarse su ingestión o cualquier contacto con la piel.
- El $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ es relativamente soluble en diversos disolventes comunes, como por ejemplo diclorometano, alcohol, DMSO y acetona que es el disolvente utilizado en este estudio.

La síntesis de fluorotiofenolatos de plomo se lleva a cabo mediante la reacción general:



Donde R = C₆F₅, o-C₆H₄F, m-C₆H₄F, p-C₆H₄F, m-C₆H₄(CF₃), etcétera.

1.2 Ditioéteres Fluorados.

Existe una enorme variedad de ditioéteres o disulfuros RSR'SR'' dependiendo de la naturaleza de R, R' y R''.

Los ditioéteres son ligantes que pueden, en principio, actuar como mono o bidentados. Sin embargo, sólo se conoce un ejemplo en que se presenten enlazados por un solo átomo de azufre¹⁴. Fuera de este ejemplo, todos los compuestos informados hasta ahora, contienen al ligante en forma de quelato, característica atribuida a la estabilidad cinética y termodinámica involucrada en la formación de anillos con ligantes polidentados.

Los ditioéteres implicados en este trabajo son simétricos (R=R'') y tienen un radical etileno como puente entre los dos átomos de azufre: RSCH₂CH₂SR. Estas dos restricciones reducen significativamente el número de ejemplos conocidos y éste disminuye aún más cuando los grupos R son grupos fluorados.

La síntesis de C₆F₅SCH₂CH₂SC₆F₅, como un derivado no metálico del pentafluorotiofenol, llevada a cabo por Peach *et al.*⁸ en 1970, marcó la pauta para la síntesis de varios ditioéteres fluorados¹⁵ como, por ejemplo:

CF₃SCH₂CH₂SCF₃ mediante la adición fotoquímica de CF₃SSCF₃ a etileno en fase gaseosa^{16, 17}.

$\text{CH}_3\text{SCF}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ mediante la reacción entre dimetildisulfuro y 1,1-difluoroetileno en fase líquida¹⁵.

$\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{SCH}_3$ y $\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CF}_3)\text{CH}(\text{CF}_3)\text{SCH}_3$ por medio de la adición fotoquímica de metanotiol a $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ o a $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ ¹⁸

$\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ mediante la reacción entre $\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ y NaSCH_3 en benceno a reflujo¹⁸.

Los ditionioéteres fluorados del tipo $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{SR}$ utilizados en este trabajo, fueron obtenidos a partir de la reacción entre los fluorotiofenolatos de plomo correspondientes y 1,2-dibromo etano, usando como disolvente el mismo 1,2-dibromo etano a reflujo. La reacción general para este tipo de compuestos es la siguiente:



donde $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ y $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$.

I.3 Compuestos de coordinación

Una lista de todos los compuestos de coordinación conocidos hasta finales del año 2000, con platino(II) y que contienen al radical $(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})^-$ (44 ejemplos) se ha reunido al final de esta sección.

Los compuestos de Platino(II) con ditionioéteres y pentafluorotiofenolato como ligantes, son especialmente interesantes ya que dan lugar a centros metálicos totalmente rodeados por azufre¹⁹.

Este tipo de compuestos puede presentar diversos isómeros. Esta isomería es originada tanto por cambios conformacionales rápidos del anillo de cinco miembros, formado por el metal, los dos átomos de azufre y los dos átomos de carbono; como por cambios configuracionales, comparativamente más lentos, originados por el cambio de posición de los sustituyentes unidos a los átomos de azufre, debido al fenómeno conocido como inversión en los átomos de azufre²⁰.

Para el tipo de compuestos que nos ocupa, los isómeros posibles se representan en el siguiente diagrama:

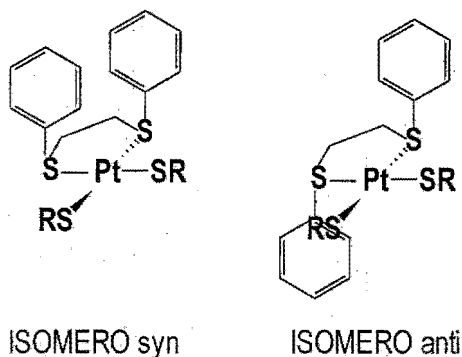


Figura 4. isómeros *anti* y *syn*

En estos compuestos, los sustituyentes R se encuentran sobre el plano S_2PtS_2 (isómero *syn*) o bien alternadamente, sobre y debajo de este plano (isómero *anti*).

En la mayoría de los compuestos con fórmula general $[PtX_2(RSR'SR'')]$ sintetizados hasta la fecha, el isómero *anti* es el predominante, probablemente debido a efectos estéricos. Se conocen diversas estructuras moleculares, determinadas mediante difracción de Rayos X, de algunos derivados de platino(II), dos de las cuales se muestran en la Figura 5²¹.

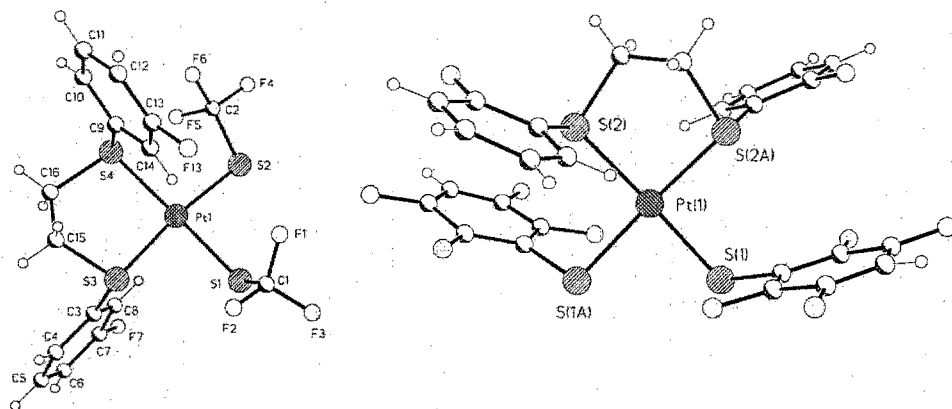


Figura 5. Estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})]$ y de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})]$

Otros ejemplos de compuestos perazufrados, han aprovechado la capacidad coordinativa del fragmento metal-tiolato para enlazar un segundo centro metálico mediante un ataque nucleofílico, y se ha estudiado la formación de compuestos polimetálicos con grupos tiolato puente.

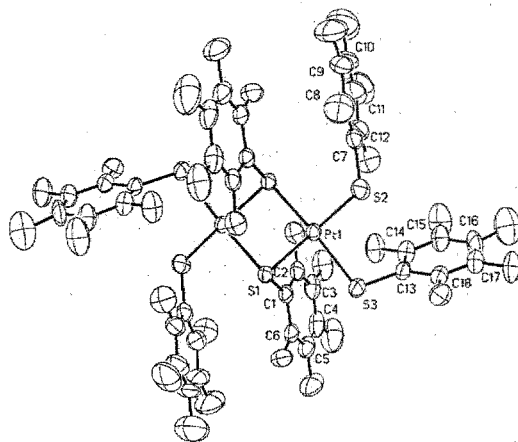
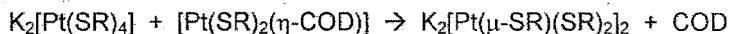
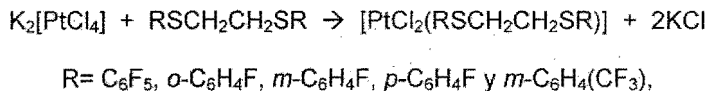


Figura 6. Estructura cristalina del compuesto $[(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$

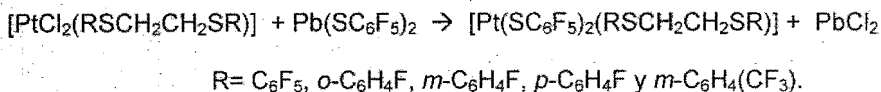
Así, desde hace varios años, nuestro grupo de investigación ha trabajado con metaloligantes del tipo $[\text{Pt}(\text{SR})_4]^{2-}$, para obtener compuestos bimetalicos de $\text{Pt}(\text{II})$ ^{22, 23} como los mostrados en la siguiente reacción y en la Figura 6:



Como parte de la estrategia para obtener compuestos perazufrados, en este trabajo se llevo a cabo la síntesis²⁴ de compuestos coordinados de $\text{Pt}(\text{II})$ del tipo $[\text{PtCl}_2(\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{SR})]$ $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ y *m*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$, mediante la reacción entre tetracloroplatinato de potasio y los ditioéteres fluorados correspondientes, de acuerdo a la siguiente reacción general:



A estos productos se les hizo reaccionar con $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ para intentar la síntesis siguiente:



A continuación, se discuten los resultados obtenidos para cada uno de estos compuestos.

Tabla 1. Compuestos reportados en la literatura con Pt(II) y $\text{SC}_6\text{F}_5^- = \text{SX}$.

Compuestos Monometálicos.	Ref.
$[\text{Pt}(\text{SX})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$	25
$[\text{Pt}(\text{SX})\text{Cl}(\text{CH}_2=\text{CCC}_6\text{H}_4(\text{N}(\text{CH}_3)_2)-2)]$	26
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{PPh}_3)_2]$	27,28
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{SEt}_2)_2]$	29,30
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{PBu}_3)_2]$	27,31
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{dppm})]$	28
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{dppe})]$	28
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$	19
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$	19
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{SCH}_3)]$	19
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CF}_3)\text{CH}(\text{CF}_3)\text{SCH}_3)]$	19
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)]$	32
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-2-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)]$	32
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)]$	32
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)]$	32
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{COD})]$	33,34
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{P}(\text{Ph}_2)(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2]$	35
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{P}(\text{Ph}_2)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2)]$	35
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{P}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4(\text{SX})-2)]$	35
$[\text{Pt}(\text{SX})_2(\text{P}(\text{Ph}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PC}_6\text{F}_4(\text{SX})-2)]$	35

$[\text{Pt}(\text{SX})_4]^{2-}$	25,27
---------------------------------	-------

<u>Compuestos Bimetálicos.</u>	
$[\{\text{Pt}(\mu\text{-SX})(\text{SX})(\text{P}(\text{Ph}_2)(\text{C}_6\text{F}_5))\}_2]$	35
$[\{\text{Pt}(\mu\text{-SX})(\text{SX})(\text{P}(\text{Ph}_2)(\text{C}_6\text{F}_5)_2)\}_2]$	35
$[\{\text{Pt}(\mu\text{-SX})(\text{SX})_2\}]$	34,36
$[\{\text{Pt}(\mu\text{-SX})(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2\}_2]$	34,36
$[\{\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)(\text{SX})_2\}_2]$	34,36
$[(\text{dppm})\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt}(\text{X})_2]$	28
$[(\text{dppe})\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt}(\text{X})_2]$	28
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt}(\text{X})_2]$	28

<u>Compuestos Hetero-bimetálicos.</u>	
$[(\text{dppe})\text{Ni}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt}(\text{X})_2]$	28
$[(\text{dppm})\text{Pd}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt}(\text{X})_2]$	28
$[(\text{dppe})\text{Pd}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt}(\text{X})_2]$	28
$[(\text{dppm})\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pd}(\text{X})_2]$	28
$[(\text{dppe})\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pd}(\text{X})_2]$	28
$[(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pd}(\text{X})_2]$	28
$[(\text{dppe})\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pd}(\text{X})(\text{PPh}_3)]^+$	28

<u>Compuesto Trimetálico.</u>	

$[\text{PtX}_2(\mu\text{-SX})_2]_2\text{Pt}$	37
--	-----------

<u>Compuestos Hetero-Trimetálicos.</u>	
$[\text{X}_2\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pd}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt X}_2]^2$	37
$[\text{X}_2\text{Pd}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pd X}_2]^2$	37
$[\{\text{Ir}(\mu\text{-SX})_2\text{Cl}(\text{Cp}^*)\}_2\text{Pt}]^2$	38

<u>Compuesto Tetrametálico.</u>	
$[\text{X}_2\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt X}_2]^2$	37

<u>Compuestos Hetero- Tetrametálicos.</u>	
$[\text{X}_2\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pd}(\mu\text{-SX})_2\text{Pd}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt X}_2]^2$	37
$[\text{X}_2\text{Pd}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pt}(\mu\text{-SX})_2\text{Pd X}_2]^2$	37

<u>Compuesto Polimérico.</u>	
$[\text{Pt}(\text{SX})_2]_n$	27,26,39

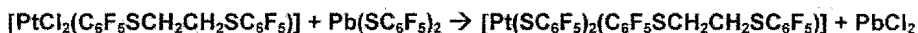
^aLos números en negrita indican la referencia en que se informa de la estructura molecular o cristalina del compuesto .

CAPITULO II

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

COMPUESTO 1.- [Pt(SC₆F₅)₂(C₆F₅SCH₂CH₂SC₆F₅)].

La siguiente reacción de metátesis produce el compuesto **1**, como un sólido cristalino, amarillo y estable al aire.



En general, los compuestos de Platino(II), d⁸, con ligantes azufrados y Cl⁻ o Br⁻, forman sólidos de tonalidades amarillas como los obtenidos en este trabajo. Este resultado esta de acuerdo con la electronegatividad grupal asignada al grupo SC₆F₅⁻, que se ha establecido entre las de Cl⁻ y Br⁻.

Por otro lado, los compuestos de Platino(II) son, en general, muy poco reactivos ante dióxigeno, agua y dióxido de carbono por lo que, como sucede con el compuesto **1**, son notablemente estables en estado sólido.

El punto de fusión, el análisis elemental y la solubilidad del compuesto **1** se muestran en las tablas 2 y 3 respectivamente.

Tabla 2. Características y análisis elemental para el compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(C₆F₅SCH₂CH₂SC₆F₅)] **1**.

Color	P.f. (°C)	Análisis Elemental Experimental(Calculado)		
		%C	%H	%S
Amarillo	> 290	31.4	0.5	12.5
		(30.63)	(0.40)	(12.58)

Tabla 3. Solubilidad del compuesto $[Pt(SC_6F_5)_2(C_6F_5SCH_2CH_2SC_6F_5)]$ 1.

Compuesto	Disolvente					
	1	2	3	4	5	6
$[Pt(SC_6F_5)_2(C_6F_5SCH_2CH_2SC_6F_5)]$	MS	S	MS	I	PS	PS

Donde los disolventes enumerados y los valores de momento dipolar (μ en

Debys) son:

<u>DISOLVENTE</u>	μ		
1. Acetona	2.88	MS = Muy Soluble	(>100 mg/ml)
2. Cloroformo	1.04	S = Soluble	(100 - 10 mg/ml)
3. Diclorometano	1.60	PS = Poco Soluble	(10 - 5 mg/ml)
4. Hexano	0.38	I = Insoluble	(<5 mg/ml)
5. Etanol	1.69		
6. Metanol	1.70		

Como se espera, la polaridad del compuesto $[Pt(SC_6F_5)_2(C_6F_5SCH_2CH_2SC_6F_5)]$ 1 da como resultado que su solubilidad relativa aumenta con la polaridad del disolvente (acetona > diclorometano > cloroformo), excepto cuando se trata de alcoholes, para los que el fenómeno de asociación molecular se ha correlacionado con esta la baja capacidad de disolución.³⁸ El compuesto 1 es prácticamente insoluble en disolventes con baja polaridad.

Espectroscopía Infrarroja.

La espectroscopía de infrarrojo, observada en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , ver Figura 7 y Tabla 4, muestra, de manera preponderante, las vibraciones características correspondientes al grupo pentafluorotiofenolato, ya que en esta

espectroscopia, la intensidad de las señales es función de la polaridad del enlace observado. Por lo tanto, las absorciones asociadas a las vibraciones de los enlaces C-F prácticamente opacan a las asociadas con las vibraciones C-H, C-S y otras de baja polaridad.

