

25

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO DINAMICO DE COMPUESTOS  
DINUCLARES DE PLATINO CON LIGANTES  
TIOLATO COMO PUENTE

**T E S I S**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

P R E S E N T A :

**MARIA GUILLERMINA RIVERA MARTINEZ**

DIRECTOR DE TESIS: DR. HUGO TORRENS MIQUEL

MEXICO, D. F.

FEBRERO DE 2002

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

### JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Juan Manuel Fernández  
Primer vocal: Dr. David Díaz  
Segundo vocal: Dra. Ma. De los Angeles Paz Sandoval  
Tercer vocal: Dra. Martha Elena Sosa Torres  
Secretario: Dr. Juventino García Alejandre  
Primer suplente: Dr. Federico del Río Portilla  
Segundo suplente: Dra. Sandra Luz Maribel Arroyo Carranza

#### Lugar donde se desarrollo la presente tesis:

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

**TUTOR:**

**SUSTENTANTE:**

**Dr. Hugo Torrens Miquel**

**María Guillermina Rivera Martínez**

## DEDICATORIA

*A mi Padre, gracias yo también te amo.*

*A mis padres: Manuel e Isabel por el amor que me tienen,  
porque sé que puedo contar con ustedes,  
gracias, los quiero mucho.*

*A Chely y Luis (que también es parte de la familia)  
por su amistad y apoyo.*

*A una persona de gran calidad humana y científica:  
Hugo Torrens,  
porque sin su genialidad esta tesis no existiría.*

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por esta etapa de formación en mi vida.

A todos mis profesores de maestría por sus enseñanzas.

A los miembros del Jurado por sus valiosos comentarios.

A todo el equipo (humano por supuesto) del 209, por su apoyo y por compartir conmigo sus conocimientos.

A mis compañeros de los cursos de maestría.

A Liliana, Ubaldo y Cuauhtémoc por su amistad.

A los chicos de RMN de la USAI: Rosa y Oscar.

A la DGEF por la beca otorgada.

A Jorge Tiburcio por los espectros de RMN <sup>195</sup>Pt

# INDICE

Abreviaturas. . . . .	1
Resumen. . . . .	2
Abstract. . . . .	4
Introducción. . . . .	6
Objetivos. . . . .	11
<b>Capítulo 1. Antecedentes.</b> . . . .	<b>12</b>
1.1 Proceso de inversión en el átomo de azufre. . . . .	13
1.2 Proceso de inversión del anillo $[M_2(\mu,S)_2]$ . . . . .	17
1.3 Proceso de rotación restringida del enlace R-S. . . . .	20
1.4 Síntesis de complejos con ligantes tiolato. . . . .	22
1.4.1 Derivados tiolato de elementos del grupo 10. . . . .	23
<b>Capítulo 2. Resultados y discusión.</b> . . . .	<b>33</b>
2.1 Compuestos de fórmula general $X_2[M_2(\mu-SR)_2(SR)_4]$ . . . . .	35
2.1.1 Síntesis y caracterización. . . . .	35
2.1.2 Estudios de RMN de $^{19}F$ a temperatura variable. . . . .	39
2.1.2.1 $(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_4]$ . . . . .	39
2.1.2.2 $(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-p-SC_6HF_4)_2(p-SC_6HF_4)_4]$ . . . . .	44
2.1.2.3 $(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(p-SC_6F_4(CF_3))_4]$ . . . . .	46
2.1.2.4 Análisis global de las energías de activación. . . . .	49
2.1.3 Estudios de difracción de rayos X. . . . .	51
2.2 Compuestos de fórmula general $[M(\mu-SR)(dppe)]_2(SO_3CF_3)_2$ . . . . .	57
2.2.1 Síntesis y caracterización. . . . .	57
2.2.1.1 Compuestos mononucleares de platino. . . . .	59
2.2.1.2 Compuestos mononucleares de paladio. . . . .	62
2.2.1.3 Compuestos dinucleares de platino. . . . .	66
2.2.1.4 Compuestos dinucleares de paladio. . . . .	71

2.2.1.5	Compuestos heterodinucleares de paladio y platino. . . . .	75
2.2.2	Estudios de RMN a temperatura variable. . . . .	77
2.2.2.1	Compuestos dinucleares de platino. . . . .	78
2.2.2.1.1	$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . . . . .	78
2.2.2.1.2	$[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . . . . .	82
2.2.2.1.3	$[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . . . . .	84
2.2.2.1.4	$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . . . . .	90
2.2.2.2	Compuestos dinucleares de paladio. . . . .	94
2.2.2.2.1	$[\text{Pd}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . . . . .	94
2.2.2.3	Compuestos heterodinucleares de paladio y platino. . . . .	96
2.2.2.4	Análisis global de las energías de activación. . . . .	100
2.2.3	Estudios de difracción de rayos X. . . . .	102
2.2.3.1	$[\text{Pt}(o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$ . . . . .	102
2.2.3.2	$[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})]$ . . . . .	103
2.2.3.3	$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . . . . .	105
2.2.3.4	$[\text{PdPt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . . . . .	107
2.3	Compuestos de fórmula general $[\text{M}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{SR}_F)_2(\text{dppe})]$ . . . . .	109
2.3.1	Síntesis y caracterización. . . . .	109
2.3.1.1	Ruta de síntesis III. . . . .	109
2.3.1.2	Ruta de síntesis IV. . . . .	112
2.3.2	Estudios de resonancia RMN a temperatura variable del compuesto $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_7\text{F}_7)_2(\text{SC}_7\text{F}_7)_2(\text{dppe})]$ . . . . .	113
2.3.3	Estructura de $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{COD})]$ . . . . .	118
	Conclusiones. . . . .	121
	<b>Capítulo 3. Parte experimental.</b> . . . .	123
3.1	Material y equipo. . . . .	123
3.2	Compuestos que participan en la síntesis de compuestos con fórmula general $\text{X}_2[\text{M}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{SR})_4]$ . . . . .	124
	$\text{Pb}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2$ . . . . .	124
	$\text{K}_2[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$ . . . . .	125
	$[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{COD})]$ . . . . .	125

$K_2[Pt_2(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(p-SC_6F_4(CF_3))_4]$ . . . . .	125
$(Bu_4N)_2[Pt_2(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(p-SC_6F_4(CF_3))_4]$ . . . . .	126
<b>3.3 Compuestos que participan en la síntesis de compuestos con fórmula general</b>	
$[M_2(\mu-SR)_2(SR)_2(dppe)]$ . . . . .	126
<b>3.3.1 Compuestos mononucleares de platino. . . . .</b>	
$[Pt(p-SC_6F_4CF_3)_2(dppe)]$ . . . . .	126
$[Pt(o-SC_6H_4(CF_3))_2(dppe)]$ . . . . .	126
<b>3.3.2 Compuestos mononucleares de paladio. . . . .</b>	
$[Pd(p-SC_6F_4CF_3)_2(dppe)]$ . . . . .	127
$[Pd(p-SC_6HF_4)_2(dppe)]$ . . . . .	127
$[Pd(SC_6F_5)_2(dppe)]$ . . . . .	128
$[Pd(o-SC_6H_4(CF_3))_2(dppe)]$ . . . . .	128
<b>3.3.3 Compuestos dinucleares de platino. . . . .</b>	
$[Pt_2(\mu-o-SC_6H_4(CF_3))_2(dppe)_2](SO_3CF_3)_2$ . . . . .	129
$[Pt_2(\mu-p-SC_6HF_4)_2(dppe)_2](SO_3CF_3)_2$ . . . . .	129
$[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(dppe)_2](SO_3CF_3)_2$ . . . . .	129
$[Pt_2(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(dppe)_2](SO_3CF_3)_2$ . . . . .	130
<b>3.3.4 Compuestos dinucleares de paladio. . . . .</b>	
$[Pd_2(\mu-o-SC_6H_4CF_3)_2(dppe)_2](SO_3CF_3)$ . . . . .	130
$[Pd_2(\mu-p-SC_6HF_4)_2(dppe)_2](SO_3CF_3)$ . . . . .	131
$[Pd_2(\mu-SC_6F_5)_2(dppe)_2](SO_3CF_3)_2$ . . . . .	131
$[Pd_2(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(dppe)_2](SO_3CF_3)_2$ . . . . .	131
<b>3.3.5 Compuestos heterobimetálicos de paladio y platino. . . . .</b>	
$[PdPt(\mu-o-SC_6H_4CF_3)_2(dppe)_2](SO_3CF_3)$ . . . . .	132
$[PdPt(\mu-p-SC_6HF_4)_2(dppe)_2](SO_3CF_3)$ . . . . .	132
$[PdPt(\mu-SC_6F_5)_2(dppe)_2](SO_3CF_3)_2$ . . . . .	133
$[PdPt(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(dppe)_2](SO_3CF_3)_2$ . . . . .	133
<b>3.4 Compuestos con fórmula general <math>[Pt_2(\mu-SR)_2(SR)_2(dppe)]</math>. . . . .</b>	
$[Pt_2(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(p-SC_6F_4(CF_3))(dppe)]$ . . . . .	134
Publicación del trabajo de esta tesis. . . . .	135



Apéndice A. Espectros de compuestos de fórmula general $X_2[M_2(\mu-SR)_2(SR)_4]$ . . . . .	142
A.1. Espectro de RMN $^{19}F$ de $(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(p-SC_6F_4(CF_3))_4]$ . . . . .	143
A.2. RMN $^{19}F$ a temperatura variable del compuesto $(NBu_4)_2[Pt_2(SC_6F_5)_6]$ . . . . .	144
A.3. RMN $^{195}Pt$ del compuesto $(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_4]$ . . . . .	145
A.4. RMN $^{195}Pt$ del compuesto $(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-p-SC_6HF_4)_2(p-SC_6HF_4)_4]$ . . . . .	145
A.5. RMN $^{19}F$ a temperatura variable del compuesto $(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-p-SC_6HF_4)_2(p-SC_6HF_4)_4]$ . . . . .	146
A.6. RMN $^{19}F$ a temperatura variable del compuesto $(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(p-SC_6F_4(CF_3))_4]$ . . . . .	147
A.7. RMN $^{195}Pt$ del compuesto $(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(p-SC_6F_4(CF_3))_4]$ . . . . .	148
Apéndice B. Ejemplo de cálculos para la evaluación de parámetros de activación. . . . .	149
Apéndice C. Espectros de compuestos que participan en la ruta de reacción II. . . . .	157
C.1 Espectros del compuesto $[Pt(p-SC_6F_4(CF_3))_2(dppe)]$ . . . . .	158
C.2 Espectros del compuesto $[Pt(o-SC_6H_4(CF_3))_2(dppe)]$ . . . . .	160
C.3 Espectros del compuesto $[Pd(p-SC_6F_4(CF_3))_2(dppe)]$ . . . . .	162
C.4 Espectros del compuesto $[Pd(SC_6F_5)_2(dppe)]$ . . . . .	164
C.5 Espectros del compuesto $[Pd(p-SC_6HF_4)_2(dppe)]$ . . . . .	165
C.6 Espectros del compuesto $[Pd(o-SC_6H_4(CF_3))_2(dppe)]$ . . . . .	167
C.7 Espectros del compuesto $[Pt(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))(dppe)]_2(SO_3CF_3)_2$ . . . . .	169
C.8 Espectros del compuesto $[Pt(\mu-SC_6F_5)(dppe)]_2(SO_3CF_3)_2$ . . . . .	173
C.9 Espectros del compuesto $[Pt(\mu-p-SC_6HF_4)(dppe)]_2(SO_3CF_3)_2$ . . . . .	176
C.10 Espectros del compuesto $[Pt(\mu-o-SC_6H_4(CF_3))(dppe)]_2(SO_3CF_3)_2$ . . . . .	178
C.11 Espectros del compuesto $[Pd(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))(dppe)]_2(SO_3CF_3)_2$ . . . . .	180
C.12 Espectros del compuesto $[Pd(\mu-SC_6F_5)(dppe)]_2(SO_3CF_3)_2$ . . . . .	184
C.13 Espectros del compuesto $[Pd(\mu-p-SC_6HF_4)(dppe)]_2(SO_3CF_3)_2$ . . . . .	187
C.14 Espectros del compuesto $[Pd(\mu-o-SC_6H_4(CF_3))(dppe)]_2(SO_3CF_3)_2$ . . . . .	189
Bibliografía. . . . .	191

# Abreviaturas

- **Abreviaturas generales**

FAB = Bombardeo atómico rápido

NOE = Efecto nuclear Overhauser

RMN = Resonancia magnética nuclear

- **Abreviaturas para compuestos**

Bu = Butilo ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )

COD = 1,5-ciclooctadieno

dppe = 1,2-Bis(difenilfosfino)etano

dppm = 1,2-Bis(difenilfosfino)metano

Et = Etilo ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )

Me = Metilo ( $\text{CH}_3$ )

$\text{RS}^-$  = Ligante tiolato no fluorado

$\text{R}_f\text{S}^-$  = Ligante tiolato fluorado

THF = Tetrahidrofurano

$\phi$  = Fenilo ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )

- **Abreviaturas y símbolos para propiedades**

$\Delta G^\ddagger$  = Energía de activación libre de Gibbs

$\Delta H^\ddagger$  = Entalpía de activación

$\Delta S^\ddagger$  = Entropía de activación

$\delta$  = Desplazamiento químico

J = Constante de acoplamiento

- **Abreviaturas y símbolos para unidades**

Å = Amstrong (longitud)

$\text{cm}^{-1}$  = Inverso de centímetros (frecuencia)

$\text{kJmol}^{-1}$  = Kilojoule ( $10^3$  Joules) por mol (energía)

$^\circ\text{C}$  = Grados Celsius (temperatura)

K = Grados Kelvin (temperatura)

ppm = Partes por millón (desplazamiento químico)

## Resumen

Se estudiaron cuatro diferentes rutas de reacciones de desplazamiento, que involucran la síntesis de tres tipos de compuestos bimetalicos con ligantes tiolato fluorados como puente, con fórmula general:

1.  $X_2[M_2(\mu-SR_F)_2(SR_F)_2]$
2.  $[MM'(\mu-SR_F)_2(dppe)_2]Y_2$
3.  $[M_2(\mu-SR_F)_2(SR_F)_2(dppe)]$

Donde M = Pd o Pt, M' = Pd o Pt, SR<sub>F</sub> = *p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>), SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, *p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>, *o*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>), dppe = 1,2-bis(difenilfosfino)etano, X = Bu<sub>4</sub>N, Y = SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>.

1.  $X_2[M_2(\mu-SR_F)_2(SR_F)_2]$ . Se sintetizó un nuevo compuesto con fórmula (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>(*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>4</sub>]. Éste, en conjunto con los compuestos K<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>1</sup> y K<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>1</sup>, fueron estudiados mediante resonancia magnética nuclear de <sup>19</sup>F a temperatura variable. Los resultados de estos experimentos indican que los ligantes tiolato puente presentan comportamiento dinámico como consecuencia de la inversión de configuración en el átomo de azufre y rotación restringida del enlace S-C. Se evaluaron las energías de activación correspondientes y se observó que la influencia de los efectos estéricos es mayor que la de los efectos electrónicos. Mediante difracción de rayos X se determinó la estructura de los tres compuestos, todos presentan conformación del anillo [M<sub>2</sub>(μ-SR<sub>F</sub>)<sub>2</sub>] plana y los ligantes tiolato puente tiene una conformación *anti*.
2.  $[MM'(\mu-SR_F)_2(dppe)_2]Y_2$ . Se sintetizaron doce nuevos compuestos de este tipo. Cuatro de ellos son compuestos bimetalicos de platino, cuatro son bimetalicos de paladio y cuatro heterobimetalicos de paladio y platino con los siguientes ligantes tiolato puente: *p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>), SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, *p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>, *o*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) y 1,2-bis(difenilfosfino)etano como ligante terminal. Como resultado del estudio dinámico de estos compuestos, se sabe que los compuestos dinucleares de platino presentan procesos de rotación restringida del enlace S-C, mientras que, en los compuestos bimetalicos de paladio esto no sucede. En cuanto al proceso de inversión de configuración en el átomo de azufre, se deduce que la energía de activación es menor que la correspondiente a los compuestos bimetalicos

perazufrados, como consecuencia de la influencia *trans* del ligante dppe. Se determinó la estructura en estado sólido del compuesto  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ , ésta presenta una conformación plana del anillo  $[\text{M}_2(\mu\text{-SR}_F)_2]$  y los ligantes tiolato puente tienen una conformación *anti*. Por otra parte, se determinó la estructura de los compuestos  $[\text{Pt}(o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$ ,  $[\text{Pd}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})]$  y  $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{COD})]$  que participan como materia prima, con fines comparativos con los compuestos bimetalicos.

3.  $[\text{M}_2(\mu\text{-SR}_F)_2(\text{SR}_F)_2(\text{dppe})]$ . De este tipo de compuestos sólo se sintetizó  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$ . Se estudiaron dos rutas de síntesis, que presentaron problemas de polimerización y de reacciones colaterales no deseadas.

## Abstract

Three sort of bimetallic complexes bridged by thiolate ligand were synthesized as a result of studying four different pathways of reaction, where a leaving ligand is displaced. Their general formula are:

1.  $X_2[M_2(\mu-SR_F)_2(SR_F)_4]$
2.  $[MM'(\mu-SR_F)_2(dppe)_2]Y_2$
3.  $[M_2(\mu-SR_F)_2(SR_F)_2(dppe)]$

Where M = Pd o Pt, M' = Pd o Pt,  $SR_F = p-SC_6F_4(CF_3)$ ,  $SC_6F_5$ ,  $p-SC_6HF_4$ ,  $o-SC_6H_4(CF_3)$ ,  $dppe = 1,2$ -bis(diphenylphosphino)ethane, X =  $Bu_4N$ , Y =  $SO_3CF_3$ .

1.  $X_2[M_2(\mu-SR_F)_2(SR_F)_2]$ . A new compound was synthesized  $(Bu_4N)_2[Pt_2(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(p-SC_6F_4(CF_3))_4]$  and was also studied along with  $K_2[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_4]$  and  $K_2[Pt_2(\mu-p-SC_6HF_4)_2(p-SC_6HF_4)_4]$  which have already been published<sup>1</sup>. Their dynamic behaviour shows two processes, inversion of configuration at sulfur bridging atoms and hindered rotation about the carbon sulfur bond at bridged thiolates. The activation parameters were evaluated and they suggested that steric effects have more influence than electronic effects. On the other hand, the solid state x-ray diffraction structures of all of them, show planar  $[M_2(\mu-SR_F)_2]$  rings with an *anti* configuration at bridged thiolate ligands.
2.  $[MM'(\mu-SR_F)_2(dppe)]Y_2$ . Twelve new compounds were synthesized with this general formula. Four of them are bimetallic platinum(II) complexes, four are bimetallic palladium complexes and four are heterobimetallic platinum(II)-palladium(II) complexes, with the following thiolate bridging ligands:  $p-SC_6F_4(CF_3)$ ,  $SC_6F_5$ ,  $p-SC_6HF_4$ ,  $o-SC_6H_4(CF_3)$ , and 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane. A variable temperature <sup>19</sup>F nuclear magnetic resonance study of all of them demonstrates that bimetallic platinum(II) complexes undergo hindered rotation about carbon-sulfur bond at the bridging thiolates, but bimetallic palladium complexes do not. On the other hand inversion at the sulfur bridging atoms are not observed in these complexes because of the *trans* influence of the dppe ligands. The solid state x-ray diffraction structure of  $[Pt_2(\mu-o-SC_6H_4(CF_3))_2(dppe)_2](SO_3CF_3)_2$  was determined and it shows planar

$[M_2(\mu-SR_F)_2]$  rings with an *anti* configuration at thiolate bridged. Furthermore, the structures of some starting materials ( $[Pt(o-SC_6H_4(CF_3))_2(dppe)]$ ,  $[Pd(p-SC_6HF_4)_2(dppe)]$  y  $[Pt(p-SC_6F_4(CF_3))_2(COD)]$ ) were determined for comparison purposes with dinuclear structures.

3.  $[M_2(\mu-SR_F)_2(SR_F)_2(dppe)]$ . At this point, only  $[Pt_2(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(p-SC_6F_4(CF_3))_2(dppe)]$  was synthesized. Although two pathways were studied, only one of them was successful because of polymerization and undesirable reactions.

# INTRODUCCIÓN

Los compuestos organotiolato representados como  $RS^+$ , constituyen una clase importante de ligantes en los campos de la química organometálica y la química de coordinación. En los últimos años, se ha incrementado el interés por estudiar complejos de metales de transición con este tipo de ligantes, debido a su participación en diferentes áreas, algunas de las cuales se mencionan a continuación.

Los complejos de metales de transición con ligantes azufrados son catalizadores activos en un considerable número de reacciones homogéneas, sin embargo es un área prácticamente inexplorada comparada con otros ligantes.<sup>2</sup> En la literatura se encuentran ejemplos de complejos dinucleares de platino con ligantes tiolato homo y heteropunte como catalizadores activos en la hidrogenación de estireno en presencia de  $SnCl_2$ .<sup>3, 4</sup>

En catálisis homogénea, los complejos de platino presentan como ventaja la posibilidad de poder caracterizar los catalizadores y las especies intermediarias participantes en un ciclo catalítico. Esto ha permitido proponer mecanismos de algunas reacciones importantes tales como la hidrosilación de olefinas, la hidroformilación, la hidrogenación, la carbonilación, etc.<sup>5</sup> Sin embargo, aún en varios procesos catalíticos se ignora el mecanismo de acción y en ocasiones se sabe de la participación de especies intermediarias de difícil caracterización por su inestabilidad.

En el área de hidrotratamiento del petróleo se ha incrementado el interés en los mecanismos del proceso de hidrosulfurización, debido entre otras cosas a que los contaminantes por azufre, mayores que los de nitrógeno, generan serios problemas ambientales.<sup>6</sup> Dentro de esta área se cree que los complejos de metales de transición con ligantes organotiolato desempeñan un papel importante como especies intermediarias, se han propuesto modelos que involucran activación del enlace C-S.<sup>7</sup> García y colaboradores<sup>8</sup> han encontrado que en reacciones de ruptura ácida de tiaplatinociclos con  $HBF_4$  se llega a la formación de un compuesto dinuclear de platino con ligantes organotiolato como puente.

En el área de la química bioinorgánica la complejidad estructural y la dificultad para aislar, purificar y caracterizar las metalobiomoléculas, hacen sumamente difícil el estudio del comportamiento químico de las mismas<sup>9, 10</sup>. Por esta razón, las aproximaciones sintéticas a los sitios activos de metalobiomoléculas, para simular, reproducir y aportar información acerca de la estructura y reactividad química de dichos sitios, son muy importantes.

La simulación se puede realizar utilizando los mismos centros metálicos, el mismo ambiente químico del sitio activo o análogos espectrales. El ambiente químico es modelado empleando los mismos ligantes que se encuentran en el sitio activo o aproximaciones sintéticas de éstos. Algunas metalobiomoléculas poseen sitios activos con centros metálicos azufrados, incluso *per*-azufrados, de aquí que la utilización de ligantes donadores por azufre sea una forma de simular el ambiente químico de dichos centros metálicos<sup>11, 12</sup>. Las aproximaciones sintéticas a los sitios activos de metalobiomoléculas han aportado información valiosa a la estructura y función de estos sitios, que no ha sido o no puede ser obtenida a partir de investigaciones de los sistemas naturales.

La química de los derivados con ligantes tiolato es muy extensa e incluye tanto a elementos de los grupos representativos como los de transición. En contraste la química equivalente con ligantes tiolato fluorados  $R_3S^-$  ha sido mucho menos estudiada y existen relativamente pocos ejemplos tanto de compuestos organometálicos como de coordinación.

Se ha observado, que las propiedades que puede impartir el sustituir flúor por hidrógeno en algunos compuestos da efectos drásticos, como en el caso del ácido acético que al transformarse en ácido fluoroacético se vuelve altamente venenoso o bien puede impartir propiedades favorables y deseadas como en el caso del politetrafluoroetileno que es la base del teflón, o bien *per*-fluoropoliéteres que son ampliamente usados como lubricantes de máquinas para vuelos espaciales, comerciales y militares. Al respecto O'Hagan y Sandfor declararon<sup>13</sup>: "Aunque la química del flúor es difícil, no deja de ser un reto para los químicos".

Motivados por la riqueza química de los compuestos con ligantes tiolato fluorados, en este trabajo, se estudia el comportamiento dinámico de compuestos bimetálicos de platino(II) y algunos de paladio(II) con ligantes tiolato fluorados que funcionan como puentes intermetálicos. Además, en la literatura existen muy pocos ejemplos con este tipo



de sistemas donde se presente un estudio dinámico. De esta manera, se contribuye al conocimiento de la química de este tipo de compuestos y se espera contribuir al desarrollo de las diferentes áreas mencionadas.

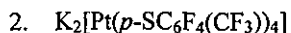
Esta tesis fue desarrollada en el laboratorio 209 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM y fue dirigida por el Doctor Hugo Torrens Miquel, gracias al apoyo económico de: CONACYT a través del proyecto 25108E y por la beca para estudios de Maestría, DGAPA a través del proyecto IN121698 y a la DGEP por la beca para estudios de Doctorado.

La presentación del trabajo desarrollado para esta tesis esta organizada en tres capítulos, previo a ellos se presentan los objetivos de este trabajo. En el primer capítulo se proporciona información obtenida de una revisión bibliográfica acerca de los temas más relevantes del presente trabajo: inversión de azufre, inversión de anillo, rotación restringida del enlace S-C y síntesis de complejos con metales de transición del grupo 10 y ligantes tiolatos. En el capítulo dos se describen los resultados y la discusión de éstos, organizados en tres partes de acuerdo a la fórmula general de los compuestos; al final de éste se presentan las conclusiones. En el capítulo tres se describen los detalles experimentales de los procedimientos de síntesis de los compuestos estudiados. Finalmente se presenta el artículo que hasta ahora ha sido publicado de este trabajo y en un apéndice se muestran los espectros de todos los compuestos sintetizados y que no han sido previamente informados.

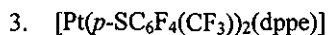
Los compuestos nuevos sintetizados para esta tesis son los siguientes:



Bis(*para*-trifluorometiltetrafluorotiofenolato) de plomo.



Tetrakis(*para*-trifluorometiltetrafluorotiofenil) platinato(II) de potasio.



(1,2-Bis(difenilfosfino)etano)bis(*para*-trifluorometiltetrafluorotiofenolato) platino(II).



(1,2-Bis(difenilfosfino)etano)bis(*orto*-trifluorometiltiofenolato) platino(II).

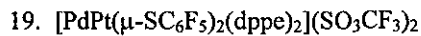


(1,2-Bis(difenilfosfino)etano)bis(*para*-trifluorometiltetrafluorotiofenolato) paladio(II).

6.  $[\text{Pd}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})]$   
(1,2-Bis(difenilfosfino)etano)bis(*para*-tetrafluorotiofenolato) paladio(II).
7.  $[\text{Pd}(o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$   
(1,2-Bis(difenilfosfino)etano)bis(*orto*-trifluorometiltiofenolato) paladio(II).
8.  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$   
Bis( $\mu$ -*para*-trifluorometiltetrafluorotiofenil)tetrakis(*para*-trifluorometiltetrafluorotiofenil) diplatino(II) de potasio.
9.  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$   
Bis( $\mu$ -*para*-trifluorometiltetrafluorotiofenil)tetrakis(*para*-trifluorometiltetrafluorotiofenil) diplatino de tetrabutil amonio
10.  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$   
Triflato de [bis( $\mu$ -*para*-trifluorometiltetrafluorotiofenil)bis(1,2-bis(difenilfosfino)etano)] diplatino(II).
11.  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$   
Triflato de [bis( $\mu$ -pentafluorotiofenil)bis(1,2-bis(difenilfosfino)etano) diplatino(II)].
12.  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$   
Triflato de [bis( $\mu$ -*para*-tetrafluorotiofenil)bis(1,2 bis (difenilfosfino)etano) diplatino(II)].
13.  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$   
Triflato de [bis( $\mu$ -*orto*-trifluorometiltiofenil)bis(1,2-bis(difenilfosfino)etano) diplatino(II)].
14.  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$   
Triflato de [bis( $\mu$ -*para*-trifluorometiltetrafluorotiofenil)bis(1,2-bis(difenilfosfino)etano) dipaladio(II)].
15.  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$   
Triflato de [bis( $\mu$ -pentafluorotiofenil)bis(1,2-bis(difenilfosfino)etano) dipaladio(II)].
16.  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$   
Triflato de [bis( $\mu$ -*para*-tetrafluorotiofenil)bis(1,2-bis(difenilfosfino)etano) dipaladio(II)].
17.  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$   
Triflato de [bis( $\mu$ -*orto*-trifluorometiltiofenil)bis(1,2-bis(difenilfosfino)etano) dipaladio(II)].



Triflato de  $[\text{bis}(\mu\text{-}para\text{-trifluorometiltetrafluorotiofenil})\text{bis}(1,2\text{-bis}(\text{difenilfosfino})\text{etano})$  paladio(II) platino(II)].



Triflato de  $[\text{bis}(\mu\text{-pentafluorotiofenil})\text{bis}(1,2\text{-bis}(\text{difenilfosfino})\text{etano})$  paladio(II) platino(II)].



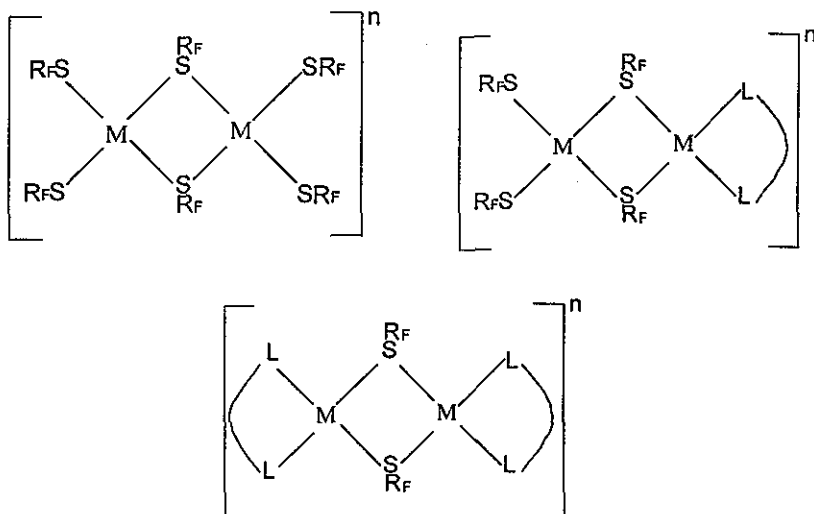
Triflato de  $[\text{bis}(\mu\text{-}para\text{-tetrafluorotiofenil})\text{bis}(1,2\text{-bis}(\text{difenilfosfino})\text{etano})$  paladio(II) platino(II)].



Triflato de  $[\text{bis}(\mu\text{-}orto\text{-trifluorometiltiofenil})\text{bis}(1,2\text{-bis}(\text{difenilfosfino})\text{etano})$  paladio(II) platino(II)].

# OBJETIVOS

- Sintetizar compuestos bimetalicos  $d^8-d^8$  de platino con ligantes puente fluorotiofenolato del tipo:



En los que L-L = ligante bidentado y  $SR_F$  = ligante tiolato fluorado

- Estudiar en disolución, la estructura y procesos dinámicos de los compuestos sintetizados.
- Estudiar en estado sólido los compuestos sintetizados, mediante la difracción de rayos X.
- Estudiar las correlaciones entre el ambiente electrónico y los efectos estéricos de los ligantes involucrados con las estructuras tanto en estado sólido como en disolución y con los procesos dinámicos involucrados.

# CAPITULO 1

## ANTECEDENTES

El presente capítulo está organizado en cuatro partes. En las tres primeras partes (incisos 1.1, 1.2 y 1.3) se describen los antecedentes acerca de los procesos dinámicos que se estudian en este trabajo: inversión de azufre, inversión de anillo y rotación restringida. Finalmente en el inciso 1.4 se describen los antecedentes correspondientes a la síntesis de los compuestos mononucleares y dinucleares relacionados con esta tesis.

La gran capacidad donadora de densidad electrónica de los ligantes tiolatos les permite formar desde complejos mononucleares hasta especies poliméricas. Los ligantes tiolato forman enlaces terminales utilizando un número de coordinación igual a dos para el átomo de azufre, M-S-R; o bien pueden encontrarse enlazados como puente entre centros metálicos, con un número de coordinación de tres para el azufre, M( $\mu$ -SR)M' (figura 1.1a).

Los compuestos dinucleares de metales de transición con configuración  $d^8$  del tipo  $[M_2(\mu\text{-SR})_2(L)_4]$ , muestran una variedad de isómeros dependiendo de la conformación (plana o angular) del anillo  $[M_2(\mu\text{-SR})_2]^{14}$ , de la orientación relativa de los sustituyentes enlazados al átomo de azufre (*syn* o *anti*)<sup>15</sup> y de la rotación restringida del enlace R-S<sup>16</sup>.

### 1.1 Proceso de inversión de configuración en el átomo de azufre.

La estereoquímica de los átomos de azufre con número de coordinación 3 (caso de los tiolatos puente) de acuerdo a la aproximación de Gillespie-Nylhom es pirámide triangular o *pseudopiramidal*, la alternativa a esta propuesta es una disposición plana, sin embargo, es poco probable e inusual. Según indica Dance<sup>17</sup> en su revisión sobre complejos tiolato, de los más de 300 casos de complejos con doble puente tiolato que se encontraban descritos hasta ese momento, todos excepto 5 presentan una disposición aproximadamente pirámidal en torno al átomo de azufre. Bajo esta estereoquímica el átomo de azufre puede presentar inversión de configuración, dando lugar a los isómeros *syn* y *anti*<sup>15</sup>.

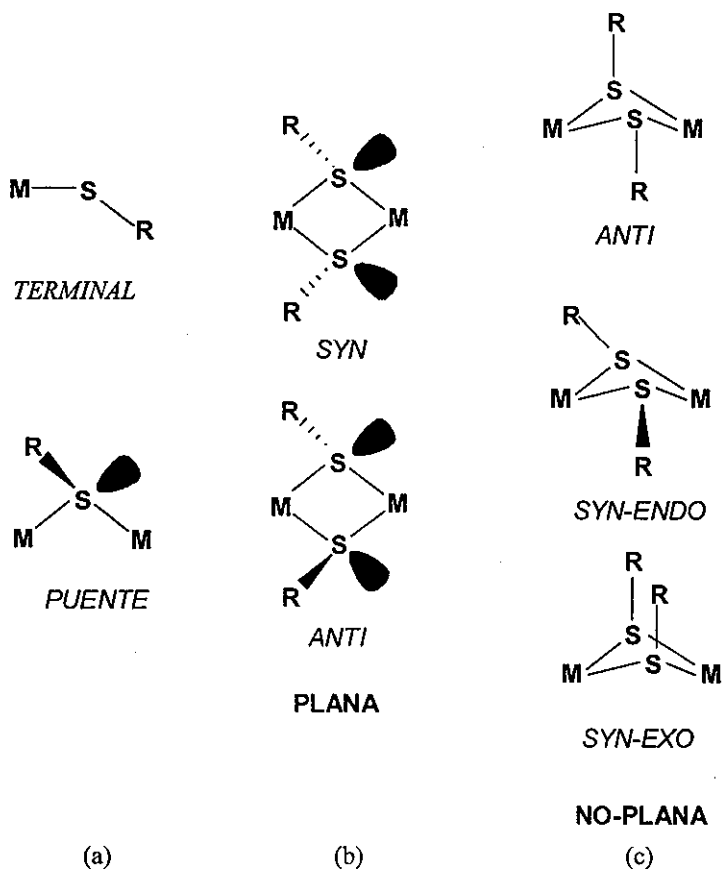
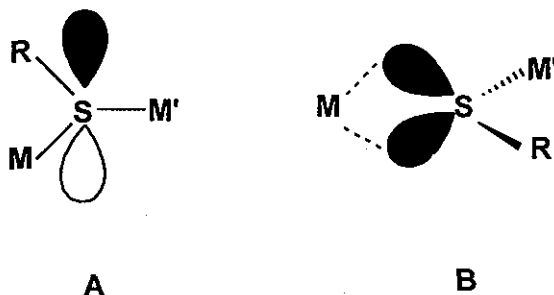


FIGURA 1.1. Modos de coordinación de los ligantes tiolato a centros metálicos.

Se han propuesto<sup>18, 19</sup> dos posibles estados de transición intermedios para explicar el proceso de inversión de azufre (ver figura 1.2). En el estado de transición A, el átomo de azufre presenta una estructura trigonal (hibridación  $sp^2$ ), con una posible interacción del orbital “p” del átomo de azufre con los dos centros metálicos. En B, el par libre y uno de los pares de electrones de enlace del átomo de azufre, intercambian sus posiciones de coordinación alternativamente y el proceso se describe como una rotación más que como una inversión, de modo que la hibridación  $sp^3$  en el átomo de azufre se mantiene a lo largo de todo el proceso.

En todo caso, la distinción entre ambos es una cuestión de formalismo y la elección, según indica Abel<sup>20</sup>, puede estar determinada únicamente por una preferencia personal.



**FIGURA 1.2.** Estados de transición propuestos para explicar el proceso de inversión de la configuración en el átomo de azufre puente a dos centros metálicos.<sup>18, 19</sup>

Abel<sup>21</sup>, después de realizar un análisis de diferentes compuestos enumera algunos de los principales factores que influyen en la inversión piramidal:

1. Naturaleza del centro de inversión
2. Naturaleza del centro metálico
3. Efectos de conjugación  $\pi$  en los ligandos
4. Efectos de tensión de anillo del ligante
5. La influencia *trans* sobre las energías de inversión

1. Naturaleza del centro de inversión. Las barreras de energía del proceso de inversión aumentan en un grupo de la tabla periódica al aumentar los números atómicos.<sup>22</sup> Abel<sup>21</sup>, después de analizar diferentes ejemplos experimentales encuentra que en el caso de los elementos del grupo VIB, las barreras de inversión están en el orden:  $Te > Se > S$ . Por otra parte, se ha encontrado que el proceso de inversión en complejos con ligantes calcogenato como puente  $ER^-$  ( $E = S$  o  $Se$ ) también depende de la naturaleza del grupo R; un grupo R más grande favorece energías libres de activación bajas para el proceso de inversión.<sup>23, 24</sup>
2. Naturaleza del centro metálico. La coordinación de un par libre de electrones de azufre o selenio a un metal disminuye dramáticamente la barrera de inversión piramidal. La presencia del metal puede tener principalmente dos efectos<sup>21</sup>:
  - a) Disminuir el carácter "s" del par libre del centro de inversión en el estado basal, este efecto tiene una relación directamente proporcional a la naturaleza electropositiva del metal. De esta manera, se permite un acceso más fácil al estado de transición, que se caracteriza por tener un orbital con carácter "p" puro.
  - b) Efecto de conjugación  $(p-d)\pi$  entre el calcógeno y el metal, contribuyendo nuevamente al estado de transición plana. Se ha informado que las barreras de inversión son más altas en los complejos de platino que en los análogos de paladio.<sup>20, 21</sup>
3. Efectos de conjugación  $\pi$  de los ligantes. En complejos metálicos con ligantes azufrados (también existen ejemplos con selenio, fósforo y arsénico) se ha observado una disminución en la energía de inversión cuando existe posibilidad de conjugación en la unidad orgánica del ligante<sup>21</sup>.
4. Efectos de tensión de anillo del ligante. Abel<sup>21</sup> con el análisis de una serie de compuestos de paladio ilustra que el incremento de la energía de activación es proporcional a la disminución del tamaño del anillo del ligante (quelato). Explica que esto se debe a la dificultad de acceso al estado de transición plano.
5. La influencia *trans* sobre las energías de inversión. Abel<sup>21</sup> y Cross<sup>25</sup> muestran con diferentes ejemplos que a mayor influencia *trans* se incrementa la inversión de azufre (aumenta la velocidad y disminuye la energía de activación). Cross,<sup>25</sup> quien considera un estado de transición tipo Turley,<sup>18</sup> explica que los ligantes



pueden ejercer una influencia *trans* por dos mecanismos: 1) Un donador fuerte de electrones *sigma* ejercerá un efecto de debilitamiento del enlace Pt-S *trans* a él y 2) Un ligante aceptor *pi* removerá densidad electrónica del metal, incrementando el ataque nucleofílico. Ambos procesos incrementarán la velocidad de inversión del átomo de azufre, de esta manera, los complejos *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>] presentan un proceso de inversión más rápido que los correspondientes *cis*. En los compuestos análogos de paladio no hay evidencia del proceso de inversión, sugieren que es más rápido que en los correspondientes de platino y lo atribuyen al debilitamiento del enlace Pd-S. Kannan y col.<sup>26</sup> han observado este efecto en complejos dinucleares de platino(II).

Por otra parte, los efectos del disolvente en la velocidad de los procesos de inversión son usualmente insignificantes cuando la inversión procede sin disociación (tabla 1.1). Cuando el mecanismo es disociativo, el efecto del disolvente que ha sido observado es pequeño; la tendencia indica que en disolventes polares la barrera de inversión aumenta.<sup>27</sup>

**TABLA 1.1. Efectos del disolvente en parámetros cinéticos para inversión de azufre en tricloro(dibencilsulfuro)-oro (III)<sup>27</sup>.**

Disolvente	$\Delta H^\ddagger$ (kcalmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (calmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kcalmol <sup>-1</sup> )
CDCl <sub>3</sub>	16.7 ± 0.4	-0.5 ± 1.1	16.9
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	16.7 ± 0.3	-0.5 ± 0.9	16.9
Tolueno-d <sub>8</sub>	16.7 ± 0.4	-0.5 ± 1.0	16.9

Para propósitos prácticos, la técnica de RMN permite medir barreras de energía en un intervalo aproximado de 30-100 kJmol<sup>-1</sup>, lo que la hace una técnica sensible a algunos movimientos moleculares, además las características de la técnica permiten estudiar cuantitativamente procesos dinámicos que se llevan a cabo a un nivel molecular, tales como la inversión del átomo de azufre<sup>21</sup>. En la etapa de intercambio lento, los espectros de RMN generalmente muestran mezclas de señales de dos isómeros con diferente intensidad, como consecuencia de la diferencia en estabilidad de los isómeros *syn* y *anti*. Los espectros de RMN de complejos con doble puente de tipo tiolato, en disolución, revelan que la inversión de la configuración piramidal en el átomo de azufre es un proceso relativamente rápido. Una revisión de las energías de activación correspondientes muestra que en la mayoría de

los casos los valores de  $\Delta G^\ddagger$  (obtenidos a partir de estudios de RMN a temperatura variable) se encuentran en el intervalo de 45 a 77  $\text{KJmol}^{-1}$ , similares a los encontrados para ligantes  $\text{R}_2\text{S}$  terminales<sup>28</sup>.

## 1.2 Proceso de inversión del anillo $[\text{M}_2(\mu\text{-S})_2]$

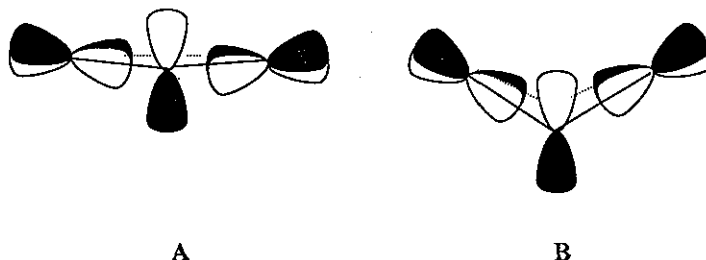
En los sistemas dinucleares es posible que el anillo  $[\text{M}_2(\mu\text{-S})_2]$  tenga una conformación plana o angular (conocida como tipo mariposa). Las causas para que se adopte una conformación plana o angular no son claras.<sup>29</sup> Varias explicaciones han sido propuestas aunque ninguna es conclusiva.

La estructura doblada ha sido atribuida a fuerzas de empaquetamiento,<sup>30</sup> sin embargo, existen ejemplos donde la estructura doblada se mantiene tanto en disolución como en estado sólido.<sup>31</sup> La influencia de efectos estéricos en las estructuras dobladas ha sido descartada porque la estructura doblada es común en compuestos donde los efectos estéricos no son significativos, tales como aquellos que contienen sulfuro como puente ( $\mu\text{-S}$ ).<sup>32-34</sup>

También se han considerado los efectos electrónicos como responsables de una estructura doblada. Chatt y col.<sup>35</sup> propusieron que la interacción M-S en complejos alquiltiolato involucran un anillo  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SR})_2]$  "inorgánico aromático", en el cual los electrones del orbital "p" del átomo de azufre están deslocalizados, provocando así una estructura plana. Sin embargo, Owston y col.<sup>36</sup> determinaron la estructura por difracción de rayos X de compuestos con ligantes alquiltiolato como puente e indican que ésta es angular, descartando la propuesta de Chatt.

Jain y Kannan<sup>37</sup> indican que en complejos dinucleares de paladio se prefiere una estructura doblada cuando los puentes son alquiltiolato mientras que los que contienen puentes ariltiolato exhiben una conformación plana. Golen *et al.*<sup>38</sup> determinan por difracción de rayos-X la estructura de una serie de complejos dinucleares de paladio con puentes heterolépticos Cl y SR (R= Me, <sup>1</sup>Bu, Ph) y doble puente feniltiolato, corroborando los resultados anteriores. Por un lado, la obtención de la misma disposición doblada cuando R= Me ó <sup>1</sup>Bu les permite excluir cuestiones estéricas. Las distancias Pd-Pd obtenidas no son a su juicio indicativas de interacciones metal-metal. Sin embargo,

observan distancias de enlace Pd-S menores en los complejos doblados lo que indicaría un enlace más fuerte en las especies alquiltiolato, sugieren que la distorsión de la planaridad permite reforzar las interacciones de enlace entre los orbitales del átomo de azufre y el metal, favoreciéndose la estructura doblada en complejos alquiltiolato (figura 1.3). Por otra parte, González-Duarte y col.<sup>39</sup> obtuvieron una serie de compuestos dinucleares de platino(II) con ligantes alquiltiolato como puente con estructura plana.



**FIGURA 1.3. Representación de las interacciones entre los orbitales  $p_z$  del azufre y el  $d_{x^2-y^2}$  del metal, A) en una estructura plana y B) en una estructura doblada.<sup>38</sup>**

Existen estudios teóricos que muestran que son los efectos electrónicos más que los estéricos los que gobiernan la geometría del anillo central  $[M_2(\mu-SR)_2]$ .<sup>14, 29, 40</sup>

González-Duarte y col.<sup>29</sup> realizaron estudios teóricos de dímeros de platino(II) con ligantes puente  $S^{2-}$  y/o  $SR^-$ , mediante cálculos *ab initio*, para elucidar los factores que gobiernan la conformación del anillo  $[Pt_2(\mu-SR)_2]$ . Mostraron que el costo energético por variaciones entre las conformaciones plana y doblada es pequeño, lo que explica que los complejos que tienen conformación de anillo  $[Pt_2(\mu-SR)_2]$  doblada, puedan presentar comportamiento dinámico en disolución debido al proceso de inversión de anillo. Por otra parte, la presencia de ligantes terminales quelato disminuye la tendencia del anillo a doblarse y la naturaleza del grupo R en los ligantes tiolato puente no influyen en la geometría del anillo  $[Pt_2(\mu-SR)_2]$ . Sin embargo, la orientación relativa *syn* o *anti*, si es importante. Los grupos tiolato con una configuración *anti* y con cuatro ligantes terminales iguales son planos, mientras que con una configuración *syn* son doblados. Cuando dos ligantes terminales son diferentes, la conformación de éstos es la que determina la

geometría del anillo, así el isómero *trans* debería ser plano y el *cis* doblado. Dan una explicación con base a orbitales moleculares, de acuerdo a los resultados obtenidos.

En una revisión de Aullón y col.<sup>40</sup>, en la que consideran estudios teóricos y experimentales de una amplia variedad de compuestos con diversos metales y ligantes, han mostrado que las diferencias de energía entre las estructuras plana y doblada son alrededor de  $40 \text{ KJmol}^{-1}$  aproximadamente, lo que permite sugerir que en algunos casos las repulsiones estéricas entre ligantes terminales o fuerzas de empaquetamiento, puedan determinar la estructura. En general, enumeran una serie de reglas relacionadas con efectos electrónicos para deducir la conformación del anillo  $[M_2(\mu-SR)_2]$  que son aplicables a una amplia serie de compuestos.

Considerando una conformación de anillo  $[M_2(\mu-S)_2]$  plana, el proceso de inversión de configuración del átomo de azufre da lugar a la formación de los isómeros *syn* y *anti* como se observa en la figura 1.1b. Por otra parte, la conformación de anillo  $[M_2(\mu-S)_2]$  tipo mariposa da lugar a la formación de los isómeros *endo* (con todos los sustituyentes de los ligantes hacia dentro de la mariposa)<sup>14, 26, 41</sup> y *exo* (con todos los sustituyentes de los ligantes hacia fuera de la mariposa),<sup>14, 26, 41</sup> éstos se interconvierten entre sí mediante el proceso de inversión de anillo o “flipping” y combinado con el proceso de inversión de configuración de azufre, forma los isómeros *syn-endo*, *syn-exo* y *anti* (figura 1.4).

