



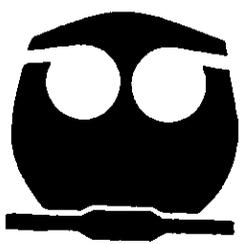
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE COMPUESTOS DE PLATINO CON FOSFINAS Y TIOFENOLATOS FLUORADOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
LUIS VILLANUEVA CUEVA

28/07/00



MEXICO, D.F.

2000



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 esta 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.

Jurado asignado:

Presidente: Dra. Norah Yolanda Barba Bherens

Vocal: Dr. Hugo Torrens Miquel

Secretario: Dra. Silvia Elena Castillo Blum

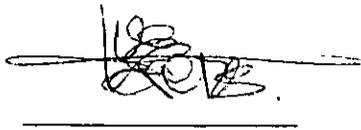
1er. Suplente: Dr. Juventino José García Alejandre

2o. Suplente: M. en C. Jorge Morgado Moreno

Sitio donde se desarrollo el tema:

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

Asesor: Dr. Hugo Torrens Miquel



Handwritten signature of Dr. Hugo Torrens Miquel, consisting of stylized initials and a surname, written over a horizontal line.

Sustentante: Luis Villanueva Cueva



Handwritten signature of Luis Villanueva Cueva, consisting of stylized initials and a surname, written over a horizontal line.



COMISIONES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

*A mis padres, Alfredo (mi hermano),
mis abuelos paternos[†] y maternos,
tíos y primos.*

*Por su existencia misma,
que ha hecho más amena la mía y
porque este trabajo, que es de que ellos,
me dio un gran tesoro:
conocimiento que guardo
en el cofre de mi mente.*

*“Cuando se va camino adelante,
hay que ir incluso contra uno mismo.
Hay que saber darlo todo, todo el corazón.
Dar la vida, morir por la causa, jeso es fácil!
Da más, entrega también lo que para ti
es máspreciado que tu vida, entrégalo;
y entonces, brotará vigoroso lo más querido para ti:
¡tu verdad! . . .”*

“el jojol”

AGRADECIMIENTOS

A aquella que me ha visto crecer durante las últimas etapas de mi vida, que me ha enseñado que no es suficiente ser profesionista para servir a la sociedad, sino que se necesita un ser una persona que sea capaz de observar lo que pasa a su alrededor, sensible a los aciertos y problemas de todos. La que enseña día con día a la sociedad que es posible vivir mejor, que es el corazón mismo de mucha gente que ha triunfado, y que exige lo mejor de toda la sociedad para que ella aporte sus mejores recursos para el crecimiento de cada uno de nosotros. Esa que nos da de comer a tantos y la que nos mantiene, aquella que nos presta su hombro para llorar y que nos abraza en nuestras alegrías y triunfos. Quien es mejor testigo de nuestras aventuras y desventuras, la que siempre recordaremos, aun alejándonos físicamente de ella, quien es capaz de forjar a los mejores hijos, dándonos todas las armas necesarias para luchar contra cualquier desventura, siempre poniendo en nuestras manos el único recurso que nos queda para discernir cual es la verdad, que es el razonamiento profundo y sin prejuicios y respeto por el de enfrente.

En fin, no terminaría de decir todo lo que siento a aquella que me ayudo a ser lo que soy orgullosamente, a mi alma mater, la *Universidad Nacional Autónoma de México*.

Para los cuates que me han enseñado a respetar a todo y a todos, entre ellos nombrare algunos por su sobrenombre, que es símbolo de respeto hacia ellos: el perrín, el chacal, pinky, tawa, chichareta, el choco, al chino, al borrego, al chilo, a Luis, a memo.

También les agradezco a Sandra, Mauro, Gina, Ricardo Canek y Lupita, que fueron mis mejores amigos durante mi estancia en la facultad, que siempre me señalaron mis errores y alabaron mis aciertos, todo a su tiempo y con bastante atino.

Agradezco con especial atención al Doctor Hugo Torrens Miquel, que no solo ha sido una importante guía para la mejor culminación de este trabajo, también me ha dado enseñanzas en este empleo diario que tenemos: la vida.

Quiero agradecer a todos los miembros del laboratorio 209 de la División de Estudios de Posgrado, grandes compañeros, a quienes debo parte del conocimiento generado con este trabajo, los que recuerdo claramente son: Mauro, Miguel, Mary, Guillermina, Jordi, la Chio, el Tibu, Jorge, Mariana, Guadalupe, Norma, Ubaldo, Efrain, Estela, Ana Lilia, Lidia.

A esos seres humanos que literalmente son ellos que lidian con el fruto de nuestro trabajo: los miembros de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y demás analistas de la facultad. Con cariño a todos ellos.

Y como tributo a todos los miembros de “Oceánica” y a todos los que hicieron esa etapa una de las de más enseñanza en mi vida; a ellos, quienes no merecen el olvido de su nombre, santo y seña (por esa razón no mencionare los nombres).

Finalmente: rindo un homenaje a Sonia y Maria quienes han sido inspiración de muchos de mis nobles pensamientos.

Y a la mujer que sabe que el amor que tengo por ella es lo más puro.

INTRODUCCIÓN

La química de los compuestos de coordinación con ligantes donadores por azufre y fósforo es tan versátil como extensa. No solo existe una inagotable cantidad de sustancias básicas -ligantes- conteniendo azufre y fósforo sino que, además, las propiedades fisicoquímicas de los centros donadores pueden ser modificadas, dentro de un amplio espectro, por los substituyentes unidos al átomo de azufre y/o fósforo.

Además de su enorme interés académico, los compuestos de coordinación fosfo-azufrados son relevantes en áreas, tales como catálisis, bioinorgánica, síntesis, productos farmacéuticos, etcétera⁽¹⁾.

Por un lado, se sabe que en compuestos de coordinación con ligantes azufrados (SR tiolatos, RSR tioéteres, etcétera) el átomo de azufre muestra diversas tendencias al unirse con los centros metálicos, lo que genera en este tipo de compuestos una amplia estereoquímica y una variedad de estequiometrías. La alta blandura y polibasicidad del átomo de azufre, da lugar tanto a compuestos monometálicos como a ejemplos de mayor nuclearidad. Esto brinda al químico experimental la posibilidad de modificar los ligantes para obtener un control relativo de la reactividad y propiedades de estos compuestos.

Una de las estrategias posibles para el control del comportamiento químico de los ligantes azufrados, es la de modificar la electronegatividad de el o los substituyentes en el azufre, por ejemplo con grupos fluorados, lo que reduce la densidad electrónica sobre el átomo de azufre, disminuyendo la posibilidad de coordinación del ligante hacia dos o más centros metálicos.

Una variable adicional para modificar la química de los compuestos de coordinación con tiolatos y fosfinas (PR_3) como ligantes, es la influencia de los sustituyentes R que se encuentran unidos al átomo de fósforo. En este caso es muy importante tomar en cuenta dos aspectos que pueden modificar de manera dramática la reactividad de las fosfinas: por un lado el factor estérico (que se detalla en los antecedentes y que se identifica como ángulo de cono Θ), y por otro, el factor electrónico (el cual se identifica como χ) que se relaciona con la electronegatividad de los grupos R y se explica también, de manera detallada, en los antecedentes.

Considerando lo anterior, el objetivo general que se tiene para este trabajo de tesis, es el de *“estudiar la química de compuestos de coordinación de platino con triarilfosfinas y tiofenolatos al modificar sus propiedades como ligantes con diferentes sustituyentes fluorados”*.

Este trabajo escrito consta de cuatro capítulos.

En el primer capítulo se incluyen los antecedentes y la información más relevante, tanto para el desarrollo experimental como para el análisis de los resultados obtenidos. Destacan aquí los antecedentes relativos a los tiolatos fluorados y aquellos relacionados con fluorofosfinas.

En el segundo capítulo se detallan los aspectos relevantes del trabajo experimental realizado en el laboratorio. Se describen el equipo instrumental, las técnicas y las metodologías utilizadas; la síntesis de materias primas y cada una de las nuevas reacciones estudiadas.

El tercer capítulo está constituido por la descripción de los resultados espectroscópicos y fisicoquímicos y de la discusión de los mismos para ofrecer una interpretación razonada y explicar el comportamiento químico observado.

El último capítulo reúne las conclusiones más importantes, obtenidas durante el análisis de los resultados, en relación al comportamiento químico y estructura de los nuevos compuestos sintetizados.

Finalmente, se incluye las referencias bibliográficas utilizadas.

CAPÍTULO 1

1 ANTECEDENTES

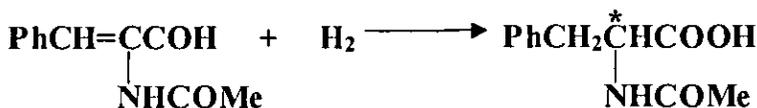
La química de los compuestos fluorados es una de las ramas de esta disciplina que, en la actualidad, atrae un interés creciente. Los compuestos fluorados son esenciales en aerosoles, polímeros (teflón), refrigerantes, extintores y retardantes de fuego, plaguicidas, etcétera.

Algunas propiedades inducidas por la presencia de flúor son tan singulares que algunos de estos materiales son los únicos substitutos sintéticos de la sangre ⁽²⁾, por la enorme solubilidad del oxígeno molecular en ellos; también es bien conocido, aunque no siempre bien entendido, que la incorporación de flúor o substituyentes fluorados, resulta en un aumento notable de la actividad farmacológica de compuestos antivirales, antibacterianos o agentes antitumorales^(3,4).

1.1 Fosfinas

En la actualidad existen innumerables estudios acerca de la reactividad y propiedades de las fosfinas PR_3 y se sabe que, en complejos metálicos con fosfinas, la naturaleza del enlace M-P depende de la capacidad electroattractora o electrodonadora de los substituyentes.

En el enlace M-P el átomo de fósforo actúa como base y el enlace se da, de manera preferencial por donación $\sigma P \rightarrow M$, cuando existan substituyentes donadores de densidad



Reacción 1.1 Reacción de síntesis del aminoácido *L-N*-acetilfenilalanina, en presencia de un catalizador asimétrico

La reactividad de las fosfinas se ve regulada, muy considerablemente, por los efectos electrónicos y estéricos de los sustituyentes. Al efecto electrónico en fosfinas se le estima mediante el factor electrónico χ del sustituyente; mientras que la parte estérica se evalúa mediante el parámetro conocido como ángulo de cono⁽¹¹⁾.

1.1.1 Efecto electrónico χ

El parámetro χ contiene la contribución electrónica parcial de cada uno de los sustituyentes en el átomo de fósforo y refleja las propiedadesceptoras-donadoras de las fosfinas (tendencias ácidas o básicas) y por lo tanto, es posible obtener un criterio estimativo acerca de su reactividad y propiedades. Este parámetro se mide a través del desplazamiento en la frecuencia de vibración del CO (ν_{CO}) en el espectro de IR de los compuestos del tipo $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{X})]$ ⁽¹²⁾. Al valor obtenido de ν_{CO} se le resta 2056.1 cm^{-1} (este es el valor de ν_{CO} en el compuesto $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{P}(t\text{-But})_3)]$), el cual es usado como referencia a $\chi = 0$ para el sustituyente *ter*-butilo); el valor final, se le considera como la contribución parcial χ del sustituyente X. Una serie muy amplia de valores de χ para diversos sustituyentes se encuentra informada en la literatura⁽¹³⁾. Se ha observado, además, que las contribuciones electrónicas parciales de cada sustituyente (χ_i) son aditivas en la ν_{CO} . Esta aditividad es representada en la ecuación 1.1

$$\nu_{\text{co}} = 2056.1 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 \quad \text{Ecuación 1.1}$$

en la que ν_{co} es la frecuencia de vibración del CO en el IR del compuesto $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_i\text{R}_j\text{R}_k)]$; χ_i , χ_j y χ_k son las contribuciones parciales electrónicas de cada sustituyente. El valor obtenido con la ecuación 1.1 se encuentra generalmente muy cercano al valor experimental en (+/-) 0.3 cm^{-1} ⁽¹³⁾.

En la **tabla 1.1** se da una relación de ν_{co} para algunas fosfinas

Tabla 1.1 ν_{co} de algunas fosfinas de interés (obtenidos de la referencia (11))

SUBSTITUYENTE	$\nu_{\text{co}}(\text{cm}^{-1})$
PF_3	2110.8
$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	2089.7
$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	2082.8
$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2075.9
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2069.0

1.1.2 Ángulo de cono Θ

El *ángulo de cono* Θ se deriva del volumen que ocupan los sustituyentes alrededor del átomo de fósforo y constituye una medida de la contribución estérica del ligante ⁽¹¹⁾.

El ángulo de cono en fosfinas simétricas (tres sustituyentes iguales) es el ángulo del cono formado desde un punto a 2.28 \AA (es la distancia promedio que existe entre un metal M y el átomo de fósforo en compuestos con fosfinas) del átomo de fósforo y que toca el punto más distante de los sustituyentes (**figura 1.2**). Cuando las fosfinas son asimétricas (tres sustituyentes diferentes), el *ángulo de cono* está definido por la suma de los medios

ángulos entre el eje de enlace del fósforo y el espacio que ocupan los sustituyentes (ecuación 1.2) (figura 1.3)⁽¹⁴⁾.

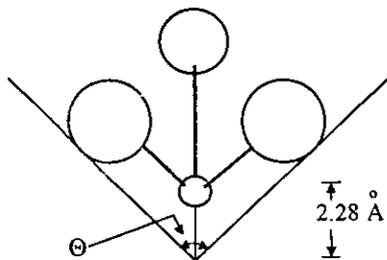


Figura 1.2

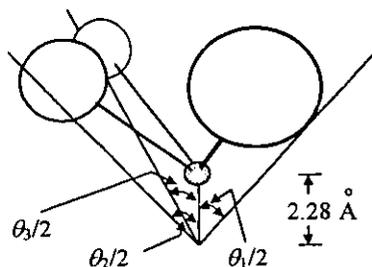


Figura 1.3

$$\Theta = (2/3)(\Sigma\theta_i/2)$$

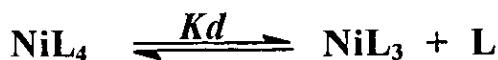
Ecuación 1.2

1.1.3 Reactividad

Ambos factores (χ y Θ), van de la mano, gobernando la reactividad de las fosfinas. En la literatura existen varios ejemplos en los que se analiza la influencia de estos parámetros^(13,15).

1.1.3.1 Disociación de las fosfinas como ligantes

En la tabla 1.2 se muestran los datos de la constante de disociación, K_d , para la reacción 1.2 con distintas fosfinas. Es evidente que el ángulo de cono de la fosfina influye de manera directa en la constante de equilibrio, de modo que al aumentar el ángulo de cono, aumenta el grado de disociación. Este resultado es congruente con lo esperado estéricamente ya que, mientras mayor sea el ángulo de cono, el átomo de fósforo estará más impedido para mantenerse coordinado al centro metálico⁽¹⁴⁾.



Reacción 1.2

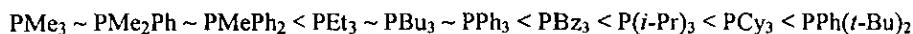
Tabla 1.2 Datos de K_d para la reacción 1.2. Datos obtenidos de la referencia (17).

L	Θ (grados)	K_d
P(OEt) ₃	109	$<10^{-10}$
PMe ₃	118	$<10^{-9}$
P(O- <i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl) ₃	128	$2 \cdot 10^{-10}$
P(O- <i>p</i> -Tol) ₃	128	$6 \cdot 10^{-10}$
P(O- <i>i</i> -Pr) ₃	130	$2.7 \cdot 10^{-5}$
PEt ₃	132	$1.2 \cdot 10^{-2}$
P(O- <i>o</i> -Tol) ₃	141	$4.0 \cdot 10^{-2}$
PMePh ₂	136	$5.0 \cdot 10^{-2}$

El examen de las constantes de disociación sucesivas de la reacción 1.3 conduce a conclusiones semejantes.



Es posible establecer una secuencia las constantes de disociación de acuerdo al factor estérico, un ejemplo es la siguiente serie de fosfinas:

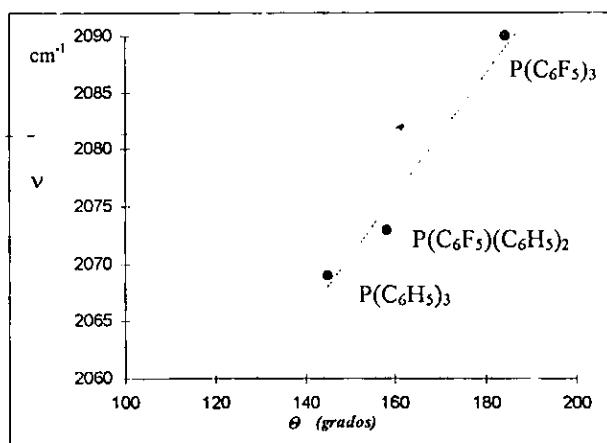


En la serie anterior, conforme se va aumentando del ángulo de cono, en el mismo sentido, van creciendo los valores de las constantes de disociación sucesivas^(16,17).

Para las reacciones que involucran un intercambio de ligantes, el factor dominante es, de nuevo, el efecto estérico y, por ejemplo, en el compuesto [NiBr(*o*-Tol)(PPh₃)₂], la

PPh_3 es reemplazada cuantitativamente por PMePh_2 , que a su vez es reemplazada por PMe_2Ph , pero no reacciona con fosfinas más voluminosas, como $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ o $\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ ⁽¹⁸⁾.

Tanto χ como Θ están correlacionados de manera importante, como se observa en la gráfica 1.1. Esta relación es clara si analizamos el enlace carbono-fósforo en términos de electronegatividad e hibridación de los orbitales involucrados. Mientras más electronegativos sean los sustituyentes en la fosfina, más disminuye el carácter p de los orbitales del enlace R-P, generando invariablemente un aumento en el ángulo R-P-R⁽¹²⁾.



Gráfica 1.1 Correlación entre ν y Θ . Datos obtenidos de la referencia (12)

1.1.4 Compuestos con fosfinas fluoradas

La presencia de flúor en posiciones estratégicas de los ligantes con fósforo(III), puede tener un profundo impacto en la naturaleza de los complejos que ellos forman. Por ejemplo, los complejos con los fluoro-ligantes fenilfosfinas $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ph}$, y

$P(C_6F_5)Ph_2$; fenilfosfitos, fenilfosfonitos y fenilfosfinitos $P(OC_6H_3F_2-2,6)_3$, $PPh(OC_6H_3F_2-2,6)_2$ y $PPh_2(OC_6H_3F_2-2,6)$ poseen diferencias significativas en sus propiedades químicas y estructurales con respecto a sus análogos hidrogenados^(19,20).

Un ejemplo importante en el que se puede observar el efecto electrónico en compuestos fluorados, es el relativo al compuesto mostrado en la figura 1.4. Los sustituyentes CF_3 y C_6H_5 , en los átomos de fósforo, son muy diferentes electrónicamente y, como consecuencia las distancias de enlace P-M varían de forma importante, de modo que la menor distancia de enlace en $CF_3P - M$ se ha explicado por un aumento en la contribución π al enlace M-P por efecto del grupo CF_3 ⁽²¹⁾.

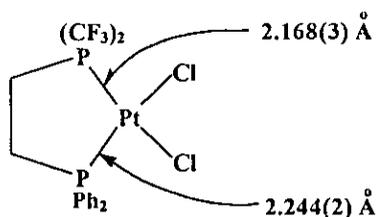


Figura 1.4

Una característica muy importante de algunas difosfinas es su capacidad para estabilizar compuesto de coordinación en alto estado de oxidación. Por ejemplo, el ligante $o-C_6F_4(PMe_2)_2$ (figura 1.5), al igual que su análogo hidrogenado estabilizan complejos de metales en altos estado de oxidación formando especies con fórmula general $[MX_2(P-P)_2]^{n+}$ ($X=Cl$ o Br) con $M= Ni(III), Ni(IV), Pd(IV)$ y $Fe(IV)$ ^(22,23).

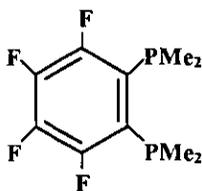
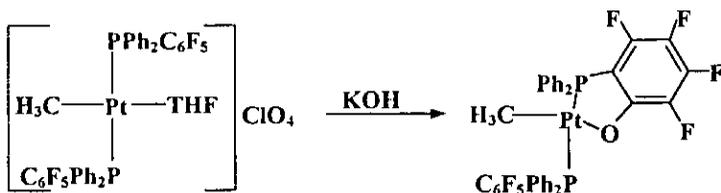


Figura 1.5 Ligante *o*-C₆F₄(PMe₂)₂

Sin embargo, cuando se encuentra presente la difosfina hidrogenada, los complejos pierden un ligante halogenuro y se reordenan en especies pentacoordinadas de composición [MX(P-P)]⁽ⁿ⁻¹⁾⁺, mientras, las especies con la difosfina fluorada son estables de forma hexacoordinada⁽²⁴⁾.