Tabla 4. Bandas de absorción de espectroscopia de IR para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1.

COMPUESTO	BANDAS DE ABSORCION $\nu(\text{cm}^{-1})$
SC_6F_5	1514, 1482, 1094, 974, 860
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$	1512, 1480, 1098, 973, 860
$[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$	1514, 1482, 1097, 972, 860
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1	1514, 1482, 1094, 974, 860

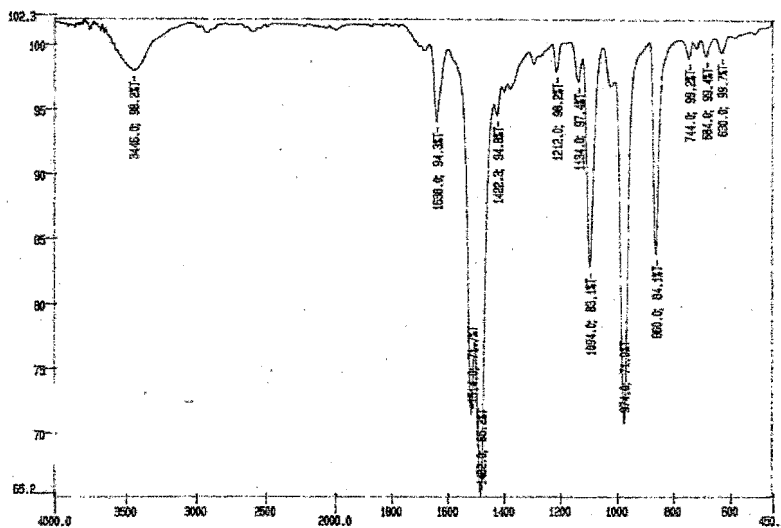


Figura 7. Espectro IR de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1.

Para el caso particular del compuesto 1 aparecen señales correspondientes a los grupos pentafluorotiofenol, aunque es imposible distinguir si estos fragmentos provienen de los ligantes neutros o de los aniones. El espectro de masas también muestra (ver figura 8) las especies $C_6F_5SCH_2$, ($m/z = 213$), $C_6F_5SCH_2CH_2$, ($m/z = 227$) y $C_6F_5SCH_2CH_2SC_6F_5$, ($m/z = 426$) como productos de fragmentación del ligante proveniente del compuesto 1.

Resonancia Magnética Nuclear

En términos magnéticos, el grupo C_6F_5 mostrado en la figura 9, puede ser descrito como un complejo sistema $AA'BB'C$ que, desde luego, produce un espectro experimental de ^{19}F RMN de segundo orden.

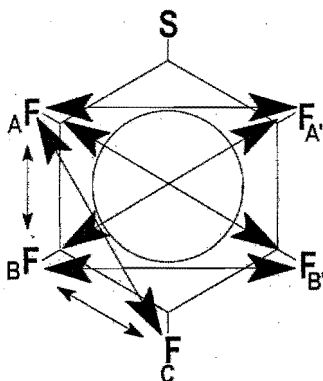


Figura 9. Sistema magnético e interacciones en el núcleo SC_6F_5

Este tipo de espectros de RMN ^{19}F contiene tres regiones: una a ca. -60 ppm en que aparecen las señales correspondientes a los núcleos de flúor en posiciones *orto* (AA'), la segunda, centrada en ca. -80 ppm en que aparecen las

señales correspondientes a los núcleos de flúor en posiciones *para* (C) y la tercera, centrada en ca. -90 ppm, en la cual aparecen los núcleos en posiciones *meta* (BB').

Como se muestra en la Figura 10, este tipo de compuestos pueden, teóricamente, presentar dos tipo de isómeros: *Syn*, cuando ambos sustituyentes en el azufre se encuentran sobre el plano PtS₄, y *anti*, cuando estos sustituyentes se encuentran en posiciones opuestas respecto a dicho plano.

En cada uno de los isómeros *syn* y *anti* del compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(C₆F₅S-CH₂CH₂SC₆F₅)₂] **1** existen dos pares de grupos SC₆F₅ (#1 y #2 para el compuesto *Syn* y #3 y #4 para el compuesto *anti*). Los dos grupos con número 1 (o 3) son equivalentes entre sí, pero diferentes a los grupos 2 (o 4) que, entre sí también son equivalentes.

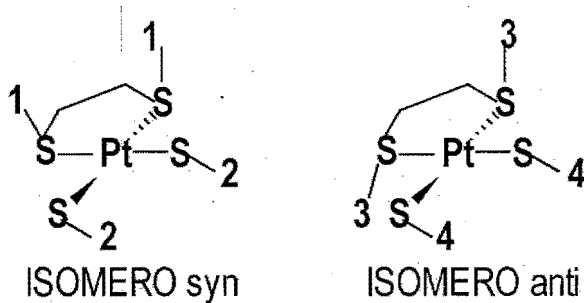


Figura 10. Grupos magnéticamente equivalentes en los isómeros *syn* y *anti* del compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(C₆F₅SCH₂CH₂SC₆F₅)₂] **1**.

Por lo tanto, si sólo existiera uno de los isómeros, se esperarían dos grupos de señales mientras que, una mezcla de ellos, debe producir cuatro grupos de señales distintas, como se muestra en la Figura 11.

Desde luego, cada uno de estos grupos de señales está compuesto por tres absorciones (*orto*, *meta* y *para*) lo que significa la posible aparición de hasta 12 señales, como se muestra en la siguiente figura.

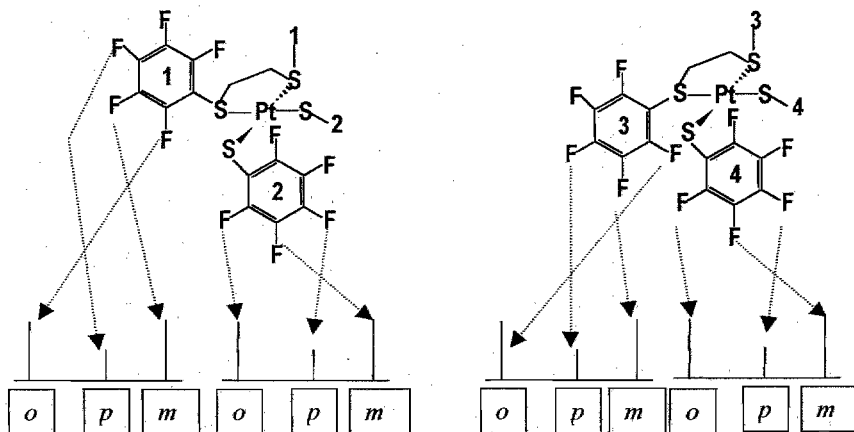


Figura 11. Doce posibles señales de ^{19}F RMN para el compuesto 1.

Experimentalmente, el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ 1, contiene un total de 5 señales listadas en la Tabla 5.

Tabla 5.- Datos espectroscópicos de RMN ^{19}F para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ 1.

δ (ppm)	Asignación
-57.3	F- <i>orto</i>
-57.4	F- <i>orto</i>
-78.5	F- <i>para</i>
-78.5	F- <i>para</i>
-86.83	F- <i>meta</i>
-86.84	F- <i>meta</i>

Sin duda, este numero de absorciones experimentales significa que la RMN sólo detecta un isómero o un promedio del equilibrio de interconversión entre ambos y significa, además, que alguna de las señales *orto*, *meta* o *para*, se encuentran sobrepuestas. Afortunadamente, como se muestra en las figuras 12, 13 y 14, debido a que la única señal absolutamente simétrica y prácticamente de primer orden, es la correspondiente a los núcleos de flúor en posición *para*, es indudable que esta absorción es accidentalmente coincidente para estos núcleos, tanto del ligante neutro como de los ligantes aniónicos, sugiriendo, además que en disolución y a esta temperatura, existe sólo un isómero preponderante.

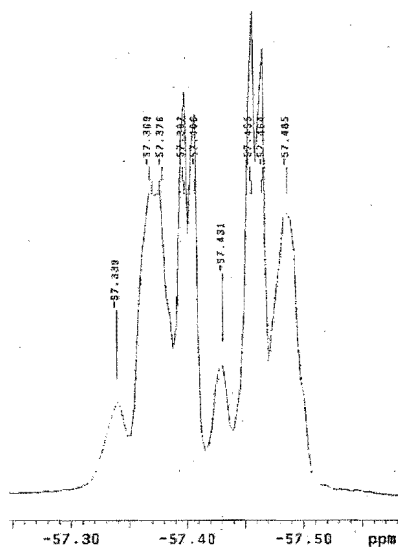


Figura 12. Expansión de la señal de RMN de ^{19}F , correspondiente a los núcleos en posición *orto*.

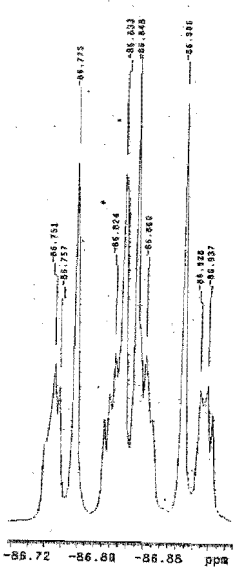


Figura 13. Expansión de la señal de RMN de ^{19}F , correspondiente a los núcleos en posición *meta*.

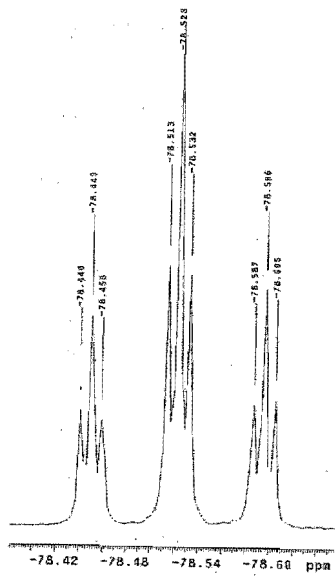
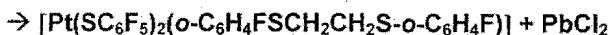
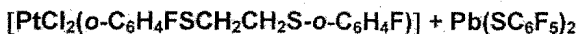


Figura 14. Expansión de la señal de RMN de ^{19}F , correspondiente a los núcleos en posición *para*.

A partir de estos resultados, es posible concluir, por lo tanto, que en disolución y a temperatura ambiente, el compuesto **1**, existe ya sea como un sólo isómero estático (*syn* o *anti*) o bien como una mezcla de isómeros que se interconvierten a una velocidad muy superior a la que es posible resolver mediante RMN de ^{19}F a temperatura ambiente.

COMPUESTO 2. [Pt(SC₆F₅)₂(o-C₆H₄FSCH₂CH₂S-o-C₆H₄F)]

La siguiente reacción de metátesis produce el compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(o-C₆H₄FSCH₂CH₂-o-SC₆H₄F)] **2**, como un sólido cristalino, amarillo y estable al aire.



Como se mencionó antes, tanto el color como la estabilidad relativa del compuesto **2** son los esperados para un compuesto de platino(II) cuadrado con un ligante quelato y dos ligantes monodentados aniónicos.

El punto de fusión y análisis elemental, así como su solubilidad relativa se muestran en la tabla 6 y tabla 7 respectivamente.

Tabla 6. Características y análisis elemental para el compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(o-C₆H₄FSCH₂CH₂S-o-C₆H₄F)] **2**.

Color	P.f. (°C)	Análisis Elemental		
		Experimental(Calculado)		
Amarillo	>290	%C	%H	%S
		35.7 (35.66)	1.8 (1.38)	13.7 (14.64)

El comportamiento de la solubilidad del compuesto **2** se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 7. Solubilidad del compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(o-C₆H₄FSCH₂CH₂S-o-C₆H₄F)] **2**.

Compuesto	Solvente					
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (o-C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ S-o-C ₆ H ₄ F)]	1	2	3	4	5	6
	MS	S	MS	I	PS	PS

Donde los disolventes enumerados son, como antes:

DISOLVENTE

- | | | |
|------------------|-------------------|------------------|
| 1. Acetona | MS = Muy Soluble | (>100 mg/ml) |
| 2. Cloroformo | S = Soluble | (100 - 10 mg/ml) |
| 3. Diclorometano | PS = Poco Soluble | (10 - 5 mg/ml) |
| 4. Hexano | I = Insoluble | (<5 mg/ml) |
| 5. Etanol | | |
| 6. Metanol | | |

Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía de infrarrojo, observada en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , ver Figura 15 y Tabla 8, muestra, de manera preponderante, las vibraciones características correspondientes al grupo pentafluorotiofenolato, y a las absorciones asociadas a las vibraciones de los enlaces C-F que prácticamente opacan a las asociadas con las vibraciones C-H, C-S y otras de baja polaridad.

Tabla 8. Bandas de absorción de espectroscopía de IR. para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})]_2$.

COMPUESTO	BANDAS DE ABSORCION (cm^{-1})
$(\text{SC}_6\text{F}_5)^-$	1514, 1482, 1094, 974, 860
$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}$	1640, 1580, 1480 , 1410, 1240, 1088, 834
$[\text{PtCl}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$	1646, 1586, 1488, 1400, 1228, 1158, 840, 760
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})]_2$	1507, 1478, 1086, 974, 858, 760

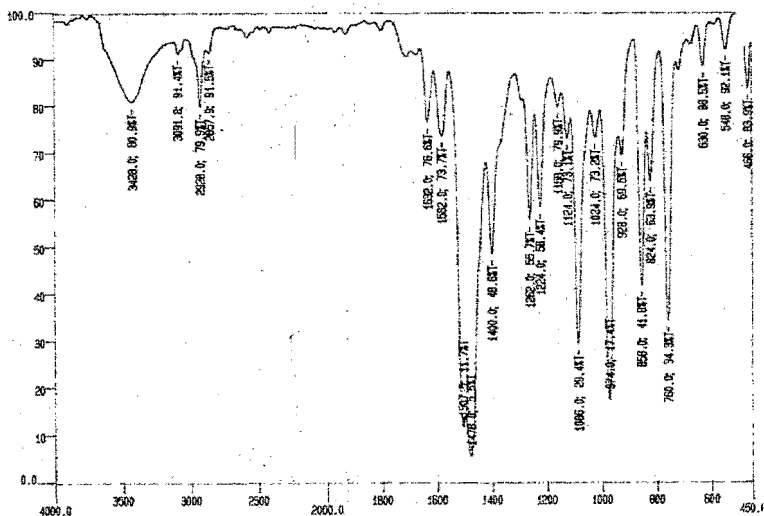


Figura 15. Espectro IR de $[Pt(SC_6F_5)_2(o-C_6H_4FSCH_2CH_2-o-SC_6H_4F)] 2$.

Espectrometría de masas

El espectro de masas muestra el pico correspondiente al ion molecular ($m/z = 875.68$) corroborando la estructura propuesta. El patrón espectral de fragmentación molecular, en compuestos estudiados previamente, se ha interpretado mediante la pérdida sucesiva de fragmentos (SC_6F_5) $m/z = 199.12$ y ($o-SC_6H_4F$) $m/z = 127.16$. Ambas rutas de fragmentación se muestran en el siguiente diagrama.