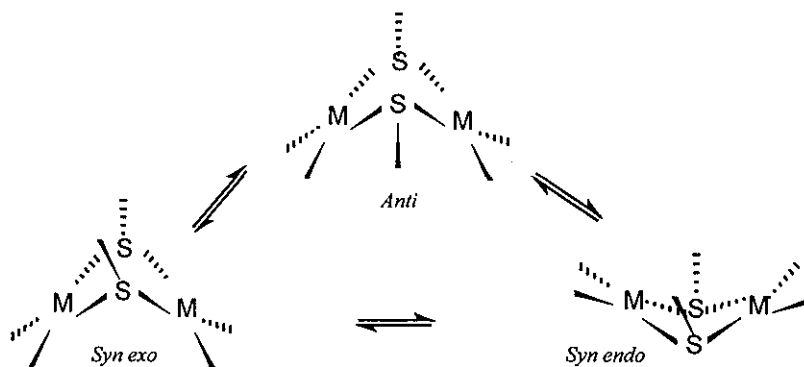
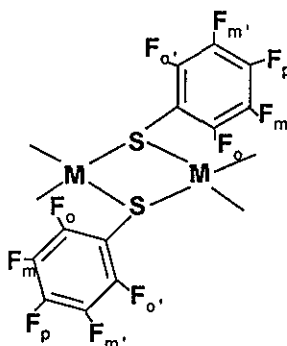


FIGURA 1.4. Equilibrio de conformeros procedentes del proceso de inversión de anillo e inversión de configuración del átomo de azufre.<sup>14, 26, 28, 41</sup>

Teóricamente las energías de activación para la inversión pirámidal de ligantes puente son muchos más grandes que las correspondientes a la inversión de anillo en complejos con ligantes tiolato puente<sup>14</sup>. García y col.<sup>42</sup> estudiaron compuestos con fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-Pz})(\mu\text{-SR})_2]\text{BF}_4$  (donde R son grupos arilo fluorados), los resultados indican que en disolución existe isomerización por inversión de anillo, con energías libres de activación en el intervalo de 50 – 65  $\text{kJmol}^{-1}$ .

### 1.3 Proceso de rotación restringida del enlace R-S.

Se han encontrado diversos ejemplos en los que el enlace C-S de ligantes tiofenolato fluorados presenta rotación restringida, lo que da lugar a preferencias conformacionales del anillo fluorado y por consiguiente a la no-equivalencia magnética de los átomos que lo forman (figura 1.5).

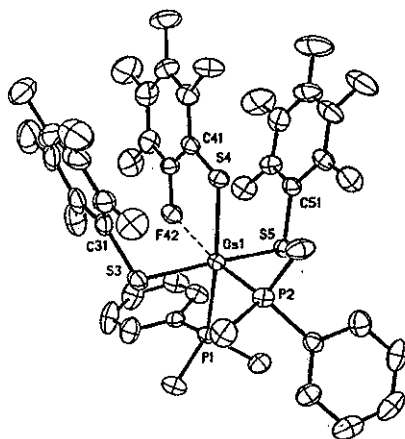


**FIGURA 1.5. Posible conformación adquirida al existir rotación restringida del enlace C-S**

En algunas ocasiones se ha encontrado que esto se debe a interacciones intramoleculares de los átomos de flúor con los átomos vecinos, tanto en estado sólido como en disolución a baja temperatura<sup>43</sup>. En otras, no se presentan tales interacciones, sin embargo las energías de activación para la rotación alrededor del enlace S-C son

suficientemente altas<sup>44</sup> para ser percibidas por RMN, aún en moléculas no coordinadas a metales, por ejemplo  $C_6F_5SF_3$  que presenta una energía de activación de  $53.14 \text{ KJmol}^{-1}$ .<sup>45</sup> Por otra parte, Davidson<sup>46</sup> atribuye las preferencias conformacionales del grupo tiolato tanto a efectos estéricos como electrónicos, encuentra acoplamientos F-F entre ligantes vecinos.

En el caso de especies mononucleares con ligantes tiolato fluorado terminales, la rotación restringida del enlace S-C ha sido atribuida a la interacción entre los electrones  $\pi$  del anillo y orbitales "d" vacíos del azufre, a pesar de la presencia de átomos de flúor que debido a su alta electronegatividad disminuyen tal efecto<sup>47</sup>. Arroyo *et al.*<sup>48</sup> encuentran rotación restringida en un compuesto mononuclear de osmio, producto de la activación del enlace C-F.



**FIGURA 1.6. Estructura del compuesto  $[Os(SC_6F_4(F-2))(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$  que muestra interacción agóstica M-F<sup>48</sup>**

Las energías de activación evaluadas para este proceso<sup>49, 50</sup> están en el intervalo de  $30-45 \text{ KJmol}^{-1}$ . García y col.<sup>42</sup> en su estudio con complejos de fórmula general  $[(\eta^5-$

$C_5Me_5)_2Rh_2(\mu-Pz)(\mu-SR)_2]BF_4$  (donde R son grupos arilo fluorados) encuentra que la energía de activación para el proceso de inversión de anillo en este tipo de compuestos es aproximadamente  $16 \text{ kJmol}^{-1}$  mayor que la correspondiente al proceso de rotación restringida S-C en los ligantes tiolato puente.

#### **1.4. Síntesis de complejos con ligantes tiolato**

La síntesis de complejos con ligantes tiolato no es trivial, ya que presenta algunas dificultades inherentes a la química de ellos, entre las más importantes están:

1. La gran capacidad donadora del azufre de los ligantes tiolato hace que pueda funcionar como puente entre centros metálicos, produciendo especies poliméricas.
2. Los ligantes tiolato pueden funcionar como agentes reductores dando lugar a la formación de disulfuros, lo que impide la síntesis de compuestos tiolato de metales en altos estados de oxidación.
3. Frecuentemente se puede llevar a cabo la ruptura del enlace C-S en complejos con ligantes alquiltiolato, dando lugar a la formación de complejos con ligantes sulfuro.

Para evitar la formación de especies poliméricas (caso 1) se utilizan ligantes ariltiolato con sustituyentes electroattractores en el anillo, con la finalidad de disminuir la capacidad donadora del azufre, una solución alternativa es utilizar ligantes quelato que disminuyen la posibilidad de formación de especies polinucleares.

La solución del caso 2 es menos sencilla<sup>51</sup>, se controla utilizando tiolatos impedidos que pueden estabilizar complejos altamente reactivos y coordinativamente insaturados. El problema 3 está limitado a ligantes alquiltiolato, lo que da como alternativa el uso de ligantes aromáticos o ligantes tiolato alifáticos específicos.

### 1.4.1. Derivados tiolato de elementos del grupo 10

Los tiolatos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) del tipo  $[M(SR)_2]_n$ , forman estructuras cíclicas con  $n = 6$ , así como polímeros infinitos<sup>28</sup>. La estructura "tiara" del hexámero de níquel con  $R = Et$  se representa en la figura 1.7.

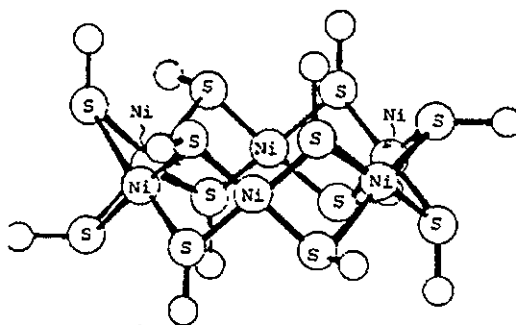
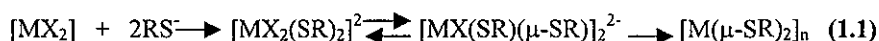


FIGURA 1.7. Estructura tipo tiara de níquel.<sup>25</sup>

El metal tiene una coordinación aproximadamente cuadrada donde cada átomo de S es doblemente puente. Los átomos de Ni son todos coplanares. Medidas del peso molecular por crioscopia muestran que el valor de  $n = 6$  se mantiene en disolución, pero se produce una disociación al aumentar la temperatura.

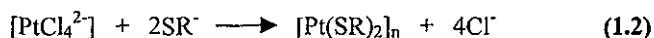
Los tiolatos forman enlaces muy fuertes con platino(II). Los complejos tiolato de platino(II) han sido conocidos por largo tiempo, pero la caracterización y la química de estos complejos ha sido difícil debido a la fuerte tendencia del ligante tiolato para formar puentes a un segundo centro de platino, dando lugar a la formación de polímeros insolubles. Estas reacciones involucran el proceso de polimerización por sustitución<sup>51</sup>, como se muestra en la siguiente reacción:





La posición del equilibrio depende de M, R y X. Los polímeros de cadenas largas son favorecidas por ligantes X débilmente enlazados, pequeños sustituyentes R en azufre y para M la secuencia Ni>Pd>Pt es seguida para una polimerización favorable. Así con esta triada de metales el platino(II) es el más disponible para efectos de síntesis directa de complejos monoméricos o diméricos y estos conceptos han sido totalmente discutidos y comparados<sup>52</sup>.

El procedimiento usual para preparar complejos tiolato es utilizar la reacción de complejos halogenados de platino(II) con el apropiado tiol, base, metal alcalino o bien con la sal de tiolato de talio correspondiente. Si el complejo precursor es  $[\text{PtCl}_4^{2-}]$  y está presente un exceso de tiolato, entonces el producto polimérico se forma (ecuación 1.2). Los polímeros de este tipo han sido preparados con una variedad amplia de tiolatos<sup>51</sup>.



Los compuestos con ligantes tiolato del tipo  $\text{Pd}(\text{SR})_2$  (R=alquilo, arilo) se asocian con facilidad en disolventes orgánicos. De esta forma, con derivados fenilo y etilo dan lugar a estructuras poliméricas lineales<sup>53, 54</sup>.

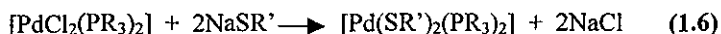
Por otra parte, con el grupo pentafluorofeniltiolato se han descrito varios derivados. Beck y col.<sup>55</sup> han sintetizado el compuesto de estequiometría  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$  mediante la reacción de nitrato de paladio(II) con la sal  $\text{Na}(\text{SC}_6\text{F}_5)$ . Se propone que este derivado tiolato se encuentra en disolución como un polímero, al actuar los ligantes tiolato como puente entre dos centros de paladio.

La ecuación química de este proceso sería la siguiente:



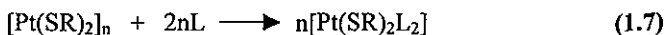
Si la reacción se lleva a cabo con un exceso de tiolato y en presencia de  $\text{NEt}_4\text{Br}$  se consigue aislar el derivado iónico  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$ .

Otros grupos de investigación han estudiado y preparado los siguientes derivados monómeros<sup>54, 56</sup> con el grupo  $\text{SC}_6\text{F}_5$ .

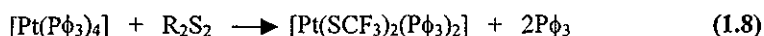


$\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$ ;  $\frac{1}{2}\text{dppe}$ ;  $\text{R}' = \phi, \text{Et}$

El proceso inverso a la reacción de polimerización (ecuación 1.1), es decir, la obtención de especies discretas (monómeros, dímeros) a partir de especies poliméricas, se puede llevar a cabo adicionando un ligante X a los polímeros de tiolato, de tal manera que se formen enlaces suficientemente fuertes a platino(II) para que la ruptura del puente sea termodinámicamente favorable. Los polímeros de tiolato pueden ser rotos por adición de fosfinas terciarias. Para complejos con puentes muy fuertes podría ser necesario adicionar una alquilfosfina L o ligantes fosfina quelato L-L tal como la dppe (ecuación 1.7).



Una ruta sintética alternativa para tiolatos de platino(II) es por adición oxidativa del enlace S-S a platino(0). Dependiendo de la naturaleza del grupo R del disulfuro se pueden obtener compuestos díméricos o monoméricos. Cuando el átomo de azufre tiene sustituyentes fenil o electroattractores tal como  $\text{CF}_3$ , se obtienen los compuestos *cis* y *trans*  $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{P}\phi_3)_2]$  (ecuación 1.8).<sup>57-58</sup>



$\text{R} = \text{CF}_3, \phi$

Especies dinucleares con puentes  $\mu^2$ -SR, como el compuesto  $[\text{Pd}(\text{S}\phi)(\mu^2\text{-SR})(\text{P}\phi_3)]_2$ , pueden sintetizarse por tratamiento del polímero  $[\text{Pd}(\text{S}\phi)_2]_n$  con  $\text{P}\phi_3$ <sup>55</sup>, o por adición oxidativa del ligante RSSR al compuesto  $[\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4]$ <sup>57</sup>. Se conocen complejos similares de platino  $[\{\text{Pt}(\text{PR}_3)\text{Cl}(\mu\text{-SR})\}_2]$  donde el ligante cloruro está en posición terminal<sup>59</sup>. En estos últimos derivados, el isómero *cis* es más estable que el isómero *trans*. En la figura 1.8 se tienen las estructuras que adoptan estos derivados

Los tiolatos de platino(II) monoméricos del tipo  $[\text{Pt}(\text{SR})_2\text{L}_2]$  pueden ser convertidos en dímeros u homólogos de más alta nuclearidad por dos métodos. El primero involucra el

desplazamiento de L para dar complejos homobimetalicos que tienen ligantes puente tiolato (ecuación 1.9)<sup>31</sup> y el segundo método es una síntesis directa como se presenta en la ecuación 1.10<sup>59</sup>.

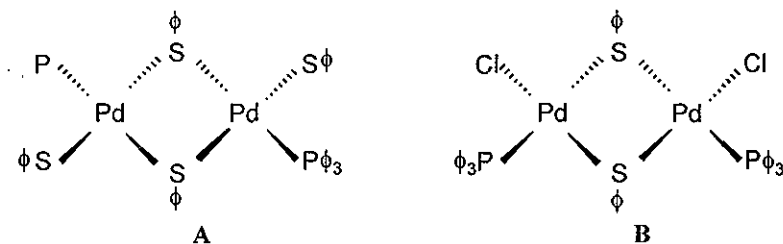
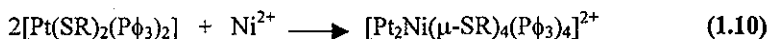
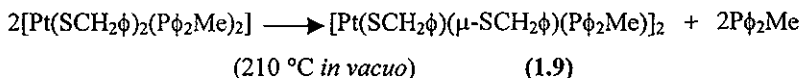
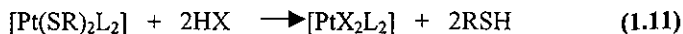


FIGURA 1.8. Estructuras de los isómeros A)  $trans$ -[Pd(S $\phi$ )( $\mu$ -S $\phi$ )(P $\phi_3$ )<sub>2</sub>]<sup>57</sup> y B)  $cis$ -[Pd( $\mu$ -SR)Cl(P $\phi_3$ )<sub>2</sub>]<sup>59</sup>



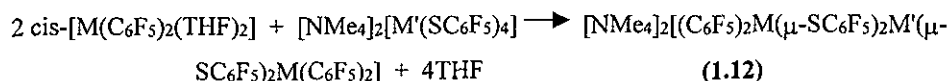
Los tiolatos de platino(II) pueden ser descompuestos con ácido fuerte debido a la protonación de azufre (ecuación 1.11). Los ligantes tiolato no son reactivos ante nucleófilos y solo bajo condiciones muy fuertes ocurre el desplazamiento de ligante.



Por otra parte, los grupos de investigación de Usón<sup>60</sup> y Torrens<sup>1</sup> sintetizan por rutas diferentes el compuesto dinuclear *per*-azufrado [Pt<sub>2</sub>( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]. Usón *et al* realizan un estudio a temperatura variable de este compuesto con la mezcla de disolventes diclorometano deuterado con acetona (2:1), encuentran dos dobletes a -95°C y explican estos resultados en base al proceso de inversión de azufre.

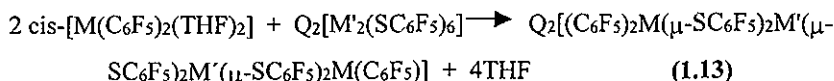
Posteriormente, el grupo de investigación de Usón<sup>61, 62</sup> publicó la síntesis y la caracterización de derivados de Ni, Pd y Pt que presentan puentes tiolato,  $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>. Los últimos complejos que han sintetizado son especies aniónicas tri- y tetranucleares de Pd(II) y/o Pt(II) con dobles puentes tiolato<sup>61</sup>. El método de síntesis de estos compuestos polinucleares se describe en la siguiente ecuación química:

#### Compuestos trinucleares



M' = Pd; M = Pd, Pt; M' = Pt; M = Pd, Pt

#### Compuestos tetranucleares



M' = Pd, Q = NBu<sub>4</sub>, M = Pd, Pt; M' = Pt, Q = NMe<sub>4</sub>, M = Pd, Pt

La estructura molecular del derivado tetranuclear se muestra en la figura 1.9.

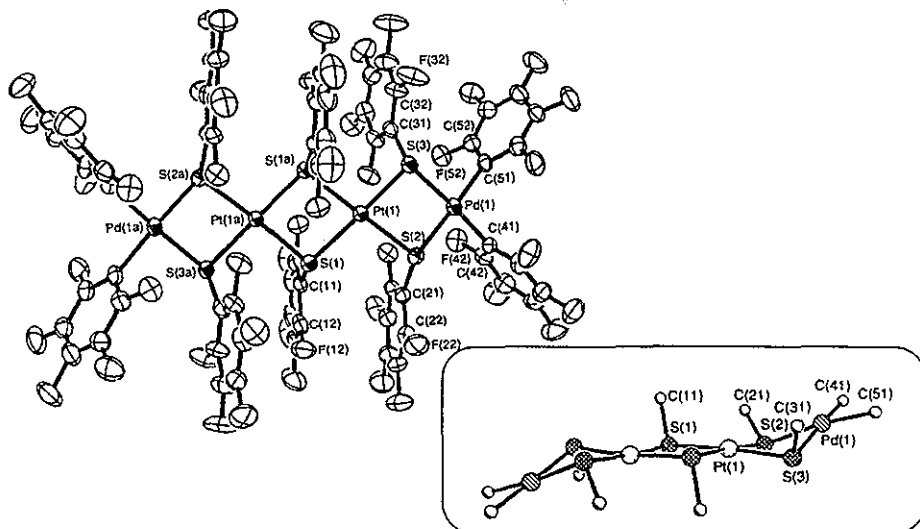
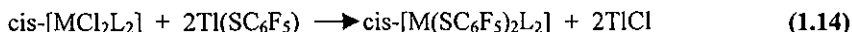


FIGURA 1.9. Estructura del compuesto tetranuclear<sup>61</sup>

Este mismo grupo de investigación ha sintetizado especies diméricas con puentes tiolato a partir de los correspondientes derivados monoméricos<sup>62</sup> como se muestra en la siguiente ecuación química.

Compuestos monoméricos:



M = Ni, Pd, Pt; L<sub>2</sub> = dppe

M = Pd, Pt; L<sub>2</sub> = dppm

M = Pt; L<sub>2</sub> = 2PPh<sub>3</sub>

Compuestos diméricos:

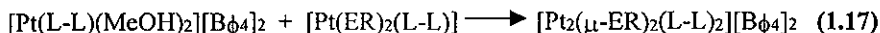


M	L <sub>2</sub>	M'
Ni	dppe	Pd, Pt
Pd	dppm	Pd, Pt
Pd	dppe	Pd, Pt
Pt	dppm	Pd, Pt
Pt	dppe	Pd, Pt
Pt	PPh <sub>3</sub>	Pd, Pt

Los compuestos dinucleares presentan comportamiento dinámico descrito como un intercambio entre las geometrías planas *syn* y *anti*, a través de inversión en los centros de azufre.

Jain<sup>63</sup> obtiene compuestos mono y dinucleares de este tipo con tiolatos no fluorados. Los complejos mononucleares [Pt(SR)<sub>2</sub>(L-L)] fueron obtenidos a partir del tratamiento de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(L-L)] (L-L = dppm, dppe o dppp) con tioles RSH (R = Pr<sup>i</sup>, φ o *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Me)) en presencia de trietilamina. Por otra parte, la reacción del catión [Pt(L-L)(MeOH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> con los complejos mononucleares *cis*-[Pt(ER)<sub>2</sub>(L-L)] (E = S o Se) da lugar a los complejos dinucleares con puentes ER y L-L = dppm o dppe, de acuerdo a la siguiente ecuación:

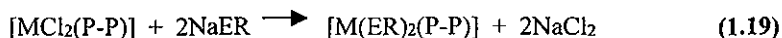
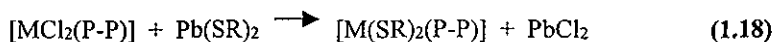




R = Pr<sup>i</sup>, φ o *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me

L-L = dppm, dppe o dppp

Más tarde, el mismo grupo de investigación<sup>64</sup> obtiene los compuestos análogos utilizando SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>-</sup> como ligante puente y una ruta alternativa de síntesis. Los complejos mononucleares fueron sintetizados mediante la reacción de [MCl<sub>2</sub>(P-P)] con sales de sodio o de plomo de organocalcogenuros (ecuación 1.18 y 1.19). En la figura 1.10 se muestra la estructura de rayos X que obtienen para el compuesto [Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(dppe)] y en la tabla 1.2 se presentan algunas de las distancias y ángulos de enlace que se obtuvieron para este compuesto.



M = Pd o Pt. ER = Sφ, *p*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, Seφ, *p*-TeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OEt. P-P = dppm o dppe

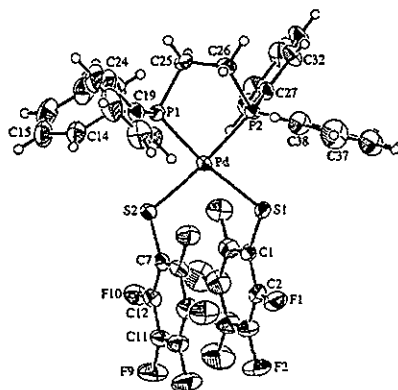
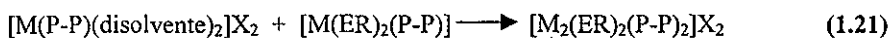
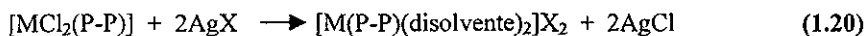


FIGURA 1.10. Estructura de rayos X de [Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(dppe)]<sup>64</sup>

**TABLA 1.2.** Distancias y ángulos de enlace para el compuesto  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})]^{64}$ 

Distancias de enlace (Å)					
Pd-S(1)	2.354(1)	Pd-S(2)	2.361(1)	Pd-P(1)	2.268
Pd-P(2)	2.258(1)	S(1)-C	1.747(4)	S(2)-C	1.746
Ángulos de enlace (°)					
S(1)-Pd-S(2)	100.84(4)	S(1)-Pd-P(1)	170.99(4)	S(1)-Pd-P(2)	86.66(4)
S(2)-Pd-P(1)	87.70(5)	S(2)-Pd-P(2)	172.07(4)	P(1)-Pd-P(2)	84.94(4)
Pd-S(1)-C	109.6(2)	Pd-S(2)-C	111.5(2)		

Por otra parte la reacción de  $[\text{M}(\text{P-P})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  con  $\text{M}(\text{ER})_2(\text{P-P})$  da complejos homo y heteronucleares de acuerdo a las siguientes ecuaciones<sup>64</sup>:

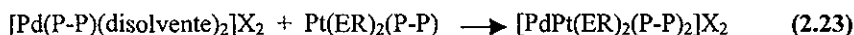
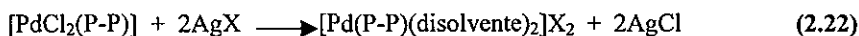


$\text{M} = \text{Pt}$ ,  $\text{ER} = \text{S}\phi$ ,  $\text{Se}\phi$

$\text{M} = \text{Pd}$ ,  $\text{ER} = \text{S}\phi$ ,  $p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_5$ ,  $\text{Se}\phi$ ,  $p\text{-TeC}_6\text{H}_4\text{OEt}$

$\text{X} = \text{ClO}_4$  o  $\text{B}\phi_4$

$\text{P-P} = \text{dppm}$ ,  $\text{dppe}$



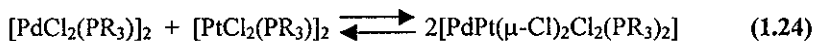
Donde  $\text{X} = \text{ClO}_4$  o  $\text{B}\phi_4$

$\text{ER} = p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Me}$

$\text{P-P} = \text{dppm}$ ,  $\text{dppe}$

Cabe mencionar que previo a estos trabajos el grupo de investigación donde se realizó la presente tesis, sintetizaron y estudiaron los complejos monoméricos del tipo  $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{P-P})]$  para  $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $p\text{-C}_6\text{HF}_4$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$  y  $\text{P-P} = \text{dppm}$  (1,2-bis(difenilfosfino)) metano,  $\text{dppe}$  (1,2-bis(difenilfosfino)) etano,  $\text{dppp}$  (1,3-bis(difenilfosfino)) propano. La síntesis fue realizada por metátesis del derivado clorado de platino (II) con la sal de plomo correspondiente<sup>65</sup>.

En complejos bimetálicos heteronucleares con puente cloro se ha encontrado que existe un equilibrio independiente de la temperatura con los complejos bimetálicos homonucleares<sup>66, 67</sup>, como se muestra en la siguiente reacción:



La estructura de rayos X del compuesto  $[\text{PdPt}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  presenta un centro de inversión que hace indistinguibles a los átomos de paladio y platino, el desorden en ambos es el mismo. Por lo tanto, no es posible distinguir entre las distancias Pd-X y Pt-X, debido al desorden de los átomos de paladio y platino<sup>67</sup>.

Lo anterior no es totalmente nuevo, puesto que se tienen reportes desde 1968, donde se menciona que en ambientes químicos semejantes las longitudes de enlace Pd-X y Pt-X tienen longitudes similares<sup>68</sup>.

Más tarde fueron publicadas<sup>69</sup> las estructuras cristalinas de  $[\text{M}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{dppe})_2]$ , donde L-L representa al ligante quelato dppe y M=Pd (figura 1.11) o Pt y  $\text{R}=\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe}_2$ , ambas estructuras (complejo dinuclear de paladio y de platino) muestran mucha semejanza independientemente del átomo metálico. La estructura análoga con centros heteronucleares de paladio y platino  $[\text{MM}'(\mu\text{-SR})_2(\text{dppe})_2]$ , presenta parámetros de celda casi idénticos y explican la equivalencia en tamaño de los átomos de paladio y platino (tablas 1.3 y 1.4), de manera similar a lo obtenido para el complejo heteronuclear con un puente cloro. Los complejos presentan una estructura  $[\text{M}-\mu\text{-SR}]_2$  plana, con ligantes tiolato en conformación *anti*.

La difracción de rayos X del compuesto heteronuclear presenta desorden en los sitios metálicos. Al determinar los factores ocupacionales para Pd y Pt, encuentran que la proporción no es 1:1 como se esperaría, sino para uno de los sitios la relación Pd:Pt es 11.4:88.6 y 4.0:96.0 para el otro sitio, lo que indica que se tiene una mezcla heterogénea de productos Pd-Pt.

Los mismos autores, para confirmar sus resultados hacen una comparación con los datos de difracción obtenidos para los compuestos análogos homonucleares donde los factores ocupacionales para los sitios metálicos son iguales a uno. Los espectros de RMN de las especies heteronucleares representan la suma de los espectros de los compuestos



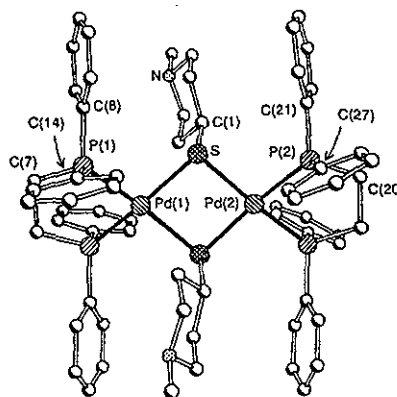
análogos homonucleares. Por lo que concluyen que el compuesto heteronuclear es prácticamente una mezcla de los compuestos homonucleares, sólo una pequeña proporción es heteronuclear.

**TABLA 1.3.** Distancias de enlace (Å) de los compuestos bimetalicos.<sup>69</sup>

	$[\text{Pd}(\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_2(\text{dppe})]_2$	$[\text{Pt}(\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_2(\text{dppe})]_2$	$[\text{PdPt}(\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_2(\text{dppe})]_2$
M(1)-S	2.427(2)	2.402(2)	2.406(2)
M(2)-S	2.385(2)	2.384(2)	2.390(2)

**TABLA 1.4.** Datos cristalográficos de los compuestos bimetalicos.<sup>69</sup>

	$[\text{Pd}(\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_2(\text{dppe})]_2$	$[\text{Pt}(\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_2(\text{dppe})]_2$	$[\text{PdPt}(\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_2(\text{dppe})]_2$
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	I2/a	I2/a	I2/A
a (Å)	21.568(11)	21.617(6)	21.628(3)
b (Å)	16.764(4)	16.774(4)	16.772(2)
c (Å)	26.710(6)	26.725(6)	26.717(3)
$\beta$ (°)	100.93(4)	100.88(3)	100.93(1)
R	0.0754	0.0313	0.0446

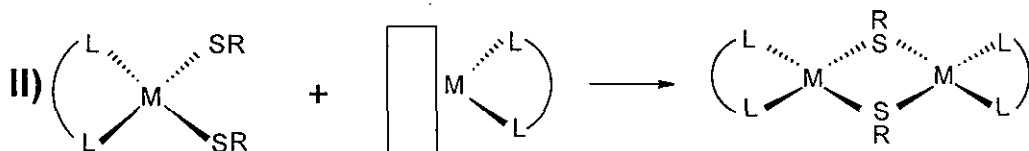
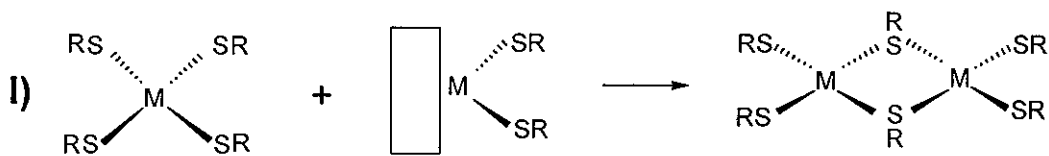


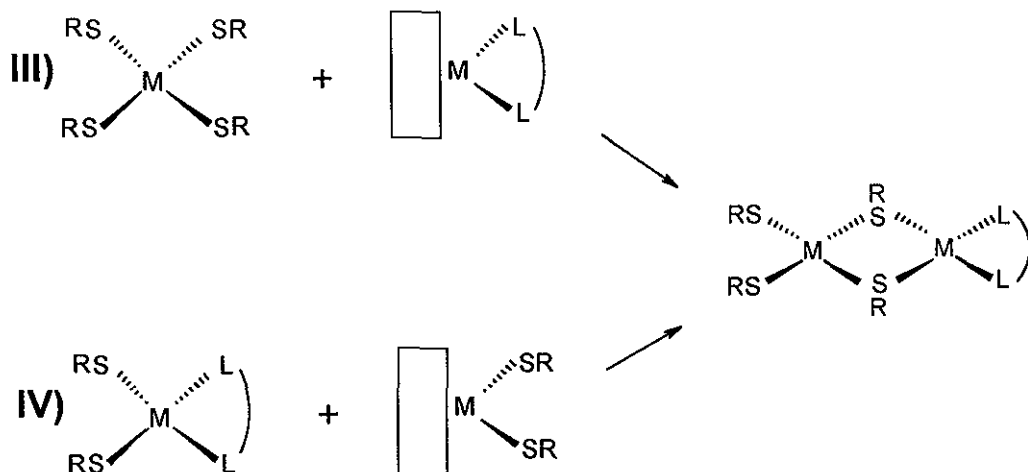
**FIGURA 1.11.** Estructura del complejo  $[\text{Pd}_2(\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_2(\text{dppe})_2]^{69}$

## CAPITULO 2

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para llevar a cabo la síntesis de los tres tipos de compuestos que se establecieron en los objetivos, se planteó el estudio de cuatro rutas de reacciones de sustitución, que se expresan en forma general en las ecuaciones I-IV. De acuerdo a la clasificación ácido-base de Jensen<sup>70</sup> en términos de orbitales moleculares, las reacciones de desplazamiento se pueden clasificar como donadores “n” y aceptores  $\sigma^*$ .





Donde  $\square$  indica un grupo saliente, L-L un ligante quelato y R un arilo fluorado

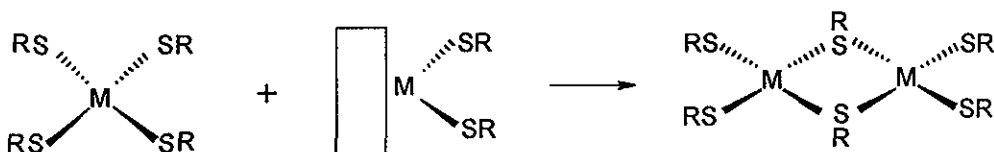
La estructura de este capítulo esta organizada en tres secciones de acuerdo a la fórmula general de cada uno de los tipos de compuestos. De acuerdo al planteamiento anterior a cada sección le corresponde una ruta de reacción, a excepción de las rutas III y IV que dan el mismo tipo de compuestos. En cada sección se describen y discuten los resultados obtenidos de los estudios en disolución y estado sólido de los compuestos sintetizados; éstos están organizados en tres partes: 1. Síntesis y caracterización, 2. Estudios de RMN a temperatura variable, 3. Estudios de difracción de rayos X.

## 2.1 COMPUESTOS DE FÓRMULA GENERAL



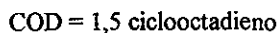
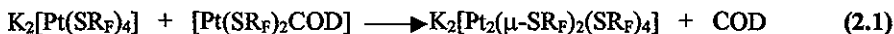
### 2.1.1. Síntesis y caracterización

La síntesis de estos compuestos se estudio de acuerdo a la ruta I, que se presenta a continuación.



El grupo saliente  $\square$  que se empleó en este tipo de reacciones fue el 1,5 ciclooctadieno.

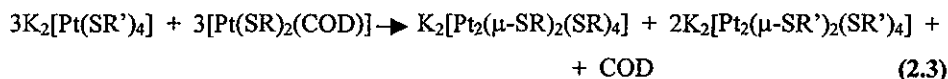
Los compuestos  $K_2[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_4]$ ,  $K_2[Pt_2(\mu-p-SC_6HF_4)_2(p-SC_6HF_4)_4]$  fueron preparados de acuerdo a métodos publicados en la literatura por nuestro grupo de investigación (ecuación 2.1)<sup>1</sup>. Siguiendo esta misma ruta, se sintetizó un nuevo compuesto de este tipo con el ligante *para*-trifluorometiltetrafluorotiofenolato. Por otra parte, con la finalidad de favorecer la estabilidad de la red cristalina se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico (ecuación 2.2). Es decir, se sustituyó al potasio por un catión más voluminoso que fuera capaz de minimizar las repulsiones anión – anión.



La serie de reacciones correspondientes a la ecuación 2.1 se llevaron a cabo en reflujo de acetona durante 48-72 horas (tiempo que depende del ligante), con disolvente secado y purificado de acuerdo a los métodos convencionales<sup>71</sup>. Los productos de la reacción (2.1) fueron aislados como sales de potasio y por metátesis de éstos, como sales de

tetrabutylamonio (2.2). Los compuestos son sólidos cristalinos de color amarillo – naranja, relativamente estables al aire. Los rendimientos están en el intervalo de 80-93%. Las sales de potasio tienen un punto de fusión  $>270$  °C, mientras que las de amonio funden en el intervalo de 120-190 °C. En cuanto a la solubilidad, las sales de potasio son solubles en acetona, sin embargo, las sales de amonio son solubles además en etanol, diclorometano y cloroformo. Lo anterior indica que las fuerzas intermoleculares son menores en las sales de tetrabutylamonio que en las de potasio, facilitando su solvatación y por lo tanto, aumentando su solubilidad. En términos de energía de red cristalina,<sup>72</sup> al aumentar la distancia interiónica (suma de los radios del anión y el catión), disminuye la energía de red y por lo tanto, aumenta la solubilidad.

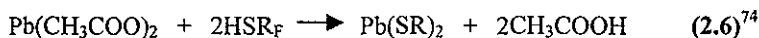
La reacción 2.1 sugiere la posibilidad de preparar complejos heterolépticos del tipo  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SR}')_2(\text{SR})_4]$  (donde  $\text{R}' \neq \text{R}$ ). Sin embargo, los únicos productos aislados después de reaccionar  $[\text{Pt}(\text{SR}')_2(\text{COD})]$  y  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SR})_4]$  fueron los correspondientes compuestos homolépticos  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{SR})_4]$  y  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SR}')_2(\text{SR}')_4]$  (donde  $\text{R}$  y  $\text{R}' = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $p\text{-C}_6\text{HF}_4$ , o  $p\text{-C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)$ ) como se muestra en la reacción 2.3. Lo anterior indica que el proceso de rearreglo de ligantes es altamente favorecido durante esta reacción.



$\text{R}$  y  $\text{R}' = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $p\text{-C}_6\text{HF}_4$ ,  $p\text{-C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)$

$\text{COD} = 1,5\text{-ciclooctadieno}$

La síntesis de las materias primas necesarias para esta reacción se lleva a cabo de acuerdo a métodos publicados en la literatura<sup>1, 73-74</sup>, siguiendo las reacciones 2.4 y 2.7.



$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $p\text{-C}_6\text{HF}_4$ ,  $p\text{-C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)$

Los compuestos correspondientes a  $R_F = p\text{-C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)$ , no habían sido informados anteriormente, sin embargo, se siguieron las rutas de síntesis conocidas para los compuestos análogos<sup>1, 73-74</sup>.

Los compuestos fueron caracterizados utilizando espectroscopía vibracional, resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y análisis elemental, éstos concuerdan con los resultados publicados.<sup>1, 73-74</sup>

Los espectros del compuesto  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_6]$  se presentan en el apéndice A. En el espectro de infrarrojo del compuesto  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_6]$  es posible observar que la banda de absorción correspondiente a las vibraciones S-C ( $828\text{ cm}^{-1}$ ), tiene una frecuencia de vibración más baja que la publicadas para el ligante  $\text{SC}_6\text{F}_5$ <sup>75</sup>, lo que indica que el poder electroattractor de un mayor número de átomos de flúor, debilita el enlace S-C del ligante tiolato. El espectro para el compuesto  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_6]$  es similar al del compuesto  $\text{Pb}_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2$ , de donde se deduce que las bandas características del ligante tiolato que presenta el compuesto  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_6]$  son: 1643m, 1475mi, 1327mi, 1178i, 1142i, 976i, 828m, 715i (mi = muy intensa, i = intensa, m = mediana). El compuesto análogo con tetrabutilamonio como catión, presenta el mismo patrón espectral, como es esperado para el ligante  $p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)$  y adicionalmente las bandas que corresponden al tetrabutilamonio, de las que destacan dos señales de mediana intensidad en  $2965$  y  $1384\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a la vibración del enlace C-H.

Los resultados de análisis elemental para  $\text{C}_{42}\text{F}_{42}\text{K}_2\text{Pt}_2\text{S}_6$  son (% experimental (%teórico)): C, 26.71(26.8); S, 10.1(10.2). Y para el compuesto con tetrabutilamonio como catión  $\text{C}_{74}\text{H}_{72}\text{F}_{42}\text{N}_2\text{S}_6\text{Pt}_2$  son (% experimental (% teórico)): C, 37.4(37.51); H, 3.1(3.1); S, 8.2(8.1). Estos resultados son una herramienta que nos permite confirmar la formulación propuesta.

En espectrometría de masas, la fragmentación del complejo aniónico sólo es posible observarlo mediante FAB<sup>+</sup>, debido a la naturaleza del ion, algunos de los fragmentos observados son:  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_7\text{F}_7)_6]$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_7\text{F}_7)_5]$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_7\text{F}_7)_4]$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_7\text{F}_7)_3]$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_7\text{F}_7)_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{SC}_7\text{F}_7)]$ ,  $[\text{PtC}_7\text{F}_7]$ ,  $[\text{SC}_7\text{F}_7]$ ,  $[\text{C}_7\text{F}_7]$ . De los cuales la señal más intensa es la que corresponde al fragmento  $[\text{SC}_7\text{F}_7]$ , la intensidad relativa del resto de los fragmentos es menor al 50%, lo que indica la poca estabilidad de los fragmentos. La distribución isotópica de estos fragmentos concuerda muy bien con la distribución isotópica teórica.

En los espectros de resonancia magnética nuclear, los sistemas magnéticos esperados para los anillos fluorados  $C_6F_5$ ,  $p-C_6HF_4$  y  $p-C_6F_4(CF_3)$  pueden ser descritos como  $AA'BB'C$ ,  $AA'BB'X$  y  $AA'BB'X_3$  respectivamente. Los tres sistemas comparten los núcleos *orto* ( $A = F$ ) y *meta* ( $B = F$ ), pero difieren en los sustituyentes *para*, ( $C = F$ ,  $X = H$  y  $X_3 = CF_3$ ). Los espectros de RMN de  $^{19}F$  de los compuestos  $(Bu_4N)_2[M_2(\mu-SR)_2(SR)_4]$  (donde  $R = C_6F_5$ ,  $p-C_6HF_4$ ,  $p-C_6F_4(CF_3)$ ), presentan dos señales para cada sustituyente *orto*, *para* y *meta*, con intensidades relativas 1:2, correspondientes a los ligantes puente y terminales respectivamente (tabla 2.1). Experimentalmente a temperatura ambiente, los ligantes puente presentan señales relativamente anchas debido a su sensibilidad a variaciones conformacionales, lo que impide determinar de manera exacta la magnitud de las constantes de acoplamiento. Sin embargo, las señales correspondientes a los ligantes terminales son más definidas, y es posible evaluar las constantes de acoplamiento, apoyados en el simulador de espectros gNMR-3.6<sup>76</sup> (tabla 2.2).

**TABLA 2.1.** Desplazamientos químicos (ppm) en RMN de  $^{19}F$  y  $^1H$  a temperatura ambiente para los compuestos bimetalicos.

COMPUESTO	$\delta o-\mu$	$\delta m-\mu$	$\delta p-\mu$	$\delta o-t$	$\delta m-t$	$\delta p-t$
$(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_4]$	-130.4*	-168.3*	-167.3*	-133.0	-168.4	-166.4
$(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-p-SC_6HF_4)_2(p-SC_6HF_4)_4]$	-128.6*	-142.1*	7.1*	-131.7	-143.5	6.7
$(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(p-SC_6F_4(CF_3))_4]$	-127.3*	-143.7*	-55.5*	-130.8	-145.9	-55.0

*o*, orto; *m*, meta; *p*, para;  $\mu$ , puente; *t*, terminal, \* señal ancha.

**TABLA 2.2.** Constantes de acoplamiento  $|J|$  (Hz) (ligantes terminales de los compuestos bimetalicos).

COMPUESTO	$J_{o-m}$	$J_{o-p}$	$J_{m-p}$
$(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_4]$	23.5	1.77	20.04
$(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-p-SC_6HF_4)_2(p-SC_6HF_4)_4]$	26.04	7.04	10.2
$(NBu_4)_2[Pt_2(\mu-p-SC_6F_4(CF_3))_2(p-SC_6F_4(CF_3))_4]$	24.10	1.5	21.09

### 2.1.2 Estudios de RMN de $^{19}\text{F}$ a temperatura variable

Los parámetros de activación que se muestran en esta sección, fueron evaluados realizando un ajuste de mínimos cuadrados a una gráfica lineal de  $\ln(k/T)$  vs  $1/T$ , utilizando la forma logarítmica de la ecuación de Eyring (2.8) y la ecuación fundamental de la termodinámica (2.9)<sup>77, 78</sup>. Un ejemplo del desarrollo de estos cálculos se muestra en el apéndice B.

$$\log(k/T) = -(\Delta H^\ddagger/19.14T) + (\Delta S^\ddagger/19.14) + 10.32 \quad (2.8)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (2.9)$$

Como se mencionó en los antecedentes (pág. 16) el disolvente no influye significativamente en la energía de activación del proceso de inversión de azufre, que es uno de los procesos que se estudia en esta tesis. Sin embargo, en los espectros de RMN, existen principalmente dos efectos del disolvente<sup>79</sup>:

- a) Desplazamientos químicos debido a la diferencia en la susceptibilidad magnética de volumen ( $\chi_m$  o  $\chi_v$ ) del soluto y del disolvente.
- b) Incremento de desplazamiento químico como efecto de interacciones intermoleculares entre las moléculas de soluto y de disolvente.

En todos los experimentos de RMN presentados en esta tesis se utilizó como disolvente acetona deuterada. Debido a que los compuestos que se estudian en esta sección son iónicos, el tipo de interacción soluto - disolvente para todos los compuestos es ion - dipolo. Por lo tanto, para un mismo compuesto, estos efectos se mantienen *cuasi* constantes y no serán considerados en los estudios de RMN a temperatura variable.

**2.1.2.1.  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$ .** El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  a temperatura ambiente del compuesto  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  muestra un grupo de tres señales ( $\delta = -133.0, -168.4$  y  $-166.4$  ppm, intensidad relativa 2:1:2, integral total = 2), asignadas a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *meta* y *para* de los ligantes terminales y tres señales relativamente anchas ( $\delta = -130.4, -167.3$  y  $-161.6$  ppm, intensidad relativa 2:1:2, integral total = 1) correspondiente a los núcleos *orto*, *meta* y *para* de los grupos tiolatos puente (figura 2.1).



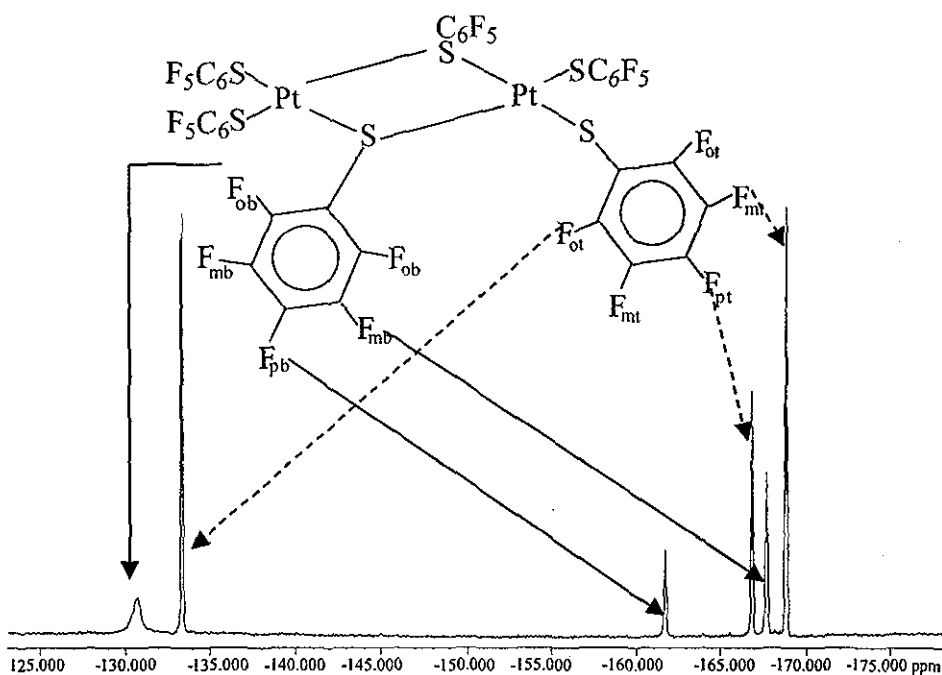


FIGURA 2.1. Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  a temperatura ambiente del compuesto  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$

Los procesos dinámicos, como reflejan los experimentos de RMN, presentan diferentes etapas para cada núcleo dependiendo de las frecuencias observadas a una misma temperatura. La región donde las señales están mejor definidas es la que corresponde a los átomos de flúor en posición *orto*.

Al incrementar la temperatura en los experimentos de RMN  $^{19}\text{F}$  a 50 °C, las señales tanto de los ligantes tiolato terminales, como las correspondientes a los ligantes puente se encuentran mejor definidas. Sin embargo, las señales de los ligantes puente no alcanzan a definirse totalmente, lo que indica que el intercambio rápido no ha sido alcanzado a esta temperatura (figura 2.2).

Disminuyendo la temperatura a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la señal de los átomos de flúor *orto* terminales se desdobra en dos señales ( $\delta = -132.5$  y  $-132.8$  ppm) indicando la presencia de los isómeros *syn* y *anti* (intensidad relativa 1:10). Los cuales están en equilibrio a través de un proceso de inversión de azufre, cuya energía de activación es  $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 56.82 \pm 1.0$   $\text{KJmol}^{-1}$ .

Los modelos moleculares sugieren que las interacciones estéricas en una configuración *anti* son mucho menores que en una configuración *syn*, sugiriendo que el primer conformero debería ser más abundante. Bajo este criterio, las poblaciones relativas 10:1 son asignadas a una proporción 10:1 de los isómeros *anti:syn*.

Al disminuir la temperatura en los experimentos de RMN de  $^{19}\text{F}$  se observa que las señales anchas asignadas a los ligantes tiolato puente, se desdoblan en dos pares de señales. A la temperatura más baja ( $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) el espectro obtenido es una suma de los espectros correspondientes a los isómeros *syn* y *anti*, éste muestra dobletes 1:1 para los átomos de flúor *orto* (para el isómero *syn*,  $\delta = -121.6$ ,  $-134.6$  ppm y para el isómero *anti*,  $\delta = -125.6$ ,  $-136.4$  ppm), indicando la existencia de rotación restringida del enlace  $\text{S-C}_6\text{F}_5$ , lo que explica que los átomos de flúor *orto* del mismo anillo no sean magnéticamente equivalentes (figura 2.3).