Otro ejemplo interesante relacionado con la reactividad de fosfinas fluoradas, es el que se muestra en la **reacción 1.4**. En esta reacción se produce una ruptura selectiva de un enlace C-F⁽²⁵⁾.



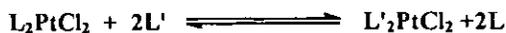
Reacción 1.4 Reacción de ruptura de un enlace C-F

El mecanismo de la **reacción 1.4** implica una especie intermediaria en la que el átomo de flúor a substituirse, se precoordina al centro metálico, para después ser substituido. Como se había dicho, esta reacción es interesante, ya que la ruptura selectiva del enlace C-F en este tipo de fosfinas no es muy común.

Se ha establecido que la tris(pentafluorofenil)fosfina es una base débil. De esto se sabe que dicha fosfina no forma fosfinas cuaternarias, ni forma aductos ácido-base con

trifluoruro de boro; mientras que las fosfinas $P(C_6F_5)_2(C_6H_5)$ y $P(C_6F_5)(C_6H_5)_2$ son más básicas y si pueden formar ambos tipos de compuestos^(26,27).

Kemitt y colaboradores determinaron la estabilidad de una serie de complejos con fosfinas fluoradas en reacciones de desplazamiento (Reacción 1.5) utilizando compuestos de fórmula general $[MCl_2(PR_3)_2]$ ($M = Pd$ ó Pt) con $PR_3 = P(C_6F_5)_3$, $P(C_6F_5)_2(C_6H_5)$ y $P(C_6F_5)(C_6H_5)_2$. En estas reacciones, encontraron que el orden de estabilidad de los complejos con fosfinas fluoradas disminuye en el orden $P(C_6F_5)(C_6H_5)_2 > P(C_6F_5)_2(C_6H_5) > P(C_6F_5)_3$, a mayor número de anillos fluorados, menos estables son las especies⁽²⁸⁾.



Reacción 1.5 Reacción de intercambio de ligantes en complejos con fosfinas

Tomando como referencia estos antecedentes, se espera que los complejos con fosfinas fluoradas tengan una mayor tendencia a sufrir reacciones de sustitución nucleofílica, dependiendo del grado de fluoración en la fosfina.

1.2 Tiofenolatos

Al igual que en el caso de las fosfinas, es conveniente examinar algunas características de los tiofenolatos, para comprender de mejor manera los sistemas de nuestro interés.

Los tiolatos SR son ligantes aniónicos, donadores por azufre, con una fuerte afinidad hacia los iones metálicos. La coordinación de los tiolatos a metales es variada, presentándose ejemplos en los que se coordinan de modo terminal, o bien como puentes entre dos y hasta tres centros metálicos⁽²⁹⁾.

La reactividad de los tiolatos SR está regulada, básicamente, por las características electrónicas del sustituyente R. Por ejemplo, mientras más electronegativo sea el sustituyente R, el azufre tendrá una menor basicidad por el efecto inductivo del grupo R, que retira densidad electrónica del azufre y este tendrá una menor tendencia a unirse a más de un centro metálico.

Una de las características de los tiolatos es la similitud que guardan en su reactividad química con la de algunos halógenos, por esta razón se les incluye dentro del grupo de los pseudohalógenos⁽³⁰⁾.

1.2.1 Compuestos con tiolatos puentes μ_2

Por la blandura del átomo de azufre, los ligantes tiolato tienden a formar compuestos de coordinación con alta nuclearidad, de modo que son frecuentes los polímeros $[\text{M}(\text{SR})_n]_m$. Existe también una gran variedad de compuestos diméricos^(31,32) del tipo $[\text{M}_2(\text{SR})_6]^{n-}$ como se ejemplifica en la figura 1.6.

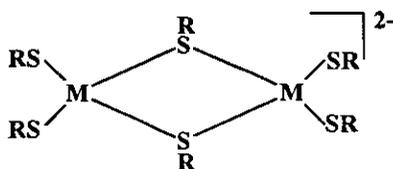
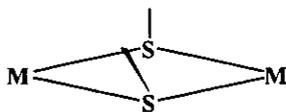


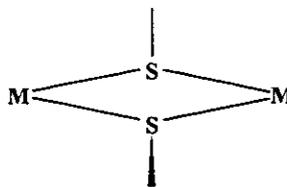
Figura 1.6 Compuestos del tipo $[M_2(SR)_6]^{n-}$ donde M puede ser: Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+}

Experimentalmente, se ha observado que pueden existir diversas conformaciones del anillo $M_2(SR)_2$ con respecto a la orientación de los sustituyentes R en los tiolatos puentes: cuando dicho anillo es plano, solo hay dos posibilidades, que ambos sustituyentes se encuentren sobre el plano del anillo lo que se conoce como isómero *syn* (figura 1.7), o bien que uno de los sustituyentes se encuentre por arriba del plano y el otro se dirija hacia la parte contraria, isómero *anti* (figura 1.8). Además, en la literatura se encuentran ejemplos en los que el anillo $M_2(SR)_2$ no es plano (figura 1.9)⁽¹⁹⁾, y se encuentra en una conformación conocida como de mariposa. Esta conformación de mariposa puede arreglar a los grupos R de los puentes tiolato en tres distintas conformaciones: La primera *anti* (figura 1.10); la segunda *syn-exo* (figura 1.11), con los sustituyentes R apuntando hacia el lado contrario donde apuntan los vértices M del anillo, y la tercera, en la que ambos sustituyentes R apuntan en el sentido de los vértices M del anillo (*syn-endo*) (figura 1.12)⁽²⁹⁾.



syn

Figura 1.7



anti

Figura 1.8

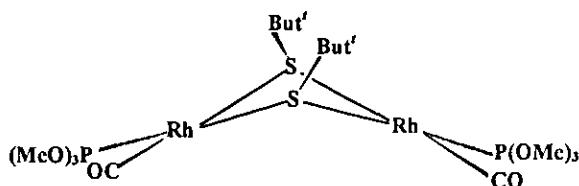
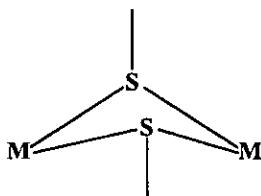
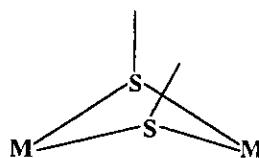


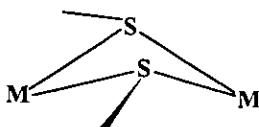
Figura 1.9



anti
Figura 1.10



syn-exo
Figura 1.11



syn-endo
Figura 1.12

Experimentalmente se ha observado que ninguna de estas distintas conformaciones⁽²⁹⁾ existe por sí sola, sino que, entre ellas, se establecen equilibrios dinámicos de interconversión. La existencia de este proceso en compuestos que contienen la unidad $M_2(\mu-SR)_2$ se debe al fenómeno de *inversión del átomo de azufre* (esquema 1)⁽²⁹⁾.



Esquema 1

Para la inversión en el átomo de azufre se han propuesto dos posibles mecanismos, que se sustentan en la formación de distintas especies en el estado de transición (figuras 1.13 y 1.14)⁽²⁹⁾.

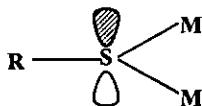


Figura 1.13



figura 1.14

Uno de los mecanismos implica la formación de una especie trigonal plana (figura 1.13), en la que la estabilización del estado de transición se debe a una posible interacción del orbital *p* lleno del azufre con los orbitales de los centros metálicos⁽²⁹⁾.

En el otro mecanismo se propone la existencia de una especie como la mostrada en la figura 1.14. En este caso, ambos pares libres del azufre se dirigen alternadamente a uno y otro metal y el proceso se describe como una rotación en lugar de una inversión con hibridación *sp*³ mantenida en el átomo de azufre⁽²⁹⁾.

1.2.2 Compuestos con tiofenolatos fluorados

Uno de los comportamientos más comunes de los complejos de metales de transición con grupos ⁻SR coordinados, es su tendencia a formar unidades oligo y poliméricas^(33,34). Esta tendencia, además de estar influenciada por el centro metálico y por efectos estéricos⁽³⁵⁾, es fuertemente dependiente de la electronegatividad del sustituyente R, que, como ya se ha mencionado, altera las características donadoras del átomo de azufre. Una de las estrategias para disminuir la tendencia a formar unidades polinucleares en los complejos con tiolato es la de incluir sustituyentes parcial o totalmente fluorados. Un

ejemplo claro en el que se observa este comportamiento es en los compuestos homolépticos del tipo $[M(SR)_4]^{2+}$ con metales del grupo del platino con configuración d^8 , en esta clase de compuestos se encontró que cuando el grupo R es C_6H_5 , no se pueden obtener especies monoméricas, y cuando $R=C_6F_5$, se aíslan los monómeros, hecho que sin duda, estar relacionado con la electronegatividad del grupo R^(36,37).

Pero la alta electronegatividad de los grupos C_6F_5 , no impide la formación de especies polinucleares. Existen en la literatura ejemplos de especies diméricas (figura 1.15) y poliméricas (figura 1.16)⁽³⁸⁾.

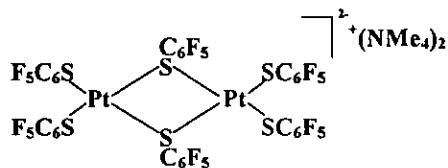


Figura 1.15

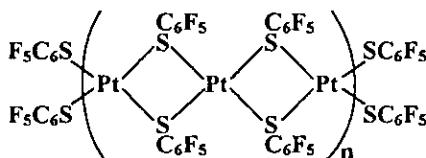


Figura 1.16

CAPÍTULO 2

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la síntesis tanto de los reactivos como de los productos finales, así como el equipo e instrumental con el que se analizaron los compuestos obtenidos.

2.1 Reactivos e instrumental

2.1.1 Reactivos

$K_2[PtCl_4]$, $K_2[PdCl_4]$, $P(C_6F_5)(C_6H_5)_2$, $P(C_6F_5)_2(C_6H_5)$, $P(C_6F_5)_3$, HSC_6F_5 , HSC_6F_4H y $Pb(CH_3COO)_2$ fueron adquiridos comercialmente de Aldrich Chemical Company.

Las sales de plomo $Pb(SC_6F_5)_2$ y $Pb(C_6F_4H-4)_2$ se prepararon mediante métodos descritos en la literatura⁽³⁹⁾.

La silica-gel utilizada es de 0.062-0.2 mm de diámetro de partícula y fue adquirida comercialmente de Merck Chemical Division Company.

Los disolventes utilizados para la síntesis y purificación de los productos fueron de las marcas J. T. Baker o Mallinckrodt.

La purificación de los reactivos y productos se hizo por cromatografía en columna, utilizando silica-gel como fase estacionaria y diferentes mezclas de diclorometano/hexano como fase móvil.

2.1.2 Instrumental

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher-Johns, con escala de 20 a 300°C. Las temperaturas se informan sin corrección.

Los espectros vibracionales de todos los reactivos y productos se obtuvieron en pastillas de KBr, con un equipo Perkin-Elmer modelo FTIR 1600.

Los espectros de RMN de ^{19}F y ^{31}P se obtuvieron a temperatura ambiente en equipos de RMN de 300 MHz y/o 400MHz VARIAN Unity INOVA, utilizando como referencias externas ácido trifluoroacético y ácido fosfórico (con $\delta=0$ ppm en ambos casos) respectivamente.

Los resultados de espectrometría de masas se determinaron en un equipo JEOL modelo SX102A y el método de ionización utilizado fue FAB⁺.

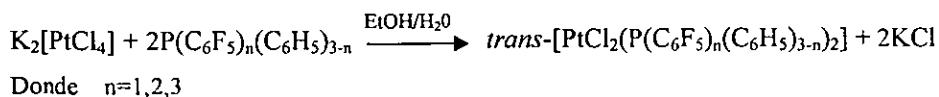
Todos los análisis espectroscópicos se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), de la Facultad de Química, UNAM.

Los resultados de análisis elemental se obtuvieron en un equipo microanalizador *Fisons* modelo EA 1108 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear en la División de estudios de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM o fueron determinados por Galbraigh Laboratories en E. U. A.

Las constantes de acoplamiento se determinaron por simulación teórica de los espectros experimentales utilizando el programa *gNMR V3.6* de *Cherwell Scientific Publishing*.

2.2 Síntesis de reactivos diclorados de platino

La síntesis de reactivos del tipo *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)_n(C₆H₅)_{3-n})₂] se realizó conforme al procedimiento informado en la literatura⁽²⁸⁾ (reacción 2.1), con pequeñas variaciones.



Reacción 2.1 Esquema general de síntesis de materias primas

Se disuelven 400mg (0.964 mmol) de K₂[PtCl₄] en 10 ml de agua. En un matraz redondo de 50 ml, se disuelve también la fosfina correspondiente (1.928 mmol) en la mínima cantidad de etanol caliente. La disolución de tetracloroplatinato de potasio se agrega lentamente a la de la fosfina y la mezcla de reacción se mantiene en agitación constante y a una temperatura de *ca.* 60°C. De la mezcla rojiza se forma un precipitado amarillo claro y, cuando la disolución es totalmente incolora, se filtra el precipitado y se lava con agua fría. El producto final se obtiene mediante recristalización simple de una mezcla de diclorometano/etanol, 1/1.

Las modificaciones hechas a la técnica informada en la literatura, son:

(a) Para $n=3$, después de 5 horas, no se observa reacción; en este caso se cambió el etanol por acetona, obteniéndose el producto deseado en dos horas.

(b) La purificación de los productos obtenidos se realizó mediante cromatografía en columna, ya que con la recristalización simple se observó la presencia de fosfina libre. La pureza de estos productos se verificó por CCF y por comparación de sus puntos de fusión

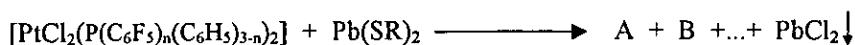
con los reportados en la literatura. Las condiciones de las reacciones anteriores se muestran en la siguiente tabla (tabla 2.1).

Tabla 2.1 Condiciones para la síntesis de compuestos diclorados de platino

Producto	T. agitación(horas)	Disolvente
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅)(C ₆ H ₅) ₂) ₂]	1	Etanol/agua
<i>trans</i> -[PtCl ₂ ((C ₆ F ₅) ₂ (C ₆ H ₅)) ₂]	1.5	Etanol/agua
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅) ₃) ₂]	2	Acetona/agua

2.3 Reacciones de *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)_n(C₆H₅)_{3-n})₂] con los tiofenolatos Pb(SC₆F₅)₂ y Pb(SC₆F₄H-4)₂.

El procedimiento que se siguió en las reacciones del pentafluorotiofenolato y *para*-tetrafluorotiofenolato de plomo con los reactivos de platino fue similar en todos los casos y se hacen en forma estequiométrica (reacción 2.2). Las reacciones de los compuestos *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂] y *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)₂(C₆H₅))₂] con los tiofenolatos de plomo son muy parecidas por lo que se describe solamente la reacción entre el *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)₂(C₆H₅))₂] y el Pb(SC₆F₅)₂. El curso de cada reacción se siguió por la formación del precipitado blanco de PbCl₂.



donde: n = 1, 2 o 3; R = C₆F₅ o C₆F₄H-4

Reacción 2.2 Reacción de los reactivos de platino con las sales plomo

En un matraz redondo, se disuelven 180mg (0.16mmol) de *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)₂(C₆H₅))₂] en 20ml de acetona. Se disuelven 0.16mmol de

pentafluorotiofenolato de plomo en la mínima cantidad de acetona. La disolución de la sal de plomo se agrega muy lentamente a la disolución del reactivo de platino y la mezcla de reacción se mantiene en agitación constante a temperatura ambiente. Después de 15 minutos se forma un precipitado blanco de PbCl_2 . Al término de la reacción, después de 24 horas de haber iniciado, se suspendió la agitación, se filtró y lavó con acetona el precipitado obtenido.

Por CCF se detectó la presencia de 6 productos en disolución, cinco de color amarillo y uno incoloro. Los productos se separaron por cromatografía en columna, con sílica-gel como fase estacionaria y una mezcla de hexano/diclorometano 3:1 como eluyente. Se usa una columna cromatográfica de aproximadamente 1.2 metros de altura con un tiempo de elución para el último producto de casi 10 horas.

Para las reacciones entre el compuesto *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ y las dos sales de plomo, se siguieron el procedimiento descrito antes, excepto que los tiempos de reacción fueron aproximadamente de 4 horas. Además, la purificación de los compuestos amarillos no se logró por la rápida descomposición de estos materiales en disolución.

CAPÍTULO 3

1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describen y discuten con detalle los resultados obtenidos de cada una de las reacciones estudiadas.

3.1 Síntesis de los compuestos *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)_n(C₆H₅)_{3-n})₂]

El procedimiento experimental detallado de la preparación de *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂], *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)₂(C₆H₅))₂] y *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)₃)₂] se describe en el capítulo anterior. Para la caracterización de estos compuestos se utilizaron las técnicas de espectroscopía de IR, de RMN (¹⁹F y ³¹P), espectrometría de masas y se determinaron los puntos de fusión. Los resultados de espectroscopía, así como los puntos de fusión, comparados con los informados en la literatura no muestran diferencias significativas. Por espectrometría de masas (EM) se determinó el peso molecular de cada uno de los compuestos, así como la secuencia de fragmentación de cada uno.

Los tres compuestos son sólidos cristalinos amarillos, solubles en acetona, diclorometano, cloroformo, etanol y acetato de etilo, poco solubles en tolueno e insolubles en hexano y pentano.

En la **tabla 3.1** se muestran algunas de las propiedades físicas de los compuestos obtenidos.

Tabla 3.1 Propiedades físicas de los compuestos obtenidos

COMPUESTO	COLOR	PUNTO DE FUSIÓN EXP. (Reportado)	RENDIMIENTO
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅)(C ₆ H ₅) ₂) ₂]	Amarillo	226-227 °C (225-226 °C) ²⁸	85%
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅) ₂ (C ₆ H ₅)) ₂]	Amarillo claro	266-267 °C (268-270 °C) ²⁸	87%
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅) ₃) ₂]	Amarillo claro	228-233 °C d (225-235 °C) ²⁸	79%

d= descomponen

3.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Las bandas más importantes de los espectros de infrarrojo de cada uno de los compuestos se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Datos de espectroscopia de IR de cada uno de los compuestos sintetizados

COMPUESTO	BANDAS MÁS IMPORTANTES(cm ⁻¹)
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅)(C ₆ H ₅) ₂) ₂]	504,530,628 980,1096,1478,1520
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅) ₂ (C ₆ H ₅)) ₂]	489,525,626 982,1097,1476,1522
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅) ₃) ₂]	506,526,640 984,1100,1486,1522

3.1.2 Espectroscopia de RMN ¹⁹F y ³¹P.

Esta técnica fue una de las más importantes en la caracterización de cada uno de estos compuestos. En la tabla 3.3 se anotan los desplazamientos químicos (δ) de las señales observadas en los espectros de RMN ¹⁹F de cada uno de los compuestos preparados. Se incluyen los espectros de RMN de ¹⁹F de los tres compuestos (figuras 3.1, 3.2, 3.3).

