

24
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

COMPUESTOS PERAZUFRADOS DE PLATINO



TESIS QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO
PRESENTA

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

BLANCA ADRIANA LE DUC CASTRO REGUERA

1991

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION.....	2
ANTECEDENTES.....	3
RESULTADOS.....	28
CONCLUSIONES.....	99
PARTE EXPERIMENTAL.....	108

INTRODUCCION

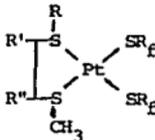
Esta tesis pertenece a un proyecto global, que se realiza en el Departamento de Química Inorgánica, de la División de Estudios de Posgrado, en la Facultad de Química de la U.N.A.M. El objetivo principal de éste proyecto es el estudio de los complejos formados con los metales de la familia del platino y ligantes fluoroazufrados.

Esta tesis en particular trata de la síntesis, caracterización y comportamiento de complejos perazufrados de platino, que contengan un pseudohalógeno fluorado. Para poder presentar un estudio comparativo, se utilizaron diferentes pseudohalógenos, el pentafluorotiofenolato, y el para-tetrafluorotiofenolato, preparándose con cada uno una serie de complejos.

Para hacer los estudios presentados en ésta tesis se utilizaron espectros de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), análisis puntos de descomposición y propiedades físicas de los productos de reacción.

Para la discusión de los resultados obtenidos y de los comportamientos observados en los complejos estudiados, se toman en cuenta la tendencia del platino a aceptar un par de electrones, las electronegatividades de los pseudohalógenos empleados, etc. Todo esto se discute de manera amplia en los antecedentes de éste trabajo.

La fórmula general de los complejos que aquí se presentan es:



Donde SR_f es el pseudohalógeno empleado, R puede ser CH_3 ó C_6F_5 , R' será CH_3 , H ó CF_3 , y R'' puede ser H, CH_3 ó CF_3 .

El presente trabajo se encuentra dividido en cuatro partes:

I. ANTECEDENTES. Aquí se presenta una revisión sobre los complejos perazufrados conocidos hasta la fecha, el comportamiento encontrado para los complejos halogenados análogos a los presentados, y que son las materias primas de donde se obtienen los últimos. Se discute el comportamiento de los pseudohalógenos empleados, mostrando sus bandas características en su espectro IR, y se hacen varias consideraciones sobre la reacción que se llevará a cabo para sintetizar los complejos perazufrados.

Esta parte se encuentra dividida en cuatro secciones.

II. RESULTADOS. En ésta parte se presentan los resultados obtenidos, en forma de cuadros ó tablas cuando es posible, y se discuten éstos.

Para poderlos presentar claramente, los resultados se separan en tres secciones; la concerniente a la serie 1 de complejos, que es la serie de complejos obtenidos utilizando pentafluorotiofenolato de plomo; la serie 2 es la segunda sección, y trata de los complejos obtenidos con p-tetrafluorotiofenolato de plomo; y la tercera sección de los resultados es en la que se presenta y discute el comportamiento de los complejos de las series 1 y 2.

III. CONCLUSIONES. Se presentan las conclusiones globales de éste trabajo.

IV. PARTE EXPERIMENTAL. Se describen los métodos de obtención empleados para llegar a cada uno de los complejos aquí presentados, y los pasos para estudiar el comportamiento de ellos.

El presente trabajo se encuentra dividido en cuatro partes:

I. ANTECEDENTES. Aquí se presenta una revisión sobre los complejos perazufrados conocidos hasta la fecha, el comportamiento encontrado para los complejos halogenados análogos a los presentados, y que son las materias primas de donde se obtienen los últimos. Se discute el comportamiento de los pseudohalógenos empleados, mostrando sus bandas características en su espectro IR, y se hacen varias consideraciones sobre la reacción que se llevará a cabo para sintetizar los complejos perazufrados.

Esta parte se encuentra dividida en cuatro secciones.

II. RESULTADOS. En ésta parte se presentan los resultados obtenidos, en forma de cuadros ó tablas cuando es posible, y se discuten éstos.

Para poderlos presentar claramente, los resultados se separan en tres secciones; la concerniente a la serie 1 de complejos, que es la serie de complejos obtenidos utilizando pentafluorotiofenolato de plomo; la serie 2 es la segunda sección, y trata de los complejos obtenidos con p-tetrafluorotiofenolato de plomo; y la tercera sección de los resultados es en la que se presenta y discute el comportamiento de los complejos de las series 1 y 2.

III. CONCLUSIONES. Se presentan las conclusiones globales de éste trabajo.

IV. PARTE EXPERIMENTAL. Se describen los métodos de obtención empleados para llegar a cada uno de los complejos aquí presentados, y los pasos para estudiar el comportamiento de ellos.

ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES HISTORICOS:

El interés en los compuestos de coordinación con centros metálicos totalmente rodeados de azufre existe desde principios de éste siglo, aumentando a partir del final de los años sesenta.

La principal importancia de éste tipo de complejos, se debe a su participación en sistemas biológicos como sitios activos de coenzimas, y a su participación en las reacciones redox biológicas, que pueden catalizar en algunos casos y en otros, ser los sitios activos donde éstas suceden. También pueden ser parte de algunas proteínas, especialmente en los casos en que la proteína contiene Fe, Cd, ó Zn. Además se conoce su actividad catalítica y sintética. (1,2,3,4)

El interés en éste tipo de complejos ha ido aumentando en años recientes: hasta 1985 se habían informado menos de cincuenta de éstos compuestos, conociéndose las estructuras de menos de quince de ellos (4), para 1990, ya se encontraban reportados alrededor de ochenta, conociéndose estructura para casi la mitad de los complejos reportados después de 1985.

Tomando como punto de partida las revisiones hechas por el mismo grupo de trabajo del Departamento de Química Inorgánica sobre ésta materia (5,6), y actualizando hasta 1990, se elaboró la tabla 1, en la cual se presentan los metales para los que a la fecha, se han logrado éstos complejos.

TABLA 1

METAL	AUTORES	AÑO	REFERENCIA
Fe	Averill, Herskovitz, Holm, Ibers	1973	7
	Mascharak, Papaefthy- miou, Frankel, Holm	1981	8
	Christou, Holm, Sabat, Ibers	1981	9
	Christou, Sabat, Ibers, Holm	1982	10
	Girerd, Papaefthy- miou, Watson, Gamp, Hagen, Edelstein, Frankel, Holm	1984	11
	Kovacs, Baskin, Holm	1985	1
	Han, Czernvezewics Spiro	1986	3
	Kovacs, Holm	1987	12
	Bianchini, Meli Lochi, Vacca, Zanello	1988	13
	Kang, Weng, Wu, Wang	1988	4

TABLA 1 (CONT.)

METAL	AUTORES	AÑO	REFERENCIA
Ni	Chadha, Kumer, Lopez-Grado, Tuck	1988	25
	Rosenfield, Armstrong,	1986	26
	Tremel, Henkel	1988	27
	Tremel, Kriege, Krebs	1988	28
	Henkel		
W	Secherese, Lefevre, Daran, Jeannin	1980	29
	Pan, Chandler, Enemark Stieffel	1984	30
	Howard, Rauchfuss, Rheingold	1986	31
	Clark, Joss, Zvagulis	1986	16
Mo	Cragel, Pett, Glick De Simone	1978	32
	Pan, Leonowitz, Stieffel	1983	34
	Simhon, Baenziger, Kanatzides	1981	35

TABLA 1 (CONT.)

METAL	AUTORES	AÑO	REFERENCIA
Mo	Rolando, Walborsky, Dewen, Schmock	1985	36
	Howard, Rauchfuss, Rheingold	1986	31
	Phillips, Ball, Cavell	1988	37
	Kovacs, Baskin, Holm	1985	1
	Clark, Joss, Svagulis	1986	16
Ga	Hoffmann	1983	38
Rh	Bellito, Flamini, Piovesana	1979	39
	Domenzain	1985	6
	Franchini, Giusti, Preti, Tassi, Zanini	1985	40
	Bianchini, Meli, Vacca Zanello	1988	13

TABLA 1 (CONT.)

METAL	AUTORES	AÑO	REFERENCIA
Ru	Ruiz, Stephenson, Switkes	1973	41
	Domenzaín	1985	6
	Howard, Rauchfuss, Rheingold	1986	31
Ir	Franchini, Giusti, Preti, Tassi, Zannini	1985	40
	Domenzaín	1985	6
Pd	Mc. Partlin, Stephenson	1969	42
	Clark, Waters, Whittle	1973	43
	Franchini, Giusti, Preti Tassi, Zannini	1985	40
Pt	Franchini, Giusti, Preti Tassi, Zannini	1985	40
	Martín Arrieta	1985	5
	Bianchini, Meli, Vacca Zanello	1988	13
	Phillips, Ball, Cavell	1988	37

TABLA 1 (CONT.)

METAL	AUTORES	AÑO	REFERENCIA
Co	Chadha, Kumer, Lopez- Grado, Tuck	1988	25
	Bianchini, Meli, Vacca Zanello	1988	1988
Ag Au	Chadha, Kumer, Tuck	1987	17
Zr	Coucouvanis, Hadjikyriacou Kanatziidis	1985	44
Th	Wroblewski, Cramer, Ortiz	1986	45
	Secla, Hoffman, Christou	1987	46
Zn	Kaptein, Wong-Griffin, Barf, Kellog	1987	2
	Abrahams, Garner	1987	47
Hg	Henkel, Betz, Krebs	1985	48
Nb	Secla, Hoffman, Christou	1987	46
Ti	Sigel, Power	1987	49

En varios de los trabajos anteriores, ^(1,2,4,12,23) se han obtenido especies con puentes de azufre entre los átomos del metal. Estas especies, desde luego, son dímeros ó polímeros.

La historia de los complejos que contienen un átomo de platino totalmente rodeado por átomos de azufre se inicia a finales del siglo pasado, cuando Blomstrand propuso la siguiente reacción: (5)



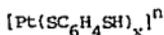
Donde tanto R como R' son grupos alquilo.

Después de darse a conocer ésta reacción, Hoffman y Smiles sintetizaron por primera vez los compuestos de platino con ditióéteres. Estos complejos tenían la apariencia física de polímeros insolubles.

En 1903, Hoffman y Hochten sintetizaron el trispienasulfuro de Pt (IV), que no fue caracterizado sino hasta 1967.

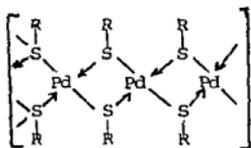
En 1912, Jones y Tosker encontraron que el arreglo para Ni, Pd y Pt en los compuestos de fórmula $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2)_2]^{-2}$ era cuadrado.

En 1923, partiendo del cloruro de platino y utilizando diferentes mercaptanos, Parfulla obtuvo el siguiente complejo:



Donde $x = 3, 4, 5, 6$ ú 8 , dependiendo de la temperatura de reacción.

En 1936, Mann y Purdie llegaron a obtener compuestos poliméricos de Pd, cuya estructura se asume a partir de su fórmula mínima como:



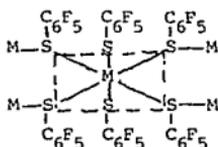
Estos complejos no presentaban un punto de fusión, sino uno de descomposición, que además era alto, y eran insolubles en disolventes orgánicos.

Usando HSC_6F_5 , se llegó al mismo tipo de productos. La estructura de éstos fue confirmada por Hayter y Humiec.

En 1969, Wickenden y Krauze sintetizaron el $[\text{Pt}(\text{II})\text{S}_{10}]^{-2}$, que posee una estructura cuadrada y se forma por medio de la unión de cada átomo de platino a dos cadenas de cinco átomos de azufre cada una, formándose así dos anillos de seis miembros.

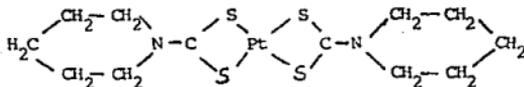
En 1968, Nyholm sintetizó el polímero $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)]_n$, en el cual el azufre funciona como puente entre dos átomos de platino.

Estos polímeros se conocían de antemano con Rh e Ir, y habían sido informados por Beck, dándoseles la estructura:



Esta es una estructura parecida a la que se conoce para los halogenuros de los metales de este tipo.

En 1985, se informan los derivados de Pt (II) con piperidinditiocarbamatos. (40) Los compuestos así obtenidos tienen la estructura que se muestra a continuación:



Para todos los derivados de estos ditiocarbamatos, la estequiometría M:L es 1:2, cuando el metal es platino. Si el metal es rodio, la estequiometría M:L es 1:3.

Todos los complejos de platino reportados en este trabajo (40),

son de color amarillo, solubles en disolventes orgánicos comunes como DMF, cloroformo, acetona, benceno, etc.

La geometría del platino en todos los casos corresponde a un cuadrado.

Al realizar un análisis térmico de estos compuestos, se encontró que en ausencia de un punto de fusión, existe un punto de descomposición mayor de 400° C. En esta descomposición se eliminan los ligantes y el único producto es platino metálico.

También en 1985 se sintetizaron los complejos perazufrados de platino con $SC_6F_5^-$ y $SC_6F_4H^-$, utilizando ligantes azufrados no quelatantes, siendo la reacción de obtención la siguiente: (5)



De esta reacción se obtuvieron los isómeros cis y trans de los complejos monoméricos. De los estudios de estos complejos por medio de difracción de rayos X, se sabe que la estructura es cuadrada, distorsionada hacia la forma tetraédrica.

También se observó que al hacer la sustitución del cloro por el tiol, los complejos tienden a volverse poliméricos.

2. COMPORTAMIENTO DE LOS ANALOGOS HALOGENADOS

Como materias primas para la síntesis, se utilizaron los complejos halogenados, los cuales presentan el siguiente comportamiento: (50)

El color del complejo de platino depende del halógeno que contiene, siendo amarillos los que contienen cloro ó bromo y de color café-negro los que contienen iodo.

Todos los precursores de síntesis presentan un punto de descomposición y algunos de éstos se presentan en la tabla 2.

TABLA 2
TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICION DE LOS COMPLEJOS HALOGENADOS

LIGANTE	HALOGENO	T. DESC (°C)
$CF_3SCH_2CH_2SCF_3$	Br	234° C
$CH_3SCH_2CH_2SCH_3$	Cl	234° C
$CH_3SCF_3CH_2SCH_3$	Cl	241° C
$CF_3SCH(CH_3)CH_2SCF_3$	Cl	247° C
$CF_3SCH_2CH_2SCF_3$	Cl	248° C

De este cuadro se puede observar que al comparar el complejo bromado y su análogo clorado, el punto de descomposición del complejo clorado es mayor que el del bromado, es decir que para complejos con halógenos mas ligeros, tendremos puntos de descomposición más altos que para los complejos formados con el mismo ligante y un halógeno mas pesado.

Dado que los átomos de azufre que se enlazan al metal están unidos por una cadena de dos carbonos, podemos observar lo siguiente, en cuanto a los sustituyentes de la cadena:

Los ligantes que no contienen flúor como sustituyente en ésta cadena, las temperaturas de descomposición son mas bajas, que para los que si lo tienen.

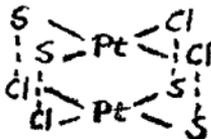
Con respecto a los grupos trifluorometilo que existen como grupos sustituyentes, éstos pueden estar unidos directamente a la cadena, ó ser sustituyentes del azufre. Diremos que estos grupos trifluorometilo pueden estar unidos directamente al azufre, ó al carbono en posición alfa a éste, y que en el caso de tener un trifluorometilo unido directamente al azufre, el punto de descomposición será mas alto que si está unido al carbono alfa.

Cuando ocurre la descomposición de cualquiera de los complejos halogenados, el resultado es la liberación del ligante y depositación del halogenuro del metal (50).

Estos complejos tienen isomería syn y anti, lo que se manifiesta en solución pero no en estado sólido, dado que la cristalización da lugar a la formación de un sólo isómero, que puede ser syn ó anti, dependiendo del complejo. (51)

Algunos de éstos compuestos se han estudiado por medio de difracción de rayos X, y de éstos estudios se sabe que el platino tiene una coordinación cuadrada, y que entre los átomos de azufre de una molécula y los de cloro de la molécula vecina existen interacciones del tipo que se muestra en la figura 1. (50)

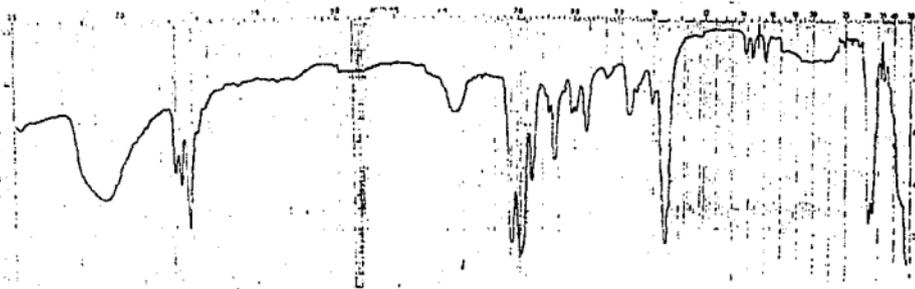
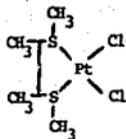
FIGURA 1



De los datos espectroscópicos conocidos, se supone la existencia de enlaces pi Pt-S, lo cual es común para el platino. (40)

Las bandas de los espectros IR que se pueden observar para todos éstos complejos son las siguientes: (5)

FIGURA 2
ESPECTRO INFRAROJO DEL COMPLEJO CLORADO



3. COMPORTAMIENTO DE LOS PSEUDOHALOGENOS EMPLEADOS

Se llama pseudohalógeno a una especie química cuyo comportamiento es parecido al de los halógenos.

Los dos utilizados en este trabajo fueron:

Pentafluorotiofenolato : $SC_6F_5^-$

para-Tetrafluorotiofenolato: $SC_6F_4H^-$

Ambos se utilizaron en forma de su sal de plomo correspondiente:

$Pb(SC_6F_5)_2$ y $Pb(SC_6F_4H)_2$.

Para identificarlos como parte del producto de reacción, se utilizaron espectros IR, dado que en ellos se pueden identificar las bandas representativas de cada uno. (5)

Las principales bandas en los espectros de IR de cada una de estas sales se muestran en el cuadro 1, y el espectro de $Pb(SC_6F_5)_2$, en la figura 3.

CUADRO 1

BANDAS CARACTERISTICAS DE $Pb(SC_6F_5)_2$ Y DE $Pb(SC_6F_4H)_2$

SAL	BANDAS REPRESENTATIVAS (cm^{-1})
$Pb(SC_6F_5)_2$	1515, 1485, 1085, 980, 855
$Pb(SC_6F_4H)_2$	1625, 1475, 1425, 1170, 910, 885, 830, 710

Ambos pseudohalógenos son tioles aromáticos de gran tamaño, y se muestran esquematizados en la siguiente figura:

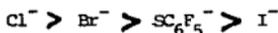


FIGURA 3

ESPECTRO INFRARROJO DEL PENTAPLUCROTIOFENILATO DE PLOMO (II)



Las reactividades de estos pseudohalógenos pueden ser consideradas de acuerdo a sus electronegatividades frente a los halógenos que desplazarán en cada reacción, o de acuerdo a su capacidad como orientadores trans. Aunque el efecto trans se discute más adelante, se puede colocar al $SC_6F_5^-$ en una escala con los demás halógenos, donde se observarí como sigue: ⁽⁶⁾



Para considerar la reactividad de estos pseudohalógenos de acuerdo a sus electronegatividades, tenemos la siguiente tabla: ⁽⁵⁾

TABLA 4
ELECTRONEGATIVIDADES DE LOS HALÓGENOS Y PSEUDOHALÓGENOS EMPLEADOS

	Eg EFECTIVA	Eg RELATIVA	Eg SANDERSON
F	4.29	3.98	3.92
Cl	3.36	3.16	3.28
Br	2.97	3.96	2.96
I	2.63	2.65	2.50
SC_6F_5	2.73	2.65	3.07
SC_6F_4H	---	2.99	3.92

Dados los valores de electronegativades presentados en la tabla anterior, podemos esperar que estos pseudohalógenos sean activos frente al cloro y al bromo, pero no frente al iodo.

También se puede concluir a partir de la escala de efecto trans presentada arriba, que el $SC_6F_5^-$, no será reactivo frente al iodo.

Dado que ambos tiofenolatos son muy parecidos entre ellos, es de esperarse que las reacciones para ellos sean también semejantes, y que los productos obtenidos con uno u otro tengan un comportamiento análogo. Experimentalmente se ha encontrado que esto no es así, teniéndose reacciones muy diferentes para cada uno de los productos obtenidos con cada uno de estos pseudohalógenos.

Para ejemplificar lo anterior, se menciona el siguiente trabajo: ^(53, 54)

Utilizando Rh como metal central y como pseudohalógenos al $SC_6F_5^-$, $SC_6F_4H^-$ y SCF_3^- , se obtienen tres productos que son diferentes en sus estructuras, colores y comportamiento.

TABLA 5

<u>DIFERENTES COMPUESTOS OBTENIDOS CON DIFERENTES PSEUDOHALOGENOS</u>		
<u>UTILIZANDO</u>	<u>SE OBTIENE UN PRODUCTO</u>	<u>+ TRIFENILFOSFINA</u>
$SC_6F_5^-$	amarillo	estructura dimérica
$SC_6F_4H^-$	rojo	estructura monomérica
SCF_3^-	amarillo	estructura dimérica

El color del producto reportado en el cuadro corresponde al producto antes de añadirsele la trifenilfosfina, y la estructura es la que se obtiene después de haber añadido ésta.

Las diferencias entre los productos obtenidos para cada uno de los pseudohalógenos empleados en estos trabajos, (53, 54) son las siguientes:

1) Partiendo de la materia prima dimérica, se pueden obtener dímeros para cada uno de los tiofenolatos empleados ($SC_6F_5^-$ ó $SC_6F_4H^-$). Las estructuras de éstos dímeros son muy parecidas y ambos presentan isómeros en solución. Las estructuras se muestran en la figura 4:

FIGURA 4
DIMEROS OBTENIDOS CON AMBOS TIOFENOLATOS Y Rh
COMO CENTRO METALICO

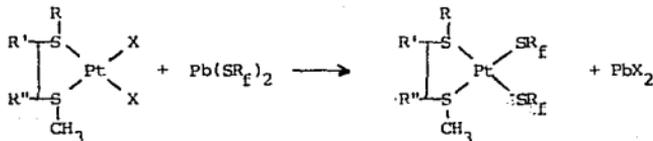


Aunque es cierto que para ambos complejos existe el mismo número de isómeros probables, los complejos con $SC_6F_4H^-$ presentan una sola configuración, mientras que los complejos con $SC_6F_5^-$ presentan varias configuraciones diferentes.