Como se espera, un comportamiento similar se encuentra para los átomos de flúor en posición *meta*, sin embargo, aún a la temperatura más baja, no se alcanza la misma etapa del proceso que se observa en los núcleos de flúor en posición *orto* debido a las diferentes frecuencias de cada uno de los núcleos. Sin embargo, para los átomos de flúor en posición *para* no se observa desdoblamiento de señales como consecuencia de la rotación restringida del enlace  $\text{S-C}$ , puesto que sólo hay un núcleo de flúor en posición *para* en el anillo fluorado y no puede ser magnéticamente no equivalente a sí mismo. Lo que se espera que cambie es el acoplamiento *orto - para* y probablemente la multiplicidad de la señal, sin embargo, la pequeña magnitud de este acoplamiento, no produce cambios significativos en la señal como se ha observado en otros experimentos<sup>45, 80</sup> (ver en apéndice A, figura A.2).

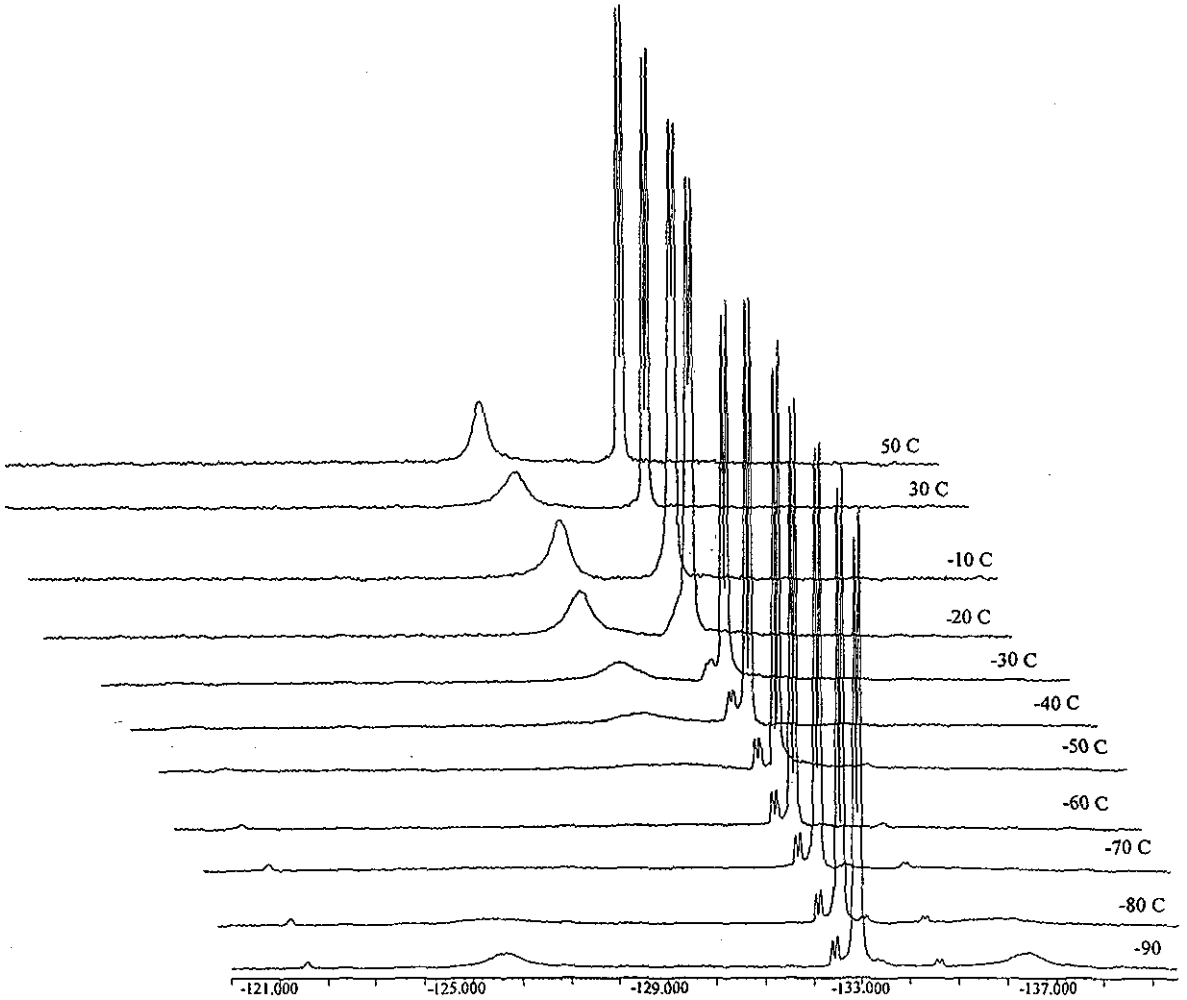


FIGURA 2.2. RMN de  $^{19}\text{F}$  a temperatura variable para el compuesto  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6]$  en la región de los núcleos de flúor en posición *orto*.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

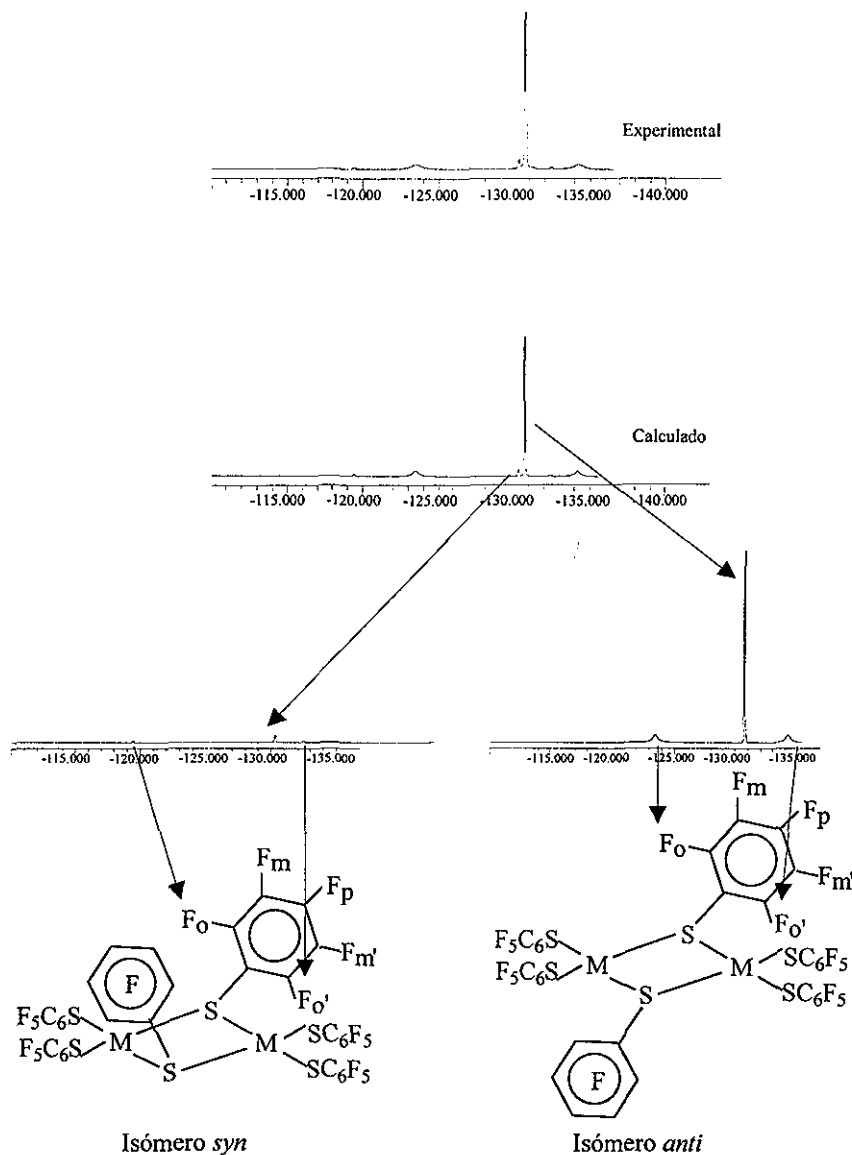


FIGURA 2.3. Región de los núcleos de flúor *orto* del espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  a  $-90^\circ\text{C}$  para el compuesto  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  mostrando los isómeros *syn* y *anti* con anillos congelados en los ligantes tiolato puente.

La energía de activación correspondiente al proceso de rotación restringida del enlace S-C para el isómero *syn* es  $\Delta G^*_{298} = 59.87 \pm 0.5 \text{ kJmol}^{-1}$  y para el isómero *anti* es  $\Delta G^*_{298} = 41.85 \pm 0.4 \text{ kJmol}^{-1}$ . De acuerdo a los modelos moleculares los efectos estéricos son mayores en el isómero *syn* que en el *anti*, y ésta podría ser una causa de la rotación restringida.

En la literatura se informa que en algunos casos existe rotación restringida alrededor del enlace S-C cuando existe impedimento estérico provocado por interacciones intramoleculares<sup>81</sup>. Se realizó un experimento NOE diferencial<sup>82</sup> a  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  con el objetivo de saber si existen interacciones intramoleculares de tipo dipolar a través del espacio entre los núcleos de flúor de los tiolatos puente - terminal, que pudiera ayudarnos a explicar la rotación restringida observada en el enlace S-C. Sin embargo, los resultados de este experimento (figura 2.4) sólo muestran que los núcleos de flúor *orto* se intercambian uno en otro, mediante un proceso dinámico; ya que al irradiar selectivamente una señal ( $-125.3 \text{ ppm}$ ), automáticamente se irradia la otra ( $-136.2 \text{ ppm}$ ). Además hay una ligera interacción con los núcleos de flúor *orto* terminales que, de acuerdo a la estructura obtenida por difracción de rayos X (ver pág. 51), se encuentran a  $3.07 \text{ \AA}$  de distancia.

El espectro de RMN de  $^{195}\text{Pt}$  a temperatura ambiente presenta una señal singlete desplazada a  $-3202.57 \text{ ppm}$ , relativamente ancha, por lo que no es posible distinguir a esta temperatura el número de isómeros que están presentes en la disolución (figura A.3 en el apéndice A).

**2.1.2.2 (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>( $\mu$ -*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>].** El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  a temperatura ambiente del compuesto (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>( $\mu$ -*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] presenta dos señales ( $\delta = -131.7$  y  $-143.5 \text{ ppm}$ , proporción 1:1, integral total = 2) que son asignadas a los átomos de flúor en posiciones *orto* y *meta* de los ligantes tiolato terminales y dos señales anchas ( $\delta = -128.6$  y  $-142.1 \text{ ppm}$ , proporción 1:1, integral total = 1) correspondientes a los átomos de flúor en posición *orto* y *meta* de los ligantes tiolato puente.

De manera similar al compuesto anterior, al incrementar la temperatura a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , las señales son mejor definidas tanto para tiolatos puente como para terminales, pero sólo las señales de los ligantes terminales alcanzan una estructura fina. Lo que indica que la velocidad del proceso dinámico se incrementa, pero aún no alcanza el intercambio rápido.

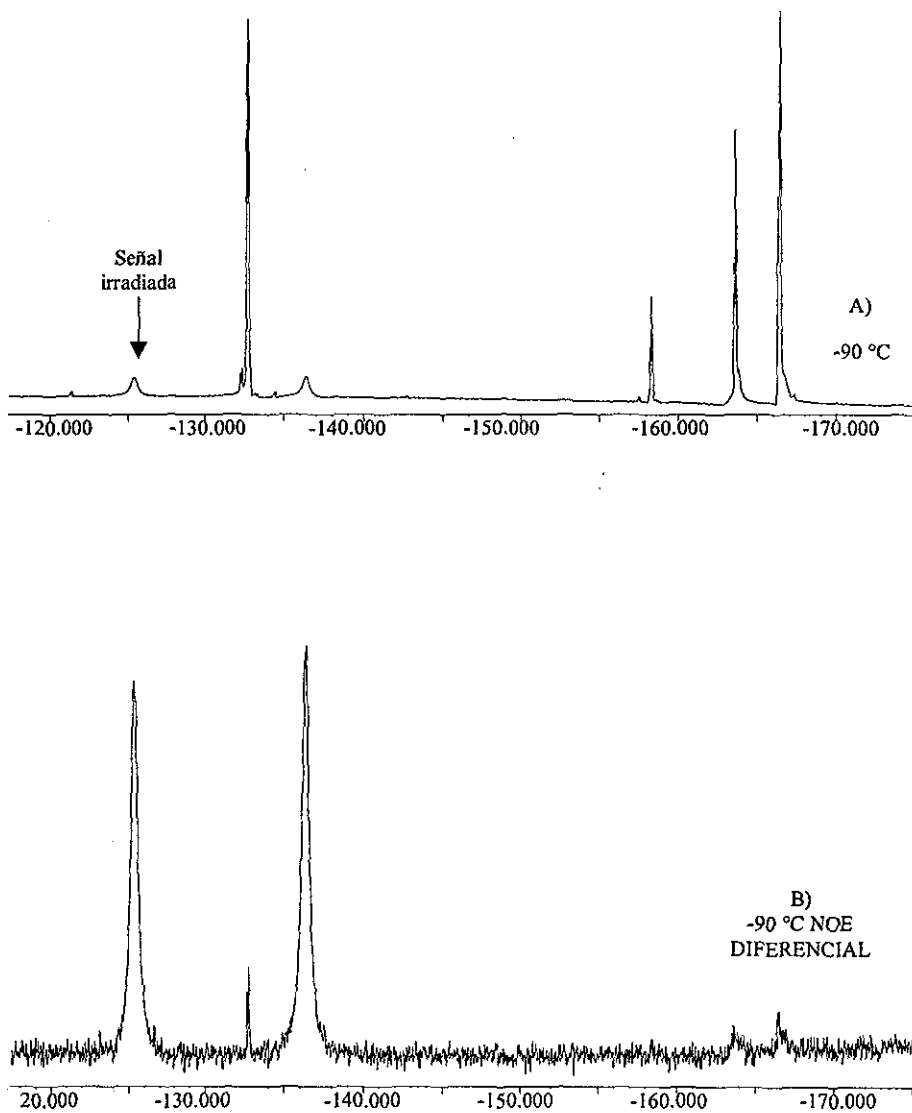


FIGURA 2.4. A) Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  a  $-90^\circ\text{C}$ . B) NOE diferencial a  $-90^\circ\text{C}$

Al disminuir la temperatura a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la señal que corresponde a los átomos de flúor en posición *orto* de los ligantes terminales, se desdobra en dos señales, indicando la presencia de los isómeros *syn* y *anti* (intensidad relativa 1:4), los cuales están en equilibrio a través del proceso de inversión de azufre con una energía de activación de  $\Delta G^{\ddagger}_{298} = 54.72 \pm 0.4\text{ kJmol}^{-1}$ . A más bajas temperaturas, los espectros se pueden interpretar como la suma de dos subspectros correspondientes a los isómeros *syn* y *anti*.

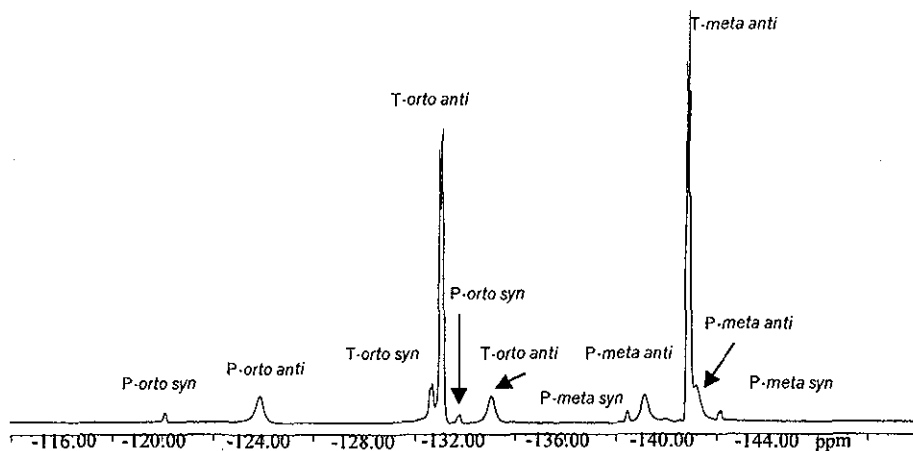
A la temperatura experimental más baja (figura 2.5),  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de ambos isómeros *syn* y *anti*, muestra dos dobletes 1:1 para los átomos de flúor en posición *orto* puente (*syn*,  $\delta = -121.06, -132.66\text{ ppm}$  y *anti*,  $\delta = -124.8, -133.97$ ), indicando también que ocurre el proceso de rotación restringida del enlace C-S en esta molécula (figura A.5, apéndice A).

Las energías de activación evaluadas para el proceso de rotación restringida del enlace C-S son para el isómero *syn*  $\Delta G^{\ddagger}_{298} = 55.53 \pm 0.5\text{ kJmol}^{-1}$  y para el isómero *anti*  $\Delta G^{\ddagger}_{298} = 41.41 \pm 0.5\text{ kJmol}^{-1}$ .

El espectro de RMN de  $^{195}\text{Pt}$  a temperatura ambiente presenta una señal singulete desplazada a  $-3177.66\text{ ppm}$ , relativamente ancha, por lo que no es posible determinar el número de isómeros presentes en disolución con este experimento (figura A.4, apéndice A).

**2.1.2.3.  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$ .** El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  a temperatura ambiente del compuesto  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$  muestra dos tripletes ( $\delta = -55.47$  y  $-55.04\text{ ppm}$ , intensidad relativa 1:2) los cuales han sido asignados a los átomos de flúor de los grupos *para*- $\text{CF}_3$  de los ligantes puente y terminal respectivamente. Además presenta dos señales ( $\delta = -130.832$  y  $-145.847\text{ ppm}$ , proporción 1:1, integral total = 2) asignados a los átomos de flúor *orto* y *meta* de los ligantes tiolato terminales y dos señales anchas ( $\delta = -127.285$  y  $-143.672\text{ ppm}$ , proporción 1:1, integral total = 1) correspondientes a los átomos de flúor *orto* y *meta* de los ligantes tiolato puente.

Al disminuir la temperatura a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la señal asignada a los átomos de flúor *orto* de los ligantes terminales se desdobra en dos señales, indicando la presencia de los isómeros *syn* y *anti* (intensidad relativa 1:5). La energía de activación evaluada para el proceso de inversión de azufre que da lugar a dichos isómeros es  $\Delta G^{\ddagger}_{298} = 58.32 \pm 0.7\text{ kJmol}^{-1}$ .

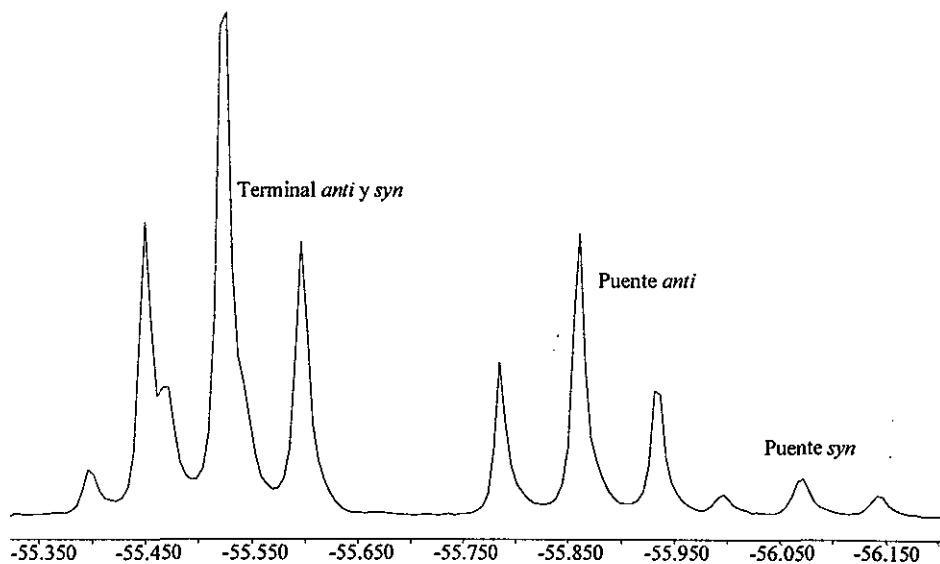


**FIGURA 2.5.** RMN  $^{19}\text{F}$  a  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  de  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_4]$   
(T = terminal, P = puente).

A  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  no se observan las señales correspondientes a los núcleos de flúor *orto* y *meta* del ligante tiolato puente (figura A.6, apéndice A), lo que indica que a esta temperatura aún no se alcanza el intercambio lento de los isómeros involucrados. Por esta razón, se realizó otro experimento a temperatura variable en etanol deuterado que permite llegar a temperaturas más bajas y de esta manera poder observar mejor el proceso dinámico. A  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  los isómeros *syn* y *anti* muestran dos dobletes con intensidad relativa 1:1 cada uno, para los átomos de flúor en posición *orto* (*syn*,  $\delta = -119.4, -132.5$  ppm y *anti*,  $\delta = -123.89, -133.97$  ppm) indicando que la rotación restringida del enlace  $p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)$  da lugar a que los átomos de flúor *orto* de los ligantes puente no sean equivalentes magnéticamente. Sin embargo, debido a la susceptibilidad magnética del disolvente y a las interacciones por puente de hidrógeno que se pueden llevar a cabo entre el disolvente y los átomos de flúor del anión, los desplazamientos químicos y en ancho de la señal se modifican en comparación con los experimentos realizados en acetona. Para poder validar las comparaciones de los cálculos de energía libre de Gibbs para los procesos dinámicos, sólo se consideraron para los cálculos los experimentos realizados en acetona.



En los experimentos realizados en acetona, la región de los átomos de flúor en posición *para*, es más clara en comparación con los casos anteriores, se observa la presencia de un total de dos isómeros involucrados en este proceso dinámico (dos señales para ligantes puente y dos para los ligantes terminales, con intensidades relativas 1:2, puente – terminal y una proporción *syn-anti*, 1:5 (figura 2.6).



**FIGURA 2.6.** RMN de  $^{19}\text{F}$  a  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  para los núcleos de flúor del grupo  $\text{CF}_3$  en posición *para* del compuesto  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(14\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$  (disolvente acetona deuterada).

Las energías de activación para el proceso de rotación restringida C-S son para el isómero *syn*,  $\Delta G^{\ddagger}_{298} = 60.00 \pm 0.6 \text{ kJmol}^{-1}$  y para el isómero *anti*  $\Delta G^{\ddagger}_{298} = 43.18 \pm 0.4 \text{ kJmol}^{-1}$ .

En RMN de  $^{195}\text{Pt}$  se observa una señal singulete desplazada a  $-3178.32 \text{ ppm}$ , es relativamente ancha, por lo que no es posible determinar el número de isómeros presentes en disolución a esta temperatura (figura A.7, apéndice A).

**2.1.2.4. Análisis global de las energías de activación.** En la tabla 2.3 se resumen las energías de activación libres de Gibbs para los procesos dinámicos que se llevan a cabo en los compuestos con fórmula general  $X_2[M_2(\mu-SR)_2(SR)_4]$

**TABLA 2.3. Energías de activación libres de Gibbs ( $\Delta G_{298}^\ddagger$ ) para los compuestos dinucleares perazufrados.**

COMPUESTO	INVERSION DE AZUFRE (KJmol <sup>-1</sup> )	ROTACION RESTRINGIDA (KJmol <sup>-1</sup> )	
		SYN	ANTI
(NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Pt <sub>2</sub> ( <i>p</i> -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )) <sub>6</sub> ]	58.32 ± 0.7	60.00 ± 0.6	43.18 ± 0.4
(NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Pt <sub>2</sub> (SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> ]	56.82 ± 1	59.87 ± 0.5	41.85 ± 0.4
(NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Pt <sub>2</sub> ( <i>p</i> -SC <sub>6</sub> HF <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]	54.72 ± 0.4	55.53 ± 0.5	41.41 ± 0.5

- **Inversión de azufre**

El orden decreciente de energía de activación para este proceso es  $X_2[Pt_2((p-SC_6F_4(CF_3))_6)] > X_2[Pt_2(SC_6F_5)_6] > X_2[Pt_2(p-SC_6HF_4)_6]$ . En los antecedentes se mencionó (pág. 16)<sup>19, 20</sup> que un enlace  $\pi$  entre el metal y el azufre, disminuye la energía de activación debido a que se favorece la formación del estado de transición con estructura trigonal plana. En este tipo de compuestos existe posibilidad de retrodonación y por lo tanto, la posibilidad de que exista cierto carácter  $\pi$  en el enlace metal – azufre. A partir de este concepto, el tiolato mejor donador sigma es el *p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>, debido a que tiene menor número de átomos de flúor, esto provoca mayor densidad electrónica en el metal, la cual estará disponible para ser retrodonada a los orbitales  $\pi^*$  del tiolato y de esta manera, favorecer el estado de transición plano, disminuyendo su energía de activación, en relación con los otros compuestos estudiados. Por otra parte, también se mencionó (pág. 15)<sup>23, 24</sup> que los efectos estéricos en el ligante azufrado disminuyen la velocidad de inversión y por lo tanto, aumentan su energía de activación. De los ligantes estudiados, el ligante más voluminoso es el *p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) y el compuesto correspondiente dinuclear de platino es el que presenta energía de activación más alta, lo cual concuerda con las tendencias publicadas anteriormente.<sup>23, 24</sup>

Por otra parte, se observó que la abundancia del isómero *anti* es significativamente mayor al isómero *syn*, lo que indica que los efectos estéricos ayudan a estabilizar preferentemente uno de los isómeros.

**TABLA 2.4.** Parámetros termodinámicos de los procesos dinámicos que se llevan a cabo en los compuestos de fórmula general  $X_2[M_2(\mu-SR)_2(SR)_4]$  ( $\text{kJmol}^{-1}$ ).

COMPUESTO	INVERSIÓN DE AZUFRE		ROTACIÓN RESTRINGIDA			
	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	<i>ANTI</i>		<i>SYN</i>	
	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_6]$	42.41	-0.05	21.95	-0.13	14.24	-0.10
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6]$	49.16	-0.03	22.65	-0.12	26.27	-0.05
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_6]$	55.61	0.00	44.26	-0.04	28.03	-0.04

De acuerdo a los parámetros termodinámicos informados en la tabla 2.4, el proceso de inversión de azufre está más favorecido termodinámicamente en el compuesto que contiene el ligante  $p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)$ , puesto que tiene un valor de entalpía de activación menor, lo que lo hace menos endotérmica. También se observa que las entalpías de activación tienen una tendencia inversa a las energías libres de activación, lo que indica que cuanto más pequeña sea la diferencia de estabilidad entre los isómeros que participan en el proceso dinámico, la barrera energética que les permite cambiar de una configuración a otra es más grande. Para el proceso de inversión de azufre, los tres compuestos presentan un valor de entropía de cero, lo que indica que no existen mecanismos disociativos en este proceso.<sup>83</sup>

- **Rotación restringida**

a) EFFECTOS ESTERICOS. Al observar el contenido de la tabla 2.3 se puede concluir que la energía de activación del proceso de rotación restringida S-C es mayor para los compuestos dinucleares con configuración *syn* que para los compuestos que tienen configuración *anti* indicando que los efectos estéricos juegan un papel importante en este proceso, siendo éstos mayores en el isómero *syn* que en el *anti*.

**b)EFECTOS ELECTRONICOS.** La variación de la energía de activación del proceso de rotación restringida al cambiar el número de átomos de flúor en el ligante tiolato no es tan significativa como en el caso de los efectos estéricos, sin embargo, se observa que al aumentar el número de átomos de flúor en los grupos R del ligante tiolato, la energía de activación del proceso aumenta. Es decir, al aumentar el número de átomos de flúor, las barreras energéticas HOMO-LUMO son más pequeñas, los orbitales son de más baja energía, lo que hace difícil su interacción con los orbitales de los átomos que provocan la rotación restringida y por consiguiente hay un aumento en la energía de activación.

De manera similar al proceso de inversión de azufre, la entropía de activación es cercana a cero para los tres compuestos, y de acuerdo a lo publicado por Oki<sup>83</sup>, este hecho es indicativo de que no existen mecanismos disociativos. Los compuestos con conformación *anti* tienden a presentar entalpías de activación menores que las presentadas por el isómero *syn*, lo que indica que los primeros (*anti*) son más favorecidos termodinámicamente.

Comparando las energías de activación para este proceso con las obtenidas por García y col.<sup>42</sup> en compuestos dinucleares de rodio con ligantes tiolato ( $SC_6F_5$ ,  $p-SC_6HF_4$ ) y pirazolato funcionando como puentes intermetálicos, éstas son  $4 \text{ kJmol}^{-1}$  menores a las obtenidas para los isómeros *anti* de los complejos dinucleares perazufrados de esta tesis, y de  $15-20 \text{ kJmol}^{-1}$  menores a las obtenidas para los isómeros *syn*.

### **2.1.3 Estudios de difracción de rayos X**

Las estructuras moleculares de los compuestos dinucleares *per*-azufrados se muestran en las figuras 2.7-2.9 y los ángulos y distancias de enlace en las tablas 2.5-2.7. Los aniones de estos complejos fueron caracterizados por difracción de rayos X de cristal único, con el catión voluminoso  $Bu_4N^+$ , con el uso de este catión se pretendió minimizar interacciones repulsivas anión - anión en el estado sólido. Todos los complejos presentan celdas similares a pesar de tener diferentes ligantes tiolato.

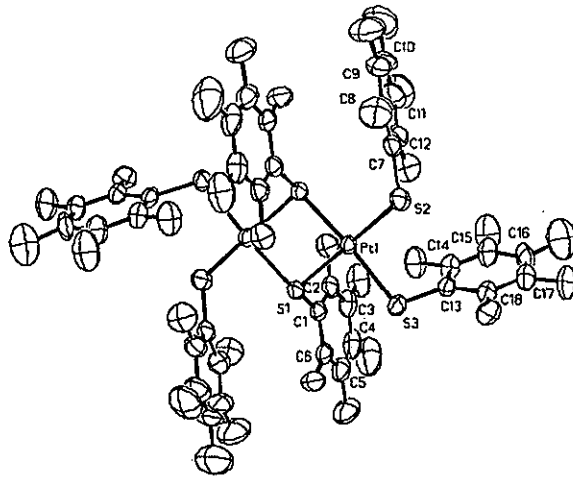


FIGURA 2.7. Estructura del anión  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]^{2-}$

Las distancias de coordinación Pt-S se encuentran dentro del intervalo esperado, por ejemplo 2.2984(18) a 2.3217(16) Å para  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]^{2-}$ . En todos los casos, el centro metálico muestra una geometría cuadrada distorsionada, común para complejos de Pt(II). Los ángulos *cis* alrededor al átomo de platino en el compuesto  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]^{2-}$  esta dentro del intervalo de 82.74(6) a 97.52(6)° y los ángulos *trans* están dentro del intervalo de 172.16(7) y 173.37(16)°. Las desviaciones observadas desde los ángulos ideales de 90 y 180° son similares para los compuestos con *p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub> y *p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) como ligante. Finalmente, todos los átomos de azufre presentan ángulos cercanos a 109°, como es esperado para átomos con hibridación  $sp^3$ .

La característica más interesante es la configuración de los anillos tiolato. Los ligantes puente sistemáticamente presentan una configuración *anti* con respecto al anillo central de los aniones. En todos los casos, los arreglos espaciales de los tiolatos no permiten interacciones intramoleculares fuertes entre los grupos aromáticos.

En búsqueda de interacciones intramoleculares que pudieran restringir la rotación del anillo tiofenolato, se han examinado las distancias más cercanas Pt-F y son presentadas en la tabla 2.8 para los tres aniones. La distancia más corta Pt-F encontrada es 3.249 Å (tabla 2.8), la suma de radios de van der Waals para Pt y F está dentro del intervalo 3.2-3.3

$\text{\AA}^{43, 84}$ , por lo que las interacciones provocadas por estas distancias podrían causar la rotación restringida del enlace S-C.

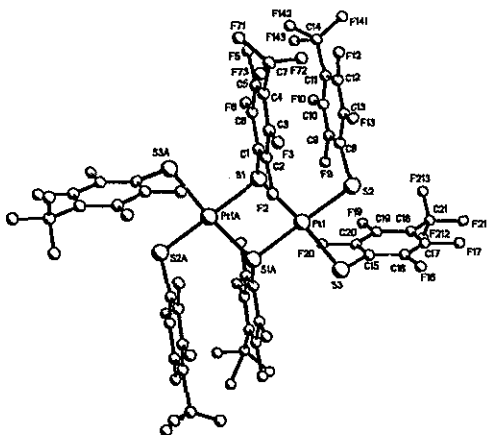


FIGURA 2.8. Estructura del anión  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))]_4^{2-}$

Los tres complejos presentan empaquetamientos similares. Los parámetros de difracción de rayos X se muestran en la tabla 2.9.

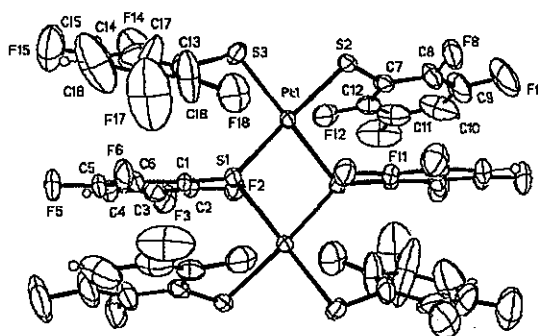


FIGURA 2.9. Estructura del anión  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)]_4^{2-}$

**TABLA 2.5.** Distancias selectas de enlace (Å) y ángulos selectos de enlace (°) de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$ 

DISTANCIAS DE ENLACE (Å)			
Pt(1)-S(2)	2.304(3)	Pt(1)-S(3)	2.311(3)
Pt(1)-S(1)#1	2.318(2)	Pt(1)-S(1)	2.320(3)
S(1)-Pt(1)#1	2.318(2)	S(1)-C(1)	1.782(11)
S(2)-C(7)	1.734(11)	S(3)-C(13)	1.731(11)
ANGULOS DE ENLACE (°)			
S(2)-Pt(1)-S(1)#1	97.35(10)	S(1)#1-Pt(1)-S(1)	82.90(9)
S(1)#1-Pt(1)-S(3)	172.17(10)	S(2)-Pt(1)-S(3)	89.51(10)
S(2)-Pt(1)-S(1)	173.60(10)	S(3)-Pt(1)-S(1)	90.71(9)
C(1)-S(1)-Pt(1)#1	109.6(4)	Pt(1)#1-S(1)-Pt(1)	97.10(9)
C(13)-S(3)-Pt(1)	105.4(3)	C(1)-S(1)-Pt(1)	105.3(3)
C(7)-S(2)-Pt(1)	108.3(3)	C(6)-C(1)-S(1)	118.3(9)
C(2)-C(1)-S(1)	123.9(9)	C(8)-C(7)-S(2)	121.1(10)
C(8)-C(13)-S(3)	123.8(8)	C(12)-C(7)-S(2)	125.2(9)
C(14)-C(13)-S(3)	124.4(8)	F(2)-C(2)-C(1)	120.7

**TABLA 2.6.** Distancias selectos de enlace (Å) y ángulos selectos de enlace (°) de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_4]$ 

DISTANCIAS DE ENLACE (Å)			
Pt(1)-S(2)	2.3141(16)	Pt(1)-S(3)	2.3012(17)
Pt(1)-S(1)#1	2.3271(16)	Pt(1)-S(1)	2.3174(16)
S(1)-Pt(1)#1	2.3271(15)	S(1)-C(1)	1.774(5)
S(2)-C(7)	1.731(6)	S(3)-C(13)	1.782(5)
ANGULOS DE ENLACE (°)			
S(2)-Pt(1)-S(1)#1	95.41(6)	S(1)-Pt(1)-S(1)#1	82.91(6)
S(3)-Pt(1)-S(1)#1	173.59(5)	S(3)-Pt(1)-S(2)	84.07(6)
S(2)-Pt(1)-S(1)	169.37(5)	S(3)-Pt(1)-S(1)	98.77(6)
C(1)-S(1)-Pt(1)#1	107.3(2)	Pt(1)-S(1)-Pt(1)#1	97.09(6)
C(13)-S(3)-Pt(1)	108.77(17)	C(1)-S(1)-Pt(1)	110.3(2)
C(7)-S(2)-Pt(1)	111.6(2)	C(6)-C(1)-S(1)	119.9(4)
C(2)-C(1)-S(1)	124.0(5)	C(12)-C(7)-S(2)	125.0(6)
C(8)-C(13)-S(3)	114.7(2)	C(8)-C(7)-S(2)	119.3(5)
C(14)-C(13)-S(3)	122.8(3)	F(2)-C(2)-C(1)	115.7(6)

**TABLA 2.7.** Distancias selectas de enlace (Å) y ángulos selectos de enlace (°) de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$

DISTANCIAS DE ENLACE (Å)			
Pt(1)-S(2)	2.306(4)	Pt(1)-S(1)#1	2.323(3)
Pt(1)-S(3)	2.325(4)	Pt(1)-S(1)	2.326(3)
S(1)-C(1)	1.776(14)	S(1)-Pt(1)#1	2.323(3)
S(2)-C(8)	1.765(15)	S(3)-C(15)	1.759(14)
ANGULOS DE ENLACE (°)			
S(2)-Pt(1)-S(1)#1	169.37(15)	S(2)-Pt(1)-S(3)	88.06(14)
S(1)#1-Pt(1)-S(3)	91.74(13)	S(2)-Pt(1)-S(1)	98.75(14)
S(1)#1-Pt(1)-S(1)	82.74(13)	S(3)-Pt(1)-S(1)	170.68(14)
C(1)-S(1)-Pt(1)#1	107.6(5)	C(1)-S(1)-Pt(1)	111.4(5)
Pt(1)#1-S(1)-Pt(1)	97.26(13)	C(8)-S(2)-Pt(1)	110.5(5)
C(15)-S(3)-Pt(1)	103.8(5)	C(2)-C(1)-S(1)	127.2(11)
C(6)-C(1)-S(1)	117.3(11)	F(2)-C(2)-C(1)	118.2(14)
C(9)-C(8)-S(2)	124.8(15)	C(13)-C(8)-S(2)	120.9(14)
C(20)-C(15)-S(3)	121.6(11)	C(16)-C(15)-S(3)	124.1(12)

**TABLA 2.8.** Distancias inter - atómicas Pt-F (Å)

COMPUESTO	DISTANCIAS Pt-F			
	F(2)-Pt(1)	F(12)-Pt(1)	F(14)-Pt(1)	F(2)-Pt(1')
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_3)_4]$	3.477	3.501	3.285	3.257
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_4]$	3.400	3.270	3.237	3.367
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$	3.249	3.589	3.270	3.710



**TABLA 2.9.** Parámetros de difracción de rayos X para los compuestos de fórmula general  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{SR})_4]$

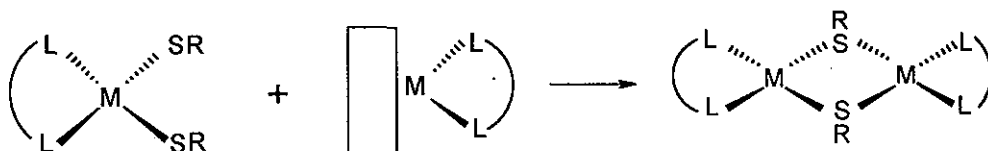
	$\text{R} = p\text{-SC}_6\text{HF}_4$	$\text{R} = \text{SC}_6\text{F}_5$	$\text{R} = p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)$
Fórmula empírica	$\text{C}_{68}\text{H}_{78}\text{F}_{24}\text{N}_2\text{Pt}_2\text{S}_6$	$\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{F}_{30}\text{N}_2\text{Pt}_2\text{S}_6$	$\text{C}_{74}\text{H}_{72}\text{F}_{42}\text{N}_2\text{Pt}_2\text{S}_6$
Color	Naranja	Amarillo	Naranja
Tamaño de cristal	$0.6 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}^3$	$0.3 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$	$0.3 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{n}$
Dimensiones de celda unitaria	$a=13.6707(8)$ , $b=19.276(2)$ , $c=15.6448(15)\text{Å}$ ; $\beta=109.012(7)^\circ$	$a=14.247(1)$ , $b=19.150(2)$ , $c=14.784(2)\text{Å}$ ; $\beta=94.22^\circ$	$a=14.282(4)$ , $b=22.526(4)$ , $c=15.2241(19)\text{Å}$ ; $\beta=90.406(18)^\circ$
Volumen	$3897.9(6) \text{ Å}^3$	$4022.7(8) \text{ Å}^3$	$4897(17) \text{ Å}^3$
Z	2	2	2
Peso fórmula	1961.86	2069.82	2369.88
Densidad (calc)	$1.672 \text{ g cm}^{-3}$	$1.709 \text{ g cm}^{-3}$	$1.607 \text{ g cm}^{-3}$
Coefficiente de absorción	$3.843 \text{ mm}^{-1}$	$3.74 \text{ mm}^{-1}$	$3.099 \text{ mm}^{-1}$
Radiación	$\text{Mo-K}_\alpha$ ( $\lambda=0.71073\text{Å}$ )	$\text{Mo-K}_\alpha$ ( $\lambda=0.71073\text{Å}$ )	$\text{Mo-K}_\alpha$ ( $\lambda=0.71073\text{Å}$ )
Temperatura	298K	298K	298K
Índices R finales [ $I < 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 5.61\%$ , $wR_2 = 14.56\%$	$R_1 = 4.90\%$ , $wR_2 = 9.76\%$	$R_1 = 7.21\%$ , $wR_2 = 15.31\%$
Índices R finales [todos los datos]	$R_1 = 8.92\%$ , $wR_2 = 17.03\%$	$R_1 = 9.21\%$ , $wR_2 = 11.40\%$	$R_1 = 15.98\%$ , $wR_2 = 19.05\%$

## 2.2. COMPUESTOS DE FÓRMULA GENERAL



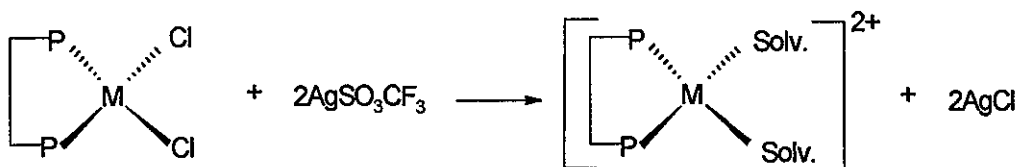
### 2.2.1 Síntesis y caracterización

Los compuestos con fórmula general  $[M(\mu-SR)(dppe)]_2(SO_3CF_3)_2$  se sintetizaron de acuerdo a la ruta de reacción II que a continuación se presenta.

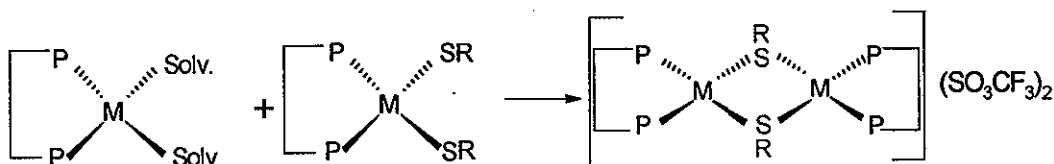


El grupo saliente (representado como  $\square$ ) utilizado en este tipo de reacciones fue el solvato con el anión triflato. El esquema de síntesis para este tipo de reacciones es el siguiente.

#### Reacción 2.10



#### Reacción 2.11



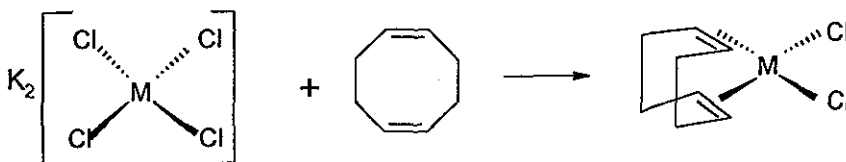
Donde R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, *p*-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>), *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>

M = Pt, Pd

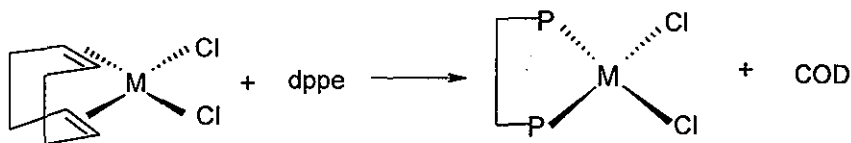
P-P = dppe = 1,2 bis(difenilfosfino) etano

La materia prima utilizada para las reacciones 2.10 y 2.11 se sintetizó de acuerdo a métodos publicados en la literatura por el grupo de investigación en el que se desarrolló el presente trabajo<sup>65</sup> y fue caracterizada por espectroscopía vibracional, resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y análisis elemental. El esquema de reacción de la materia prima es el siguiente:

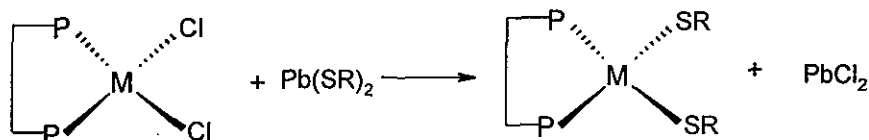
Reacción 2.12



Reacción 2.13<sup>85</sup>



Reacción 14<sup>65</sup>



Donde M = Pt, Pd

R = *p*-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, *p*-C<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)

COD = 1,5-ciclo octadieno

Los productos obtenidos de la reacción 2.14, para M = Pt con R = *p*-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>), *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>), así como para M = Pd con R = *p*-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>), *p*-C<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>), no se habían publicado anteriormente, los resultados de caracterización se presentan a continuación.

### 2.2.1.1 Compuestos mononucleares de platino.

La ruta de síntesis para los compuestos mononucleares de platino esta descrita en las reacciones 2.12-2.14. La reacción 2.14 se lleva a cabo a temperatura ambiente, abierta a la atmósfera, con agitación magnética. Se utiliza como disolvente acetona, el tiempo de reacción es de 24-48 horas, dependiendo del ligante tiolato, se caracterizan por la formación de un precipitado blanco que es cloruro de plomo. Los compuestos mononucleares obtenidos son sólidos amarillos, el rendimiento de las reacciones está dentro del intervalo de 80-90%.

Los compuestos fueron caracterizados por métodos convencionales tales como espectroscopía infrarroja, análisis elemental, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X para aquellos compuestos en los que se obtuvieron cristales de tamaño adecuado. Los resultados concuerdan con los publicados anteriormente.<sup>65, 85</sup> Los compuestos con R = *p*-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>), *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) no habían sido publicados anteriormente, por lo que a continuación se describirán los resultados.

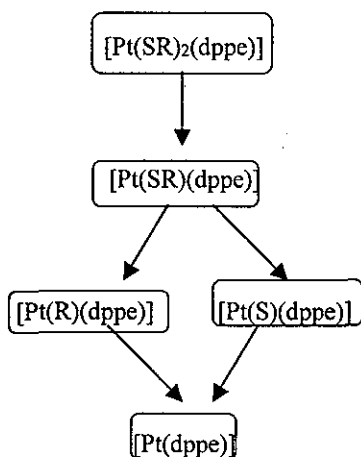
Las principales señales de absorción en infrarrojo se presentan en la tabla 2.10. Se observa en el intervalo de 820-830 cm<sup>-1</sup> una banda intensa asignada a la vibración S-C<sup>75</sup> Las señales intensas (marcadas en la tabla 2.10 con letra negrita) corresponden a las características del grupo tiolato respectivo y la mayoría de las señales de mediana y débil intensidad corresponden al ligante dppe o una combinación de las señales de ambos ligantes.

**TABLA 2.10. Bandas de infrarrojo de los compuestos mononucleares de platino (cm<sup>-1</sup>)**

COMPUESTO	BANDAS DE INFRARROJO
[Pt( <i>p</i> -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> (dppe)]	3433.86d, 3055.91d, 998.57d, 880.74d, 750.52d, 653.84d, <b>1642.53m</b> , 1437.00m, 1384.62m, 1103.44m, 483.13m, <b>1168.71i</b> , <b>1130.97i</b> , <b>829.37i</b> , <b>713.36i</b> , 690.87i, 532.37i, <b>1471.96mi</b> , <b>1324.18mi</b> , <b>972.21mi</b>
[Pt( <i>o</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> (dppe)]	3434.00d, 3052.96d, 1710.09d, 1558.20d, 1483.43d, 878.29d, 655.57d, 496.65d, 432.06d, 1587.18m, 1461.33m, 997.50m, 824.70m, 645.74m, 480.99m, 461.80m, <b>1246.71i</b> , <b>1042.02i</b> , 754.04i, 715.32i, 702.45i, 691.47i, 1435.19mi, <b>1308.28mi</b> , <b>1167.19mi</b> , <b>1121.56mi</b> , 1104.90mi, 1029.36mi, 532.05mi

mi = muy intensa, i = intensa, m = mediana, d = débil

En espectrometría de masas la fragmentación general que se observa en este tipo de compuestos se muestra en la figura 2.10. El fragmento más intenso en todos los casos es el que corresponde a  $[\text{Pt}(\text{SR})(\text{dppe})]^+$ , los demás fragmentos tienen intensidades relativas menores a 10. Se observó que la variación de intensidad disminuye de acuerdo al ligante tiolato en el siguiente orden:  $p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3) > \text{SC}_6\text{F}_5 > p\text{-SC}_6\text{HF}_4$ . Lo anterior indica que a mayor nucleofilicidad del ligante tiolato, disminuye la tendencia a estabilizarse como unidades discretas, aunque en ninguno de los casos se hayan observado fragmentos con relación masa/carga mayores al ion molecular. Cabe mencionar que la distribución isotópica de los fragmentos descritos en el esquema, concuerda muy bien con la distribución isotópica teórica esperada.



**FIGURA 2.10.** Fragmentación general en espectrometría de masas para los compuestos de la fórmula general  $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{dppe})]$

Los resultados de análisis elemental corresponden a la formulación propuesta, la incertidumbre de los resultados se encuentra dentro de un intervalo aceptable (tabla 2.11).