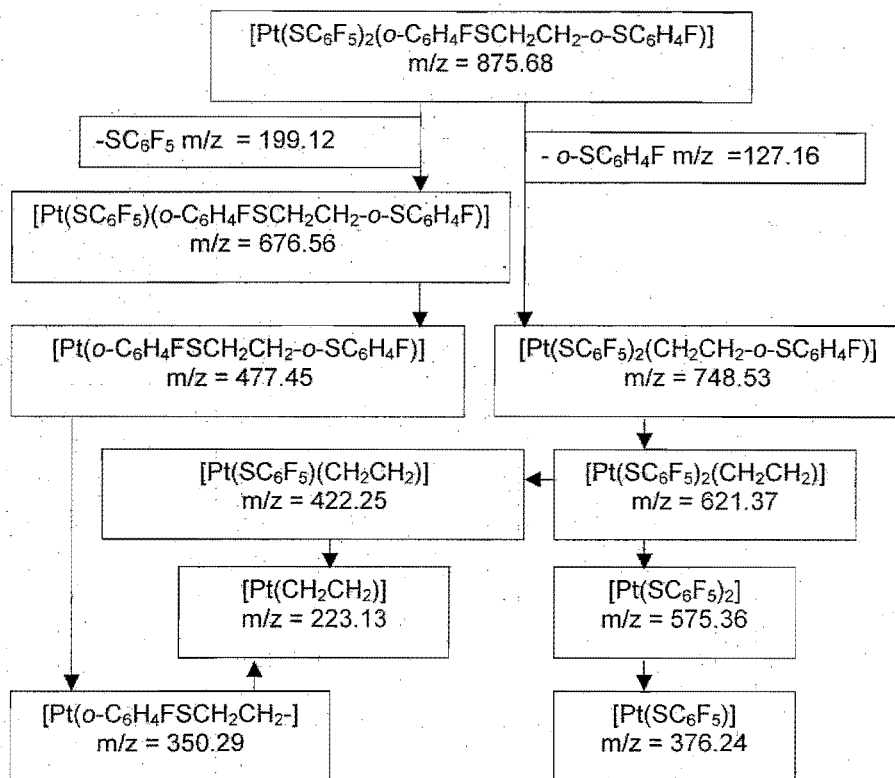


Figura 16. Esquema de fragmentación por la pérdida de SC_6F_5 y $o-SC_6H_4F$

Resonancia magnética nuclear

Además del sustituyente SC_6F_5 definido en el inciso anterior, el compuesto 2 contiene al grupo $o-SC_6H_4F$ que se define, magnéticamente, como un sistema ABCDX de segundo orden.

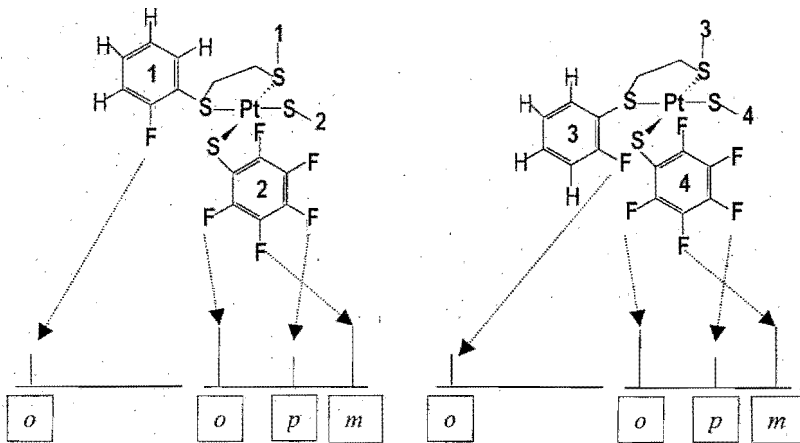


Figura 17. Esquema de los espectros de RMN de ^{19}F esperados para cada uno de los isómeros *syn* y *anti* del compuesto 2.

La presencia de ambos isómeros *syn* y *anti* debería verse reflejada en el espectro de RMN de ^{19}F como se muestra en la Figura 18. En este esquema, se ha considerado una población diferente para cada uno de los isómeros, lo que da como resultado una mayor intensidad de los picos a la derecha (isómero más abundante) de cada uno de los pares de absorciones

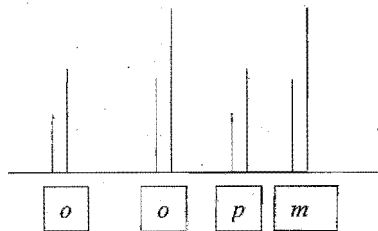


Figura 18. Esquema del espectro de RMN de ^{19}F esperado para una mezcla de los isómeros *syn* y *anti* del compuesto 2 con proporciones diferentes de cada uno de ellos.

A temperatura ambiente, los espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto **2**, muestran un total de 5 señales con intensidades relativas de 0.2:1:2:1:2 (ver tabla 9). De acuerdo a la discusión anterior, en este conjunto, 3 señales, con intensidades relativas de 2:1:2, corresponden a los núcleos de flúor *orto*, *para* y *meta* presentes en el ligante SC_6F_5 , mientras que las dos absorciones restantes, con intensidades relativas igual a 0.2:1, corresponden a los núcleos de flúor del disulfuro, que se encuentran en posición *orto*.

Tabla 9. Resultados de RMN ^{19}F para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ **2**.

(ppm)	Integral	Asignación
-109.3	0.2	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$
-109.8	1	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$
-131	2.3	<i>o</i> - C_6F_5
-160	1.2	<i>p</i> - C_6F_5
-166	2.4	<i>m</i> - C_6F_5

El estudio de RMN de ^{19}F del compuesto **2**, a las temperaturas de 10, 20, 30 y 37°C , produce los espectros mostrados en la figura 19. A partir de estos resultados, es posible postular que, en disolución y a temperatura ambiente, existen dos isómeros que, al elevar la temperatura se interconvierten y a 37°C , las dos señales individuales prácticamente han coalescido, aunque claramente, la temperatura de coalescencia real es superior a 37°C , límite de estos estudios.

Cada uno de estos espectros corresponde al par de señales mostrados a la izquierda en la figura 18 y esta de acuerdo con la interpretación descrita antes.

La elección del intervalo de temperaturas responde, exclusivamente a criterios instrumentales ya que por debajo de 10 grados no se producen cambios de importancia y, desafortunadamente, dado que el disolvente utilizado fue acetona deuterada (punto de ebullición = 55°C), el límite superior de trabajo permisible se fijó, con un amplio margen de seguridad, en 37 grados centígrados.

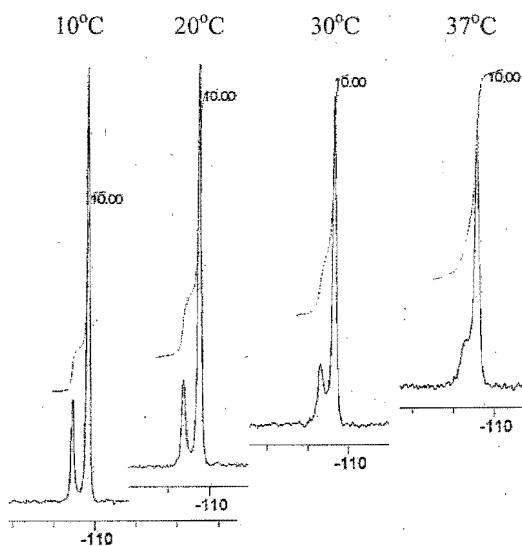


Figura 19. Espectros de RMN de ^{19}F del compuesto 2 a 10, 20, 30 y 37°C

COMPUESTO 3. [Pt(SC₆F₅)₂(*m*-C₆H₄FSCH₂CH₂S-*m*-C₆H₄F)]

La siguiente reacción de metátesis produce el compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(*m*-C₆H₄FSCH₂CH₂-*m*-SC₆H₄F)] **3**, como un sólido cristalino, amarillo y estable al aire.



Como se mencionó antes, tanto el color como la estabilidad relativa del compuesto **3** son los esperados para un compuesto de platino(II) cuadrado con un ligante quelato y dos ligantes monodentados aniónicos.

El punto de fusión y análisis elemental, así como su solubilidad relativa se muestran en la tabla 10 y tabla 11 respectivamente.

Tabla 10. Características y análisis elemental para el compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(*m*-C₆H₄FSCH₂CH₂S-*m*-C₆H₄F)] **3**.

Color	P. f. (°C)	Análisis Elemental Experimental(Calculado)		
		%C	%H	%S
Amarillo	>290	(35.5)	(1.2)	(14.3)
		(35.66)	(1.38)	(14.64)

El comportamiento de la solubilidad del compuesto **3** se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 11. Solubilidad del compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(*m*-C₆H₄FSCH₂CH₂S-*m*-C₆H₄F)] **3**.

Compuesto	Solvente					
	1	2	3	4	5	6
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ S- <i>m</i> -C ₆ H ₄ F)]	MS	S	MS	I	PS	PS

Donde los disolventes enumerados son:

DISOLVENTE

1. Acetona	MS = Muy Soluble	(>100 mg/ml)
2. Cloroformo	S = Soluble	(100 - 10 mg/ml)
3. Diclorometano	PS = Poco Soluble	(10 - 5 mg/ml)
4. Hexano	I = Insoluble	(<5 mg/ml)
5. Etanol		
6. Metanol		

Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía de infrarrojo, observada en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , ver Tabla 12, muestra, de manera preponderante, las vibraciones características correspondientes al grupo pentafluorotiofenolato, que prácticamente opacan a las asociadas con las vibraciones C-H, C-S y otras de baja intensidad.

Tabla 12. Bandas de absorción de espectroscopía de IR. para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})] \mathbf{3}$.

COMPUESTO	BANDAS DE ABSORCION $\nu(\text{cm}^{-1})$
(SC_6F_5)	1514, 1482, 1094, 974, 860
$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}$	1576, 1468, 1260, 876, 772, 680
$[\text{PtCl}_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$	1586, 1472, 1210, 874, 782, 678
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})] \mathbf{3}$	1520, 1480, 1210, 871, 771, 682

Espectrometría de masas

El espectro de masas muestra el pico correspondiente al ion molecular ($m/z = 875.68$) corroborando la estructura propuesta. El patrón espectral de fragmentación molecular, en compuestos estudiados previamente³⁹, se ha interpretado mediante la pérdida sucesiva de fragmentos (SC_6F_5) $m/z = 199.12$ y .

(*m*-SC₆H₄F) *m/z* = 127.16. Ambas rutas de fragmentación se muestran en el siguiente diagrama.

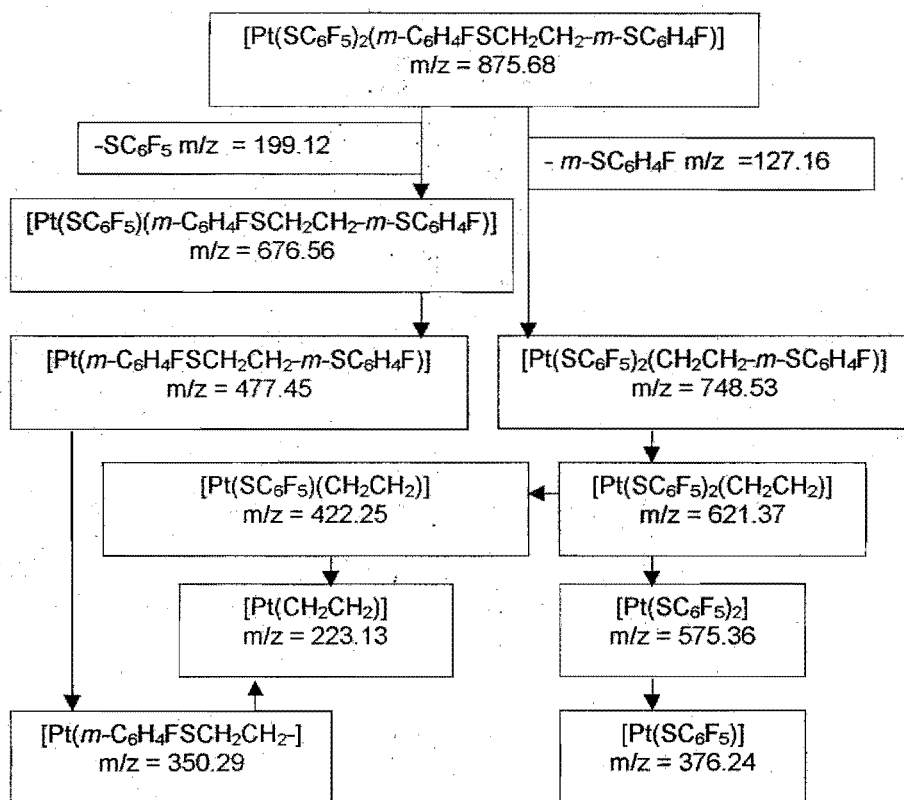


Figura 20. Esquema de fragmentación del compuesto **3** por la pérdida de SC₆F₅ y *m*-SC₆H₄F

Resonancia magnética nuclear

Además del sustituyente SC₆F₅ definido al discutir el compuesto **1**, el compuesto **3** contiene al grupo *m*-SC₆H₄F que se define, magnéticamente, como un sistema ABCDX de segundo orden.

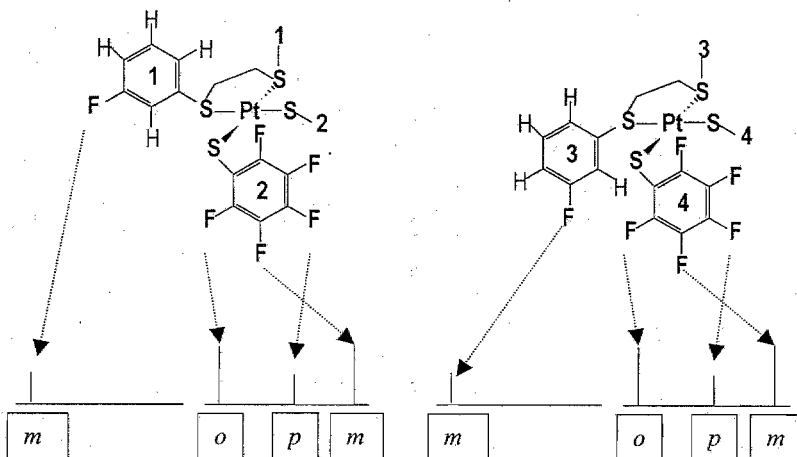


Figura 21. Esquema de los espectros de RMN de ^{19}F esperados para cada uno de los isómeros *syn* y *anti* del compuesto **3**.

La presencia de ambos isómeros *syn* y *anti* debería verse reflejada en el espectro de RMN de ^{19}F como se muestra en la Figura 22. En este esquema, se ha considerado una población diferente para cada uno de los isómeros, por lo que los picos a la derecha son de mayor intensidad (isómero más abundante) en cada uno de los pares de absorciones

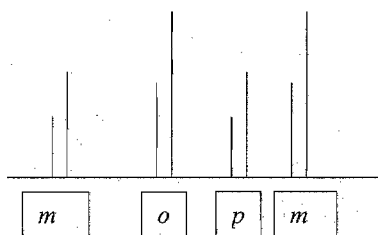


Figura 22. Esquema del espectro de RMN de ^{19}F esperado para una mezcla de los isómeros *syn* y *anti* del compuesto **3** con proporciones diferentes de cada uno de ellos.

A temperatura ambiente, los espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto **3**, muestran un total de 5 señales con intensidades relativas de 0.2:1.2:1:2 (ver tabla 13). De acuerdo a la discusión anterior, en este conjunto, 3 señales, con intensidades relativas de 2.4:1.2:2.3, que formalmente puede considerarse como 2:1:2, corresponden a los núcleos de flúor *orto*, *para* y *meta* presentes en el ligante SC_6F_5 , mientras que las otras dos absorciones, con intensidades relativas igual a 0.2:1, corresponden a los núcleos de flúor *meta* del disulfuro en los dos isómeros *syn* y *anti*.