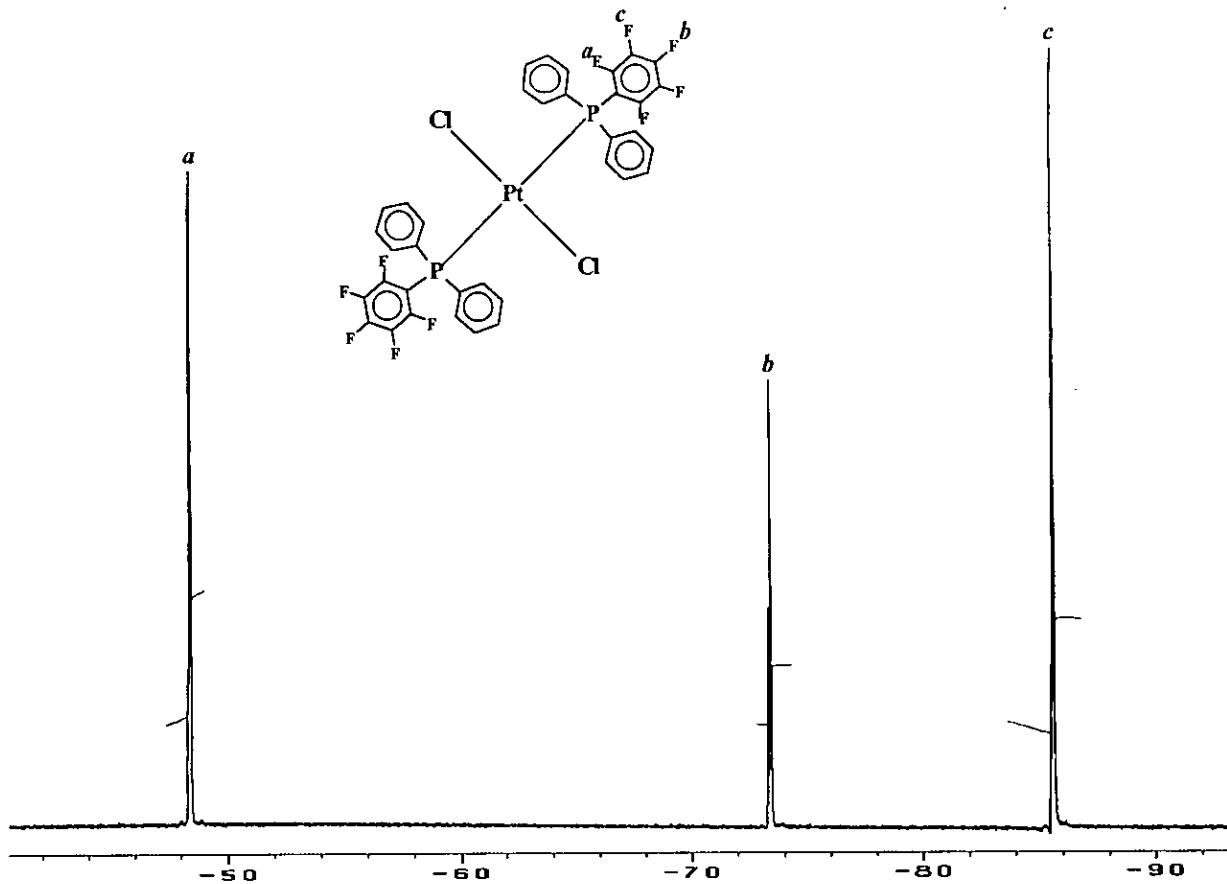


Figura 3.1 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $\text{trans}[\text{PtCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$

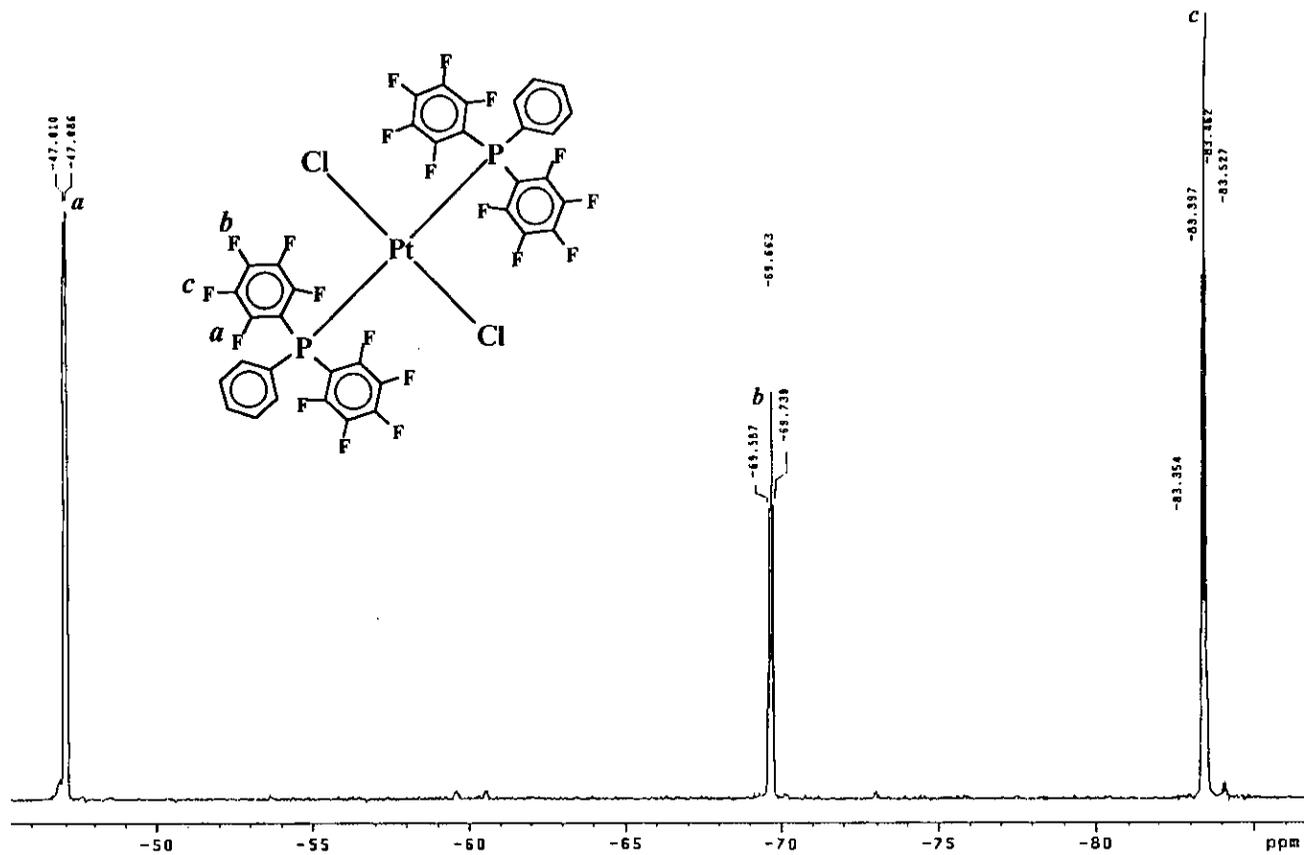


Figura 3.2 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $trans-[PtCl_2(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))_2]$

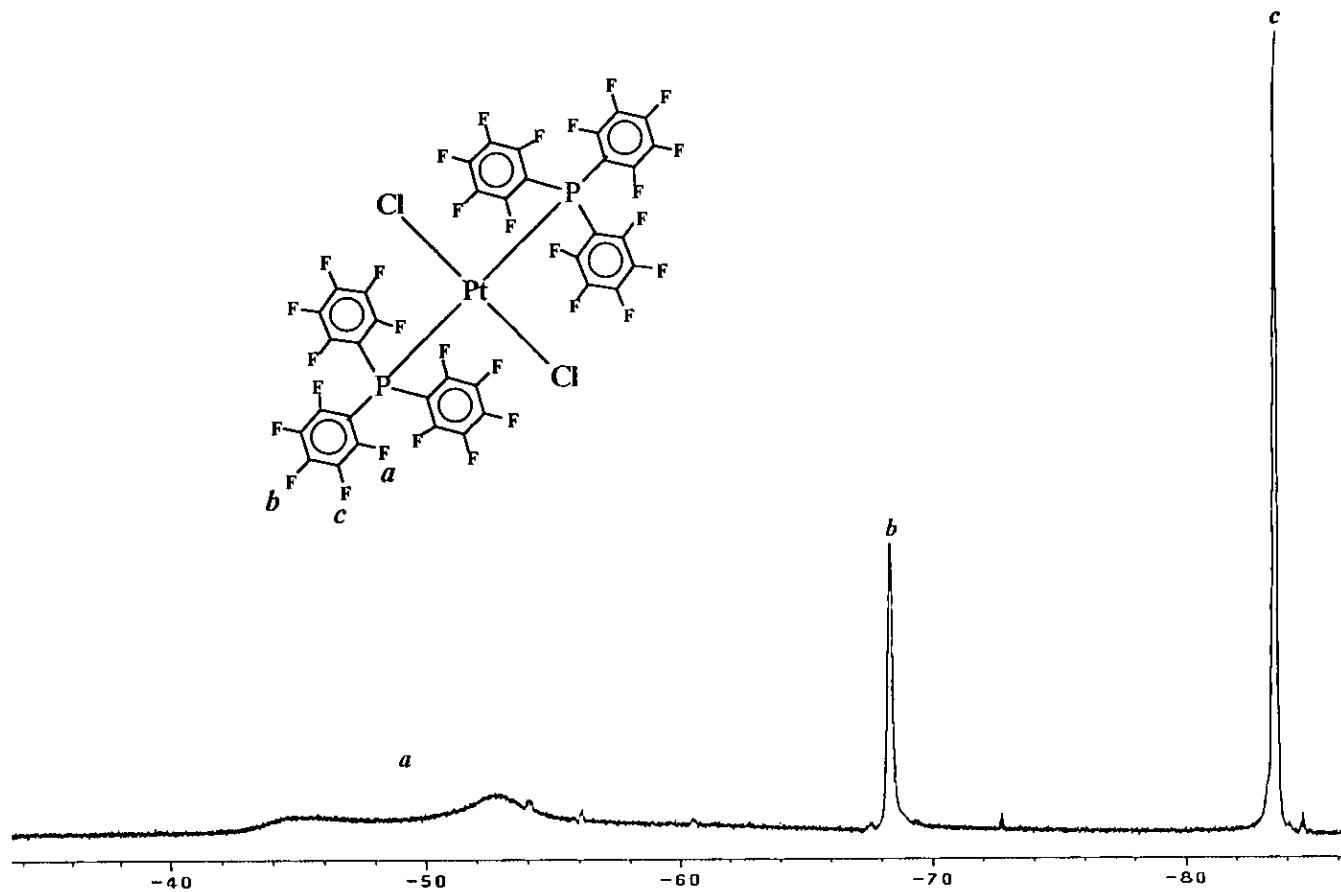


Figura 3.3 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $trans-[PtCl_2(P(C_6F_5)_3)_2]$

Tabla 3.3 Resultados de espectroscopía de RMN ^{19}F de cada uno de los compuestos preparados.

COMPUESTO	$\delta(\text{ppm})$	ASIGNACIÓN	INTENSIDAD
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅)(C ₆ H ₅) ₂) ₂] (A)	-47.05	F- <i>o</i>	2
	-69.66	F- <i>p</i>	1
	-83.46	F- <i>m</i>	2
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅) ₂ (C ₆ H ₅)) ₂] (B)	-48.67	F- <i>o</i>	2
	-73.34	F- <i>p</i>	1
	-85.61	F- <i>m</i>	2
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅) ₃) ₂] (C)	Entre -42 y -54	F- <i>o</i>	2
	-68.1	F- <i>p</i>	1
	-83.6	F- <i>m</i>	2
Constantes de acoplamiento F-F (Hz)	Compuesto (A): $^3J_{o-m} = 20.6$ $^3J_{m-p} = 20.6$ $^4J_{o-p} = 5.1$		
	Compuesto (B): $^3J_{o-m} = 21.4$ $^3J_{m-p} = 21.4$ $^4J_{o-p} = 4.9$		
	Compuesto (C): $^3J_{o-m} = ^3J_{m-p} = ^4J_{o-p} =$ No se pueden calcular*		

* No se puede realizar el cálculo por la poca definición del desdoblamiento de las señales en el espectro

El comportamiento observado en el espectro del compuesto C ha sido estudiado muy ampliamente por Sharp y colaboradores⁽⁴⁰⁾, mediante RMN de ^{19}F y ^{31}P a diferentes temperaturas. Este grupo ha interpretado estas observaciones en términos de: a) la rotación del enlace Pt-P, que provoca la existencia de dos rotámeros diferentes (figuras 3.4a y 3.4b), en los que los grupos arilo pueden estar alternados o eclipsados a lo largo de los enlaces P-Pt-P y, b) una rotación restringida de algún grupo arilo a lo largo de su enlace C-P.

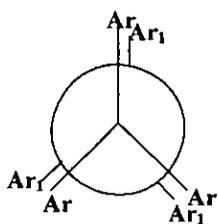


Figura 3.4a

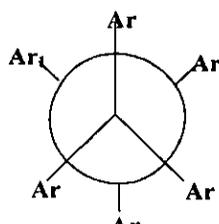


Figura 3.4b

En la tabla 3.4 se muestran las señales observadas en los espectros de RMN ^{31}P , así como las constantes de acoplamiento P-Pt ($^1J_{\text{P,Pt}}$).

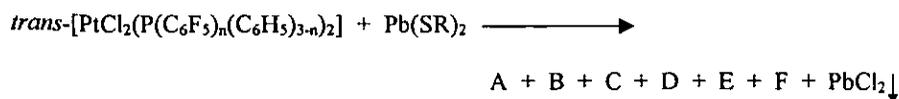
Tabla 3.4 Desplazamientos químicos en RMN ^{31}P para los compuestos preparados

COMPUESTO	$\delta(\text{ppm})$	$J_{\text{P-Pt}}(\text{Hz})$
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅)(C ₆ H ₅) ₂) ₂]	12.69	2788.33
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅) ₂ (C ₆ H ₅) ₂)]	-6.41	2932.24
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (P(C ₆ F ₅) ₃) ₂]	-25.17	2956.37

Las tendencias observadas tanto en los desplazamientos, como en las constantes de acoplamiento, son congruentes ya que, mientras se aumenta la cantidad de anillos fluorados en la fosfina, las señales aparecen a mayor campo; esto sucede porque al aumentar los sustituyentes electronegativos en la fosfina, esta se hace más aceptora por vía π , lo que protege aun más al átomo de fósforo; generando a su vez un aumento gradual en la magnitud de la constante de acoplamiento $^1J_{\text{P,Pt}}$ por el aumento de la electronegatividad de los sustituyentes en las fosfinas.

3.2 Reacciones de *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)_n(C₆H₅)_{3-n})₂] con Pb(SC₆F₅)₂ y Pb(SC₆F₄H-4)₂

La reacción general para la síntesis de los productos finales es:



3.2.1 Reacción de *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂] con Pb(SC₆F₅)₂

Después de quince minutos de haber mezclado los reactivos previamente disueltos, se observa la formación de un precipitado blanco y el aumento de la tonalidad amarilla en la disolución. Después de 24 horas de reacción, el seguimiento por cromatografía en capa fina muestra que la reacción ha cesado con la formación de seis productos en disolución, uno incoloro (A1) y cinco amarillos (B1, C1, D1, E1, F1). Dos de estos productos amarillos (E1, F1) se obtuvieron en muy bajas cantidades y su caracterización ha sido pospuesta.

El compuesto incoloro A1 fue identificado como P(C₆F₅)(C₆H₅)₂ por comparación de los espectros de IR, RMN y el punto de fusión de este compuesto, con los de la fosfina comercial

3.2.1.1 Compuesto B1, *trans*-[Pt(SC₆F₅)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂]

De acuerdo a los resultados de análisis elemental (tabla 3.5) para el compuesto amarillo mayoritario, B1, este está constituido por fosfinas y tiofenolatos en proporción 1:1. Además, por espectrometría de masas, el ion molecular se observa en una relación *m/z* de 1297 con lo que se postula una estructura como la mostrada en la figura 3.5. Dada esta formulación, el rendimiento calculado es de 62%.

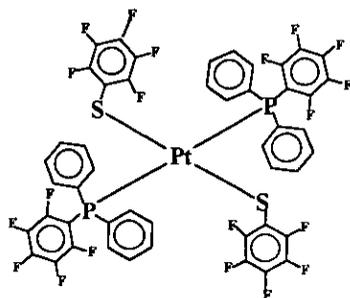


Figura 3.5 Estructura propuesta para el compuesto B1, *trans*-[Pt(SC₆F₅)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂]

Tabla 3.5 Análisis elemental del compuesto B1, *trans*-[Pt(SC₆F₅)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂]

	%C	%H	%S
Teórico	44.41	1.54	4.93
Experimental	44.39	1.51	4.98

En la tabla 3.6 se muestran algunas propiedades físicas de este compuesto.

Tabla 3.6 Propiedades físicas del compuesto B1, *trans*-[Pt(SC₆F₅)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂]

ASPECTO	PUNTO DE FUSIÓN	SOLUBILIDAD
Cristales de color amarillo naranja	197-199 °C	Etanol ***
		Metanol ***
		Acetona ***
		Diclorometano **
		Cloroformo **
		Hexano *

*poco soluble ** soluble *** muy soluble

El espectro de IR de *trans*-[Pt(SC₆F₅)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂] presenta bandas asociadas a los enlaces C-P (515, 528cm⁻¹), C-S (860cm⁻¹) y C-F (982, 1093cm⁻¹), que indican la coordinación de la fosfina y el tiofenolato al centro metálico.

El espectro de masas auxilia de manera importante ya que se observa de manera clara un pico en 1297 que corresponde al peso del ion molecular. De acuerdo con este espectro, una posible secuencia de fragmentación para esta molécula se ilustra en el esquema de la figura 3.6.

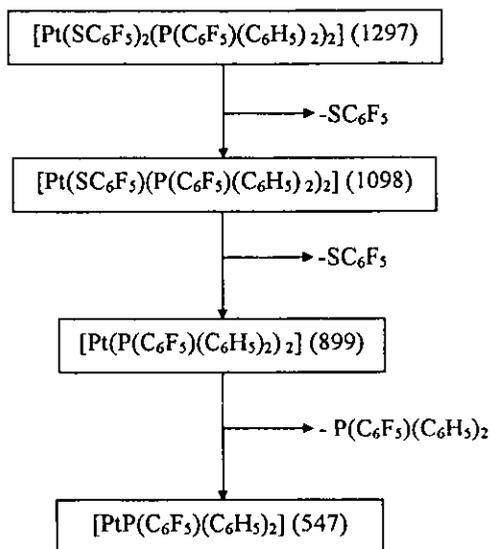


Figura 3.6 Secuencia de fragmentación en EM del compuesto B1, *trans*- $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$

En el espectro de RMN ^{31}P (figura 3.7) se observa una señal en 14.30 ppm, con sus correspondientes satélites por acoplamiento a ^{195}Pt (las dos señales de menor intensidad, conocidas como ‘satélites’, pertenecen a un doblete que es generado por el acoplamiento espín-espín de ^{31}P - ^{195}Pt , la intensidad se debe a que solo el 33% del platino total es el isótopo ^{195}Pt , que puede acoplarse a ^{31}P). La magnitud de la constante de acoplamiento P-Pt es $^1J_{\text{P-Pt}} = 2978.64\text{Hz}$, que corresponde adecuadamente con el intervalo de valores esperado para el acoplamiento Pt-P en compuestos *trans*⁽⁴¹⁾.

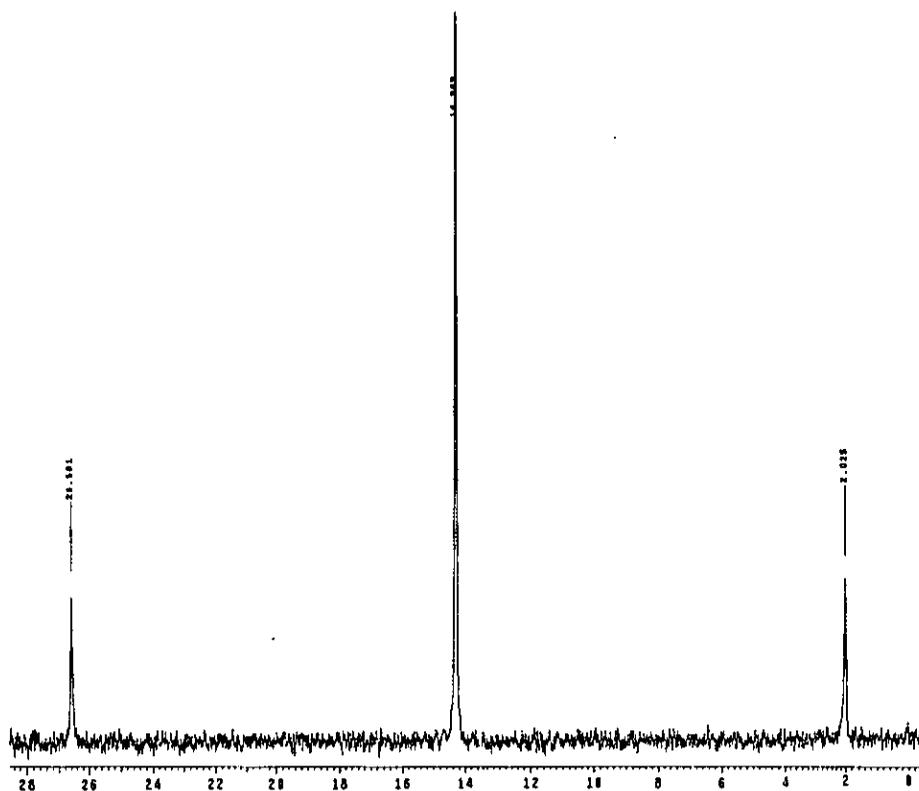


Figura 3.7 Espectro de RMN ^{31}P del compuesto B1, *trans*- $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$

En el espectro de RMN ^{19}F (figura 3.8) se observan claramente seis señales, tres del anillo fluorado de la fosfina (fluores *orto*, *meta* y *para*) y tres del anillo del tiofenolato (fluores *orto*, *meta* y *para*). La asignación hecha para cada una de las señales se muestra en la tabla 3.7.