**TABLA 2.11.** Resultados de análisis elemental (EXPERIMENTAL(TEORICO)).

COMPUESTO	CARBON	HIDROGENO	AZUFRE
$[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$	45.10(44.01)	2.20(2.22)	5.55(5.87)
$[\text{Pt}(o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$	50.77(50.69)	3.47(3.40)	6.50(6.76)

Los experimentos de RMN (apéndice C) que se describen a continuación se llevaron a cabo utilizando acetona deuterada como disolvente. En los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  se observan las señales esperadas a los núcleos de flúor de los ligantes tiolato (tabla 2.12). Los sistemas magnéticos de los anillos fluorados son similares a los descritos en la sección 2.1.1 (página 37 de este capítulo). En resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  los compuestos presentan una señal singulete con sus respectivos satélites de platino debido al acoplamiento con  $^{195}\text{Pt}$  (activo en RMN y que se encuentra en la naturaleza con una abundancia del 33.3%). Las constantes de acoplamiento Pt-P se incrementan conforme aumenta el número de átomos de flúor en el ligante tiolato lo que indica que el enlace Pt-P es más fuerte cuando disminuye el carácter donador del átomo de azufre del ligante tiolato *trans* a cada uno de los átomos de fósforo de la difosfina (tabla 2.12).

**TABLA 2.12.** Datos de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  y  $^1\text{H}$  del ligante tiolato y  $^{31}\text{P}$  del ligante dppe.

COMPUESTO	$\delta$ -ORTO	$\delta$ -META	$\delta$ -PARA	$\delta$ ( $^{31}\text{P}$ )	$J_{\text{Pt-P}}$ (Hz)
$[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$	-132.90 (pd)	-147.22 (m)	-56.91 (t)	52.29 (s)	3033.35
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})]$	-132.49 (pd)	-166.90 (m)	-164.98 (pt)	46.65 (s)	3005.35
$[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})]$	-133.94 (pd)	-144.24 (m)	6.81 (m) <sup>a</sup>	47.25 (s)	2981.07
$[\text{Pt}(o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$	-62.28 (pt) 7.14 (m) <sup>a</sup>	7.68 (pd) <sup>a</sup> 6.78 (m) <sup>a</sup>	6.78 (m) <sup>a</sup>	50.28 (s)	2879.42

pd = *pseudodoblete*, pt = *pseudotriplete*, m = multiplete, s = singulete, a =  $^1\text{H}$

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  presentan un grupo de señales en frecuencia baja (campo alto) asignadas a los metilenos de la difosfina y un grupo de señales a mayor frecuencia (campo bajo) en la región de los aromáticos asignada a los protones aromáticos de la difosfina. En el caso de los compuestos con  $\text{R} = p\text{-C}_6\text{HF}_4$  y  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$  se observan adicionalmente las señales correspondientes a estos protones en la región de aromáticos, para el compuesto con  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$  las señales se encuentran en la misma zona de las señales de los protones de la difosfina, sin embargo es posible asignar las señales con base en las integrales y a los conos de protección esperados para cada núcleo (figura 2.11).

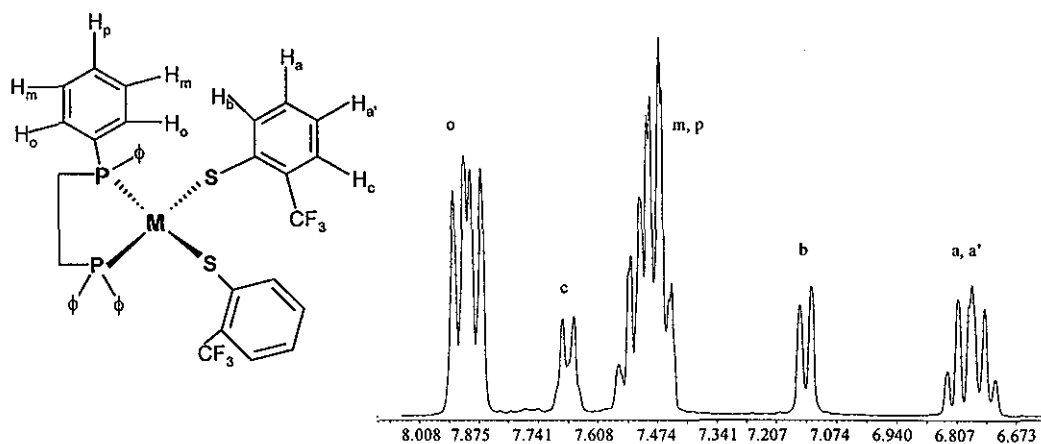


FIGURA 2.11. RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{Pt}(\text{o-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$

Para el compuesto con ligante tiolato  $\text{o-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ , el grupo  $\text{CF}_3$  es un grupo electroattractor y desprotege electrónicamente al núcleo de hidrógeno *orto* a él ( $\text{H}_c$ ), desplazándolo hacia mayor frecuencia (campo bajo). Los átomos de azufre y fósforo son átomos electrodonadores en esta molécula, por lo tanto activan las posiciones *orto* y *para*, desplazando las señales de los núcleos respectivos a mayor frecuencia (campo bajo) respecto a los núcleos en posición *meta*; las integrales corresponden al número de núcleos asignados a cada señal.

### 2.2.1.2. Compuestos mononucleares de paladio

La ruta de síntesis que se siguió corresponde a las reacciones 2.12-2.14. La reacción 2.14 se llevó a cabo utilizando las mismas condiciones de reacción que las correspondientes de platino, a excepción del tiempo de reacción que fue de 5-15 minutos dependiendo del ligante tiolato, esto no es raro, ya que se sabe que el paladio generalmente presenta mayor tendencia a polimerizar que el platino.<sup>51</sup> La reacción se caracteriza por un cambio de color de amarillo a rojo, y la formación de un precipitado blanco, que es cloruro de plomo. Se obtuvieron dos productos de la reacción, los cuales fueron separados por cromatografía de

silica gel. Uno de los compuestos es un sólido amarillo pálido y los resultados de caracterización corresponden al compuesto mononuclear esperado y el otro compuesto es un sólido rojo al parecer es polinuclear.

Los espectros de RMN  $^{19}\text{F}$  para los compuestos que se proponen como polinucleares, presentan mayor número de señales que las esperadas para un compuesto mono, di o trinuclear, el espectro de infrarrojo es muy parecido al correspondiente mononuclear, como indicativo de la presencia del ligante tiolato. Presentan puntos de fusión mayores a 270 °C y son poco solubles, lo que hace difícil su caracterización por espectrometría de masas.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos mononucleares muestran señales intensas características de los grupos tiolato fluorados (se presentan en letra negrita en la tabla 2.13), además señales de intensidad mediana y débil correspondientes a la difosfina, algunas de ellas son mezcla de señales de ambos ligantes. La banda para vibración S-C se encuentra en el intervalo de 820-860  $\text{cm}^{-1}$ , de acuerdo a lo publicado.<sup>75</sup> Las principales señales son listadas en la tabla 2.13.

**TABLA 2.13. Bandas de infrarrojo para los compuestos mononucleares de paladio ( $\text{cm}^{-1}$ )**

COMPUESTO	BANDAS DE INFRARROJO
[Pd( <i>p</i> -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )(dppe)]	3429.64d, 3055.45d, 998.32d, 878.51d, 746.85d, 651.75d, <b>1642.30m</b> , 1383.38m, 478.76m, 1102.83m, 530.62m, 1436.59i, <b>1167.97i</b> , <b>1133.49i</b> , <b>713.07i</b> , 830.39i, 690.05i, 1471.10mi, <b>1323.79mi</b> , <b>971.22mi</b>
[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (dppe)]	3052.53d, 1711.36d, 1334.00d, 1186.99d, 1161.44d, 998.25d, 882.09d, 750.03d, 740.03d, 655.69d, 1103.96m, 826.98m, 716.53m, 705.04m, 480.00m, 1435.75i, <b>1075.73i</b> , <b>857.89i</b> , 686.19i, 533.17i, <b>1503.89mi</b> , <b>1473.69mi</b> , <b>970.05mi</b>
[Pd( <i>p</i> -SC <sub>6</sub> HF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (dppe)]	3059.22d, 1586.91d, 1216.49d, 1027.47d, 997.64d, 749.23d, 656.48d, 428.66d, <b>1623.03m</b> , 1435.78m, <b>1423.53m</b> , <b>1165.31m</b> , 1103.66m, <b>887.79m</b> , <b>819.80m</b> , <b>710.39m</b> , 686.55m, 531.01m, 480.51m, <b>908.01i</b> , <b>1482.04mi</b>
[Pd( <i>o</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (dppe)]	3055.44d, 2925.72d, 1676.11d, 1637.56d, 1559.85d, 1483.29d, 1460.35d, 999.53d, 876.67d, 817.77d, 646.41d, 597.07d, 3424.35m (ancha), 1588.02m, <b>1245.24m</b> , 751.36m, 481.56m, 1434.79i, 1156.03i, <b>1042.45i</b> , <b>1029.45i</b> , 702.64i, 689.90i, 529.71i, <b>1310.67mi</b> , <b>1124.17mi</b> , 1102.89mi

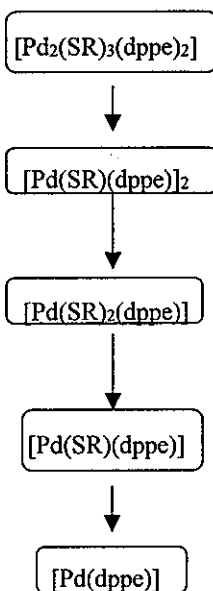
mi = muy intensa, i = intensa, m = mediana, d = débil



Los resultados de análisis elemental se presentan en la tabla 2.14, lo que nos permite confirmar la formulación propuesta. En espectrometría de masas, el esquema de fragmentación general se presenta en la figura 2.12. De manera análoga a lo obtenido para los compuestos mononucleares de platino, el fragmento más estable es  $[\text{Pd}(\text{SR})(\text{dppe})]^+$ , pero a diferencia de los primeros, el resto de los fragmentos tienen una intensidad relativa menor 5. Lo anterior junto con la evidencia de fragmentos dinucleares, nos confirma la mayor tendencia del paladio a polimerizar.

**TABLA 2.14. Resultados de análisis elemental (EXPERIMENTAL(TEORICO)).**

COMPUESTO	CARBON	HIDROGENO	AZUFRE
$[\text{Pd}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$	47.82(47.90)	2.55(2.41)	6.62(6.39)
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})]$	50.69(50.54)	2.74(2.68)	6.85(7.10)
$[\text{Pd}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})]$	52.73(52.64)	3.11(3.02)	7.55(7.39)
$[\text{Pd}(o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$	56.70(55.92)	4.03(3.75)	6.77(7.46)



**FIGURA 2.12. Fragmentación general en espectrometría de masas para los compuestos de la fórmula general  $[\text{Pd}(\text{SR})_2(\text{dppe})]$**

En resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  se observan las señales correspondientes a los anillos fluorados de los ligantes tiolato, los sistemas magnéticos esperados son similares a los descritos en la sección 2.1.1 de este capítulo, los desplazamientos químicos son presentados en la tabla 2.15. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  los compuestos presentan una señal singlete para cada uno de los compuestos, los desplazamientos químicos se muestran en la tabla 2.15. El desplazamiento químico en RMN de  $^{31}\text{P}$  varía en función de la electronegatividad grupal del ligante tiolato, a mayor electronegatividad, existe un desplazamiento a mayor frecuencia (campo bajo).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  presentan un grupo de señales desplazadas a menor frecuencia (campo alto) e integran para cuatro núcleos, por esta razón son asignadas a los protones metilénicos del ligante dppe. En la región de aromáticos (frecuencia alta o campo bajo) se observan dos grupos de señales con integrales relativas 2:3, el primer grupo se asigna a los protones en posición *orto* de los grupos fenilo y el segundo grupo se asigna a los protones en posiciones *para* y *meta* de los grupos fenilos del ligante dppe. Para los compuestos con ligante tiolato *p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub> y *o*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>), en la región de aromáticos se observan adicionalmente a las señales descritas asignadas al ligante dppe, una señal múltiple desplazada a menor frecuencia (campo alto) con respecto a las señales aromáticas de la difosfina en el caso de *p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub> y en el caso del tiolato *o*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) el desplazamiento de las señales correspondientes a éste, coinciden con el desplazamiento de los protones aromáticos de la difosfina (tabla 2.15 y apéndice C).

**TABLA 2.15.** Datos de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  y  $^1\text{H}$  del ligante tiolato y  $^{31}\text{P}$  del ligante dppe.

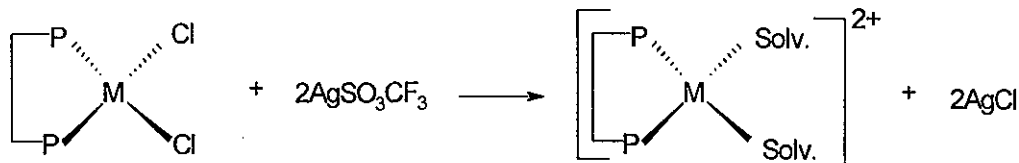
COMPUESTO	$\delta$ -ORTO	$\delta$ -META	$\delta$ -PARA	$\delta$ ( $^{31}\text{P}$ )
[Pd( <i>p</i> -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> (dppe)]	-129.10 (pd)	-143.44 (m)	-52.56 (t)	62.60(s)
[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (dppe)]	-129.55 (pd)	-163.98 (m)	-162.67 (pt)	60.62(s)
[Pd( <i>p</i> -SC <sub>6</sub> HF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (dppe)]	-130.05 (pd)	-140.41 (m)	6.76 (m) <sup>a</sup>	60.03(s)
[Pd( <i>o</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> (dppe)]	-62.43 (pt) 7.08 (m) <sup>a</sup>	7.55 (pd) <sup>a</sup> , 6.71 (m) <sup>a</sup>	6.71 (m) <sup>a</sup>	57.12(s)

pd = *pseudo*doblete, pt = *pseudo*triplete, m = multiplete, s = singulete, a =  $^1\text{H}$

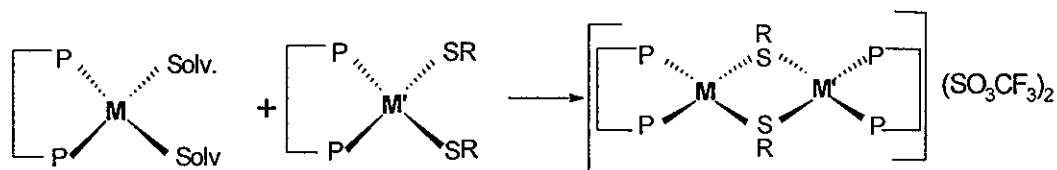
### 2.2.1.3. Compuestos dinucleares de platino

La ruta de síntesis para esta serie de compuestos se presenta a continuación.

#### Reacción 2.15



#### Reacción 2.16



Donde R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, *p*-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>), *p*-C<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>

M = M' = Pt

P-P = dppe = 1,2 bis(difenilfosfino) etano

Solv. = acetona

La reacción 2.15 se llevó a cabo en atmósfera inerte, utilizando como disolvente acetona (secada y purificada por métodos convencionales)<sup>71</sup>, se mantiene en agitación durante 48 horas, y se caracteriza por la presencia de turbidez en la solución, debida a la presencia de cloruro de plata. El producto de la reacción 2.15 se filtra con celita y se adiciona el reactivo de la reacción 2.16, ésta se mantiene en agitación durante 24 horas, la reacción se sigue mediante cromatografía en capa fina. Cabe mencionar que el solvato, producto de la reacción 2.15 no se caracterizó, sin embargo, la formación de cloruro de plata, fue indicativo de que la reacción se había llevado a cabo. Los compuestos dinucleares obtenidos son amarillos, los rendimientos están dentro del intervalo de 60-80%.

Los compuestos dinucleares obtenidos a partir de la reacción 2.16 fueron caracterizados por espectroscopía vibracional, resonancia magnética nuclear de <sup>19</sup>F, <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P y <sup>13</sup>C, espectrometría de masas y análisis elemental.

Los espectros de infrarrojo presentan las señales correspondientes a los grupos tiolato (presentadas con letra negrita en la tabla 2.16) y adicionalmente señales de mediana y débil intensidad correspondientes al ligante dppe. Las principales señales para cada uno de los compuestos son listadas en la tabla 2.16. La vibración del enlace S-C se encuentra en el intervalo de 820-860  $\text{cm}^{-1}$ , de acuerdo a lo publicado.<sup>75</sup>

**TABLA 2.16. Bandas de absorción en infrarrojo de los compuestos dinucleares de platino.**

COMPUESTO	BANDAS DE INFRARROJO
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}P\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	3480.15d, 3058.98d, 1707.74d, <b>1643.88m</b> , 997.96m, 750.50m, 572.75m, 1437.91i, 1224.25i, 1105.46i, <b>823.50i</b> , 691.45i, 485.06i, <b>1480.96mi</b> , <b>1326.46mi</b> , 1257.71mi, 1144.39mi, 1030.28mi, <b>979.73mi</b> , <b>714.21mi</b> , 637.63mi, 534.94mi
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	3057.71d, 1708.04d, 1637.99d, 997.90d, 882.14d, 820.50d, 572.77d, 3462.85m, 1223.86m, <b>853.72m</b> , 752.52m, 720.10m, 485.16m, <b>1513.38i</b> , 1437.50i, 1156.83i, 1104.75i, <b>1087.81i</b> , <b>979.82i</b> , 691.47i, 637.55i, <b>1488.30mi</b> , 1261.10mi, 1030.44mi, 533.93mi
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}P\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	3066.92d, <b>1629.21d</b> , 1377.57d, 997.99d, 881.74d, 820.76d, 572.85d, 3435.01m, <b>1223.61m</b> , <b>916.62m</b> , 752.86m, 483.61m, <b>1437.05i</b> , <b>1155.94i</b> , 1105.14i, 1030.23i, <b>708.78i</b> , 690.59i, 637.31i, 534.32i, <b>1491.82mi</b> , 1265.07mi
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}O\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	3515.05d, 3054.13d, 2963.77d, 1707.30d, 1586.14d, 1572.18d, 595.06d, 571.81d, 1482.06m, 1416.81m, 887.31m, 828.52m, 660.22m, 516.56m, 445.86m, 1222.28i, 997.49i, 753.10i, 713.31i, 687.35i, 486.08i, 1437.95mi, <b>1309.68mi</b> , <b>1259.41mi</b> , <b>1153.05mi</b> , 1139.36mi, 1103.77mi, <b>1028.93mi</b> , 636.17mi, 534.20mi

mi = muy intensa, i = intensa, m = mediana, d = débil

Los resultados de análisis elemental corresponden a las formulaciones propuestas (tabla 2.17). El esquema de fragmentación general en espectrometría de masas para estos compuestos se presenta en la figura 2.13. El fragmento molecular más estable es  $[\text{Pt}(\text{SR})(\text{dppe})]$ , de manera similar a los compuestos mononucleares, los demás fragmentos presentan intensidades relativas menores 10. Los fragmentos observados con relación

masa/carga menor a la del fragmento  $[\text{Pt}(\text{SR})(\text{dppe})]$  coinciden muy bien con la fragmentación análoga del compuesto mononuclear, sin embargo, los fragmentos con relación masa/carga mayor presenta un patrón de fragmentación diferente como se esperaba. De estos últimos destaca el ion molecular  $[\text{Pt}_2(\text{SR})_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)^+$ , cuya estabilidad en estado gaseoso varia de acuerdo al ligante tiolato, como ha sido observado en los compuestos descritos hasta ahora, que al aumentar la capacidad donadora o nucleofílica del átomo de azufre del ligante tiolato, la estabilidad del fragmento disminuye. La distribución isotópica de los fragmentos observados en el espectro de masas corresponde con la distribución isotópica calculada teóricamente, lo que nos confirma que la asignación es correcta, como se observa en la figura 2.14.

**TABLA 2.17. Resultados de análisis elemental (EXPERIMENTAL(TEORICO)).**

COMPUESTO	CARBON	HIDROGENO	AZUFRE
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}i\text{-P-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	41.62(41.17)	2.50(2.44)	6.43(6.45)
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}i\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	43.67(42.08)	2.71(2.57)	6.46(6.80)
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}i\text{-P-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	43.18(42.90)	2.77(2.73)	6.80(6.93)
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	44.93(44.39)	3.06(3.07)	6.83(6.96)

En todos los experimentos de RMN que se describen a continuación se utilizó como disolvente acetona deuterada, por lo que las interacciones intermoleculares soluto - disolvente son ion - dipolo. En los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  a temperatura ambiente se observan las señales correspondientes a los núcleos de flúor de los ligantes tiolato puente, éstas son de primer orden, adicionalmente presentan una señal singlete correspondiente al anión triflato (tabla 2.18). El sistema magnético correspondiente a estos compuestos es análogo al descrito en la sección 2.1.1 de este capítulo. En resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  los compuestos presentan una señal singlete con sus respectivos satélites de platino debido al acoplamiento con  $^{195}\text{Pt}$  (activo en RMN y que se encuentra en la naturaleza con una abundancia del 33.3%), los desplazamientos observados en los espectros son listados en la tabla 2.18.

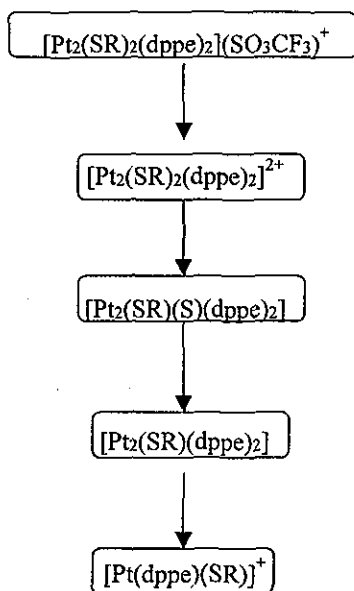


FIGURA 2.13. Fragmentación general en espectrometría de masas para los compuestos de la fórmula general  $[\text{Pt}_2(\text{SR})_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

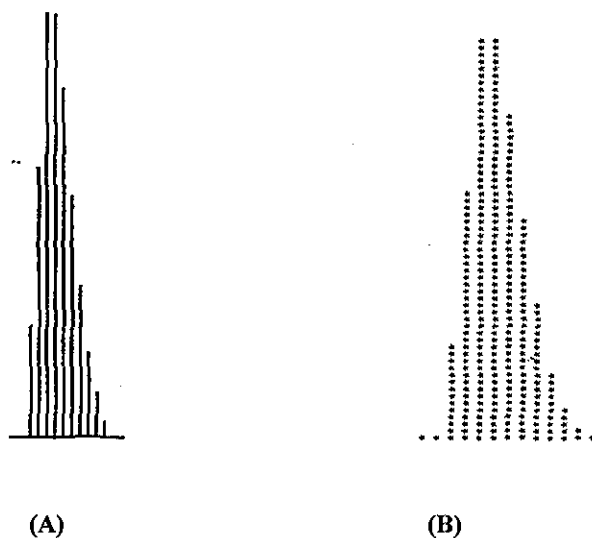
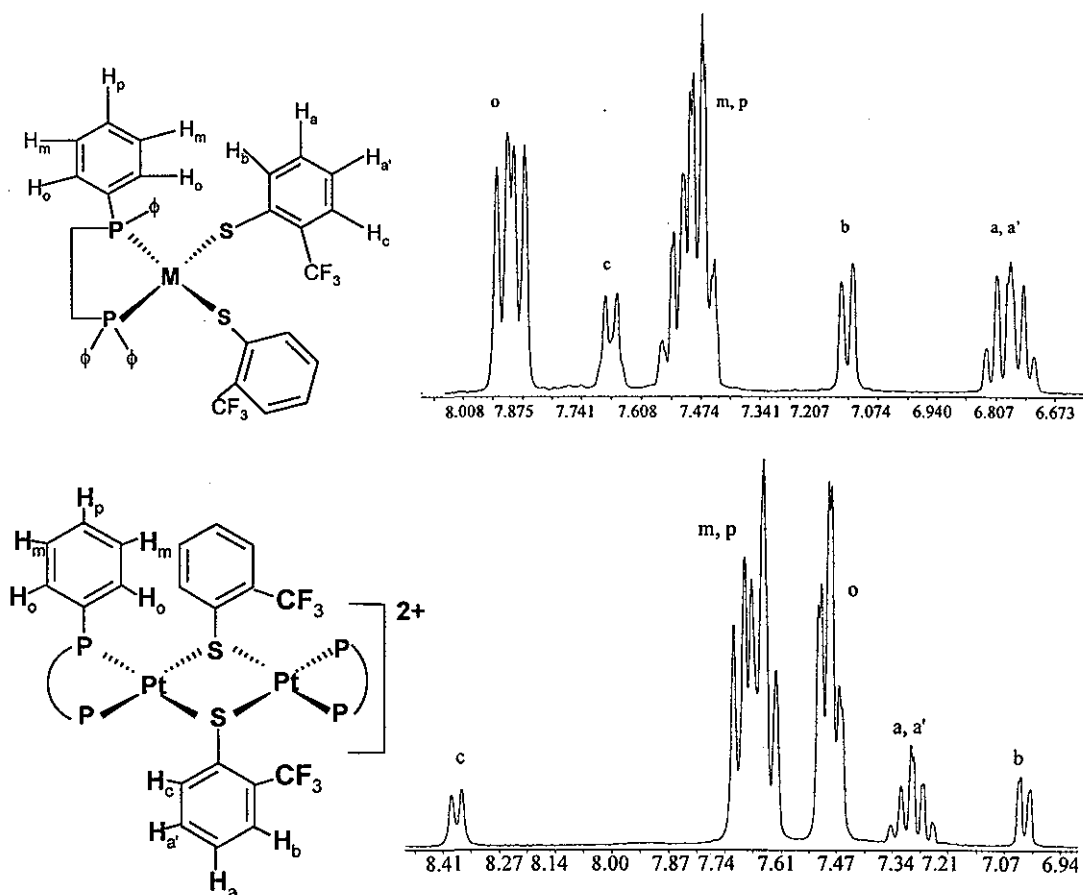


FIGURA 2.14. Distribución isotópica teórica (A) y experimental (B) del fragmento  $[\text{Pt}_2(\text{o-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)^+$  ( $m/e = 1690$ )

**TABLA 2.18.** Datos de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  y  $^1\text{H}$  del ligante tiolato y  $^{31}\text{P}$  del ligante dppe.

COMPUESTO	$\delta$ -ORTO	$\delta$ -META	$\delta$ -PARA	$\delta$ - $\text{SO}_3\text{CF}_3$	$\delta$ ( $^{31}\text{P}$ )	$J_{\text{P-L}}$ (Hz)
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	-122.84(pd)	-138.22(m)	-55.57(t)	-77.36(s)	52.81(s)	3122.51
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}m\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	-125.52(pd)	-159.16 (m)	-151.32(pt)	-77.34(s)	52.27(s)	3097.03
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	-122.54(pd)	-133.34(m)	7.11(m) <sup>a</sup>	-74.00(s)	52.24(s)	3096.82
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	-58.52(pt) 7.03 (m) <sup>a</sup>	8.38 (pd) <sup>a</sup> , 7.29 (m) <sup>a</sup>	7.29(m) <sup>a</sup>	-79.13(s)	54.43(s)	3117.17

pd = *pseudodoblete*, pt = *pseudotriplete*, m = multiplete, s = singlete, a =  $^1\text{H}$



**FIGURA 2.15.** RMN  $^1\text{H}$  de la zona aromática de los compuestos:

$[\text{Pt}(o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$  y  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

En RMN  $^1\text{H}$  se observa a frecuencias bajas (campo alto) un grupo de señales asignadas a los protones metilénicos del ligante dppe ( $\delta = 2.7$  ppm). En la región de aromáticos (frecuencia alta o campo bajo) los espectros presentan un grupo de señales asignadas a los protones de los fenilos del ligante dppe. Los espectros de los compuestos con  $\text{R} = p\text{-C}_6\text{HF}_4$  y  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$  presentan señales adicionales a las descritas anteriormente, éstas se encuentran en la región de los aromáticos (frecuencia alta o campo bajo) y son asignadas a los protones del tiolato. De manera similar a lo descrito para los compuestos mononucleares, las señales de  $^1\text{H}$  del ligante tiolato cuando  $\text{R} = o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$  se encuentran en la misma zona de las señales de los protones de la difosfina (figura 2.15), la asignación de las señales se realizó con base en las integrales y a los conos de protección esperados para cada núcleo, en analogía al estudio anterior (pág. 63). El protón que se encuentra *orto* al grupo  $\text{CF}_3$  se desplaza hacia frecuencias altas (campo bajo) en relación con las otras señales comparando la correspondiente al compuesto monomérico, el desplazamiento a frecuencia alta (campo bajo) es mayor para el compuesto dinuclear, probablemente como consecuencia del debilitamiento del enlace Pt-S cuando funciona como puente, haciendo que el par libre del azufre se encuentre en mejor disposición de activar las posiciones *orto* y *para*.

#### **2.2.1.4. Compuestos dinucleares de paladio.**

La ruta de síntesis que se siguió para los compuestos con fórmula general  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-SR})(\text{dppe})\}_2]$  es similar a la utilizada para los compuestos dinucleares de platino análogos a éstos, es decir se utilizaron las reacciones 2.15 y 2.16 con  $\text{M} = \text{M}' = \text{Pd}$ , las condiciones de reacción se describieron en la página 67 de este capítulo.

Los compuestos dinucleares de paladio obtenidos a partir de las reacciones 2.15 y 2.16 son de color amarillo, el rendimiento se encuentra dentro del intervalo de 60-80%. Fueron caracterizados por espectroscopia vibracional, resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectrometría de masas y análisis elemental.

Los espectros de infrarrojo presentan las señales correspondientes a los grupos tiolato (presentados con letras negritas en la tabla 2.19) y adicionalmente señales de mediana y débil intensidad correspondientes al ligante dppe. Los espectros son *cuasi* similares a los análogos de paladio, debido a que en infrarrojo medio no es posible observar



las vibraciones de enlace M-R, de manera que solo se observan las vibraciones de enlace de los ligantes. Las principales señales para cada uno de los compuestos son listadas en la tabla 2.19.

**TABLA 2.19. Bandas de absorción en infrarrojo para los compuestos dinucleares de paladio.**

COMPUESTO	BANDAS DE INFRARROJO
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	3439.82d, 3058.31d, 2918.44d, 1586.27d, 997.83d, 942.15d, 881.23d, 656.14d, 437.78d, 1643.45m, 1224.04m, 1102.65m, 825.91m, 749.07m, 480.80m, 1437.59i, 1144.48i, 1029.90i, 978.10i, 714.00i, 690.20i, 637.42i, 531.86i, 1479.50mi, 1325.77mi, 1257.23mi
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	3059.66d, 1639.08d, 877.91d, 997.76m, 853.89m, 816.33m, 754.51m, 707.74m, 573.56m, 432.15m, 3462.21i (panza), 1437.35i, 1223.94i, 1159.94i, 1102.42i, 1083.76i, 977.47i, 721.20i, 690.66i, 480.42i, 1513.15mi, 1484.68mi, 1276.95mi, 1258.28mi, 1031.07mi, 637.87mi, 531.39mi
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	3501.53d, 2961.28d, 1628.26d, 3056.83m, 878.45m, 817.07m, 753.07m, 477.75m, 1436.18i, 1223.40i, 1156.01i, 1103.73i, 915.30i, 721.14i, 708.02i, 668.57i, 1490.05mi, 1279.54mi, 1029.76mi, 637.24mi, 532.05mi
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	3056.19d, 1587.13d, 1483.64d, 880.92d, 818.60d, 572.38d, 3432.36m (ancha), 1223.62m, 998.11m, 749.19m, 704.16m, 482.28m, 1436.83i, 1103.72i, 690.15i, 530.56i, 1311.08mi, 1259.21mi, 1159.55mi, 1029.71mi, 636.74mi

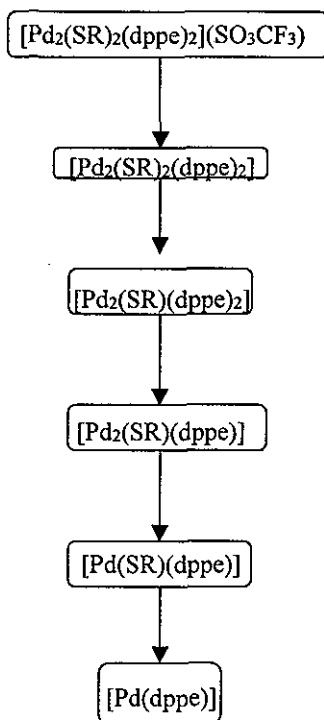
mi = muy intensa, i = intensa, m = mediana, d = débil

Los resultados de análisis elemental muestran que la formulación propuesta para este tipo de compuestos es la correcta (tabla 2.20). Los espectros de espectrometría de masas presentan en general para este tipo de compuestos la fragmentación que se muestra en la figura 2.16. De manera análoga a los compuestos anteriores el fragmento más estable es  $[\text{Pd}(\text{SR})(\text{dppe})]^+$ , los fragmentos con relación masa/carga menor al fragmento más abundante coinciden con los obtenidos para el compuesto mononuclear, sin embargo, esto no sucede con aquellos con relación masa/carga mayor, que presentan un patrón de fragmentación similar al de platino. En la figura 2.17 se compara la distribución isotópica

experimental y teórica obtenida para uno de los fragmentos del compuesto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ , se observa que éstos coinciden indicando que la asignación es correcta.

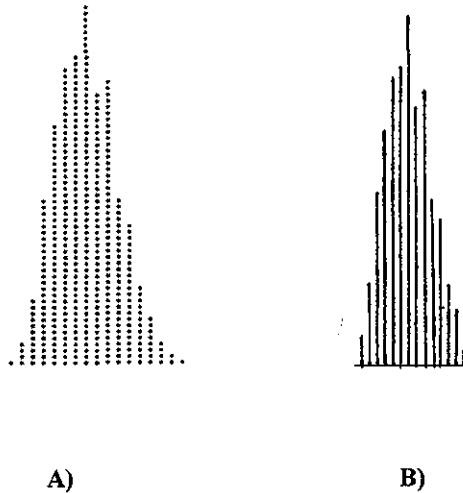
**TABLA 2.20. Resultados de análisis elemental (EXPERIMENTAL(TEORICO)).**

COMPUESTO	CARBON	HIDROGENO	AZUFRE
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	45.04(45.24)	2.76(2.68)	7.26(7.09)
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	45.97(46.48)	2.88(2.84)	7.28(7.51)
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	48.56(47.48)	3.18(3.02)	7.44(7.67)
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	48.31(49.16)	3.58(3.40)	7.58(7.70)



**FIGURA 2.16. Fragmentación general de los compuestos tipo  $[\text{Pd}_2(\text{SR})_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$**

En resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  se observan las señales características de los ligantes tiolato utilizados, más la correspondiente al anión triflato (tabla 2.21), los sistemas magnéticos para estos sistemas son análogos a los de los compuestos dinucleares de platino explicados anteriormente. En RMN de  $^{31}\text{P}$  se observa una señal cuyo desplazamiento químico varía de acuerdo a la electronegatividad del tiolato *trans* al ligante dppe



**FIGURA 2.17.** Distribución isotópica de  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)^+$  ( $m/e = 1521$ ) A)TEORICA B)EXPERIMENTAL

**TABLA 2.21.** Datos de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  y  $^1\text{H}$  del ligante tiolato y  $^{31}\text{P}$  del ligante dppe.

COMPUESTO	$\delta$ -ORTO	$\delta$ -META	$\delta$ -PARA	$\delta$ - $\text{SO}_3\text{CF}_3$	$\delta$ ( $^{31}\text{P}$ )
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	-122.07 (pd)	-138.39 (m)	-54.44 (t)	-76.38 (s)	74.66 (s)
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-}SC_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	-125.52 (pd)	-160.10 (m)	-153.48 (pt)	-77.35 (s)	68.86 (s)
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	-122.48 (pd)	-134.22 (m)	7.12 (m) <sup>a</sup>	-74.02 (s)	67.75 (s)
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	-53.71(pt) 7.21 (m) <sup>a</sup>	8.24 (pd), 7.03 (m) <sup>a</sup>	7.03 (m) <sup>a</sup>	-73.84 (s)	65.73 (s)

pd = *pseudo*dobleto, pt = *pseudo*tripleto, m = multiplete, s = singuleto, a =  $^1\text{H}$

### 2.2.1.5. Compuestos heterodinucleares de paladio y platino.

La ruta de síntesis que se siguió para estos compuestos es análoga a la utilizada para los compuestos dinucleares de paladio y platino, así como las condiciones de reacción (ecuación 2.15 y 2.16 con  $M = \text{Pd, Pt}$  y  $M' = \text{Pd, Pt}$ , pág. 67 de este capítulo).

Sin embargo, en este caso se obtuvo como producto final una mezcla de tres compuestos, que serán explicados más adelante en los resultados de caracterización. Los compuestos no fueron separados, debido a que fueron fuertemente absorbidos en soportes tales como sílica gel, fluorisil. Se separaron algunos cristales mediante cristalización fraccionada, suficientes para el estudio por difracción de rayos X de uno de los compuestos.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  presentan cuatro señales dos de ellas tienen satélites de platino y dos no, lo que sugiere que se tienen tres compuestos. La asignación se realizó de acuerdo a las constantes de acoplamiento Pt-P, una de ellas es de magnitud similar a la obtenida para los compuestos homonucleares de platino (sección 2.2.1.3), por lo que se asignó al compuesto homonuclear de platino. La señal de similar intensidad que ésta, pero que no presenta acoplamientos con platino se asignó al compuesto homonuclear de paladio y las dos señales restantes (una con acoplamientos a platino y la otra no) de menor intensidad son asignadas al compuesto heteronuclear de paladio y platino (tabla 2.22).

**TABLA 2.22.** Desplazamientos y constantes de acoplamiento en RMN de  $^{31}\text{P}$  de los compuestos  $[\text{MM}'(\mu\text{-SR})_2(\text{dppe})_2]$

COMPUESTO	$\delta$ (ppm) M=M'=Pt	$\delta$ (ppm) M=M'=Pd	$\delta$ (ppm), M= Pd, M'=Pt	$\delta$ (ppm), M= Pd, M'=Pt
$[\text{PdPt}(\mu\text{-}i\text{-P}\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	57.04	74.67	54.33	77.12
$J_{\text{Pt-P}}$ (Hz)	3124.49		3165.93	
$[\text{PdPt}(\mu\text{-}i\text{-P}\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	52.48	69.08	49.73	71.51
$J_{\text{Pt-P}}$ (Hz)	3096.18		3132.94	
$[\text{PdPt}(\mu\text{-}i\text{-P}\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	52.22	68.66	49.50	71.09
$J_{\text{Pt-P}}$ (Hz)	3092.42		3133.18	
$[\text{PdPt}(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	54.39	70.79	52.43	72.39
$J_{\text{Pt-P}}$ (Hz)	3113.44		3132.27	

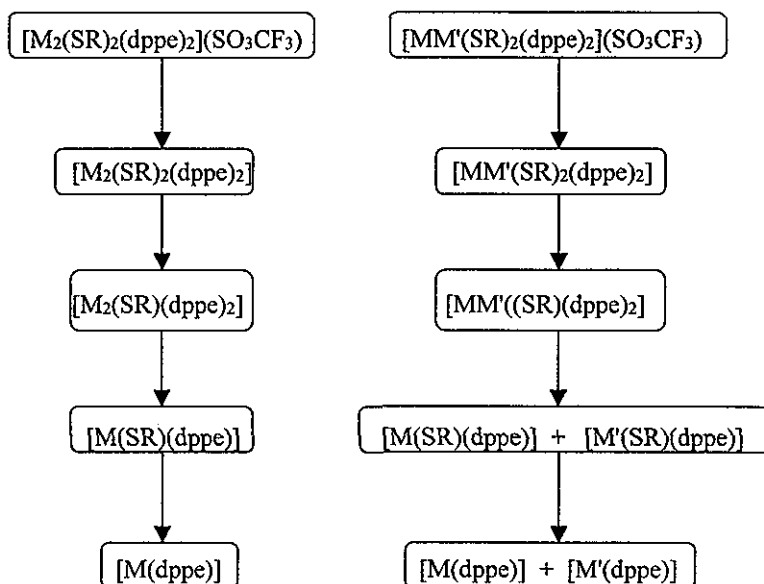
Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  presentan para algunos núcleos señales triples, que apoyan la hipótesis acerca de la presencia de tres compuestos. Los desplazamientos son presentados en la tabla 2.23.

**TABLA 2.23.** Desplazamientos químicos en RMN  $^{19}\text{F}$  de los compuestos  $[\text{MM}'(\mu\text{-SR})_2(\text{dppe})_2]$

COMPUESTO	$\delta$ (ppm)	$\delta$ (ppm)	$\delta$ (ppm)	$\delta$ (ppm)
	ORTO	META	PARA	$\text{SO}_3\text{CF}_3$
$[\text{PdPt}(\mu\text{-}i\text{-}\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	-121.98	-137.27	-54.45	-76.41
		-137.84	-54.53	
		-138.40	-54.61	
$[\text{PdPt}(\mu\text{-}i\text{-}\text{SC}_6\text{F}_3)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	-122.11	-155.76	-147.92	-73.94
		-156.23	-149.02	
		-156.70	-150.08	
$[\text{PdPt}(\mu\text{-}i\text{-}\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	-125.86	-136.67	7.11 <sup>a</sup>	-77.37
		-137.12		
		-137.55		
$[\text{PdPt}(\mu\text{-}o\text{-}\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	-55.60			-76.20
	-56.06			
	-55.93			

<sup>a</sup>=RMN  $^1\text{H}$

En espectrometría de masas se observan los fragmentos correspondientes a los tres compuestos como se muestra en el esquema de la figura 2.18. Es decir se observa, una mezcla de tres patrones de fragmentación, dos de ellos corresponden a los compuestos homodinucleares de paladio y platino, que han sido descritos en este capítulo. La fragmentación del compuesto heterodinuclear presenta un patrón similar a los descritos. La distribución isotópica de cada uno de los fragmentos mencionados en la figura 2.18, coincide muy bien con la distribución isotópica teórica esperada.



**FIGURA 2.18.** Esquema general de fragmentación en espectrometría de masas para los compuestos  $[MM'(\mu\text{-SR})_2(dppe)_2](SO_3CF_3)_2$

### 2.2.2. Estudios de RMN a temperatura variable

En todos los experimentos de RMN que se presentan en esta sección, el disolvente utilizado fue acetona deuterada. El punto de congelación de la acetona es de  $-95\text{ }^\circ\text{C}$ , en algunos casos de los que se presentarán a continuación, fue posible obtener espectros a  $-110\text{ }^\circ\text{C}$  con este disolvente. Lo anterior es debido a que las interacciones soluto – disolvente disminuyen el punto de congelación de la acetona. En este tipo de compuestos, a diferencia de los compuestos *per*-azufrados presentados en la sección 2.1, existe la posibilidad de interacciones ácido – base con el disolvente. De acuerdo a la clasificación en términos de orbitales moleculares de Jensen<sup>70</sup>, la acetona participa con un orbital donador “n” y el complejo catiónico con un orbital aceptor “ $\sigma^*$ ”, por lo tanto, las interacciones ácido – base formadas son de tipo “ $n\sigma^*$ ”. Experimentalmente se realizaron pruebas de congelación de las disoluciones muestra – disolvente, se encontró que cuando la disolución esta congelada, no es posible observar señales en RMN.

Los cálculos para evaluar las energías libres de Gibbs, se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la página 40 y en el apéndice B de esta tesis.

### **2.2.2.1. Compuestos dinucleares de platino**

#### **2.2.2.1.1. $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .**

El espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  a temperatura ambiente para el compuesto  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  presenta cuatro señales, en orden creciente al campo son: -55.57 ppm (integral relativa = 3, *pseudotriplete*) asignada a los núcleos de flúor del grupo trifluorometil en posición *para* en el anillo aromático del tiolato, -77.36 ppm (integral relativa = 3, *singulete*) asignada a los núcleos de flúor del anión triflato, -122.84 ppm (integral relativa = 2, *doble de dobles*) asignada a los núcleos de flúor *orto* del anillo aromático del tiolato, -138.22 ppm (integral relativa = 2, *multiplete*) asignada a los núcleos de flúor *meta* del anillo aromático del tiolato. Cabe mencionar que a temperatura ambiente las señales no son anchas, como en el caso de los compuestos per-azufrados, a pesar de que en este caso los ligantes tiolato también funcionan como puente entre los átomos de platino y de que las estructuras en estado sólido para ambos tipos de compuestos presentan un “anillo”  $[\text{Pt}_2-(\mu\text{SR})_2]$  plano, y una configuración *anti* para los ligantes tiolato puente.

Al incrementar la temperatura (a 50 °C) no se observa ningún cambio significativo en el espectro comparado con el correspondiente a temperatura ambiente, si consideramos además que las señales son finas, se puede decir que el o los procesos dinámicos involucrados en esta molécula se encuentran en la etapa de intercambio rápido. Al disminuir la temperatura (a -70 °C) el ancho de las señales asignadas a los núcleos de flúor en posiciones *orto* y *meta* del ligante tiolato aumenta. Sin embargo las señales asignadas a los núcleos de flúor en posición *para* del ligante tiolato y las que corresponden al anión triflato no cambian significativamente con la variación de la temperatura en todos los experimentos realizados para esta molécula. El hecho de que la señal asignada al anión triflato no presente cambios a lo largo de los experimentos realizados indica que los procesos dinámicos que ocurren en la esfera de coordinación no afectan el ambiente magnético del anión, y por lo tanto la señal asignada a este anión no se altera durante los experimentos realizados. Sin embargo, para el trifluorometil localizado en la posición *para* del ligante tiolato el hecho de que no presente cambios a lo largo de los experimentos,

indica que los ligantes tiolato son equivalentes entre sí en los experimentos realizados, y por lo tanto, no se observan los isómeros *syn* y *anti*.

A  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  la señal asignada a los núcleos de flúor en posición *orto* de los ligantes tiolato se desdobra en dos señales de igual intensidad, en el caso de la señal de los núcleos *meta* no se alcanza a observar tal desdoblamiento dentro del intervalo de temperaturas estudiado, debido a la diferencia de frecuencias en las que se observan cada una de las señales (figura 2.19). Lo que indica que el proceso dinámico observado es el de rotación restringida del anillo fluorado del tiolato. La energía de activación calculada para este proceso de acuerdo a la ecuación de Eyring es  $\Delta G^{\ddagger} = 38.71 \pm 0.3\text{ kJmol}^{-1}$  y que comparada con la energía de activación para este proceso en la molécula dinuclear *per*-azufrada con el mismo tiolato es 4 kJ más baja, valores en realidad muy cercanos e indican aparentemente que la influencia *trans* del ligante dppe no afecta considerablemente el proceso de rotación restringida.

En cuanto al proceso de inversión de azufre en esta molécula, el hecho de no observar a lo largo de los experimentos un desdoblamiento en dos señales con diferente intensidad, sugiere dos posibles explicaciones:

1. La energía de activación del proceso de inversión del átomo de azufre es tan alta que en el intervalo de temperaturas estudiado no se lleva a cabo el proceso de inversión de azufre, lo que da como consecuencia que sólo exista un isómero.
2. El proceso de inversión del átomo de azufre tiene una energía de activación muy pequeña, por lo que, el proceso es demasiado rápido en el intervalo de temperaturas estudiado y no es posible distinguir los dos isómeros que genera el proceso de inversión de azufre.

Ha sido reportado anteriormente que la energía de activación del proceso de inversión de azufre disminuye al aumentar la influencia *trans*<sup>21, 23</sup>. Los resultados de resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X (sección 2.2.1.3 y 2.2.3.3) para este tipo de compuestos, indican que el enlace M- $\mu\text{S}$  se debilita debido a la influencia *trans* del ligante dppe. Por lo tanto, es muy probable que la opción 2 sea la correcta, es decir, que la influencia *trans* de la difosfina provoca una disminución en la energía de activación de este proceso.