Tabla 13. Resultados de RMN ^{19}F para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ **3**.

δ (ppm)	Integral	Asignación
-111.5	0.2	<i>m</i> -C ₆ H ₄ F
-111.7	1	<i>m</i> -C ₆ H ₄ F
-130	2.4	<i>o</i> -C ₆ F ₅
-167	1.2	<i>p</i> -C ₆ F ₅
-161	2.3	<i>m</i> -C ₆ F ₅

El estudio de RMN de ^{19}F del compuesto **3**, a las temperaturas de 10, 20, 30 y 37°C, produce los espectros mostrados en la figura 23. A partir de estos resultados, es posible postular que, en disolución y a temperatura ambiente, existen dos isómeros que, al elevar la temperatura se interconvierten y a 37°C, las dos señales individuales prácticamente han coalescido, aunque claramente, la temperatura de coalescencia real es muy ligeramente superior a 37°C, límite de estos estudios.

Cada uno de estos espectros corresponde al par de señales mostrados a la izquierda en la Figura 22 y están de acuerdo con la interpretación descrita antes.

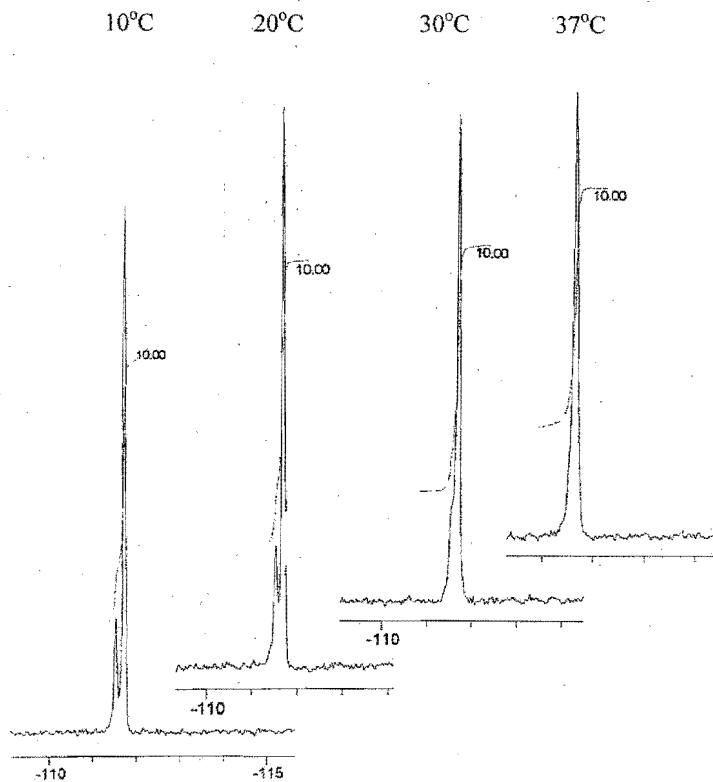
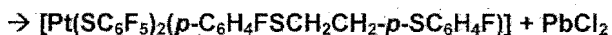
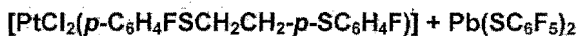


Figura 23. Espectros de RMN de ^{19}F del compuesto 3 a 10, 20, 30 y 37°C

COMPUESTO 4. [Pt(SC₆F₅)₂(p-C₆H₄FSCH₂CH₂-p-SC₆H₄F)]

La siguiente reacción de metátesis produce el compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(p-C₆H₄FSCH₂CH₂-p-SC₆H₄F)] **4**, como un sólido cristalino, amarillo y estable al aire.



El punto de fusión y los resultados de análisis elemental, así como la solubilidad relativa del compuesto **4**, se muestran en las tablas 14 y 15 respectivamente.

Tabla 14. Características y análisis elemental para el compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(p-FC₆H₄SCH₂CH₂S-p-C₆H₄F)] **4**.

Color	P.f. (°C)	Análisis Elemental Experimental(Calculado)		
		%C	%H	%S
Amarillo	>290	36.43	1.48	15.07
		(35.66)	(1.38)	(14.64)

Tabla 15. Solubilidad del compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(p-FC₆H₄SCH₂CH₂SC₆H₄F-p)] **4**.

Compuesto	Disolvente					
	1	2	3	4	5	6
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (p-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ S-p-C ₆ H ₄ F)]	MS	S	MS	I	PS	PS

Donde los solventes enumerados son:

DISOLVENTE

- | | |
|------------------|----------------------------------|
| 1. Acetona | MS = Muy Soluble (>100 mg/ml) |
| 2. Cloroformo | S = Soluble (100 - 10 mg/ml) |
| 3. Diclorometano | PS = Poco Soluble (10 - 5 mg/ml) |
| 4. Hexano | I = Insoluble (< 5 mg/ml) |
| 5. Etanol | |
| 6. Metanol | |

Espectroscopia infrarroja.

La espectroscopia de infrarrojo muestra las señales características tanto del grupo pentafluorotiofenolato, $(SC_6F_5)^-$, como aquellas correspondientes al ligante bidentado, $p\text{-}FC_6H_4SCH_2CH_2S\text{-}p\text{-}C_6H_4F$. La tabla 16 enlista las frecuencias más intensas en los espectros de los distintos reactivos mientras que la figura 24 muestra el espectro del compuesto $[Pt(SC_6F_5)_2(p\text{-}FC_6H_4SCH_2CH_2S\text{-}p\text{-}C_6H_4F)]$ 4.

Tabla 16. Bandas de absorción de espectroscopia de I.R. para el compuesto $[Pt(SC_6F_5)_2(p\text{-}FC_6H_4SCH_2CH_2S\text{-}p\text{-}C_6H_4F)]$ 4.

COMPUESTO	BANDAS DE ABSORCION ν (cm ⁻¹)
$(SC_6F_5)^-$	1514, 1482, 1094, 974, 860
$p\text{-}C_6H_4FSCH_2CH_2\text{-}p\text{-}SC_6H_4F$	1640, 1580, 1480 , 1410, 1240, 1088, 834
$[PtCl_2(p\text{-}C_6H_4FSCH_2CH_2\text{-}p\text{-}SC_6H_4F)_2]$	1646, 1586, 1488 , 1400, 1228, 1158, 834
$[Pt(SC_6F_5)_2(p\text{-}C_6H_4FSCH_2CH_2\text{-}p\text{-}SC_6H_4F)]$ 4	1510, 1480, 1240, 1088, 974, 858, 834

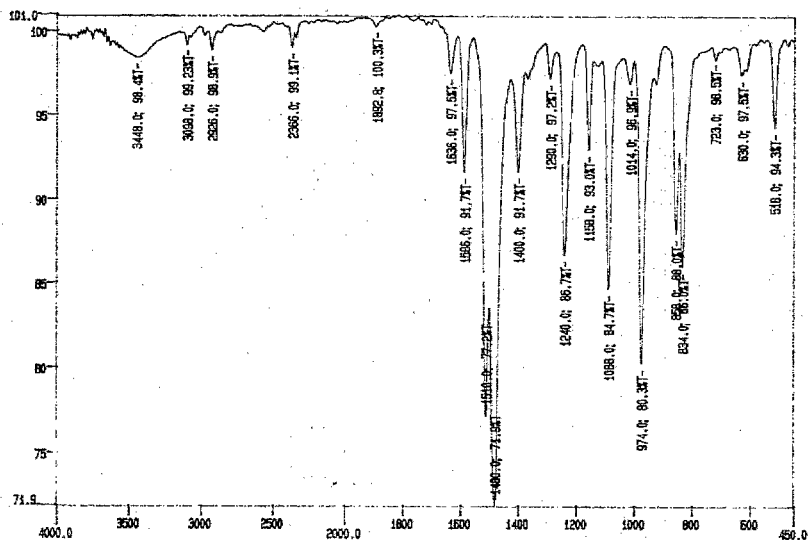


Figura 24. Espectro de IR de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ **4**.

Espectrometría de masas.

El espectro de masas muestra el ion molecular, $m/z = 875$ con el patrón isotópico esperado, corroborando la estructura propuesta. El patrón espectral sugiere la fragmentación de esta molécula mediante la pérdida del fragmento (SC_5F_6) $m/z = 199.12$, produciendo $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ $m/z = 676$, como única especie de abundancia apreciable.

Resonancia magnética nuclear.

Los sistemas magnéticos de los ligantes en el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-}$

$\text{FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}]$ pueden ser descritos como XX'YY'Z (C_6F_5) Y AA'BB'X ($p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$). Los espectros esperados, considerando la posible presencia de isómeros, se han descrito en la página 38.

El espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **4**, muestra 8 señales con intensidades relativas de 1:3.7:2:7.4:1:3.7:2:7.4. Este es el único compuesto en que es posible distinguir dos señales diferentes para cada uno de los núcleos de flúor en las posiciones *orto*, *meta* y *para* del grupo SC_6F_5 . Tanto el número de señales como la secuencia de intensidades indica, claramente, la presencia de isómeros *syn/anti*. Desafortunadamente, no es posible distinguir las señales que provienen de uno u otro de estos isómeros, aunque es razonable suponer que el isómero más abundante será aquel con una menor demanda estérica lo que, seguramente, correspondería al isómero *anti*. Si esta suposición es cierta, la abundancia relativa *syn:anti* es de 1:3.7. La tabla 20 muestra los parámetros de RMN de ^{19}F y la identificación isomérica basada en el argumento precedente.

Tabla 17.- Resultados de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ **4**.

δ (ppm)	Integral	Asignación	Isómero
-110.24	1	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	<i>Syn</i>
-110.45	3.7	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	<i>Anti</i>
-131.35	2	<i>o</i> - C_6F_5	<i>Syn</i>
-131.42	7.4	<i>o</i> - C_6F_5	<i>Anti</i>
-160.99	1	<i>p</i> - C_6F_5	<i>Syn</i>
-161.23	3.7	<i>p</i> - C_6F_5	<i>Anti</i>
-166.11	2	<i>m</i> - C_6F_5	<i>Syn</i>
-166.17	7.4	<i>m</i> - C_6F_5	<i>anti</i>

Al estudiar los espectros de RMN de ^{19}F a diferentes temperaturas, se encontró que los isómeros *syn* y *anti* participan de un proceso dinámico de interconversión y que, a 37°C , las señales para estos isómeros coalescen, dando lugar a una señal única que representa la condición de intercambio rápido. Este proceso se muestra en la figura 25, en que se reúne la evolución de las señales correspondientes a los átomos de flúor en el ligante $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$.

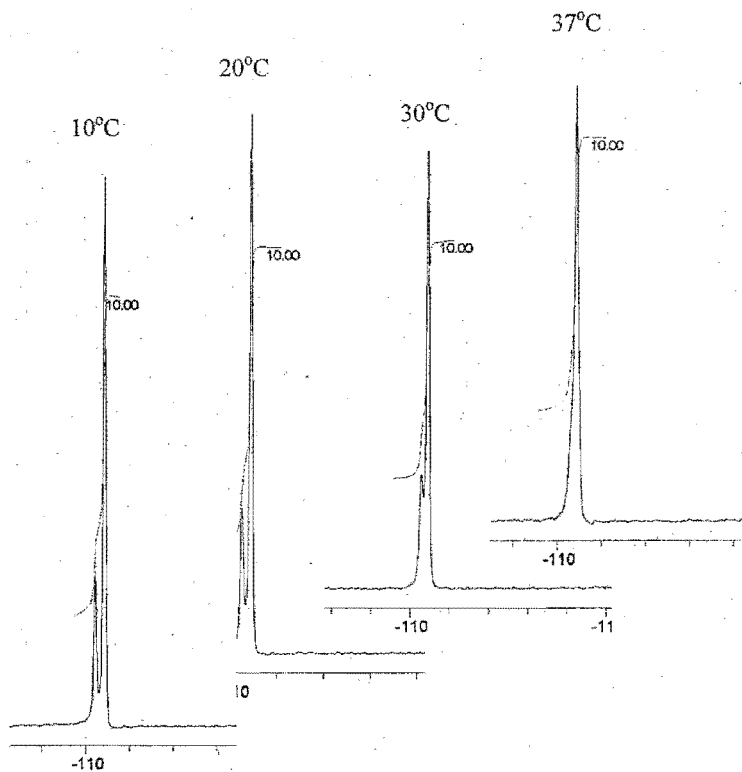


Figura 25. Espectros de RMN de ^{19}F a diferentes temperaturas, mostrando las señales de los núcleos de flúor $p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}$ para los isómeros *syn* y *anti*.

Estructura cristalina.

La obtención de cristales adecuados del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ **4**, permitió realizar estudios de difracción de rayos X

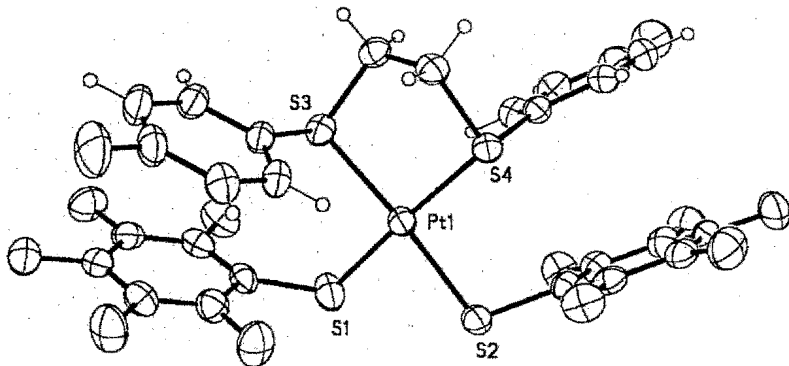


Figura 26. Diagrama ORTEP y numeración de la estructura molecular del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ **4**.

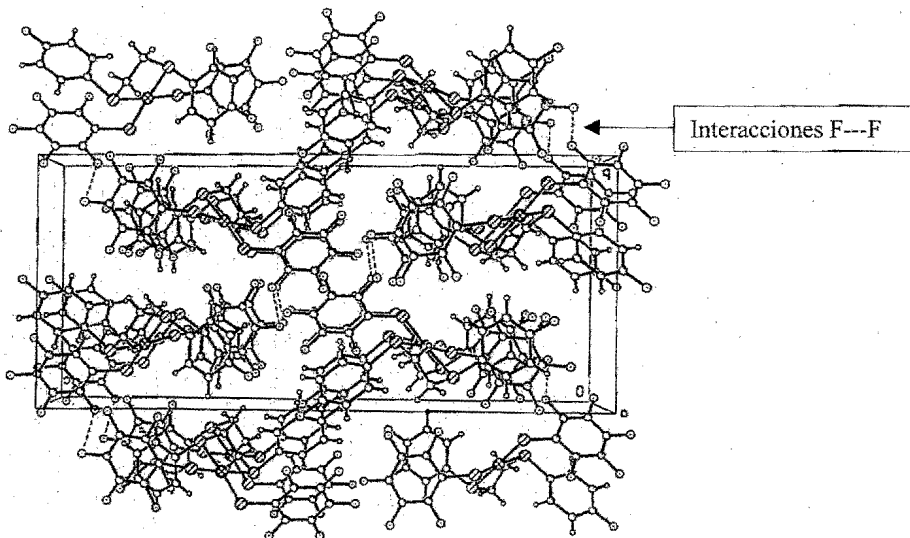


Figura 27. Diagrama de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ **4**.

para determinar tanto la estructura molecular de este compuesto, mostrada en la figura 26, como la cristalina mostrada en la figura 27.

Las distancias y ángulos de enlace mas relevantes se reúnen en la tabla 18 y la lista completa de distancias y ángulos se muestra en el apéndice.