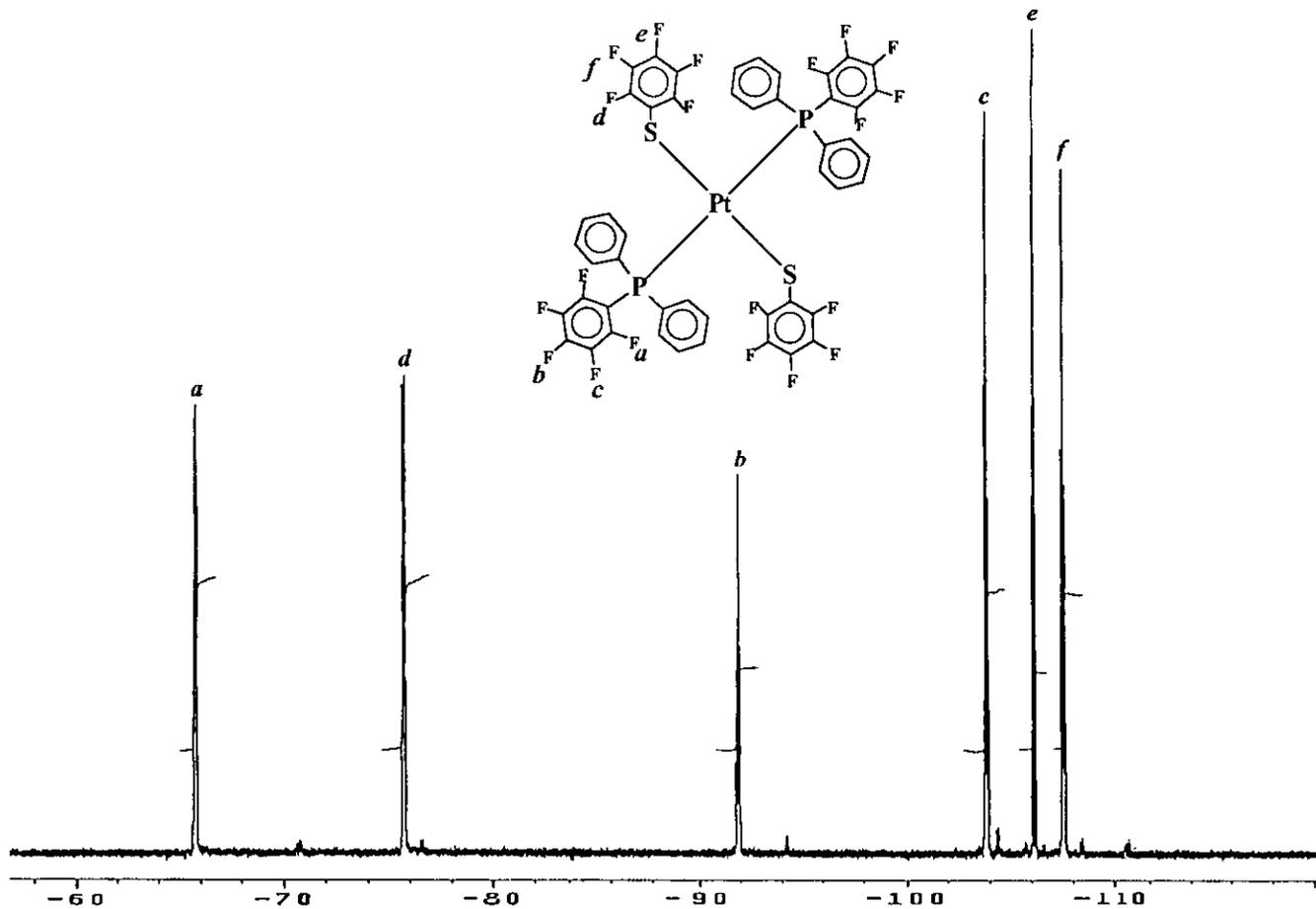


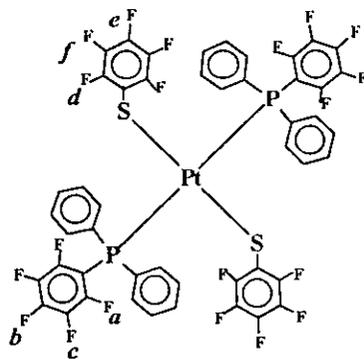
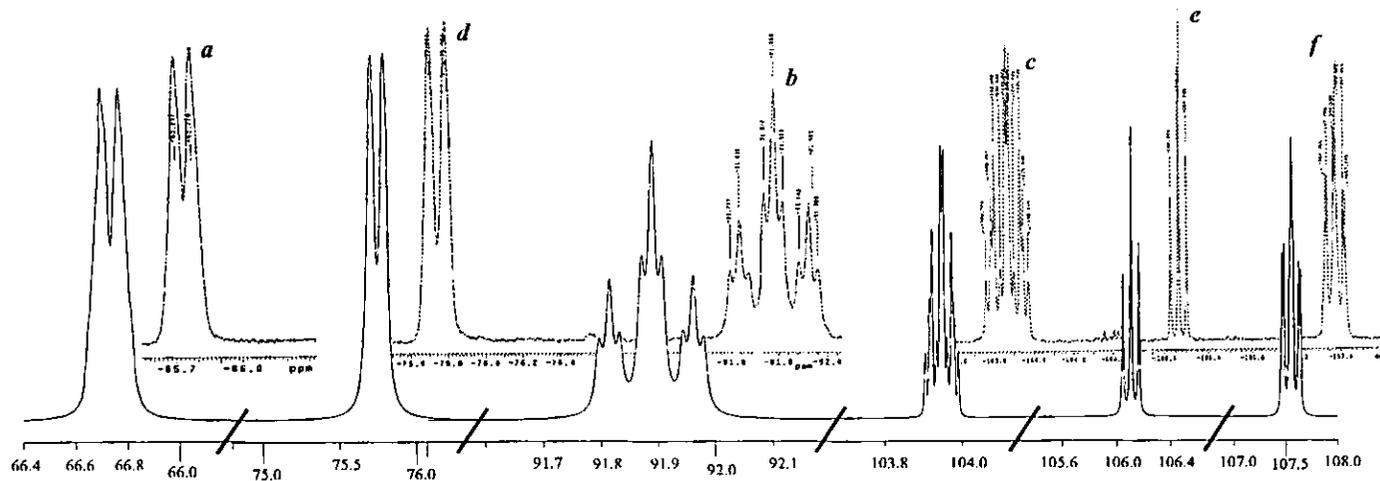
Figura 3.8 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto B1, $trans-[Pt(SC_6F_5)_2(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)_2]$

Tabla 3.7 Señales en RMN ^{19}F del compuesto B1, *trans*-[Pt(SC₆F₅)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂]

δ (ppm)	ASIGNACIÓN	INTENSIDAD
-65.73	F- <i>orto</i> fosfina	2
-75.74	F- <i>orto</i> tiolato	2
-91.89	F- <i>para</i> fosfina	1
-103.87	F- <i>meta</i> fosfina	2
-106.13	F- <i>para</i> tiolato	1
-107.55	F- <i>meta</i> tiolato	2
Constantes de acoplamiento F-F* (Hz)	Fosfina: $^3J_{o-m}=21.50$ $^3J_{m-p}=19.60$ $^4J_{o-p}=4.85$	
	Tiofenolato: $^3J_{o-m}=23.0$ $^3J_{m-p}=19.0$ $^4J_{o-p}=0$	

*La determinación de las constantes de acoplamiento se realizó por medio de simulación teórica del espectro. Esquema 3

La asignación de señales se realizó por comparación con los espectros de los reactivos y por las intensidades de las señales. En particular, se asignan de manera inequívoca las señales para los átomos de flúor en las posiciones *para* y *meta* del anillo fluorado del tiofenolato con base en los siguientes argumentos: a) El orden esperado (de bajo hacia alto campo) de las tres señales en este tipo de sistemas es *orto*, *para* y *meta*; b) la señal de los fluores *meta* de los tiofenolatos aparece a mayor campo que la de las fosfinas⁽⁴²⁾. Además, las asignaciones concuerdan perfectamente con los resultados obtenidos en la simulación teórica.



Esquema 3 Simulación teórica del espectro de RMN ^{19}F del compuesto B1, *trans*-[Pt(SC₆F₅)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂]
 Primer plano: Espectro experimental; Segundo plano: espectro simulado.

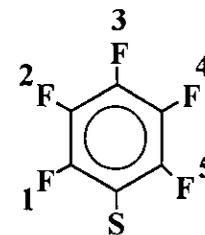
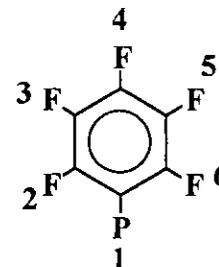
TABLAS DE RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN TEÓRICA

Núcleo	#	δ (ppm)	J (Hz)				
			1	2	3	4	5
^{31}P	1	14.303					
^{19}F	2	-65.734	0.50				
^{19}F	3	-103.868	1.00	21.50			
^{19}F	4	-91.888	0.00	4.85	19.60		
^{19}F	5	-103.868	1.00	-9.00	0.00	19.60	
^{19}F	6	-65.734	4.00	7.80	-6.30	4.85	21.50

Núcleo	#	δ (ppm)	J (Hz)			
			1	2	3	4
^{19}F	1	-75.740				
^{19}F	2	-107.551	23.00			
^{19}F	3	-106.134	0.00	19.00		
^{19}F	4	-107.551	-5.10	0.00	20.00	
^{19}F	5	-75.740	1.00	-5.50	0.00	23.00

I

Identificación de las posiciones de los átomos en los anillos aromáticos



3.2.1.2 Compuesto C1, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$

El compuesto amarillo C1, esta constituido, de acuerdo a su análisis elemental (tabla 3.8), con una proporción de 2 tiolatos por cada fosfina y tiene un peso molecular de 1891; dados estos datos, se propone la estructura mostrada en la figura 3.9. Con esta formulación, el rendimiento obtenido es de 12%.

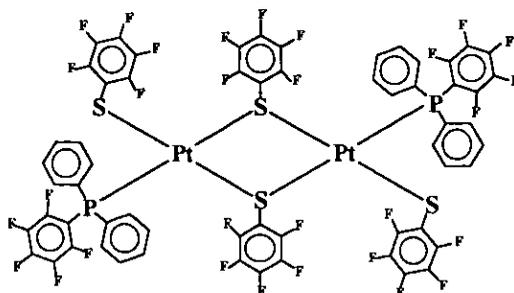


Figura 3.9 Estructura propuesta para el compuesto C1, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$

Tabla 3.8 Análisis elemental del compuesto C1, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$

	%C	%H	%S
Teórico	38.10	1.06	6.77
Experimental	37.99	1.12	6.70

En la tabla 3.9 se anotan algunas de las propiedades físicas de este compuesto.

Tabla 3.9 Propiedades físicas del compuesto C1, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$

ASPECTO	PUNTO DE FUSIÓN	SOLUBILIDAD
Cristales de color amarillo claro	215-218°C(d)	Etanol ***
		Metanol ***
		Acetona ***
		Diclorometano **
		Cloroformo **
		Hexano *

*poco soluble ** soluble *** muy soluble (d) Descompone

El espectro de IR de $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ (C1) nos indica la coordinación de ambos ligantes, fosfina y tiolato, sobre el metal. En el se observan bandas asociadas a enlaces C-P (532cm^{-1}), C-S (854cm^{-1}) y C-F (1094cm^{-1}).

En el espectro de masas (figura 3.10) se observa, en forma clara, un pico en 1891 que pertenece al ion molecular de la estructura propuesta para este compuesto. De este espectro se puede obtener el patrón de fragmentación molecular que se muestra en la figura 3.11.

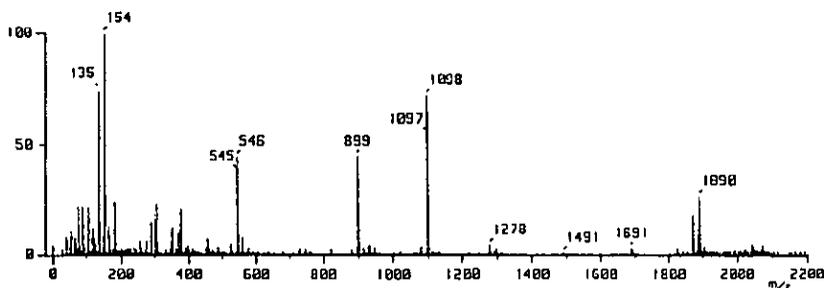


Figura 3.10 Espectro de masas del compuesto $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ (C1)

La primera pérdida de un átomo de flúor (19) se produce, probablemente, en un grupo pentafluorotiofenolato, ya que se ha determinado también el pico correspondiente a la pérdida del grupo tetrafluorotiofenolato restante.

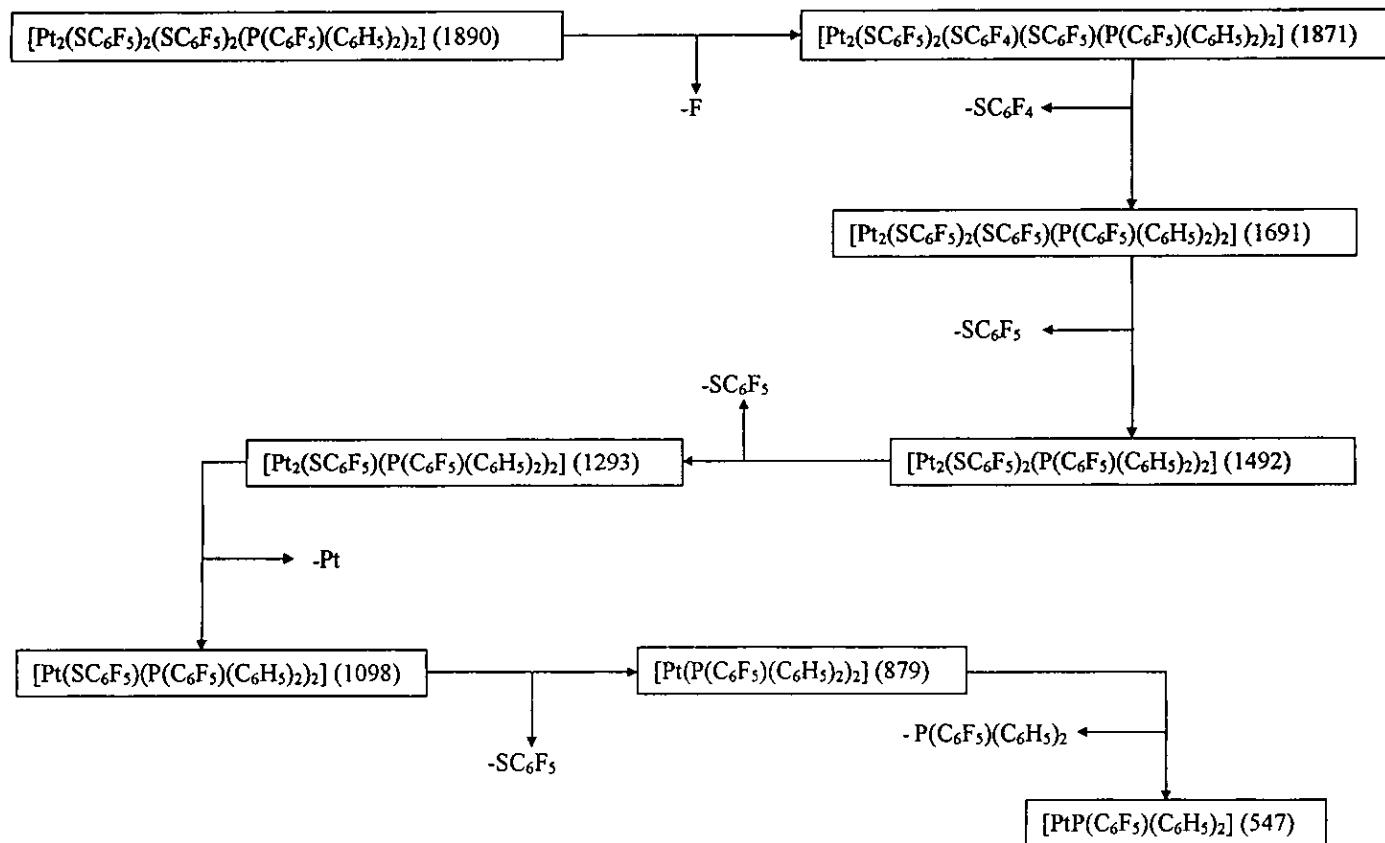


Figura 3.11 Secuencia de fragmentación en EM del compuesto C1 y D1, $[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_2(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)_2]$

El espectro de RMN de ^{31}P de C1, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ (figura 3.12) muestra una señal en 9.50 ppm con sus respectivos satélites por acoplamiento con platino. La magnitud del acoplamiento P-Pt es $^1J_{\text{P-Pt}} = 3596.54\text{Hz}$. Si la constante de acoplamiento P-Pt aumenta conforme se tienen sustituyentes *trans* a la fosfina con menor *influencia trans*⁽⁴¹⁾, entonces, el aumento del valor de la constante de acoplamiento al pasar del monómero al dímero es una evidencia de que la fosfina tiene una mayor *influencia trans* que el pentafluorotiofenolato (recordemos que en el monómero una fosfina esta en posición *trans* respecto a la otra, mientras que en el dímero, un grupo tiofenolato se encuentra en posición *trans* a la fosfina).

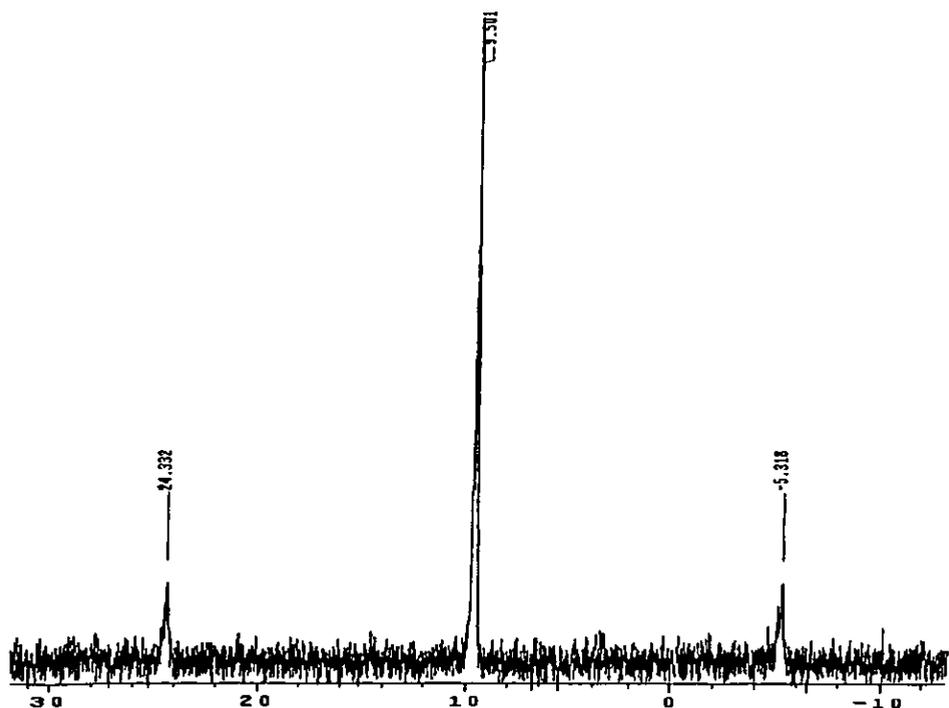


Figura 3.12 Espectro de RMN ^{31}P del compuesto C1,
 $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$

En la **figura 3.13** se muestra el espectro de RMN de ^{19}F de este compuesto. En el se observan las señales de los átomos de flúor del anillo fluorado de la fosfina (-48 ppm *orto*, -71 ppm *para*, -84 ppm *meta*) y también aquellas correspondientes a los de los tiofenolatos terminales (-55 ppm *orto*, -83 *para*, y 87 *meta*), además aparecen aquellas correspondientes a los tiofenolatos puente (-52 ppm *orto*, -76 ppm *para* y -85 ppm *meta*). En la **tabla 3.10** se muestra un resumen de las asignaciones de las señales en este espectro.

Se propone que las fosfinas se encuentran *trans* una con respecto a la otra porque si estuvieran *cis*, deberíamos observar en el espectro dos distintos tipos de señales para los fluores de los tiofenolatos puentes.

En el espectro de RMN ^{19}F de C1, la poca definición y la anchura de la señal en -52.42 ppm es característica de un proceso dinámico que, en este sistema, puede originarse por dos efectos:

- i) Por inversión en la configuración del átomo de azufre, descrita en la **página 16**;
- ii) Por rotación restringida del enlace S-C que produce una diferenciación entre los átomos de flúor *orto* y *meta*.

El estudio de estos fenómenos rebasa las posibilidades de este trabajo de tesis, aunque en un futuro se examinaran.