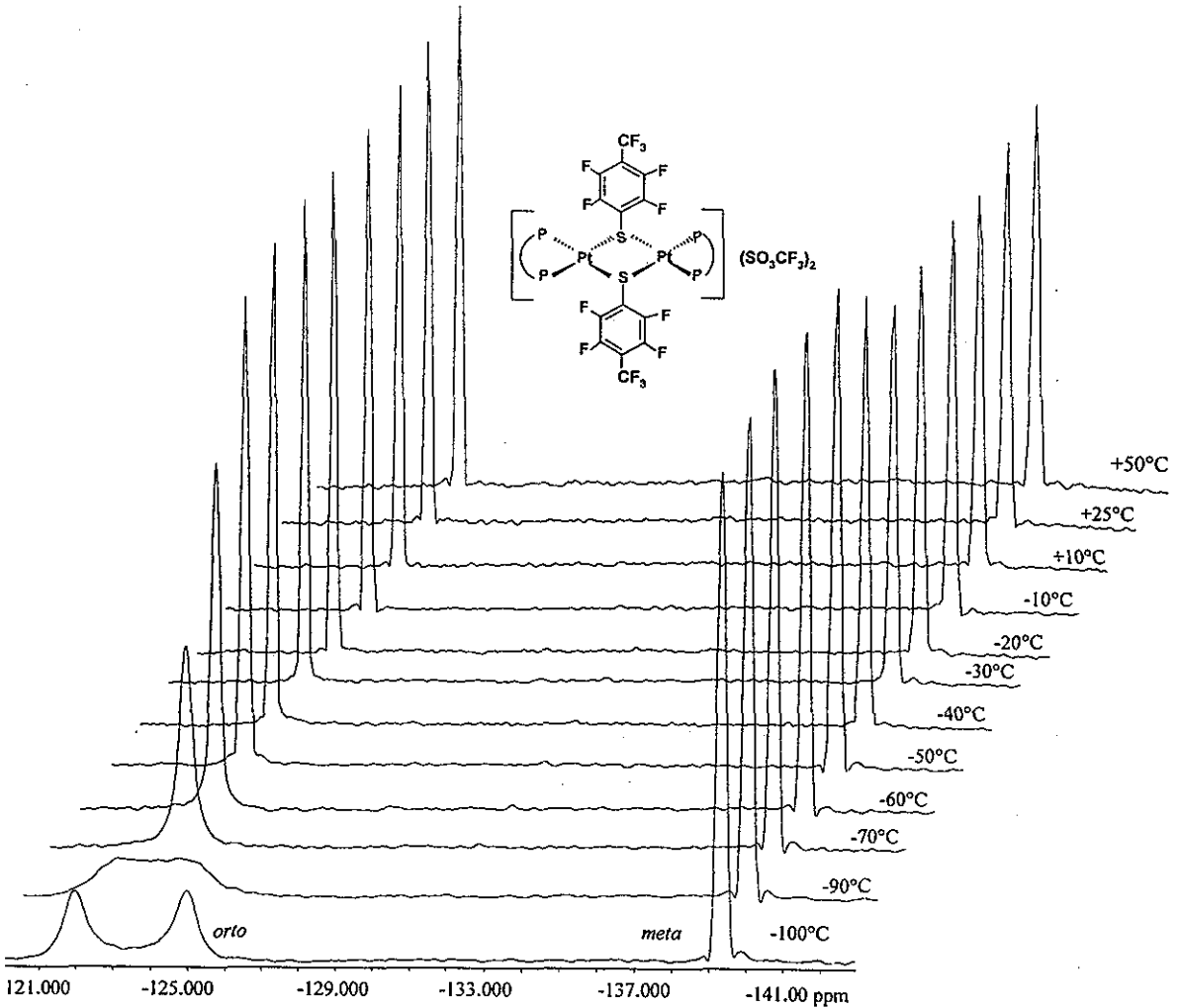


FIGURA 2.19. RMN DE  $^{19}\text{F}$  A TEMPERATURA VARIABLE DE  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppf})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

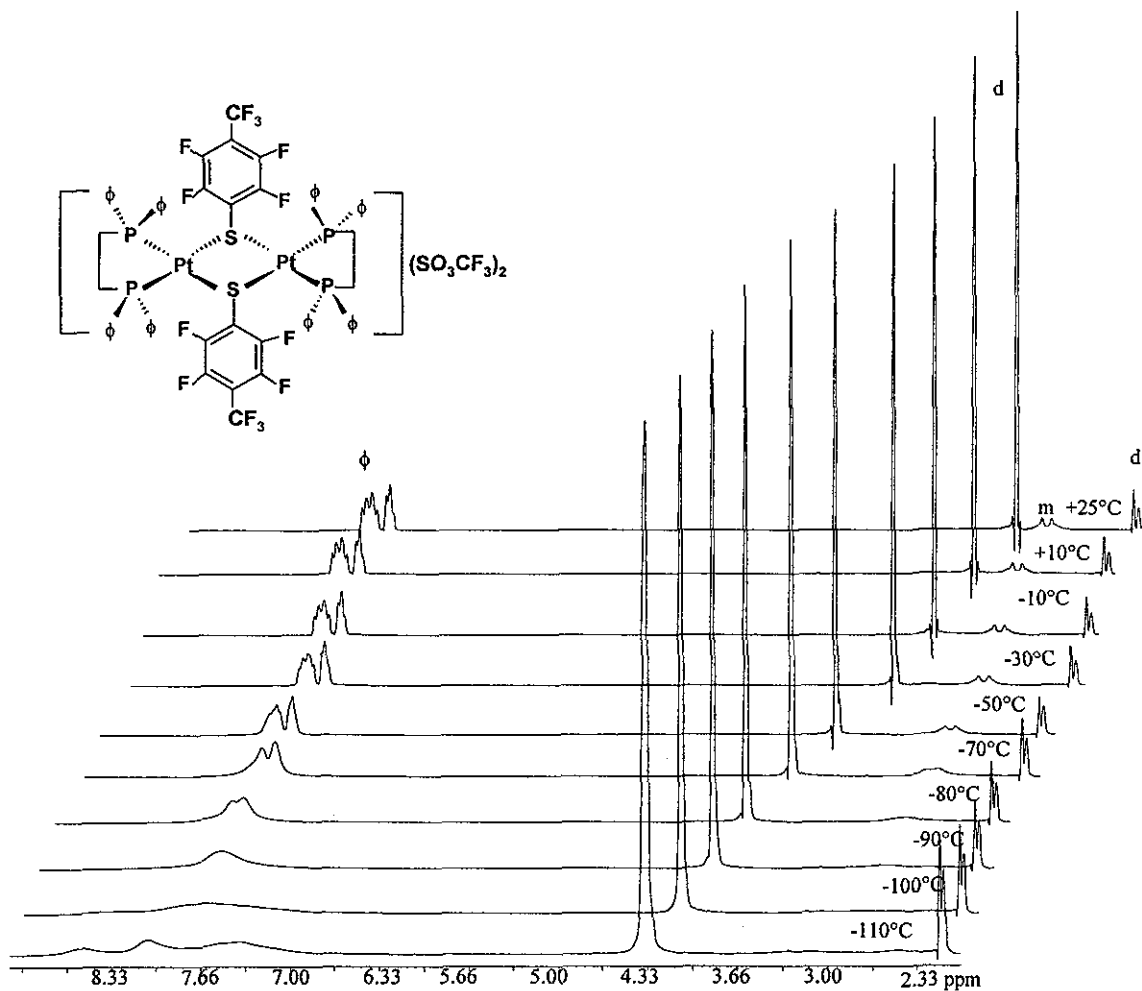


FIGURA 2.20. RMN  $^1\text{H}$  A TEMPERATURA VARIABLE DE  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  ( $\phi$  = fenilo y  $m$  = metilenos del ligante dppe, y  $d$ =disolvente)

En RMN  $^1\text{H}$  a temperatura variable no se alcanza a distinguir cuál es el proceso que se lleva a cabo en esa molécula, sólo se observan señales anchas (figura 2.20) en la región de los protones aromáticos a baja temperatura. A  $-110\text{ }^\circ\text{C}$  se observa un aparente desdoblamiento, lo que indica que probablemente existe rotación restringida P-C de los anillos aromáticos, sin embargo las características del espectro y la limitante de la temperatura por parte del disolvente no permiten hacer un estudio más detallado.

#### 2.2.2.1.2. $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

El espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  a temperatura ambiente de este compuesto presenta cuatro señales, descritas en orden creciente al campo son:  $-77.34\text{ ppm}$  (integral relativa = 3, singulete) asignada a los núcleos de flúor del anión triflato,  $-125.52\text{ ppm}$  (integral relativa = 2, doble de dobles) asignada a los núcleos de flúor en posición *orto* del ligante tiolato,  $-151.32\text{ ppm}$  (integral relativa = 1, *pseudotriplete*) asignada a los núcleos de flúor en posición *para* del ligante tiolato,  $-159.16\text{ ppm}$  (intensidad relativa = 2, multiplete) asignada a los núcleos de flúor en posición *meta* del ligante tiolato. Las señales a temperatura ambiente no son anchas como en el caso de las señales de los ligantes tiolato puente de los compuestos dinucleares perazufrados descritos en la sección 2.1.1 de este capítulo.

Al aumentar la temperatura (a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) las señales no muestran cambios significativos, si consideramos además que las señales son finas, se puede decir que el o los procesos dinámicos han alcanzado el intercambio rápido. Al disminuir la temperatura las señales son más anchas (figura 2.21). A  $-110\text{ }^\circ\text{C}$  se observa que la señal asignada a los núcleos de flúor *meta* se desdobra en dos señales de igual intensidad. Lo que nos indica que existe rotación restringida del enlace S-C de los ligantes tiolato, sólo que de manera extraña se observa que el desdoblamiento se da en las señales de los núcleos de flúor en posición *meta* del ligante tiolato. Por otro lado, este experimento nos permite descartar la posibilidad de considerar que las interacciones Pt-F provoquen la rotación restringida del enlace S-C, ya que los núcleos de flúor más cercanos al platino son los que se encuentran en posición *orto*, por lo que se esperaría que con ellos se diera la interacción más fuerte y por consiguiente un necesario desdoblamiento de señales, y esto no se observa.

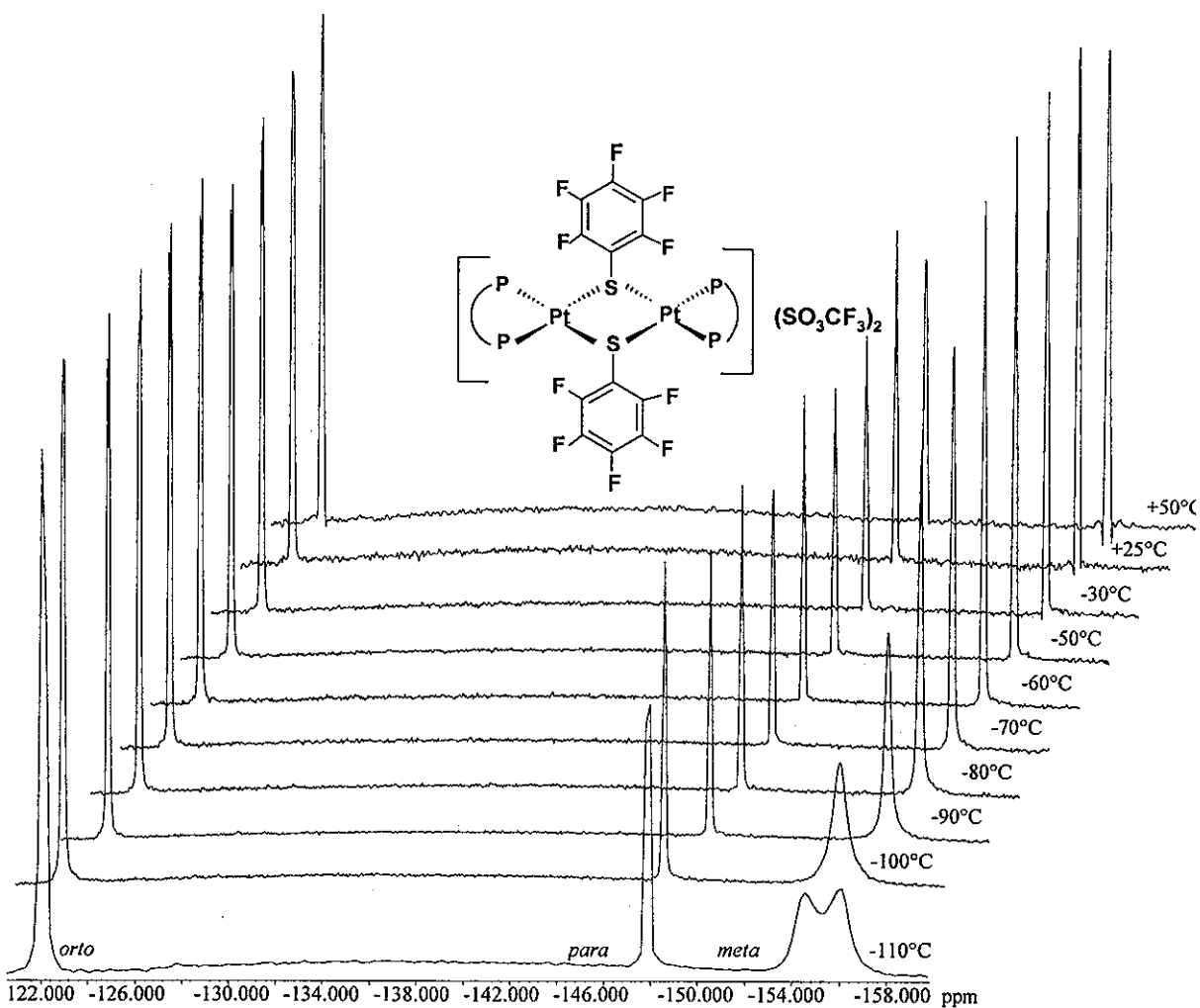


FIGURA 2.21. RMN DE  $^{19}\text{F}$  A TEMPERATURA VARIABLE DE  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La energía de activación calculada para este proceso es de  $37.39 \pm 0.4 \text{ kJmol}^{-1}$  comparando este valor con el compuesto dinuclear per-azufrado con el mismo tiolato puente ( $\text{SC}_6\text{F}_5$ ) se observa que es 3 unidades menor, lo que indica que en este proceso la influencia *trans* no afecta significativamente la energía de activación.

Con la finalidad de encontrar interacciones que pudieran explicar la rotación restringida del enlace S-C del ligante tiolato, se realizaron experimentos de RMN  $^1\text{H}$  a temperatura variable. Para este compuesto el ligante tiolato es perfluorado, así que en  $^1\text{H}$  sólo se observan los protones de los núcleos del ligante dppe. A temperatura ambiente se observan dos grupos de señales, uno desplazado hacia campo alto (2.70 ppm, integral relativa = 1), asignado a los protones metilénicos y otro grupo desplazado a campo bajo, en el área de protones aromáticos (7.60, 7.73 ppm; integral relativa 2 y 3 respectivamente) asignada a los protones aromáticos del ligante dppe (anillos fenílicos). Las señales a temperatura ambiente no son anchas de manera análoga a lo observado en  $^{19}\text{F}$ , indicando que el o los procesos dinámicos se encuentran en etapa de intercambio rápido.

Al aumentar la temperatura (a 50 °C) no se observan cambios significativos, indicando que la velocidad del proceso o procesos dinámicos que se llevan a cabo en este intervalo de temperaturas se incrementa. Al disminuir la temperatura (25 a -110 °C) las señales son más anchas, y dentro de este intervalo de temperatura no se llega a definir un desdoblamiento de las señales (figura 2.22), lo que descarta la posibilidad de que la rotación restringida observada en el ligante tiolato sea debida a una interacción con los protones de la difosfina.

#### 2.2.2.1.3. $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

El espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  a temperatura ambiente presenta 3 señales descritas en orden creciente al campo son: -74.00 ppm (integral relativa = 3, singulete) asignada a los núcleos de flúor del anión triflato, -122.54 ppm (integral relativa = 2, multiplete) asignada a los núcleos de flúor en posición *orto* del tiolato y a -133.33 ppm (integral relativa = 2, multiplete) asignada a los núcleos de flúor en posición *meta* del tiolato. Las señales a temperatura ambiente no son anchas como en el caso de las señales de los ligantes tiolato puente de los compuestos dinucleares perazufrados descritos en la sección 2.1.

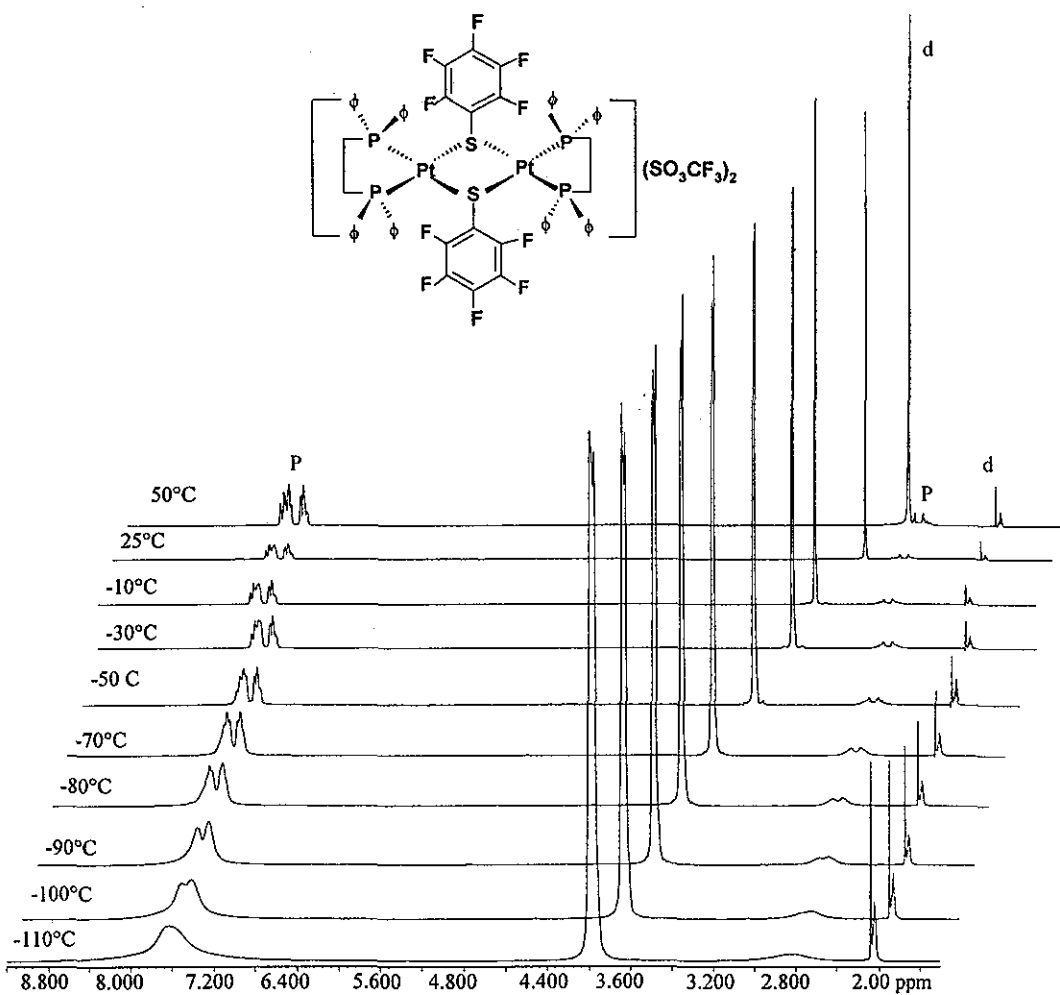


FIGURA 2.22. RMN DE  $^1\text{H}$  A TEMPERATURA VARIABLE DE  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (P=fosfina, d=disolvente)

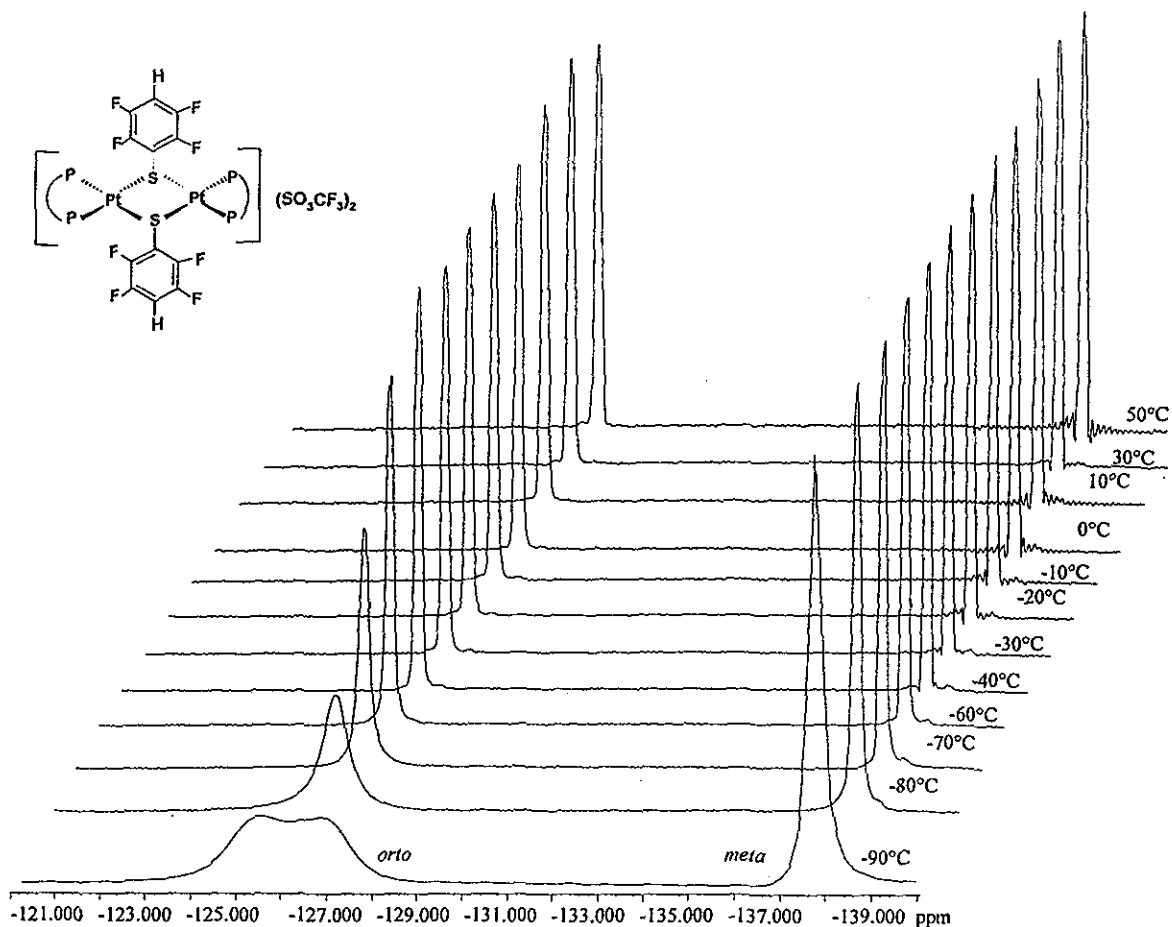


FIGURA 2.23. TEMPERATURA VARIABLE  $^{19}\text{F}$  DEL COMPUESTO  
 $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

Al incrementar la temperatura (a 50 °C) las señales no cambian significativamente, además las señales son finas lo que indica que el proceso o procesos dinámicos involucrados probablemente se encuentran en la etapa de intercambio rápido. Al disminuir la temperatura la señal asignada al anión triflato no cambia, por lo tanto, los cambios que ocurren en la esfera de coordinación debido al proceso o procesos dinámicos no afectan significativamente el ambiente magnético de los núcleos de flúor del anión.

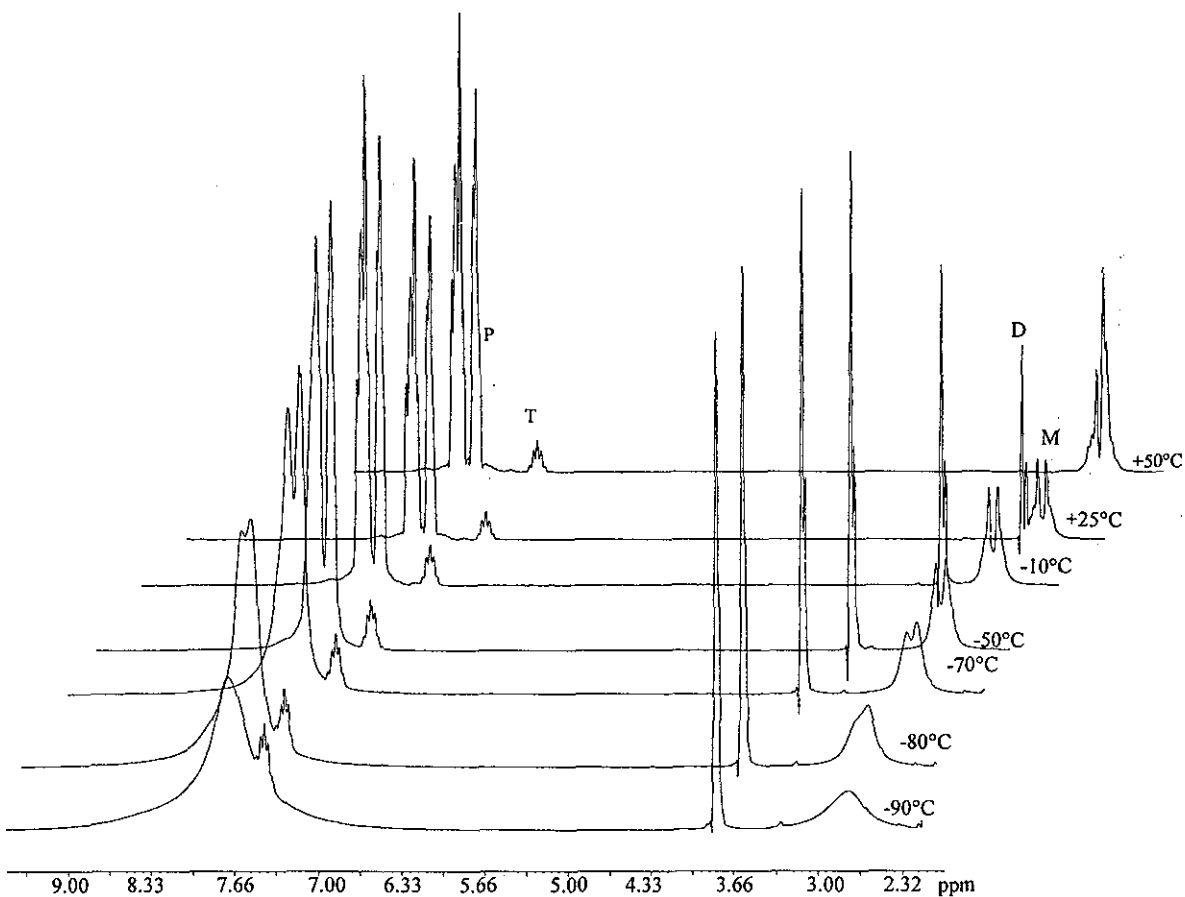
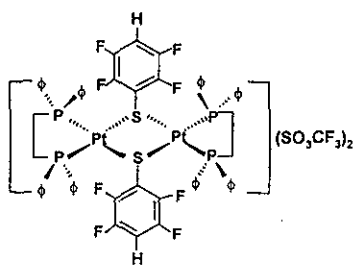
Con respecto a las señales asignadas a los núcleos de flúor del ligante tiolato al disminuir la temperatura presentan ensanchamiento. A -90 °C la señal de los núcleos de flúor en posición *orto* se desdobra en dos señales de igual intensidad lo que indica que el proceso que se lleva a cabo es el de rotación restringida del enlace S-C (figura 2.23). Cabe mencionar que a pesar de que este desdoblamiento es claro, el equilibrio se encuentra alrededor de la coalescencia, debido a las limitaciones del disolvente no se alcanzó el intercambio lento, lo que genera errores en el cálculo de los parámetros de activación.

La energía de activación calculada para este proceso es  $\Delta G^\ddagger = 40.56 \pm 0.5 \text{ kJmol}^{-1}$ , al comparar este dato con el que se informó para el compuesto dinuclear perazufrado con el mismo tiolato, el valor es de una unidad más grande. Por lo tanto, la influencia *trans* no afecta significativamente la energía de activación en este proceso y dado que los tres compuestos dinucleares con dppe como ligante terminal y diferentes ligantes tiolato estudiados en este trabajo presentan rotación restringida tienen energías de activación muy similares, se puede concluir que los efectos electrónicos no desempeñan un papel importante en este proceso.

En cuanto a la inversión de azufre, no se observa un desdoblamiento de señales que explique la presencia de este proceso, por lo que de manera análoga al compuesto anterior, se deduce que debido a la influencia *trans*, la energía de activación de inversión del átomo de azufre disminuyó, por lo que no es posible observarlo en el intervalo de temperatura estudiado.

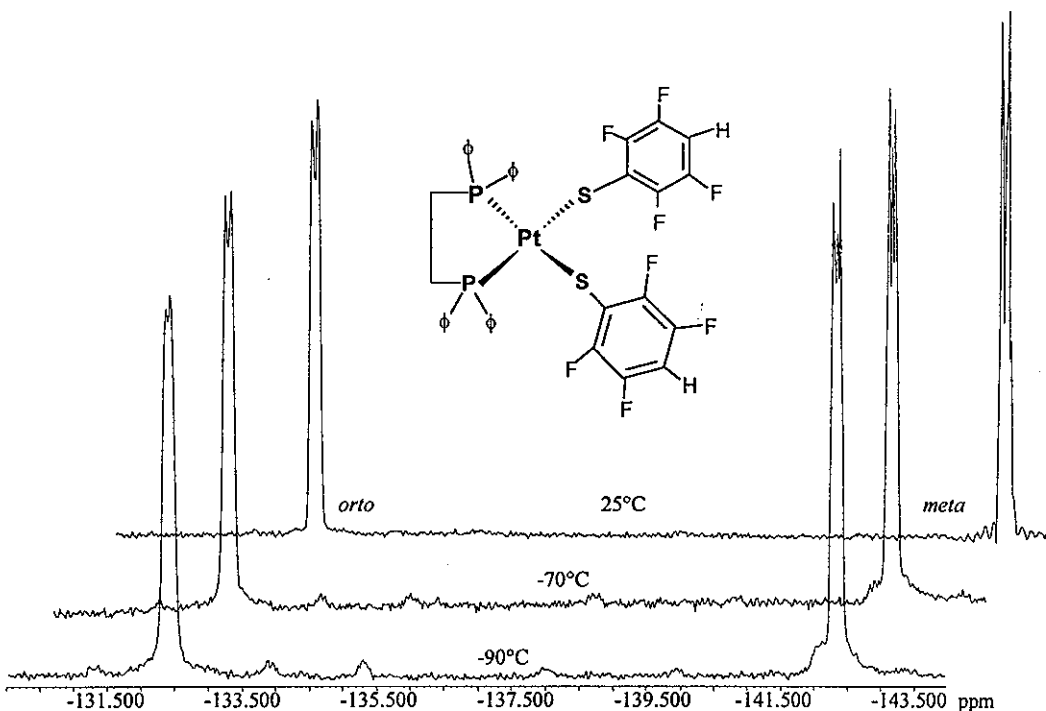
En RMN  $^1\text{H}$  de manera análoga a los casos anteriores no se logra observar un proceso fluxional completo dentro del intervalo de temperaturas estudiado (figura 2.24), lo que descarta la posibilidad de tener rotación restringida en el puente tiolato, debido a interacciones con los protones de los anillos aromáticos de la difosfina.





**FIGURA 2.24. RMN  $^1\text{H}$  A TEMPERATURA VARIABLE DEL COMPUESTO  $[\text{Pt}_2(\text{14-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (P = aromáticos del ligante dppe, T = aromáticos del tiolato, D = disolvente, M = metilénicos del ligante dppe)**

Por otra parte, al realizar el estudio de temperatura variable de  $^{19}\text{F}$  correspondiente al compuesto mononuclear análogo a éste, se observa que aún a bajas temperaturas ( $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) la rotación del anillo fluorado del ligante tiolato es libre (figura 2.25). Lo anterior indica que en los compuestos estudiados el proceso de rotación restringida es característico de los grupos tiolato puente.



**FIGURA 2.25. RMN DE  $^{19}\text{F}$  A TEMPERATURA VARIABLE DEL COMPUESTO  $[\text{Pt}(\text{p}\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})]$**

#### 2.2.2.1.4. $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

El espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  a temperatura ambiente presenta dos señales que descritas en orden creciente al campo son: -58.52 ppm (integral relativa = 1, singulete), asignada a los núcleos de flúor del ligante tiolato; -79.13 ppm (integral relativa = 1, singulete), asignada a los núcleos de flúor del anión triflato.

Al variar la temperatura la señal correspondiente al anión triflato no cambia significativamente, de manera análoga a los experimentos descritos anteriormente. En cuanto a la señal asignada a los núcleos de flúor del ligante tiolato, al aumentar la temperatura no sufre cambios significativos, además presenta señales finas, lo que indica que el o los procesos que se llevan a cabo han alcanzado la etapa de intercambio rápido. Al disminuir la temperatura la señal aumenta su anchura y a  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  se desdobra en dos señales de diferente intensidad (figura 2.26), lo que indica que el proceso que se lleva a cabo es el de inversión del átomo de azufre.

La energía de activación calculada para este proceso es  $\Delta G^\ddagger = 40.10 \pm 0.6\text{ kJmol}^{-1}$  valor que en magnitud es  $17\text{ KJmol}^{-1}$  en promedio más bajo comparado con las energías calculadas para los compuestos dinucleares perazufrados estudiados en la sección 2.1.1 de este capítulo. Lo que indica que: "A mayor influencia *trans*, menor energía de activación en el proceso de inversión del átomo de azufre".

Si tomamos en cuenta la electronegatividad de los grupos tiolato, el grupo *o*- $\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$  es el de más baja electronegatividad y por lo tanto dentro de los tiolatos estudiados el menos afectado por la influencia *trans* de la difosfina. En cuanto a las tendencias observadas de energía de activación contra influencia *trans* este compuesto es el que tiene una mayor energía de activación dentro del grupo de los compuestos análogos.

Con respecto al proceso de rotación restringida es difícil evaluar con certeza si el proceso se lleva a cabo o no, dado que en todos los compuestos de este tipo la diferencia en desplazamiento provocado por la no equivalencia magnética es pequeña y en este caso puede confundirse con la diferencia en desplazamiento químico propio del experimento de temperatura variable.

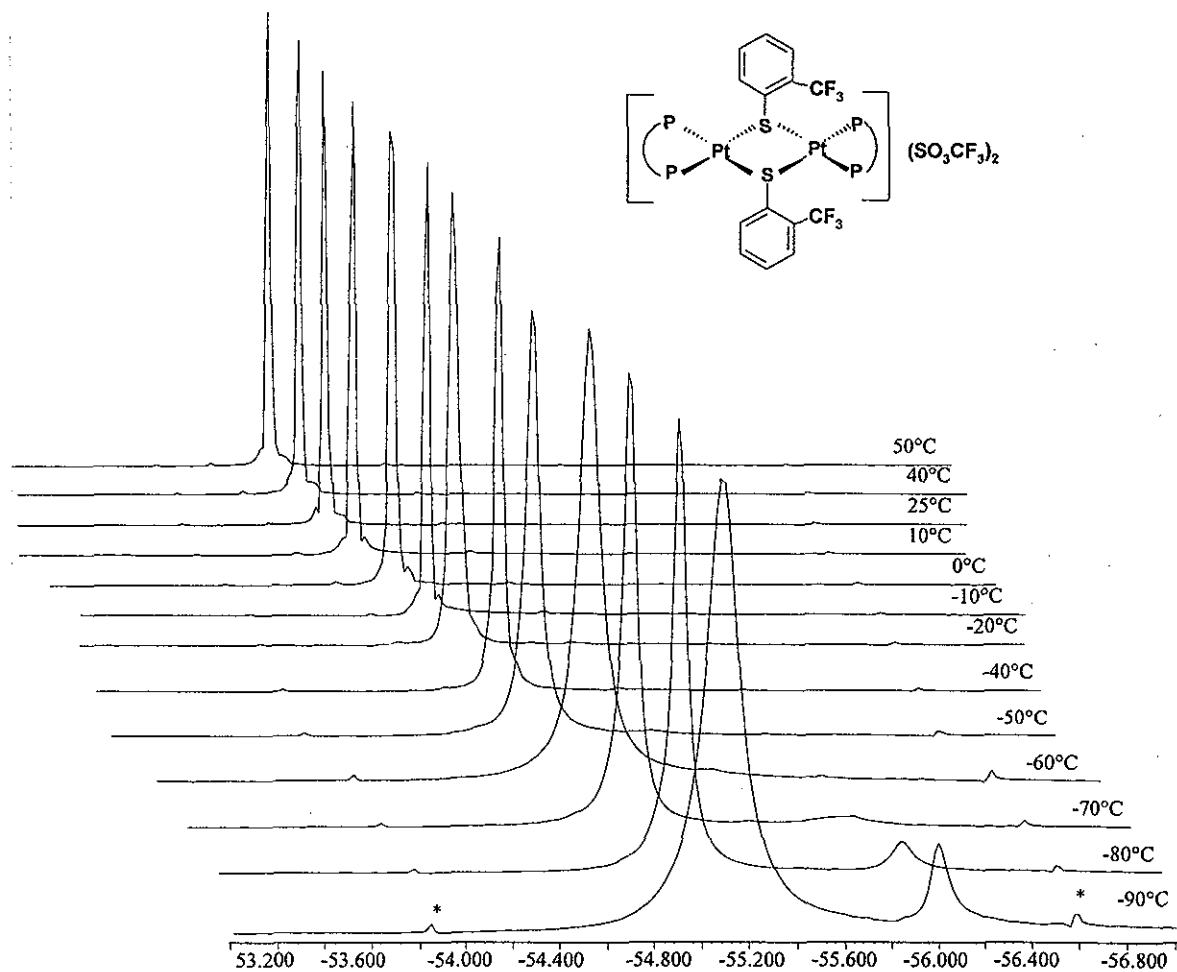
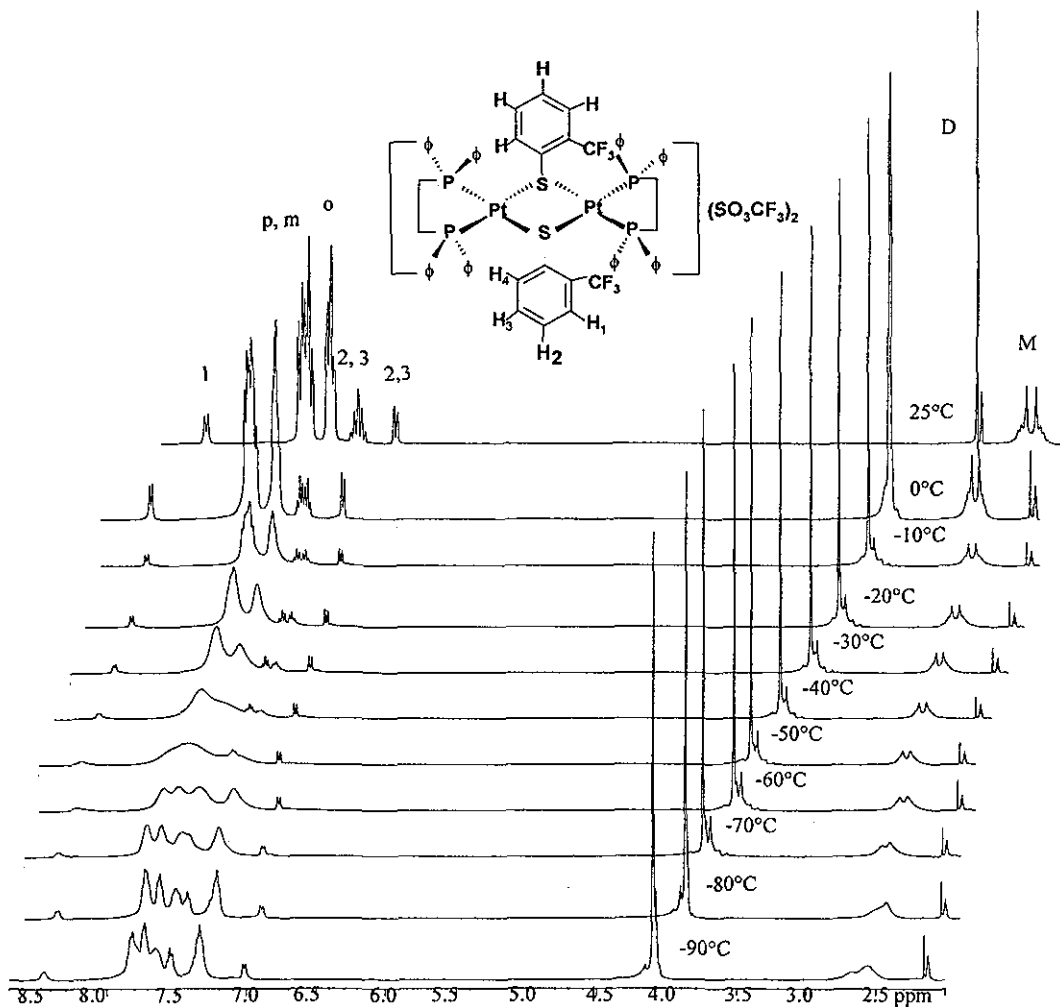


FIGURA 2.26. RMN DE  $^{19}\text{F}$  A TEMPERATURA VARIBALE DE  
 $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dpppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (\* = impureza)

Con el objetivo de confirmar los resultados de RMN  $^{19}\text{F}$  se llevó a cabo un estudio de RMN  $^1\text{H}$  a temperatura variable. El espectro de RMN  $^1\text{H}$  a temperatura ambiente presenta un grupo de señales desplazadas hacia frecuencias menores (campo alto) asignadas a los protones metilénicos del ligante dppe y otro grupo de señales desplazadas hacia frecuencias mayores (campo bajo, región de aromáticos) asignadas a los protones aromáticos del ligante tiolato y dppe respectivamente, las señales descritas en orden creciente al campo son: 8.38 ppm (integral relativa = 1, *pseudodoblete*) asignada al protón *orto* al grupo  $\text{CF}_3$ ; 7.68 ppm (integral relativa = 12, multiplete) asignada a los protones *meta* y *para* de los fenilos del ligante dppe; 7.49 ppm (integral relativa = 8, multiplete) asignada a los protones *orto* de los fenilos del ligante dppe; 7.29 ppm (integral relativa = 2, multiplete) asignada a los protones 2 y 3 del ligante tiolato (figura 2.27); 7.03 ppm (integral relativa = 2, doble de dobles) asignada a los protones 4 del ligante tiolato.

Las señales en RMN  $^1\text{H}$  a temperatura ambiente no son anchas, sino que se encuentran bien definidas, lo que indica que el proceso o los procesos dinámicos que se están llevando a cabo en el compuesto  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  han alcanzado el intercambio rápido, por otra parte debido a que no se han observado procesos de disociación a alta temperatura en sistemas análogos, para este compuesto se omitió el estudio a alta temperatura. Al disminuir la temperatura a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  las señales asignadas a los protones aromáticos del ligante dppe son anchas y al disminuir aún más la temperatura estas señales pasan por la etapa de coalescencia hasta observarse un desdoblamiento en cinco señales a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que indica que se lleva a cabo un proceso de rotación restringida en los fenilos del ligante dppe (figura 2.27). Con respecto a las señales del ligante tiolato, algunas de ellas se traslapan con las de la difosfina que son más intensas, por lo que es difícil observar la dinámica en esos núcleos.



**FIGURA 2.27. RMN <sup>1</sup>H A TEMPERATURA VARIABLE DE  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (p, m, o = protones para, meta, orto de los fenilos del ligante dppe; 1, 2, 3, 4 = protones del ligante tiolato; D = disolvente; M = protones metilénicos del ligante dppe)**

### 2.2.2.2. Compuestos dinucleares de paladio

#### 2.2.2.2.1. $[\text{Pd}_2(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

El espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  a temperatura ambiente presenta tres señales, que descritas en orden creciente al campo son: -74.02 ppm (integral relativa = 3, singlete), -122.48 ppm (integral relativa = 2, multiplete), -134.22 (integral relativa = 2, multiplete). Las señales que presenta a temperatura ambiente no son anchas, por el contrario se encuentran bien definidas lo que indica que el o los procesos dinámicos que se llevan a cabo en esta molécula a temperatura ambiente han alcanzado la etapa de intercambio rápido.

Al aumentar la temperatura (+50 °C) no se observan cambios significativos en el espectro, por lo tanto dentro del intervalo de temperaturas estudiado no se dan procesos de disociación. Al disminuir la temperatura las señales asignadas a los núcleos de flúor del ligante tiolato son más anchas, lo que indica una disminución en la velocidad del proceso o los procesos que se llevan cabo en la molécula, sin embargo, no se alcanza a observar un desdoblamiento de las señales (figura 2.28). Comparando estos resultados con los obtenidos para el compuesto análogo de platino, se puede decir que la energía de activación para este compuesto de paladio es más pequeña, lo que esta de acuerdo con las tendencias publicadas para estos metales.<sup>20, 21</sup>

Probablemente el proceso que se lleva a cabo es el de rotación restringida con una energía de activación menor al de los compuestos presentados anteriormente. El proceso de inversión del átomo de azufre se espera que sea muy rápido, debido a la influencia *trans* del ligante dppe y a que el enlace Pd-S es más débil que el Pt-S, estos factores disminuyen la energía de activación del proceso de inversión del átomo de azufre.

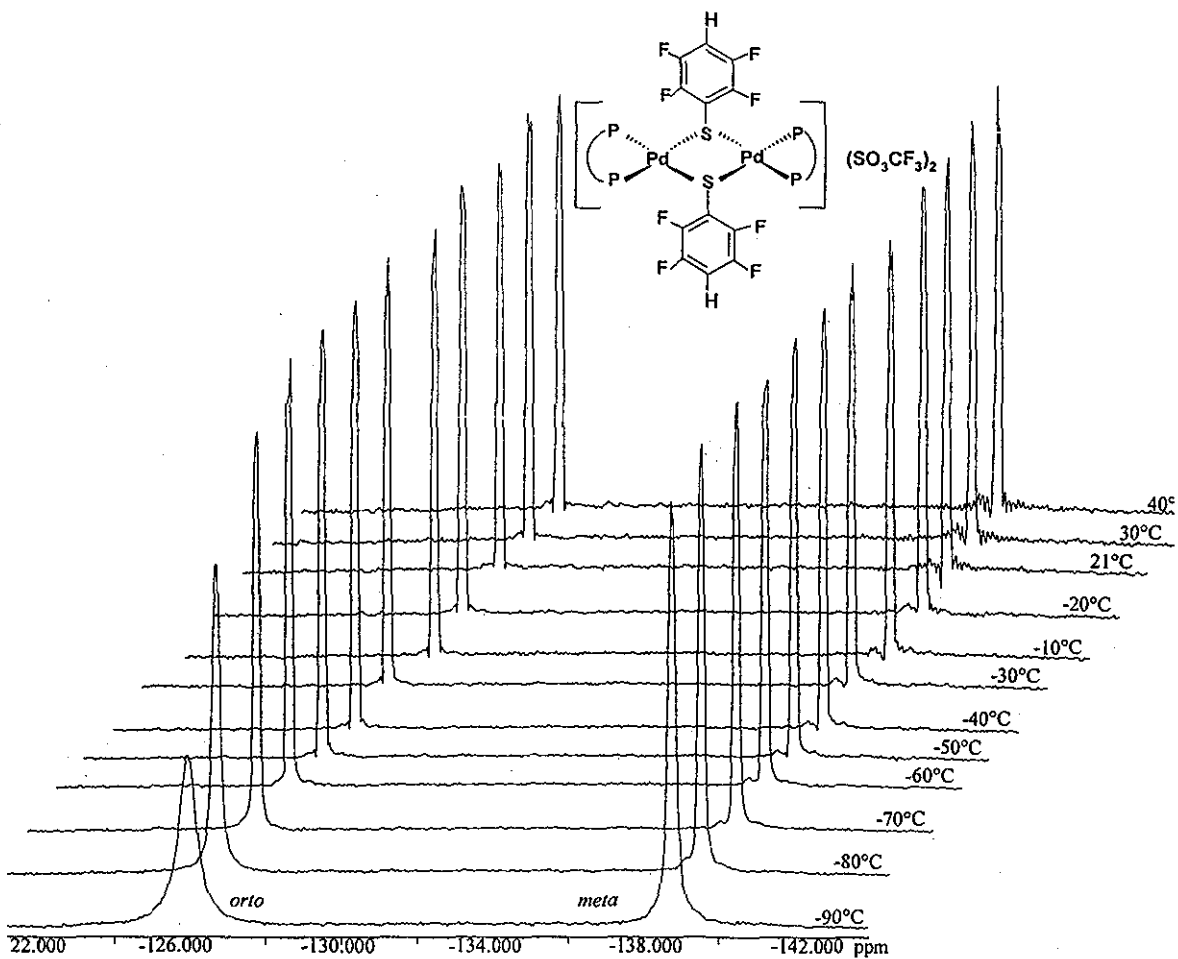
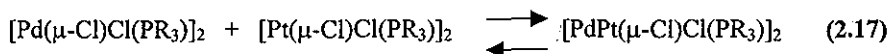


FIGURA 2.28. RMN  $^{19}\text{F}$  A TEMPERATURA VARIABLE DE  $[\text{Pd}_2(\text{1-}i>p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$



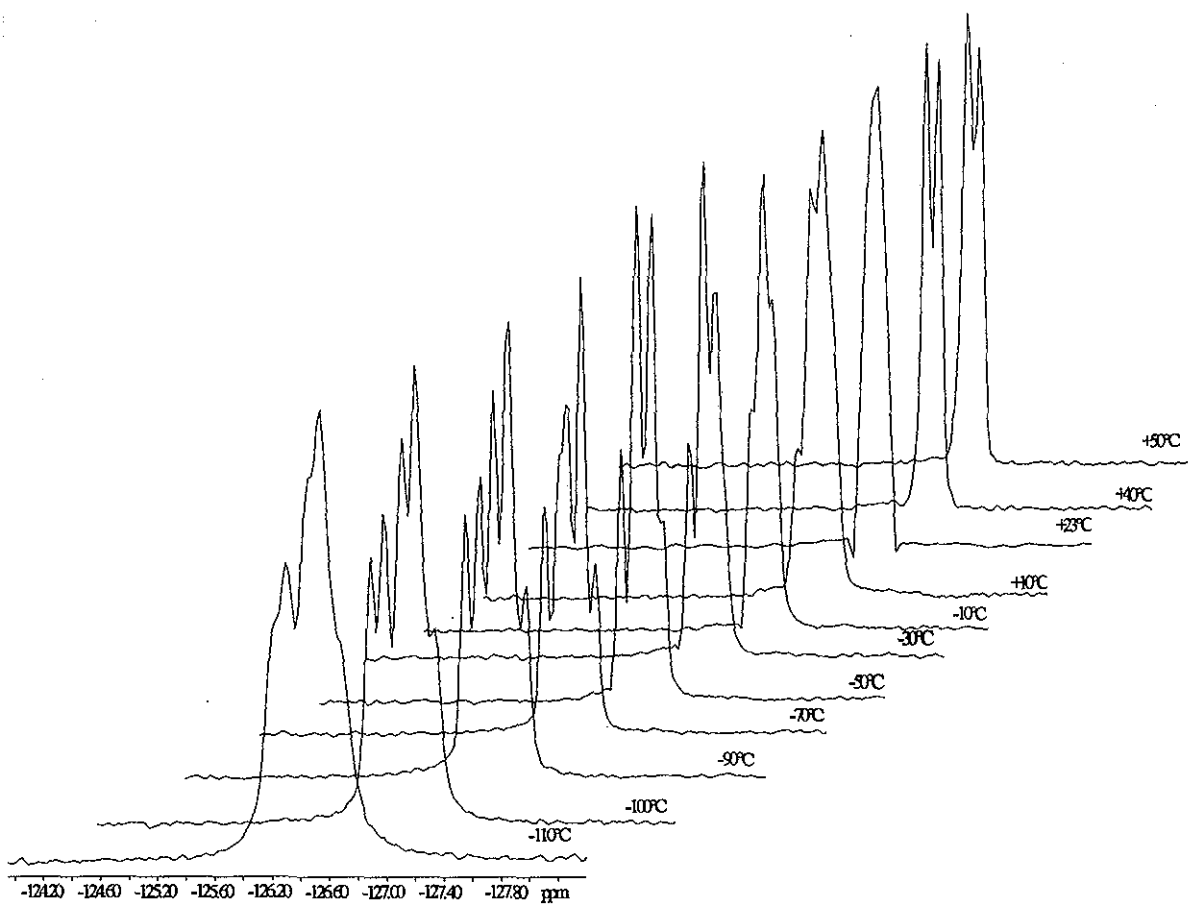
### 2.2.2.3. Compuestos heterodinucleares de paladio y platino

En resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  a temperatura variable no se observa que exista un equilibrio entre los tres compuestos observados, dentro del intervalo de temperaturas de  $-110$  a  $50$  °C. En las figuras 2.29-2.31 se presenta la evolución de las señales a temperatura variable asignadas a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *meta* y *para* del ligante tiolato puente  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ . Al aumentar la temperatura las señales son finas y el cambio no es significativo comparado con el espectro a temperatura ambiente. Al disminuir la temperatura a  $-110$  °C las señales son anchas probablemente debido al proceso de rotación restringida observado en los compuestos homodinucleares análogos. Sin embargo, no se observó algún equilibrio que permita el intercambio entre los centros metálicos de los compuestos dinucleares, como ha sido observado en otras moléculas dinucleares con puentes cloro<sup>66-67</sup>.