2) Cuando se hace reaccionar cada uno de los anteriores dímeros con trifenilfosfina, los productos que se obtienen presentan una estructura dimerica para pentafluorotiofenolato y monomérica para p-tetrafluorotiofenolato. Estos productos no son análogos, pese a que las condiciones de reacción en cada caso sean las mismas, dado que ésta procede de diferente forma en cada caso.

4. CONSIDERACIONES DEL TIPO DE REACCION DE SINTESIS

La reacción general empleada en esta síntesis es:



El medio de reacción es acetona, en esta el halogenuro de plomo obtenido es insoluble y precipita fuera de la reacción.

La reacción es una doble sustitución, o metatésis, donde el pseudohalógeno entra en la molécula, desplazando al halógeno del complejo y éste pasa a formar una sal con el plomo, al separarse éste del pseudohalógeno, y la sal de plomo precipita fuera del medio de reacción.

CONSIDERACIONES GENERALES:

PRINCIPIO DE LE CHATELIER (LEY DE ACCION DE MASAS)

De la manera más simple, podemos describir la reacción general como una reacción del tipo:



Donde a, b, c y d todos son coeficientes con valor igual a uno.

De acuerdo al principio de Le Chatelier (o ley de Acción de Masas), sabemos en el equilibrio, la velocidad de reacción se verá desplazada hacia la izquierda ó hacia la derecha, dependiendo de las concentraciones de los reactivos y de los productos dentro del medio de reacción, dado que para una reacción del tipo que se propone para este trabajo, existe una constante de equilibrio que se puede escribir como:

$$K_{eq} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

Hay que recordar que esta expresión para la constante de equilibrio se aplica sin importar si la reacción ocurre en un sólo paso o si existen pasos intermedios. (55)

Si tomamos en cuenta que PbX_2 es insoluble en el medio de reacción y que conforme este producto se vaya formando, irá desapareciendo, entonces podremos esperar que ésta reacción proceda con un alto rendimiento, dado que para que no varíe el valor de K_{eq} , se tendrá que formar una mayor cantidad del producto soluble en acetona.

Por otro lado, mientras más insoluble sea el halogenuro de plomo en el medio de reacción, se esperará un mayor rendimiento.

DUREZA Y BLANDURA DE LOS ACIDOS Y LAS BASES

Tanto los ligantes como los metales pueden clasificarse dentro de dos grupos, el grupo (a) que corresponde a los ácidos duros, y el grupo (b), que corresponde a los ácidos blandos. Esta clasificación se hace de acuerdo a las afinidades del metal para formar un enlace con cierto tipo de ligantes.

Los metales del grupo (a) son metales alcalinos, alcalinotérreos, y algunos metales de transición ligeros con un alto estado de oxidación, como por ejemplo: Ti^{+4} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , etc. Los metales del grupo (b) son metales de transición pesados, con bajo estado de oxidación, como por ejemplo: Cu^{+} , Ag^{+} , Hg^{+} , Pd^{+2} y Pt^{+2} .

Los ligantes podrán ser bases de los grupos (a) o (b), según su tendencia a acomplejar distintos tipos de metales.

En el siguiente cuadro, se resumen las tendencias (de acuerdo a Schwarzenbach) a acomplejarse para algunos ligantes, según sean del grupo (a) o (b):

CUADRO 2

LIGANTES Y SU TENDENCIA A ACOMPLEJAR METALES TIPO (a)

N << P > As > Sb

O << S < Se < Te

F < Cl < Br < I

LIGANTES Y SU TENDENCIA A ACOMPLEJAR METALES TIPO (b)

N >> P > As > Sb

O >> S > Se > Te

F > Cl > Br > I

Dado que el platino es un metal tipo (b), y que el yodo tiene mayor tendencia a acomplejar metales de este tipo, es de esperarse que sea más difícil desplazar al yodo, que al bromo o al cloro. (56)

Para los metales existen tres grupos dentro de los que se pueden clasificar. Estos son los ácidos duros, los blandos y los intermedios. La clasificación es como se muestra en la siguiente tabla: (56)

TABLA 6		
ACIDOS DUROS	ACIDOS INTERMEDIOS	ACIDOS BLANDOS
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Cr^{+3} , Cr^{+4}	Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ir^{+3} , Rh^{+3} , Os^{+2} , Sn^{+2} , Pb^{+2}	Pd^{+2} , Pt^{+2} , Pt^{+4} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{+2} , Hg^+ , Hg^{+2} , Tl^+

De aquí se puede observar que el Pb^{+2} es un ácido más duro que el Pt^{+2} .

Las bases, además de la tendencia que tengan a acomplejar ácidos duros o blandos, pueden ser duras, blandas, o intermedias al igual que los ácidos. Dado esto, podemos escribir la siguiente tabla. (56)

TABLA 7		
BASES DURAS	BASES INTERMEDIAS	BASES BLANDAS
NH_3 , $R-NH_2$, H_2O , OH^- , F^- , Cl^-	NO_2 , SO_3^{-2} , Br^-	H^- , CN^- , CO , SCN^- , RS^- , I^- , R_2S^-

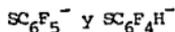
La tendencia en una reacción, siempre es a formar el producto que sea ácido duro (ad)-base dura (bd) ó ácido blando (ab)- base blanda (bb).

La dureza y blandura de los ácidos y bases se puede ver afectada por los sustituyentes en la molécula de la siguiente manera:

Un sustituyente polarizable y blando ablanda al ácido o a la base a la que esté unido.

Un sustituyente electroatrayente endurece a la base.

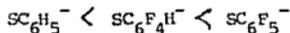
Si consideramos a los pseudohalógenos que vamos a utilizar en este trabajo:



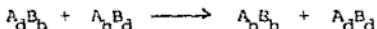
y los comparamos con el radical no halogenado correspondiente:



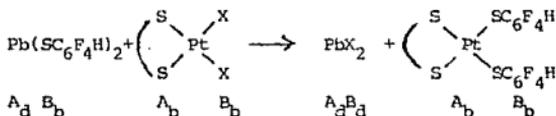
tendremos que el orden de menor a mayor dureza, dado el número de sustituyentes electroatrayentes (átomos de flúor) en cada molécula será el siguiente:



La reacción entre ácidos y bases blandas se puede representar de manera general como una doble sustitución:



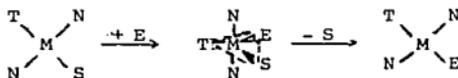
Las reacciones que se presentan en este trabajo, corresponden a este esquema, lo cual se puede ejemplificar de la siguiente manera:



En donde X = Cl o Br; también tenemos esta representación para el otro pseudohalógeno:

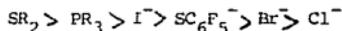
En este ejemplo, A es un mejor orientador trans que B, cuando del sustituyente entra en posición trans a A, en lugar de entrar en posición cis. (56)

Para explicar el mecanismo de la reacción en términos de este efecto trans, es necesario tomar en cuenta la electronegatividad de los sustituyentes y la posible formación de un complejo activado durante la reacción, como se muestra en el siguiente esquema: (52, 57)



Los sustituyentes más electronegativos en el complejo ocupan las posiciones axiales, y E queda con orientación trans del sustituyente menos electronegativo.

De acuerdo al efecto trans que tienen los ligantes podemos ordenarlos según su efecto de mayor a menor: (56)



Para ordenarlos así, se tomaron en cuenta las electronegatividades de los ligantes mostrados.

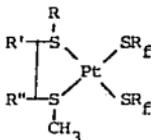
En todos los casos que se proponen como reacción en esta tesis, dadas las diferencias de electronegatividades, podemos esperar que el pseudohalógeno se oriente trans a ditioéter.

También se espera desde antes de llevar a cabo las reacciones de síntesis, que el grupo desplazado sea el halógeno del complejo halogenado y no el ditioéter, dado que este último es un quelato.

Concluyendo y resumiendo, se espera que para todas las reacciones propuestas en esta tesis, la reacción proceda por medio de la sustitución del halógeno en el complejo, por el pseudohalógeno (SC_6F_5^- o $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$) sin importar el mecanismo de reacción que se proponga. También se espera que la reacción proceda para las materias primas bromadas o cloradas, pero no para las yodadas.

RESULTADOS

Se prepararon dos series de compuestos de platino, cuya fórmula general es:



Donde : $\text{R} = \text{CH}_3$ o CF_3

$\text{R}' = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ o H

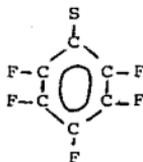
$\text{R}'' = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ o H

$\text{SR}_f = \text{SC}_6\text{F}_5$ para la serie 1

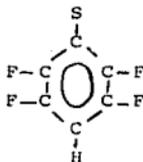
$\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ para la serie 2

Los dos pseudohalógenos empleados se representan como SR_f en la estructura general. La fórmula desarrollada de cada uno de ellos es:

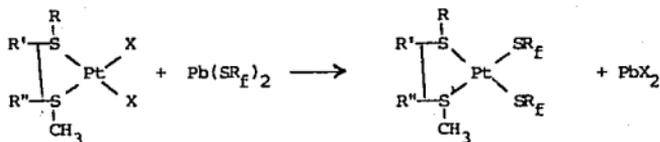
PENTAFLUOROTIOFENOLATO



p-TETRAFLUOROTIOFENOLATO



La síntesis en todos los casos, se realizó mediante la sustitución de un halógeno (Cl, Br o I) por el pseudohalógeno, mediante una reacción de doble sustitución, que de forma general se puede escribir como sigue:



Los resultados obtenidos se presentan divididos en tres partes:

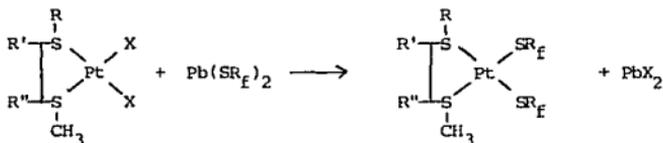
A. Reacción General. Aquí se presenta la reacción y se discuten los factores que influyen en ellas.

B. Caracterización de cada una de las series. En esta parte se presentan los resultados observados para cada una de las series obtenidas. Para facilitar la discusión, las series se numeraron de la siguiente manera: Serie 1 es la que contiene como pseudohalógeno al SC_6F_5 ; mientras que Serie 2 es la que contiene como pseudohalógeno al $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$.

C. Comportamiento de los compuestos de cada una de las series, analizando el comportamiento de compuestos análogos de la serie 1 con los de la serie 2 y también comportamiento en relación a su estabilidad. En esta parte, también se presenta y discute la reacción general de descomposición propuesta para los complejos de las dos series.

A. REACCIÓN GENERAL

Esta es una reacción de doble sustitución (metátesis), en la cual los átomos de halógeno del complejo utilizado como materia prima son desplazados por los pseudohalógenos de la sal de plomo [$\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ para la serie 1, o $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2$ para la serie 2] obteniéndose como resultado un complejo donde el átomo de platino se encuentra totalmente rodeado por átomos de azufre. Podemos escribir la ecuación para esta reacción como:



Donde: X = Cl, Br o I

R = CH_3 , CF_3 o C_6F_5

R' = CH_3 , CF_3 o H

R'' = CH_3 , CF_3 o H

$\text{SR}_f = \text{SC}_6\text{F}_5$ o $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$

El disolvente empleado para todas las síntesis que se presentan aquí fue acetona.

La reacción anterior se puede racionalizar de varias maneras: 1) por las Ley de Acción de Masas, 2) por ser una reacción entre ácidos y bases duros y blandos, 3) por efecto trans.

1) La ley de Acción de Masas nos dice que si en una reacción tenemos un producto que sale del medio de reacción (en este caso específico por precipitación), el equilibrio de la reacción tiende hacia la derecha, lo que favorece la formación de productos.

Tenemos una reacción de la cual se obtienen dos productos: un complejo perazufrado de platino y un halogenuro de plomo. El complejo perazufrado es

soluble en acetona, mientras que el halogenuro de plomo no lo es. Como para todas las reacciones, para ésta existe una constante de equilibrio "K", que se puede escribir como:

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

tomando en cuenta que la reacción puede escribirse como:



dado que es una reacción equimolar.

Dado que uno de los productos desaparece del medio de reacción, el otro, que sí permanece dentro del medio de reacción, debe de existir en cantidades suficientes para que el valor de "K" pueda en efecto mantenerse constante.

Por lo tanto podemos concluir que la formación del complejo perazufraído se ve favorecida por la insolubilidad de las sales de plomo formadas en el medio de reacción. Es lógico pensar que será mayor el rendimiento en una reacción donde el halogenuro de plomo sea más insoluble que en una reacción donde sea menos insoluble.

2) De acuerdo a la dureza y blandura de los ácidos y de las bases, para que una reacción ocurra debemos tener un ácido blando (o débil) unido a una base dura (o fuerte), en presencia de un ácido duro unido a una base blanda. Al tenerse estas especies, la reacción será espontánea hacia la formación de dos productos: un ácido blando unido a una base blanda, y un ácido duro unido a una base dura. La reacción así descrita se puede escribir de la siguiente manera:

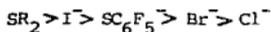


De acuerdo a la literatura ⁽⁵⁶⁾ sabemos que el platino es un ácido débil comparándolo con el plomo, así que el ácido fuerte en la reacción será el plomo. En cuanto a las bases tenemos tres halogenuros que son:

cloruro, bromuro y yoduro. Para que la reacción ocurra se necesita que todas ellas sean bases más fuertes que cualquiera de los dos pseudohalógenos empleados. Consultando la misma literatura (52, 5) se encuentra que ambos tiofenolatos, el pentafluoro y el p-tetrafluoro, son bases más blandas que el fluoruro, bromuro o cloruro, pero más fuertes que el yoduro. La conclusión en este caso es que la reacción ocurrirá para el caso de los complejos bromados y clorados, pero no para los yodados.

Pese a esto, experimentalmente que la reacción con yoduros no solo procede, sino que a partir de ella se obtuvo el producto deseado y con un rendimiento aparentemente mayor al de la reacciones análogas utilizando precursores bromados o clorados.

3) De acuerdo al efecto trans, tenemos las siguientes especies: (56)

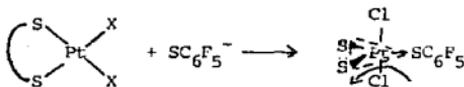


y sabemos que el ligante que contiene a SR_2 es un quelato.

A partir de lo anterior se puede suponer lo siguiente:

El ligante azufrado orientará trans a él a los sustituyentes, sean estos halógenos o pseudohalógenos, siendo que en la reacción se verán desplazados los iones bromuro y cloruro, y no el ligante azufrado.

De acuerdo al mecanismo de reacción donde interviene la formación de un complejo activado, tendremos:



Donde: X = Cl o Br

De acuerdo al efecto trans, la reacción procede cuando el halógeno del compuesto empleado como materia prima sea cloro o bromo, pero no cuando sea yodo.

Al discutirse la reacción general empleada en este trabajo, se debe aclarar que aunque en todos los casos la reacción sea de doble sustitución, la sustitución no procede de la misma manera para todos los productos obtenidos. Una forma clara de mostrar esto es comparar los rendimientos que se obtienen para cada una de las reacciones.

Hay dos factores que gobiernan el proceso de la reacción:

1) Factor estérico. aquí el tamaño de los sustituyentes de la cadena del ligante quelatado influye directamente en el rendimiento de la reacción. Un sustituyente demasiado grande evitará que la reacción proceda de manera completa, dado que el pseudohalógeno que entra como sustituyente en la molécula es de un tamaño grande, y especialmente, la molécula se desestabiliza, pudiendo llegar a descomponerse.

2) Electronegatividad. Dado que en este trabajo se utilizaron materias primas yodadas, bromadas y cloradas, tenemos que para cada una de ellas, los rendimientos son diferentes, lo que indica que la reacción no ocurre con la misma velocidad si tenemos diferentes halógenos presentes en la materia prima.

Todos estos aspectos de la reacción se discuten ampliamente al presentar los resultados obtenidos para cada serie en la siguiente parte.

B. RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSIONPRIMERA SERIE DE COMPUESTOS(SERIE 1)

Para la síntesis de todos estos compuestos, el pseudohalógeno empleado fue el pentafluorotiofenolato [$(SC_6F_5)^{-1}$].

En el cuadro 3 se presentan las fórmulas desarrolladas de las materias primas y de los complejos obtenidos al hacerlas reaccionar con $Pb(SC_6F_5)_2$. Además se numera cada uno de los productos probables, para facilitar su discusión, utilizando números romanos.

En esta serie se obtuvieron seis productos. A través de todo este trabajo, los productos numerados I a VI pertenecen a la serie 1.

En esta serie de reacciones, se obtuvo el producto deseado para los compuestos numerados I, II, III, IV y V. En ninguno de estos casos se obtuvo un subproducto de reacción además del halogenuro de plomo que precipita fuera del medio de reacción. En todos los casos (desde I hasta VI), el medio de reacción es acetona, y para los seis productos de separa por filtración una solución amarilla, de la cual se obtienen los cristales del producto deseado por evaporación del disolvente. Para identificar los productos deseados, se utilizaron espectros de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), análisis elemental y se observaron las propiedades físicas de cada uno de los productos.

Aunque en las reacciones I a V, se obtuvo el producto deseado en forma de un sólido amarillo y sólomente se observaron dos fases durante la síntesis (la solución amarilla y un precipitado blanco).

En el caso de VI no se obtuvo un sólido amarillo al evaporar el disolvente, sino que se obtuvo un chicle amarillo, pegado al fondo del vaso de precipitados, que no se pudo secar. Para purificarlo, se utilizó un aparato Soxhlet y diclorometano como disolvente, siendo los resultados de esta purificación un polvo amarillo totalmente insoluble en acetona y en diclorometano, y una solución amarilla chiclosa.

La solución chiclosa se filtró después en vacío y nuevamente se obtuvieron dos fases: un chicle amarillo mezclado a un líquido transparente, de fuerte olor azufrado y una solución amarilla.

CUADRO 3

MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS ESPERADOS PARA LA SERIE I

MATERIA PRIMA	PRODUCTO ESPERADO	NUMERO
		I
		II
		III
		IV
		V
		VI

Para identificar y estudiar este producto, se utilizó la parte del polvo que no se pudo disolver en el Soxlet.

De acuerdo a los resultados obtenidos para VI, se puede concluir que no se obtuvo un producto estable. Esto puede explicarse de dos maneras:

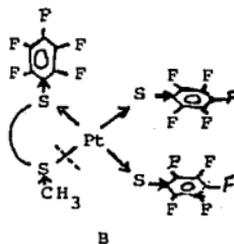
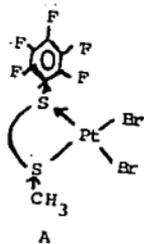
1) Por impedimento estérico. El sustituyente en el átomo de azufre vecino al átomo de platino es de mucho mayor tamaño que los sustituyentes que se encuentran en la misma posición en los ligantes de I a V (CH_3 o CF_3) y al mismo tiempo el SC_6F_5 es de mucho mayor tamaño que el átomo de bromo que sustituye. Aunque con el impedimento estérico ocurre la sustitución del halógeno por el pseudohalógeno, el resultado de ésta es una molécula cuya forma espacial la convierte en inestable, por no poder acomodar tantos sustituyentes tan grandes. Para poder formar una molécula estable, el complejo obtenido tendrá que perder alguno de los grupos pentafluorotiofenolato siendo más sencillo que pierda el grupo unido al ligante a través de la eliminación del ligante completo. Este ligante es el que se observa como líquido oleoso transparente y con fuerte olor a azufre. El compuesto que se obtiene de esta descomposición es el polímero $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$, que ya se encuentra informado. (58)

La característica más notoria de VI es su insolubilidad, la cual se observó desde el momento que se intentó purificar usando el Soxlet.

2) Por diferencia de las electronegatividades del bromo y del pseudohalógeno. Esto explica porqué la materia prima (el complejo halogenado con bromo) es estable y el producto de reacción no lo es. Tomando en cuenta la electronegatividades del bromo y del pseudohalógeno empleado, de acuerdo a Sanderson: (5)

SUSTITUYENTE	Eg
Br	2.96
SC_6F_5	3.07

y considerando también la estructura de la materia prima comparada con la del producto:



Se puede observar que tanto en A como en B, el átomo de platino está rodeado por tres grupos de alta electronegatividad; en A son un SC_6F_5 y dos átomos de bromo, mientras que en B son tres grupos SC_6F_5 . Para ambos casos, el cuarto átomo de azufre está unido a un grupo metilo que es un donador, no un atractor, de electrones. De esto es de esperarse que en caso de descomponerse el complejo A o el complejo B, esta descomposición suceda con pérdida del ligante, labilizándose primero el enlace Pt-S, que corresponde al azufre unido al metilo.

Si tomamos en cuenta la diferencia de las electronegatividades entre el bromo y el SC_6F_5 , veremos que al sustituir los átomos de bromo, el platino se enlaza con dos grupos más electronegativos que los desplazados. Como resultado de esta sustitución tendremos al complejo B, en el cual la labilización del enlace Pt-S(CH_3) se verá todavía más favorecida que en su precursor, el complejo A.

En conclusión: es de de esperarse que en la síntesis para VI no se obtenga un producto estable, por lo que no se pudo observar el producto que se esperaba en el cuadro 3.

La síntesis de V se llevó a cabo dos veces: una partiendo del precursor clorado, y la otra partiendo del complejo bromado. Los productos obtenidos en ambos casos presentan el mismo aspecto físico, y el mismo espectro IR, por lo que se concluye que son el mismo producto.

En el siguiente cuadro se reportan la propiedades físicas de la serie.

CUADRO 4
PROPIEDADES FÍSICAS DE LA SERIE 1

PRODUCTO	NUM.	ASPECTO FÍSICO	P. DESC.	ESTABILIDAD AL MEDIO	SOLUBLE EN
	I	Cristales Amarillos	224°C	estable	acetona
	II	Polvo Amarillo	214°C	muy inestable	—
	III	Polvo Amarillo	180°C	inestable	—
	IV	Cristales Delgados Amarillos	180°C	Inestable	—
	V	Cristales Amarillos	234°C	Estable	acetona
	VI	Chicle	147°C	Muy Inestable	acetona

El aspecto físico reportado en el cuadro anterior es el que se observa a simple vista.