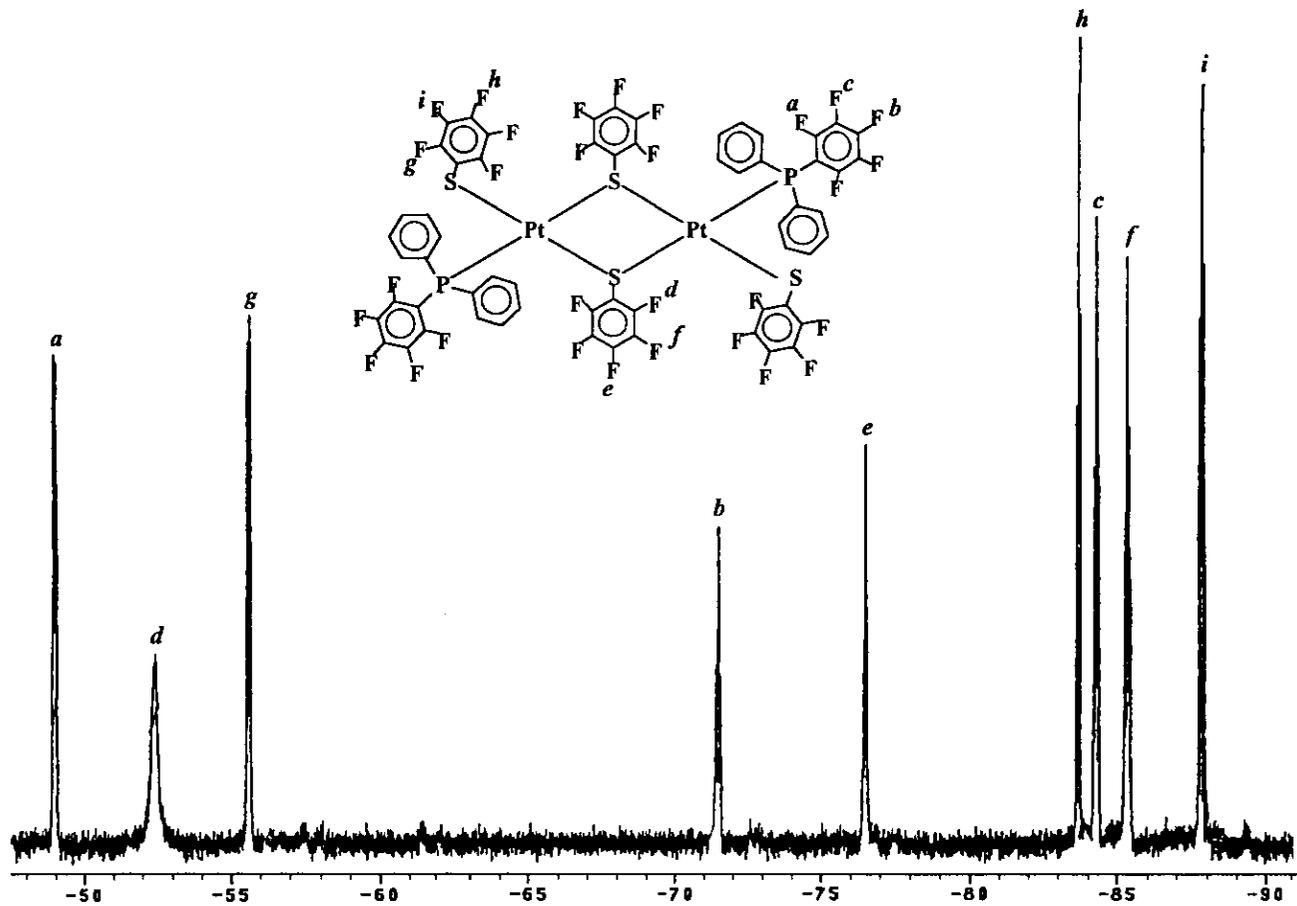


Figura 3.13 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto C1, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$

Tabla 3.10 Señales en RMN ^{19}F para el compuesto C1, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$

δ (ppm)	ASIGNACIÓN	INTENSIDAD
-48.97	F-orto fosfina	2
-52.42	F-orto tiolato puente	2
-55.60	F-orto tiolato terminal	2
-71.49	F-para fosfina	1
-76.64	F-para-tiolato puente	1
-83.69	F-para tiolato terminal	1
-84.30	F-meta fosfina	2
-85.35	F-meta tiolato puente	2
-87.81	F-meta tiolato terminal	2
Constantes de acoplamiento F-F (Hz)	Fosfina: $^3J_{o-m}=19.7$ $^3J_{m-p}=19.2$ $^4J_{o-p}=5.2$	
	Tiofenolatos (Term.) $^3J_{o-m}=19.2$ $^3J_{m-p}=20.0$ $^4J_{o-p}=0$ (Puente) $^3J_{o-m}$ = No se puede calcular* $^3J_{m-p}=17$ $^4J_{o-p}=0$	

*No se puede calcular esta constante de acoplamiento porque no está claro el desdoblamiento de la señal.

Desafortunadamente, el último de los compuestos amarillos, D1, se obtiene en muy baja proporción. Por ello, la única evidencia disponible es la relativa a espectroscopía de IR y espectrometría de masas. El compuesto D1 está constituido, de acuerdo a su espectrometría de masas con una proporción de 2 tiolatos por cada fosfina y tiene un peso molecular de 1891, es decir, el mismo peso molecular que C1.

Además, en la comparación de los espectros de IR de los compuestos C1 y D1, se observan coincidencias en casi todas las absorciones y existen solo pequeñas diferencias entre ellos. Por lo tanto, de forma preliminar, se sugiere que el compuesto D1 es un isómero de C1, como se muestra en la figura 3.14.

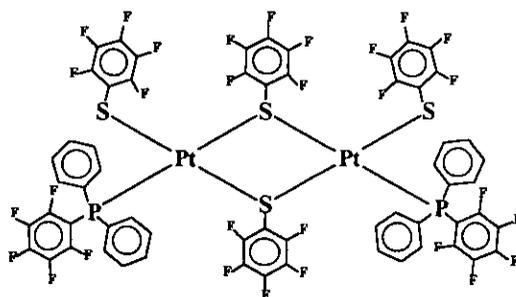
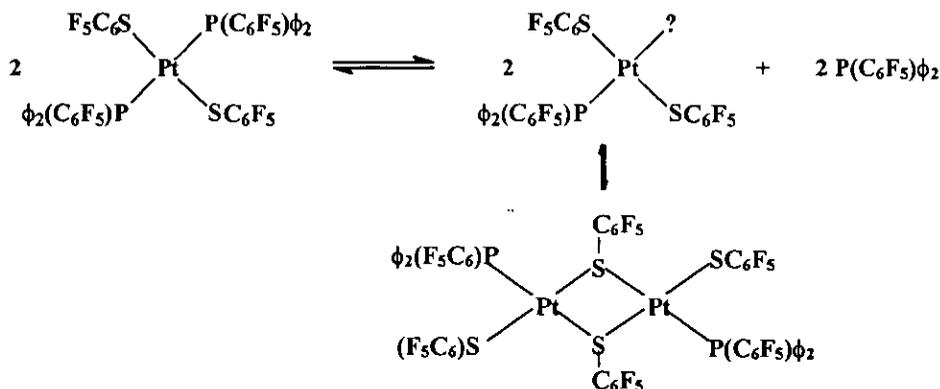


Figura 3.14 Estructura propuesta para el compuesto D1,
 $[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_2(P(C_6F_5)_2(C_6H_5)_2)_2]$

La presencia de compuestos como C1 y D1, además de fosfina libre, indica que, en algún punto de la reacción, la fosfina inicialmente coordinada al platino debe disociarse, permitiendo la formación de los dímeros aislados, tal y como se muestra en el **esquema 4**.



Esquema 3 Ruta propuesta para la obtención de los compuestos diméricos

Dado que en el compuesto clorado no se produce tal disociación es probable que esta sea promovida por la presencia del grupo SC_6F_5 . Hay que recordar que el factor estérico aumenta de modo importante al pasar de Cl^- a SC_6F_5 .

3.2.2 Reacción del *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂] con Pb(SC₆F₄H-4)₂

Al igual que la reacción anterior equivalente, esta evoluciona para formar un precipitado blanco de PbCl₂ y, por CCF, se detectó también la formación de seis productos en disolución, uno incoloro (A2) y cinco amarillos (B2, C2, D2, E2, y F2). El compuesto A2 se identifica como la fosfina P(C₆F₅)(C₆H₅)₂, inicialmente coordinada al platino.

3.2.2.1 Compuesto B2, *trans*-[Pt(SC₆F₄H-4)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂]

De acuerdo a los resultados de análisis elemental (tabla 3.11) para el compuesto amarillo mayoritario, B2, este está constituido por fosfinas y tiofenolatos en proporción 1:1. Además, por espectrometría de masas, el ion molecular se observa en una relación m/z de 1261 con lo que se postula una estructura como la mostrada en la figura 3.15. Dada esta formulación, el rendimiento calculado es de 53%.

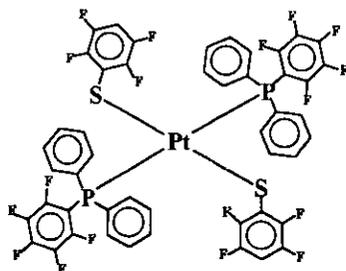


Figura 3.15 Estructura propuesta para el compuesto B2, *trans*-[Pt(SC₆F₄H-4)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂]

Tabla 3.11 Análisis elemental del compuesto B2, *trans*-[Pt(SC₆F₄H-4)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂]

	%C	%H	%S
Teórico	45.67	1.74	5.08
Experimental	45.51	1.66	5.15

En la tabla 3.12 se muestran las propiedades físicas más importantes de este compuesto.

Tabla 3.12 Propiedades físicas del compuesto B2, *trans*-[Pt(SC₆F₄H-4)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂]

ASPECTO FÍSICO	PUNTO DE FUSIÓN	SOLUBILIDAD
Cristales de color amarillo claro	207-210°C(d)	Etanol ***
		Metanol ***
		Acetona ***
		Diclorometano ***
		Cloroformo **
		Hexano *

*poco soluble ** soluble *** muy soluble (d) Descompone

En el espectro de IR del compuesto *trans*-[Pt(SC₆F₄H-4)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂] se observan bandas que se asocian a vibraciones C-P (510cm⁻¹), C-S (873cm⁻¹) y C-F (984, 1098cm⁻¹), que nos indica la coordinación tanto de la fosfina como del tiofenolato al metal.

En el espectro de masas se observa un pico en 1261 que pertenece al ion molecular esperado. El patrón de fragmentación observado se muestra en la figura 3.16.

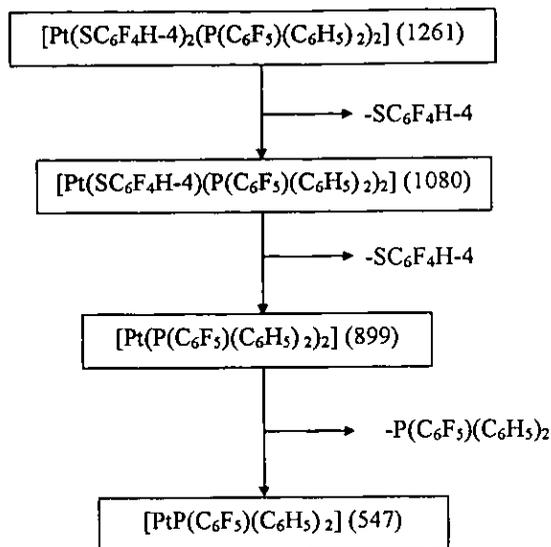


Figura 3.16 Secuencia de fragmentación en EM del compuesto B2, *trans*-[Pt(SC₆F₄H-4)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂]

Por espectroscopia de RMN de ³¹P (espectro de la figura 3.17), se comprueba que en el compuesto *trans*-[Pt(SC₆F₄H-4)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂] la fosfina se encuentra unida al platino, ya que se observa una señal en 14.71 ppm con los correspondientes satélites que indican acoplamiento P-Pt con una magnitud de este acoplamiento de: $^1J_{P-Pt} = 2976.58\text{Hz}$ (las señales que aparecen en 4.7 y 10.2 ppm, de acuerdo a los resultados obtenidos por otros análisis y por la misma intensidad de las señales, estas pueden ser de impurezas).

El valor de la constante de acoplamiento P-Pt del compuesto B2 es muy similar a la observada en el compuesto B1 (2978.64 Hz). Si comparamos estos valores con el observado en el del compuesto diclorado de platino (2788.33 Hz), es claro que el efecto de los grupos *cis* es considerable, ya que, al pasar del cloruro al tiofenolato se observan cambios en la constante de acoplamiento ³¹P-¹⁹⁵Pt cercanos a 200 Hz en ambos casos, la

razón de este cambio puede asociarse con el factor estérico, ya que hay un cambio considerable del tamaño al pasar del cloruro al tiofenolato

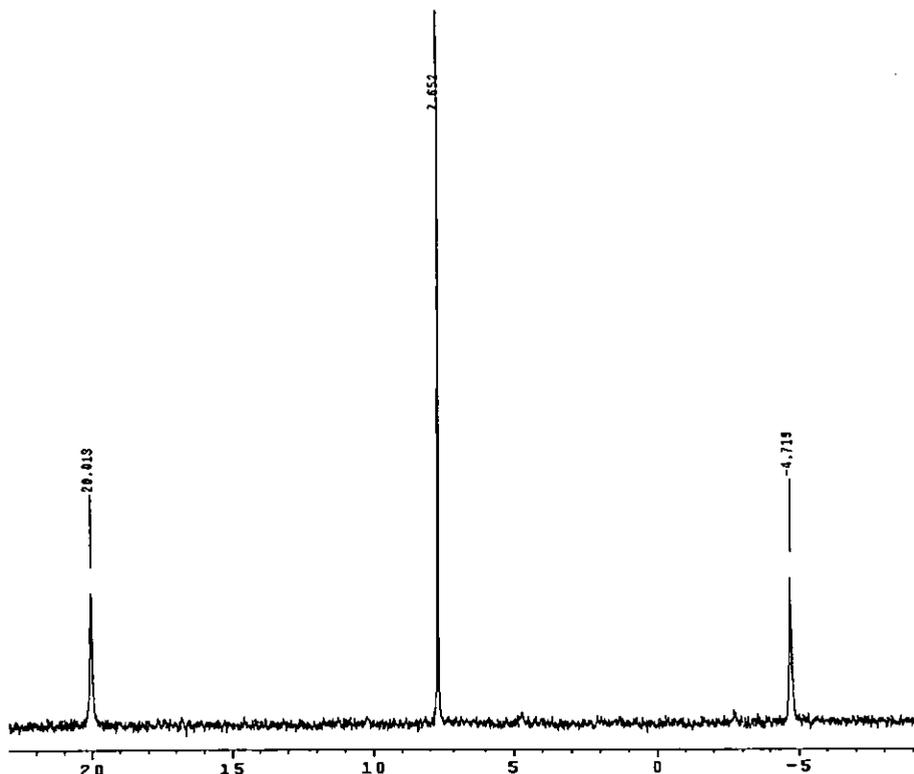


Figura 3.17 Espectro de RMN ^{31}P del compuesto B2,
 $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$

El espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ (B2) se ilustra en la figura 3.18. En este se asignan de manera clara, las señales que corresponden a los átomos de flúor en posiciones *orto* (-65ppm), *para* (-84ppm) y *meta* (-103ppm) del anillo fluorado de la fosfina; y las señales correspondientes a los átomos de flúor en las posiciones *orto* (-77ppm) y *meta* (-92ppm) del anillo aromático del tiofenolato.

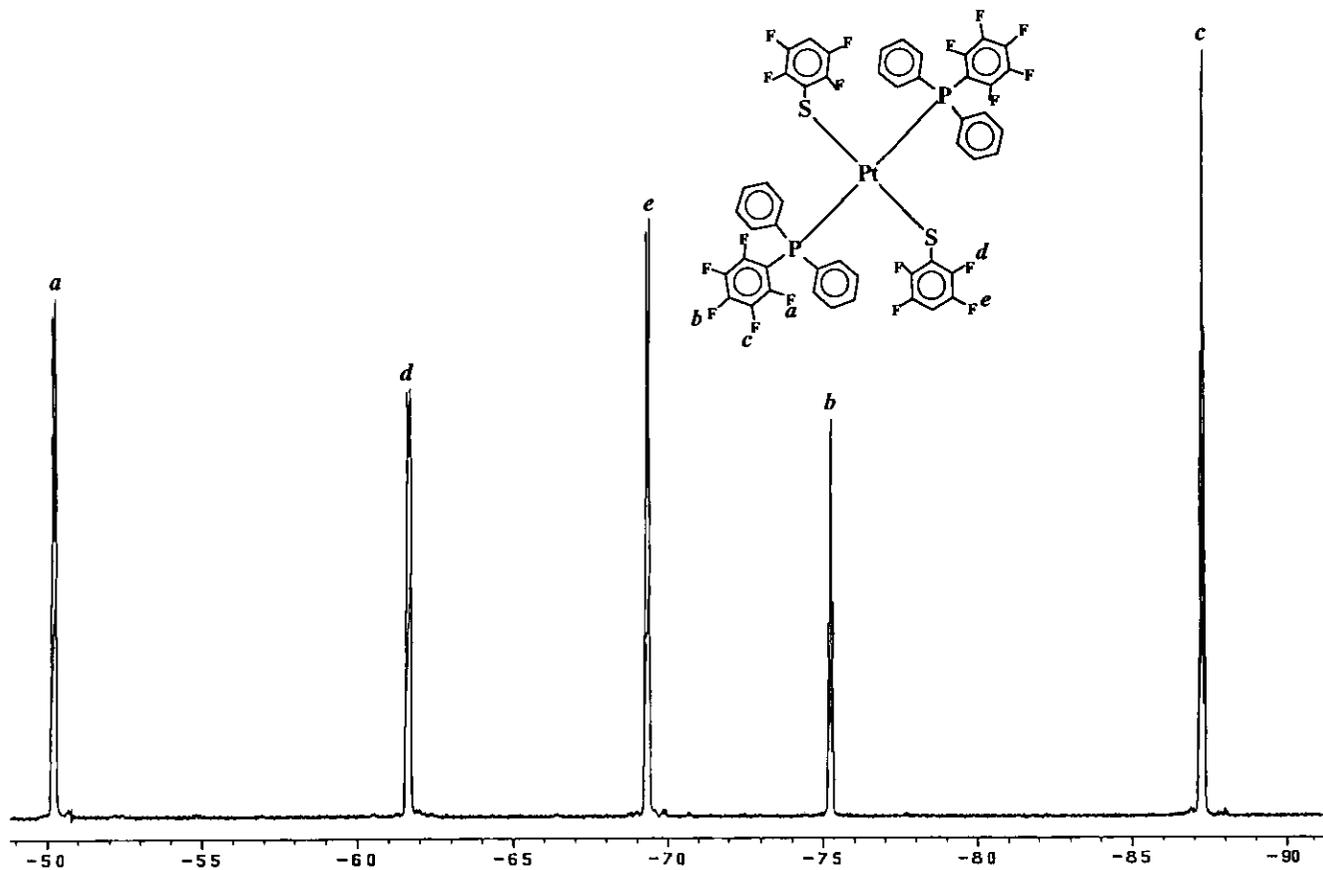


Figura 3.18 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto B2, *trans*-[Pt(SC₆F₄H-4)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂]

Un resumen de las señales observadas se ilustra en la tabla 3.13.

Tabla 3.13 Asignación de señales en RMN ^{19}F para el compuesto B2, *trans*-[Pt(SC₆F₄H-4)₂(P(C₆F₅)(C₆H₅)₂)₂]

δ (ppm)	ASIGNACIÓN	INTENSIDAD
-65.11	F- <i>orto</i> fosfina	2
-77.08	F- <i>orto</i> tiolato	2
-84.10	F- <i>para</i> fosfina	1
-92.20	F- <i>meta</i> tiolato	2
-103.75	F- <i>meta</i> fosfina	2
Constantes de acoplamiento F-F	Fosfina: $^3J_{o-m} = 20.0$ $^3J_{m-p} = 19.7$ $^4J_{o-p} = 5.1$ Hz	
	Tiofenolato: $^3J_{o-m} = 21.0$ Hz	
Constantes de acoplamiento H-F en anillo del tiofenolato	$^4J_{o-F-H} = 1.0$ Hz $^3J_{m-F-H} = 9.6$ Hz	

Los criterios de asignación de las señales son los mismos que fueron utilizados en los espectros de RMN de ^{19}F de los dos compuestos analizados antes, en particular, la señal que es asignada a los fluores *meta* de los anillos aromáticos de los tiofenolatos presenta una multiplicidad muy particular para este tipo de sistemas. Las señales asignadas a los átomos de flúor del anillo aromático de la fosfina presentan la multiplicidad esperada para un anillo aromático C₆F₅ en fosfinas, dos de pseudo-primer orden, un doblete para los fluores *orto*, un triplete de triples para el *para* y una señal claramente de segundo orden, característica de los fluores *meta*.