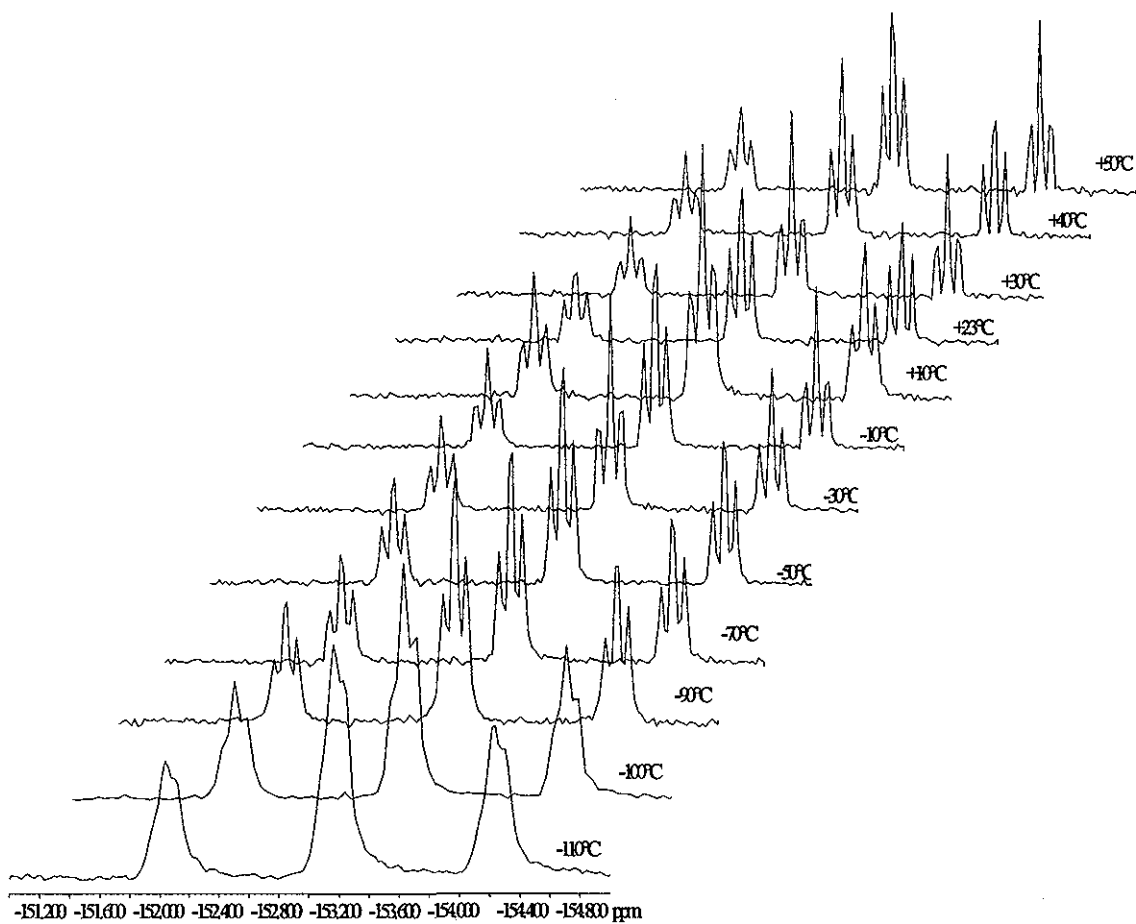


Este equilibrio involucra la ruptura de enlaces, por lo tanto se esperaría que se observara a alta temperatura, a diferencia de los procesos dinámicos de inversión del átomo de azufre y rotación restringida observados en las moléculas descritas anteriormente que requieren disminuir la temperatura para poder ser observados. De acuerdo a los experimentos de temperatura variable que se realizaron puede deducirse que no existe equilibrio de intercambio de núcleos metálicos en el intervalo de temperaturas estudiado y que el desdoblamiento de las señales asignadas a los núcleos de flúor *orto* y *meta* se debe al proceso de rotación restringida observado en los compuestos descritos en las secciones anteriores.

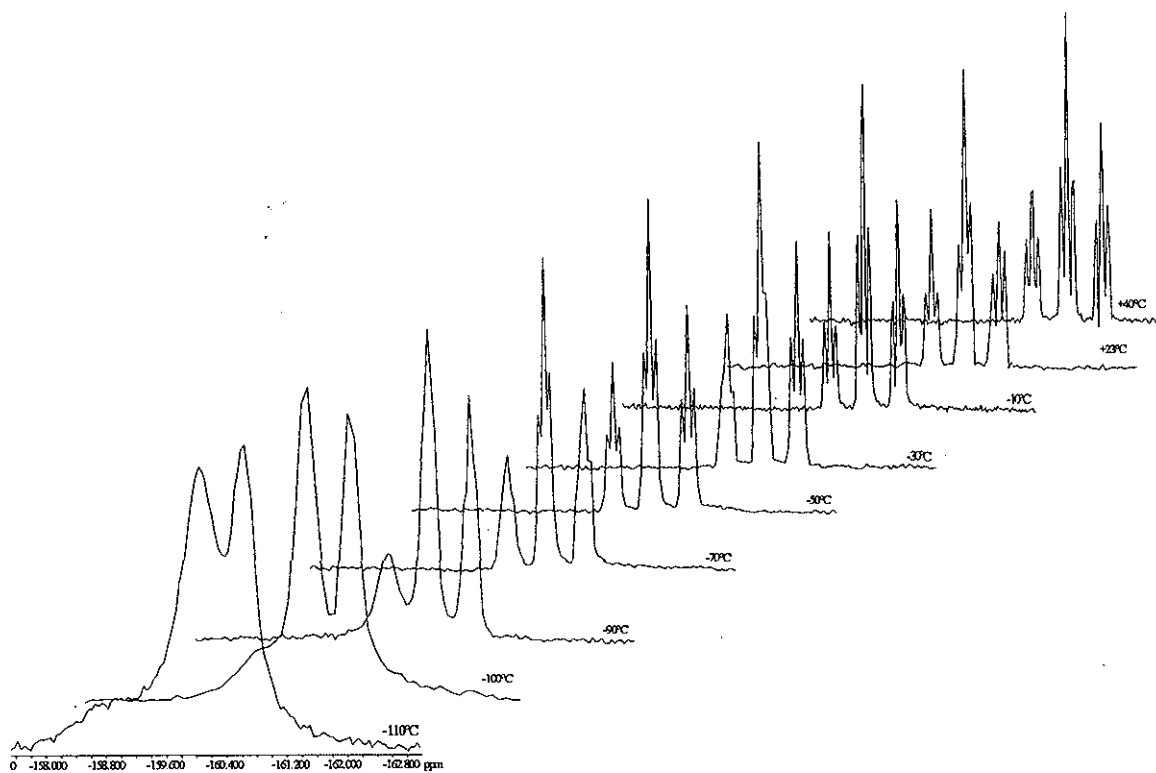
Considerando que tal vez el estudio de RMN de  $^{19}\text{F}$  no es el núcleo ideal para observar el equilibrio (ecuación 2.17) que se busca, se realizó el estudio de RMN de  $^{31}\text{P}$  a temperatura variable, debido a que los satélites de platino son de alguna forma mejores indicativos de la existencia de tal equilibrio, sin embargo no se encontró evidencia del equilibrio dentro del intervalo de temperatura estudiado (figura 2.32).



**FIGURA 2.29. RMN DE  $^{19}\text{F}$  A TEMPERATURA VARIABLE DE  $[\text{PdPt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  PARA LOS NUCLEOS DE FLUOR EN POSICION ORTO.**



**FIGURA 2.30. RMN DE  $^{19}\text{F}$  A TEMPERATURA VARIABLE DE  $[\text{PdPt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  PARA LOS NUCLEOS EN POSICION PARA**



**FIGURA 2.31. RMN DE  $^{19}\text{F}$  A TEMPERATURA VARIABLE DE  $[\text{PdPt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  PARA LOS NUCLEOS DE FLUOR EN POSICION *META*.**

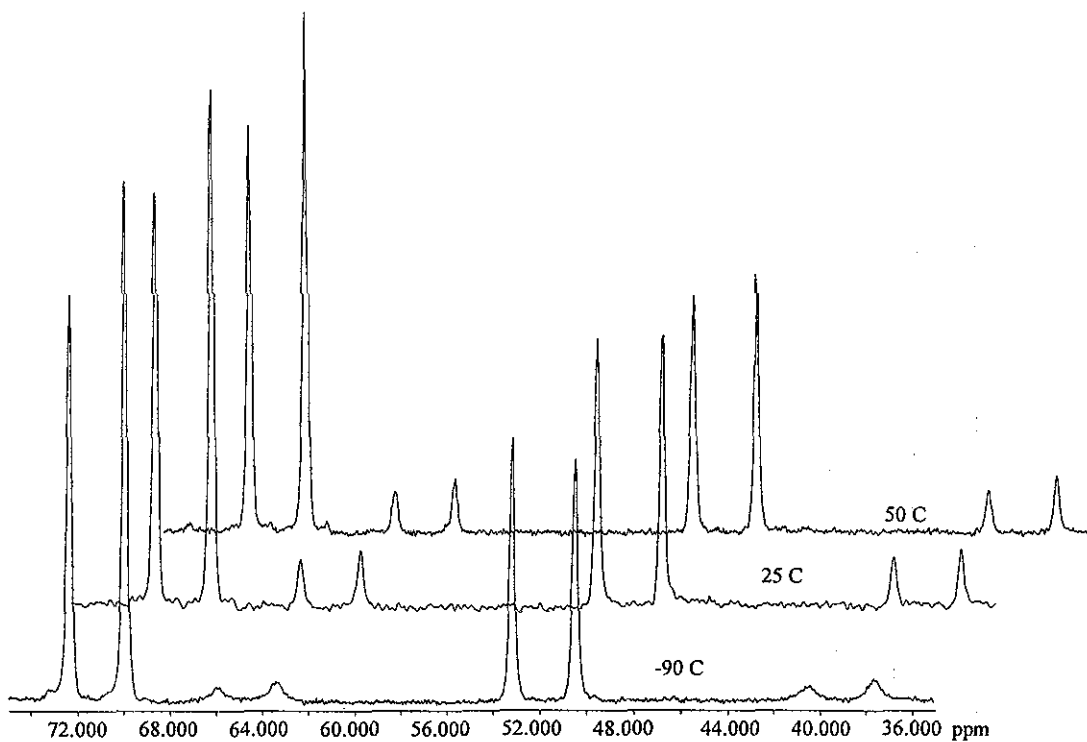


FIGURA 2.32. RMN DE  $^{31}\text{P}$  A TEMPERATURA VARIABLE DE  $[\text{PdPt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

#### 2.2.2.4. Análisis global de las energías de activación

- Proceso de inversión de azufre

La energía de activación libre de Gibbs para el proceso de inversión del átomo de azufre en el compuesto  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  es más pequeña que la obtenida en los compuestos dinucleares *per*-azufrados, lo anterior es debido a la influencia *trans* del ligante dppe.<sup>21, 25</sup> La entropía de activación al igual que en los otros casos es cero (tabla 2.24), como consecuencia de que no se llevan a cabo mecanismos disociativos.<sup>83</sup>

**TABLA 2.24.** Parámetros de activación ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) para los procesos de rotación restringida del enlace S-C e inversión del átomo de azufre de los compuestos de fórmula general  $\{M(\mu\text{-SR})(\text{dppe})_2\}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

COMPUESTO	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	38.71	24.61	-0.05
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	37.39	20.50	-0.06
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	40.56	20.83	-0.07
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	40.10*	40.46*	0.00*

\* = proceso de inversión del átomo de azufre

#### • Proceso de rotación restringida

La tendencia que se observa en la energía de activación libre de Gibbs para el proceso de rotación restringida en los compuestos de fórmula general  $\{M(\mu\text{-SR})(\text{dppe})_2\}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  sigue la misma tendencia que la observada en los compuestos dinucleares *per*-azufrados (sección 2.1.2.4), a excepción del compuesto con  $R_F = p\text{-C}_6\text{HF}_4$ , debido a la incertidumbre del cálculo (pág. 88). Por otra parte, las energías de activación presentadas en la tabla 2.24 son aproximadamente  $4 \text{ kJmol}^{-1}$  menores a las obtenidas para los compuestos análogos *per*-azufrados, es decir, que el enlace S-C gira con mayor facilidad cuando la esfera de coordinación de los ligantes terminales no es fluorado, esto se deduce a partir de que la diferencia entre estos compuestos son los ligantes terminales.

Los valores de energía de activación libre de Gibbs están dentro del intervalo de valores de energía informados por García y col.<sup>42</sup> para compuestos de rodio con ligantes terminales no fluorados y estructura de anillo  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SR}_F)_2]$  doblada.

A partir de los datos de entalpía de activación, podemos decir que el proceso de rotación restringida es termodinámicamente más favorable para el compuesto con  $R = \text{C}_6\text{F}_5$ , lo que explica que tenga una energía de activación más baja. Los valores de entropía son nuevamente cercanos a cero, lo que indica como ya se había mencionado para los otros compuestos, que no se llevan a cabo mecanismos disociativos.<sup>83</sup>

## 2.2.3. Estudios de difracción de rayos X

### 2.2.3.1 [Pt(*o*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(dppe)]

La estructura de rayos X correspondiente al compuesto [Pt(*o*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(dppe)] (figura 2.33) muestra que la esfera de coordinación tiene una estructura cuadrada, característica de los metales con configuración d<sup>8</sup>, particularmente los compuestos de Pt(II). La celda unitaria contiene dos moléculas del compuesto de interés con diferentes conformaciones en los anillos fenilo del ligante quelato, lo que incrementa considerablemente el volumen de la misma. La tabla 2.25 contiene algunas de las distancias y los ángulos de enlace de los átomos que se encuentran en la esfera de coordinación para cada una de las moléculas que forma parte de la celda unitaria. Los principales parámetros de difracción de rayos X se muestran en la tabla 2.26.

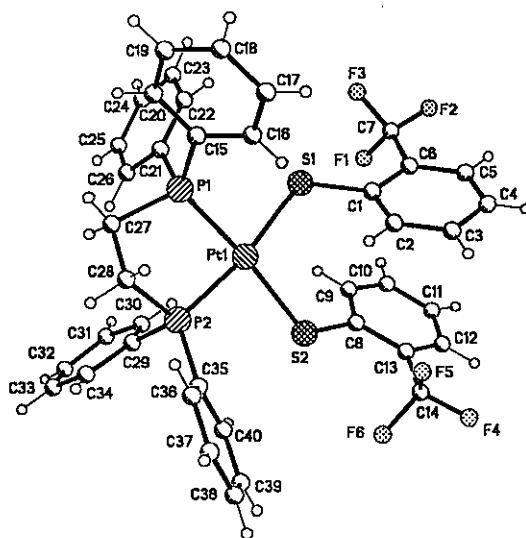


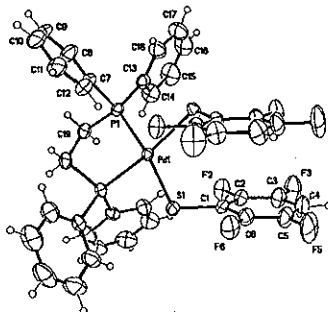
FIGURA 2.33. Estructura del compuesto [Pt(*o*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(dppe)]

**TABLA 2.25.** Distancias y ángulos de enlace selectos del compuesto

DISTANCIAS DE ENLACE (Å)				
MOLECULA 1	Pt(1)-P(1)	Pt(1)-P(2)	Pt(1)-S(2)	Pt(1)-S(1)
	2.2611(15)	2.2675(14)	2.3481(16)	2.3604(14)
MOLECULA 2	Pt(2)-P(52)	Pt(2)-P(51)	Pt(2)-S(52)	Pt(2)-S(51)
	2.2494(14)	2.2504(15)	2.3636(15)	2.3685(14)
ANGULOS DE ENLACE (°)				
MOLECULA 1	P(1)-Pt(1)-P(2)	P(1)-Pt(1)-S(2)	P(2)-Pt(1)-S(2)	P(1)-Pt(1)-S(1)
	82.21(5)	172.17(5)	87.17(5)	85.61(5)
	P(2)-Pt(1)-S(1)	S(2)-Pt(1)-S(1)	C(1)-S(1)-Pt(1)	C(8)-S(2)-Pt(1)
	169.99(5)	102.12(5)	112.0(2)	117.3(2)
MOLECULA 2	P(52)-Pt(2)-P(51)	P(52)-Pt(2)-S(52)	P(51)-Pt(2)-S(52)	P(52)-Pt(2)-S(51)
	86.13(5)	88.35(5)	172.53(5)	173.32(5)
	P(51)-Pt(2)-S(51)	S(52)-Pt(2)-S(51)	C(51)-S(51)-Pt(2)	C(58)-S(52)-Pt(2)
	88.87	97.01	109.98(19)	108.6(2)

### 2.2.3.2. $[\text{Pd}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})]$

La estructura de rayos X presenta una conformación cuadrada en la esfera de coordinación como es característico para los compuestos con metales con configuración  $d^8$  (figura 2.34). Las principales distancias de enlace y ángulos de enlace se presentan en la tabla 2.27. Los parámetros de difracción de rayos X se presentan en la tabla 2.26.

**FIGURA 2.34.** Estructura de rayos X del compuesto  $[\text{Pd}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})]$



**TABLA 2.26. Parámetros de rayos X**

	[Pt( <i>o</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )(dppe)]	[Pd( <i>p</i> -SC <sub>6</sub> HF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (dppe)]	[Pt <sub>2</sub> ( <i>μ</i> - <i>o</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ] (SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Fórmula empírica	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> F <sub>6</sub> P <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> F <sub>8</sub> P <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub>	C <sub>66</sub> H <sub>56</sub> F <sub>6</sub> P <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Color	Amarillo	Amarillo plata	Amarillo pálido
Tamaño de cristal	0.38x0.28x0.22 mm <sup>3</sup>	0.48 x 0.24 x 0.06 mm <sup>3</sup>	0.70x0.20x0.12 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclinico	Triclinico
Grupo espacial	P-1	C2/c	P-1
Dimensiones de celda unitaria	a=11.9449(7), b=15.8927(9), c=20.4850(11)Å; α=80.169(4), β=88.371(5), γ=77.507(4)°	A=18.7885(11), b=12.7777(9), c=15.8106(10) Å, β=107.295(5)°	a=11.4866(8), b=12.9765(9), c=13.3213(10)Å; α=116.085(6), β=95.255(6), γ=99.240(4)°
Volumen	3740.8(4) Å <sup>3</sup>	3624.1(4) Å <sup>3</sup>	1730.6(2) Å <sup>3</sup>
Z	4	4, ½	1
Peso fórmula	947.81	867.05	1839.43
Densidad (calc.)	1.683 g cm <sup>-3</sup>	1.589 g cm <sup>-3</sup>	1.765 g cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	4.007 mm <sup>-1</sup>	0.785 mm <sup>-1</sup>	4.334 mm <sup>-1</sup>
Radiación	M <sub>o</sub> -K <sub>α</sub> (λ=0.71073Å)	Mo-K <sub>α</sub> (λ = 0.71073 Å)	M <sub>o</sub> -K <sub>α</sub> (λ=0.71073Å)
Temperatura	299(2)K	300(2) K	299(2)K
Índices R finales [I<2σ(1)]	R <sub>1</sub> = 3.77%, wR <sub>2</sub> = 7.70%	R <sub>1</sub> =2.92 %, wR <sub>2</sub> =6.68%	R <sub>1</sub> = 3.31%, wR <sub>2</sub> = 8.21%
Índices R finales [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 6.18%, wR <sub>2</sub> =8.52%	R <sub>1</sub> =4.01%, wR <sub>2</sub> =7.14%	R <sub>1</sub> = 4.06%, wR <sub>2</sub> =8.61%

Se observa que las distancias de enlace Pd-S y Pd-P son más largas que las publicadas por Wei y Liu<sup>86</sup> para un compuesto mononuclear análogo no fluorado. Esto no es raro, debido a que los átomos de flúor disminuyen la capacidad donadora del azufre y por lo tanto, la distancia de enlace. El sistema cristalino y grupo espacial de ambos compuestos es el mismo, a diferencia del compuesto mononuclear de platino de esta tesis (tabla 2.26) que tienen parámetros de rayos X diferentes.

**TABLA 2.27. Distancias y ángulos de enlace del compuesto [Pd(*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(dppe)]**

DISTANCIAS DE ENLACE (Å)			
Pd(1)-P(1)	Pd(1)-P(1)#1	Pd(1)-S(1)	Pd(1)-S(1)#1
2.2703(7)	2.2703(7)	2.3642(7)	2.3642(7)
ANGULOS DE ENLACE (°)			
P(1)-Pd(1)-P(1)#1	P(1)-Pd(1)-S(1)	P(1)#1-Pd(1)-S(1)	P(1)-Pd(1)-S(1)#1
85.07(4)	172.23(3)	87.29(3)	87.29(3)
P(1)#1-Pd(1)-S(1)#1	S(1)-Pd(1)-S(1)#1	C(1)-S(1)-Pd(1)	
172.23(3)	100.37(4)	109.97(9)	

**2.2.3.3. [Pt<sub>2</sub>(μ-*o*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>](SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

La estructura obtenida por difracción de rayos X para el compuesto [Pt<sub>2</sub>(*o*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>] (figura 2.35) muestra un anillo [Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>] plano, la configuración de los ligantes tiolato puente es *anti* de uno con respecto a otro. Los principales parámetros de difracción de rayos X son mostrados en la tabla 2.26. Las principales distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación son mostradas en la tabla 2.28. Se observa que las distancias de enlace Pt-S puente son más largas que las Pt-S terminal observadas en el compuesto mononuclear análogo a este compuesto y también más largas que las correspondientes Pt-μS de los compuestos dinucleares *per*-azufrados análogos (sección 2.1), lo que indica que el ligante dppe tiene una influencia *trans* mayor que los tiolatos fluorados utilizados. Las distancias Pt-S *trans* a fosfina concuerdan muy bien con los valores publicados para compuestos dinucleares con puente tiolato.<sup>23, 26, 36</sup>

De manera similar a los compuestos dinucleares *per*-azufrados estudiados en esta tesis y de acuerdo a los estudios mediante RMN a temperatura variable, la conformación del anillo [M<sub>2</sub>(μ-SR)<sub>2</sub>] se mantiene tanto en disolución como en estado sólido.

Al comparar los parámetros de difracción de rayos X de este compuesto con los obtenidos para los compuestos dinucleares *per*-azufrados, se observa que éstos son muy diferentes, sin embargo, son comparables con los del compuesto mononuclear con el mismo ligante tiolato (tabla 2.26). Existe una gran diferencia en el volumen de la celda, entre el compuesto mononuclear y el dinuclear, debido a que existen dos moléculas del compuesto

mononuclear con diferente orientación en la misma celda, como se indicó en la sección 2.2.3.1.

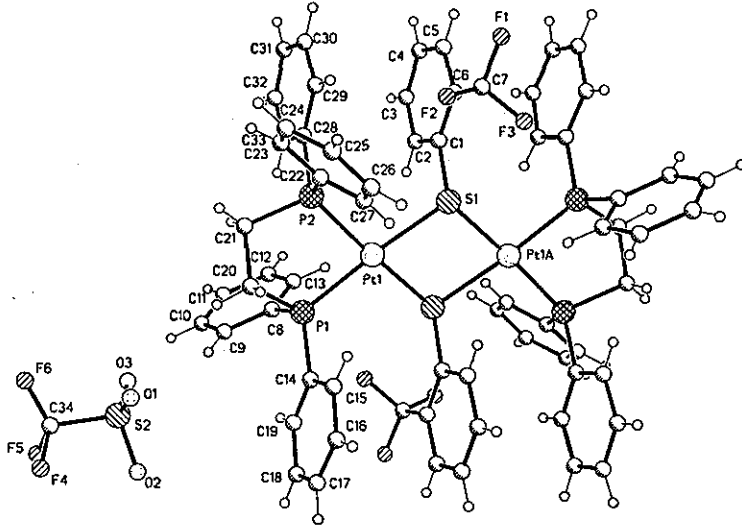
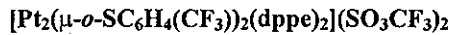


FIGURA 2.35. Estructura del compuesto  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

TABLA 2.28. Distancias y ángulos de enlace del compuesto



DISTANCIAS DE ENLACE (Å)				
Pt(1)-P(1)	Pt(1)-P(2)	Pt(1)-S(1)	Pt(1)-S(1)#1	S(1)-Pt(1)#1
2.2722(10)	2.2709(10)	2.3759(10)	2.3749(10)	2.3749(10)
ANGULOS DE ENLACE (°)				
P(2)-Pt(1)-P(1)	P(2)-Pt(1)-S(1)#1	P(1)-Pt(1)-S(1)#1	P(2)-Pt(1)-S(1)	P(1)-Pt(1)-S(1)
84.55(4)	172.62(4)	98.68(4)	97.54(4)	173.22(4)
S(1)#1-Pt(1)-S(1)	Pt(1)#1-S(1)-Pt(1)	C(1)-S(1)-Pt(1)#1	C(1)-S(1)-Pt(1)	
80.03(4)	99.97(4)	111.85(14)	110.98(14)	

### 2.2.3.4. $[\text{PdPt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

La estructura de rayos X del compuesto  $[\text{PdPt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (figura 2.36) presenta una estructura del anillo  $[\text{PdPt}(\mu\text{-SR})_2]$  plana, la conformación de los ligantes tiolato puente es *anti* como se observó para los casos anteriores.

La técnica de difracción de rayos X para compuestos heterodinucleares de paladio y platino, no permite distinguir entre las distancias  $\text{Pd}-\mu\text{X}$  y  $\text{Pt}-\mu\text{X}$ <sup>67, 69</sup>. Lo anterior es debido a que la probabilidad de encontrar en el mismo sitio a un átomo de paladio o platino es la misma, lo que hace a la molécula centrosimétrica, aunque químicamente no lo sea. Sin embargo, para este compuesto (pág. 75) los resultados de resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas, dan evidencia de la presencia del compuesto heteronuclear.

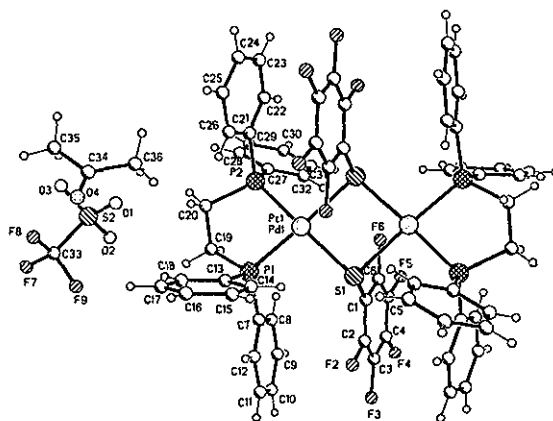
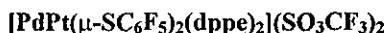


FIGURA 2.36. Estructura de rayos X del compuesto  $[\text{PdPt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

El cristal de este compuesto pertenece al mismo grupo espacial que el obtenido para el compuesto dinuclear de platino análogo con  $\text{R} = o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ . El volumen de la celda de ambos compuestos está en el intervalo de  $1700\text{-}2000 \text{ \AA}^3$ , mientras que en los compuestos dinucleares *per*-azufrados el intervalo es de  $3800\text{-}4900 \text{ \AA}^3$ . Las principales distancias y ángulos de enlace se presentan en la tabla 2.29 y los parámetros de difracción de rayos X en la tabla 2.30.

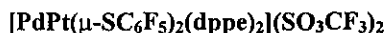
Las distancias M- $\mu$ S en el compuesto heteronuclear son más largas que las publicadas para enlaces Pt-S *trans* a fosfina en compuestos dinucleares<sup>23, 26, 36</sup>, debido a que además de la influencia *trans* del ligante dppe, el poder electroattractor que los cinco átomos de flúor ejercen sobre el azufre, disminuyen la distancia de enlace M-S.

**TABLA 2.29. Distancias y ángulos de enlace del compuesto**



DISTANCIAS DE ENLACE (Å)				
Pt(1)-P(1)	Pt(1)-P(2)	Pt(1)-S(1)	Pt(1)-S(1)#1	S(1)-Pt(1)#1
2.2642(12)	2.2616(12)	2.4051(11)	2.4142(11)	2.4142(11)
ANGULOS DE ENLACE (°)				
P(2)-Pt(1)-P(1)	P(2)-Pt(1)-S(1)#1	P(1)-Pt(1)-S(1)#1	P(2)-Pt(1)-S(1)	P(1)-Pt(1)-S(1)
84.96(5)	94.42(4)	174.93(4)	175.68(4)	96.13(4)
S(1)#1-Pt(1)-S(1)	Pt(1)#1-S(1)-Pt(1)	C(1)-S(1)-Pt(1)#1	C(1)-S(1)-Pt(1)	
84.86(4)	95.14(4)	104.73(16)	105.56(15)	

**TABLA 2.30. Parámetros de difracción de rayos X del compuesto**



Fórmula empírica	[C <sub>64</sub> H <sub>48</sub> F <sub>10</sub> P <sub>4</sub> PdPtS <sub>2</sub> ](SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Color	Amarillo
Tamaño de cristal	0.70x0.3x0.3 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de celda unitaria	a=11.5690(10), b=12.7451(13), c=14.3324(10)Å; $\alpha$ =83.065(7), $\beta$ =69.682(4), $\gamma$ =73.785(7)°
Volumen	1902.3(3) Å <sup>3</sup>
Z	1
Peso fórmula	1910.81
Densidad (calc)	1.668 g cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	2.359 mm <sup>-1</sup>
Radiación	M <sub>o</sub> -K $\alpha$ ( $\lambda$ =0.71073Å)
Temperatura	300(2)K
Índices R finales [ $I < 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 3.72%, wR <sub>2</sub> = 8.31%
Índices R finales [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 4.96%, wR <sub>2</sub> = 8.91%

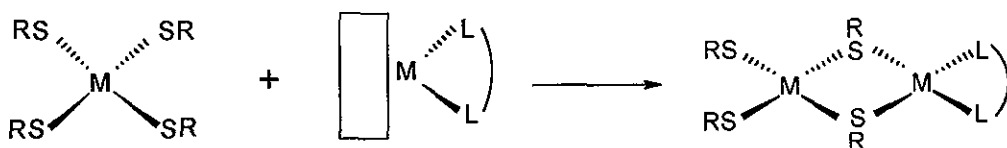
## 2.3 COMPUESTOS DE FÓRMULA GENERAL



### 2.3.1 Síntesis y caracterización

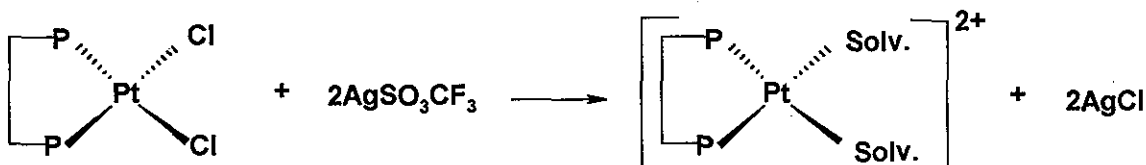
Para sintetizar los compuestos con fórmula general  $[M(\mu-SR_F)(SR_F)(dppe)]_2$  se estudiaron las rutas III y IV.

#### 2.3.1.1. Ruta de síntesis III

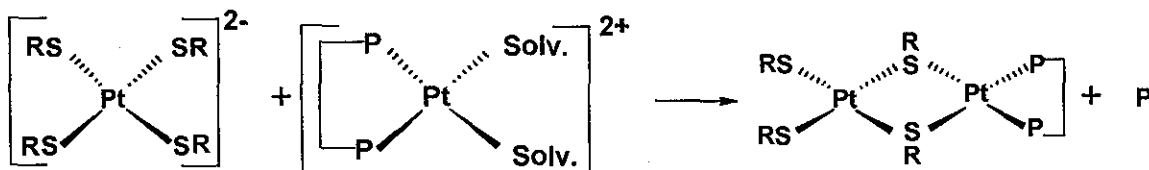


El grupo saliente ( $\square$ ) utilizado en este tipo de reacciones fue el solvato con el anión triflato. El esquema de síntesis para este tipo de reacciones es el siguiente:

Reacción 2.18



Reacción 2.19



R = *p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)

P-P = dppe = 1,2-bis(difenilfosfino)etano

P = compuesto polinuclear

La reacción 2.18 se lleva a cabo en atmósfera inerte, utilizando como disolvente acetona (secada y purificada por métodos convencionales), la reacción se caracteriza por la presencia de turbidez en la disolución, debido al cloruro de plata. Después de 48 horas de agitación, se filtra con celita y se adiciona el tetratiolilplatino de potasio disuelto en acetona. El solvato producido en la reacción 2.18 no se caracterizó, sin embargo, la presencia de cloruro de plata se utilizó como indicativo de que la reacción se había llevado a cabo. La reacción 2.19 tiende a polimerizar, para disminuir esta tendencia, se utiliza un exceso de solvato, esto implica utilizar un exceso del 10% de  $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$  con respecto a la cantidad estequiométricamente calculada de acuerdo a la reacción 2.18 y un tiempo de reacción de 10 minutos. De esta manera, se obtiene un sólido cristalino naranja, soluble en acetona, con un rendimiento de 73% y punto de fusión de 130-132 °C.

Si no se utiliza el exceso de  $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$  y se utilizan tiempos de reacción mayores a 15 minutos, los productos polimerizan, como resultado de este proceso se obtienen los compuestos A y B que se presentan en la figura 2.37.

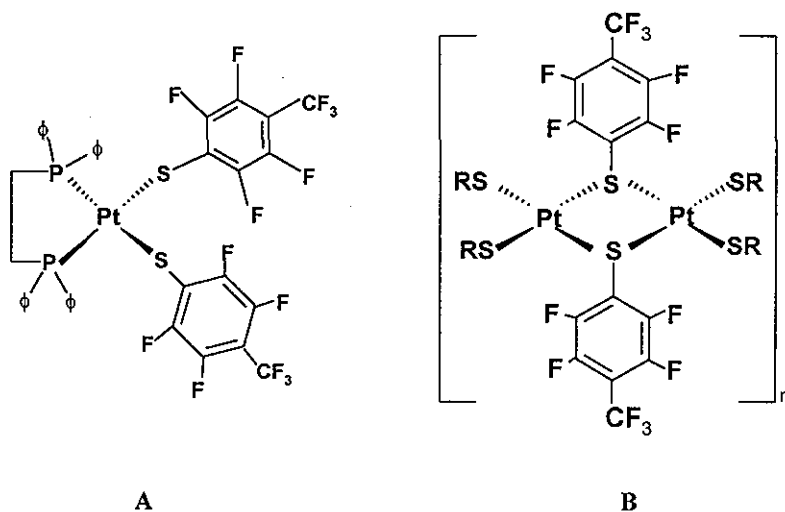
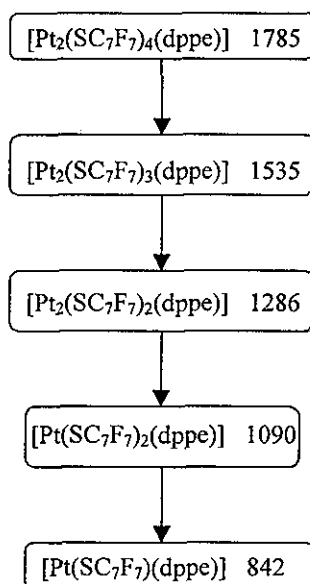


FIGURA 2.37. Productos (A y B) de la reacción de polimerización de  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_7\text{F}_7)_4(\text{dppe})]$

La fragmentación observada en espectrometría de masas del compuesto  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$  se presenta en la figura 2.38. En infrarrojo se observan las bandas características del tiolato: 1642.2m, 827.14m, 1180.18i, 1142.00i, 979.11i, 1478.67mi, 1325.05mi (mi = muy intensa, i = intensa, m = mediana). Más las características del ligante dppe: Las bandas que presenta el espectro de infrarrojo para este compuesto son: 3340.00d, 2928.89d, 1557.92d, 1394.42d, 998.58d, 881.88d, 1106.04m, 691.39m, 534.59m, 484.31m, 714.09i (mi = muy intensa, i = intensa, m = mediana, d = débil).



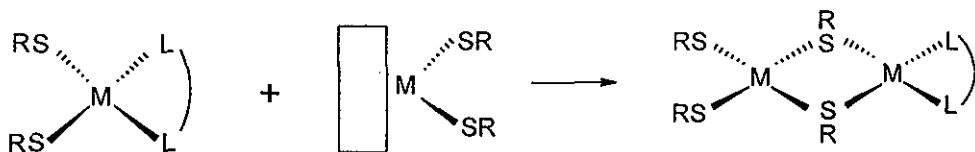
**FIGURA 2.38.** Esquema de fragmentación en espectrometría de masas del compuesto  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_7\text{F}_7)_4(\text{dppe})]$

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  presenta una señal singulete con un desplazamiento de 51.71 ppm con sus respectivos satélites de platino. La constante de acoplamiento platino - fósforo es de 3058.76 Hz. Al comparar los valores de constantes de acoplamiento de los compuestos estudiados en esta tesis que tienen el mismo ligante tiolato que el compuesto que se estudia en esta sección, se obtiene la siguiente tendencia:  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})] \approx [\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})] < [\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-}$



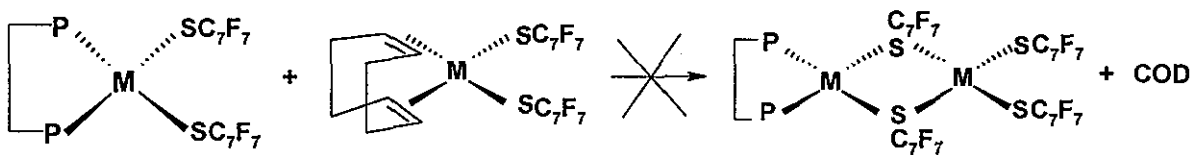
$\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2(\text{dppe})_2(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ . Lo que indica que el compuesto  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-}\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)(p\text{-}\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})]$  tiene un enlace Pt-P más débil que el compuesto dinuclear con dos ligandos quelato y por lo tanto se espera que el enlace Pt-S sea más fuerte, probablemente ésta sea una de las razones de polimerización de la molécula. En RMN  $^{19}\text{F}$  se observan señales dobles para cada núcleo con una integral relativa 1:1 para cada una de ellas, los desplazamientos son -55.95 y -56.42 ppm (núcleos de flúor del grupo trifluorometil en posición *para*); -127.02 y -132.37 ppm (núcleos de flúor en posición *orto*); -142.15 y -146.21 ppm (núcleos de flúor en posición *meta*); y en -78.37 ppm la señal correspondiente al anión triflato; cabe mencionar que sólo una de las señales asignadas a los núcleos de flúor en posición *orto* es ancha. Lo anterior nos lleva a asignar cada uno de los grupos de señales a los ligandos tiolato puente y terminal respectivamente.

### 2.3.1.2. Ruta de síntesis IV



El grupo saliente ( $\square$ ) utilizado en este tipo de reacciones fue el 1,5 ciclooctadieno.

El esquema de síntesis para este tipo de reacciones es el siguiente:



Las condiciones de reacción que se utilizaron en los intentos de llevar a cabo esta síntesis son las siguientes:

1. Acetona como disolvente, agitación a temperatura ambiente y el sistema abierto a la atmósfera.
2. Reflujo de acetona durante 168 horas.
3. Reflujo de tolueno durante 120 horas.

Sin embargo, no se observó desplazamiento de 1,5-cilooctadieno, lo que indica que la reacción no se llevó a cabo.

### **2.3.2. Estudios de Resonancia magnética nuclear de $^{19}\text{F}$ a temperatura variable del compuesto $[\text{Pt}_7(\text{SC}_7\text{F}_7)_4(\text{dppe})]$**

Los experimentos que se describen a continuación se llevaron a cabo utilizando acetona deuterada como disolvente. Debido a los problemas de polimerización no se logró obtener el compuesto con alto grado de pureza, por lo que el espectro tiene señales que no corresponden con la formulación propuesta y que no presentan cambios en el estudio dinámico. Sin embargo, en ocasiones las señales de las impurezas se traslapan con las señales del compuesto e impiden ver de manera clara el comportamiento dinámico.

A temperatura ambiente el compuesto presenta dos grupos de señales con integración 1:1, uno de los grupos presenta un ancho de señal relativamente mayor al de las otras señales, por lo que son asignadas a los núcleos de flúor de los tiolatos puente y el otro grupo de señales es asignado a los núcleos de flúor de los tiolatos terminales. De esta manera la descripción de las señales en orden creciente al campo es: dos señales con multiplicidad de *pseudotriplete* desplazadas a -55.95 y -56.42 ppm son asignadas a los núcleos de flúor en posición *para* de los ligantes tiolato puente y terminal respectivamente; otro par de señales desplazadas a -127.02 y -132.37 ppm, la primera es más ancha que la segunda y se asignó a los núcleos de flúor en posición *orto* de los ligantes tiolato puente y terminal respectivamente; el otro par de señales tiene desplazamientos de -142.15 y -146.21 ppm y fueron asignadas a los núcleos de flúor en posición *meta* de los ligantes tiolato puente y terminal respectivamente. Y en -78.37 ppm la señal correspondiente al anión triflato.

Al aumentar la temperatura hasta 50 °C no se observa que las señales asignadas a los núcleos de flúor de los ligantes tiolato puente se definan mejor, lo que indica que el proceso o los procesos que se llevan a cabo aumentan de velocidad, aunque no se llegue a la etapa de intercambio rápido o mejor dicho al límite superior de éste.

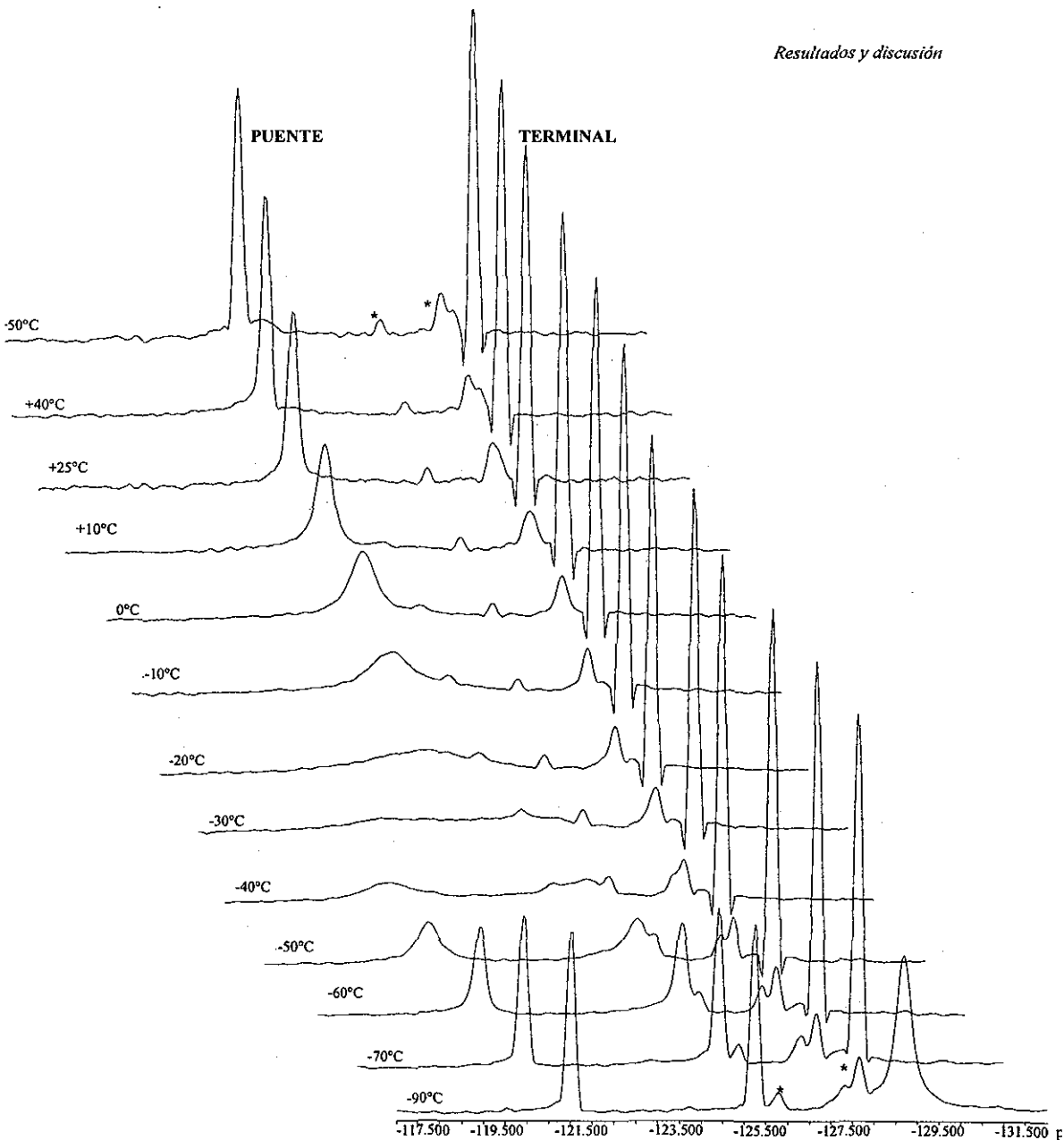
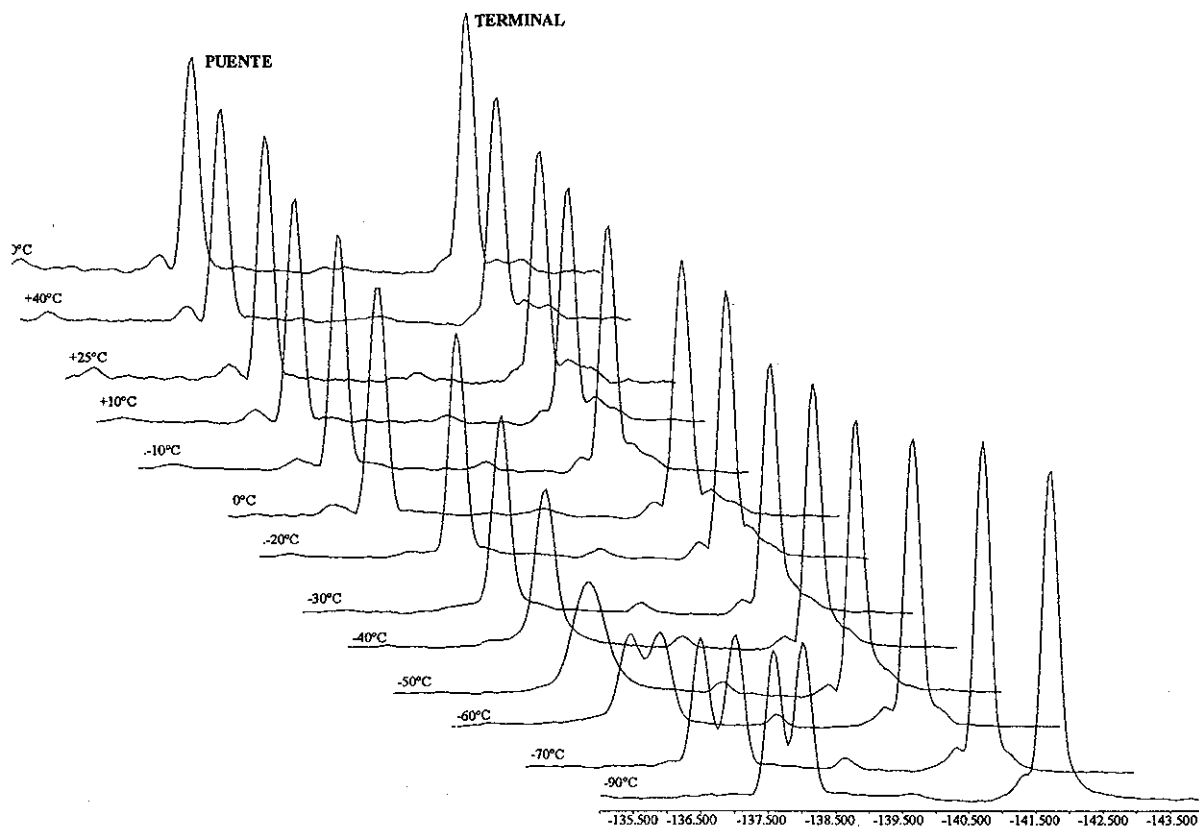


FIGURA 2.39. SEÑALES EN RMN DE  $^{19}\text{F}$  A TEMPERATURA VARIABLE DE LOS NUCLEOS ORTO PUENTE Y TERMINAL DEL COMPUESTO  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$  (\*=impureza).