Tabla 18. Principales distancias y ángulos para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})] \mathbf{4}$.

Enlace	Distancia (Å)	Átomos	Ángulos (°)
Pt-S(1)	2.3133	S(4)-Pt-S(3)	89.68
Pt-S(2)	2.3170	S(4)-Pt-S(1)	174.19
Pt-S(3)	3.3014	S(3)-Pt-S(1)	93.30
Pt-S(4)	2.2982	S(4)-Pt-S(2)	94.48
S(1)-C(1)	1.745	S(3)-Pt-S(2)	175.66
S(2)-C(7)	1.771	S(1)-Pt-S(2)	82.66
S(3)-C(13)	1.786	C(1)-S(1)-Pt	108.2
S(3)-C(25)	1.820	C(7)-S(2)-Pt	106.4
S(4)-C(19)	1.796	C(25)-S(3)-Pt	107.5
S(4)-C(26)	1.821	C(26)-S(4)-Pt	102.6

La molécula presenta al átomo central de platino unido a dos átomos de azufre del ligante quelato, con distancias Pt-S3, 3.301 y Pt-S4, 2.298 pm, esencialmente iguales, y a dos átomos de azufre de los ligantes aniónicos con distancias Pt-S1, 2.313 y Pt-S2, 2.317 pm, también iguales, aunque ligeramente mayores a las anteriores. Los ángulos en este núcleo central y la posición del

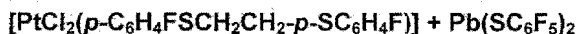
átomo de platino en el plano formado por los cuatro átomos de azufre, forman, prácticamente un cuadrado perfecto.

Los ángulos C-S-Pt (106.2° , promedio) muestran que las geometrías alrededor de los átomos de azufre son piramidales y muy cercanas a la estructura tetraédrica y por lo tanto cada átomo de azufre puede considerarse con una hibridación sp^3 .

Una característica notable de la estructura cristalina, es el hecho de que el arreglo molecular parece estar estabilizado o, al menos, influenciado por interacciones intermoleculares, en las que intervienen los átomos de flúor *orto*, de un anión $SC_6F_5^-$ en la molécula A, con los átomos de flúor *para* de un anión $SC_6F_5^-$ en otra molécula B.

COMPUESTO 5.- [Pt(SC₆F₅)₂(*m*-C₆H₄(CF₃)SCH₂CH₂-*m*-SC₆H₄(CF₃))]

La siguiente reacción de metátesis produce el compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(*m*-C₆H₄(CF₃)SCH₂CH₂S-*m*-C₆H₄(CF₃))] **5**, como un sólido cristalino, amarillo y estable al aire.



El punto de fusión y los resultados de análisis elemental, así como la solubilidad relativa del compuesto **5**, se muestran en las tablas 19 y 20 respectivamente.

Tabla 19. Características y análisis elemental para el compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(*m*-C₆H₄(CF₃)SCH₂CH₂S-*m*-C₆H₄(CF₃))] **5**.

Color	P.f. (°C)	Análisis Elemental Experimental(Calculado)		
		%C	%H	%S
Amarillo	>290	34.10	1.10	13.46
		(34.47)	(1.24)	(13.14)

Tabla 20. Solubilidad del compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(*m*-C₆H₄(CF₃)SCH₂CH₂S-*m*-C₆H₄(CF₃))] **5**.

Compuesto	Disolvente					
	1	2	3	4	5	6
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CF ₃)SCH ₂ CH ₂ S- <i>m</i> -C ₆ H ₄ (CF ₃))] 5	MS	S	MS	I	PS	PS

Donde los solventes enumerados son:

DISOLVENTE

7. Acetona	MS = Muy Soluble (>100 mg/ml)
8. Cloroformo	S = Soluble (100 - 10 mg/ml)
9. Diclorometano	PS = Poco Soluble (10 - 5 mg/ml)
10. Hexano	I = Insoluble (< 5 mg/ml)
11. Etanol	
12. Metanol	

Espectroscopia infrarroja.

La espectroscopia de infrarrojo muestra las señales características tanto del grupo pentafluorotiofenolato, $(SC_6F_5)^-$, como aquellas correspondientes al ligante bidentado, $m-C_6H_4(CF_3)SCH_2CH_2S-m-C_6H_4(CF_3)$. La tabla 21 enlista las frecuencias mas intensas en los espectros de los distintos reactivos mientras que la figura 28 muestra el espectro del compuesto $[Pt(SC_6F_5)_2(m-CF_3)C_6H_4SCH_2CH_2S-m-C_6H_4(CF_3)]]$ 5.

Tabla 21. Bandas de absorción de espectroscopia de IR para el compuesto $[Pt(SC_6F_5)_2(m-C_6H_4(CF_3)SCH_2CH_2S-m-C_6H_4(CF_3)]]$ 5.

COMPUESTO	BANDAS DE ABSORCION ν (cm ⁻¹)
$(SC_6F_5)^-$	1514, 1482, 1094, 974, 860
$m-C_6H_4(CF_3)SCH_2CH_2S-m-C_6H_4(CF_3)$	1324, 1166, 1108, 1070
$[PtCl_2(m-C_6H_4(CF_3)SCH_2CH_2S-m-C_6H_4(CF_3))]$	1324, 1174, 1128, 1068
$[Pt(SC_6F_5)_2(m-C_6H_4(CF_3)SCH_2CH_2S-m-C_6H_4(CF_3))]$	1508, 1480, 1326, 1130, 1084, 976, 856

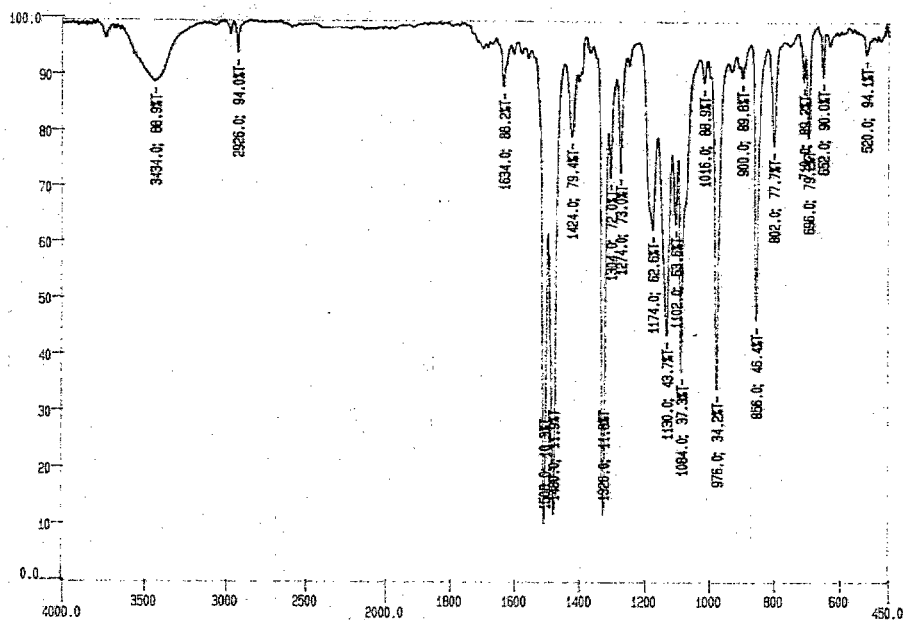


Figura 28. Espectro de IR de $[Pt(SC_6F_5)_2(m-C_6H_4(CF_3)SCH_2CH_2S-m-C_6H_4(CF_3))]$

5.

espectrometría de masa.

El espectro de masas muestra el ion molecular corroborando la estructura propuesta. El patrón espectral sugiere la fragmentación de molécula con pérdida del fragmento (SC_5F_6) $m/z= 199.12$, únicamente indicando una gran estabilidad de la molécula.

Resonancia Magnética Nuclear

Además de los tres conjuntos de señales originados por los núcleos de flúor en posiciones *orto*, *meta* y *para* de los ligantes SC_6F_5^- , los espectros de RMN de ^{19}F del compuesto **5** muestran dos señales correspondientes al grupo CF_3 con una proporción relativa de 1:7

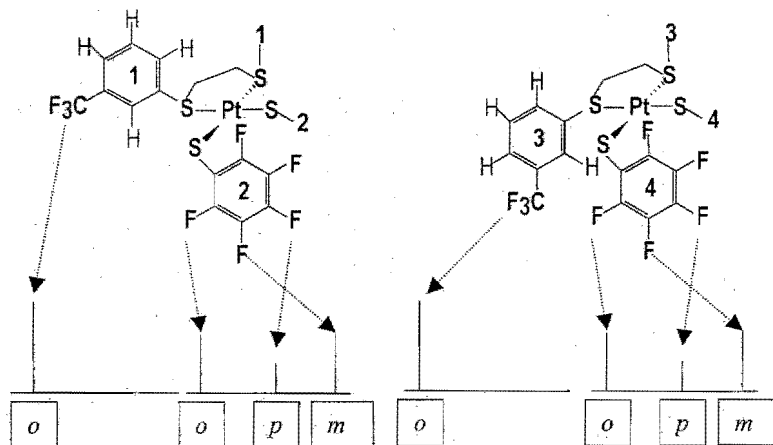


Figura 29. Diagrama de los espectros de RMN de ^{19}F esperados asumiendo la presencia de isomería.

Los parámetros de RMN de ^{19}F para el compuesto **5** se muestran en la tabla 22, mientras que los espectros correspondientes a los grupos CF_3 y F -*para* de los ligantes SC_6F_5^- se muestran en la Figura 29.

La presencia de isómeros *syn* y *anti* en el compuesto **5**, es evidente examinando los espectros de RMN de ^{19}F tanto en la zona correspondiente a los grupos CF_3 , como se muestra por el par de señales de la figura 29, como la

correspondiente a los núcleos de flúor en posición *para* del anillo SC₆F₅, que muestra también dos tripletes en la zona específica.

Tabla 22 Resultados de RMN de ¹⁹F para el compuesto [Pt(SC₆F₅)₂(*m*-C₆H₄CF₃SCH₂CH₂S-*m*-C₆H₄CF₃)] 5.

δ (ppm)	Asignación
13.26	<i>m</i> -SC ₆ H ₄ CF ₃
13.0	<i>m</i> -SC ₆ H ₄ CF ₃
-55	<i>o</i> -SC ₆ F ₅
-84	<i>p</i> -SC ₆ F ₅
-90	<i>m</i> -SC ₆ F ₅

Debido a cuestiones meramente organizativas, los espectros de RMN de ¹⁹F de este compuesto, a temperatura variable, están por determinarse y no han podido ser incluidos en este trabajo.

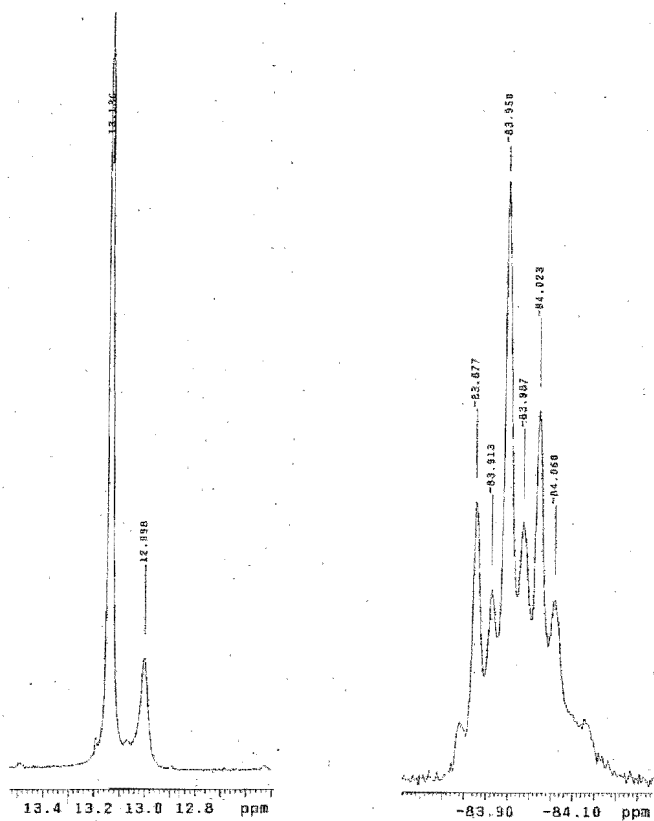
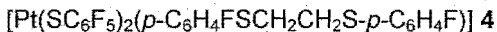
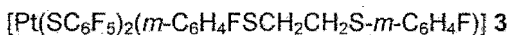


Figura 30. Porciones del espectro de RMN de ^{19}F correspondientes al grupo CF_3 y al F-*para* del compuesto 5.

CAPITULO III

CONCLUSIONES

Mediante las reacciones de metátesis estudiadas, es posible preparar los siguientes compuestos de Pt(II) perazufrados:



Aunque los cinco nuevos compuestos sintetizados pueden, teóricamente, existir en las dos formas isoméricas *syn* o *anti*, la presencia de ambos isómeros fue determinada para los compuestos **2** a **5**, mientras que para el compuesto **1** sólo se detectó la presencia de un isómero. Por lo tanto, la naturaleza de los sustituyentes en los átomos de azufre del ligante bidentado parece ser importante en la configuración adoptada por estos compuestos en disolución.

La influencia de un núcleo en posición *para* en el ligante quelato parece ser la mayor dentro de la serie estudiada ya que sólo para el compuesto **4** es posible distinguir 8 señales de RMN de ^{19}F que corresponden a las cuatro esperadas para un isómero y bien diferenciadas de las cuatro que se originan en el otro isómero.

La interconversión entre los isómeros *syn* y *anti* ocurre a temperaturas relativamente bajas, alrededor de 37°C y, por lo tanto, la energía para la inversión de configuración de los átomos de azufre, en este tipo de sistemas, es comparativamente baja si se considera casos como $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)]^{20}$, $T_{\text{inver}} = \text{ca. } 80^\circ\text{C}$ o $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]^{24}$, $T_{\text{inver}} > 100^\circ\text{C}$.

En el centro metálico perazufrado de este tipo de compuestos, los átomos PtS_4 se encuentran en el mismo plano y el núcleo metálico se encuentra en el centro de un cuadrado casi perfecto.

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones fueron realizadas a temperatura ambiente y presión atmosférica. Dado que los compuestos obtenidos son estables al aire, todas las reacciones se llevaron a cabo en sistemas abiertos

Los disolventes utilizados fueron de las marcas Merck, y J.T. Baker, en grado analítico.

Los reactivos empleados fueron HSC_6F_5 (Aldrich), $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Aldrich), $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (Matheson), $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, (Aldrich), $[\text{PtCl}_2(\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{SR})]$ ($\text{R} = \text{SC}_6\text{F}_5^{20}$, $m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^{36}$, $o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}^{24}$, $m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}^{24}$ y $p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}^{24}$) y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2^{12}$.

El avance de cada reacción química fue monitoreado mediante cromatografía en capa fina, (CCF, Placas Merck, $5 \times 7.5 \text{ cm}^2$ Kieselgel 60 F₂₅₄ en Aluminio) utilizando como eluyente una disolución Acetona-Hexano en relación 1:1; y, antes de su caracterización, todos los compuestos obtenidos fueron purificados mediante cromatografía en columna, utilizando sílica gel 60 (0.063-0.200 mm) Merck.

Las determinaciones de análisis elemental fueron obtenidas por Galbraith Laboratories Inc, en EE.UU. Los puntos de fusión (P.f.) fueron determinados en un equipo Fisher y se informan sin corrección.