El punto de descomposición se tomó utilizando un aparato Fisher, en un sistema abieto. Al ocurrir la descomposición, se notan dos cosas; una es un fuerte olor a azufre que desprende el compuesto, dada la pérdida del ligante y la otra es un cambio de color del polvo o cristal del amarillo al naranja o rojo.

La estabilidad reportada es la que se observó guardando el compuesto a temperatura ambiente. Con los complejos ya purificados y secos, se observó que conforme pasaba el tiempo, la solubilidad de casi todos ellos (II, III, IV y VI) disminuía de manera notoria. Primero se volvían insolubles en acetona pero solubles en diclorometano, después se volvían insolubles también en diclorometano. Dado que esta descomposición es lenta a temperatura ambiente, no puede fijarse un tiempo de descomposición para cada uno de los complejos obtenidos. Sólomente se puede observar la variación en solubilidad y sabiendo cuanto tiempo toma, decir si es o no estable frente al medio ambiente.

La solubilidad se probó utilizando una placa de cristal, en todos los casos, el primer disolvente que se probó fue acetona. De encontrarse que el complejo era soluble en acetona, se daba por hecho que lo sería en cualquier disolvente de mayor polaridad. De ser insoluble en acetona, se comenzaba a probar con diclorometano. De no poderse disolver el complejo en ninguno de los dos, se reporta como insoluble.

Del cuadro 4 se puede observar que los complejos estables son mucho más solubles que los inestables y que los puntos de descomposición altos corresponden a los productos más estables en la serie (I y V), mientras que III y IV tienen punto de descomposición bajo y son inestables. II tiene un punto de descomposición alto y es muy inestable.

Los productos I y V son estables al ambiente. Ninguno de ellos contiene átomos de flúor en el ligante, mientras que III y IV que contienen grupos CF_3 unidos a la cadena del ligante son inestables. El complejo II también es inestable y contiene un grupo CF_3 unido directamente al azufre quelatante y no a la cadena del ligante, y su punto de descomposición es alto.

De lo anterior podemos concluir que existe una relación entre el tipo de sustituyente en la cadena del ligante, la posición de éste respecto al enlace S-Pt, la estabilidad de sus compuestos y su punto de descomposición.

La descomposición se tratará más ampliamente en la parte "C" de esta sección.

En el siguiente cuadro (cuadro 5) se muestran las principales bandas que aparecen en los espectros IR de cada uno de los complejos obtenidos, comparándolas con las de su materia prima. Las bandas del complejo perazufrado se muestran en dos columnas, una que corresponde a las bandas distintivas del $SC_6F_5^-$ y otra que contiene a todas las demás bandas del producto de reacción.

Lo primero que se observa es que en todos los casos se encuentran las bandas correspondientes al pseudohalógeno, esto es útil para la caracterización de los productos I, II, III, IV y V, dado que ninguno de ellos se obtuvo a partir de una materia prima que contuviera al $SC_6F_5^-$. En el caso de VI, tenemos las bandas para el pseudohalógeno tanto en la materia prima como en el producto de reacción.

En todos los casos (de I a VI) desaparecen algunas de las bandas características de la materia prima y aparecen algunas bandas nuevas.

Con esto se puede concluir que en todos los casos ocurre una reacción entre el complejo halogenado y la sal de plomo del pentafluorotiofenolato, obteniéndose un producto de ésta. El hecho de que se conserven las bandas del grupo metilo (2900 a 3000 y 1170 a 1189) en los complejos I, III y V y no en II, IV y VI y de que I y V sean estables al aire mientras los demás no lo son, indica que la presencia del grupo CF_3 en II, III y IV influye desde el momento de la obtención del complejo sobre el tipo de producto que se obtendrá. Esta influencia se da en relación a la estabilidad del producto, tomando en cuenta que al descomponerse pierde al ligante que es el que contiene a los grupos metilo.

Dado que en los productos numerados I hasta V existen bandas que son características del ligante junto con bandas características del pentafluoro-

De lo anterior podemos concluir que existe una relación entre el tipo de sustituyente en la cadena del ligante, la posición de éste respecto al enlace S-Pt, la estabilidad de sus compuestos y su punto de descomposición.

La descomposición se tratará más ampliamente en la parte "C" de esta sección.

En el siguiente cuadro (cuadro 5) se muestran las principales bandas que aparecen en los espectros IR de cada uno de los complejos obtenidos, comparándolas con las de su materia prima. Las bandas del complejo perazufrado se muestran en dos columnas, una que corresponde a las bandas distintivas del $SC_6F_5^-$ y otra que contiene a todas las demás bandas del producto de reacción.

Lo primero que se observa es que en todos los casos se encuentran las bandas correspondientes al pseudohalógeno, esto es útil para la caracterización de los productos I, II, III, IV y V, dado que ninguno de ellos se obtuvo a partir de una materia prima que contuviera al $SC_6F_5^-$. En el caso de VI, tenemos las bandas para el pseudohalógeno tanto en la materia prima como en el producto de reacción.

En todos los casos (de I a VI) desaparecen algunas de las bandas características de la materia prima y aparecen algunas bandas nuevas.

Con esto se puede concluir que en todos los casos ocurre una reacción entre el complejo halogenado y la sal de plomo del pentafluorotiofenolato, obteniéndose un producto de ésta. El hecho de que se conserven las bandas del grupo metilo (2900 a 3000 y 1170 a 1189) en los complejos I, III y V y no en II, IV y VI y de que I y V sean estables al aire mientras los demás no lo son, indica que la presencia del grupo CF_3 en II, III y IV influye desde el momento de la obtención del complejo sobre el tipo de producto que se obtendrá. Esta influencia se da en relación a la estabilidad del producto, tomando en cuenta que al descomponerse pierde al ligante que es el que contiene a los grupos metilo.

Dado que en los productos numerados I hasta V existen bandas que son características del ligante junto con bandas características del pentafluoro-

rotiofenolato, se puede concluir que para cada uno de ellos se obtuvo el producto cuya fórmula se propone en este trabajo. Para VI existen las bandas del pseudohalógeno desde antes que se obtenga el producto, por lo que la existencia de ellas no puede emplearse como criterio de clasificación. También para este producto (VI), las bandas propias del metilo desaparecen y se conservan todas las del pseudohalógeno y algunas otras, aunque corridas; además de aparecer las bandas en 720, 630, 330 y 300 que existen en todos los demás compuesto de esta serie. Se puede concluir que la reacción procedió pese al impedimento estérico, aunque es posible que el producto no sea el esperado.

Los espectros representativos para esta serie de complejos, se muestran en las figuras 5 y 6 y corresponden al complejo V y su materia prima.

42
 CUADRO 5

EFECTOS INFRAROJO REPRESENTATIVOS DE CADA COMPLEJO CON SC_6F_5 Y DE SU HIBRIDIA ROM

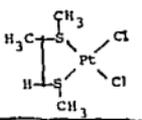
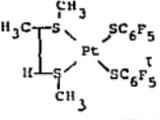
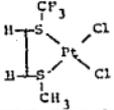
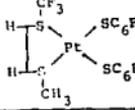
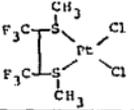
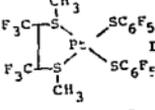
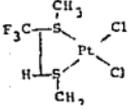
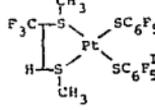
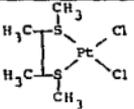
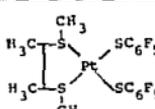
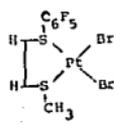
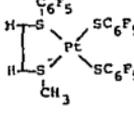
MATERIA PRIMA	BANDAS PRINCIPALES (cm^{-1})	PRODUCTO	BANDAS PRINCIPALES(cm^{-1})	
			SC_6F_5	OTRAS
	2984, 2940, 1900, 1850 1444, 1408, 1369, 1307 1253, 1231, 1156, 1100 1064, 1010, 960, 904 324, 312		1500, 1480, 1080, 970, 850	2910, 1010, 1420, 720, 630, 310
	2964, 2920, 2900, 1418 1315, 1307, 1295, 1164 1104, 1088, 1011, 969, 880, 756, 463, 431, 380		1510, 1480, 1090, 980, 850	1630, 1390 720, 630, 405, 380
	2960, 2920, 1450, 1420, 1380, 1310, 1075, 960		1510, 1480, 1090, 980, 850	2910, 2840 720, 630, 410, 330, 310
	3010, 2980, 2940, 1630, 1430, 1360, 1330, 1280, 1260, 1180, 1150, 1130, 1110, 980, 890, 860, 810, 660		1510, 1480, 1090, 980, 850	1640, 1420, 1340, 1270, 1250, 1185, 1125, 720, 630, 310, 340
	3000, 2960, 2915, 1450, 1430, 1320, 1260, 1075, 1010, 970, 710, 680, 480, 325, 315		1510, 1480, 1085, 970, 850	2920, 1630, 1420, 1390, 1360, 1270, 1210, 1140, 1060, 1010, 755, 720, 640, 630, 340, 310
	2980, 2950, 1645, 1520, 1500, 1430, 1405, 1300, 1095, 1010, 980, 860, 840		1515, 1490, 1090, 980, 850	1640, 1395, 1290, 1140, 1010, 720, 630, 330, 300

FIGURA 5
ESPECTRO INFRAROJO DEL COMPLEJO CLORADO

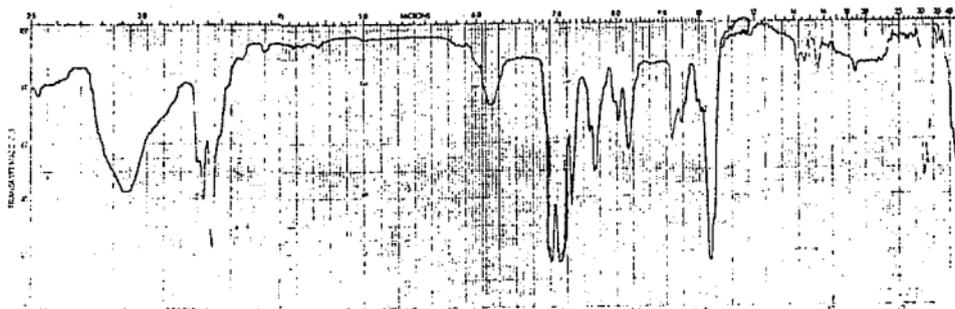
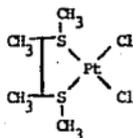
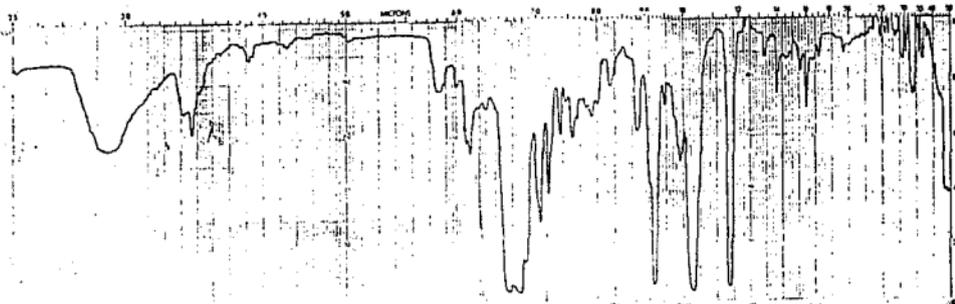
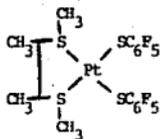


FIGURA 6
ESPECTRO INFRAROJO DE V



Para obtener mayor información, se obtuvieron los siguientes análisis elementales:

CUADRO 6
ANÁLISIS ELEMENTALES (C, H) DE LA SERIE 1

PRODUCTO	ANÁLISIS TEÓRICO/ANÁLISIS EXPERIMENTAL	
I	%C= 27.98	%H= 1.65
	%C= 28.87	%H= 1.80
II	%C= 24.97	%H= 0.91
	%C= 23.42	%H= 0.52
III	%C= 25.38	%H= 0.94
	%C= 26.15	%H= 0.51
IV	%C= 26.05	%H= 1.15
	%C= 25.93	%H= 0.91
V	%C= 29.08	%H= 1.88
	%C= 29.11	%H= 2.0
VI	%C= 29.13	%H= 0.58
	%C= 25.93	%H= 0.525

De este cuadro se puede observar que en los casos I, II, III, IV y V, el porcentaje de carbono teórico es muy parecido al encontrado experimentalmente, esto no ocurre en el caso de VI. Si tomamos en cuenta la poca solubilidad del producto VI en acetona, su espectro IR y este análisis, podemos concluir que VI es un producto diferente al esperado.

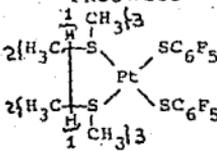
Por otra parte, la mayor diferencia entre los porcentajes de hidrógeno ocurre para II, III y IV que son inestables. Dado que el ligante es la única parte de la molécula que contiene hidrógeno, se puede suponer que al

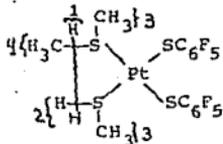
llevarse a cabo la descomposición, ésta ocurrirá con la pérdida del ligante.

Debido a la poca solubilidad de los complejos presentados, los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) se lograron sólo para dos. Los resultados se presentan en el cuadro 7, y es espectro representativo en la figura 7.

CUADRO 7

ESPECTROS DE RMN ^1H OBTENIDOS PARA I Y V

PRODUCTO	GRUPO #	TIPO DE SEÑAL	δ (ppm)	INTENSIDAD
	1	Multiplete	3.72	1
	2	Multiplete	2.85	3
	3	Multiplete	1.63	3

	1	Multiplete	3.71	1
	2	Multiplete	3.0	2
	3	Multiplete	2.67	6
	4	Multiplete	1.63	3

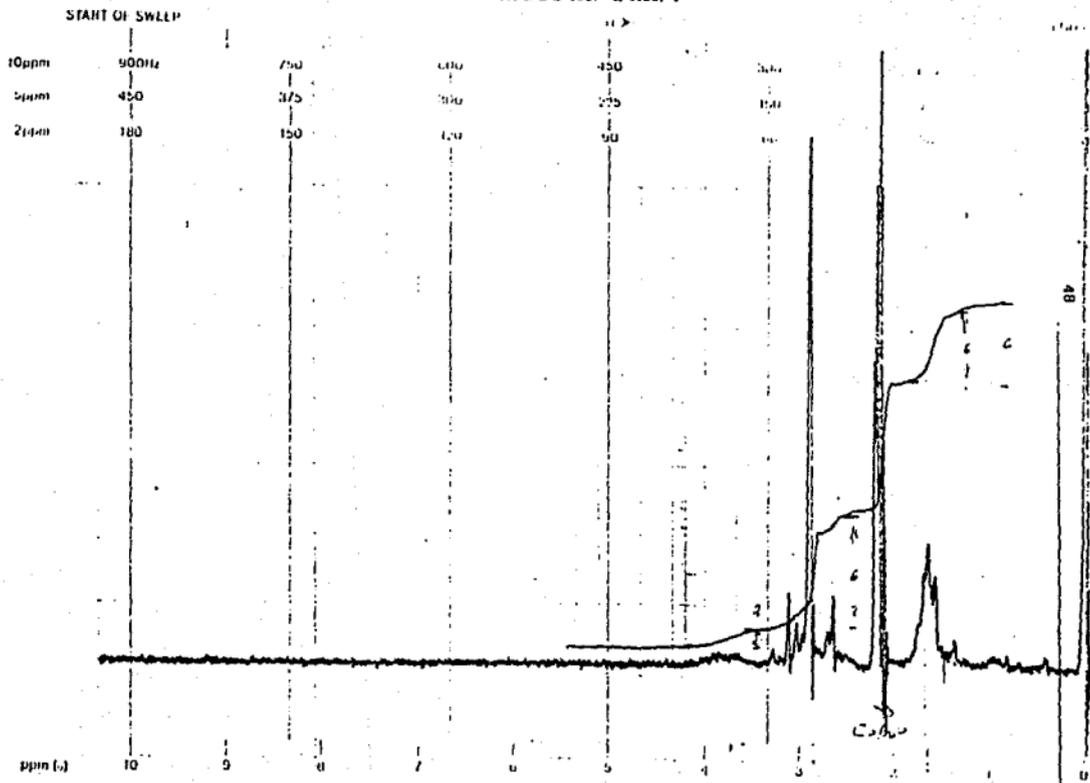
Sóamente se lograron obtener espectros de RMN para I y V debido a la baja solubilidad de los demás productos de la serie. I y V son los productos estables de la serie 1 y los únicos solubles en acetona deuterada en concentración adecuada para lograr los espectros.

Tanto para I como para V, los resultados que se obtienen son los esperados. La existencia de multipletes en todos los casos, indica la presencia de isómeros en solución. Las intensidades que se presentan son las que se calcularon a partir del espectro mostrado en la figura 7 y para ambos complejos el grupo numerado 1 es el que contiene a un sólo átomo de hidrógeno. La intensidad de la señal de éste es la unidad y las intensidad de los otros grupos que contienen hidrógeno se comparan directamente con el grupo 1 del mismo complejo.

Así tenemos que en I al grupo 2 que contiene dos átomos de hidrógeno se le calcula una intensidad de 2, mientras que a cada uno de los grupos 3, que contienen cada uno tres átomos de hidrógeno se les da una intensidad de seis y al único grupo 4, que contiene trea átomos de hidrógeno, se le da una intensidad de tres.

Para V ocurre lo mismo; el grupo 1 tiene sólo un hidrógeno, los grupos 2 y 3 están presentes dos veces cada uno en la molécula y cada uno tiene tres átomos de hidrógeno. Como también hay dos grupos 1, la señal de 2 y de 3 es el triple de la de 1.

FIGURA 7
ESPECTRO RMN ¹H PARA V



Las observaciones principales sobre los productos de la serie I son las siguientes:

1) Todos los productos numerados I a V son sólidos (cristales o polvo) amarillos. Los puntos de descomposición de todos ellos son mayores a 179° . De entre ellos, el más inestable es IV que tiene un punto de descomposición bajo (180° C).

2) En el caso del producto VI, nunca se logró llegar a un sólo producto sólido, sino que tanto en la cristalización como en la purificación del complejo se obtuvieron mezclas chiclosas. Además su punto de descomposición es muy bajo (147° C) y su análisis elemental no corresponde al esperado. Se puede concluir que éste producto fue altamente inestable.

3) Los complejos obtenidos se descomponen a temperatura ambiente al paso del tiempo; al descomponerse se van tornando más insolubles, primero en acetona y luego en disolventes de mayor polaridad. De aquí se supone que al descomponer polimericen. También se observó que los complejos menos estables tienden a tener un porcentaje de hidrógeno menor al esperado en el análisis elemental. Puede suponerse que al descomponer poco a poco, pierden el ligante azufrado, que es única parte de la molécula que contiene hidrógeno.

4) La estabilidad para todos los productos de la serie I se manifiesta de forma directa en los puntos de descomposición de los complejos; tenemos que los menos estables tienen los puntos de descomposición más bajos.

5) Los espectros de IR para I, II, III, IV y V conservan algunas bandas de la materia prima lo que permite identificarlos como el producto esperado. Esto no ocurre en el caso de VI.

6) Los productos que a temperatura ambiente son estables o poco inestables (I, III y V) conservan las bandas correspondientes al grupo metilo en el espectro de infrarrojo. Estas bandas se localizan entre 2900 y 3000 cm^{-1} .

Los que son compuestos inestables (II, IV y VI) pierden las bandas correspondientes al grupo metilo en los mismos espectros, lo que indica que es muy probable que la descomposición ocurra con pérdida del ligante, ya que éste contiene a todos los grupos metilo presentes en la molécula.

7) Los análisis elementales muestran que I y V tienen un porcentaje de hidrógeno parecido al esperado, siendo que son los productos que son

estables. II, III y IV tienen un porcentaje de hidrógeno bastante diferente al esperado. Esto puede explicarse si al descomponer el complejo, el ligante se pierde, por lo que un producto descompuesto tendrá que contener menos hidrógeno que uno que no se haya descompuesto.

En el caso de VI que demostró ser completamente inestable, el análisis elemental para hidrógeno es prácticamente el esperado. Esto puede explicarse si el ligante quedó mezclado de algún modo con el producto de descomposición, siendo esta mezcla la razón de que el producto obtenido fuera un chicle y no un sólido.

8) De acuerdo a las consideraciones hechas sobre impedimento estérico y electronegatividades (Eg) para VI, tenemos que existe un límite para el tamaño de los sustituyentes que pueden existir en un ligante de este tipo de complejos, además de que la electronegatividad de estos sustituyentes influye directamente sobre la estabilidad del complejo pseudohalogenado que se obtenga.

9) La reacción empleada para lograr estos complejos procede con precursores tanto bromados como clorados, y se llega en ambos casos al mismo producto. Esto se demuestra en el hecho de que V se sintetizó dos veces, siendo el precursor de la primera síntesis clorado, y el de la segunda bromado.

SEGUNDA SERIE DE COMPUESTOS

(SERIE 2)

Para todos estos compuestos se empleó como pseudohalógeno el para-tetrafluorotiofenolato ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$) que se adicionó a la reacción en forma de su sal de plomo.

En esta serie los complejos halogenados fueron tanto clorados, como bromados o yodados.

En el cuadro 8 se presentan las fórmulas semidesarrolladas de las materias primas y de los productos. También se reporta el rendimiento de cada reacción, obtenido mediante el peso del producto final, o indirectamente por medio del peso del halogenuro de plomo obtenido.

Se numera cada uno de los productos de reacción, utilizando números romanos. Los productos de esta serie llevan los números VII a X.

La caracterización se llevó a cabo de la misma manera que para la serie 1, utilizando análisis elemental, propiedades físicas, espectros infrarrojo (IR) y también resonancia magnética nuclear (RMN) de protón y de flúor para uno de los complejos obtenidos.

Para la reacción con materia prima yodada, pese a que de acuerdo a la teoría no debería proceder por la diferencia de electronegatividades se obtiene el producto deseado y con un rendimiento alto.

La razón por la que la serie 1 consta de 6 complejos y la serie 2 tiene solamente 4 es que para la serie 2 se tomaron solamente los complejos que dan un producto estable, o uno relativamente estable. Así, tenemos que cada uno de los productos obtenidos en la serie 2 es análogo a alguno de la serie 1.

CUADRO 8

MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS ESPERADOS PARA LA SERIE 2

MATERIA PRIMA	PRODUCTO	NUMERO	RENDIMIENTO
		VII	48.65%
		VIII	43.86%
		IX	45.91%
		X	87.93%

Como se observa en el cuadro 8, las síntesis realizadas a partir de precursores clorados o bromados dan rendimientos menores a 50%, alrededor de 45%, pero la síntesis donde se emplea un precursor yodado da un rendimiento de casi el doble (88%). Esto puede deberse a que en el producto recuperado haya materia prima sin reaccionar, lo cual es posible dado que el complejo yodado es café y el producto amarillo y a simple vista se observan algunas impurezas.