**FIGURA 2.40. RMN DE  $^{19}\text{F}$  A TEMPERATURA VARIABLE. SEÑALES DE LOS NUCLEOS DE FLUOR EN POSICION *META* PUENTE Y TERMINAL DEL COMPUESTO  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$ .**

Al disminuir la temperatura se observa que la señal asignada a los núcleos de flúor en posición *orto* de los ligantes puente se desdobra en dos señales de igual intensidad (figura 2.39) lo que indica que existe un proceso de rotación restringida. Acerca del proceso de inversión del átomo de azufre, el cual es característico del átomo de azufre cuando se encuentra tricoordinado no se observa con claridad debido a la presencia de impurezas en la zona en la que se espera se observen las señales de los isómeros generados por este proceso.

Cabe mencionar que las impurezas observadas no cambian considerablemente durante el estudio a temperatura variable, lo que ayuda a confirmar tentativamente que no existe desdoblamiento de señales que pudieran atribuirse al proceso de inversión del átomo de azufre. Las señales asignadas a los núcleos de flúor en posición *para* no cambian significativamente a lo largo del proceso, confirmando que únicamente se observa el proceso de rotación restringida del enlace S-C. En cuanto a las señales asignadas a los núcleos de flúor en posición *meta* también al disminuir la temperatura se observa un desdoblamiento en dos señales (figura 2.40) como es esperado para el proceso de rotación restringida del enlace S-C.

Se realizó un experimento NOE diferencial<sup>82</sup> a  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  (figura 2.41), se irradió una de las señales asignadas a uno de los núcleos de flúor en posición *orto* que presenta rotación restringida. Los resultados muestran que los núcleos de flúor *orto* se interconvierten entre sí a través de un proceso dinámico que se ha interpretado como rotación restringida del enlace S-C. Debido a que a esta temperatura aún no se llega al intercambio lento, al irradiar selectivamente una señal ( $\delta = 120.83\text{ ppm}$ ), automáticamente se irradia la otra ( $\delta = -125.68\text{ ppm}$ ) como consecuencia del proceso dinámico.

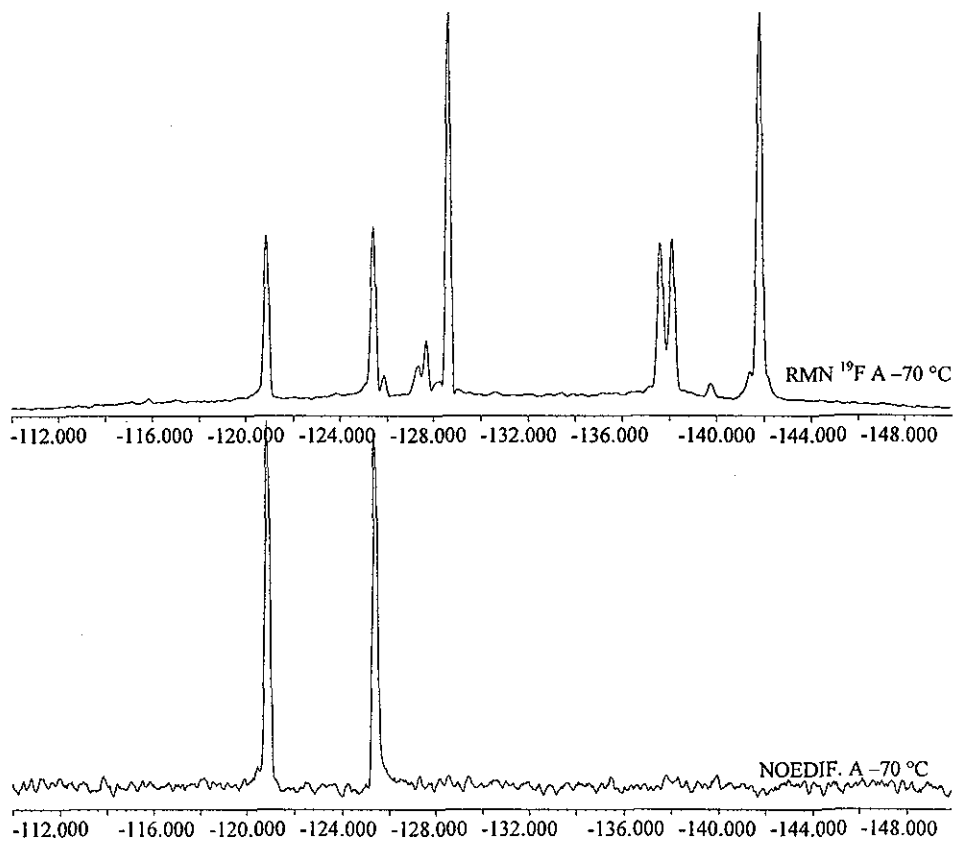
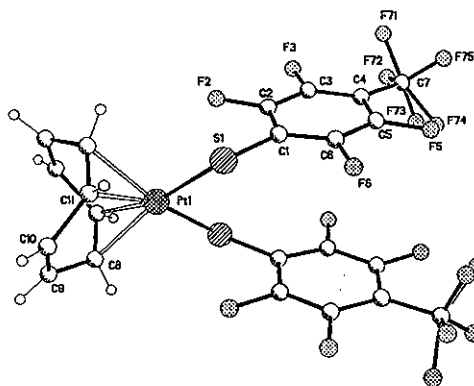


FIGURA 2.41. NOE DIFERENCIAL DE  $^{19}\text{F}$  PARA EL COMPUESTO  
 $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$ .

### 2.3.3. Estructura de $[Pt(p-SC_6F_4(CF_3)_2)(COD)]$

La estructura obtenida por difracción de rayos X del monocristal muestra una estructura de la esfera de coordinación cuadrada característica de los complejos de platino II (figura 2.42). Las principales longitudes y ángulos de enlace son presentadas en la tabla 2.31.



**FIGURA 2.42. Estructura cristalina de  $[Pt(p-SC_6F_4(CF_3)_2)(COD)]$**

En la sección 2.1 se presentó la síntesis de compuestos dinucleares *per*-azufrados por desplazamiento de 1,5-ciclooctadieno con buenos resultados, sin embargo, la ruta de reacción IV no tuvo éxito (pág. 113 de esta tesis), a pesar de que ambas son reacciones de desplazamiento y el grupo saliente en ambas es 1,5-ciclooctadieno

Se han publicado<sup>88</sup> compuestos mononucleares de platino con 1,5-ciclooctadieno y ligantes tiolato no fluorados, donde la distancia de enlace Pt-S se encuentra en el intervalo de 2.2874-2.2916 Å, valores más pequeños comparados con los informados en la tabla 2.31. Sin embargo, la distancia de enlace Pt-S en compuestos mononucleares de platino con ligantes tiolato no fluorados y fosfinas<sup>88</sup>, esta en el intervalo de 2.3162-2.3330 Å, valores que son de magnitud similar con los informados en la tabla 2.31. Lo anterior indica la debilidad del enlace Pt-S en el compuesto  $[Pt(p-SC_6F_4(CF_3)_2)(COD)]$ .

TABLA 2.31. Principales distancias y ángulos de enlace del compuesto



DISTANCIAS DE ENLACE (Å)			
Pt(1)-C(11)	2.188(5)	Pt(1)-C(11)#1	2.188(5)
Pt(1)-C(8)#1	2.202(5)	Pt(1)-C(8)	2.202(5)
Pt(1)-S(1)#1	2.3242(11)	Pt(1)-S(1)	2.3242(11)
ÁNGULOS DE ENLACE (°)			
C(11)-Pt(1)-C(11)#1	93.3(3)	C(11)-Pt(1)-C(8)#1	36.3(2)
C(11)#1-Pt(1)-C(8)#1	81.0(2)	C(11)-Pt(1)-C(8)	81.0(2)
C(11)#1-Pt(1)-C(8)	36.3(2)	C(8)#1-Pt(1)-C(8)	91.0(3)
C(11)-Pt(1)-S(1)#1	163.48(17)	C(11)#1-Pt(1)-S(1)#1	87.60(16)
C(8)#1-Pt(1)-S(1)#1	159.00(17)	C(8)-Pt(1)-S(1)#1	90.18(16)
C(11)-Pt(1)-S(1)	87.60(15)	C(11)#1-Pt(1)-S(1)	163.48(17)
C(8)#1-Pt(1)-S(1)	90.18(15)	C(8)-Pt(1)-S(1)	159.00(17)
S(1)#1-Pt(1)-S(1)	96.17(6)		

De acuerdo a la clasificación ácido - base en términos de orbitales moleculares de Jensen<sup>70</sup> las interacciones que se dan en las rutas de reacción II (compuestos *per*-azufrados, pág. 35) y IV (pág. 112) se pueden considerar como interacciones tipo “ $n\sigma^*$ ”, es decir que participa una especie con orbital donador “ $n$ ” y una especie con un orbital aceptor  $\sigma^*$ . Cabe mencionar que aunque ambas reacciones son del mismo tipo, la especie con orbital donador “ $n$ ” no tiene las mismas características; en la ruta de reacción IV, los ligantes tiolato (de la especie donadora) que son los que poseen el orbital donador tipo “ $n$ ” tienen en posición *trans* una difosfina, que de acuerdo a trabajos publicados anteriormente<sup>87</sup> ejerce una fuerte influencia *trans*, lo que hace menos disponible a los electrones del orbital donador “ $n$ ”, a diferencia de la ruta de reacción I, donde el ligante tiolato con orbital donador “ $n$ ” tiene *trans* a otro ligante tiolato y por lo tanto hay una mayor disposición electrónica que en el caso anterior.

Con el objetivo de buscar una explicación a este hecho se analizarán las estructuras de rayos X de las materias primas y de esta manera poder comparar la influencia *trans* de los ligantes involucrados. Al comparar las distancias de enlace Pt- $\mu$ S de los compuestos dinucleares *per*-azufrados (tabla 2.32) con las del compuesto mononuclear de platino [Pt(*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>(COD)], se observa que éstas son de similar magnitud a las primeras, lo que

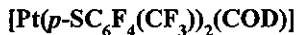


indica que la fuerza del enlace no es la fuerza directriz de este tipo de reacciones, sino probablemente la nucleofilia del azufre del tiolato. Los parámetros de difracción de rayos X del compuesto  $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2(\text{COD}))]$  se presentan en la tabla 2.33.

**TABLA 2.32. Distancias de enlace Pt-S de diferentes compuestos**

COMPUESTO	Pt(1)-S(2)	Pt(1)-S(1)#1
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{p-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)_2]$	2.306(4)	2.323(3)
	Pt(1)-S(3)	Pt(1)-S(1)
	2.325(4)	2.326(3)
$[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{COD})]$	Pt(1)-S(1)#1	Pt(1)-S(1)
	2.3242(11)	2.3242(11)
$[\text{Pt}(o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})]$	Pt(2)-S(52)	Pt(2)-S(51)
	2.3636(15)	2.3685(14)
$[\text{Pt}_2(o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	Pt(1)-S(1)	Pt(1)-S(1)#1
	2.3759(10)	2.3749(10)

**TABLA 2.33. Datos de difracción de rayos X del compuesto**



Fórmula empírica	$\text{C}_{22}\text{H}_8\text{F}_{14}\text{PtS}_2$
Color	Amarillo
Tamaño de cristal	$0.38 \times 0.28 \times 0.20 \text{ mm}^3$
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de celda unitaria	$a=18.4374(15)$ , $b=12.9716(10)$ , $c=13.3604(11)\text{Å}$ ; $\beta=131.392(3)^\circ$
Volumen	$2397.1(3) \text{ Å}^3$
Z	4
Peso fórmula	797.49
Densidad (calc)	$2.210 \text{ g cm}^{-3}$
Coefficiente de absorción	$6.148 \text{ mm}^{-1}$
Radiación	$\text{Mo-K}_\alpha$ ( $\lambda=0.71073\text{Å}$ )
Temperatura	298(2)K
Índices R finales [ $I < 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 3.26\%$ , $wR_2 = 7.17\%$
Índices R finales [todos los datos]	$R_1 = 4.60\%$ , $wR_2 = 7.77\%$

# CONCLUSIONES

- Los compuestos dinucleares de fórmula general  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{SR})_2]$  (donde  $\text{R} = p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_5$ ,  $p\text{-SC}_6\text{HF}_4$ ), presentan dos procesos dinámicos en disolución: Rotación restringida del enlace S-C e inversión del átomo de azufre.
- El orden decreciente de energías de activación para el proceso de inversión del átomo de azufre es  $X_2[\text{Pt}_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_6] > X_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6] > X_2[\text{Pt}_2(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_6]$ , el cual está de acuerdo con el decremento en el número de átomos de flúor del ligante tiolato.
- El isómero *anti* es más abundante que el isómero *syn*, como consecuencia de los efectos estéricos, tanto en estado sólido como en disolución.
- En el proceso de rotación restringida, los efectos estéricos tienen una mayor influencia en la energía de activación que los efectos electrónicos.
- La estructura en estado sólido de los compuestos dinucleares *per*-azufrados  $X_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{SR})_2]$  para la esfera de coordinación es cuadrada, de acuerdo a lo esperado para una configuración electrónica  $d^8$  de platino II.
- La estructura del anillo  $[\text{Pt}\text{-}\mu\text{-SR}]_2$  de los compuestos dinucleares *per*-azufrados es plana tanto en estado sólido como en disolución.
- Se confirma que como era de esperarse que las distancias de enlace Pt-S puente son más largas que las distancias de enlace Pt-S terminal.
- Al cambiar el número de átomos de flúor en el ligante tiolato la distancia de enlace Pt-S no cambia significativamente.
- En los compuestos mononucleares de tipo  $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{dppe})]$ , al aumentar el número de átomos de flúor en el ligante tiolato, aumenta la constante de acoplamiento Pt-P, consecuencia de la influencia *trans*.
- En los compuestos dinucleares de paladio el desplazamiento químico en resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  varía de acuerdo a la electronegatividad del ligante tiolato *trans* al ligante dppe.
- La energía de activación del proceso de rotación restringida en los compuestos dinucleares de tipo  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{dppe})_2]$ , tiene la siguiente tendencia:  $\text{R} = p\text{-SC}_6\text{HF}_4 >$

$p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3) > \text{SC}_6\text{F}_5$ . Sin embargo, la diferencia en magnitud de éstas no es significativa, lo que indica que los efectos electrónicos no tienen una influencia significativa.

- El proceso de rotación restringida del enlace S-C en los complejos de platino es característico de los ligantes tiolato puente.
- La rotación restringida de los compuestos dinucleares de paladio de tipo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{dppe})_2]$  presentan una energía de activación menor a la de los compuestos análogos de platino, consecuencia de la debilidad del enlace M-S.
- Los compuestos de tipo  $[\text{M}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{dppe})_2]$  presentan energía de activación relativamente bajas para el proceso de inversión de azufre, debido a la influencia *trans* del ligante dppe.
- Las distancias de enlace Pt-S puente son más largas en los compuestos de tipo  $[\text{M}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{dppe})_2]$  que en los compuestos de tipo  $[\text{M}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{SR})_2]$ , lo que indica que el ligante dppe tiene una influencia *trans* mayor que los tiolatos fluorados utilizados.
- Las constantes de acoplamiento Pt-P tienen el siguiente orden decreciente:  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2(\text{dppe}))] \approx [\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})] < [\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ , lo que indica que los dos primeros compuestos tienen el enlace Pt-S más débil.
- De acuerdo a las estructuras de rayos X, el orden decreciente de influencia *trans* para los ligantes empleados es: dppe > COD > tiolato.
- Probablemente en las reacciones donde se utiliza COD (1,5-ciclooctadieno), la fuerza directriz de la reacción es la nucleofilia del ligante tiolato más que la labilidad del ligante COD.

# CAPITULO 3

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los detalles experimentales de la síntesis de las reacciones estudiadas. La información esta organizada en cuatro secciones. En la primera se describe el equipo utilizado para la caracterización de los compuestos y en las tres secciones siguientes se describe la síntesis de acuerdo la fórmula general de los compuestos.

### 3.1 MATERIAL Y EQUIPO

El compuesto tetracloroplatinato de potasio, fue adquirido comercialmente de Aldrich Chemical Company, conociendo de antemano que ha sido reportado<sup>89</sup> como un compuesto cristalino rojo con punto de fusión mayor a 270 °C. El 1,5-ciclooctadieno y los disolventes se adquirieron con la marca comercial J.K. Baker.

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

Todos los análisis espectroscópicos se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM. Cada uno de los equipos, así como el personal que realizó los análisis se nombran a continuación.

Los espectros de RMN fueron realizados por Oscar Salvador Yáñez Muñoz y Rosa Isela del Villar Morales en un equipo Varian Unity INOVA de 300 MHz. Las sustancias de referencia fueron: 1) TMS (tetrametilsilano) para RMN de  $^1\text{H}$ , operando a 299.7 MHz; 2) ATF (ácido trifluoroacético) para RMN de  $^{19}\text{F}$ , operando a 282.0 MHz;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ácido fosfórico) para RMN de  $^{31}\text{P}$ , operando a 121.3 MHz.

Los espectros de masas fueron realizados por Georgina Duarte Lisci y Margarita Guzmán Villanueva en un Espectrómetro de masas JEOL Modelo SX-102A. La técnica utilizada fue FAB con Xenón. El método de inyección de muestra fue directa, con alcohol 3-nitro bencílico como matriz.

El análisis elemental fue realizado por Margarita Guzmán Villanueva en un equipo FISIONS modelo EA-1108.

Los espectros de infrarrojo fueron realizados por Marisela Gutiérrez Franco en un espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer modelo 1605. Las muestras se prepararon como pastillas de CsI.

La difracción de rayos X fue realizada por Silvain Bernés en un difractor Bruker<sup>90</sup> P4 a 295 K.

### 3.2 COMPUESTOS QUE PARTICIPAN EN LA SINTESIS DE COMPUESTOS CON FÓRMULA GENERAL $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{SR})_4]$

$\text{Pb}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2$ . En un matraz de bola se disuelven 2.00 mmol de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  en 50 ml de agua y se adicionan lentamente 4.00 mmol de  $p\text{-HSC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)$ , la reacción se mantiene en agitación durante 24 horas produciendo un precipitado amarillo ( $\text{Pb}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2$ ), el cual fue filtrado y secado. La sal de plomo fue recristalizada en acetona, el rendimiento obtenido es de 80%. Al determinar el punto de fusión se observa que descompone en 230 °C, sin fundir. Los resultados del análisis elemental para  $\text{C}_{14}\text{F}_{14}\text{S}_2\text{Pb}$  son %calculado(%experimental): C, 23.84(23.8); S, 9.09(9.06). Las principales señales de

infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) son: 1642i, 1474mi, 1325mi, 1179mi, 1156mi, 1137mi, 977mi, 830mi, 715mi.

$\text{K}_2[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$ . En un matraz redondo se disuelven 4.82 mmol de KOH en 10 ml de agua y se adicionan 4.82 mmol de H- $p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)$ , la mezcla se calienta a  $50^\circ\text{C}$ . Después de 30 minutos se adiciona gota a gota una solución de 1.2 mmol de  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  en 10 ml de agua, la reacción se mantiene en agitación durante 2 horas. La mezcla se filtra, obteniéndose un sólido rojo  $\text{K}_2[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$  con un rendimiento del 74%. Al determinar el punto de fusión se observa que descompone a  $240^\circ\text{C}$ , sin fundir. Los resultados de análisis elemental para  $\text{C}_{28}\text{F}_{28}\text{K}_2\text{PtS}_4$  son %calculado(%experimental): C, 26.49(26.4); S, 10.1(10.0). Las principales señales en el infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) son: 1644i, 1469mi, 1328mi, 1181i, 1139i, 969mi, 827i, 714i.

$[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{COD})]$ . En un matraz redondo se colocan 0.27 mmol de  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  en acetona y se adiciona una solución de 0.27 mmol de  $\text{Pb}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2$  en acetona, obteniéndose una solución amarilla con un precipitado blanco, el cual se filtra y se lava con acetona. La solución fue evaporada a sequedad bajo presión reducida, produciendo microcristales amarillo pálido de  $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{COD})]$  con un rendimiento de 93%. Al determinar el punto de fusión se observa que descompone a  $247^\circ\text{C}$ . Los resultados de análisis elemental de  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{F}_{14}\text{PtS}_2$  son calculado(experimental): C, 32.97(32.8); H, 1.51(1.5); S, 8.0(8.1). Las principales señales de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) son: 1643m, 1476mi, 1430m, 1386m, 1323mi, 1175i, 1144i, 976mi, 830i, 714i.

$\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$ . En un matraz tipo Schlenk se colocan 0.079 mmol de  $\text{K}_2[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$  en 25 ml de acetona y se adiciona una solución de 0.079 mmol de  $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2\text{COD}]$  en 25 ml de acetona, la reacción se mantiene bajo reflujo. El curso de la reacción se sigue por cromatografía de capa fina usando sílica gel. Después de 63 horas, se destila el disolvente bajo vacío. El producto se lava con benceno para producir  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$  con un rendimiento de 86%. Al determinar el punto de fusión se observa que descompone a  $245^\circ\text{C}$ , sin fundir. Los resultados de análisis elemental %calculado(%experimental) son: C, 26.76(26.7); S,

10.21(10.1). Las principales señales en el infrarrojo( $\text{cm}^{-1}$ ) son: 1643m, 1475mi, 1178i, 1327mi, 976i, 828m, 715i.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$ . Este compuesto fue obtenido después de un tratamiento del compuesto anterior  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$  con  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Cl}$  en acetona y a temperatura ambiente, con un rendimiento del 91%. El punto de fusión del producto obtenido es 119-120 °C. Los resultados de análisis elemental de  $\text{C}_{74}\text{H}_{72}\text{F}_{42}\text{N}_2\text{S}_6\text{Pt}_2$  son %calculado(%experimental): C, 37.51(37.4); H, 3.06(3.1); S, 18.12(18.2). Las principales señales de infrarrojo( $\text{cm}^{-1}$ ) son: 2965m, 1641i, 1478mi, 1384m, 1324mi, 1177i, 1141mi, 977i, 826m, 714i.

### 3.3 COMPUESTOS QUE PARTICIPAN EN LA SINTESIS DE COMPUESTOS CON FÓRMULA GENERAL $\{[\text{M}(\mu\text{-SR})(\text{dppe})]_2\}$

#### 3.3.1 COMPUESTOS MONONUCLEARES DE PLATINO

$[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_2(\text{dppe})]$ . En un matraz redondo se disuelven 0.211 mmol de  $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$  en 10 ml de acetona (queda en suspensión), se adiciona lentamente 0.211 mmol de  $\text{Pb}(\text{SC}_7\text{F}_7)_2$  disueltos en 10 ml de acetona, la mezcla se mantiene en agitación durante 101 horas. La disolución siempre se observa turbia, se filtró con sílica gel (0.063-0.200mm) en una pipeta Pasteur, se lavo varias veces con acetona, se obtiene un polvo amarillo pálido (casi blanco) con un rendimiento de 90.7%, funde en 212-215 °C. Los principales fragmentos obtenidos en espectrometría de masas (m/e, abundancia relativa) son:  $[\text{Pt}(\text{dppe})]$  (593, 7.5),  $[\text{Pt}(\text{dppe})\text{S}]$  (624, 8),  $[\text{Pt}(\text{SC}_7\text{F}_7)(\text{dppe})]$  (842, 100),  $[\text{Pt}(\text{SC}_7\text{F}_7)_2(\text{dppe})]$  (1091, 6.5).

$[\text{Pt}(o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$ . En un matraz redondo se disuelven 0.211 mmol de  $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$  en 10 ml de acetona (queda suspensión), se adiciona lentamente 0.211 mmol de  $\text{Pb}(o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2$  disueltos en 10 ml de acetona, se mantiene en agitación durante 21 horas. En los primeros minutos de agitación se observa que la disolución cambia de turbia a translúcida, formándose adicionalmente un precipitado, se filtra con cánula y papel filtro (whatman ashless 44). Del filtrado se evapora el disolvente y se obtiene un polvo amarillo

con rendimiento de 84.63% y con un punto de fusión de 197–199 °C. Los resultados de espectrometría de masas presentan principalmente los siguientes fragmentos (m/e, abundancia relativa): [Pt(dppe)] (593, 5), [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))(dppe)] (770, 100), [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(dppe)] (947, 5).

### 3.3.2 COMPUESTOS MONONUCLEARES DE PALADIO

**[Pd(*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dppe)].** En un matraz redondo se disuelven 0.3483 mmol de [PdCl<sub>2</sub>(dppe)] en 10 ml de acetona, se adiciona lentamente 0.3483 mmol de Pb(SC<sub>7</sub>F<sub>7</sub>)<sub>2</sub> disueltos en 15 ml de acetona. La reacción es inmediata, se observa un cambio de color de amarillo a rojo. La reacción se mantiene en agitación durante 15 minutos, transcurridos los cuales se filtra y evapora el disolvente. Se obtienen dos productos que se separan por columna de sílica gel (0.063-0.200 mm), utilizando como eluyente una mezcla 2:1 hexano:acetona, uno de los productos es un polvo rojo, éste se eluye con acetona, ya que en la mezcla de disolventes utilizada queda en el punto de aplicación y el otro compuesto es un polvo de color amarillo los resultados de caracterización indican que es el producto deseado, tiene un punto de fusión de 192–194 °C. El precipitado que se obtiene es de color amarillo (en lugar de blanco, como es esperado para el cloruro de plomo, lo que indica que esta contaminado con polímero). Los principales fragmentos obtenidos en espectrometría de masas (m/e, abundancia relativa) son: [Pd(dppe)] (504, 11.8), [Pd(SC<sub>7</sub>F<sub>7</sub>)(dppe)] (753, 100).

**[Pd(*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(dppe)].** En un matraz redondo se colocan 0.348 mmol de [PdCl<sub>2</sub>(dppe)] disueltos en 10 ml de acetona, se adiciona lentamente 0.348 mmol de Pb(*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)<sub>2</sub> disueltos en 10 ml de acetona, la reacción se mantiene en agitación durante 15 minutos, se observa un cambio de color de amarillo a rojo, además de la formación de un precipitado color amarillo, cuya producción aumenta rápidamente. Se filtra la disolución y se evapora el disolvente. Se obtienen dos compuestos, un sólido rojo y otro amarillo, que se separan con una columna de sílica gel (0.063-0.200mm), utilizando como eluyente la mezcla de disolventes hexano:acetona 2:1. El compuesto rojo se queda en el punto de aplicación, por lo que se eluye con acetona, el compuesto amarillo se eluye con la mezcla mencionada, los resultados de caracterización indican que éste es el producto deseado. Tanto el compuesto



rojo como el amarillo presentan un punto de fusión mayor a 270 °C. Los principales fragmentos en espectrometría de masas (m/e, abundancia relativa) que se obtienen son:  $[\text{Pd}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)(\text{dppe})]$  (685, 100),  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})]$  (865, 0.8),  $[\text{Pd}_2(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2]$  (1370, 0.5).

$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})]$ . En un matraz redondo se colocan 0.348 mmol de  $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$ , disueltos en acetona, se adiciona lentamente 0.348 mmol de  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ , la disolución cambia de amarillo a rojo. Se obtienen dos compuestos que se separan en una columna de sílica gel (0.063-0.200 mm), uno de ellos es un sólido de color rojo, queda en el punto de aplicación, así que se eluye con acetona, tiene un punto de fusión mayor a 270 °C. El otro compuesto es de color amarillo, los resultados de caracterización indican que se trata del compuesto deseado, tiene un punto de fusión de 255-257 °C. Los fragmentos principales obtenidos en espectrometría de masas (m/e, abundancia relativa) son:  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{dppe})]$  (703, 100),  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})]$  (901, 2.5),  $[\text{Pd}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2]$  (1409, 1.0).

$[\text{Pd}(o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$ . En un matraz redondo se disuelven 0.348 mmol de  $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$  en acetona y se adiciona lentamente 0.348 mmol de  $\text{Pb}(o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2$  disueltos en acetona. La reacción es inmediata, se observa un cambio de color amarillo a rojo. Se obtienen dos compuestos que se separan con una columna de sílica gel (0.063-0.200 mm) utilizando como eluyente hexano/acetona 2:1, el compuesto amarillo eluye primero, al evaporar el disolvente se obtiene un sólido cristalino de color amarillo, los resultados de caracterización indican que se tiene el compuesto deseado, el rendimiento es de 43.99%, su punto de fusión es de 212-214 °C. El compuesto rojo eluye con acetona y descompone en disolución, observándose un cambio de color de rojo a café. Los resultados de espectrometría de masas presentan principalmente los siguientes fragmentos (m/e, abundancia relativa):  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))(\text{dppe})]$  (681, 100),  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$  (857, 4.5),  $[\text{Pd}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2]$  (1363, 2).

### 3.3.3 COMPUESTOS DINUCLEARES DE PLATINO

$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . En un matraz tipo Schlenk se disuelve en acetona (purificada y secada por métodos convencionales) bajo atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ) 0.0753 mmol de  $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$ , se agrega 0.1506 mmol de  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ , observándose turbidez. La reacción se mantiene en agitación durante 7 horas, se filtra la disolución y se agrega 0.0752 mmol de  $[\text{Pt}(o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{dppe})]$ . En esta segunda etapa, el tiempo de reacción es de 72 horas en agitación y en atmósfera inerte, se sigue con cromatografía en capa fina hasta que los reactivos casi se agoten, el producto interacciona fuertemente con sílica gel y florisil, quedando adsorbido en estos soportes. Se evapora el disolvente y se obtiene un sólido amarillo que se lava con mezcla de disolventes (2:1, hexano/acetona). El rendimiento es de 54.72%, el punto de fusión de 267-270 °C. Algunos de los principales fragmentos que se observan mediante espectrometría de masas son (m/e, abundancia relativa):  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))(\text{dppe})]$  (770, 100),  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))(\text{dppe})_2]$  (1363, 3.5),  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))(\text{S})(\text{dppe})_2]$  (1395, 5),  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$  (1689, 5).

$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . En un matraz tipo Schlenk se disuelven 0.062 mmol de  $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$  en acetona y se adicionan 0.120 mmol de  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ , la reacción se mantiene en agitación 84 horas en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ). La disolución se filtra con celita y se adicionan 0.060 mmol de  $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{dppe})]$ , la reacción se mantiene en agitación durante una hora, se sigue por cromatografía en placa fina hasta el casi agotamiento de los reactivos. Se evapora el disolvente y se obtiene un polvo amarillo que se lava con mezcla de disolventes y se purifica por recristalización fraccionada. Se obtienen cristales amarillo pálido con un rendimiento de 77.16%, el punto de fusión es de 275-277 °C. Los resultados de espectrometría de masas presentan principalmente los siguientes fragmentos:  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{dppe})]$  (775, 100),  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{dppe})_2]$  (1367, 4),  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{S})(\text{dppe})_2]$  (1400, 3.7),  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2]$  (1548, 1.1),  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$  (1697, 5).

$[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_5\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . En un matraz tipo Schlenk se colocan 0.060 mmol de  $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$  disueltos en acetona, se adicionan 0.120 mmol de  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ , la reacción se mantiene en agitación durante 24 horas en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ), se observa turbidez, la disolución se filtra con celita y se adicionan 0.0597 mmol de  $[\text{Pt}(\text{SC}_5\text{F}_5)_2(\text{dppe})]$ , la

reacción se mantiene durante 66 horas, se filtra con celita y se evapora el disolvente. El sólido obtenido se lava con mezcla de disolventes y se purifica por recrystalización fraccionada. Su color es amarillo y tiene un punto de fusión de 240-242 °C. Los principales fragmentos observados en espectrometría de masas son (m/e, abundancia relativa): [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(dppe)] (792, 100), [Pt<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(dppe)<sub>2</sub>] (1385, 5.3), [Pt<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(S)(dppe)<sub>2</sub>] (1418, 3), [Pt<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (1584, 1.1), [Pt<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>](SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) (1734, 7.5).

[Pt<sub>2</sub>(μ-p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>](SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. En un matraz tipo Schlenk se disuelven 0.060 mmol de [PtCl<sub>2</sub>(dppe)] en acetona y se agregan 0.120 mmol de AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, la reacción se mantiene en agitación durante 38 horas en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>), se observa turbidez. La disolución se filtra con celita y se adicionan 0.0602 mmol de [Pt(p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(dppe)], la reacción se mantiene en agitación durante 7 horas, se evapora el disolvente y se obtiene un polvo amarillo pálido. Se lava con mezcla de disolventes y se purifica por recrystalización fraccionada, su punto de fusión es de 240-242 °C. Los resultados de espectrometría de masas presentan principalmente los siguientes fragmentos (m/e, abundancia relativa): [Pt(SC<sub>7</sub>F<sub>7</sub>)(dppe)], (842, 100), [Pt<sub>2</sub>(SC<sub>7</sub>F<sub>7</sub>)(dppe)<sub>2</sub>] (1436, 9.5), [Pt<sub>2</sub>(SC<sub>7</sub>F<sub>7</sub>)(S)(dppe)<sub>2</sub>] (1467, 5), [Pt<sub>2</sub>(SC<sub>7</sub>F<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (1684, 1.1), [Pt<sub>2</sub>(SC<sub>7</sub>F<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>](SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) (1834, 4.7).

### **3.3.4 COMPUESTOS DINUCLEARES DE PALADIO.**

[Pd<sub>2</sub>(μ-o-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>](SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. En un matraz tipo Schlenk se disuelven 0.07 mmol de [PdCl<sub>2</sub>(dppe)] en acetona (purificada y secada por métodos convencionales) y se adicionan 0.139 mmol de AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>. La reacción se mantiene en agitación con atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) durante 84 horas. La disolución se observa turbia, se filtra con celita y se agregan 0.07 mmol de [Pd(o-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dppe)] disueltos en acetona, la reacción se mantiene durante 30 minutos, la reacción se sigue por cromatografía en capa fina, hasta casi el total agotamiento de los reactivos. Se purifica por recrystalización fraccionada, se obtiene un sólido amarillo con un 60.57% de rendimiento, su punto de fusión es de 227-230 °C. En Espectrometría de masas, se obtuvieron principalmente los siguientes fragmentos (m/e, abundancia relativa): [Pd(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))(dppe)] (681, 100), [Pd<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))(dppe)<sub>2</sub>] (1187, 3.8), [Pd<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>H(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>] (1364, 1.2), [Pd<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>H(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>](SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) (1513, 5.2).

$[\text{Pd}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . En un matraz tipo Schlenk se disuelven 0.070 mmol de  $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$  en acetona (purificada y secada por métodos convencionales), se adicionan 0.139 mmol de  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ , la reacción se mantiene en agitación durante 45 horas en atmósfera de nitrógeno. La disolución se observa turbia y se filtra con celita. Se agregan 0.070 mmol de  $[\text{Pd}(p\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{dppe})]$  disueltos en 20 ml de acetona a la disolución filtrada, la adición se realiza lentamente, la reacción se mantiene en agitación durante 7 horas, se sigue por cromatografía en capa fina hasta el casi agotamiento de los reactivos. Se evapora el disolvente y se lava con mezcla de disolventes (3:1 hexano/acetona), se recrystaliza y se obtiene polvo cristalino amarillo-naranja, con un punto de fusión de 247-250 °C. Los resultados de espectrometría de masas presentan principalmente los siguientes fragmentos (m/e, abundancia relativa):  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{dppe})]$  (685, 100),  $[\text{Pd}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{dppe})_2]$  (1191, 2),  $[\text{Pd}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2]$ , (1372, 5),  $[\text{Pd}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$  (1521, 7).

$[\text{Pd}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . En un matraz tipo schenk se disuelven 0.070 mmol de  $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$  en acetona (purificada y secada por métodos convencionales) y se adicionan 0.120 mmol de  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ . La reacción se mantiene en agitación en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ) durante 40 horas. La reacción se observa turbia, se filtra con celita y se adicionan 0.044 mmol de  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})]$ . La reacción se mantiene en agitación durante 5 horas, se evapora el disolvente y se purifica por recrystalización fraccionada. Se obtiene un sólido cristalino amarillo con un rendimiento de 70.1437%, y punto de fusión de 200°C, al calentarlo a esta temperatura se observa un cambio de color de amarillo a rojo y en 210°C cambia a color café. En espectrometría de masas, los principales fragmentos observados son (m/e, abundancia relativa):  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{dppe})]$  (703, 100),  $[\text{Pd}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{dppe})_2]$  (1209, 3),  $[\text{Pd}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2]$  (1409, 10),  $[\text{Pd}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$  (1557, 12).

$[\text{Pd}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . En un matraz tipo Schlenk se disuelven 0.070 mmol de  $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$  en acetona y se adicionan 0.139 mmol de  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ). La reacción se mantiene en agitación durante 46 horas, la característica macroscópica más relevante es la formación de turbidez. La disolución se filtra con celita y se adicionan 0.070 mmol de  $[\text{Pd}(\text{SC}_7\text{F}_7)_2(\text{dppe})]$ . La reacción se mantiene en agitación

durante 24 horas. El compuesto obtenido es de color amarillo y tiene un punto de fusión de 168-170 °C. En espectrometría de masas se obtuvieron principalmente los siguientes fragmentos:  $[\text{Pd}(\text{SC}_7\text{F}_7)(\text{dppe})]$  (753, 100),  $[\text{Pd}_2(\text{SC}_7\text{F}_7)_2(\text{dppe})_2]$  (1508, 7.1),  $[\text{Pd}_2(\text{SC}_7\text{F}_7)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$  (1657, 7.1).

### **3.3.5 COMPUESTOS HETEROBIMETALICOS DE PALADIO Y PLATINO.**

**$[\text{PdPt}(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ .** En un matraz tipo Schlenk se disuelven 0.070 mmol de  $\text{PdCl}_2(\text{dppe})$  en acetona pura y seca y se adicionan 0.139 mmol de  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ , la reacción se mantiene en agitación con atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ) durante 45 horas, se observa turbidez en la disolución y se filtra con celita. A la disolución filtrada se adiciona 0.070 mmol de  $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$ , la reacción se mantiene en agitación durante 7 horas, después de transcurrido este tiempo se evapora el disolvente y el compuesto se purifica por recristalización fraccionada. La reacción se sigue por cromatografía en capa fina, hasta la casi desaparición de las materias primas. Sin embargo el producto, de la misma manera que en los compuestos análogos homodinucleares se quedan en el punto de aplicación con diversas mezclas de disolventes.

Los espectros de resonancia magnética nuclear indican como se explicó en el capítulo 3 la presencia de tres isómeros, los cuales no se separaron. Dado que el infrarrojo es una mezcla de los tres isómeros, no se describirá, ni tampoco el análisis elemental.

**$[\text{PdPt}(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ .** En un matraz tipo Schlenk se disuelven 0.060 mmol de  $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$  en acetona y se adicionan 0.120 mmol de  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ , la reacción se mantiene en agitación durante 21 horas en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ), la disolución presenta turbidez, se filtra con celita y se adicionan 0.060 mmol de  $\text{Pd}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})$ . La reacción se mantiene en agitación durante 24 horas, transcurrido este tiempo se evapora el disolvente y se purifica por recristalización fraccionada.

Los espectros de resonancia magnética nuclear indican, como se explicó en el capítulo 3 la presencia de tres isómeros, los cuales no se separaron. Dado que el infrarrojo es una mezcla de los tres isómeros no se describirá, ni tampoco el análisis elemental. Algunos de los fragmentos principales observados en espectrometría de masas son (m/e, abundancia relativa):  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{dppe})]$  (687, 88),  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{dppe})]$  (774, 100),

$[\text{Pd}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$  (1521, 6.1),  $[\text{PdPt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$  (1610, 10),  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$  (1698, 9.0).

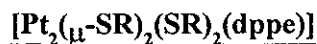
$[\text{PdPt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . En un matraz tipo Schlenk se disuelven 0.060 mmol de  $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$  y se adicionan 0.120 mmol de  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ , la reacción se mantiene en agitación en atmósfera inerte durante 29 horas, la disolución se observa turbia, se filtra con celita y se adicionan 0.060 mmol de  $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ . La reacción se mantiene en agitación durante 24 horas, después de ello se evapora el disolvente y se purifica por recristalización fraccionada.

Los espectros de resonancia magnética nuclear indican como se explicó en el capítulo 3 la presencia de tres isómeros, los cuales no se separaron. Dado que el infrarrojo es una mezcla de los tres isómeros no se describirá, así como el análisis elemental. Sin embargo se caracterizaron por espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear.

$[\text{PdPt}(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)_2(\text{dppe})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . En un matraz tipo Schlenk se disuelven 0.070 mmol de  $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$  en acetona pura y seca, se adicionan 0.139 mmol de  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ , la reacción se mantiene en agitación durante 71 horas en atmósfera inerte. La reacción se caracteriza por la apariencia turbia de la disolución, se filtra con celita y se adicionan 0.070 mmol de  $[\text{Pd}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)_2(\text{dppe})]$ , la reacción se mantiene en agitación durante 3 horas, después de lo anterior se evapora el disolvente y se purifica por recristalización fraccionada.

Los espectros de resonancia magnética nuclear indican como se explicó en el capítulo 3 la presencia de tres isómeros, los cuales no se separaron. Dado que el infrarrojo es una mezcla de los tres isómeros no se describirá, así como el análisis elemental. Sin embargo se caracterizaron por espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear.

### 3.4 COMPUESTOS CON FÓRMULA GENERAL



$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$ . En un matraz tipo Schlenk se disuelven 0.061 mmol de  $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$  en acetona y agrego 0.122 mmol de  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ , la reacción se mantiene en agitación durante 37 horas en atmósfera inerte, la reacción se caracteriza por la presencia de turbidez. Después de filtrar con celita se adiciona 0.060 mmol de  $\text{K}_2[\text{P}(\text{SC}_7\text{F}_7)_4]$ , se mantiene en agitación durante 10 minutos y se evapora el disolvente. Se obtiene un sólido cristalino color naranja. En infrarrojo presenta las siguientes bandas de absorción: 1478.7mi, 1325.0mi, 1180.2i, 1142.0i, 979.1i, 714.2i, 1642.3m, 1438.2m, 1260.0m, 1106.0m, 827.1m, 534.59m.

---

## **Dynamic Study of Homoleptic Bimetallic Platinum(II) Complexes Bridged by Fluorinated Benzenethiolates**

---

**Guillermina Rivera, Sylvain Bernès,  
Cecilia Rodríguez de Barbarín, and Hugo Torrens**

DEPg., F. Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F.,  
Mexico, Centro de Química, IC-UAP, Blvd. 14 Sur 6303, San Manuel,  
72570 Puebla Pue., Mexico, and F. Ciencias Químicas, UANL, Ciudad  
Universitaria, 66451 S. Nicolas de los Garza, Nuevo Leon, Mexico

# **Inorganic Chemistry®**

Reprinted from  
Volume 40, Number 22, Pages 5575–5580



# Dynamic Study of Homoleptic Bimetallic Platinum(II) Complexes Bridged by Fluorinated Benzenethiolates

Guilmerina Rivera,<sup>†</sup> Sylvain Bernès,<sup>‡</sup> Cecilia Rodriguez de Barbarin,<sup>§</sup> and Hugo Torrens<sup>\*†</sup>

DEPg., F. Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., Mexico, Centro de Química, IC-UAP, Blvd. 14 Sur 6303, San Manuel, 72570 Puebla Pue., Mexico, and F. Ciencias Químicas, UANL, Ciudad Universitaria, 66451 S. Nicolas de los Garza, Nuevo Leon, Mexico

Received April 6, 2001

A variable-temperature <sup>19</sup>F NMR study of the homoleptic bimetallic anionic complexes X<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (X = K<sup>+</sup>, 1a; Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, 1b), X<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] (X = K<sup>+</sup>, 2a; Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, 2b), and X<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (X = K<sup>+</sup>, 3a; Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, 3b) demonstrates the occurrence of dynamic processes that give rise to several stereoisomeric species in solution. Experimental evidence suggests that both inversion of configuration at the sulfur bridging atoms and hindered rotation about the carbon–sulfur bond are involved in generating the observed isomers. The solid-state X-ray diffraction structures of compounds 1b, 2b, and 3b show that all three complexes contain planar [Pt<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>] rings with an anti configuration.

## Introduction

Binuclear complexes of d<sup>8</sup> transition metal ions of the type [M<sub>2</sub>(μ-SR)<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>] display a variety of molecular conformations. The particular molecular conformation depends on a number of factors, such as whether the complexes incorporate a bent or a planar [M<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>] ring,<sup>1</sup> the relative orientation of the substituents (R) at the sulfur bridging atoms,<sup>2</sup> and the extent of hindered rotation about the R–sulfur bond.<sup>3</sup>

Conversion between each of these isomers is accomplished either by flipping of the [M<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>] ring,<sup>4</sup> hindered rotation about the R–sulfur bond,<sup>5</sup> inversion of configuration at tricoordinated pyramidal sulfur atoms,<sup>6,7</sup> or a combination these processes.<sup>2</sup>

Theoretical and experimental studies have shown that the energy differences between planar and bent structures are relatively small (ca. 40 kJ mol<sup>-1</sup>), and it has been pointed out that, in some cases, the steric repulsion between terminal ligands or packing forces can ultimately affect the structural choice.<sup>8</sup>

On the other hand, variable-temperature NMR studies of complexes bearing pentafluorothiophenolate rings have shown that, as one would expect, C–S bond rotation is frequently restricted. The activation energies associated with this process are in the range 30–50 kJ mol<sup>-1</sup>, and these values are larger than those found for comparable nonfluorinated compounds.<sup>9–11</sup>

X-ray diffraction studies have shown that solid-state interactions between fluorine atoms on neighboring groups could be responsible for the restriction of the C–S bond rotation.<sup>12–14</sup>

Inversion of configuration at metal-bridging sulfur atoms has been examined, and it was found that the activation energy involved in this process is in the range 40–80 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>15,16</sup>

The binuclear complexes K<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 1a and K<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 2a have been reported previously.<sup>17</sup> In these studies the existence of isomers in solution was noted and attributed to sulfur inversion, although this phenomenon was not studied in greater depth.<sup>17,18</sup>

In this paper we report the synthesis of the new perfluorinated compounds X<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (X = K<sup>+</sup>, 3a; X = Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, 3b) as well as the variable-temperature <sup>19</sup>F NMR study and the crystal and molecular structures of (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] 1b, (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(*p*-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] 2b, and (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] 3b.

## Experimental Section

All manipulations were carried out under dry oxygen-free dinitrogen atmospheres using Schlenk-tube techniques. Solvents were dried and degassed using standard techniques.<sup>19</sup> Thin-layer chromatography (TLC)

<sup>†</sup> UNAM, Ciudad Universitaria.

<sup>‡</sup> IC-UAP.

<sup>§</sup> UANL, Ciudad Universitaria.

- (1) Aullón, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Alvarez, S. *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 1391–1410.
- (2) Brown, M. D.; Puddephat, R. J.; Upton, C. E. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1976, 2490–2494.
- (3) Dixon, K. R.; Moss, K. C.; Smith, M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974, 971–977.
- (4) Dias, A. R.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc. A* 1971, 1951–1956.
- (5) Agh-Atabay, N. M.; Davidson, J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992, 3531–3539.
- (6) Abel, E. W.; Bush, R. P.; Hopton, F. J.; Jenkins, C. R. *Chem. Commun.* 1966, 58–59.
- (7) Hanke, P.; Turley, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 4611–4616.
- (8) Aullón, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 804–813.
- (9) Meaking, P.; Ovenall, D. W.; Sheppard, W. A.; Jesson, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 522–528.
- (10) Wan Abu Bakar, W. A.; Davidson, J. L.; Lindsell, W. E.; McCullough, K. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1989, 991–1001.

- (11) Davidson, J. L.; McIntosh, C. H.; Leverd, P. C.; Lindsell, W. E.; Simpson, N. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1994, 2423–2429.
- (12) Arroyo, M.; Bernès, S.; Briano, J. L.; Mayoral, E.; Richards, R. L.; Rius, J.; Torrens, H. *J. Organomet. Chem.* 2000, 599, 170–177.
- (13) Wan Abu Bakar, W. A.; Davidson, J. L.; Lindsell, W. E.; McCullough, K. J. *J. Organomet. Chem.* 1987, 322, C1–C6.
- (14) Castellanos, A.; Garcia, J. J.; Torrens, H.; Bailey, N.; Rodriguez de Barbarin, C. O.; Gutierrez, A.; del Rio, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1994, 2861–2866.
- (15) Shaver, A.; Morris, S.; Turrin, R.; Day, V. M. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3622–3623.
- (16) Abel, E. W.; Bhargava, S. K.; Orrell, K. G. *Prog. Inorg. Chem.* 1984, 32, 1–118.
- (17) Garcia, J.; Martín, E.; Morales, D.; Torrens, H. *Inorg. Chim. Acta* 1994, 207, 93–96.
- (18) Usón, R.; Fornés, J.; Usón, M. A.; Apaolaza, J. A. *Inorg. Chim. Acta* 1991, 187, 175–180.
- (19) Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakaro, T. K. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, 4th ed.; Techniques of Chemistry, Volume II; Wiley-Interscience: New York, 1970.