La Espectroscopia de infrarrojo IR fue obtenida en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, utilizando pastillas de Bromuro de Potasio, en el intervalo de 4000 a 450 cm^{-1} . Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{19}F , fueron

obtenidos en un instrumento Varian operando a una frecuencia de 300 MHz, relativos externamente, para ^{19}F , a CFCl_3 ($\delta=0$). Usando la convención de valores positivos a alta frecuencia. Todos los desplazamientos químicos (δ) se informan en ppm y las constantes de acoplamiento (J) en Hz.

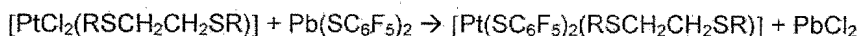
Los espectros de masas FAB ion-positivo se obtuvieron en un espectrómetro JEOL SX102 operado a un voltaje de aceleración de 10 KV. Las muestras fueron desorbidas de matrices de alcohol nitrobenzilico utilizando átomos de Xenón con 3KeV. Las mediciones de masa en FAB se llevaron a cabo a una resolución de 3000 usando barridos de campo magnético y los iones de la matriz como material de referencia o por barridos del campo eléctrico con el pico de la muestra flanqueada por dos iones de referencia (Polietilenglicol o Ioduro de Cesio).

Los datos cristalográficos del compuesto **1** se muestran en el apéndice. Las intensidades se obtuvieron en el modo de barrido usando radiación de grafito monocromatizada $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) en un difractómetro Siemens P4/PC, de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, U.N.A.M., utilizando barridos $\omega/2\theta$ ($3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$) y se corrigieron por Lorentz, polarización y efectos de absorción. La estructura fue resuelta por métodos directos[16] y refinados anisotrópicamente excepto para los átomos de Hidrógeno. Los átomos de Hidrógeno fueron ubicados en posiciones calculadas. El esquema de pesos dio un análisis de correlación satisfactorio. Compuesto **1**: $R1 = 4.64\%$, $wR2 = 8.86$ para 4878 reflexiones observadas ($F_o \geq 3\sigma(F_o)$), $T=296\text{K}$. Las fuentes de factores de dispersión son las de la referencia 40.

Síntesis de los compuestos [Pt(SC₆F₅)₂(RSCH₂CH₂SR)] 1 a 5

Dado que las cinco reacciones de síntesis son muy semejantes, en adelante sólo se describe una de ellas, para ejemplificar el procedimiento experimental.

La obtención de los compuestos 1 a 5 se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente reacción de sustitución.



En un matraz redondo se disuelven 10 mmol de [PtCl₂(RSCH₂CH₂SR)] en la mínima cantidad de acetona. A ésta, se adiciona, gota a gota, una disolución de 10 mmol de Pb(SC₆F₅)₂ en acetona, observándose la formación inmediata de un precipitado blanco (PbCl₂) en una disolución amarilla.

La mezcla de reacción se deja en agitación constante, a temperatura ambiente y a presión atmosférica durante 12 hrs. El precipitado se filtra a vacío y la disolución se evapora para obtener un sólido cristalino de color amarillo que se recrystaliza por evaporación lenta de una disolución de acetona.

[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (C ₆ F ₅ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ F ₅)] 1	Rendimiento 60 %
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (o-C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ S-o-C ₆ H ₄ F)] 2	Rendimiento 84 %
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (m-C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ S-m-C ₆ H ₄ F)] 3	Rendimiento 85 %
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (p-C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ S-p-C ₆ H ₄ F)] 4	Rendimiento 87 %
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (m-C ₆ H ₄ (CF ₃)SCH ₂ CH ₂ S-m-C ₆ H ₄ (CF ₃))] 5	Rendimiento 86 %

APÉNDICE I

PARAMETROS DE DIFRACCION DE RAYOS X

PARA EL COMPUESTO $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S}\textit{-p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 4.

APENDICE I

Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
Facultad de Química, U.N.A.M., México, D.F.

Datos del Cristal

Formula empírica	C ₂₆ H ₁₂ F ₁₂ Pt S ₄
Color, Habito	Amarillo, prisma
Tamaño del cristal	0.82 x 0.24 x 0.20 mm ³
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones celda unitaria	a = 7.7897 (8) b = 12.5298 (12) c = 28.518 (3) Å β = 93.681(8)°
Volumen	2777.7 (5) Å ³
Z	4
Peso molecular	875.69
Densidad (calc.)	2.094 g.cm ⁻³
Coefficiente absorción	5.451 mm ⁻¹
F(000)	1672

Colección de datos

Difractómetro usado	Siemens P4/PC
Colectados en	UANL, Monterrey (Dra. Cecilia Rodríguez de Barbarin)
Radiación	Mo-K _α (λ = 0.71073 Å)
Alto-voltage y corriente de tub	45 KV, 30 mA
Temperatura	298 K
Monocromador	Crystal de gráfico orientado
2θ intervalo	3.56 - 50.00°
Tipo de barrido	ω
Velocidad de barrido	Velocidad variable, 3 to 60° . mn ⁻¹ in ω
Intervalo de barrido (ω)	1.20° + separación entre las posiciones K _{α1} and the K _{α2}
Medición de fondo	Cristal estacionario y contador estacionario al inicio y fin del barrido, cada uno para 25% de tiempo total de barrido.
Refecciones estandar	3 medidas cada 97 reflexiones: 2 0 0, 0 0 20, 0 8 0
Indice del intervalo	-1 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 1, -33 ≤ l ≤ 33
Reflexiones colectadas	6613
Reflexiones independientes ^(a)	4878 (R _{int} = 1.84 %)
Completes	99.6 % to 2θ = 50.00°
Reflexiones con F _o > 4 σ(F _o)	3995
< I / σ(I) > (datos totales)	19.43
Correcciones de absorción	12 ψ - barrido con χ cercanos a 90°
Factores de transmisión	min = 0.0860, max = 0.1197

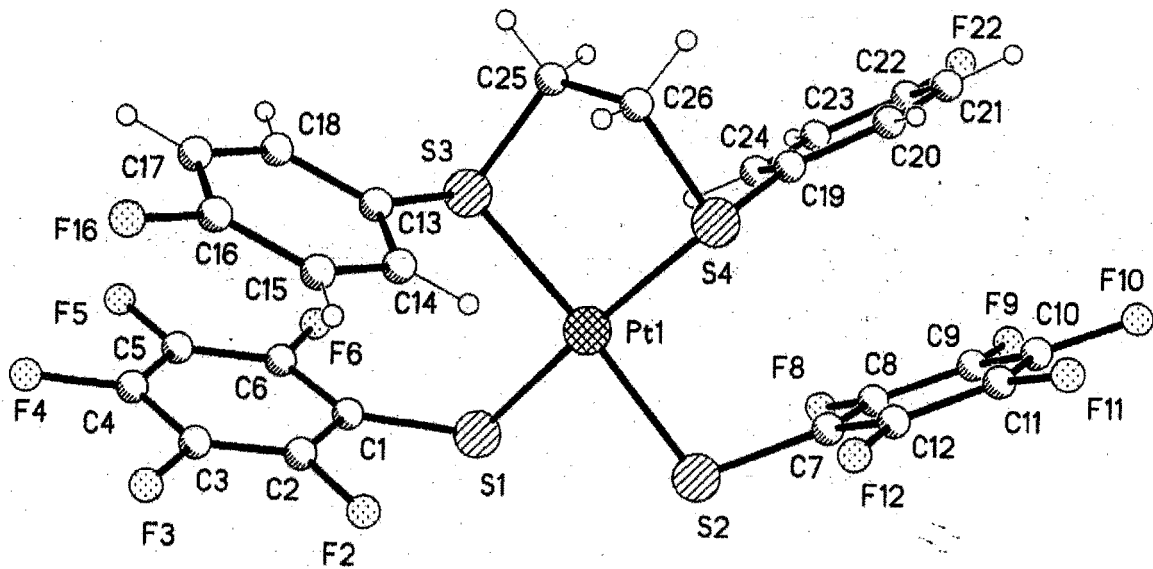
Solución y Refinamiento

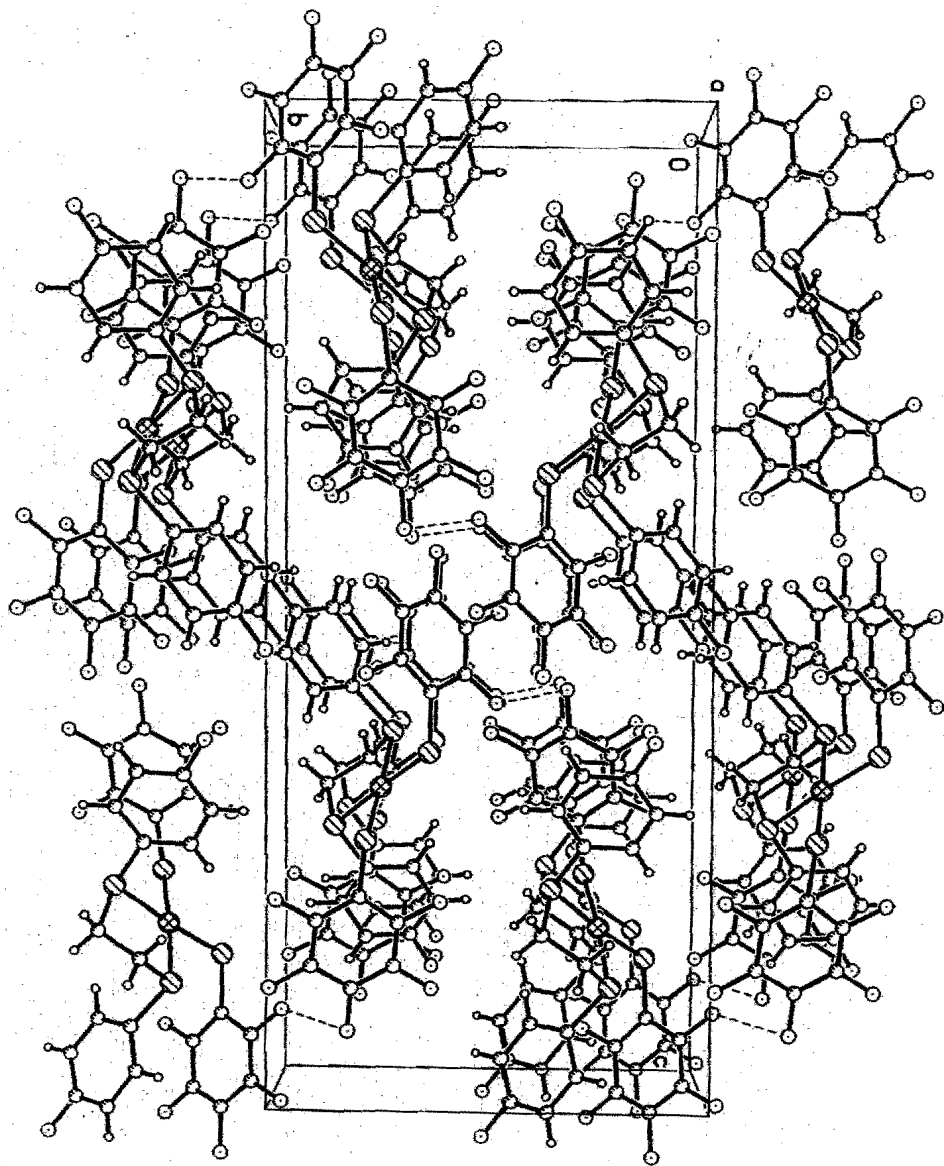
Sistema Usado	SIR92, SHELXTL 5.03 and SHELX97-2
Estadística Wilson	$\langle E^2 - 1 \rangle = 1.087$
Solución	Métodos directos (SIR92) y mapas diferenciales de Fourier
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados y matrices totales
Cantidades minimizadas	$\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2]$
Corrección por extinción	$x = 0.00177(11)$ con $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Átomos de Hidrogeno	Modelo Ridingl, isotropía fija U
Restricciones ^(b)	Ninguna
Esquema de peso	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (0.0301 P)^2 + 9.2539 P]^{-1}$ con $P = (\max [F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parámetros refinados	389
Índice R Final	$(I > 2 \sigma(I))^{(a)}$ $R_1 = 3.55 \%$, $wR_2 = 8.21 \%$
Índice R Final	$R_1 = 4.64 \%$, $wR_2 = 8.86 \%$
(todos los datos) ^(a)	
Validez coincidencia ^(a)	1.076
Mayor medida $\Delta\sigma$	0.000; 0.000
Relación datos-parámetros	4878 / 389
Mayor diferencia de picos	2.63 e.Å ⁻³
Mayor diferencia de huecos	-1.52 e.Å ⁻³
Solución y refinación	Cecilia Rodríguez de Barbarín, UANL, Monterrey Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F.

$$(a) \quad R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum \|F_o - |F_c|\|}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

Para R_{int} , ambas sumatorias incluyen todas las reflexiones de entrada para las que se promedian las simetrías equivalentes. Para S , m es el número de reflexiones observadas y n es el número de parámetros refinados.

(b) Para átomos no-hidrógeno.