Otra razón por la que puede suceder esto es que el yoduro de plomo sea más insoluble en acetona que el cloruro o el bromuro y salga más rápido del medio de reacción, por lo que dada la Ley de Acción de Masas, la reacción dé como resultado una mayor cantidad de producto al utilizar un complejo yodado como materia prima.

Para esta serie todos los complejos obtenidos son más estables que para la serie 1, evitándose los problemas de trabajar con productos difíciles de caracterizar dada su inestabilidad.

Al igual que para la serie 1, se reportan las propiedades físicas en el cuadro 9. Estas se determinaron de la misma manera que para la serie anterior. Las solubilidad se determinó utilizando una placa de cristal o de porcelana y se reportan dos disolventes para cada producto de reacción, de diferentes polaridades, los cuales son acetona y cloroformo. También se observó la solubilidad en etanol, siendo todos los complejos de la serie insolubles.

Así como se se observó en la serie 1 que los compuestos con un ligante fluorado y $SC_6F_5^-$ son menos estables que los metilados, en la serie 2 los compuestos más estables son los que contienen un ligante fluorado y $SC_6F_4H^-$

Este efecto del pseudohalógeno en relación a la estabilidad del complejo se discutirá más ampliamente en la parte relativa al comportamiento en este mismo trabajo.

Junto con el cuadro 9 se presenta el cuadro 10, entre dos compuestos análogos de la serie 1 y de la serie 2 en relación a su estabilidad térmica.

Como se observa en el cuadro 8, las síntesis realizadas a partir de precursores clorados o bromados dan rendimientos menores a 50%, alrededor de 45%, pero la síntesis donde se emplea un precursor yodado da un rendimiento de casi el doble (88%). Esto puede deberse a que en el producto recuperado haya materia prima sin reaccionar, lo cual es posible dado que el complejo yodado es café y el producto amarillo y a simple vista se observan algunas impurezas.

Otra razón por la que puede suceder esto es que el yoduro de plomo sea más insoluble en acetona que el cloruro o el bromuro y salga más rápido del medio de reacción, por lo que dada la Ley de Acción de Masas, la reacción dé como resultado una mayor cantidad de producto al utilizar un complejo yodado como materia prima.

Para esta serie todos los complejos obtenidos son más estables que para la serie 1, evitándose los problemas de trabajar con productos difíciles de caracterizar dada su inestabilidad.

Al igual que para la serie 1, se reportan las propiedades físicas en el cuadro 9. Estas se determinaron de la misma manera que para la serie anterior. La solubilidad se determinó utilizando una placa de cristal o de porcelana y se reportan dos disolventes para cada producto de reacción, de diferentes polaridades, los cuales son acetona y cloroformo. También se observó la solubilidad en etanol, siendo todos los complejos de la serie insolubles.

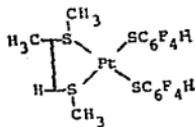
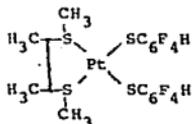
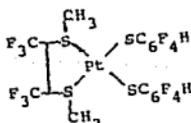
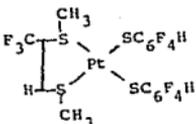
Así como se observó en la serie 1 que los compuestos con un ligante fluorado y $SC_6F_5^-$ son menos estables que los metilados, en la serie 2 los compuestos más estables son los que contienen un ligante fluorado y $SC_6F_4H^-$.

Este efecto del pseudohalógeno en relación a la estabilidad del complejo se discutirá más ampliamente en la parte relativa al comportamiento en este mismo trabajo.

Junto con el cuadro 9 se presenta el cuadro 10, entre dos compuestos análogos de la serie 1 y de la serie 2 en relación a su estabilidad térmica.

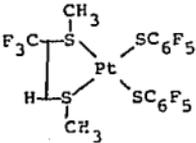
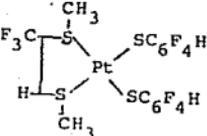
CUADRO 9

PROPIEDADES FISICAS DE LA SERIE 2

PRODUCTO	ASPECTO	P. DESC.	ESTABILIDAD	SOLUBLE EN
	VII Cristales Amarillos	177°C	Estable	Acetona Cloroformo
	VIII Agujas Amarillas	171°C	Estable	Acetona Cloroformo
	IX Polvo Amarillo	188°C	Estable	Acetona Cloroformo
	X Polvo Amarillo	No Determinado	Estable	Acetona Cloroformo

CUADRO 10

COMPARACION ENTRE LA ESTABILIDAD TERMICA DE LOS PRODUCTOS IV Y IX

FORMULA	NÚMERO	P. DESC.
	IV	180°C
	IX	188°C

En el cuadro 11 se presentan las principales bandas en los espectros infrarrojos. Al igual que en la serie 1, se presenta a las materia primas con sus bandas principales y al producto con sus principales bandas, separadas de las bandas características del pseudochalógeno y las demás bandas presentes en el complejo obtenido.

La discusión de estos espectros se hace a continuación del cuadro y los espectros representativos son las figuras 8 y 9.

CUADRO 11

ESPECTRO INFRAROJO REPRESENTATIVO DE OVA INFLUJO CON SC_6F_4H Y DE SU MUESTRA PURA

MATERIA PRIMA	BANDAS PRINCIPALES (cm^{-1})	PRODUCTO	BANDAS PRINCIPALES ^{cm⁻¹}	
			SC_6F_4H	OTRAS
	29F4, 2940, 1900, 1850, 1444, 1408, 1369, 1307, 1253, 1231, 1156, 1100, 1064, 1010, 960, 940, 324, 312		1630, 1485, 1430, 1170, 910, 890, 830, 710	2920, 1220, 300
	3000, 2960, 2915, 1450, 1430, 1320, 1260, 1075, 1010, 970, 710, 680, 640, 480, 325, 315		1630, 1480, 1430, 1170, 910, 890, 820, 710	3090, 2910, 2600, 1600, 1240, 1220, 950, 310, 660, 340, 560, 450
	3010, 2940, 2980, 1630, 1430, 1360, 1330, 1280, 1260, 1180, 1150, 1130, 1110, 980, 860, 810, 660, 340		1635, 1490, 1440, 1180, 920, 890, 810, 720	3040, 2060, 1380, 1240, 1140, 1260, 860, 670, 340, 300
	3000, 2890, 2905, 1905, 1450, 1420, 1385, 1375, 1310, 1250, 1220, 1150, 1080, 1010, 960, 970, 950, 910		1630, 1480, 1430, 1165, 910, 890, 820, 710	3040, 3710, 1900, 1590, 1380, 1220, 1150, 300

FIGURA 9
 ESPECTRO INERARRAJO DEL COMPLEJO YODADO

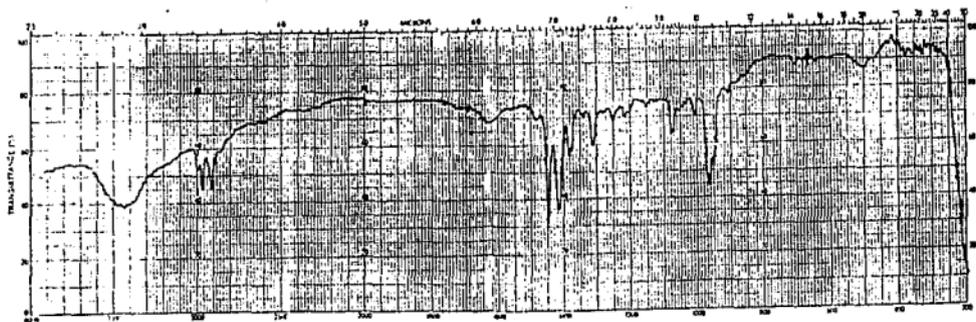
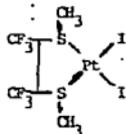
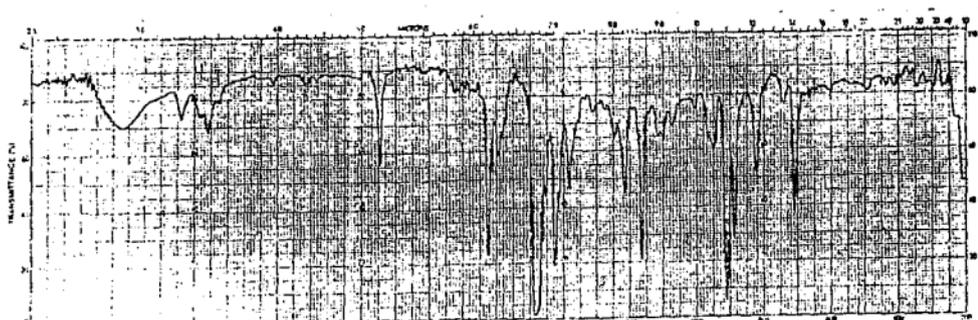
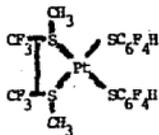


FIGURA 9

ESPECTRO INFRARROJO DE X



En todos los productos de la serie 2 se observan las bandas del pseudohalógeno SC_6F_4H , mismas que no existen en ninguna de las materias primas. También tenemos para todos los ligantes empleados en los productos VII a X por lo menos un grupo metilo. Las bandas correspondientes a este grupo (alrededor de 3000 cm^{-1}) están presentes en todos los complejos de esta serie.

También como en la serie 1, tenemos que algunas de las bandas en la materia primas desaparecen al formarse el complejo perazufrado. Por ejemplo, en todos los productos de reacción aparece una banda alrededor de 300 cm^{-1} y desaparecen las bandas que de los complejos halogenados tuviera alrededor de 1400 cm^{-1} .

También se obtuvieron diferentes espectros representativos para cada uno de los productos VII, VIII, IX y X. Estos espectros sirven tanto para identificar el producto de reacción como para demostrar que en efecto el complejo aislado después de cada una de las síntesis es diferente a cada uno de sus precursores, por comparación de los espectros IR de ambos.

También se observa que desde VII hasta X todos los complejos obtenidos contienen tanto al pseudohalógeno como al ligante metilado de los complejos halogenados que son sus precursores.

También se observa que desde VII hasta X todos los complejos obtenidos contienen tanto al pseudohalógeno como al ligante metilado de los complejos halogenados.

Dado que inclusive X es un producto de reacción y no solamente la mezcla entre la materia prima correspondiente y el pseudohalógeno, tenemos que la reacción para un complejo yodado procedió utilizando p-tetrafluorotiofenolato como anión para desplazar al yoduro.

Para continuar la caracterización de los productos obtenidos en esta serie se llevaron a cabo los análisis elementales de los productos obtenidos. Por razones operativas solamente se pudieron obtener los análisis elementales de dos de los cuatro productos que fueron VII y VIII. En ambos casos, el análisis da resultados aceptables, como lo muestra el cuadro 12.

CUADRO 12
ANALISIS ELEMENTAL (C, H) DE VII Y VIII

PRODUCTO	ANALISIS TEORICO/ANALISIS EXPERIMENTAL	
VII	%C= 24.449	%H= 2.093
	%C= 29.678	%H= 2.3692
VIII	%C= 30.547	%H= 2.263
	%C= 30.968	%H= 2.583

En ambos casos los resultados del análisis indican que el producto de reacción es el esperado. En el caso de VIII, tenemos que el análisis corresponde casi exactamente al esperado. En el caso de VII, el resultado del análisis no es tan bueno como se quisiera, pero sí indica que el compuesto analizado corresponde razonablemente bien con la fórmula que se propone para él. Posiblemente el porcentaje más alto de carbono indique que el producto de reacción contiene p-tetrafluorotiofenolato de plomo sin reaccionar, puesto que así habría un aumento en el porcentaje de carbono, sin elevar de manera notoria el de hidrógeno, como se observa en el cuadro.

Los resultados de los análisis por RMN para esta serie fueron un poco más completos que para la serie anterior, dado que estos complejos son más estables y más solubles que los de la serie 1.

En la serie 2, tenemos los espectros de RMN ^1H para tres de los cuatro productos reportados y de RMN ^{19}F para uno de ellos.

Los resultados se presentan en los dos cuadros siguientes y de la misma forma que los resultados en la serie 1.

Las figuras 10 y 11 son los espectros representativos de RMN ^1H para la serie 2.

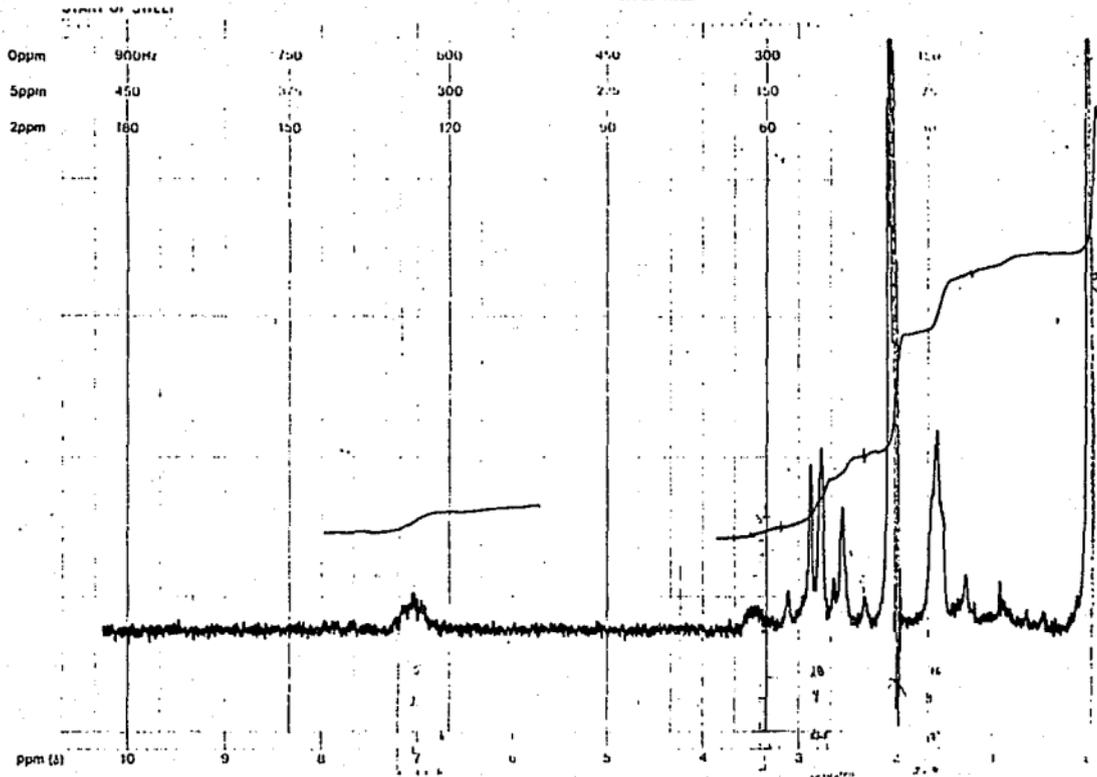
El cuadro 14 y las figuras 12 y 13 representan los resultados de RMN ^{19}F .

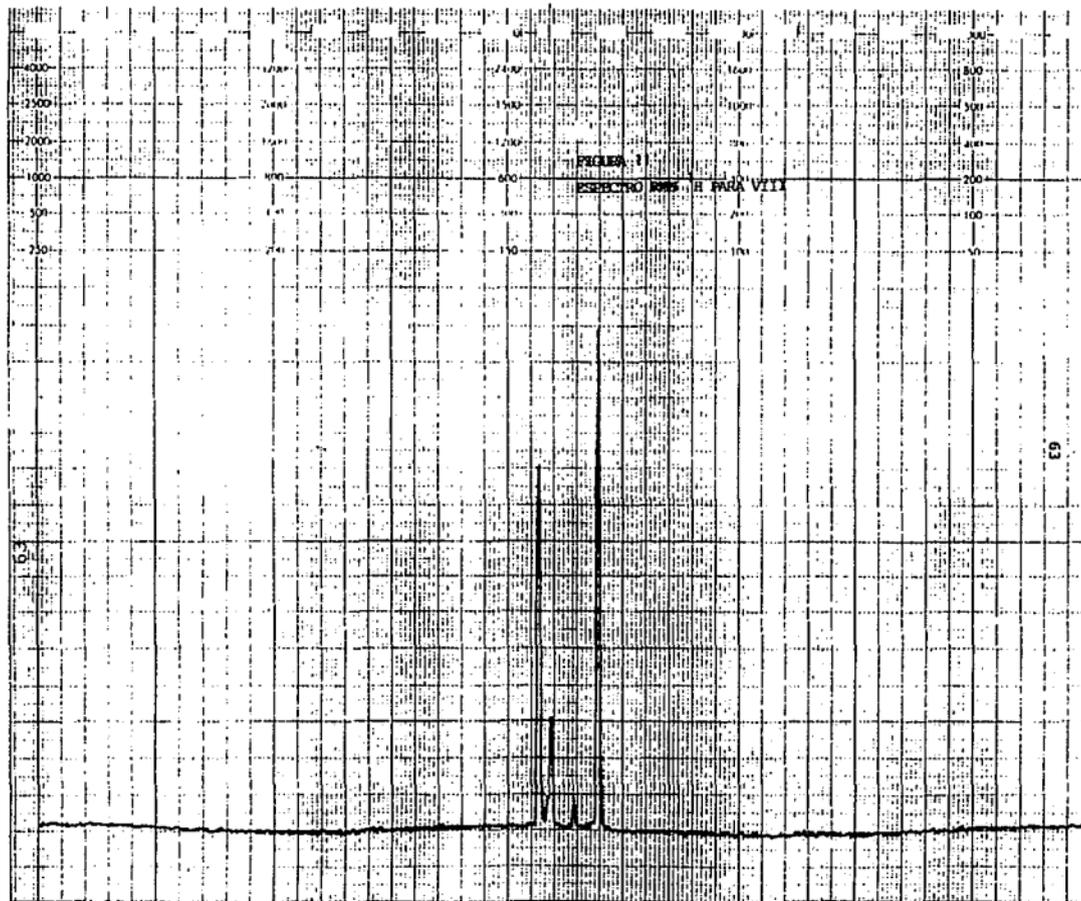
CUADRO 13

ESPECTROS DE RMN ¹H PARA LA SERIE 2

PRODUCTO	GRUPO #	TIPO DE SEÑAL	δ (ppm)	INTENSIDAD
	1	Multiplete	7.18	1
	2	Multiplete	8.73	1
	3	Multiplete	3.05	2
	4	Multiplete	2.64	6
	5	Multiplete	1.35	3
	1	Multiplete	7.0	1
	2	Multiplete	3.71	1
	3	Multiplete	1.6	3
	1	Multiplete	3.18	1
	2	Multiplete	2.85	3
	3	Multiplete	1.84	3
	4	Multiplete	7.05	1

FIGURA 10
ESPECTRO RMN ¹H PARA VIII





De los espectros de RMN ^1H se puede concluir que los resultados son los esperados para cada uno de los complejos presentados. Los espectros se analizaron de la misma manera que los obtenidos para la serie I; se tomo como grupo representativo de la unidad al que contiene un sólo átomo de hidrógeno. En todos los casos (VII, VIII y X) tenemos dos grupos que contienen un hidrógeno, siendo uno de ellos el mismo pseudohalógeno y el otro, uno de los carbonos de la cadena del ligante.

En el espectro de las figuras 10 y 11 se observa que las intensidades del grupo pseudohalógeno y del grupo de la cadena son la misma, por lo que es igual tomar cualquiera de ellos como unidad.

Una vez determinada la unidad, se comparan las intensidades de los demás grupos con ella. En el caso particular de VII tenemos que los grupos 1 y 2 tienen ambos una intensidad de 1, mientras que 3, que tiene dos átomos de hidrógeno, tiene una intensidad de dos. Los dos grupos 4, cada uno con 3 átomos de hidrógeno, nos dan una intensidad de 6, y 5 con tres átomos de hidrógeno tiene una intensidad de 3. En este espectro no aparece ninguna señal que no corresponda con la fórmula propuesta.

Para todos los espectros que se obtuvieron, las señales aparecen como multipletes, lo que nos demuestra que en solución, todos estos complejos tienen isómeros.