3.2.2.2 Compuestos C2 y D2, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$

De esta reacción se obtuvieron dos productos, C2 y D2 (figura 3.19 y figura 3.20) con composición similar, pero en muy baja proporción. Por similitud con la reacción anterior, y el análisis instrumental obtenido, se proponen las estructuras ya citadas.

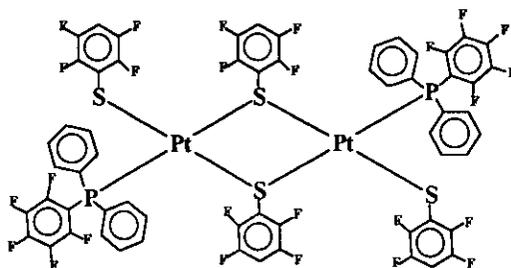


Figura 3.19 Estructura propuesta para el compuesto C2, $\text{trans-}[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$

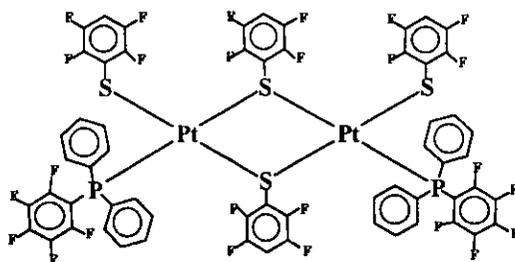


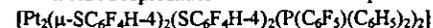
Figura 3.20 Estructura propuesta para el compuesto D2, $\text{cis-}[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$

Desafortunadamente, solo se analizaron mediante espectrometría de masas y espectroscopía de IR. De cada uno de los espectros de masas se obtuvo un peso molecular aproximado de 1818 para ambos compuestos. A partir del análisis de estos espectros es posible proponer una secuencia de fragmentación para ambas especies, que es la mostrada en la figura 3.21; por lo que una propuesta razonable es la formulación de compuestos

dinucleares $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ con dos estructuras isoméricas. Por la poca cantidad obtenida de cada producto no se obtuvieron ni los análisis elementales ni los espectros de RMN.

Las propiedades físicas de mayor importancia en ambos compuestos se muestran en la tabla 3.14.

Tabla 3.14 Propiedades físicas de los compuestos C2 y D2, con fórmula



ASPECTO FÍSICO	PUNTO DE FUSIÓN	SOLUBILIDAD (AMBOS)
Pirámides amarillo canario (C2)	198-200°C(d)	etanol ***
		metanol ***
		acetona ***
Agujas amarillo canario (D2)	207-208°C(d)	diclorometano **
		cloroformo **
		hexano *

*Poco soluble **Soluble ***Muy soluble (d) descompone

Por espectroscopía de IR se observa claramente que son dos especies semejantes. En ambos espectros se observan bandas a frecuencias parecidas y con intensidades similares. Se observan bandas asociadas a los enlaces C-P (518, 530 cm^{-1}), C-S (842, 886 cm^{-1}) y C-F (982 y 1094 cm^{-1}) en el espectro del compuesto C2; en el espectro de IR del compuesto D2 también se observan bandas asociadas a los enlaces C-P (514, 530 cm^{-1}), C-S (840, 882 cm^{-1}) y C-F (982 y 1096 cm^{-1}).

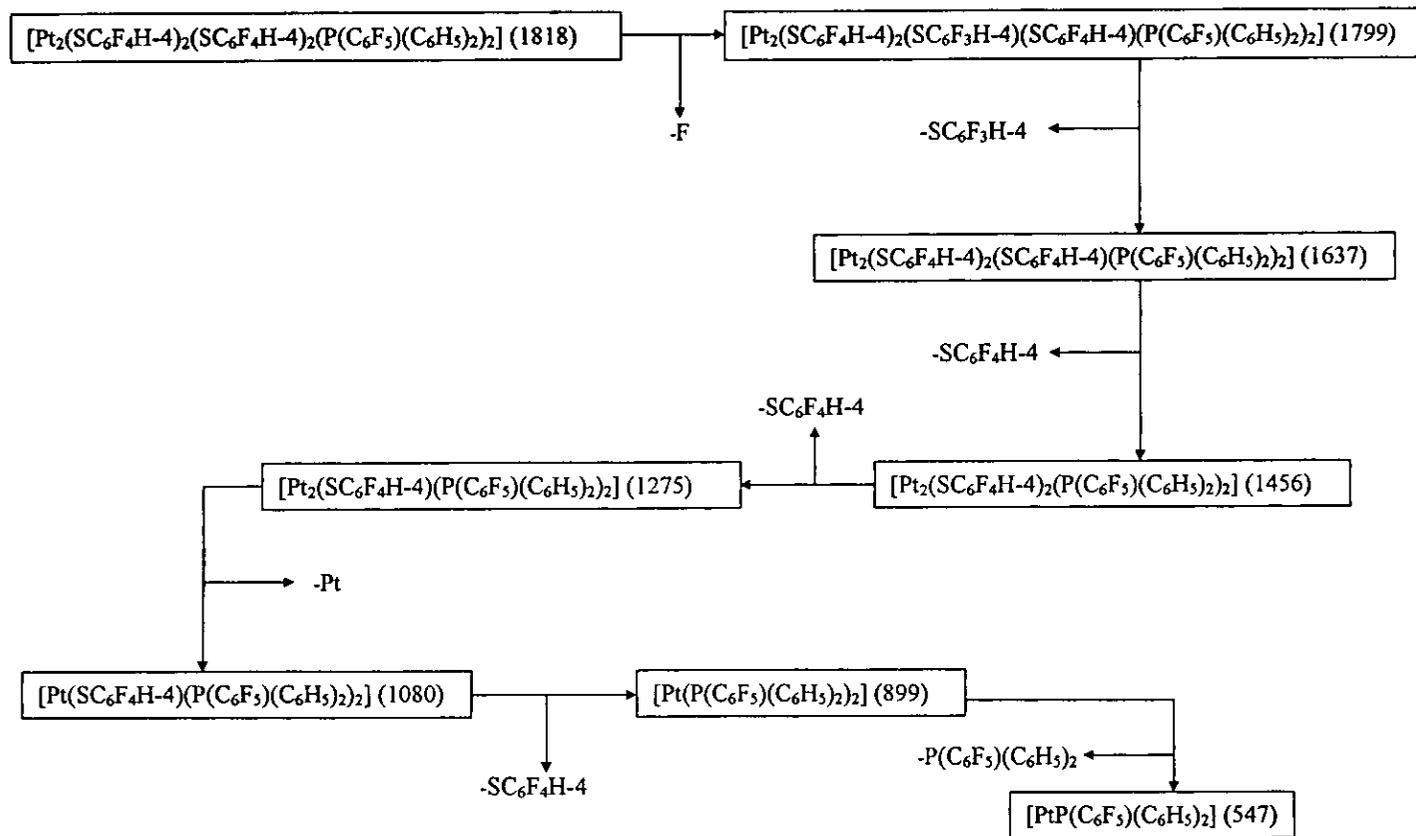


Figura 3.21 Secuencia de fragmentación en EM del compuesto C2 y D2, $Pt_2(\mu-SC_6F_4H-4)_2(SC_6F_4H-4)_2(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)_2$

3.2.3 Reacción de *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)₂(C₆H₅))₂] con Pb(SC₆F₅)₂

Como en las reacciones anteriores, en esta reacción se formaron seis productos, de los cuales cinco son de color amarillo uno es incoloro (A3) y cinco son de color amarillo (B3, C3, D3, E3 y F3). El compuesto incoloro A3 lo identifiqué como la fosfina P(C₆F₅)₂(C₆H₅) mientras que de los cinco amarillos, se caracterizan solo B3, C3 y D3.

3.2.3.1 Compuesto B3, *trans*-[Pt(SC₆F₅)₂(P(C₆F₅)₂(C₆H₅))₂]

El compuesto B3 obtenido en una proporción baja, presenta en el espectro de masas un pico en 1477 m/z correspondiente al compuesto monomérico esperado análogo a los obtenidos en las dos reacciones descritas antes. Por otro lado, el patrón de fragmentación (figura 3.23) obtenido es congruente con la estructura sugerida para este compuesto (figura 3.22).

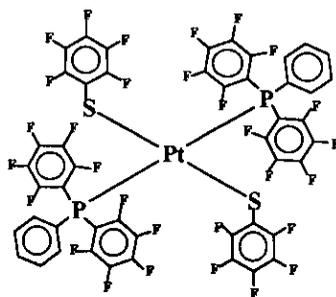


Figura 3.22 Estructura sugerida para el compuesto B3, *trans*-[Pt(SC₆F₅)₂(P(C₆F₅)₂(C₆H₅))₂]

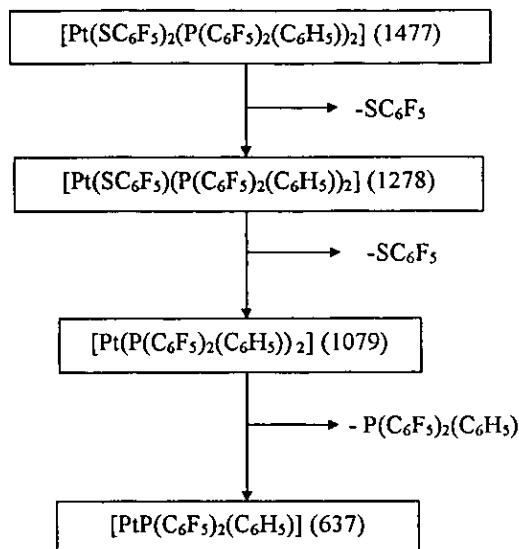


Figura 3.23 Secuencia de fragmentación en EM del compuesto B3, *trans*-[Pt(SC₆F₅)₂(P(C₆F₅)₂(C₆H₅))₂]

Las características físicas de este compuesto se muestran en la tabla 3.15.

Tabla 3.15 Características físicas del compuesto B3, *trans*-[Pt(SC₆F₅)₂(P(C₆F₅)₂(C₆H₅))₂]

ASPECTO FÍSICO	PUNTO DE FUSIÓN	SOLUBILIDAD
Cristales de color amarillo claro	194-195°C	Etolol ***
		Metanol ***
		Acetona ***
		Diclorometano ***
		Cloroformo **
		Hexano *

*poco soluble ** soluble *** muy soluble

Debido a la poca cantidad de producto obtenido solo se logró identificar el producto por espectroscopía de IR y espectrometría de masas.

En el espectro de IR se observan bandas que pueden ser asignadas a vibraciones C-P (515cm⁻¹), C-S (856cm⁻¹) y C-F (985, 1098cm⁻¹). Esto es un indicio de la coordinación de ambos ligantes (P(C₆F₅)₂(C₆H₅) y ⁻S(C₆F₅)) al platino.

3.2.3.2 Compuestos C3 y D3, [Pt₂(μ-SC₆F₅)₂(SC₆F₅)₂(P(C₆F₅)₂(C₆H₅))₂]

El compuesto amarillo aislado C3 esta constituido, de acuerdo a su análisis elemental (tabla 3.16), con una proporción de 2 tiolatos por cada fosfina y de acuerdo al espectro de masas tiene un peso molecular de 2070, la secuencia de fragmentación propuesta se muestra en el esquema de la figura 3.26. Dados estos datos, se propone la estructura mostrada en la figura 3.24. Con esta formulación, el rendimiento obtenido es del 59%.

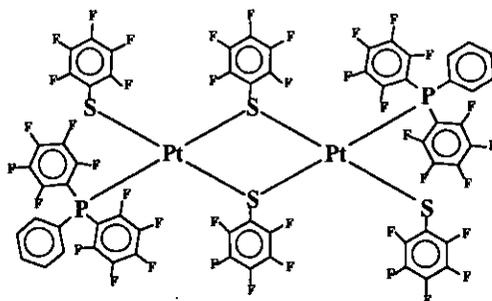


Figura 3.24 Estructura sugerida para el compuesto C3, *trans*-[Pt₂(μ-SC₆F₅)₂(SC₆F₅)₂(P(C₆F₅)₂(C₆H₅))₂]

Al igual que en las dos reacciones anteriores, se forman dos especies C3 y D3 muy similares que, por las evidencias experimentales obtenidas, parecen ser isómeros. La estructura que se propone para D3 es la que se ilustra en la figura 3.25; de D3 se obtuvo un rendimiento muy bajo, la cantidad obtenida no fue suficiente para que se logran hacer análisis de RMN y AE. No obstante, lo que se obtuvo de D3 fue suficiente para poder hacer

análisis por espectroscopía de IR y espectrometría de masas. El espectro de IR presenta señales muy similares (tanto en intensidad como en frecuencia) al espectro de IR de C3; por espectrometría de masas se determinó el peso molecular, y resulto ser el mismo que el de C3.

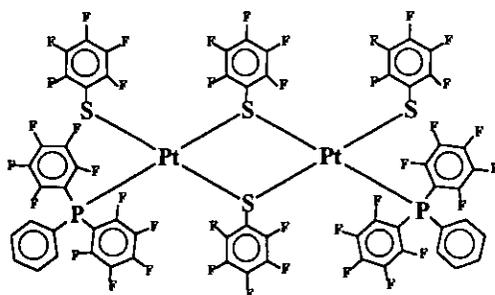


Figura 3.25 Estructura sugerida para el compuesto D3,
 $[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_2(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))_2]$

Tabla 3.16 Análisis elemental del compuesto C3, $[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_2(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))_2]$

	%C	%H	%S
Teórico	34.78	0.48	6.18
Experimental	34.82	0.44	6.21

Las características físicas más importantes de estos compuestos se muestran en la **tabla 3.17**.

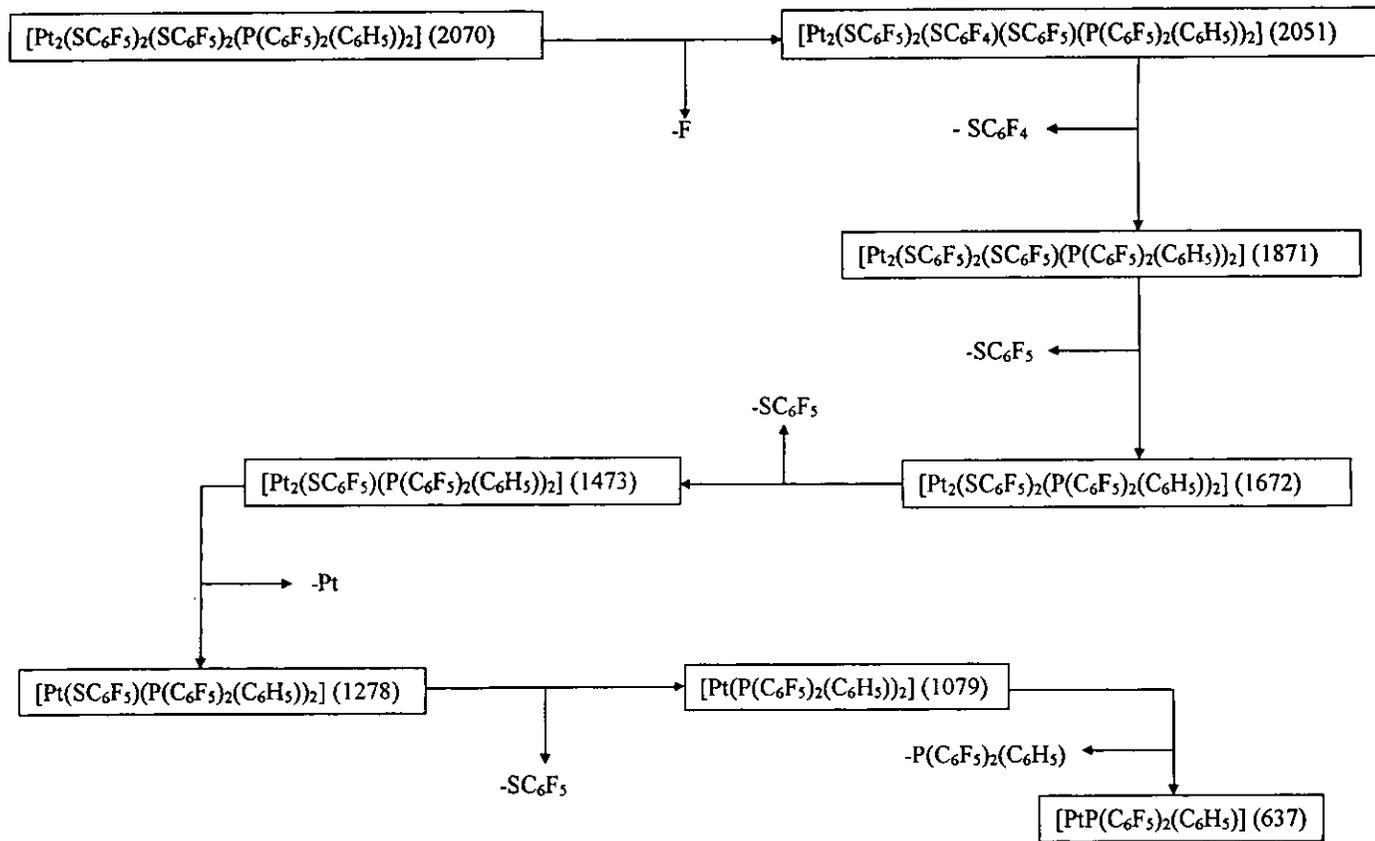


Figura 3.26 Secuencia de fragmentación en EM del compuesto C3 y D3, $[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_2(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))_2]$

Tabla 3.17 Propiedades físicas de los compuestos C3 y D3, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$

ASPECTO FÍSICO	PUNTO DE FUSIÓN	SOLUBILIDAD (AMBOS)
Cristales amarillos Tipo cúbicos (C3)	201-203°C(d)	Etanol *** Metanol *** Acetona ***
Cristales amarillos Tipo agujas (D3)	213-214°C(d)	Diclorometano ** Cloroformo ** Hexano *

*Poco soluble **Soluble ***Muy soluble (d) descompone

De los espectros de IR de ambos compuestos, C3 y D3, resulta evidente que son especies similares entre ellas. En el espectro del compuesto C3 hay bandas que pueden asociarse a vibraciones de enlaces C-P (526cm^{-1}), C-S (856cm^{-1}) y C-F ($980, 1096\text{cm}^{-1}$); de la misma manera, en el espectro del compuesto D3 también se observan bandas asignables a enlaces C-P (528cm^{-1}), C-S (856cm^{-1}) y C-F ($984, 1096\text{cm}^{-1}$). Esto es una evidencia de la coordinación tanto de la fosfina como del tiofenolato al metal.

En el espectro de RMN ^{31}P del compuesto C3, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$, (figura 3.27) se observa una señal en -7.67 ppm, con satélites correspondientes al acoplamiento entre el ^{31}P y ^{195}Pt .

El valor de constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Pt}}$ es de 3691.17Hz , que es similar al del compuesto dimérico $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ (3596.55Hz) y resulta aun más claro que la magnitud de esta constante de acoplamiento está relacionada a que en la posición *trans* a la fosfina se encuentre un substituyente con menos *influencia trans* que la fosfina, como es el *p*-tetrafluorotiofenolato.

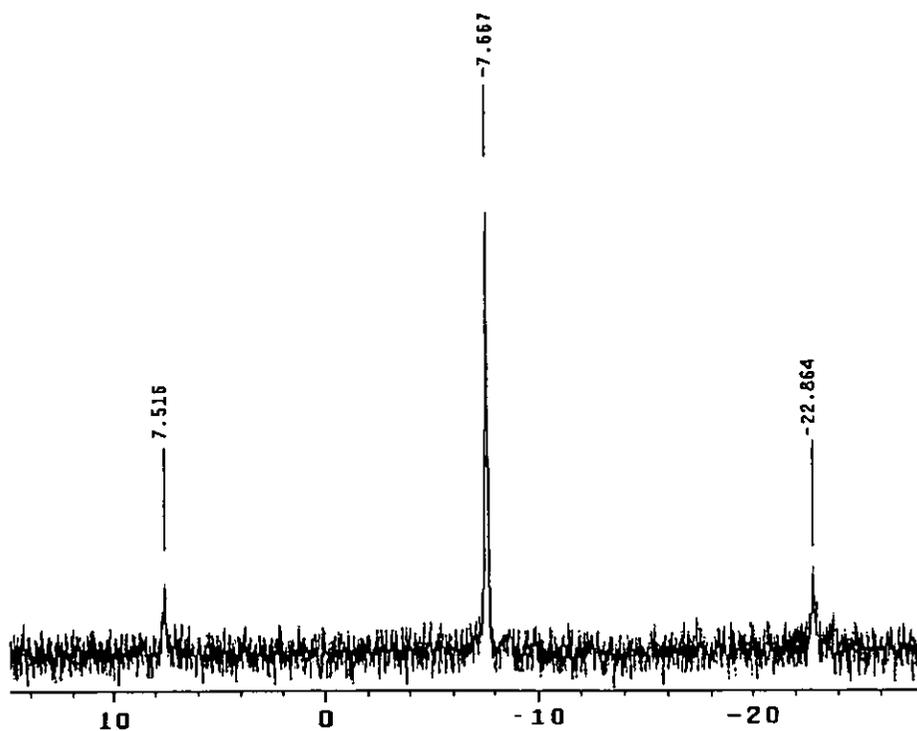


Figura 3.27 Espectro de RMN ^{31}P del compuesto C3,
trans- $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$

El espectro de RMN de ^{19}F del compuesto C3, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$ (figura 3.28) resulta ser complejo, por lo que, para hacer las asignaciones, lo primero que se hizo fue comparar el espectro del compuesto $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$ con el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$; después se revisaron las intensidades de las señales y la multiplicidad de estas. Un resumen de las asignaciones hechas se muestra en la tabla 3.18.