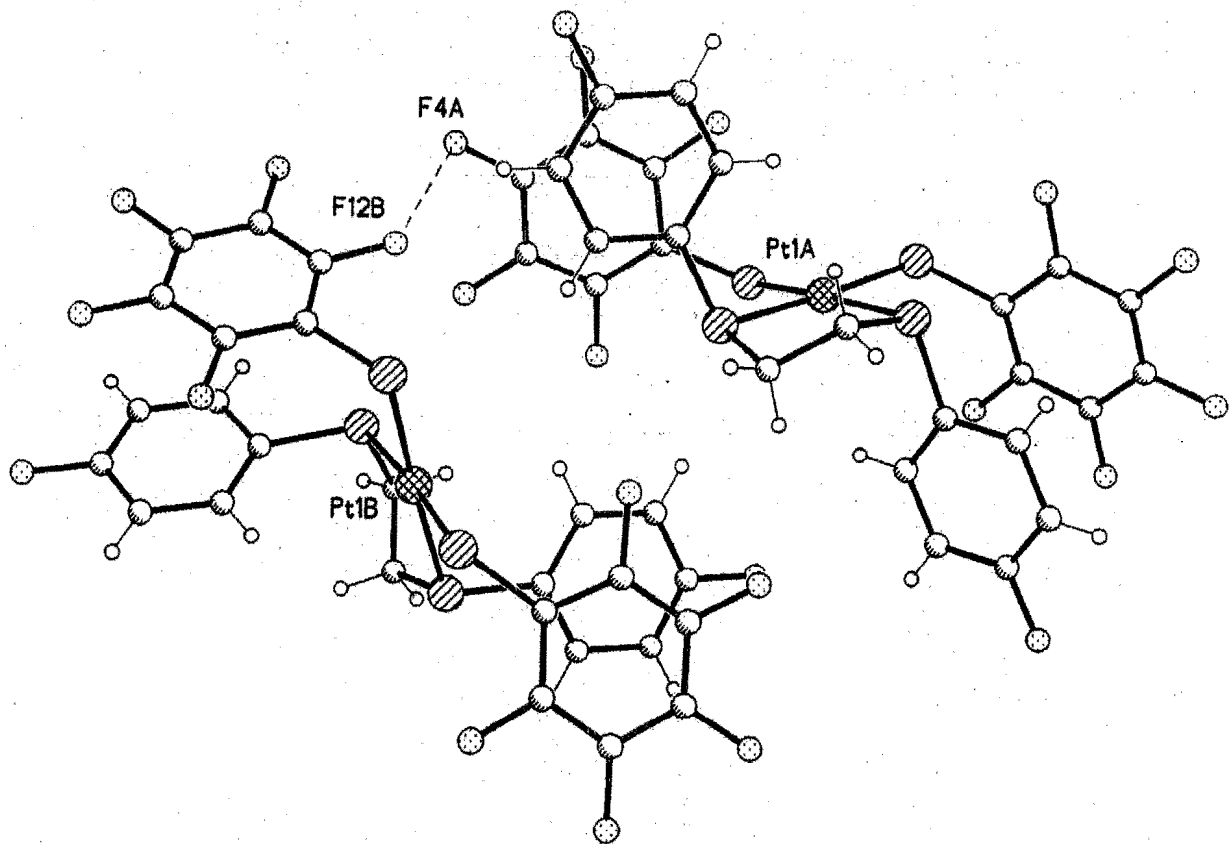


Tabla 23. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Atom	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Pt(1)	3786(1)	7551(1)	1765(1)	50(1)
S(1)	6240(2)	7264(2)	2249(1)	77(1)
S(2)	5587(2)	8691(2)	1386(1)	62(1)
S(3)	2138(2)	6431(1)	2191(1)	57(1)
S(4)	1502(2)	7772(1)	1223(1)	50(1)
C(1)	5629(8)	7109(6)	2823(2)	56(2)
C(2)	5080(10)	7954(6)	3091(3)	66(2)
F(2)	4966(7)	8931(3)	2889(2)	94(2)
C(3)	4692(10)	7866(6)	3541(3)	68(2)
F(3)	4152(7)	8724(4)	3783(2)	96(2)
C(4)	4800(9)	6898(6)	3762(2)	63(2)
F(4)	4422(6)	6819(4)	4212(1)	86(1)
C(5)	5329(9)	6018(5)	3523(3)	62(2)
F(5)	5461(6)	5076(3)	3741(2)	88(1)
C(6)	5713(8)	6132(6)	3060(3)	61(2)
F(6)	6235(6)	5258(4)	2843(2)	90(1)
C(7)	4814(8)	8718(5)	789(2)	53(2)
C(8)	5402(8)	8028(6)	464(2)	58(2)
F(8)	6585(6)	7282(4)	595(2)	83(1)
C(9)	4851(10)	8051(6)	-3(3)	65(2)
F(9)	5485(7)	7356(4)	-309(2)	97(2)
C(10)	3643(9)	8780(6)	-156(2)	65(2)
F(10)	3102(6)	8818(5)	-611(1)	97(2)
C(11)	3030(8)	9506(6)	152(3)	62(2)
F(11)	1892(6)	10248(4)	4(2)	94(1)
C(12)	3630(8)	9478(5)	615(2)	58(2)
F(12)	3048(5)	10209(3)	910(2)	78(1)
C(13)	1200(8)	7158(5)	2649(2)	54(2)
C(14)	999(9)	8253(6)	2640(2)	61(2)
C(15)	246(10)	8759(7)	3004(2)	73(2)
C(16)	-251(10)	8163(8)	3370(2)	73(2)
F(16)	-992(7)	8672(5)	3726(2)	111(2)
C(17)	-70(10)	7095(8)	3389(3)	82(2)
C(18)	673(9)	6567(6)	3023(2)	66(2)
C(19)	1758(8)	6832(5)	757(2)	49(1)
C(20)	795(9)	7018(6)	339(2)	60(2)
C(21)	1008(10)	6358(7)	-42(2)	73(2)
C(22)	2164(11)	5544(6)	7(3)	74(2)
F(22)	2377(8)	4906(4)	-369(2)	108(2)
C(23)	3094(10)	5337(6)	413(3)	70(2)
C(24)	2891(9)	5994(5)	795(2)	60(2)
C(25)	261(8)	6207(5)	1790(2)	58(2)
C(26)	-275(8)	7184(6)	1518(2)	59(2)

$U(eq)$ se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabla 24. Distancias de enlace (Å)

Pt(1)-S(4)	2.2982(16)	Pt(1)-S(3)	2.3014(17)
Pt(1)-S(1)	2.3133(19)	Pt(1)-S(2)	2.3170(17)
S(1)-C(1)	1.745(7)	S(2)-C(7)	1.771(6)
S(3)-C(13)	1.786(7)	S(3)-C(25)	1.820(7)
S(4)-C(19)	1.796(6)	S(4)-C(26)	1.821(7)
C(1)-C(2)	1.390(10)	C(1)-C(6)	1.398(10)
C(2)-C(3)	1.340(10)	C(2)-F(2)	1.355(8)
C(3)-F(3)	1.359(8)	C(3)-C(4)	1.367(10)
C(4)-F(4)	1.338(8)	C(4)-C(5)	1.373(10)
C(5)-F(5)	1.336(8)	C(5)-C(6)	1.379(10)
C(6)-F(6)	1.334(8)	C(7)-C(8)	1.367(9)
C(7)-C(12)	1.394(9)	C(8)-F(8)	1.349(8)
C(8)-C(9)	1.373(10)	C(9)-F(9)	1.349(8)
C(9)-C(10)	1.363(11)	C(10)-F(10)	1.339(7)
C(10)-C(11)	1.371(10)	C(11)-F(11)	1.335(8)
C(11)-C(12)	1.373(9)	C(12)-F(12)	1.341(7)
C(13)-C(14)	1.380(10)	C(13)-C(18)	1.384(9)
C(14)-C(15)	1.380(9)	C(15)-C(16)	1.359(10)
C(16)-C(17)	1.346(13)	C(16)-F(16)	1.359(8)
C(17)-C(18)	1.393(11)	C(19)-C(24)	1.372(9)
C(19)-C(20)	1.386(9)	C(20)-C(21)	1.382(10)
C(21)-C(22)	1.361(11)	C(22)-C(23)	1.350(11)
C(22)-F(22)	1.358(8)	C(23)-C(24)	1.384(10)
C(26)-C(25)	1.493(9)		

Table 25. Angulos de enlace (°)

S(4)-Pt(1)-S(3)	89.68(6)	S(4)-Pt(1)-S(1)	174.19(6)
S(3)-Pt(1)-S(1)	93.30(7)	S(4)-Pt(1)-S(2)	94.48(6)
S(3)-Pt(1)-S(2)	175.66(6)	S(1)-Pt(1)-S(2)	82.66(7)
C(1)-S(1)-Pt(1)	108.2(2)	C(7)-S(2)-Pt(1)	106.4(2)
C(13)-S(3)-C(25)	100.9(3)	C(13)-S(3)-Pt(1)	110.0(2)
C(25)-S(3)-Pt(1)	102.4(2)	C(19)-S(4)-C(26)	101.6(3)
C(19)-S(4)-Pt(1)	107.5(2)	C(26)-S(4)-Pt(1)	102.6(2)
C(2)-C(1)-C(6)	114.1(6)	C(2)-C(1)-S(1)	123.0(6)
C(6)-C(1)-S(1)	122.9(5)	C(3)-C(2)-F(2)	118.0(7)
C(3)-C(2)-C(1)	124.1(7)	F(2)-C(2)-C(1)	117.9(6)
C(2)-C(3)-F(3)	121.2(7)	C(2)-C(3)-C(4)	120.2(7)
F(3)-C(3)-C(4)	118.7(7)	F(4)-C(4)-C(3)	119.7(7)
F(4)-C(4)-C(5)	120.6(6)	C(3)-C(4)-C(5)	119.7(6)
F(5)-C(5)-C(4)	119.6(7)	F(5)-C(5)-C(6)	121.5(7)
C(4)-C(5)-C(6)	118.9(6)	F(6)-C(6)-C(5)	116.7(7)
F(6)-C(6)-C(1)	120.1(6)	C(5)-C(6)-C(1)	123.2(6)
C(8)-C(7)-C(12)	115.8(6)	C(8)-C(7)-S(2)	122.1(5)
C(12)-C(7)-S(2)	122.1(5)	F(8)-C(8)-C(7)	120.2(6)
F(8)-C(8)-C(9)	116.7(6)	C(7)-C(8)-C(9)	123.1(7)
F(9)-C(9)-C(10)	120.0(7)	F(9)-C(9)-C(8)	120.6(7)
C(10)-C(9)-C(8)	119.4(7)	F(10)-C(10)-C(9)	120.2(7)
F(10)-C(10)-C(11)	119.8(7)	C(9)-C(10)-C(11)	120.0(6)
F(11)-C(11)-C(10)	120.7(7)	F(11)-C(11)-C(12)	120.0(7)
C(10)-C(11)-C(12)	119.3(7)	F(12)-C(12)-C(11)	118.5(7)
F(12)-C(12)-C(7)	119.2(6)	C(11)-C(12)-C(7)	122.3(6)
C(14)-C(13)-C(18)	120.5(6)	C(14)-C(13)-S(3)	123.0(5)
C(18)-C(13)-S(3)	116.5(5)	C(15)-C(14)-C(13)	119.8(6)
C(16)-C(15)-C(14)	118.7(8)	C(17)-C(16)-C(15)	122.9(7)
C(17)-C(16)-F(16)	119.0(7)	C(15)-C(16)-F(16)	118.1(8)
C(16)-C(17)-C(18)	119.3(7)	C(13)-C(18)-C(17)	118.8(7)
C(24)-C(19)-C(20)	120.5(6)	C(24)-C(19)-S(4)	123.0(5)
C(20)-C(19)-S(4)	116.5(5)	C(21)-C(20)-C(19)	119.3(7)
C(22)-C(21)-C(20)	118.6(7)	C(23)-C(22)-F(22)	118.5(8)
C(23)-C(22)-C(21)	123.2(7)	F(22)-C(22)-C(21)	118.2(8)
C(22)-C(23)-C(24)	118.6(7)	C(19)-C(24)-C(23)	119.9(7)
C(25)-C(26)-S(4)	112.1(4)	C(26)-C(25)-S(3)	112.7(5)

Table 26. Coeficientes de desplazamiento anisotropico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pt(1)	40(1)	65(1)	45(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
S(1)	47(1)	128(2)	56(1)	-1(1)	3(1)	7(1)
S(2)	51(1)	83(1)	52(1)	-5(1)	7(1)	-13(1)
S(3)	50(1)	63(1)	60(1)	8(1)	8(1)	7(1)
S(4)	44(1)	54(1)	51(1)	0(1)	5(1)	4(1)
C(1)	44(3)	75(4)	46(3)	-5(3)	-3(3)	1(3)
C(2)	72(5)	61(4)	64(4)	-2(3)	-2(4)	1(4)
F(2)	136(4)	62(3)	85(3)	13(2)	11(3)	15(3)
C(3)	76(5)	65(4)	63(4)	-15(4)	0(4)	3(4)
F(3)	146(5)	72(3)	72(3)	-13(2)	15(3)	16(3)
C(4)	62(4)	66(4)	58(4)	3(3)	-4(3)	-13(3)
F(4)	110(4)	87(3)	62(2)	-1(2)	15(2)	-17(3)
C(5)	59(4)	56(4)	70(4)	5(3)	-7(3)	-10(3)
F(5)	100(3)	59(3)	104(3)	15(2)	6(3)	-5(2)
C(6)	50(4)	65(4)	69(4)	-16(4)	-4(3)	3(3)
F(6)	91(3)	81(3)	98(3)	-23(3)	-3(3)	17(3)
C(7)	50(4)	61(4)	50(3)	1(3)	13(3)	-10(3)
C(8)	47(4)	68(4)	62(4)	-2(3)	15(3)	2(3)
F(8)	76(3)	88(3)	85(3)	-12(2)	7(2)	27(2)
C(9)	65(4)	73(5)	58(4)	-5(4)	21(3)	-7(4)
F(9)	104(4)	115(4)	75(3)	-33(3)	29(3)	-1(3)
C(10)	62(4)	88(5)	45(4)	5(3)	7(3)	-28(4)
F(10)	92(3)	142(4)	55(2)	8(3)	-3(2)	-25(3)
C(11)	45(4)	68(4)	74(5)	14(4)	5(3)	-9(3)
F(11)	74(3)	99(3)	107(4)	30(3)	1(3)	9(3)
C(12)	52(4)	57(4)	66(4)	-3(3)	19(3)	-11(3)
F(12)	76(3)	66(3)	94(3)	-11(2)	20(2)	8(2)
C(13)	49(3)	67(4)	48(3)	10(3)	4(3)	2(3)
C(14)	66(4)	71(4)	47(3)	7(3)	10(3)	5(3)
C(15)	78(5)	82(5)	58(4)	-2(4)	5(4)	5(4)
C(16)	68(5)	109(7)	44(4)	0(4)	10(3)	5(4)
F(16)	122(4)	153(5)	62(3)	-14(3)	33(3)	17(4)
C(17)	73(5)	121(7)	52(4)	18(4)	13(4)	-5(5)
C(18)	58(4)	79(5)	61(4)	15(4)	7(3)	-1(4)
C(19)	46(3)	53(3)	48(3)	-1(3)	6(3)	-2(3)
C(20)	58(4)	57(4)	63(4)	0(3)	0(3)	-8(3)
C(21)	83(5)	83(5)	51(4)	-2(4)	-2(4)	-16(4)
C(22)	92(6)	69(5)	63(5)	-17(4)	21(4)	-22(4)
F(22)	142(5)	101(4)	84(3)	-40(3)	30(3)	-17(3)
C(23)	78(5)	58(4)	76(5)	-5(4)	19(4)	6(4)
C(24)	59(4)	60(4)	62(4)	3(3)	9(3)	5(3)
C(25)	52(4)	62(4)	61(4)	0(3)	14(3)	-2(3)
C(26)	42(3)	72(4)	62(4)	-5(3)	7(3)	3(3)

Los exponentes del desplazamiento anisotropico son de la forma: $-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hkab U_{12})$

Table 27. Coordenadas atómicas de H ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamientos anisotropicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Átomo	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U</i>
H(14A)	1370	8648	2389	73
H(15A)	81	9494	3000	87
H(17A)	-438	6714	3644	98
H(18A)	812	5829	3030	79
H(20A)	15	7580	315	72
H(21A)	375	6467	-325	87
H(23A)	3856	4764	435	84
H(24A)	3521	5867	1078	72
H(25A)	516	5643	1571	70
H(25B)	-687	5969	1968	70
H(26A)	-721	7705	1730	70
H(26B)	-1192	7000	1286	70

Tabla 28. Ángulos de torsión (°)

S(4)-Pt(1)-S(1)-C(1)	-155.8(7)
S(3)-Pt(1)-S(1)-C(1)	-35.1(3)
S(2)-Pt(1)-S(1)-C(1)	143.3(3)
S(4)-Pt(1)-S(2)-C(7)	-24.2(2)
S(3)-Pt(1)-S(2)-C(7)	172.5(8)
S(1)-Pt(1)-S(2)-C(7)	150.7(2)
S(4)-Pt(1)-S(3)-C(13)	-95.9(2)
S(1)-Pt(1)-S(3)-C(13)	89.1(2)
S(2)-Pt(1)-S(3)-C(13)	67.4(9)
S(4)-Pt(1)-S(3)-C(25)	10.7(2)
S(1)-Pt(1)-S(3)-C(25)	-164.3(2)
S(2)-Pt(1)-S(3)-C(25)	174.0(8)
S(3)-Pt(1)-S(4)-C(19)	-95.1(2)
S(1)-Pt(1)-S(4)-C(19)	25.8(8)
S(2)-Pt(1)-S(4)-C(19)	86.2(2)
S(3)-Pt(1)-S(4)-C(26)	11.6(2)
S(1)-Pt(1)-S(4)-C(26)	132.4(7)
S(2)-Pt(1)-S(4)-C(26)	-167.2(2)
Pt(1)-S(1)-C(1)-C(2)	-73.1(6)
Pt(1)-S(1)-C(1)-C(6)	109.5(5)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	1.3(11)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-176.3(6)
C(6)-C(1)-C(2)-F(2)	179.8(6)
S(1)-C(1)-C(2)-F(2)	2.2(10)
F(2)-C(2)-C(3)-F(3)	1.9(12)
C(1)-C(2)-C(3)-F(3)	-179.6(7)
F(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.5(7)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.0(12)
C(2)-C(3)-C(4)-F(4)	179.5(7)
F(3)-C(3)-C(4)-F(4)	-1.8(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.8(11)
F(3)-C(3)-C(4)-C(5)	179.5(7)
F(4)-C(4)-C(5)-F(5)	0.2(10)
C(3)-C(4)-C(5)-F(5)	178.9(6)
F(4)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.8(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.0(10)
F(5)-C(5)-C(6)-F(6)	-0.5(10)
C(4)-C(5)-C(6)-F(6)	179.5(6)
F(5)-C(5)-C(6)-C(1)	-178.5(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.5(10)
C(2)-C(1)-C(6)-F(6)	-179.5(6)
S(1)-C(1)-C(6)-F(6)	-1.9(9)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1.6(10)
S(1)-C(1)-C(6)-C(5)	176.0(5)