CUADRO 14
ESPECTRO DE RMN ^{19}F PARA VIII

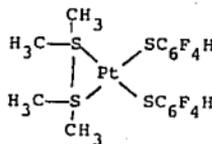
PRODUCTO	GRUPO #	TIPO DE SEÑAL	δ (ppm)	INTENSIDAD
	1	Multiplete	56.35	1
			60.61	1
	2	Multiplete	57.0	1
			64.36	1
	3	Multiplete	54.77	1
			64.83	1

FIGURA 12
ESPECTRO DE RMN ¹⁹F PARA VIII

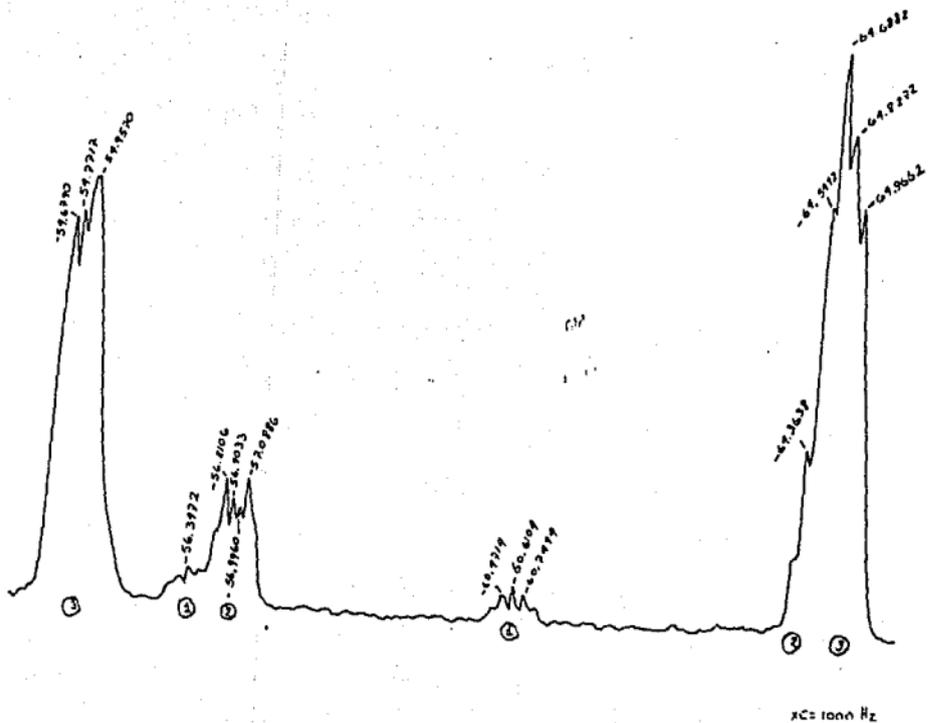
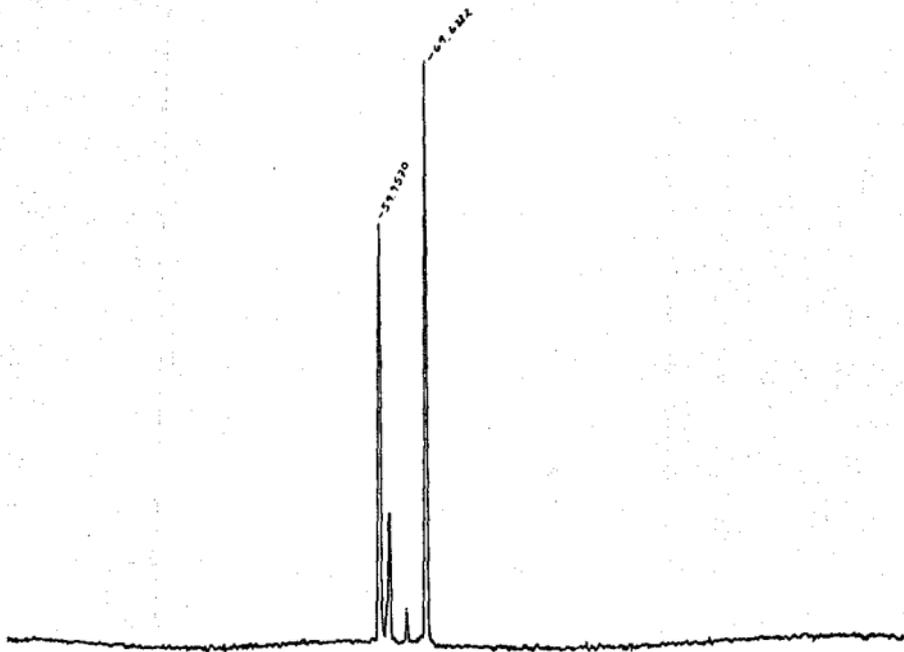


FIGURA 12
ESPECTRO DE RMN ¹⁹F PARA VIII

1175



Para analizar el espectro de ^{19}F , debemos tomar en cuenta que el ligante de VIII no contiene átomos de flúor y que la única parte de la molécula que los contiene es el pseudohalógeno, por lo que éste será la única parte del complejo que aparece en el espectro.

Dada la estructura espacial de VIII (figura 14) tenemos dos centros quirales, indicados con *, lo que permite la formación de tres mesómeros diferentes y de otros tres isómeros D y L, como se muestra en la figura 15.

Para la elaboración del cuadro 14, se le llama "grupo" a cada isómero, y por lo tanto cada señal correspondiente a un grupo representa a uno de los seis isómeros posibles. Además, cada señal tiene dos valores de delta, dado que a cada isómero le corresponden dos grupos p-pentafluorotiofenolato.

Los isómeros posibles para VIII, de acuerdo a su estructura son los que se muestran en la figura 15.

FIGURA 14

ESTRUCTURA Y CENTROS QUIRALES DE VIII

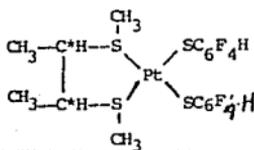
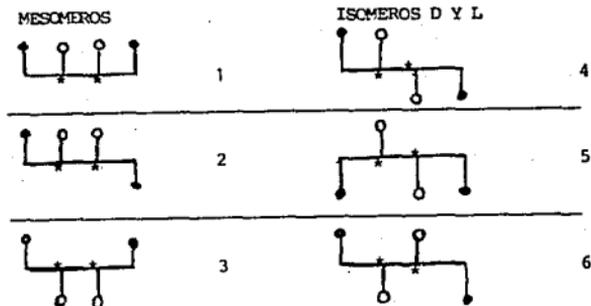


FIGURA 15

ISOMEROS MESO Y D L DE VIII(S=● CH₃=○)

De los seis isómeros propuestos, solamente existen tres en solución. Esto se puede atribuir a que los tres que no aparecen están muy poco favorecidos estereoquímicamente.

Dado que por el tamaño de los sustituyentes puede existir impedimento estérico en algunos de los isómeros, podemos suponer cuales serán los más probables para VIII.

De la figura 15, tenemos los mesómeros 1, 2 y 3. De ellos, 1 es una configuración que es muy poco probable que exista, dado que hay muy poco espacio en la molécula para acomodar a los cuatro sustituyentes juntos, dado su tamaño. La estructura de 2 presenta el mismo problema estérico que 1, por lo que tampoco es probable encontrar esta conformación espacial. El mesómero 3 es el más probable y tal vez uno de los que aparecen en el espectro.

En cuanto a las configuraciones D y L tenemos que de las estructuras 4 y 5, puede formarse cualquiera siendo más probable la 4 que la 5, ya que está más favorecida. De hecho, puede ser que sea 5 la que se muestra en muy pequeña cantidad en el espectro.

Es muy probable que se forme la estructura 6, pues es en la que los sustituyentes se orientan lo más lejos entre sí.

En conclusión, los tres isómeros del espectro de RMN ^{19}F son 3, 4 y 6.

Las observaciones importantes que se pueden hacer respecto a la serie 2 son las que siguen:

1) Los puntos de descomposición de los complejos VII, VIII, IX y X son todos mayores a 170°C , y todos los productos son solubles tanto en acetona como en cloroforno. De esto se puede concluir que son más estables que los de la serie 1, porque tardan más tiempo en volverse insolubles.

2) Los productos se descomponen térmicamente y se espera que su descomposición proceda de la misma manera que para los complejos obtenidos en la serie 1.

3) La estabilidad de cada uno de estos productos se manifiesta directamente en su temperatura de descomposición.

4) Cada uno de los complejos numerados VII hasta X tiene un espectro IR que lo caracteriza y contiene tanto las bandas del ligante como las del pseudohalógeno.

5) Todos los análisis elementales logrados corresponden a las fórmulas propuestas para cada producto.

6) De acuerdo a los resultados obtenidos para RMN ^{19}F del complejo VIII, existen tres isómeros en solución, los cuales pueden ser tanto mesómeros como isómeros DL y que son los que se muestran en la figura 16:

FIGURA 16

ISOMEROS MAS PROBABLES EN SOLUCION PARA VIII



7) El complejo X corresponde a la fórmula propuesta en el cuadro 8, lo que indica que la reacción procede desplazando el $SC_6F_4H^-$ al I^- , contradiciendo a la información teórica.

Sin embargo, dado que el complejo no está purificado, el rendimiento que aparenta ser mayor, puede no serlo en realidad, por lo que éste no puede emplearse como criterio para decir si la reacción fue o no más completa en el caso de X.

8) La reacción procede con rendimientos parecidos para precursores halogenados con cloruro o con bromuro, mientras que para precursores yodados la reacción procede con un rendimiento aparentemente mayor, aunque el producto obtenido contenga algo de materia prima sin reaccionar.

9) Todos los productos de la serie 2, numerados del VII al X son los que se esperan y todos ellos son estables a temperatura ambiente.

C. COMPARACION ENTRE LAS DOS SERIES OBTENIDAS
COMPORTAMIENTO DE DESCOMPOSICION

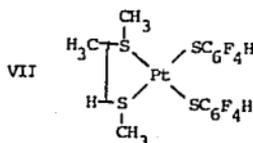
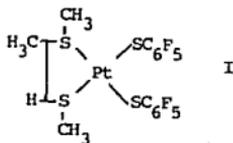
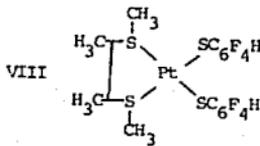
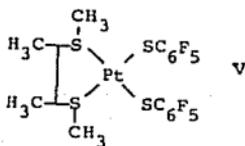
En esta parte se presenta una comparación entre las series 1 y 2, basada tanto en los espectros de RMN ^1H obtenidos para cada una como en las temperaturas de descomposición de los complejos que son análogos estructurales.

I. Comparación entre los espectros de RMN ^1H

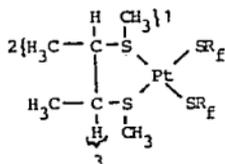
Esta comparación se llevó a cabo utilizando los complejos análogos de una y otra serie, numerando los grupos del ligante en un orden creciente de acuerdo a la concentración de estos en partes por millón (δ) observados. Después se graficó delta contra el número del grupo para facilitar la comparación. En la misma gráfica (figura 16) se colocan los dos complejos análogos y se logra observar como varía delta en un complejo perazufrado con SC_6F_5^- y en otro con $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$.

Los complejos que se comparan son V y VIII en una gráfica y I y VII en la otra (figuras 16 y 17).

Las fórmulas desarrolladas de estos compuestos son:



Para la gráfica de la figura 16, los grupos del ligante se numeran de la siguiente manera:

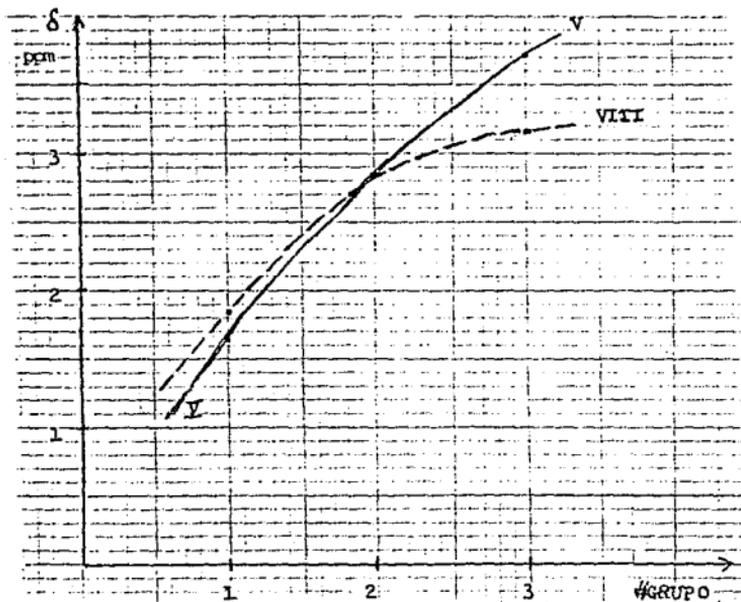


Y con la numeración y las concentraciones (δ) del espectro se obtienen la siguiente tabla y la siguiente gráfica:

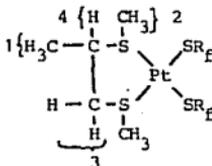
TABLE 6
COMPARACION ENTRE LOS GRUPOS OBSERVADOS EN RMN ^1H PARA V Y VIII

GRUPO	COMPUESTO	δ (ppm)
1	V	1.63
	VIII	1.84
2	V	2.85
	VIII	2.85
3	V	3.72
	VIII	3.18

FIGURA 16
GRAFICA COMPARATIVA DE ESPECTROS RMN PARA V Y VIII



Para los compuesto I y VII, los grupos del ligante se numeran de la siguiente manera:

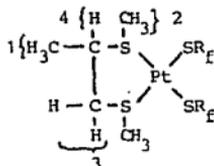


Y obtenemos los siguientes datos para graficar como se muestra en la figura 17:

TABLA 7
COMPARACION ENTRE LOS GRUPOS OBSERVADOS EN RMN ^1H PARA I Y VII

GRUPO	COMPUESTO	δ (ppm)
1	I	1.63
	VII	1.35
2	I	2.67
	VII	2.64
3	I	3.0
	VII	3.05
4	I	3.71
	VII	3.73

Para los compuesto I y VII, los grupos del ligante se numeran de la siguiente manera:

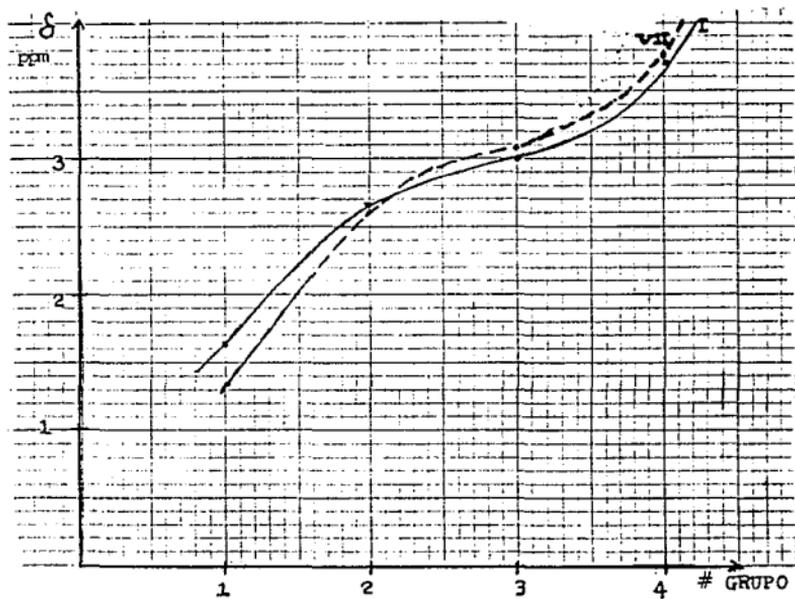


Y obtenemos los siguientes datos para graficar como se muestra en la figura 17:

TABLA 7
COMPARACION ENTRE LOS GRUPOS OBSERVADOS EN RMN ¹H PARA I Y VII

GRUPO	COMPUESTO	δ (ppm)
1	I	1.63
	VII	1.35
2	I	2.67
	VII	2.64
3	I	3.0
	VII	3.05
4	I	3.71
	VII	3.73

FIGURA 17
GRAFICA COMPARATIVA DE ESPECTROS RMN PARA I Y VII



En ambas gráficas se observa que los complejos que pertenecen a la serie 1 (I y V), tienen un aumento en abundancia que tiende más a la linealidad que los de la serie 2 (VII y VIII), dado que estos últimos forman una meseta en las gráficas correspondientes.

También podemos observar que en ambas comparaciones (I con VII y V con VIII) hay un punto en el cual las dos curvas se cruzan, lo cual demuestra que la pendiente de cada una de ellas es forzosamente diferente.

Lo anterior demuestra que el comportamiento para los complejos análogos de una y otra serie son diferentes, ya que si fueran comportamientos análogos, las curvas serían parecidas, una pasando por debajo de la otra.

Dado que la única diferencia entre los complejos comparados es el pseudohalógeno que contienen, será éste el que determine el comportamiento del complejo obtenido en lo referente a los espectros de RMN ^1H .

El comportamiento comparado de I y V es el mismo que el que se observa para V y VIII, por lo que puede extrapolarse que al llevar a cabo la comparación para III y X o para IV y IX, los resultados obtenidos serán los mismos, pese a no haberse podido obtener dichos espectros.

Otros estudios hechos en relación a los complejos obtenidos para las serie 1 y 2 son los relativos a su comportamiento de descomposición y a su estabilidad térmica y al ambiente. Los resultados de estos estudios son los que se presentan en la siguiente sección de este trabajo.

II. Comportamiento observado en los productos de ambas series.

El comportamiento de los complejos I a X se estudió tomando como base principal las diferentes estabilidades de cada uno de los productos obtenidos de cada reacción. Esta estabilidad se manifiesta básicamente de dos maneras: en la solubilidad o insolubilidad del complejo en diferentes disolventes y en la temperatura de descomposición de cada uno.

Los principales estudios en cuanto a la estabilidad se llevaron a cabo utilizando los complejos de la serie 1 (de I a VI) esto se debe a que en la serie 1 tenemos una variación muy notoria en las estabilidades de los complejos habiendo un producto altamente inestable como VI y otro muy estable como es I. Los demás productos de la serie 1 tienen estabilidades intermedias entre estos dos.

Después de presentar los resultados obtenidos en en cuanto a las estabilidades para los complejos de la serie 1 se discutirán los resultados encontrados para la serie 2 y se compararán ambas series.

Los resultados encontrados para la serie 1 que se tomaron en cuenta para los estudios de estabilidad fueron los siguientes:

1) Los complejos I, II, III, IV y V son lo suficientemente estables como para poderlos recuperar en forma de cristales o polvos. Una vez que tenemos los cristales, que en todos los casos son amarillos, estos complejos pueden almacenarse a temperatura ambiente y en atmósfera de aire, conservándose durante diferentes tiempos dependiendo de cuál complejo se trate.

2) El complejo VI es altamente inestable, por lo que no se logra obtener ningún sólido que pueda almacenarse y que corresponda con la fórmula del complejo esperado.

La inestabilidad de VI se explica tanto por impedimento estérico como por el tipo de sustituyentes que contiene (tres grupos $SC_6F_5^-$ altamente electronegativos) y que están unidos al mismo átomo central de platino.

3) El tipo de sustituyentes en el ligante influye en la estabilidad del producto obtenido no tanto por el tamaño de estos, como por su electro-

negatividad. Este punto se discute de forma más amplia un poco más adelante.

4) Todos los productos al descomponer se vuelven insolubles, primero en acetona y después en disolventes de mayor polaridad.

5) Para I, II, III, IV y V la descomposición térmica ocurre alrededor de los 200 °C. Al ocurrir ésta, el complejo cambia a un color más oscuro (café-naranja o rojo) y al mismo tiempo libera un fuerte olor a azufre.

Dado lo anterior, se supone que el complejo pierde al ligante quelatado al descomponer.

6) VI descompone a 147 ° C. 50 ° C más abajo de la temperatura de descomposición de los demás complejos de la serie. También libera un olor a azufre aunque menos fuerte que los demás complejos de la serie 1.

De esto se puede concluir que la temperaturas de descomposición se relacionan directamente con la estabilidad de los complejos.

Partiendo de estas observaciones y de las conclusiones hechas a partir de ellas, se llevaron a cabo los estudios para demostrar la validez de las mismas.

Estos estudios fueron:

La obtención de los espectros IR de los complejos, después de haberlos descompuesto térmicamente.

La recuperación de los productos de descomposición: el polímero de Pt con el pseudohalógeno y el ligante líquido.

Observación de los efectos de la humedad del ambiente y la temperatura de almacenamiento de los productos, guardando uno de ellos en el refrigerador, abierto, y probando la estabilidad del mismo complejo a baño María por debajo de su temperatura de descomposición.

Obtención del análisis elemental de un producto de descomposición y comparación con lo esperado para un polímero entre Pt y SC_6F_5 .

Conociendo la estabilidad de los complejos de la serie 1 frente al medio, se compararon las estructuras de los más estables con las de los menos estables para encontrar un factor en común que interviniera en la descomposición.

Los resultados obtenidos para cada uno de éstos estudios, fueron los siguientes:

Espectros IR:

De los espectros obtenidos como resultado de la descomposición térmica, se observa que:

No importa de cual de los complejos perazufrados de haya partido, el espectro IR del producto de descomposición es igual para todos los complejos de una misma serie.

En todos estos espectros aparecen las bandas características del SC_6F_5 , pero no las representativas del ligante.

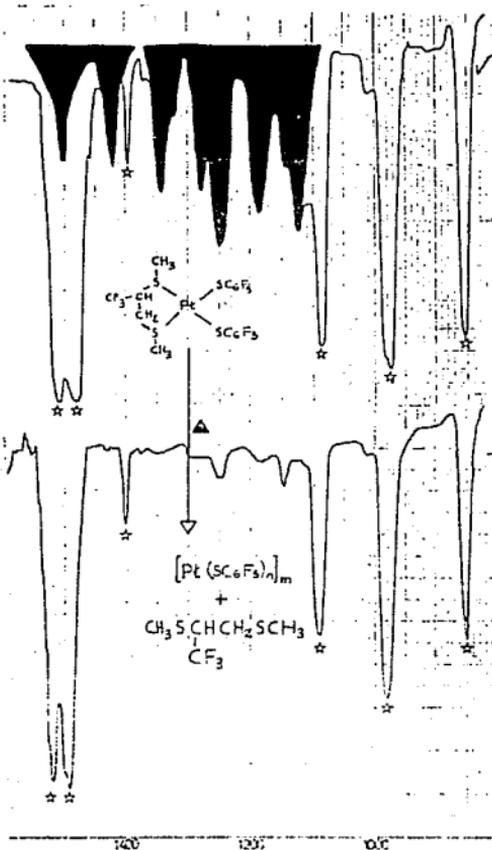
De lo anterior puede concluirse que al descomponer lo complejos de la serie 1, liberan al ligante pero conservan al pseudohalógeno.

El producto que se obtiene con platino y pentafluorotiofenolato es un polímero de la forma $[Pt(SC_6F_5)_2]_n$, el cual ya se encuentra informado en la literatura (59).

Para ilustrar los resultados obtenidos con los espectros infrarrojo, se muestran tanto la figura 18 como el cuadro 15.

FIGURA 18

ESPECTROS INFRARROJO REPRESENTATIVOS DE IV ANTES
Y DESPUES DE DESCOMPONER TERMICAMENTE



CUADRO 15
COMPARACION DE LOS ESPECTROS IR ANTES Y DESPUES DE LA
DESCOMPOSICION TERMICA

PRODUCTO	IR INDUCIDO (BANDAS PRINCIPALES) (cm^{-1})	IR DESCOMPLEJIDO (BANDAS PRINCIPALES) (cm^{-1})
I	1500, 1480, 1080, 970, 2910, 850, 1420, 720, 630, 310	1640, 1520, 1490, 1400, 1090, 980, 890
IV	1640, 1510, 1480, 1420, 1340, 1270, 1250, 1185, 1125, 1090, 980, 850, 720, 630, 340, 310	1650, 1520, 1490, 1400 1150, 1090, 980, 850
V	2920, 1630, 1510, 1480, 1420, 1390, 1360, 1270, 1210, 1140, 1085, 1060, 1010, 970, 860, 755, 720, 640, 630, 310, 340	1649, 1520, 1480, 1400 1150, 1300, 1090, 980, 850

Además, se tienen los espectros IR de IV, antes de su descomposición, durante ésta, y finalmente cuando terminó de descomponer. En los tres espectros, se puede observar el cambio en las bandas del original, hasta llegar a las bandas que son comunes a todos los productos de descomposición de ésta serie.