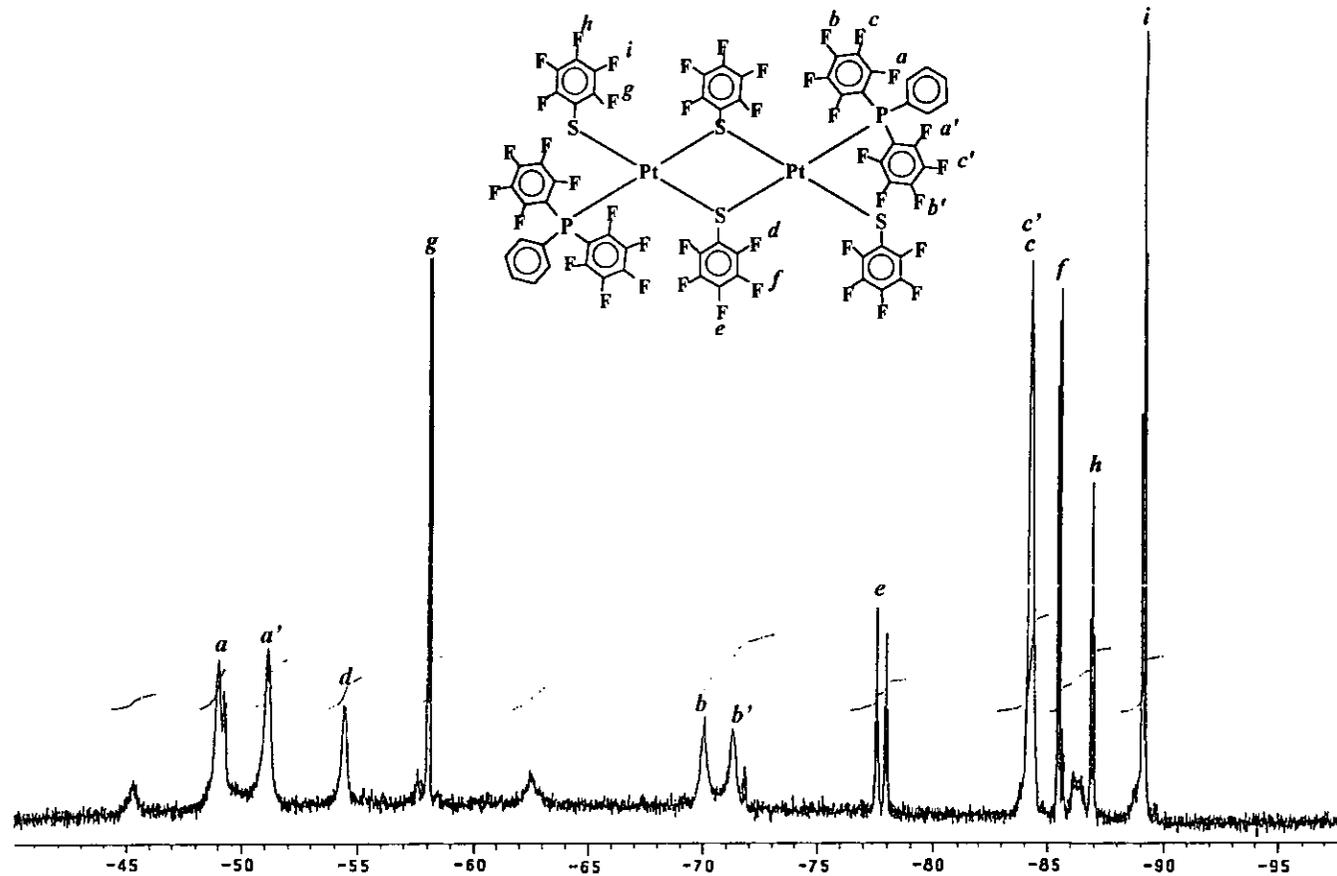


Figura 3.28 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto C3, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$

Tabla 3.18 Señales en RMN ^{19}F para el compuesto C3, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$

δ (ppm)	ASIGNACIÓN	INTENSIDAD
-58.033	F-orto tiolato terminal	2
-54.365	F-orto tiolato puente	2
-48.955, -51.087	F-orto fosfina	4
-70.066, -71.256	F-para fosfina	2
-77.552	F-para-tiolato puente	1
-86.923	F-para tiolato terminal	1
-89.112	F-meta tiolato terminal	2
-85.475	F-meta tiolato puente	2
-84.252	F-meta fosfina	4
Constantes de acoplamiento F-F (Hz)	Fosfina: $^3J_{o-m} =$ $^3J_{m-p} =$ $^4J_{o-p} =$ (No se pudieron calcular*)	
	Tiofenolatos (Term.) $^3J_{o-m} = 25.6$ $^3J_{m-p} = 20.6$ $^4J_{o-p} = 0$ (Puente) $^3J_{o-m} =$ --- No se puede calcular* $^3J_{m-p(l)} = 22.3$ $^3J_{m-p(l)} = 22.3$ $^4J_{o-p} = 0$	

*No es posible calcularlas por la poca definición de las señales, en las que no es claro su desdoblamiento.

Con el análisis realizado, uno de los resultados se obtienen, es la presencia de dos señales para los átomos de flúor *orto* (con intensidad total de 4), dos de los *para* (intensidad total de 2) y una señal intensa para los fluores *meta* (con intensidad de 4) de los anillos fluorados de la fosfina. Para poder explicar este comportamiento, se pueden formular algunas hipótesis:

- i) Que las posiciones *orto* y *meta* de cada anillo fluorado no sean equivalentes, es decir, un átomo de flúor *orto* de un anillo fluorado no sea equivalente al otro flúor *orto* del mismo anillo.

- ii) Que los dos anillos fluorados no fueran equivalentes entre sí (probablemente por una restricción al giro del enlace P-Pt).

La primera queda descartada, ya que para asegurar que esto fuera cierto, se observaría una sola señal para el flúor-*para*, pero se observan dos. Por esta razón resulta más probable que sea la segunda la que explique el comportamiento observado, pero aun es necesario obtener más evidencias experimentales (que quedan fuera del alcance de este trabajo de tesis).

Además, queda por analizar de este espectro la anchura de las señales que son asignadas a los fluores de las fosfinas. Las posibilidades para explicar este comportamiento son muy variadas, pero solo dos posibilidades (de acuerdo al análisis instrumental que se tiene) pueden ser tomadas en cuenta:

- a) Que se presente una restricción en el giro del enlace C-P de cada anillo;
- b) Que exista interacción entre los átomos de flúor *orto* (de uno de los anillos fluorados de la fosfina) y el centro metálico, del tipo P-C-F...M como se muestra en la **figura 3.29** -éste tipo de interacciones han sido ya observadas en otro tipo de compuestos de Pt ⁽⁴³⁾.

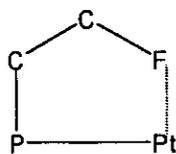


Figura 3.29

No obstante, se hace más necesaria la recolección de más evidencias experimentales que apoyen estas propuestas, o bien que la descarten.

Las intensidades de las señales de los fluores *orto*, *para* y *meta* de los anillos fluorados de los tiofenolatos son similares a las intensidades esperadas (2-1-2 tanto para los puentes, como para los terminales). Los criterios usados para la asignación de las señales pertenecientes a los tiofenolatos terminales fueron los desplazamientos, intensidades y la multiplicidad de cada una de las señales (que es la esperada en cada caso). La asignación de señales para tiofenolatos puente se realizó de acuerdo a las intensidades, a los desplazamientos y al tipo de señales de estos átomos de flúor (que es similar al que se observa en el espectro del compuesto $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$). La forma ancha de las señales que son asignadas a los átomos de flúor *orto* es característica de un proceso dinámico, que en este sistema puede originarse por dos efectos:

- a) Por la inversión de la configuración en el átomo de azufre, descrita en la **página 16**;
- b) Por una rotación restringida del enlace S-C, que produce una diferenciación entre la frecuencia de vibración de los átomos de flúor *orto* y los *meta* y *para*.

3.2.4 Reacción de *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$ con $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2$

Esta reacción resulto ser muy similar a la reacción anterior, ya que se formaron seis productos en disolución, de los cuales, cinco son de color amarillo y uno incoloro; este último, de acuerdo al análisis instrumental hecho (RMN ^{19}F y ^{31}P y espectroscopía de IR), se identificó como la fosfina $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$. De los cinco compuestos amarillos se identificaron tres especies, que nombraremos B4, C4 y D4. De acuerdo al análisis hecho, B4 es un compuesto mononuclear y C4 y D4 son especies dinucleares.

3.2.4.1 Compuesto *trans*-[Pt(SC₆F₄H-4)₂(P(C₆F₅)₂(C₆H₅))₂]

Este compuesto (B4) es un sólido amarillo que funde entre los 201 y 204 °C; es muy soluble en acetona, etanol y metanol; soluble en cloroformo y diclorometano y poco soluble en hexano.

El rendimiento de este compuesto es muy bajo, por lo que solo fue posible obtener los espectros de IR y la espectrometría de masas. De acuerdo al análisis hecho, y por la similitud que guarda esta reacción con las anteriores, se sugiere una estructura como la mostrada en la figura 3.30.

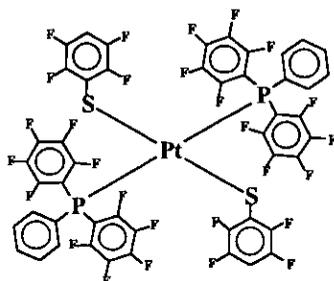


Figura 3.30 Estructura propuesta para el compuesto B4,
trans-[Pt(SC₆F₄H-4)₂(P(C₆F₅)₂(C₆H₅))₂]

En el espectro de IR se observan señales que son asignadas a vibraciones C-P (526cm⁻¹), C-S (884cm⁻¹) y C-F (982, 1098cm⁻¹). Esto es solo un indicativo de la coordinación de ambos ligantes al centro metálico.

Por espectrometría de masas se pudo determinar el peso molecular (999) del compuesto. El patrón de fragmentación (figura 3.31) es similar al de los compuestos mononucleares B1, B2 y B3 descritos antes.

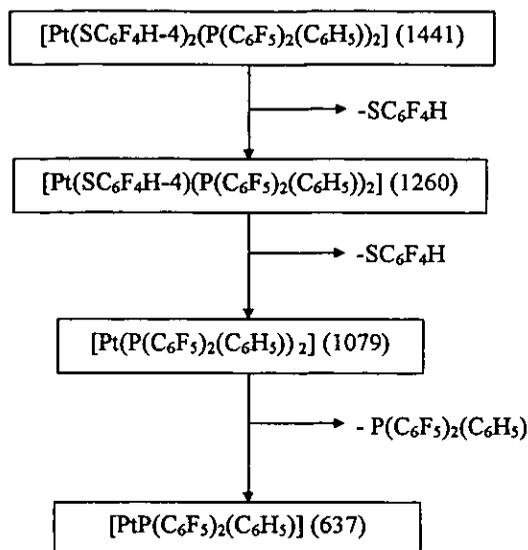


Figura 3.31 Secuencia de fragmentación en EM del compuesto D4, *trans*- $[Pt(SC_6F_4H-4)_2(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))_2]$

3.2.4.2 Compuestos C4 y D4, $[Pt_2(\mu-SC_6F_4H-4)_2(SC_6F_4H-4)_2(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))_2]$

El compuesto C4, de acuerdo al análisis elemental y a la espectrometría de masas presenta en la molécula una relación de dos tiofenolatos por cada fosfina y, por lo tanto, se puede proponer la estructura del compuesto C4 como la mostrada en la **figura 3.32**. De acuerdo a la formulación propuesta, el rendimiento obtenido en este compuesto, es del 53%.

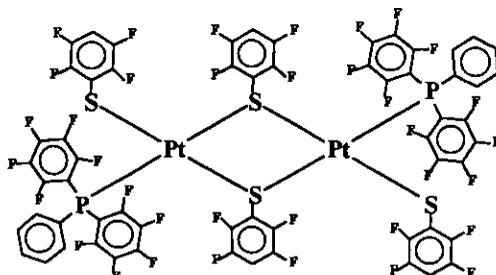


Figura 3.32 Estructura sugerida para el compuesto C4, $[Pt_2(\mu-SC_6F_4H-4)_2(SC_6F_4H-4)_2(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))_2]$

Del compuesto D4, no se aisló la cantidad suficiente para poder realizar análisis distintos a los relativos a espectroscopía de IR y espectrometría de masas. Por la similitud de esta reacción con las tres descritas anteriormente, y por los resultados espectroscópicos, se sugiere, como se ha postulado antes, que D4 es un isómero del compuesto C4, con una probable estructura como la mostrada en la figura 3.33.

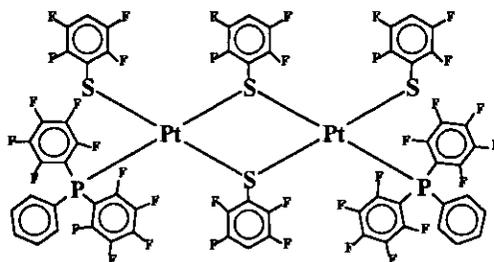


Figura 3.33 Estructura sugerida para el compuesto D4,
 $[Pt_2(\mu-SC_6F_4H-4)_2(SC_6F_4H-4)_2(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))_2]$

Análisis Elemental

Tabla 3.19 Análisis elemental del compuesto C4, $[Pt_2(\mu-SC_6F_4H-4)_2(SC_6F_4H-4)_2(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))_2]$

	%C	%H	%S
Teórico	36.04	0.70	6.41
Experimental	35.96	0.65	6.46

En la tabla 3.20 se anotan las propiedades físicas más importantes de los compuestos C4 y D4.

Tabla 3.20 Propiedades físicas de los compuestos C4 y D4,



ASPECTO FÍSICO	PUNTO DE FUSIÓN	SOLUBILIDAD (AMBOS)
Cristales de color amarillo Intenso (C4)	222-224°C(d)	Etanol ***
		Metanol ***
		Acetona ***
Sólido no cristalino amarillo pálido (D4)	193-194°C	Diclorometano **
		Cloroformo **
		Hexano *

*Poco soluble **Soluble ***Muy soluble (d) descompone

En los espectros de IR de los compuestos C4 y D4 se observan bandas (muy similares para ambos compuestos) que demuestran la coordinación de fosfinas y tiofenolatos hacia el platino. En el espectro del compuesto C4 se observan señales que son asignadas a vibraciones C-P (523cm^{-1}), C-S ($845, 884\text{cm}^{-1}$) y C-F ($983, 1097\text{cm}^{-1}$). En el espectro del compuesto D4 también hay bandas que son asignadas a los enlaces C-P (522cm^{-1}), C-S ($845, 883\text{cm}^{-1}$) y C-F ($983, 1097\text{cm}^{-1}$).

Por espectrometría de masas se determinó que el peso molecular de ambos compuestos, y es el mismo para ambos (1998). El patrón de fragmentación de ambos compuestos (figura 3.34) es congruente con la fórmula propuesta.

Al igual que en los otros espectros de RMN de ^{31}P , en el del compuesto C4, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$, (figura 3.35) se observa un pico en -1.77 ppm con sus respectivos satélites por acoplamiento $^{31}\text{P}\text{-}^{195}\text{Pt}$, la magnitud de este acoplamiento es $^1J_{\text{P-Pt}} = 3689.23\text{Hz}$, que resulta ser del mismo orden de la contante encontrada en el compuesto C3, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$.

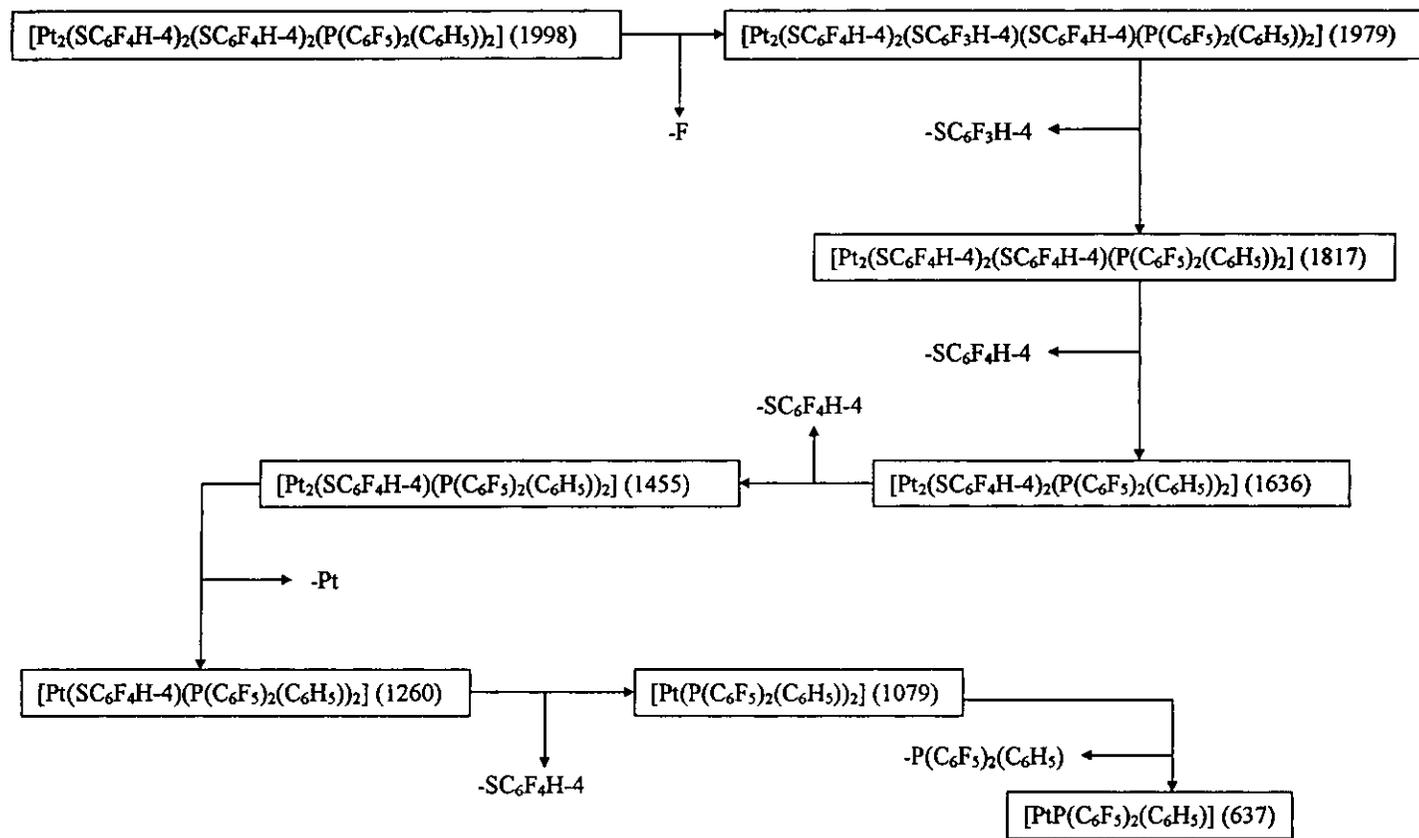


Figura 3.34 Secuencia de fragmentación en EM del compuesto C4 y D4, $Pt_2(\mu-SC_6F_4H-4)_2(SC_6F_4H-4)_2(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))_2]$

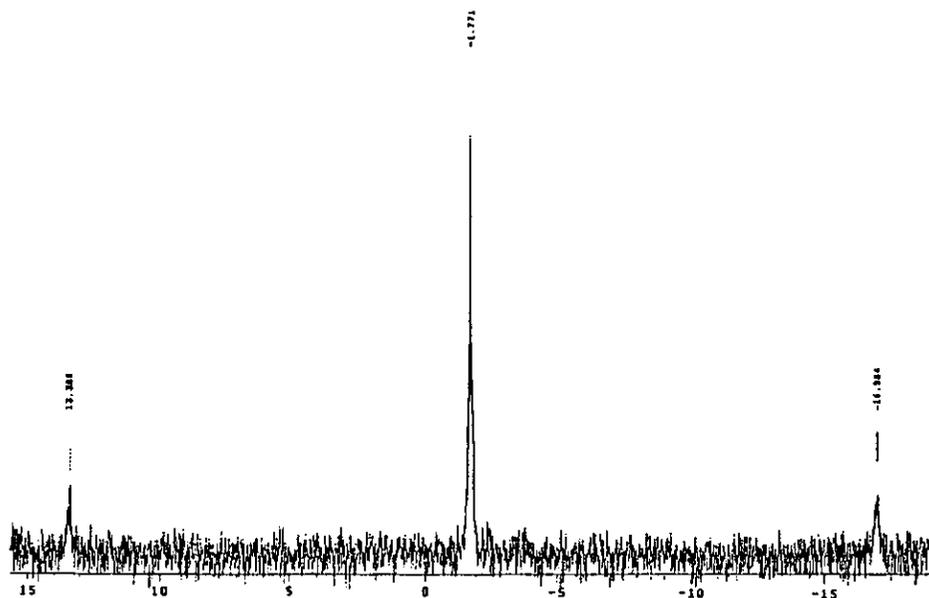


Figura 3.35 Espectro de RMN ^{31}P del compuesto C4,
 $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$

Dado que la constante de acoplamiento P-Pt es sensible a la *influencia trans* del ligante *trans* al fósforo⁽⁴¹⁾, y que la $^1J_{\text{P-Pt}}(\text{C3}) > ^1J_{\text{P-Pt}}(\text{C4})$, es razonable sugerir que la *influencia trans* del grupo $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$ es mayor que la correspondiente al SC_6F_5 y, resulta mas claro que, mientras más electronegativo sea el sustituyente del tiofenolato, será menor la *influencia trans* de este.