Tabla 28 (continuación). Ángulos de torsión (°)

Pt(1)-S(2)-C(7)-C(8)	-91.1(5)
Pt(1)-S(2)-C(7)-C(12)	92.1(5)
C(12)-C(7)-C(8)-F(8)	178.2(6)
S(2)-C(7)-C(8)-F(8)	1.3(9)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.5(10)
S(2)-C(7)-C(8)-C(9)	-178.4(5)
F(8)-C(8)-C(9)-F(9)	-0.2(10)
C(7)-C(8)-C(9)-F(9)	179.5(6)
F(8)-C(8)-C(9)-C(10)	179.3(6)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.0(11)
F(9)-C(9)-C(10)-F(10)	-1.0(10)
C(8)-C(9)-C(10)-F(10)	179.5(6)
F(9)-C(9)-C(10)-C(11)	-178.3(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	2.1(10)
F(10)-C(10)-C(11)-F(11)	0.3(10)
C(9)-C(10)-C(11)-F(11)	177.6(6)
F(10)-C(10)-C(11)-C(12)	-178.2(6)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.8(10)
F(11)-C(11)-C(12)-F(12)	-0.1(9)
C(10)-C(11)-C(12)-F(12)	178.4(6)
F(11)-C(11)-C(12)-C(7)	179.8(6)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-1.7(10)
C(8)-C(7)-C(12)-F(12)	-177.3(6)
S(2)-C(7)-C(12)-F(12)	-0.4(8)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	2.8(9)
S(2)-C(7)-C(12)-C(11)	179.8(5)
C(25)-S(3)-C(13)-C(14)	-86.8(6)
Pt(1)-S(3)-C(13)-C(14)	20.8(6)
C(25)-S(3)-C(13)-C(18)	93.4(6)
Pt(1)-S(3)-C(13)-C(18)	-158.9(5)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.9(10)
S(3)-C(13)-C(14)-C(15)	179.3(6)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	1.3(11)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.3(12)
C(14)-C(15)-C(16)-F(16)	-180.0(7)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.7(13)
F(16)-C(16)-C(17)-C(18)	179.4(7)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	0.3(11)
S(3)-C(13)-C(18)-C(17)	-179.9(6)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-0.2(12)
C(26)-S(4)-C(19)-C(24)	-93.3(6)
Pt(1)-S(4)-C(19)-C(24)	14.0(6)

Tabla 28 (continuación). Ángulos de torsión (°)

C(26)-S(4)-C(19)-C(20)	89.4(5)
Pt(1)-S(4)-C(19)-C(20)	-163.2(4)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-1.0(10)
S(4)-C(19)-C(20)-C(21)	176.3(5)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.1(11)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.2(12)
C(20)-C(21)-C(22)-F(22)	-179.4(6)
F(22)-C(22)-C(23)-C(24)	179.3(6)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-1.3(12)
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	0.9(10)
S(4)-C(19)-C(24)-C(23)	-176.2(5)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	0.2(11)
C(19)-S(4)-C(26)-C(25)	72.7(5)
Pt(1)-S(4)-C(26)-C(25)	-38.4(5)
S(4)-C(26)-C(25)-S(3)	52.5(6)
C(13)-S(3)-C(25)-C(26)	75.5(5)
Pt(1)-S(3)-C(25)-C(26)	-38.0(5)

Todos los ángulos según la convención definida por Allen & Rogers (Allen, F.H. & Rogers, D. (1969) *Acta Cryst.* **B25**, 1326-1330)

APENDICE II

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

FIGURAS	Pag.
Figura 1. Tipo de compuestos planteado como objetivo general.	11
Figura 2. Ligantes que definen a los compuestos planteado como objetivos específicos.	12
Figura 3. Componentes de los compuestos estudiados en esta tesis.	13
Figura 4. isómeros anti y syn	18
Figura 5. Estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})]$ y de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})]$	19
Figura 6. Estructura cristalina del compuesto $[(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\mu-\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$	19
Figura 7. Espectro IR de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1.	26
Figura 8. Esquema de fragmentación observado para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1.	27
Figura 9. Sistema magnético e interacciones en el núcleo SC_6F_5 .	28
Figura 10. Grupos magnéticamente equivalentes en los isómeros syn y anti del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1.	29
Figura 11. Doce posibles señales de ^{19}F RMN para el compuesto 1.	30
Figura 12. Expansión de la señal de RMN de ^{19}F , correspondiente a los núcleos en posición orto.	31
Figura 13. Expansión de la señal de RMN de ^{19}F , correspondiente a los núcleos en posición meta.	32
Figura 14. Expansión de la señal de RMN de ^{19}F , correspondiente a los núcleos en posición para.	32
Figura 15. Espectro IR de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2-\text{o}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})]$ 2.	36
Figura 16. Esquema de fragmentación por la pérdida de SC_6F_5 y $\text{o}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$.	37

Figura 17. Esquema de los espectros de RMN de ^{19}F esperados para cada uno de los isómeros <i>syn</i> y <i>anti</i> del compuesto 2.	38
Figura 18. Esquema del espectro de RMN de ^{19}F esperado para una mezcla de los isómeros <i>syn</i> y <i>anti</i> del compuesto 2 con proporciones diferentes de cada uno de ellos.	38
FIGURA 19. Espectros de RMN de ^{19}F del compuesto 2 a 10, 20, 30 y 37°C.	40
Figura 20. Esquema de fragmentación del compuesto 3 por la pérdida de SC_6F_5 y <i>m</i> - $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$.	43
Figura 21. Esquema de los espectros de RMN de ^{19}F esperados para cada uno de los isómeros <i>syn</i> y <i>anti</i> del compuesto 3.	44
Figura 22. Esquema del espectro de RMN de ^{19}F esperado para una mezcla de los isómeros <i>syn</i> y <i>anti</i> del compuesto 3 con proporciones diferentes de cada uno de ellos.	44
Figura 23. Espectros de RMN de ^{19}F del compuesto 3 a 10, 20, 30 y 37°C.	46
Figura 24. Espectro de IR de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S-p-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 4.	49
Figura 25. Espectros de RMN de ^{19}F a diferentes temperaturas, mostrando las señales de los núcleos de fluor <i>p</i> - $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ para los isómeros <i>syn</i> y <i>anti</i> .	51
Figura 26. Diagrama ORTEP y numeración de la estructura molecular del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S-p-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 4.	52
Figura 27. Diagrama de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S-p-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 4.	52
Figura 28. Espectro de IR de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S-m-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))]$ 5.	57
Figura 29. Diagrama de los espectros de RMN de ^{19}F esperados asumiendo la presencia de isomería.	58
Figura 30. Porciones del espectro de RMN de ^{19}F correspondientes al grupo CF_3 y al F-para del compuesto 5.	60

TABLAS

Tabla 1. Compuestos reportados en la literatura con Pt(II) y $\text{SC}_6\text{F}_5 = \text{SX}$.	21
Tabla 2. Características y análisis elemental para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1.	24
Tabla 3. Solubilidad del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1.	25
Tabla 4. Bandas de absorción de espectroscopia de IR para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1.	26
Tabla 5.- Datos espectroscópicos de RMN ^{19}F para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ 1.	30
Tabla 6. Características y análisis elemental para el compuesto Compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 2.	34
Tabla 7. Solubilidad del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 2.	34
Tabla 8. Bandas de absorción de espectroscopia de IR para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 2.	35
Tabla 9. Resultados de RMN ^{19}F para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 2.	39
Tabla 10. Características y análisis elemental para el compuesto Compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 3.	41
Tabla 11. Solubilidad del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 3.	41
Tabla 12. Bandas de absorción de espectroscopia de IR para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 3.	42
Tabla 13. Resultados de RMN ^{19}F para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 3.	45
Tabla 14. Características y análisis elemental para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{p}-\text{FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})]$ 4.	47

Tabla 15. Solubilidad del compuesto [Pt(S55C ₆ F ₅) ₂ (p-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ F-p)] 4.	47
Tabla 16. Bandas de absorción de espectroscopia de IR para el compuesto [Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (p-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ S-p-C ₆ H ₄ F)] 4.	48
Tabla 17.- Resultados de RMN de ¹⁹ F para el compuesto [Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (p-C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ S-p-C ₆ H ₄ F)] 4.	50
Tabla 18. Principales distancias y ángulos para el compuesto [Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (p-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ S-p-C ₆ H ₄ F)] 4.	53
Tabla 19. Características y análisis elemental para el compuesto [Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (m-C ₆ H ₄ (CF ₃)SCH ₂ CH ₂ S-m-C ₆ H ₄ (CF ₃))] 5.	55
Tabla 20. Solubilidad del compuesto [Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (m-C ₆ H ₄ (CF ₃)SCH ₂ CH ₂ S-m-C ₆ H ₄ (CF ₃))] 5.	55
Tabla 21. Bandas de absorción de espectroscopia de IR para el compuesto [Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (m-C ₆ H ₄ (CF ₃)SCH ₂ CH ₂ S -m-C ₆ H ₄ (CF ₃))] 5.	56
Tabla 22 Resultados de RMN de ¹⁹ F para el compuesto [Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (m-C ₆ H ₄ CF ₃ SCH ₂ CH ₂ S-m-C ₆ H ₄ CF ₃)] 5.	59
Tabla 23. Coordenadas Atómicas (x 10 ⁴) y coeficientes de desplazamientos isotopicos equivalentes (Å ² x 10 ³)	72
Tabla 24. Distancias de enlace (Å)	73
Tabla 25. Ángulos de Enlace (°)	74
Tabla 26. Coeficientes de desplazamiento anisotropico (Å ² x 10 ³)	75
Tabla 27. Coordenadas atómicas de H (x10 ⁴) y coeficientes de desplazamientos anisotropicos (Å ² x10 ³)	76
Tabla 28. Ángulos de Torsión (°)	77

BIBLIOGRAFIA

- 1 Robson P., Stacey M., Stepes R., Tatlow J.C., *J. Chem. Soc.*, 1960, 4754.
- 2 Jencks W.P., Salvensen K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **93**, 4433.
- 3 Thompson J.A.J., Graham W.A.G., *Inorg. Chem.* 1967, **6**, 1875.
- 4 Cruz-Garriz, D., Chamiza J.A, Cruz M., Torrens, H. *Rev. Soc. Quim. Mex*, 1989, **33**, 18
- 5 Davidson J.L., Sharp D.W.A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 1957.
- 6 Cruz D., Martín E., Torrens H., Mayoh K.A., Smith A.J., *Transition Met. Chem.*, 1991, **16**, 236.
- 7 Beck W., Stetter K.H., Tadros S., Schwarzans K.E., *Chem. Ber.*, 1967, **100**, 3944.
- 8 Peach M.E., Spinney H.G., *Can J. Chem.*, 1971, **49**, 644.
- 9 Langille K.R., Peach M.E., *J. Fluorine Chem.*, 1972, **1**, 407.
- 10 Neil R.J., Peach M.E., *J. Fluorine Chem.*, 1971, **1**, 257.
- 11 Sheppard W.A., Foster S.S., *J. Fluorine Chem.*, 1972, **2**, 53.
- 12 Peach M.E., *Can. J. Chem.*, 1968, **46**, 2699.
- 13 Ayres G.H., "Análisis químico cuantitativo", 2da. Edición, Harla, México 1981.
- 14 Ramirez A., Torrens H., Resultados por publicar.
- 15 Sharp D.W.A., Torrens H., *Israel J. Chem.*, 1978, **17**, 144.
- 16 Harris J., Stacey F.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 840.
- 17 Zack N.R., Shereve J.M., *Synth. Comm.*, 1974, **4**, 233.
- 18 H. Torrens. Dynamics in Fluoro-Thio Complexes of Platinum. Tesis Doctoral, Universidad de Glasgow, 1978.

- 19 Cruz-Garritz D., Le duc B.A., Lopez-Tercero J.A., Martín E., Torrens H., *Rev. Soc. Quím. México*, 1990, **2**, 34.
- 20 Cross R.J., Raycrof D.S., Sharp D.A.W., Torrens H., *J. Chem. Soc. Dalton*, 1980, 2434.
- 21 Duran U., Compuestos de Pt(II) con Trifluorometiltiolatos. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 2000.
- 22 Garcia J., Martín E., Morales D., del Río F., Torrens H., *Inorg. Chim. Acta* 1993, **207**, 93.
- 23 Rivera G., Bernès S., Rodríguez de Barbarin C., Torrens H., *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5575.
- 24 Bertran A., Síntesis de Nuevos Ditióéteres Fluorados y de Sus Derivados de Platino (II), Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 1992.
- 25 Beck W., Stetter K.H., Tadros S., Schwarzzhans K.E., *Chem. Ber.*, 1967, **100**, 3944.
- 26 Cooper M.K., Hair N.J., Yaniuk D.W., *J. Organomet. Chem.*, 1979, **150**, 157.
- 27 Nyholm R.S., Skinner J.F., Stiddard M.H.B, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 38.
- 28 Uson R., Fornies J., Uson M.A., Herrero S., *J. Organomet. Chem.* 1993, **447**, 137.
- 29 Cruz-Garritz D., Martín E., Torrens H., Mayoh K.A., Smith A.J., *Transition Met. Chem.*, 1991, **16**, 236.
- 30 Cruz-Garritz D., Martín E., Torrens H., Mayoh K.A., Smith A.J., *Acta Crystallogr.*, 1990, **C46**, 2377.
- 31 Fenn R.H., Segrott G.R., *J. Chem. Soc.*, A 1970, 2781.
- 32 Bautista J., Duran U., Perez E., Torrens H., Resultados no publicados.

- 33 Cooper M.K., Hair N.J., Yaniuk D.W., *J. Organomet. Chem.*, 1979, **164**, 211.
- 34 Martin E., Compuestos perazufrados de Pt(II). Estudio Conformacional y Reactividad Frente a Otro Centro Metálico, Tesis Doctorado, Fac. Química, UNAM. 1993.
- 35 Torrens H., Villanueva L. Resultados no publicados.
- 36 Rivera, G., Torrens, H., Resultados no publicados.
- 37 Uson R., Fornies J., Uson M.A., Ibañez, M.A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994, 401.
- 38 Pine S.H., Hendrickson J.B., Cram D.J., Hammond G.S., *Química Organica*, McGraw-Hill, 1988, Mexico.
- 39 Sharp D.W.A., Torrens H., *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 1979, **23**, 183.
- 40 Sheldrick G.M., *Acta Crystallogr., Sect A*, 1990, **46**, 467.
- 41 Allen, F.H., Rogers, D. *Acta Cryst. Sect B*, 1969, **25**, 1326.