Las bandas de IV antes y después de descomponer se muestran en el cuadro anterior, pero las bandas durante la descomposición de IV, se muestran en el siguiente cuadro. Los tres espectros de IR, están en las siguientes figuras.

Los espectros del complejo IV antes, durante y después de su descomposición, se muestran en la figuras 19, 20 y 21, respectivamente.

FIGURA 19
 ESPECTRO INFRARROJO ORIGINAL DE IV

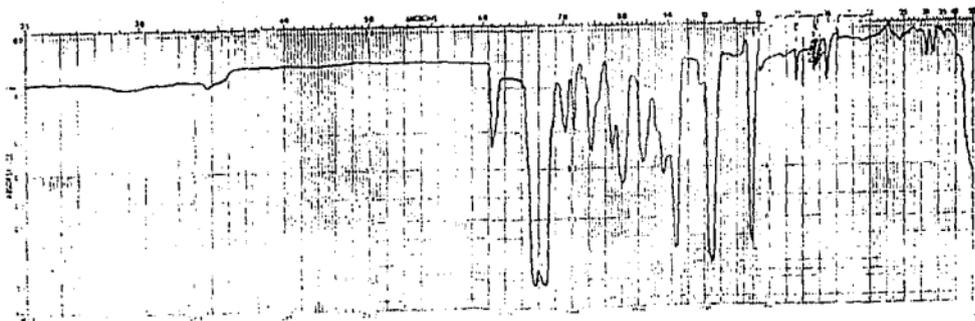
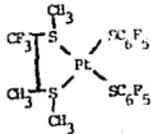


FIGURA 20
ESPECTRO INFRAROJO DE IV
DURANTE SU DESCOMPOSICION

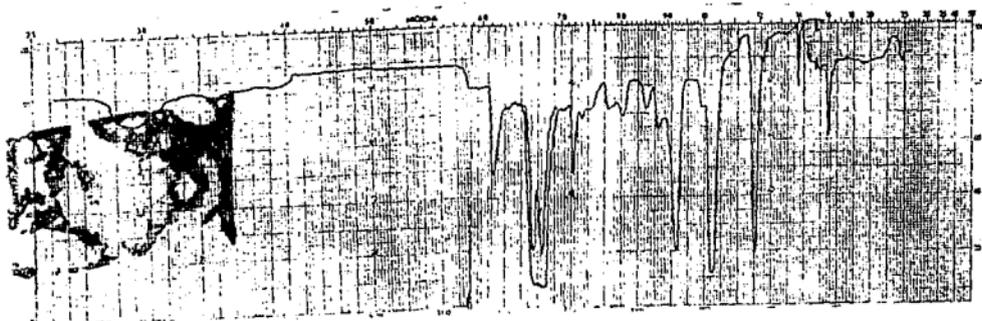
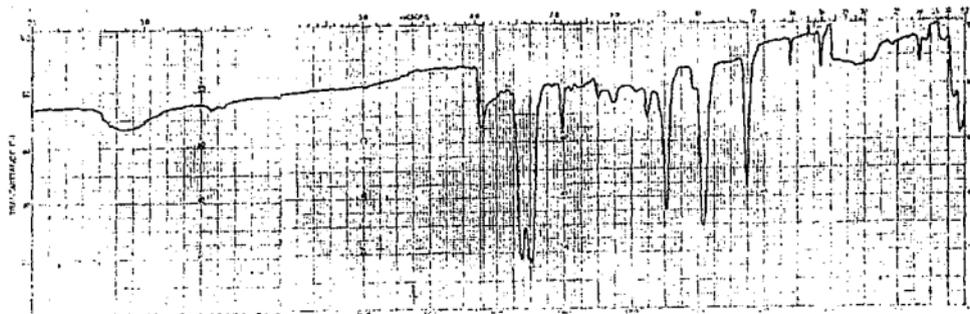


FIGURA 21
ESPECTRO INFRARROJO DE IV DESPUES DE SU DESCOMPOSICION



CUADRO 16
ESPECTRO DE IV DURANTE LA DESCOMPOSICION

PRODUCTO	PRINCIPALES BANDAS EN ESPECTRO IR (cm^{-1})
IV	1710, 1640, 1510, 1480, 1390, 1370, 1270, 1240, 1175, 1140, 1080, 980, 850, 720, 630

Se observa de los tres espectros que las bandas del producto de descomposición aparecen en todos, pero no así todas las bandas del producto original, que ya no se encuentran en el producto durante la descomposición. Las bandas correspondientes a 1420, 1340, y 1125 desaparecen al comenzarse a descomponer el producto. La banda de 1125 puede ser la que se corre primero hasta 1240, y posteriormente hasta 1250.

Además, durante la descomposición, y solamente durante la descomposición aparece una banda de 1710.

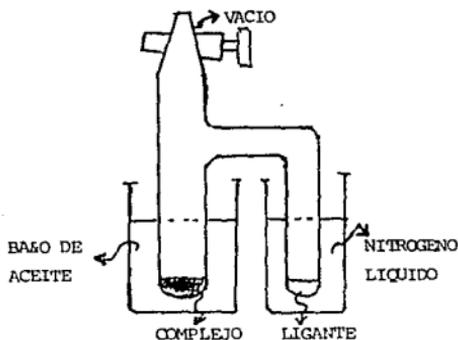
Las bandas de 1420 y 1340, que desaparecen, son las que generalmente representan al grupo $-\text{CH}_2-$, y su desaparición puede indicar la pérdida de la cadena hidrocarbonada por parte del complejo.

También debe hacerse notar que la mayoría de las bandas sufren un corrimiento durante la descomposición, y que éste corrimiento continúa hasta obtenerse el producto polimérico $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$, que se propone producto de descomposición final en todos los casos para la serie 1.

RECUPERACION DEL LIGANTE

Para ésta parte, se utilizó el aparato que se muestra en la figura 22.

FIGURA 23
APARATO EMPLEADO PARA RECUPERAR EL LIGANTE

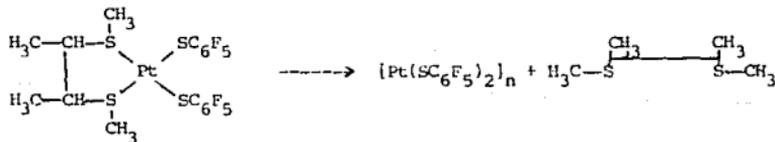


Con éste aparato se espera recuperar el ligante puro en el baño de nitrógeno líquido.

Del tubo que está en el baño de aceite, se espera recuperar un polvo que es el polímero de $Pt(SC_6F_5)$.

Para identificar al ligante, se utilizará un espectro IR, y para identificar al polímero, se utilizará el análisis elemental.

El complejo que se utilizó para éste experimento fue el número V, por que como es estable, existe la seguridad de que contiene al ligante, y por lo tanto lo puede liberar durante la descomposición térmica. La reacción para ésta descomposición es la que sigue:



Durante la descomposición, el aparato se mantuvo al vacío.

Se observó que se separa un líquido transparente y oleoso, que se condensa en el baño de nitrógeno líquido. mismo tiempo, el complejo que originalmente era amarillo, se oscurece hasta llegar a un color casi café,

en el otro tubo del aparato.

No se pudo obtener el IR del líquido, que se cree que es el ligante, dado que tiene la apariencia física del mismo, puesto que se evaporó, después de separar el aparato.

Lo que si se obtuvo fué un análisis del producto que quedó como un sólido café, y que da los siguientes resultados:

CUADRO 17
ANALISIS ELEMENTAL (C,H) PARA V DESPUES DE DESCOMPONER

FORMULA PROPUESTA	ANALISIS ELEMENTAL TEORICO/EXPERIMENTAL	
$[Pt(SC_6F_5)_2]_n$	%C= 24.28	%S= 10.79%
	%C= 24.3%	%S= 10.6%

Con éste análisis se puede reafirmar la creencia de que al descomponer, los complejos liberan al ligante azufrado, conservando al pseudohalógeno, y formando un polímero.

También el complejo I se descompuso de la misma forma que V. De I se obtuvo un análisis elemental, para el cual los porcentajes son los mismos que para el de V. El análisis de I es de C e H, encontrándose que no contiene hidrógeno el producto de descomposición.

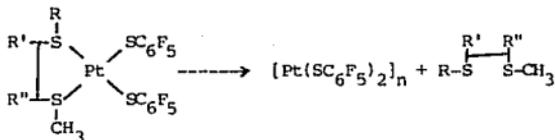
El análisis elemental se presenta en el cuadro .

CUADRO 18
ANALISIS ELEMENTAL (C,H) PARA I DESPUES DE DESCOMPONER

FORMULA PROPUESTA	ANALISIS ELEMENTAL TEORICO/EXPERIMENTAL	
$[Pt(SC_6F_5)_2]_n$	%C= 24.29	%H= 0%
	%C= 23.27%	%H= ---

Dado el resultado de los análisis, se observa que en ambos casos tenemos el mismo producto, y que éste satisface a la fórmula que se propone para él, en ambos casos.

Dado lo anterior, la reacción de descomposición se puede generalizar para todos los productos de la serie I, y escribir de la siguiente manera:



Esta reacción, pese a ser general para todos los productos de la serie, no procede en todos los casos con la misma facilidad. La velocidad de descomposición es diferente para todos los productos, y ésto es lo que nos permite conocer la estabilidad relativa de cada uno. Sabiendo que el punto de descomposición de cada complejo corresponde de manera inversa a su velocidad de descomposición (para un complejo con punto de descomposición alto, la velocidad de la reacción de descomposición, será menor), podemos ordenar los complejos de la serie 1 en una tabla donde se puedan relacionar los puntos de descomposición y la estabilidad. Si además, anotamos la fórmula semidesarrollada de cada uno de los productos, podremos discutir el efecto de los diferentes sustituyentes en la estabilidad del complejo.

El cuadro siguiente muestra las fórmulas semidesarrolladas para cada uno de los productos de la serie 1, ordenados de acuerdo a su orden de estabilidades, del más estable al más inestable.

CUADRO 19

ORDEN DE ESTABILIDAD EN LA SERIE 1 DE ACUERDO
A LOS PUNTOS DE DESCOMPOSICION

COMPUESTO	P. DESC	SOAJBLE EN	ESTABILIDAD	
	V	234°C	acetona	estable
	I	224°C	acetona	estable
	II	214°C	---	inestable
	IV	180°C	---	inestable
	III	180°C	---	inestable
	VI	147°C	---	muy inestable

Dado el cuadro anterior, podemos analizar la influencia de la estructura del ligante, en la estabilidad del complejo.

Se pueden observar varias cosas, que son:

1) Dependiendo del número de sustituyentes fluorados - presentes en la molécula, obtendremos complejos más estable, ó más inestables. Un complejo que no contiene ningún grupo fluorado en el ligante es muy estable, como se observa en I y en V, pero uno que contiene sustituyentes fluorados no será estable, como II y IV.

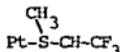
2) Dependiendo de la posición del sustituyente fluorado con respecto al átomo de azufre del ligante más cercano a dicho sustituyente, tendremos también un cambio en la estabilidad de cada complejo.

Tenemos dos posibles posiciones para cada grupo CF_3 , que son:

a) Como sustituyente directo en el átomo de azufre,



b) En posición alfa al azufre,



Aquí podemos observar que es menos estable un complejo que contenga al grupo trifluorometil en posición alfa al átomo de azufre. esto puede ejemplificarse para la serie I, con los complejos II y IV, en los que II es más estable que IV.

3) También el tamaño de los sustituyentes influye directamente en el producto final. Tenemos como ejemplo a VI, que al contener un grupo C_6F_5 unido al azufre del ligante, es totalmente inestable, ó la comparación entre IV y III, donde ambos complejos tienen una estructura muy parecida, y sus puntos de descomposición son el mismo, pero IV demostró ser más estable que III a temperatura ambiente. Por otro lado V y I también son muy parecidos, y en éste caso es más estable V que I.

Para poder explicar porqué ocurre lo anterior, al comparar I con V, y IV con III, tenemos que tomar en cuenta, no al tamaño de los sustituyentes, sino a sus efectos como atractores de grupos electroatrayerentes, ó electrodonadores.

Tenemos que el grupo metilo es un atractor de electrones, comparado al grupo trifluorometilo, que es un grupo donador de electrones.

Tomando en cuenta que el enlace S-Pt es un enlace coordinado, en el cual es el átomo de azufre el que dona el par electrónico de coordinación, y que éste enlace se rompe térmicamente ó por efecto de la humedad, se puede suponer que éste enlace muy lábil se estabilizará siempre y cuando el azufre tenga una mayor facilidad para donar su par electrónico de coordinación. Esto puede suceder cuando el grupo ó átomo sustituyente al mismo átomo donador, sea otro donador de electrones.

Para que ésto sea cierto, también sería cierto que al romperse el enlace S-Pt, el átomo de azufre recupera el par electrónico que donó para el enlace coordinado.

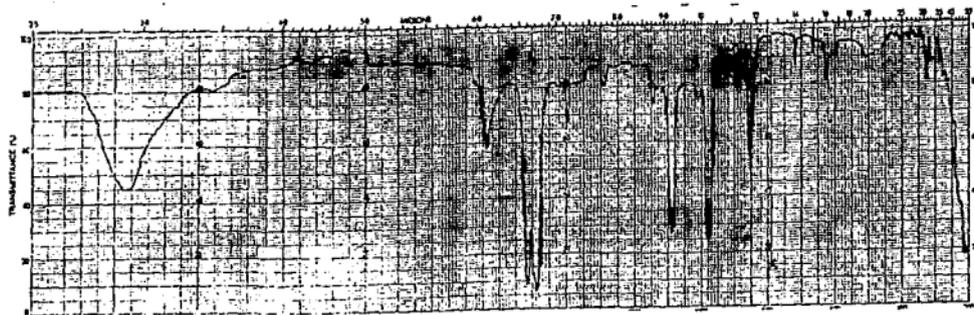
Lo anterior explicaría porqué el enlace entre el metal y el azufre en éstos complejos es más lábil con sustituyentes fluorados en alfa al azufre, que con sustituyentes fluorados directamente unidos al azufre.

EFEECTO DE LA HUMEDAD SOBRE LOS COMPLEJOS

Para observar éste, se hizo nuevamente la síntesis de IV. La primera síntesis de IV dio como resultado unos cristales amarillos, que se obtuvieron evaporando el disolvente a temperatura ambiente. En la segunda síntesis, se dejó evaporar el disolvente dentro del refrigerador, es decir a baja temperatura y alta humedad. Esta segunda vez no se obtuvieron cristales, sino que lo que se obtuvo fue un chicle amarillo. Al dejarlo más tiempo en el refrigerador y después recuperarlo se obtuvo el espectro infrarrojo de un producto de descomposición. Este espectro se muestra en la figura 23.

FIGURA 23

ESPECTRO INFRAROJO DE VI



Al sintetizar la serie 2 se espera que el comportamiento de descomposición de los productos VII a X sea análogo al de los numerados I a V.

Los efectos de la humedad y de la temperatura se observaron utilizando uno de los complejos de la serie 2 y se discuten en la siguiente parte.

Uno de los puntos de partida para estudiar la descomposición de la serie 2 fueron los resultados relativos a la serie 1, ya que ambas son análogas y se puede considerar que la reacción de descomposición es la misma para las dos, ocurriendo en ambos casos a través de la labilización del enlace Pt-S, que la descomposición ocurre por un aumento en la temperatura, aunque también ocurrirá a temperatura ambiente. De antemano se supone que los sustituyentes del ligante tendrán un efecto directo sobre la estabilidad de los complejos de la serie y que es muy posible que este efecto sea similar al que tienen los sustituyentes en la serie 1.

EFFECTOS DE LA HUMEDAD Y EL CALOR

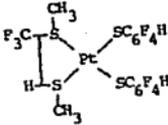
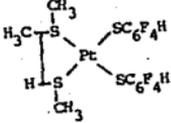
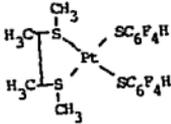
Estos efectos se determinaron con el complejo X, sabiendo que su punto de descomposición debe ser mayor a los 100° C, como es el caso de todos los complejos obtenidos.

Se disolvió un poco del complejo en acetona, y luego se puso a Baño María el complejo disuelto. La temperatura se tomó cada 10 minutos. Cuando se sumergió la solución del complejo, la temperatura era de 47°C, en el vaso. Se mantuvo sumergido durante 20 minutos, al final de los cuales la temperatura era de 68° C, que fué la más alta en todo el tiempo.

El producto obtenido, al dejar evaporar la acetona, fue un polvo café, característico de los productos de descomposición. Todo ésto es para demostrar que la humedad influye directamente en la descomposición del producto, igual que una temperatura alta, aunque sea menor que la de descomposición. Por lo tanto, si se quieren almacenar los complejos de la serie 2, y de la serie 1, evitando su descomposición, deberán de guardarse en una atmósfera seca, y a temperatura ambiente (unos 18 a 22° C).

En la serie 2 también se observó que los complejos liberan el ligante al descomponer, y que todos dan como producto final un polvo café, por lo que la reacción de descomposición que se presentó para la serie 1 también se puede aplicar a la serie 2. Como los puntos de descomposición y la solubilidad son un indicio directo de la estabilidad de los productos, podemos ordenar los productos VII, VIII y IX, cuyos puntos de descomposición conocemos, de acuerdo a la estabilidad de cada uno. También podremos observar el efecto de los sustituyentes del ligante si escribimos la fórmula semidesarrollada de cada uno. Esto se muestra en el siguiente cuadro.

CUADRO 20
ORDEN DE ESTABILIDAD EN LA SERIE 1 DE ACUERDO
A LOS PUNTOS DE DESCOMPOSICION

COMPUESTO	P. DESC	SOLUBLE EN	ESTABILIDAD
	IX 188° C	acetona cloroformo	estable
	VII 177° C	acetona cloroformo	estable
	VIII 171° C	acetona cloroformo	estable

Se puede observar que en la segunda serie, los complejos más estables son los que contienen al grupo trifluorometilo en posición alfa al azufre del ligante, de manera contraria a la serie I. También es el complejo de más bajo punto de descomposición el que tiene un ligante totalmente metilado.

TABLA 8
COMPARACIÓN EN LA DESCOMPOSICIÓN DE COMPLEJOS ANALOGOS

LIGANTE	# LIGANTE	COMPLEJO	P. DESC.
$\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3$	1	V VIII	234° C 171° C
$\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCH}_3$	2	I VII	224° C 177° C
$\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{SCH}_3$	3	IV IX	180° C 188° C

La gráfica obtenida con estos datos (temperatura de descomposición contra número de ligante) se muestra en la siguiente hoja.

En conclusión, tenemos que para la serie 1 los efectos de los sustituyentes fluorados en el ligante son opuestos a los de la serie 1.

Esto es un resultado inesperado de lo que ocurre en la descomposición de los productos obtenidos. Lo esperado era que se comportaran de manera parecida.

También se observa en la serie 2 que todos los productos son estables. El pseudohalógeno SC_6F_4H da como productos de reacción complejos más estables que los que se obtienen con SC_6F_5 , aunque los puntos de descomposición de los complejos de la serie 2 son todos menores a los de sus análogos en la serie 1.

Para hacer una comparación entre los comportamientos de descomposición de los productos parecidos entre las series 1 y 2, se hizo una gráfica (fig. 24) en la cual se presenta el comportamiento en cuanto a la descomposición de los productos (temperatura de descomposición) contra el número de átomos de flúor presentes en el ligante.

Los ligantes se numeraron de la siguiente manera:

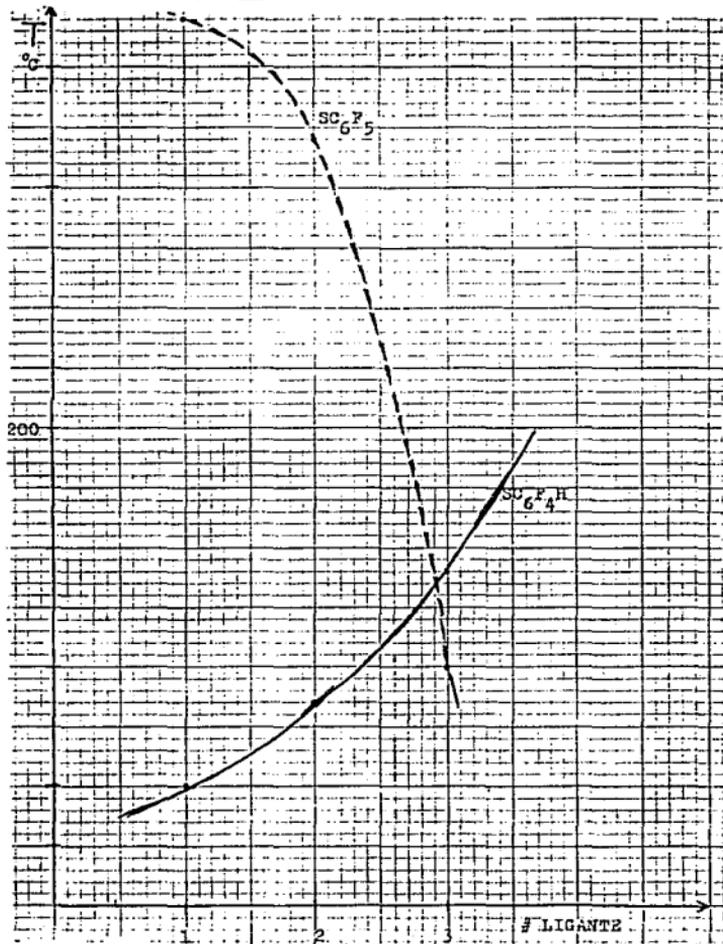
El número 1 es el que contiene un mayor número de grupos metilo, y no contiene ningún grupo trifluorometilo.

El ligante número 2 tampoco contiene grupos trifluorometilo, pero contiene un grupo metilo menos que el ligante 1.

El ligante 3 contiene un grupo trifluorometilo y un metilo.

En la siguiente tabla se muestran los ligantes con el número que se les asignó, los números de los complejos de los cuales forman parte, y el punto de descomposición de estos complejos.

FIGURA 23
GRAFICA COMPARATIVA DE LOS PUNTOS DE DESCOMPOSICION PARA
LOS DIFERENTES SELDIOHALOGENOS



CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de diez complejos perazufrados de Pt (II). También se presentan los estudios que se llevaron a cabo sobre el comportamiento de éstos productos en relación a su estabilidad, tanto térmica como a temperatura ambiente.