En el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto C4, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$ (figura 3.36) se observan señales similares a las del espectro de RMN ^{19}F del compuesto C3 $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$.

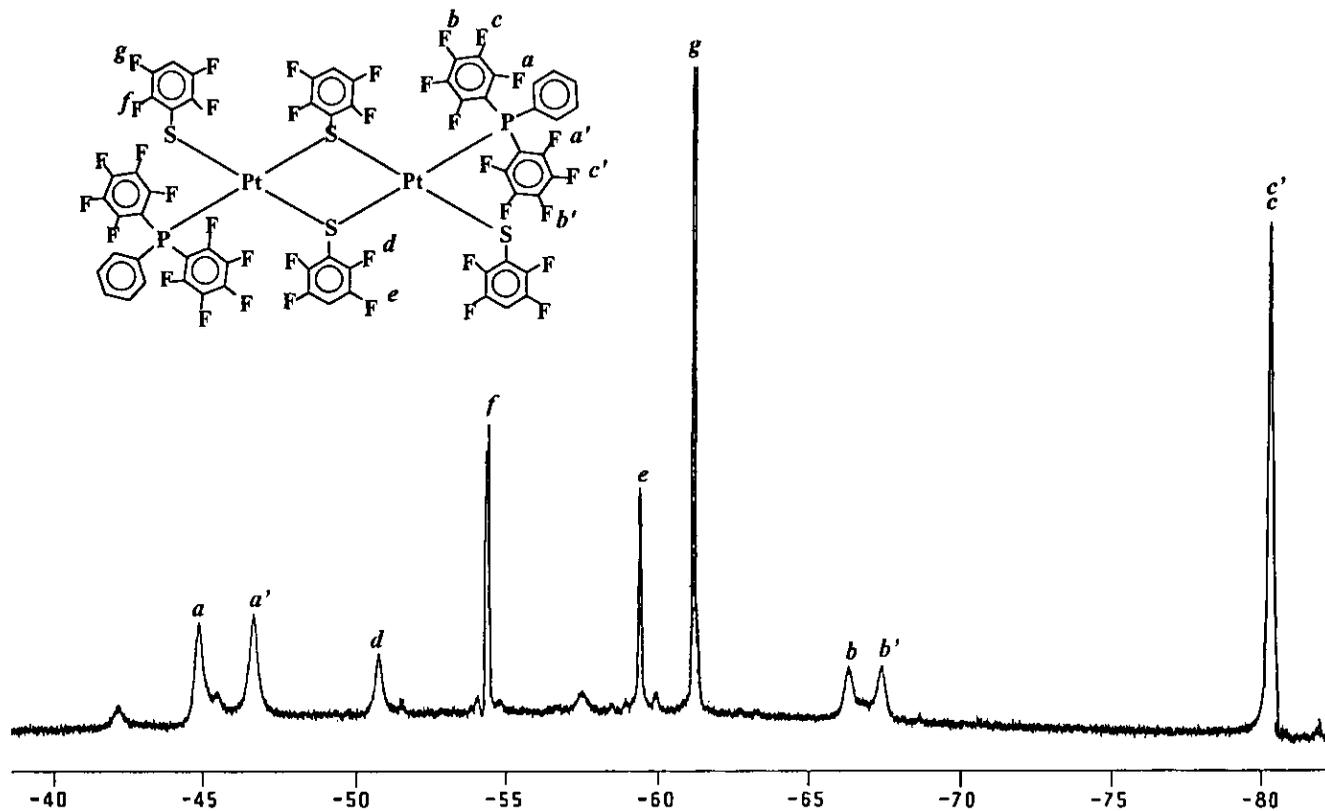


Figura 3.36 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto C4, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$

La comparación de los espectros de RMN ^{19}F de los compuestos C3 y C4 se realizó porque se presumía que en ambos compuestos se encuentra coordinada al metal la fosfina $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$. Por esta razón, es de esperarse que las señales de los átomos de flúor *orto*, *meta* y *para* de los anillos fluorados de la fosfina, sean similares en ambos compuestos, o que presenten el mismo comportamiento. En el espectro del compuesto C4 $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$ (así como en C3) se observa que los dos anillos fluorados en la fosfina son distintos

Otro aspecto importante, es la similitud que hay entre las señales asignadas a los átomos de flúor de los tiofenolatos puente del compuesto C4 con las correspondientes del compuesto C3 (página 58), por esta razón, se puede sugerir que en los anillos fluorados de los tiofenolatos puentes de ambos compuestos (C3 y C4) se observa el mismo fenómeno. Esta asignación, realizada con base en los desplazamientos encontrados en los ejemplos previos, considera que las señales de los átomos de flúor en los anillos de los tiofenolatos puente deben observarse (como se encuentra experimentalmente) a campo más bajo porque estos grupos se encuentran más desprotegidos electrónicamente.

En la tabla 3.21 se anotan las señales observadas, y su correspondiente asignación.

Tabla 3.21 Señales en RMN ^{19}F para el compuesto C4, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$

δ (ppm)	ASIGNACIÓN	INTENSIDAD
-54.41	F-orto tiolato terminal	2
-50.90	F-orto tiolato puente	2
-44.990 -46.79	F-orto fosfina	4
-66.38, -67.52	F-para fosfina	2
-59.468	F-meta-tiolato puente	2
-61.252	F-meta tiolato terminal	2
-80.29	F-meta fosfina	4
Constantes de acoplamiento F-F (Hz)	Fosfina: $^3J_{o-m} = ^3J_{m-p} = ^4J_{o-p}$ (No se pueden calcular*)	
	Tiofenolatos (Term.) $^3J_{o-m} = 22.6$ (Puente) $^3J_{o-m}$ (No se puede calcular*)	

*No se pueden calcular porque no es claro el desdoblamiento de las señales.

3.2.5 Reacción de *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ con $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2$

Estas dos reacciones, conducidas en las condiciones descritas antes producen, sin embargo, compuestos diferentes:



Así, después de filtrar ambas mezclas de reacción, separando la fosfina libre, y al intentar concentrarlas, se observa la formación gradual de precipitados de color amarillo claro, B5 y B6, totalmente insolubles en acetona, metanol, etanol, hexano, etcétera. Estos sólidos descomponen a temperaturas mayores a 280°C.

Los espectros de IR de B5 (figura 3.37) y B6 muestran, exclusivamente, las señales asignables al ligante tiofenolato respectivo, sugiriendo la formación de las especies poliméricas del tipo $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ e identificadas por comparación con las propiedades informadas previamente para estos compuestos⁽³⁸⁾.

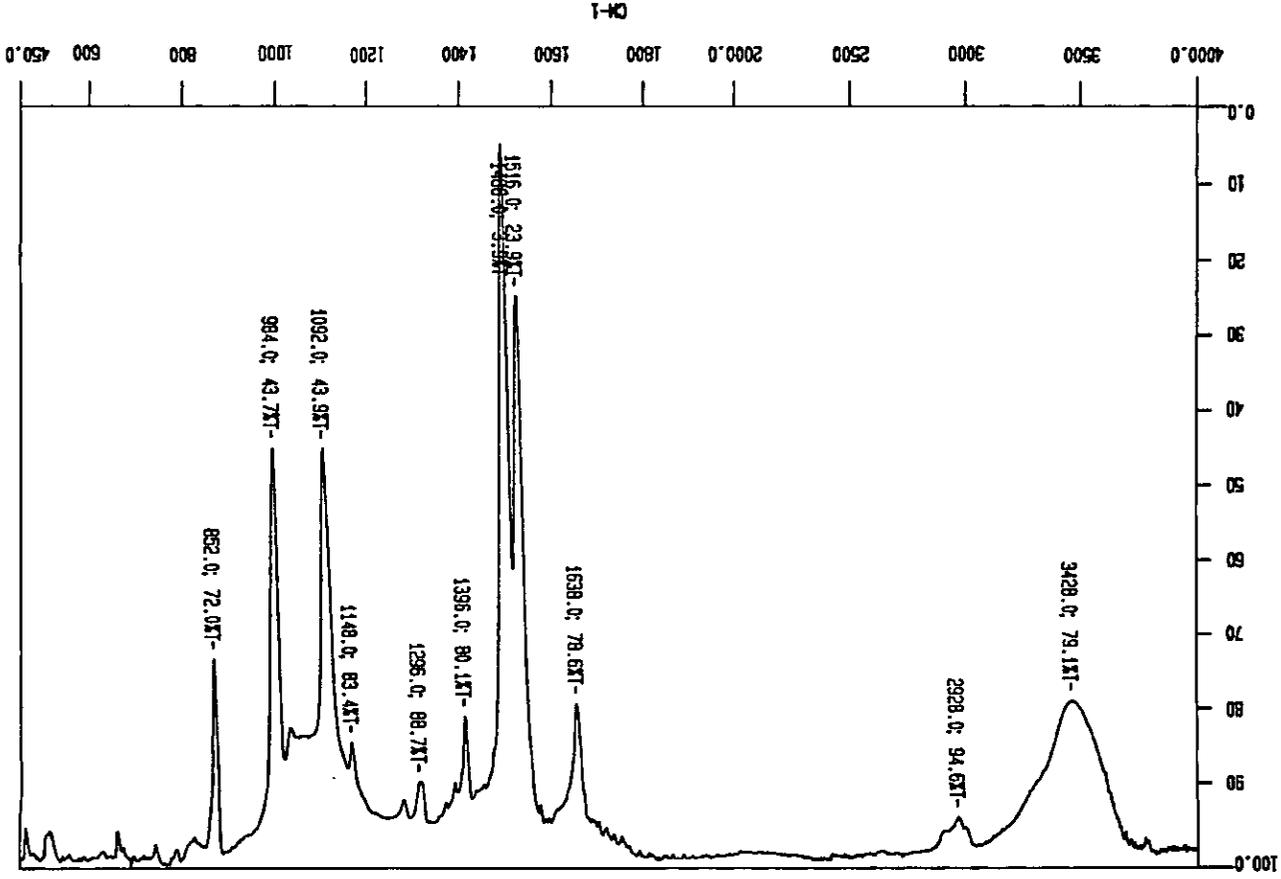


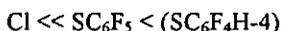
Figura 3.37 Espectro de IR del compuesto polimérico $[(SC_6F_5)_2Pt(SC_6F_5)_2]_n(SC_6F_5)_2$

CAPÍTULO 4

4 CONCLUSIONES

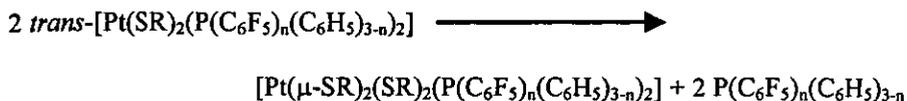
En los compuestos con fórmula general *trans*-[PtCl₂(P(C₆F₅)_n(C₆H₅)_{3-n})₂], n=1, 2, es posible, mediante reacciones de metátesis, intercambiar los iones cloruro por los pseudohalógenos ⁻SC₆F₅ y ⁻SC₆F₄H-4, manteniendo la distribución *trans* alrededor del átomo de platino (II). Mientras que, cuando se tienen los tres anillos fluorados en la fosfina (n=3), se obtienen polímeros del tipo [Pt(SR)₂]_n.

Los estudios mediante RMN ³¹P muestran que las constantes de acoplamiento ¹J_{Pt,P} en los compuestos mononucleares aumentan en la serie:



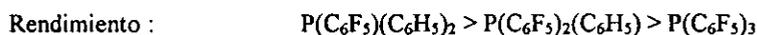
Como evidentemente el volumen molecular de los grupos tiofenolato es considerablemente mayor que el del ion cloruro, esta influencia probablemente es dominada por factores electrónicos.

En disolución los compuestos clorados no muestran ninguna transformación ni con el tiempo ni con la temperatura. En contraste, los compuestos con tiofenolatos, *trans*-[Pt(SR)₂(P(C₆F₅)_n(C₆H₅)_{3-n})₂], tienden a formar, espontáneamente, las correspondientes especies diméricas, de acuerdo a la siguiente reacción:

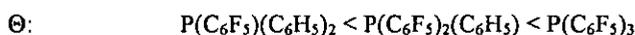


Por lo tanto, el mecanismo por el cual se forman los compuestos diméricos depende de las propiedades, ya sean electrónicas y/o estéricas de los grupos tiofenolatos. En este caso, los ligantes *cis* muestran un *efecto cis* (cinético) que favorece la dimerización.

En nuestras condiciones experimentales, parece existir una correlación entre el rendimiento de compuesto mononuclear obtenido y el tipo de fosfina presente (tiofenolato constante), de acuerdo a la siguiente serie:



Este resultado puede racionalizarse considerando, al menos, dos factores: 1) El ángulo de cono (Θ) de las fosfinas aumenta con el orden:



y, por lo tanto, la creciente labilidad del enlace Pt-P conforme aumenta el número de anillos fluorados en la fosfina, resulta en menor rendimiento del compuesto mononuclear que, presumiblemente, encuentra en la formación de compuestos diméricos una alternativa espacialmente menos demandante (*factor estérico*).

2) El aumento de los anillos fluorados en el átomo de fósforo, probablemente disminuye la basicidad de la fosfina (*factor electrónico*) y la convierte en un grupo saliente que promueve su sustitución preferencial para la formación de los compuestos diméricos.

Como frecuentemente sucede, es imposible cuantificar la magnitud de estos efectos, cinético y estérico, que probablemente operan de modo cooperativo.

El análisis preliminar de los espectros de RMN de ^{19}F refleja dos fenómenos interesantes que deberían estudiarse con detalle: Por un lado, hay evidencia que indica la presencia de diversos conformeros, probablemente originados por la inversión de los átomos de azufre, que mantienen un equilibrio detectado por la RMN. Por otra parte, los compuestos

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

binucleares con $P(C_6F_5)_2(C_6H_5)$, los anillos fluorados de la fosfina no son equivalentes, lo que sugiere que el giro de los enlaces Pt-P esta restringido, probablemente por interacciones intramoleculares.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Roundhill, D. M. *Adv. Organomet. Chem.* 1995, 38, 155; Jean, G., Riese, J. G. and LeBlanc, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1978, 17, 621; McGuire, J. J. and Coward, J. K. *J. Biol. Chem.* 1985, 260, 6747.
- (2) Jean, G., Riess, J. G. and Le Blanc, M. *Angew. Chem. Int. De. Eng.* 1978, 17, 621.
- (3) McGuire, J. J. and Coward, J. K. *J. Biol. Chem.* 1985, 260, 6747.
- (4) Kollonitsh, J., Baratsh, L., Kahan, F. M. and Kropp, H. *Nature* 1973, 243, 346.
- (5) Crabtree, R. H.; **“THE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY OF THE TRANSITION METALS”**; Second Edition; John Wiley & Sons; U. S. A., 1994; pp. 83-86.
- (6) Huhey, J. E., Keater, E. A. y Keiter, R. L.; **“QUIMICA INORGÁNICA. PRINCIPIOS DE ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD”**; Cuarta edición; Editorial HARLA; México, 1997; pp. 914-923.
- (7) Kiji, J., Okano, T., Nishuiri, W. and Konishi, H. *Chem. Lett.* 1988, 957.
- (8) Monteil, F. Queau, R. and Kalk, R. *J. Organomet. Chem.* 1994, 480, 177.
- (9) Dang, T. P. and Kagan, N. B. *Chem. Comm.* 1971, 481.
- (10) Knowles, W. S., Sabacky, M. J., Vineyard, B. D. and Weinkauff, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 2567.
- (11) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* 1977, 77(3), 313.
- (12) Strohmeier, W. and Muller, F. J. *Chem. Ber.* 1967, 100, 2812.
- (13) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2953.
- (14) Tolman, C. A., Seidel, W. C. and Gosser, L. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 53.

- (15) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2956.
- (16) Kuran, W. and Musco, A. *Inorg. Chim. Acta* 1975, 12, 187.
- (17) Mann B. E. and Musco, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975, 1673.
- (18) Nakamura, Y., Maruya, K. I. and Mizoroki, T. *J. Organomet. Chem.* 1976, 104, C5.
- (19) Atherton, M. J., Coleman, K. S., Fawcett, J., Holloway, J. H., Hope, E. G., Karacar, A., Peck, L. A. and Saunders, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995, 4029.
- (20) Atherton, M. J., Coleman, K. S., Holloway, J. H., Hope, E. G., Russell, D. R., and Saunders, G. C. *Polyhedron.* 1995, 14, 2701.
- (21) Macleod, I., Manojlovic-Muir, L., Millington, D., Muir, K. W., Sharp, D. W. A. and Walker, R. *J. Organomet. Chem.* 1975, 97, C7.
- (22) Warren, L. F. and Bennet, M. A. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 3126.
- (23) Higgings, S. J. and Levason, W. *Inorg. Chem.* 1985, 24, 1105.
- (24) Levason, W. and McAuffe, C. A. *Inorg. Chim. Acta* 1974, 11, 33.
- (25) Park, S., Pointer-Johnson, M. and Roudhill, D. M. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2689.
- (26) Wall, L. A., Donadio, R. E. and Pummer, W. J. *J. Amer. Chem. Soc.* 1960, 82, 4846.
- (27) Kemmit, R. D. W., Nichols, D. I. and Peacock, R. D. *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* 1968, 1898.
- (28) Kemmit, R. D. W., Nichols, D. I. and Peacock, R. D. *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* 1968, 2149.
- (29) Blower, P. J., Dilworth, J. R. *Coord. Chem. Rev.* 1987, 76, 121.
- (30) Nyholm, R. S., Skinner, J. F. and Stiddard, M. H. B. *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* 1968, 38.

- (31) Usón, R. , Forniés, J. , Usón, M. A. and Apaolaza, J. A. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 175.
- (32) Usón, R. , Forniés, J. , Tomás, M. , Casas, J. M. and Navarro, R. *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* **1989**, 169.
- (33) Woodward, P. , Dahl, L. F. , Abel, E. W. and Crosse, B. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5251.
- (34) Zanella, R. , Ros, R. and Graziani, M. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2736.
- (35) Davidson, J. L. and Sharp, D. W. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1957.
- (36) Salcedo, R. and Torrens, H. *Trans. Met. Chem.* **1980**, *5*, 247.
- (37) Grobe, J. and Kober, F. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 191.
- (38) Tesis de Licenciatura, Morales Morales, David, **1993**.
- (39) Peach, M. E. *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2699.
- (40) Docherty, J. B. , Rycroft, D. S. , Sharp, D. W. A. and Webb, G. A. *J. Chem. Soc. , Chem, Comm.* **1979**, 336.
- (41) Belluco, U.; **“ORGANOMETALIC AND COORDINATION CHEMISTRY OF PLATINUM”**; *Academic Press*; England, 1974; pp. 44-63.
- (42) Hogben, M. G. and Graham, A. G. *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, *91(2)*, 283.
- (43) Tesis de Maestría, Maribel Arroyo, **1992**.