Los complejos aquí presentados se obtuvieron haciendo reaccionar un precursor halogenado con la sal de plomo del pseudohalógeno que se deseaba introducir en la molécula del complejo. Se utilizaron dos diferentes pseudohalógenos, el $SC_6F_5^-$ y el $SC_6F_4H^-$ dividiéndose los complejos presentados en dos series: la serie 1 contiene a todos los complejos formados con el pentafluorotiofenolato, e incluye a los complejos numerados I a VI; la serie 2 contiene a los complejos formados con tetrafluortiofenolato, e incluye a cuatro complejos, numerados VII a X.

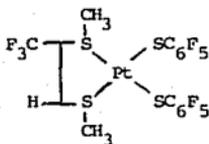
Las fórmulas y los nombres de los complejos se dan a continuación:

FORMULA	NOMBRE
	Bis metiltio 2,3,propano dipentafluorotiofenolato Pt (II) [I]
	Trifluorotio metiltio 1,2,etano dipentafluorotiofenolato Pt (II) [II]
	Bis metiltio,2,3,butano(1,tri- fluorometil) butano dipentaflu- rotiofenolato Pt (II) [III]

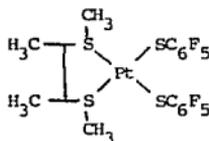
SERIE 1

FORMULA

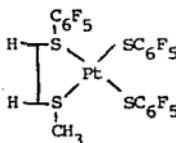
NOMBRE



Bis metiltio 2,3, (1, trifluorometil
propano dipentafluorotiofenolato Pt(II)
[IV]



Bis metiltio 2,3, butano dipenta-
fluorotiofenolato Pt (II)
[V]

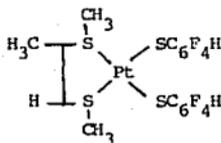


Pentafeniltio, metiltio 1,2, etano
dipentafluorotiofenolato Pt (II)
[VI]

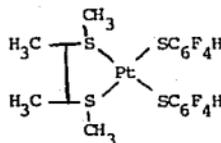
SERIE 2

FORMULA

NOMBRE



Bis metiltio 2,3, propano dipenta-
fluorotiofenolato Pt (II)
[VII]



Bis metiltio 2,3, butano ditetra-
fluorotiofenolato Pt (II)
[VIII]

SERIE 2

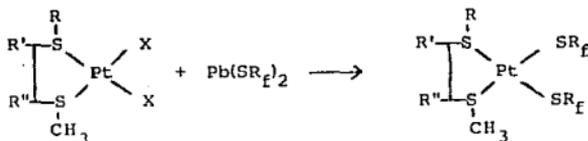
FORMULA	NOMBRE
	Bismetiltio 2,3(1, trifluorometil) propano ditetrafluorotiofenolato Pt (II)
[IX]	
	Bismetiltio 2,3(1,4, trifluoro- metil)butano ditetrafluorotiofenola- to Pt (II)
[X]	

Se puede observar que todos los complejos de la serie 2, tienen un análogo en la serie 1. La síntesis de éstos complejos análogos tienen la finalidad de proporcionar información sobre la manera que uno ú otroseudohalogeno influirá sobre el comportamiento del complejo obtenido.

Además de poder llevar a cabo una comparación sobre el efecto de uno y otroseudohalógeno empleado, en éste trabajo se obtuvo información sobre la manera como el halógeno que contiene el complejo de Pt empleado como materia prima influye en el rendimiento de la reacción. Para obtener los complejos ya mencionados, se utilizaron tanto precursores bromados, como clorados, e inclusive, yodados. Los resultados obtenidos en ésta parte son que para ambosseudohalógenos la reacción procede de igual manera y dando rendimientos del mismo orden de valores (alrededor del 45%) cuando el halógeno presente es cloro ó bromo, pero cuando el halógeno presente es yodo, los rendimientos son del orden del 80%, casi doble que utilizando cloro ó bromo.

Las conclusiones que se pueden dar con respecto tanto a los antecedentes presentados en éste trabajo como con respecto a los resultados presentados, son las siguientes:

- La reacción de doble sustitución que se propone para la síntesis de todos los complejos presentados, ocurre en todos los casos, pudiéndose escribir como:



Los factores que afectan el desarrollo de la reacción son: la estructura del complejo empleado como materia prima, si éste complejo halogenado de platino (II) tiene como halógeno al cloruro ó al bromuro, la reacción ocurre con un rendimiento alrededor del 45%, mientras que cuando el halógeno del complejo es yodo, el rendimiento aumenta. En todos los casos, el producto obtenido podrá contener algo de las materias primas empleadas, que sean solubles en acetona, por lo que es necesario purificarlo todos los complejos obtenidos.

Dado que los complejos no son estables al ambiente, y se vuelven mas susceptibles, a la descomposición al encontrarse en solución, no es posible llevar a cabo la purificación en todos los casos.

- La manera en que la reacción procede puede explicarse por medio de un mecanismo de formación de un complejo activado, formarse éste complejo, tendremos que el grupo saliente será el más electronegativo, ó sea el halógeno.

Como argumentos para producir el curso de la reacción, pueden utilizarse tanto la sustitución de un halógeno menos electronegativo por otro más electronegativo, en el átomo de plomo de la sal del empleada, ó se puede emplear la teoría de ácidos y bases duros y blandos, de acuerdo a la cual un halogenuro es una base *dura* para bromo y cloro, siendo los pseudohalogenuros empleados bases blandas; el plomo (II) es un ácido duro, mientras que el el platino (II) es un ácido blando.

Se puede predecir que sucederá una reacción partiendo de la sal de plomo del pseudohalógeno correspondiente y del complejo bromado o clorado de platino, pero no puede predecirse que sucederá una reacción para la sal de plomo y el complejo yodado de platino.

Para poder predecir si la reacción entre un complejo yodado y un pseudohalogenuro de plomo procede, sería necesario tomar en cuenta el efecto que tiene el quelato de azufre unido directamente al átomo de platino, sobre al átomo del halógeno localizado en posición trans a él. De acuerdo a los resultados encontrados, este efecto será el de aumentar el valor de electronegatividad relativa del átomo del halógeno, haciendo posible que éste reaccione frente al al p-tetrafluorotiofenolato de plomo (II).

- Cuando en el complejo que se desea obtener exista un impedimento estérico grande, no se logrará obtener un producto estable, procediendo el complejo a una descomposición por medio de la pérdida del ligante y la polimerización del dipentafluorotiofenolato del Pt (II) o del diparatetrafluorotiofenolato de Pt (II).

- Los puntos de descomposición para los complejos de la serie 2 son mayores a 170° C y menores a 189° C, mientras que los de la serie 1 son mayores a 179° C y menores a 225° C, es decir que la serie 2 tiene puntos de descomposición menores a los de la serie 1, pese a que los complejos de la serie 2 son más estables al ambiente que los de la serie 1.

- Todos los productos reportados en este trabajo presentan un punto de descomposición y no funden.

- Al ocurrir la descomposición de los productos a temperatura ambiente o térmicamente se forma en todos los casos un polímero de fórmula mínima



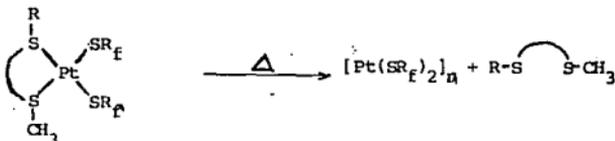
dependiendo del pseudohalógeno que contenía el complejo original.

- Esta descomposición no ocurre de manera espontánea para ninguno de los precursores halogenados y es mucho más rápida en el caso de los complejos con pentafluorotiofenolato que en el de los complejos con

p-tetrafluorotiofenolato. Esto se debe no tanto a las diferentes electronegatividades de los halógenos comparadas con las de los pseudohalógenos, o a las electronegatividades de los pseudohalógenos comparados entre sí, sino a la mayor capacidad que tiene un átomo de azufre perteneciente a un grupo fenilo pentafluorado o tetrafluorado de labilizar el enlace en posición trans a él, comparada con la misma capacidad para un átomo de halógeno.

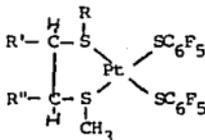
Esto se ilustra comparando las estabilidades de las materias primas, contra las de los complejos con SC_6F_4H y las de los complejos con SC_6F_5 .

- Durante el proceso de descomposición, todos los complejos pierden al ligante quelatado, por medio de la siguiente reacción:



- Existe una relación entre la estructura del complejo y su estabilidad que es como sigue:

Para los productos de la serie 1, tenemos como posibles sustituyentes a los grupos metilo, trifluorometilo o al átomo de hidrógeno dentro de una estructura básica que es:

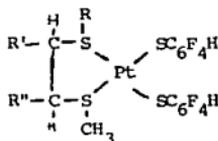


Quando tenemos que R es un grupo fluorado (trifluorometilo) el complejo será más estable que cuando R es un grupo metilo. En ninguno de los complejos sintetizados tenemos que R=H.

Por otro lado, si R' es un grupo trifluorometilo y R un grupo metilo, el complejo será más inestable que si R' fuera un grupo metilo o un átomo de hidrógeno.

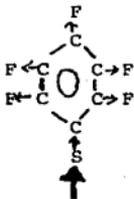
Finalmente, un complejo donde R, R' y R'' son metilos es más estable que uno donde R y R' son metilos mientras R'' es un átomo de hidrógeno.

La relación entre la estabilidad del complejo y su estructura en la serie 2, de acuerdo a la estructura básica:

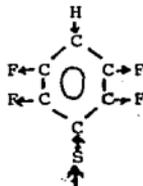


es contraria a la de la serie 1, un complejo en el cual R, R' y R'' sean grupos metilo será menos estable que uno en el que R' o R'' sean grupos trifluorometilo.

Esto puede deberse a la naturaleza electronegativa de los pseudohalógenos, dado que cada uno de ellos tiene diferentes sustituyentes unidos directamente al anillo bencénico:



PENTAFLUOROTIOFENOLATO



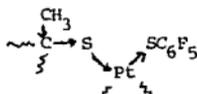
p-TETRAFLUOROTIOFENOLATO

El pentafluorotiofenolato tiene como sustituyentes en el anillo a cinco átomos de flúor, que son muy electronegativos. Dado que el anillo es aromático, estos sustituyentes que tienden a atraer electrones, tendrán

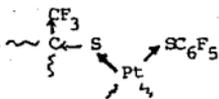
finalmente un efecto sobre el carbono unido directamente al átomo de azufre, y harán que éste sea un atractor de electrones. Es decir que al haber cinco átomos de flúor en la molécula del halogenuro, éste será un electrófilo.

Para el p-tetrafluorotiofenolato, tenemos cuatro átomos de flúor y un hidrógeno en posición para al azufre. El hidrógeno es un donador de electrones que puede estabilizar un poco a la molécula, causando que el efecto final de los átomos de flúor unidos al anillo sea menos fuerte que el que existe en el pentafluorotiofenolato. Es decir que aunque el p-p-tetrafluorotiofenolato sea electroatrayente, lo será menos que el pentafluorotiofenolato.

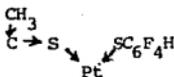
Todo esto tiene una influencia directa sobre la labilización de los enlaces Pt-ligante azufrado del complejo formado, y nos ayuda a explicar cuál es la influencia de los sustituyentes metilo y trifluorometilo como sigue: ~~teniendo~~ en cuenta sólomente si el pseudohalógeno es un electroattractor fuerte (como SC_6F_5) o moderadamente fuerte (como SC_6F_4H), podemos simplificar la labilización del enlace, dibujando sólo la parte de la molécula que nos interesa en cada caso:



Al tener un sustituyente a - tractor de electrones, el Pt puede recibir con mayor facilidad el par que dona el S del ligante, dado que el metilo en el carbono alfa, lo hace ser donador.

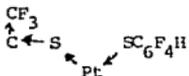


Al tener dos sustituyentes a - tractores de electrones (los dos átomos de S) el Pt tendría que donar electrones para estabilizar el enlace con el ligante.



En este caso el Pt está unido a dos donadores de electrones (o un donador y un atractor moderado), por lo que tendrá que romperse uno de los enlaces Pt-S, siendo el más labil el que une al metal con el ligante.

Aún así este tipo de complejos será estable.



En caso de tener un azufre atractor y otro donador de electrones, el enlace Pt-S del ligante se verá estabilizado, por lo que el complejo no se descompone tan fácilmente.

- En solución, estos complejos presentan isomería tanto del tipo correspondiente a isómeros meso, como del tipo correspondiente a isómeros DL. Esto se observa gracias a un espectro de resonancia magnética nuclear de flúor (RMN ^{19}F). De los seis isómeros posibles, existirán solamente aquellos en los que la ubicación espacial de los grupos sustituyentes aleje entre sí a los grupos de mayor tamaño, pudiendo existir de esta manera el complejo.

PARTE EXPERIMENTAL

En ésta sección se describen tanto la preparación de los complejos presentados en ésta tesis y los aparatos empleados para su caracterización, como la manera en que se llevaron a cabo los estudios sobre la descomposición de los complejos.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro IR de rejilla Perkin-Elmer, modelo 599 B, en el Departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química. Los espectros se obtuvieron empastillando los compuestos con KBr. El rango vibracional de éstos espectros es de 4000 a 400 cm^{-1} . Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón también se obtuvieron en la División de Estudios de Posgrado en el Departamento de Química Orgánica con un espectrofotómetro Varian modelo EM 390, de 90 MHz, a temperatura ambiente usando $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ como disolvente, y como referencia interna, TMS. Se asume el desplazamiento químico (δ) para el TMS como cero.

El espectro de RMN ^{19}F se obtuvo en el CINVESTAV del Instituto Politécnico Nacional en un aparato Varian modelo EM 390, a temperatura ambiente usando como disolvente $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ y como referencia externa CF_3COOH .

Los análisis elementales de C e H se obtuvieron en el Departamento de Química Analítica de la DEFG, en un instrumento Perkin-Elmer modelo 340-B

Los puntos de descomposición se determinaron en un aparato Fisher, con termómetro de 300° C .

Todas las manipulaciones de los complejos presentados se realizaron a temperatura ambiente y en sistemas abiertos.

Tanto los disolventes como los reactivos empleados se obtuvieron de los siguientes proveedores:

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CH_2Cl_2 , disolventes

$\text{K}[\text{PtCl}_4]$

$\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

HSC_6F_5 , $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{H}$

J.T. Baker, grado analítico (RA)

Alfa Products

Merck Schuchardt

Aldrich Chemical Co.

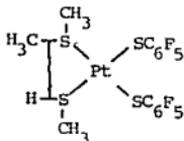
La preparación de las materias primas para la síntesis se hizo de acuerdo a los métodos publicados (50, 51, 59), siendo la síntesis de $Pb(SC_6F_5)_2$ análoga a la del $Pb(SC_6F_5)_2$.

SINTESIS DE LAS SERIES 1 Y 2

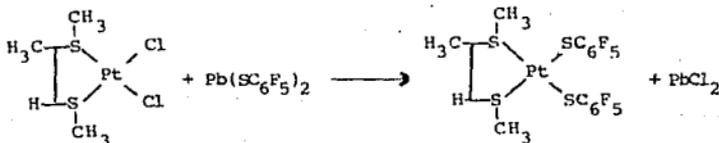
Estas síntesis se presentan separando las de la serie 1 (complejos numerado I hasta VI) de la serie 2 (complejos numerados VII a X). La síntesis de cada complejo se describe en forma separada a la de los demás.

A. SINTESIS DE LA SERIE 1

SINTESIS DE I (Bis metiltio 2,3 propano dipentafluorotiofenolato; Pt II)



Reacción de obtención:



En 15 ml de acetona, se disuelven 0.1 g (0.2494 mmol) de bis metiltio 2,3 propano dicloro Pt II, haciendo la solución dentro de un matraz de bola de 100 ml.

Lentamente y agitando se agregan a ésta solución, 15 ml de una solución de la sal de plomo, que contiene 0.15 g (0.2494 mmol) de

$\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ en acetona. Inmediatamente se observa la formación de un precipitado en el medio de reacción. Este precipitado es cloruro de plomo PbCl_2 . Se continúa la agitación durante dos minutos más después se separa el cloruro de plomo por filtración al vacío.

Se separan un polvo blanco y una solución amarilla. Esta solución amarilla se deja evaporar a temperatura ambiente. Al evaporar el disolvente se obtienen unos cristales amarillos muy pequeños. Los cristales se bajan del vaso de precipitados, y se redisuelven en 20 ml de acetona, y se vuelve a filtrar ésta solución para purificarla.

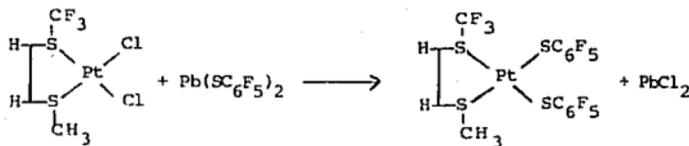
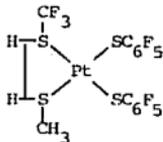
La recristalización de ésta solución purificada se hace añadiendo 14 ml de agua, para inducir la cristalización. Después se recuperan los cristales dejando evaporar el disolvente.

Del producto purificado se obtuvo el siguiente análisis elemental:

%C		%H	
T	E	T	E
27.98	28.87	1.65	1.80

No se calculó rendimiento.

SINTESIS DE II (trifluorotio metiltio 1,2 etano dipentafluoro tiofenolato Pt II)



En un matraz de bola de 100 ml se disuelven 0.06 g (0.1361 mmol) de trifluorotio metiltio 1,2 etanodioluro Pt II en 10 ml de acetona. A ésto se añaden 10 ml de una solución que contiene 0.08 g (0.1361 mmol) de $Pb(SC_6F_5)_2$. La adición se hace lentamente y con agitación. En el momento que se mezclan las dos sales, se forma un precipitado dentro del medio de reacción, que es cloruro de plomo. Después de dos minutos de reacción, se separa el precipitado por filtración al vacío, dado que éste precipitado es muy fino, alcanza un poco del cloruro de plomo a pasar por el papel filtro.

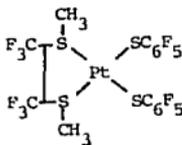
La solución resultante es de color amarillo. Para recuperar el complejo, se pasa a un vaso de precipitados y se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente. Se obtiene un polvo amarillo.

Al intentar la purificación del polvo por medio de filtración y recristalización, se observó que 15 días después de haberse obtenido el complejo, éste se había vuelto insoluble en acetona. Para redisolverlo, se utilizó diclorometano. Se logró hacer la filtración y la recristalización. Del producto recristalizado, se obtuvo el siguiente análisis elemental:

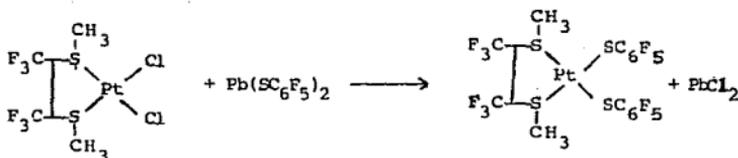
%C		%H	
T	E	T	E
24.97	23.42	0.91	0.52

No se calculó rendimiento.

SINTESIS DE III (bismetiltio 2,3 (1,4 trifluorometil butano dipentafluorotiofenolato Pt II)



Reacción de obtención de III:



En un matraz de bola de 100 ml se disuelven 0.2 g de bismetilitio 2,3 (1,4 trifluorometil butano) dicloro Pt (II) [0.161 mmol]

A ésta solución se le agregan agitando y lentamente 10 ml de una solución que contiene 0.097 g (0.161 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$. El precipitado de cloruro de plomo se forma inmediatamente en el medio de reacción.

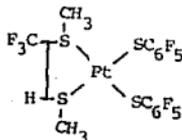
La solución amarilla resultante se separa del precipitado blanco por filtración al vacío, y se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente para recuperar el complejo. Este se obtiene en forma de cristales amarillos.

Dado que al intentar purificar II, se encontró que los complejos son inestables, el producto III no se purificó. Del producto no purificado se obtuvo el siguiente análisis elemental:

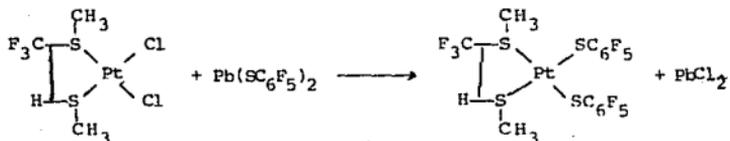
%C		%H	
T	E	T	E
25.36	26.15	0.94	0.52

No se calculó rendimiento de ésta reacción.

SINTESIS DE IV (bismetilitio 2,3(1 trifluorometilpropano) dipentafluorotiofenolato Pt II)



Reacción de obtención para IV:



En un matraz de bola de 100 ml, se disuelven 0.2 g (0.45 mmol) de bismetiltio 2,3, (1 trifluorometilpropano) dicloro Pt II, en 20 ml de acetona. Sobre esta solución se agregan lentamente y con agitación, 20 ml de una solución de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ que contiene 0.2314 g (0.45 mmol) en acetona. El precipitado de cloruro de plomo se forma inmediatamente. Para recuperar la solución amarilla resultante, se filtró al vacío inicialmente, pero el precipitado pasaba a través del filtro. Por lo tanto, se suspendió la filtración al vacío, y se filtró en un embudo de vidrio, de cola larga. Haciendo esto, se logró eliminar el precipitado de la solución.

Para recristalizar se dejó evaporar la solución amarilla a temperatura ambiente, y se obtuvieron unos cristales delgados de color amarillo.

Este producto no se purificó, y de él se obtuvo el análisis elemental que se muestra:

%C		%H	
T	E	T	E
26.05	25.93	1.15	0.91

Dos meses después de haber recristalizado este producto, se hacen pruebas de su solubilidad en acetona y en diclorometano, y se encontró que una parte de lo que se intentaba disolver era soluble y lo demás no. Después de separar las dos partes, se obtuvieron los espectro IR de cada una, y se vio que ambas son iguales entre sí, pero diferentes al complejo obtenido originalmente.

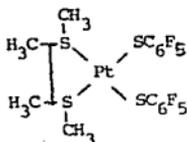
Dado lo anterior, se sintetizó IV nuevamente, con las mismas materias primas, en otra reacción equimolar, pero con menores cantidades de cada una de las materias primas.

Se disolvieron 0.853 g (0.196 mmol) de bismetiltio 2,3 (1 trifluorometil propano, dicloro Pt II, en 10 ml de acetona, en el matraz de bola de ml. Sobre esta solución, se agregó con agitación, la sal de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, en una cantidad de 0.1165 g (0.1926 mmol). El precipitado de cloruro de plomo se formó inmediatamente, y la solución se purificó

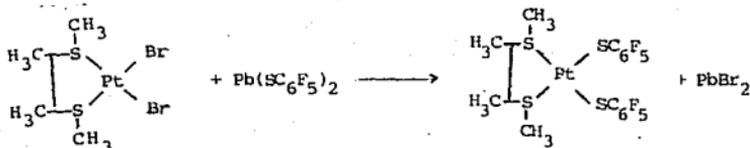
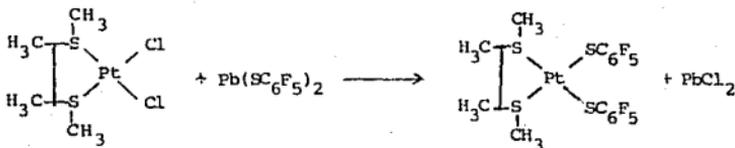
$[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$, en cantidad de 0.1165 g (0.1926 mmol). El precipitado de cloruro de plomo se forma inmediatamente, y la solución se purificó por filtración.

Esta vez, se dejó cristalizar al complejo adentro del refrigerador, y en vez de obtenerse cristales, se obtuvo un chicle amarillo, que se dejó a terminar de descomponer, y después se obtuvo su espectro IR.

SINTESIS DE V (bismetilitio 2,3 butano dipentafluortiofenolato Pt II)



Reacción de obtención:



Para obtener V a partir de el complejo bromado, se disuelven 0.2 g (0.396 mmol) de bis metiltio 2,3 (butano) dibromo Pt II, en 20 ml de acetona en un matraz de bola de 100 ml. Después se le agregan, con agitación, 20 ml de una solución que contiene 0.2396 g (0.396 mmol) de $Pb(SC_6F_5)_2$. Al momento de adicionar la solución de la sal de plomo, se forma el precipitado de bromuro de plomo.

La solución resultante se separa del precipitado por filtración al vacío. Para recuperar el complejo, se deja evaporar la acetona de la solución amarilla resultante y se obtienen unos cristales amarillos.

Para identificar éste producto se tomó un espectro IR.

Para sintetizar V a partir del complejo clorado, se disuelven 0.885 g (0.2129 mmol) de bis metiltio 2,3 butano dicloro Pt II, en 17.5 ml de acetona. Sobre ésta solución se agrega despacio y agitando, la solución de 0.1288 g (0.2129 mmol) de $Pb(SC_6F_5)_2$ en 17.5 ml de acetona.

Al momento que se comienza la adición, se forma en el matraz el precipitado blanco, que se observa porque enturbia la solución amarilla.

Para separar la solución y el precipitado, se filtra al vacío todo el contenido del matraz. Se obtiene un polvo blanco muy fino, que es $PbCl_2$, y una solución amarilla, donde está el complejo disuelto. El complejo se recupera recristalizándolo de la solución a temperatura ambiente.

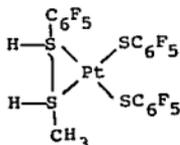
Para identificar éste producto, se obtuvo su espectro IR.

Comparando éste espectro con el del producto obtenido a partir de la materia prima bromada, se observa que ambos productos son el mismo complejo por lo que se guardan en el mismo frasco. De la mezcla de los dos, se obtuvo el siguiente análisis elemental:

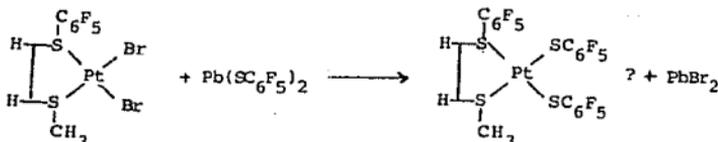
%C		%H	
T	E	T	E
29.08	29.11	1.88	2.0

No se calculó rendimiento.

SINTESIS DE VI (pentafeniltio, metiltio 1,2 etano dipentafluorotiofenolato PtII)



Reacción de obtención para VI:



En un matraz de bola de 100 ml se hace la disolución de 0.14 g (0.2 mmol) de pentafeniltio, metiltio 1,2 etano dibromo Pt II, en 20 ml de acetona. ésta solución se le agregan, agitando, 15 ml de una solución que contiene 0.1346 g (0.2 mmol) de pentafluorotiofenolato [Pb(SC₆F₅)₂]

Al igual que en las reacciones anteriores, al momento de comenzar la adición de la solución que contiene la sal de plomo, se observa turbidez en la solución, dado que se forma el precipitado del halogenuro de plomo, PbBr₂ para éste caso.

Para separar la solución amarilla resultante del precipitado de PbBr₂, se filtra al vacío y se logra obtener una solución amarillo transparente.

Para recuperar los cristales del complejo, se deja ésta solución evaporar a temperatura ambiente, y lo que se obtiene no son cristales ni polvo, sino un chicle amarillo húmedo.

Para purificar éste producto se redisuelve el chicle amarillo en diclorometano, y se pone a reflujo en un aparato Soxlet.

De ésta purificación se obtienen dos productos diferentes:

- 1° Un polvo insoluble que no filtró en el aparato.
- 2° Una solución chiclosa amarilla, que fué la parte que filtró.

Para purificar la solución amarilla chiclosa obtenida en el Soxlet, se filtró ésta al vacío, y se obtuvieron dos productos:

3° Un chiclo amarillo de fuerte olor a azufre, mezclado a un líquido oleoso transparente, que no se filtró.

4° Una solución amarilla que sí se filtró.

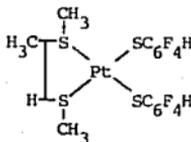
La parte más abundante del complejo fué la que no filtró en el Soxlet. De ésta se obtuvo el siguiente análisis elemental.

%C		%H	
T	E	T	E
29.13	25.93	0.58	0.525

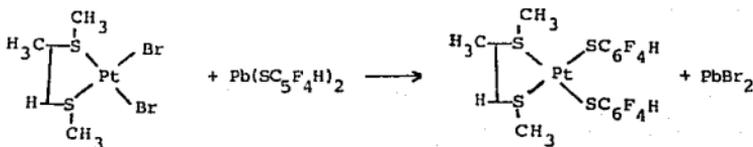
No se calculó el rendimiento de la reacción, y tampoco se cree que éste sea el producto deseado.

B. SINTESIS DE LA SERIE 2

SINTESIS DE VII (bis metilto 2,3 propano ditetrafluorotiofenolato Pt II)



Reacción de obtención de VII:



En un matraz de bola de 100 ml, se disuelven 0.12 g (0.1684 mmol) de tetrafluorotiofenolato de plomo $[Pb(SC_6F_4H)_2]$, en 40 ml de acetona. Esta solución se conserva en agitación, dada la poca solubilidad de la sal de plomo. Sobre ésta solución se agregan lentamente 40 ml de una solución que contiene 0.1034 g (0.1684 mmol) de bis metiltio 2,3 propano dibromo Pt II.

La formación del precipitado de $PbBr_2$ comienza hasta después de haber agregado 20 ml de la solución del complejo. La agitación se continúa otros 5 minutos, pese a lo cual el precipitado formado se asienta.

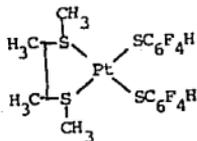
Para recuperar la solución amarilla, se filtra todo al vacío. Los cristales amarillos del complejo se obtienen dejando evaporar el disolvente a temperatura ambiente.

El complejo se identificó utilizando un espectro IR. No se purificó, y se obtuvo el siguiente análisis elemental:

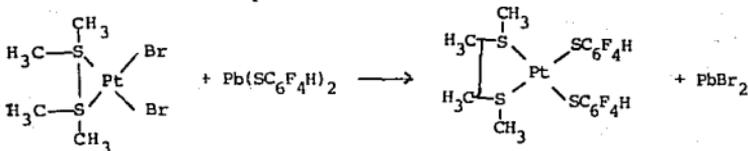
%C		%H	
T	E	T	E
24.449	29.678	2.093	2.369

El rendimiento calculado por medio del peso del halogenuro de plomo obtenido es del 48.65%,

SINTESIS DE VIII (bis metiltio 2,3 butano ditetrafluorotiofenolato Pt II)



Reacción de obtención para VIII:



En un matraz de bola de 100 ml se disuelven 0.800 g de bis metiltio 2,3 butano dibromo Pt II, ésto son 0.1584 mmol), y se agrega suficiente acetona para lograr la disolución. Sobre ésta solución y agitando, se agregan 0.0902 g (0.1584 mmol) de $Pb(SC_6F_4H)_2$, sin disolver. El precipitado de $PbBr_2$ se forma inmediatamente. La agitación se continúa 5 minutos más, y se obtienen una solución amarilla y un precipitado blanco, que se se paran filtrando al vacío.

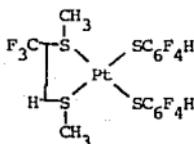
Evaporando el disolvente a temperatura ambiente, se logran recuperar unos cristales amarillos en forma de aguja.

Para identificar al producto s tomó un espectro IR, y se logró el análisis elemental que se muestra a continuación:

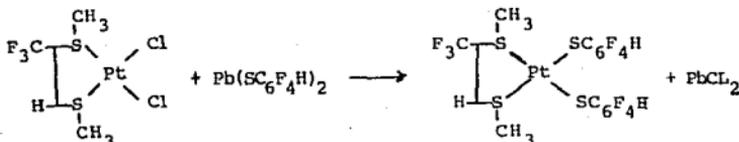
%C		%H	
T	E	T	E
30.547	30.968	2.263	2.583

El rendimiento se obtuvo por el peso directo del producto y es de 43.86%.

SINTESIS DE IX (bis metiltio 2,3 (1 trifluorometil propano) ditetrafluorotiofenolato Pt II)



Reacción de obtención:



En un matraz de bola se disuelven 0.1631 g (0.3602 mmol) de bismetilto 2,3 (1 trifluorometil) propano dicloro Pt II), en 40 ml de acetona. Sobre la solución se agregan, agitando 0.2036 g (0.3602 mmol) de la sal de plomo $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2$, sin disolver, y el precipitado de PbCl_2 se forma inmediatamente. La agitación se continúa 5 minutos más, y al filtrar la solución para separarla del precipitado, se obtuvieron los siguientes productos:

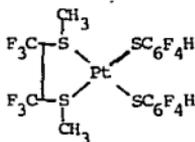
- 1° un precipitado rosa, insoluble en agua.
- 2° Un residuo amarillo insoluble en acetona.
- 3° Un precipitado amarillo muy fino, que no pudo separarse por filtración.

El punto de fusión del residuo insoluble en acetona es entre 182 y 183° C, el del precipitado que se formó en el fondo del vaso de precipitado después de la filtración fué de más de 230° C.

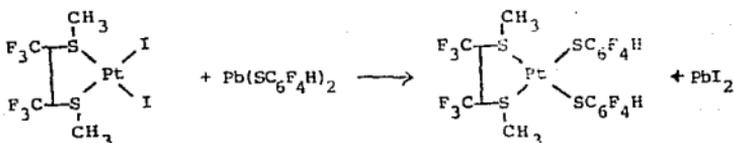
Aparte de los polvos que se formaron en el filtro y en el fondo del vaso, se obtuvo la solución amarilla, de la que se pudo recrystalizar un polvo amarillo, que se puede identificar como el producto de reacción su espectro IR. Por desgracia, de éste no pudo obtenerse un análisis elemental por razones operativas.

El rendimiento de la reacción, medido de acuerdo al peso del polvo amarillo fue del 45.914%.

SÍNTESIS DE X (bis metiltio 2,3 (1,4 trifluorometil) butano ditetrafluorotiofenolato Pt II)



Reacción de obtención de X:



En un matraz de bola de 100 ml se colocan 0.0431g (0.06097 mmol) de bismetiltio 2,3 (1,4 trifluorometil) butano diyodo Pt II, disueltos en 10 ml de acetona. Esta es una solución café. Sobre ésta solución se añaden, lentamente y agitando 0.03472 g (0.06097 mmol) de $Pb(SC_6F_4H)_2$, disueltos en 15 ml de acetona. Al momento de iniciar la adición, la solución comienza a tomar un color más claro, y continúa cambiando hasta llegar hasta amarillo. Al mismo tiempo se forma dentro del medio de reacción un precipitado blanco que se separa por filtración al vacío. El tiempo de reacción fue de 5 minutos.

Después de dejar evaporar la solución a temperatura ambiente, se obtiene un polvo amarillo, con manchas café que se deben a que el complejo recuperado contiene materia prima.

De éste polvo el rendimiento calculado es de 87.93%.

Para identificar el producto se tomó un espectro IR, pero no pudo obtenerse el análisis elemental.

ESTUDIOS SOBRE LA DESCOMPOSICION DE LOS COMPLEJOS

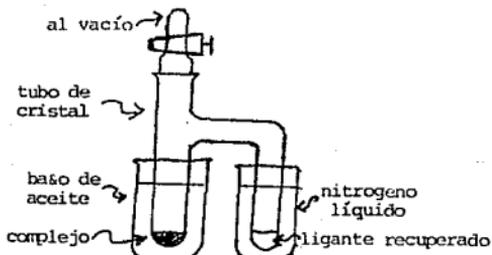
Tanto los espectros IR como los análisis elementales de los complejos en descomposición, ó descompuestos se obtuvieron utilizando los aparatos que se mencionan al principio de ésta parte experimental.

La descomposición térmica se llevó a cabo utilizando el aparato Fisher para calcular puntos de fusión, cuando se quería obtener una pequeña cantidad del producto de descomposición.

Las pruebas de solubilidad se hicieron en una placa de cristal ó de porcelana para pruebas de solubilidad, y los disolventes son los mismos que se mencionan al principio de éste capítulo.

En los experimentos para recuperar el ligante se utilizaron los complejos I y IV, ambos de la serie 1.

El aparato empleado se fabricó en el Laboratorio de Química Inorgánica de la DEFG, y es el que sigue:



Para utilizarlo, primero se coloca el complejo a descomponer en el tubo que irá sumergido en el baño de aceite, y luego se hace al máximo vacío posible en el aparato. Con el aparato a vacío, se calienta el complejo, teniendo sumergido el otro tubo en nitrógeno líquido. La temperatura se mantiene alrededor de los 240° C todo el tiempo. La descomposición del complejo dentro del aparato se observa tanto en la formación del líquido transparente que se condensa en el tubo sumergido en N₂ como en el cambio hacia un color más oscuro del complejo.

El primer intento de recuperar el ligante se hizo utilizando a IV, pero la cantidad de ligante que se obtuvo fue tan pequeña, que se perdió

por evaporación. Para el segundo experimento, se usó a I, y se obtuvo un poco más de ligante, que tampoco se pudo mandar a IR, porque se evaporó, pero el polvo oscuro que se obtuvo a partir del complejo se mandó a análisis elemental, suponiendo que su fórmula fuera $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$, y los resultados de éste análisis fueron:

%C		%H		%S	
T	E	T	E	T	E
24.28	24.3	0	---	10.79	10.6

BIBLIOGRAFIA

- 1) Kovacs, J.A., Baskin, J.K., Holm, R.H., J. Am. Chem. Soc., 107 [6], (1985) pp. 1784-6.
- 2) Kaptein, B., Wong-Griffin L., Barf G., Kellog R., J. Chem. Soc. Comm. (1987) pp. 1457-9.
- 3) Han, S., Czernuszewicz, R. S., Spiro, T. G., Inorg. Chem. 25 [14] (1986) pp. 2276-7.
- 4) Kang, B. S., Wang L. H., Wu, D. X., Wang, F., Inorg. Chem., 27 [7] (1988) pp. 1128-30.
- 5) Martín A., E., Síntesis de complejos homolépticos de Pt (II) y Pd (II) con azufre como átomo donador. Tesis licenciatura, Fac. de Química, UNAM, 1987.
- 6) Domenzaín, G. Síntesis de complejos de Rh (III), Ru (III) e Ir(III) con dietilsulfuro y pentafluorotiofenolato como ligantes. Tesis licenciatura, Fac. de Química, UNAM, 1985.
- 7) Averill, B. Herskovitz, T., Holm, R., Ibers, J., J. Am. Chem. Soc., 95, (1973), pp. 3523.
- 8) Mascharack, P., Papaefthymiou, G., Frankel, R., Holm, R., J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) pp. 6110.
- 9) Christou, G., Holm, R., Sabat, M., Ibers, J., J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) pp. 6269.
- 10) Christou, G., Sabat, M., Ibers, J., Holm, R., Inorg. Chem. 21 (1982) pp. 3518.

- 11) Girerd, J., Papaefthymiou, G., Watson, A., Gamp, E., Hagen, K., Edelstein, N., Frankel, R., Holm, R., J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) pp. 5941.
- 12) Kovacs y Holm, Inorg. Chem., 26 [5] (1987) pp. 702-11.
- 13) Bianchini, C., Meli, A., Lochi, F., Vacca, Q., Zanello, P., J. Am. Chem. Soc., 110 [12] (1988) pp. 3913- 19.
- 14) Van der Meer, H., J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) pp. 877.
- 15) Baker, E.W. y Norris, J. Chem. Soc. (1976) pp. 877.
- 16) Clark, R., Joss, S., Zvagulis, M., J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1986) pp. 1596.
- 17) Chadha, R., Kumer, R., Tuck, D. Can. J. Chem., 65 (1981) pp. 1336-42.
- 18) Qingchuan, Y., Tang, K., Hua, L., Yuzhen, H., Chen, Z., Tang Y., J. Chem. Soc. Comm. (1987) pp. 1076-7.
- 19) Barclay, G. Mc. Partlin, E., Stephenson, N., Inorg. Nuc. Chem. Lett., 3, (1967) pp. 397.
- 20) Barclay, G., Mc. Partlin, E., Stephenson, N., Acta Crystallograph. (1969).
- 21) Baker, D.J., Goodall, D. C., Moss, Chem. Comm. (1969).
- 22) Trenel, W., Krebs, B., Henkel, G., J. Chem. Soc. Comm., (1986) pp. 1527-9.
- 23) Vicente, R., Ribas, J., Cassoux, P., Valade, L., Synth. Met., 13 (1986), pp. 265-80.

- 24) Vogt, T., Faulmann, C., Soules, R., Leconte, P., Mosset, A., Castan, P., Cassoux, P., Galy, J., J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) pp. 1833-40.
- 25) Chadha, R., Kumer, R., Lopez-Grado, J. R., Tuck, D., Can. J. Chem., 66 (1988) pp. 2151-6.
- 26) Rosenfield, Armstrong, Mascharak, Inorg. Chem. 25 [17] (1986) pp. 3104-8.
- 27) Trenel, W. y Henkel, G., Inorg. Chem. 27 (1988) pp. 3896-3899.
- 28) Trenel, W., Kriege, M., Krebs, B., Henkel, G., Inorg. Chem. 27[22] (1988) pp. 3886-95.
- 29) Secherese, F., Lefevre, J., Daran, J., Jeannin, Y., Inorg. Chim. Acta 45 (1980) pp. L-45.
- 30) Pan, W., Chandler, T., Enemark, J., Stieffel, Inorg. Chem. 23 (1984) pp. 4265.
- 31) Howard, K., Rauchfuss, T. y Rheingold, A., J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) pp. 297-9.
- 32) Cragel, J., Pett, V., Glick, M., De Simone, R., Inorg. Chem., 17 (1978) pp. 2885.
- 33) Miller, K., Bruce, A., Corbin, J., Wherland, S., Stieffel, E., J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) pp. 5102.
- 34) Pan, W., Leonowitz, M., y Stieffel, E., Inorg. Chem., 22 (1983) pp. 672.
- 35) Simhon, E., Baenziger, N., Kanatzidis, M., Draganjac, M., Cocouvanis, D., J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) pp. 1218.
- 36) Roland, E., Walborsky, C., Dewen, J., Schrock, R., J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) pp. 5795.

- 37) Phillips, I.G., Ball, R.G., Cavell, R.G., *Inorg. Chem.* 27 (1988) pp. 4038 - 45.
- 39) Bellito, C., Flamini, A., Piovesana, O., *Inorg. Nuc. Chem.* 41 (1979) pp. 1677.
- 40) Franchini, G., Giusti, A., Preti, C., Tassi, L., Zannini, P., *Polyhedron* 4 [9] (1985) pp. 1553- 1558.
- 41) Ruiz, L. Stephenson, A. T., Switkes, E. S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1973) pp. 1770.
- 42) Mc. Partlin y Stephenson, *Acta Crystallograph, Sect. B* B 25 (1969) pp. 1659.
- 43) Clark, G., Waters, J. M., Whittle, K. R., *J. Chem. Soc.* (1973) pp. 821.
- 44) Coucouvanis, D., Hadjikyriacou, A., Kanatzidis, M. G., *J. Chem. Soc. Comm.* (1985) pp. 1224-5.
- 45) Wroblewski, D., Cramer, D., Ortiz, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) pp. 174-5.
- 46) Seela, J. L., Hoffmann, J., Christou, G., *J. Chem. Soc. Comm.* (1987) pp. 1957-60.
- 47) Abrahams, I. y Garner, C. D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987) pp. 1977.
- 48) Henkel, G., Betz, P., Krebs, B., *J. Chem. Soc. Comm.* (1985) pp. 1498-9.
- 49) Sigel, G., y Power, P., *Inorg. Chem.* 26 [17] (1987) pp. 2819-22.

- 50) Torrens M., H., Palladium and Platinum Complexes of bis(alkylthio) alkanes. Tesis doctoral. Dpto. de Química, Universidad de Glasgow, 1977.
- 51) Sharp y Torrens, Rev. Soc. Quim. Mex., 23 [4] (1979).
- 52) Bakabassis, E., Katsoulos, G., Tsipis, C., Inorg. Chem. 26 [19] (1987) pp. 3151- 8.
- 53) Cruz- Garritz, et. al., en prensa, Trans. Met. Chem., 16 (1991) pp 236-238.
- 54) Claver, C., Masdeu, A., Ruiz, N., Jour. of Organometallic Chem., 198 (1990) pp. 177-186.
- 55) Nordmann, J. Análisis Cualitativo y Química Inorgánica. 16^a edición, CECSA, 1982, México pp. 122-5.
- 56) Huheey, J. Química Inorgánica. Ed. HARLA, 1981, México.
- 57) Frey, U., Helm, L., Merbach, A. F., Romero, R., J. Am. Chem. Soc., 111 [21], (1989) pp. 811- 5.
- 58) Mam, F. y Purdie, D., J. Chem. Soc. (1935) pp. 1549.
- 59) Peach, M. Can. J. Chem., 46 (1968) pp. 2699.