**Table 1.** Crystallographic Data for Complexes 1b, 2b, and 3b

complex	1b	2b	3b
chem formula	C <sub>68</sub> H <sub>72</sub> F <sub>30</sub> N <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>78</sub> F <sub>24</sub> N <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	C <sub>74</sub> H <sub>72</sub> F <sub>24</sub> N <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> S <sub>6</sub>
fw	2069.82	1961.86	2369.88
space group	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	14.1703(17)	13.6707(8)	14.282(4)
b/Å	19.2766(18)	19.276(2)	22.526(4)
c/Å	14.763(3)	15.6448(15)	15.2241(19)
β/deg	94.362(11)	109.012(7)	90.406(18)
V/Å <sup>3</sup>	4020.8(9)	3897.9(6)	4897.6(17)
Z	2	2	2
μ/mm <sup>-1</sup>	3.741	3.843	3.099
ρ <sub>calc</sub> /(g cm <sup>-3</sup> )	1.709	1.672	1.607
temp/°C	25	25	25
λ/Å	0.71073	0.71073	0.71073
R indices (I > 2σ(I)) <sup>a</sup>	R1 = 4.11%, wR2 = 9.54%	R1 = 5.61%, wR2 = 14.56%	R1 = 7.21%, wR2 = 15.31%
R indices (all data) <sup>a</sup>	R1 = 6.28%, wR2 = 10.91%	R1 = 8.92%, wR2 = 17.03%	R1 = 15.98%, wR2 = 19.05%

$$^a R_{int} = \sum |F_o^2 - (F_o^2)/\Sigma F_o^2| / \Sigma F_o^2, R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|, wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}, S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$$

(Merck, 5 × 7.5 cm<sup>2</sup> Kieselgel 60 F<sub>254</sub>) was used when possible to monitor the progress of the reaction under study.

Complexes were characterized by FTIR spectra recorded over the 4000–200 cm<sup>-1</sup> range on a Perkin-Elmer 1600 spectrophotometer, and the samples were prepared as CsI pellets. Data are expressed in wavenumbers (cm<sup>-1</sup>) with relative intensities (s = strong, m = medium, w = weak).

<sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR spectra were measured with a Varian spectrometer operating at 299.7 and 282.0 MHz, respectively. <sup>195</sup>Pt NMR spectra were measured with a Bruker spectrometer operating at 64.5 MHz. Chemical shifts are relative to TMS [δ = 0 (H), OFCl<sub>3</sub>; δ = 0 (<sup>19</sup>F)] and Na<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]/D<sub>2</sub>O [δ = 0 (<sup>195</sup>Pt)]. A standard variable-temperature unit was used to control the probe temperature, and this was checked periodically using a thermocouple to ensure that temperature readings were within ±1 °C. Complexes were dissolved in deuterated acetone.

Elemental analyses were determined by Galbraith Labs, Inc., USA.

K<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] 1a,<sup>17</sup> K<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-p-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(p-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] 2a,<sup>17</sup> and [PtCl<sub>2</sub>(COD)]<sup>20</sup> were prepared according to the literature methods.

**Pb(p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>.** To a solution of Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (0.66 g, 2 mmol) in water (50 cm<sup>3</sup>) was added H-p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (1.00 g, 4 mmol). A yellow precipitate formed, and this was filtered off and dried in vacuo to give Pb(p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>. The lead salt was recrystallized from acetone. Yield: 80%. Mp: 230 °C dec. C<sub>14</sub>F<sub>14</sub>S<sub>2</sub>Pb: Anal. Calcd (%): C, 23.84; S, 9.09. Found (%): C, 23.8; S, 9.06. IR (cm<sup>-1</sup>): 1642s, 1474vs, 1325vs, 1179vs, 1156vs, 1137vs, 977vs, 830vs, 715vs. <sup>19</sup>F NMR: δ -56.74 (pseudotriplet, p-CF<sub>3</sub>), δ -133.57 (multiplet, o-F), δ -146.54 (multiplet, m-F).

**K<sub>2</sub>[Pt(p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>].** To a solution of KOH (0.27 g, 4.82 mmol) in water (10 cm<sup>3</sup>) was added H-p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (1.21 g, 4.82 mmol), and the mixture was heated to 50 °C. After 30 min a solution of K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] (0.5 g, 1.2 mmol) in water (10 cm<sup>3</sup>) was added dropwise, and the mixture was stirred for 2 h. The solution was then filtered and the filtrate dried in vacuo to give K<sub>2</sub>[Pt(p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>] as a red solid. Yield: 74%. Mp: 240 °C dec. Anal. Calcd for C<sub>24</sub>F<sub>24</sub>K<sub>2</sub>PtS<sub>4</sub> (%): C, 26.49; S, 10.1. Found (%): C, 26.4; S, 10.0. IR (cm<sup>-1</sup>): 1644s, 1469vs, 1328vs, 1181s, 1139s, 969vs, 827s, 714s. <sup>19</sup>F NMR: δ -54.64 (pseudotriplet, p-CF<sub>3</sub>), δ -130.98 (multiplet, o-F), δ -147.86 (multiplet, m-F).

**[Pt(p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>(COD)].** To a suspension of [PtCl<sub>2</sub>(COD)] (0.10 g, 0.27 mmol) in acetone (25 cm<sup>3</sup>) was added a solution of Pb(p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub> (0.19 g, 0.27 mmol) in acetone. A white solid precipitated from the resulting yellow solution, and this was filtered off and washed with acetone. The filtrate was evaporated to dryness under reduced pressure to afford pale yellow microcrystals of [Pt(p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>(COD)]. Yield: 93%. Mp: 247 °C dec. Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>F<sub>14</sub>PtS<sub>2</sub> (%): C, 32.97; H, 1.51; S, 8.0. Found (%): C, 32.8; H, 1.5; S, 8.1. IR (cm<sup>-1</sup>): 1643m, 1476vs, 1430m, 1386m, 1323vs, 1175s, 1144s, 976vs, 830s,

**Table 2.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for 1b<sup>a</sup>

Pt1-S3	2.3115(18)	Pt1-S2	2.2984(18)
Pt1-S1	2.3217(16)	Pt1-S1'	2.3164(16)
S1-C1	1.785(7)	S1-Pt1'	2.3164(16)
S2-C7	1.752(7)	S3-C13	1.760(7)
S3-Pt1-S2	89.43(7)	S3-Pt1-S1	90.78(6)
S2-Pt1-S1	173.37(6)	S3-Pt1-S1'	172.16(7)
S2-Pt1-S1'	97.52(6)	S1-Pt1-S1'	82.74(6)
C1-S1-Pt1	105.7(2)	C1-S1-Pt1'	109.5(2)
Pt1-S1-Pt1'	97.26(6)	C7-S2-Pt1	108.5(2)
C13-S3-Pt1	105.9(2)		

<sup>a</sup> Primed atoms are generated by inversion through a center of symmetry occupied by Pt1. For the Pt1 coordinates given in the Supporting Information for 1b, the transformation to generate the primed atoms is -x + 2, -y, -z.

714s. <sup>19</sup>F NMR: δ -57.21 (pseudotriplet, p-CF<sub>3</sub>), δ -132.06 (multiplet, o-F), δ -145.46 (multiplet, m-F).

**K<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>(p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>4</sub>].** To a solution of K<sub>2</sub>[Pt(p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>] (0.10 g, 0.079 mmol) in acetone (25 cm<sup>3</sup>) was added a solution of [Pt(p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>(COD)] (0.06 g, 0.079 mmol) in acetone (25 cm<sup>3</sup>). The reaction mixture was heated under reflux, and the course of the reaction was followed by thin-layer chromatography (TLC). After 63 h the solvent was distilled off under vacuum. The solid product was washed with benzene to give K<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>(p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>4</sub>] 3a. Yield: 86%. Mp: 245 °C dec. Anal. Calcd for C<sub>42</sub>F<sub>42</sub>K<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (%): C, 26.76; S, 10.21. Found (%): C, 26.7; S, 10.1. IR (cm<sup>-1</sup>): 1643m, 1475vs, 1178s, 1327vs, 976s, 828m, 715s.

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>(p-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>4</sub>].** 3b was obtained after treatment of 3a with (Bu<sub>4</sub>N)Cl in acetone at room temperature. Yield: 91%. Mp: 119–120 °C. Anal. Calcd for C<sub>74</sub>H<sub>72</sub>F<sub>42</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Pt<sub>2</sub> (%): C 37.51; H, 3.06; S, 8.12. Found (%): C, 37.4; H, 3.1; S, 8.2. IR (cm<sup>-1</sup>): 2965m, 1641s, 1478vs, 1384m, 1324vs, 1177s, 1141vs, 977s, 826m, 714s.

**X-ray Diffraction Data.** Suitable single crystals of complexes 1b, 2b, and 3b were obtained by slow evaporation of solutions and were found to be stable in air. Pertinent crystal data and other crystallographic parameters are listed in Table 1. The diffraction data were collected at 295 K on a Bruker A4 diffractometer<sup>21</sup> using graphite-monochromated Mo Kα radiation (λ = 0.71073 Å) and a θ/θ or ω scan mode with variable scan speed. Absorption corrections were applied using ψ-scans.

For all three complexes the non-H atoms were refined anisotropically without restraints on thermal parameters, regardless of the disordered fragments. Structures were solved and refined using routine procedures.<sup>22</sup>

For the anion, due to the large atomic displacement parameters of the ligand C13...C18, the corresponding ring was refined as an idealized

(20) Drew, D.; Doyle, R. J. *Inorganic Synthesis*; Angelici, R. J., Ed.; J. Wiley & Sons: 1990; Vol. 28, p 346.

(21) Frit, J. *XSCANS Users Manual*; Siemens Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, WI, 1991.

(22) Sheldrick, G. M. *SHELX97 Users Manual*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

Table 3. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for 2b<sup>a</sup>

Pt1-S3	2.3012(17)	Pt1-S2	2.3141(16)
Pt1-S1	2.3174(16)	Pt1-S1'	2.3271(16)
S1-C1	1.774(5)	S1-Pt1'	2.3271(15)
S2-C7	1.731(6)	S3-C13	1.782(5)
S3-Pt1-S2	84.07(6)	S3-Pt1-S1	98.77(6)
S2-Pt1-S1	169.37(5)	S3-Pt1-S1'	173.59(5)
S2-Pt1-S1'	95.41(6)	S1-Pt1-S1'	82.91(6)
C1-S1-Pt1	110.3(2)	C1-S1-Pt1'	107.3(2)
Pt1-S1-Pt1'	97.09(6)	C7-S2-Pt1	111.6(2)
C13-S3-Pt1	108.77(17)		

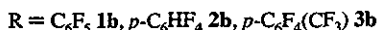
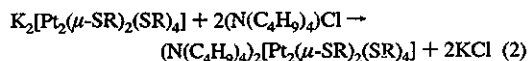
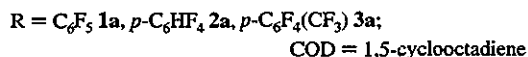
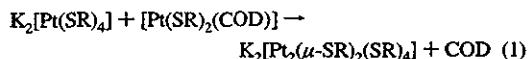
<sup>a</sup> Primed atoms are generated by inversion through a center of symmetry occupied by Pt1. For the Pt1 coordinates given in the Supporting Information for 2b, the transformation to generate the primed atoms is  $-x + 1, -y + 2, -z + 2$ .

hexagon and the four C-F bond lengths were restrained to 1.34(2) Å. Finally, in the case of 3b, all terminal CF<sub>3</sub> groups are disordered, a situation that is common for this fragment. F73/F74 and F143/F144 were refined with occupation factors of 0.5, while F211/F212/F213 are disordered, as are F214/F215/F216, the occupation factors being 0.67 and 0.33, respectively.

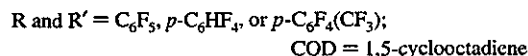
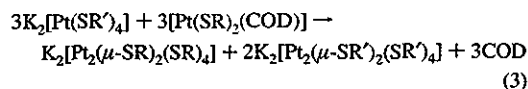
Selected geometric parameters for 1b, 2b, and 3b are listed in Tables 2, 3, and 4, respectively.

## Results and Discussion

Complex anions 1-3 were prepared according to reactions 1 and 2:



Reaction 1 suggests the possibility of preparing mixed complexes of the type  $[Pt_2(\mu-SR')_2(SR)_4]$  ( $R' \neq R$ ). However, the only products isolated after reacting  $[Pt(SR)_2(COD)]$  and  $K_2[Pt(SR')_4]$  were the corresponding homoleptic compounds  $K_2[Pt_2(\mu-SR)_2(SR)_4]$  and  $K_2[Pt_2(\mu-SR')_2(SR')_4]$  [ $R$  and  $R' = C_6F_5, p-C_6HF_4, \text{ or } p-C_6F_4(CF_3)$ ], as shown in reaction 3. This fact indicates that ligand rearrangement is a highly favored process during this reaction.



Complexes 1-3 are yellow-orange crystalline solids that are relatively stable in air. Complexes 1a, 2a, and 3a are soluble in acetone whereas compounds 1b, 2b, and 3b are soluble in acetone, dichloromethane, chloroform, and ethanol.

**Crystal and Molecular Structures of 1b, 2b, and 3b.** The molecular structures of  $(Bu_4N)_2[Pt_2(m-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_4]$  1b,  $(Bu_4N)_2[Pt_2(m-p-SC_6HF_4)_2(p-SC_6HF_4)_4]$  2b, and  $(Bu_4N)_2[Pt_2(m-p-SC_6F_4(CF_3))_2(p-SC_6F_4(CF_3))_4]$  3b are shown in Figures 1-3, respectively. Selected bond distances and angles are collected in Tables 2-4, respectively.

Table 4. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for 3b<sup>a</sup>

Pt1-S2	2.306(4)	Pt1-S1'	2.323(3)
Pt1-S3	2.325(4)	Pt1-S1	2.326(3)
S1-C1	1.776(14)	S1-Pt1'	2.323(3)
S2-C8	1.765(15)	S3-C15	1.759(14)
S2-Pt1-S1'	169.37(15)	S2-Pt1-S3	88.06(14)
S1'-Pt1-S3	91.74(13)	S2-Pt1-S1	98.75(14)
S1'-Pt1-S1	82.74(13)	S3-Pt1-S1	170.68(14)
C1-S1-Pt1'	107.6(5)	C1-S1-Pt1	111.4(5)
Pt1'-S1-Pt1	97.26(13)	C8-S2-Pt1	110.5(5)
C15-S3-Pt1	103.8(5)		

<sup>a</sup> Primed atoms are generated by inversion through a center of symmetry occupied by Pt1. For the Pt1 coordinates given in the Supporting Information for 3b, the transformation to generate the primed atoms is  $-x + 1, -y + 2, -z$ .

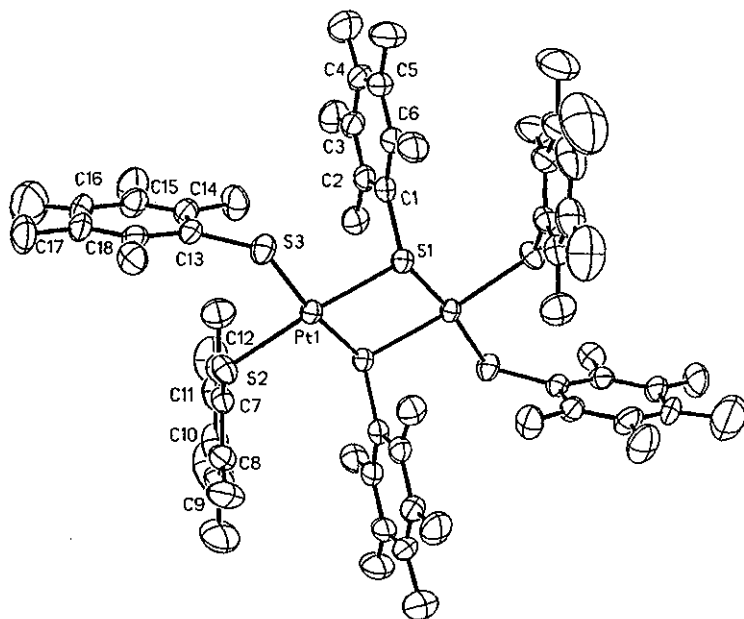
Complex anions 1-3 were characterized by single-crystal X-ray diffraction of complexes containing the bulky cation  $Bu_4N^+$ . All complexes show the same space group, but they are not isomorphous (see Table 1). The asymmetric unit of the three structures contains one cation and one metal atom bonded to three thiolate ligands. This latter fragment lies close to an inversion center of space group  $P2_1/n$ , which yields a centrosymmetric dianion including a planar  $[Pt_2(\mu-S)_2]$  skeleton (see Figures 1-3). Sulfur atoms of terminal thiolate ligands are located in the plane defined by the metallic core.

The most interesting structural feature is the configuration of the thiolate rings. The bridging ligand displays an anti configuration in all cases. However, the terminal ligands adopt a different configuration with respect to the bridging thiolates. For 1b and 3b, ligand S2 is almost parallel to the bridging ligand while ligand S3 is almost perpendicular to the bridge (see Figures 1 and 3). In complex 1b, the angle between the mean planes of ligands S1 and S2 is  $12.1^\circ$  whereas the angle between planes S1 and S3 is  $95^\circ$  (mean planes are calculated through the six C atoms of the aromatic rings). In the case of anion 3b, these angles are  $2.5^\circ$  and  $92.5^\circ$ , respectively. Unexpectedly, the configuration is different for 2b, where both terminal ligands S2 and S3 are almost parallel to the bridging ligand (see Figure 2): the dihedral angles between the aromatic rings are  $15.7^\circ$  and  $22.7^\circ$  for the S1/S2 and S1/S3 moieties, respectively. In all cases the spatial arrangement of the thiolates does not allow strong intramolecular interactions between the aromatic groups.

In a search for intramolecular interactions that could restrict rotation of the thiophenolate ring (vide infra), we examined the nearest 12 Pt-F distances for the three anions. The shortest Pt...F distance found is 3.249 Å whereas the sum of van der Waals radii for Pt and F is ca. 3.22-3.3 Å.<sup>23,24</sup> These intramolecular interactions could, therefore, restrict the orientational freedom of the ligands. This situation may explain the fact that different configurations are observed for 1b and 2b, even though the ligands are very similar. The Pt...F interactions probably give rise to a relatively high energy barrier between one configuration and the other in the lattice, thus precluding the possibility of switching in the solid state. In the case of anion 1b, diffraction data for three crystals obtained from three different attempts at crystallization resulted in the same configuration for the anion. These findings corroborate the idea that intramolecular interactions are important in stabilizing the observed configurations.

(23) Altomare, A.; Cascarno, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M. *SIR97 Users Manual*; University of Bari: Bari, Italy, 1997.

(24) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 441-444.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figure 1. Structure of anion **1b** showing 20% probability displacement ellipsoids.

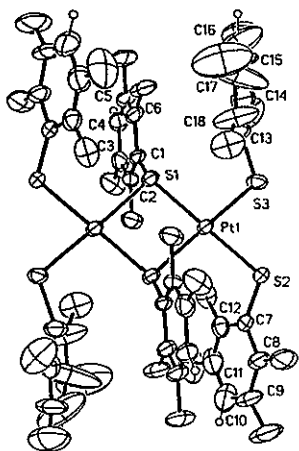


Figure 2. Structure of anion **2b** showing 20% probability displacement ellipsoids. Note the thermal agitation for ligand **S3**.

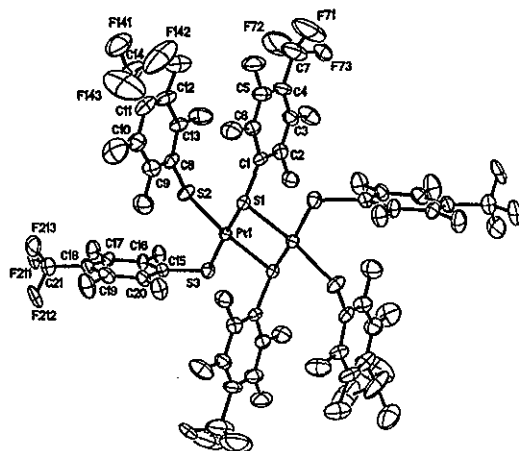


Figure 3. Structure of anion **3b** showing 20% probability displacement ellipsoids. Note the thermal agitation for ligand **S3**.

**Variable-Temperature NMR Studies.** Room temperature  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR data for compounds **1b**, **2b**, and **3b** have been deposited as Supporting Information.

$^{195}\text{Pt}$  NMR spectra for compounds **1b**, **2b**, and **3b**, ( $-3202.6$ ,  $-3178.8$ , and  $-3178.3$  ppm, respectively), acquired at room temperature, each show a relatively broad (ca. 2100 Hz at half-height) signal only, suggesting the presence of several species.

The expected magnetic systems for the fluorinated rings  $\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $p\text{-C}_6\text{HF}_4$ , and  $p\text{-C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)$  can be described as  $\text{AA}'\text{BB}'\text{C}$ ,  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ , and  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_3$ , respectively. All three systems share ortho ( $\text{A} = \text{F}$ ) and meta ( $\text{B} = \text{F}$ ) fluorine nuclei but bear different para substituents, namely,  $\text{C} = \text{F}$ ,  $\text{X} = \text{H}$ , and  $\text{X}_3 = \text{CF}_3$ . In each anion **1**–**3** there are two bridging and four terminal ligands and the room temperature  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of these

complexes are therefore expected to include bridge and terminal absorptions—with a 1(bridge):2(terminal) ratio—for each ortho, meta, and para substituent.

The experimental data at room temperature show that bridging ligands give rise to relatively broad absorptions since they are particularly sensitive to variations in the configuration. The lack of definition for these signals precludes an accurate measurement of coupling constants. The terminal ligands, however, give rise to more defined absorptions, and the corresponding coupling constants were measured.

The complexes  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  **1** and  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$  **3** belong to the still uncommon family of perfluorinated metal complexes and, as such, the study of their fluxional behavior is confined to the study of  $^{19}\text{F}$  nuclei.

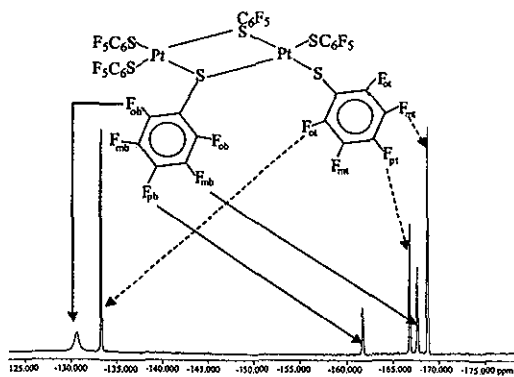


Figure 4. Room temperature  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  1b.

On the other hand, the NMR spectrum of a fluxional molecule depends on the rate of exchange, the difference in resonance frequency of the exchanging species, and the frequency of the observed nucleus within the molecule. For example, in the case reported here, the observed  $^{19}\text{F}$  nuclei (ortho and meta) are separated by ca. 10.45 kHz and the resolution of each signal varies considerably. For this reason, the following discussion is focused mainly on the *o*-fluorine region of the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum, which shows better definition at all temperatures.

Simulated spectra were obtained using the program gNMR-3.<sup>25</sup> The values of  $\Delta G^\ddagger_{298}$  for the fluxional processes found were calculated according to the Eyring equation using curve fitting.<sup>26–29</sup>

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  1b. As shown in Figure 4, the room temperature  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of the compound  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  exhibits two sets of absorptions: one set with three relatively sharp signals ( $\delta = -133.3$ ,  $-166.7$ , and  $-168.7$  ppm; ratio 2:1:2; total intensity = 2)

assigned to ortho, para, and meta fluorine atoms of terminal thiolates and a second set with three relatively broad absorptions ( $\delta = -130.7$ ,  $-167.6$ , and  $-161.6$  ppm; ratio 2:1:2; total intensity = 1) corresponding to ortho, para, and meta fluorine nuclei of the bridging thiolate groups.

An increase in the temperature of the  $^{19}\text{F}$  NMR experiments to 50 °C (see Figure 5) gave rise to sharper signals for both the terminal and bridging thiolate ligands. However, complete definition, particularly regarding the bridging signals, was not reached, and therefore the condition of a fast exchange process is not attained.

As the temperature of the experiments was decreased, the bridge fluorine signals became broader, and at ca.  $-30$  °C the absorption due to the terminal *o*-fluorine nuclei becomes two separate signals, as shown in Figure 5. This phenomenon indicates the presence of syn and anti isomers (relative intensity 1:10), which are in equilibrium through a sulfur inversion process for which a value of  $\Delta G^\ddagger_{298} = 56.82 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$  was estimated. Errors in  $\Delta G^\ddagger$  were calculated from the standard deviation term  $|\alpha(\Delta H^\ddagger) - T\alpha(\Delta S^\ddagger)|$  as described by Binsch and Kessler.<sup>30</sup>

With the exception of the *p*-fluorine nuclei, decreasing the temperature of the NMR experiments caused the broad signals of the bridging thiolate ligands to separate into two pairs of absorptions. At the lowest experimental temperature ( $-90$  °C) the  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of both syn and anti isomers show 1:1 doublets for the *o*-fluorine nuclei (syn,  $\delta = -121.6$ ,  $-134.6$  ppm, and anti,  $\delta = -125.6$ ,  $-136.4$  ppm), indicating that restricted rotation about the S–C $_6\text{F}_5$  bond makes the *o*-fluorine atoms nonequivalent. At  $-90$  °C the spectrum consists of two overlapping subspectra corresponding to the syn and anti isomers, as shown in Figure 6.

It is worth mentioning at this point that, as noted previously,<sup>11</sup> signals assigned to *p*-fluorine nuclei on rotating rings do not show significant changes in shift nor in signal width upon changing the temperature. Hindered ring rotation around the S–C bond does, however, affect the ortho and meta fluorine

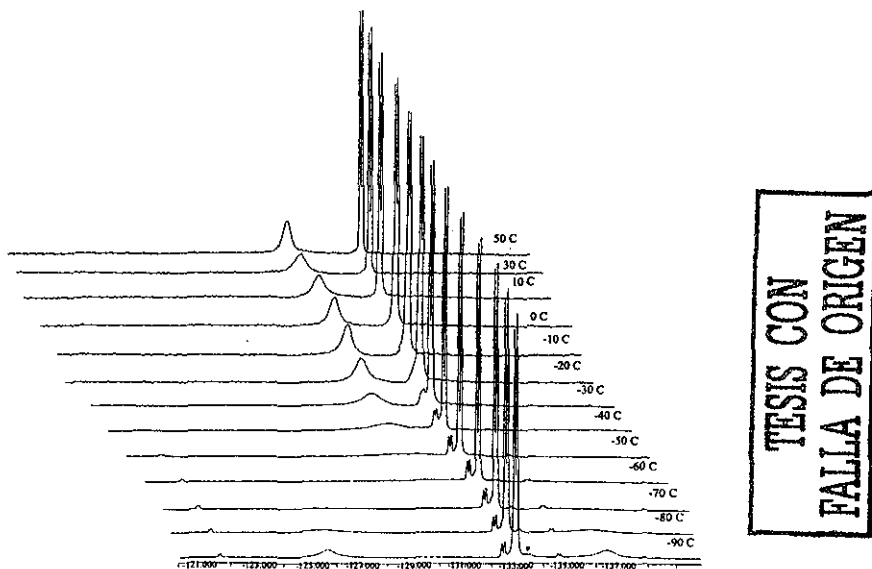
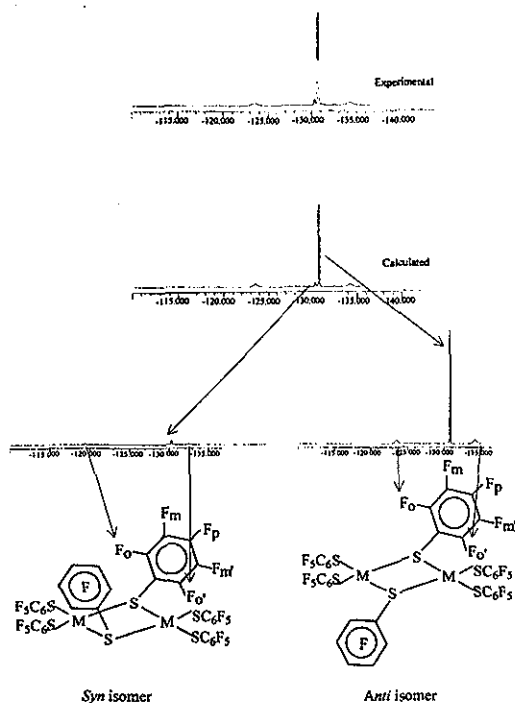


Figure 5. Variable-temperature  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  1b.



**Figure 6.** Subspectra in the variable-temperature  $^{19}\text{F}$  NMR of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  **1b**, showing syn and anti isomers with frozen rings at the bridging thiolate ligands.

nuclei, which eventually give rise to two different ortho and two distinct meta fluorine signals upon lowering the temperature.

As expected, the energies involved in the carbon–sulfur bond rotation are different for each of the syn and anti isomers. The corresponding calculated activation energies are syn,  $\Delta G^\ddagger_{298} = 59.87 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and anti,  $\Delta G^\ddagger_{298} = 41.85 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Molecular modeling strongly suggests that the steric interactions involved in an anti configuration are much less significant than in the syn configuration. This situation implies that the former configuration should be more abundant. On the basis of this assumption, the relative population of isomers, as obtained from the experimental spectrum, should be anti 10:syn 1.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{p-SC}_6\text{HF}_4)_4]$  **2b**. The room temperature  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of the compound  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{p-SC}_6\text{HF}_4)_4]$  exhibits two signals ( $\delta = -131.7$  and

$-143.5$  ppm; ratio 1:1, total intensity = 2) assigned to the *o*- and *m*-fluorine nuclei of terminal thiolate ligands and two broad signals ( $\delta = -128.6$  and  $-142.1$  ppm; ratio 1:1, total intensity = 1) corresponding to *o*- and *m*-fluorine nuclei of the bridging thiolate groups.

As in the cases discussed above, increasing the temperature up to  $50^\circ\text{C}$  gave rise to sharper signals for both the terminal and bridging thiolates, but only the terminal absorptions show an incipient fine structure.

As found for compound **1b**, decreasing the temperature down to  $-30^\circ\text{C}$  causes the absorption due to the terminal *o*-fluorine nuclei to split into two signals. Once again this indicates the presence of syn and anti (relative intensity 1:4) isomers that are in equilibrium through a sulfur inversion process, for which  $\Delta G^\ddagger_{253} = 54.72 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . At lower temperatures the spectra consist of the two overlapping (syn and anti) subspectra described above.

At the lowest experimental temperature ( $-90^\circ\text{C}$ ), the  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of both syn and anti isomers show 1:1 doublets for the *o*-fluorine nuclei (syn,  $\delta = -121.06$ ,  $-132.66$  ppm, and anti,  $\delta = -124.8$ ,  $-133.97$  ppm). These data also indicate that rotation about the  $\text{S-C}_6\text{HF}_4$  bond is restricted, a fact that renders the *o*-fluorine atoms nonequivalent.

The calculated activation energies for the restricted carbon–sulfur bond rotation are syn,  $\Delta G^\ddagger_{298} = 55.53 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and anti,  $\Delta G^\ddagger_{298} = 41.41 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{p-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$  **3b**. The room temperature  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of compound **3b** show two triplets ( $\delta = -55.47$  and  $-55.04$  ppm; relative intensities 1:2), which have been assigned to the fluorine atoms of the *p*- $\text{CF}_3$  groups of the bridging and terminal thiolate ligands, respectively. Furthermore, two sharp signals ( $\delta = -130.83$  and  $-145.91$  ppm, ratio 1:1, total intensity 2) have been assigned to ortho and meta fluorine nuclei of the terminal thiolates and two broad signals ( $\delta = -127.28$  and  $-143.67$  ppm, ratio 1:1, total intensity 1) assigned to the ortho and meta fluorine nuclei of the bridging thiolate groups.

A decrease in the acquisition temperature to  $-30^\circ\text{C}$  causes the absorption due to the terminal *p*- $\text{CF}_3$  groups to split into two signals, which again indicates the presence of syn and anti isomers (relative intensity 1:5). The calculated energy for this sulfur inversion process is  $\Delta G^\ddagger_{298} = 58.32 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

At the lowest experimental temperature ( $-90^\circ\text{C}$ ) the  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of both syn and anti isomers show 1:1 doublets for the *o*-fluorine nuclei (syn,  $\delta = -119.4$ ,  $-132.5$  ppm, and anti,  $\delta = -123.96$ ,  $-133.97$  ppm), indicating that restricted rotation of the  $\text{S-C}_6\text{F}_4\text{CF}_3$  bond renders the *o*-fluorine nuclei nonequivalent. Calculated activation energies for these processes are syn,  $\Delta G^\ddagger_{298} = 60.00 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and anti,  $\Delta G^\ddagger_{298} = 43.18 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

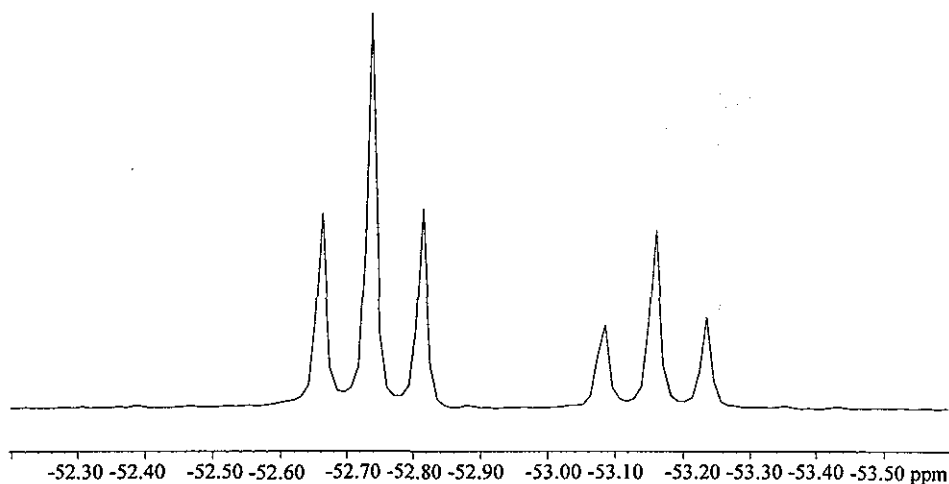
**Acknowledgment.** We are grateful to DAGAPA-IN121698 and CONACYT-25108E for their support for this research.

**Supporting Information Available:** X-ray crystallographic files in CIF format for complexes **1b**, **2b**, and **3b** and a table with  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR parameters for complexes **1b**, **2b**, and **3b**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

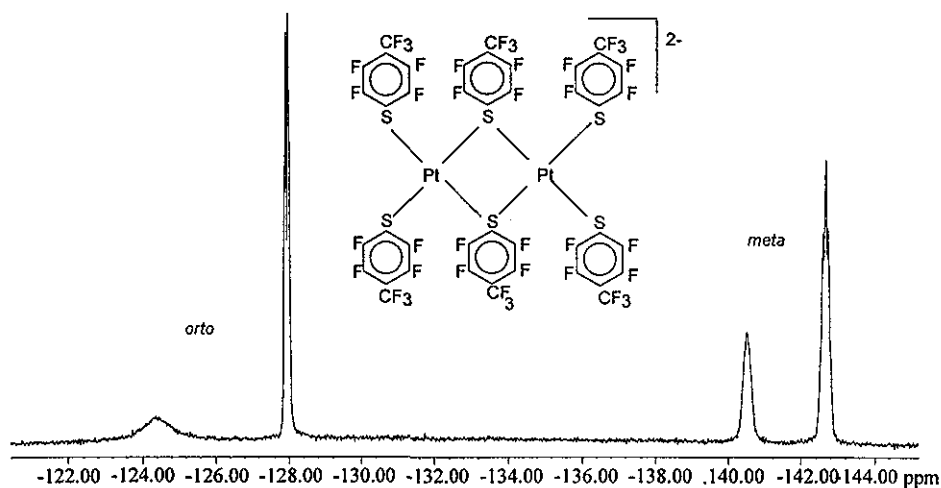
IC010437N

- (25) Budzelaar, P. H. M. *gNMR-3.6*; Cherwell Scientific Publishing Limited: Oxford, UK, 1995.  
 (26) Sandström, J. *Dynamic NMR Spectroscopy*; Academic Press: New York, 1982.  
 (27) Friebolin, H. *Basic One and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*; VCH Publishers: New York, 1995.  
 (28) Abel, E. W.; Bhargava, S. K.; Orrell, K. G. *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 1–118.  
 (29) Orrell, K. G. *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *96*, 1–48.  
 (30) Binsch, G.; Kessler, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 411–428.

# APÉNDICE A

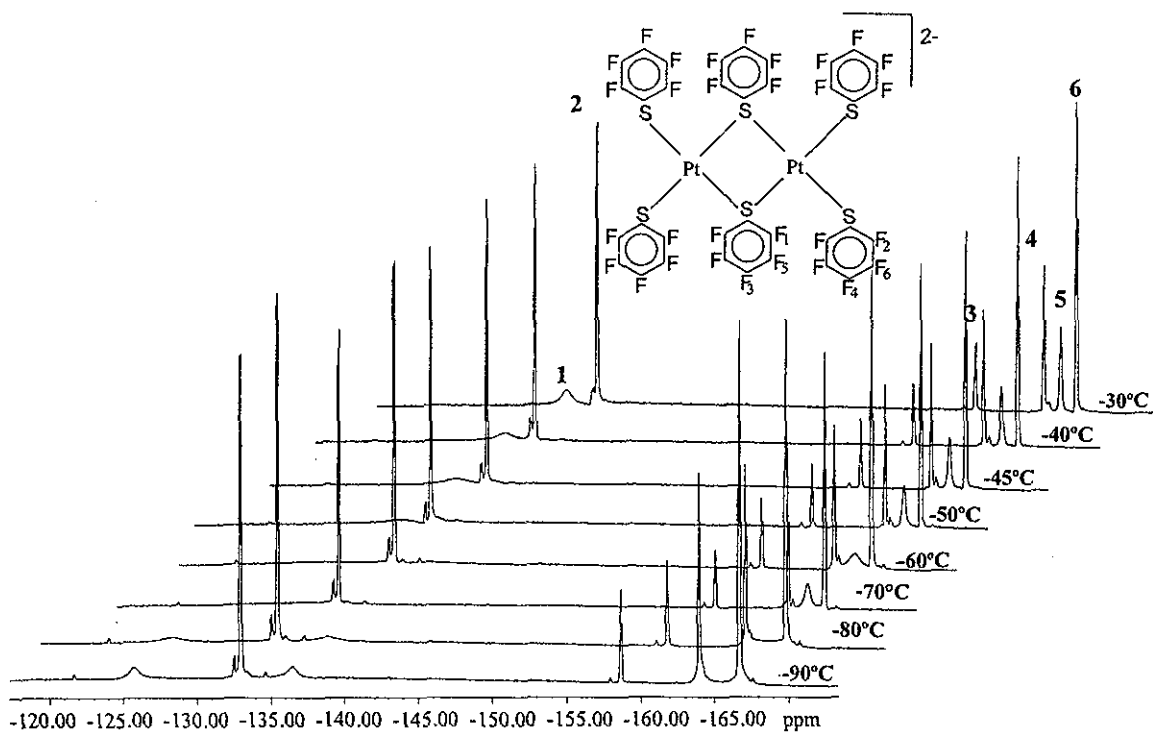


**A.1.1. Espectro de RMN <sup>19</sup>F (núcleos en posición *para*) de  
(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)]**



**A.1.2. Espectro de RMN <sup>19</sup>F (núcleos en posición *orto* y *meta*) de  
(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(*p*-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)]**

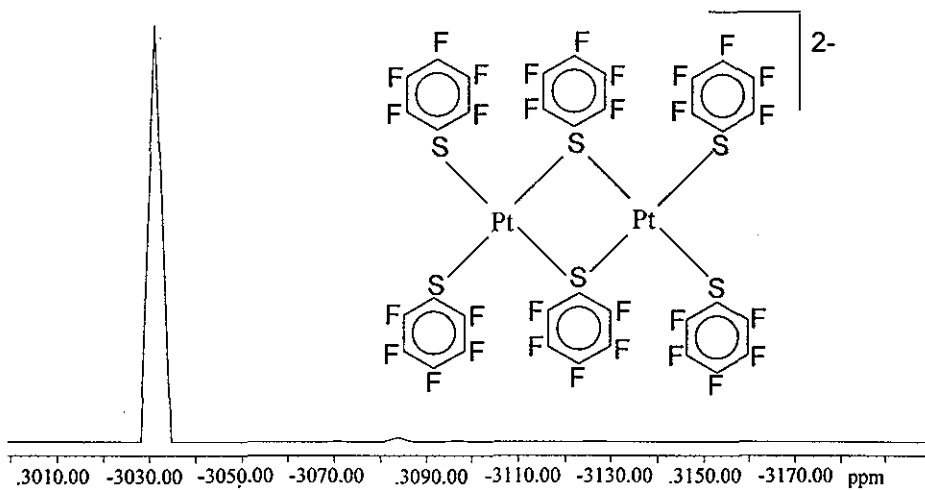




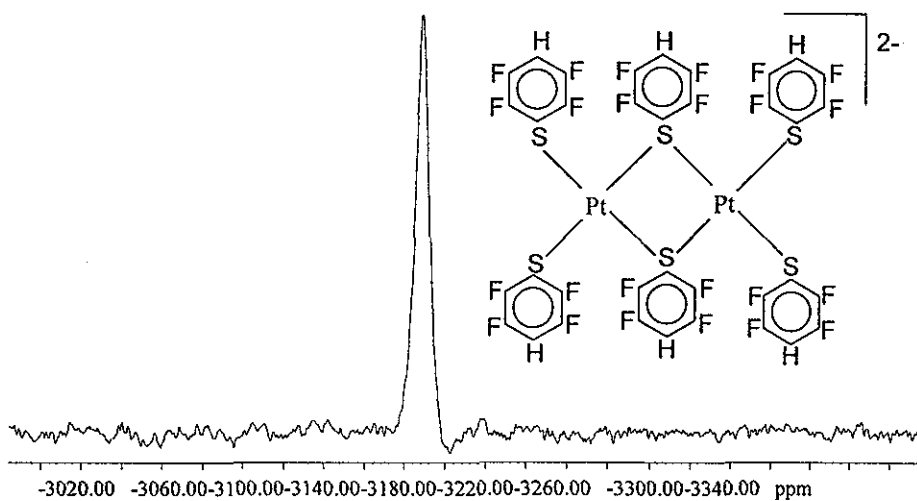
A.2. RMN  $^{19}\text{F}$  a temperatura variable del compuesto  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$ .

1 = orto puente, 2 = orto terminal, 3 = para puente, 4 = para terminal, 5 = meta puente,  
6 = meta terminal

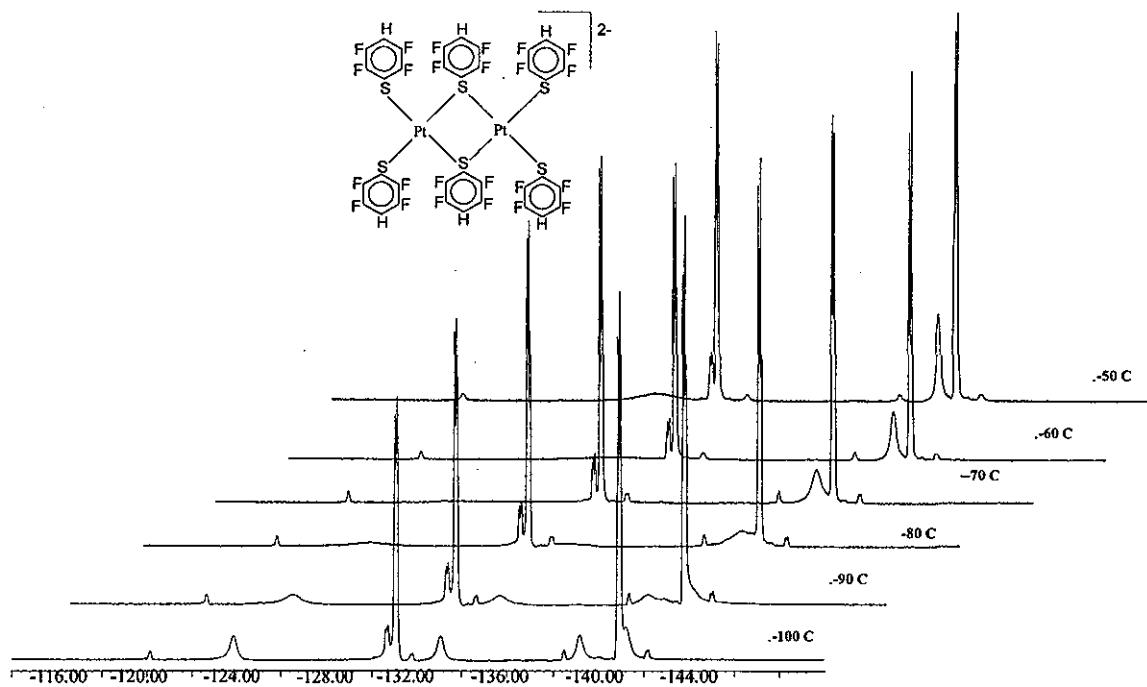
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



A.3. RMN  $^{195}\text{Pt}$  del compuesto  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$

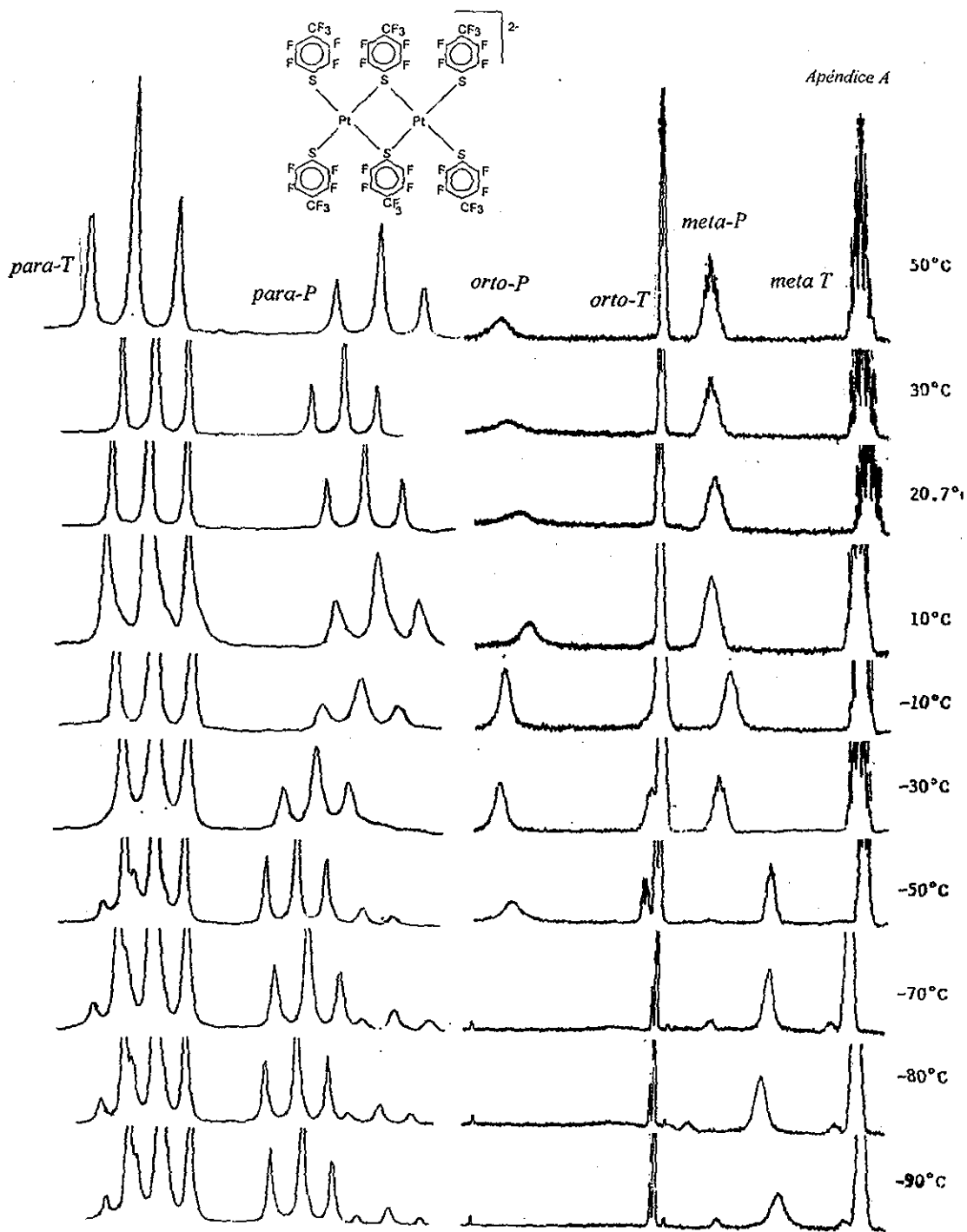


A.4. RMN  $^{195}\text{Pt}$  del compuesto  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_4]$



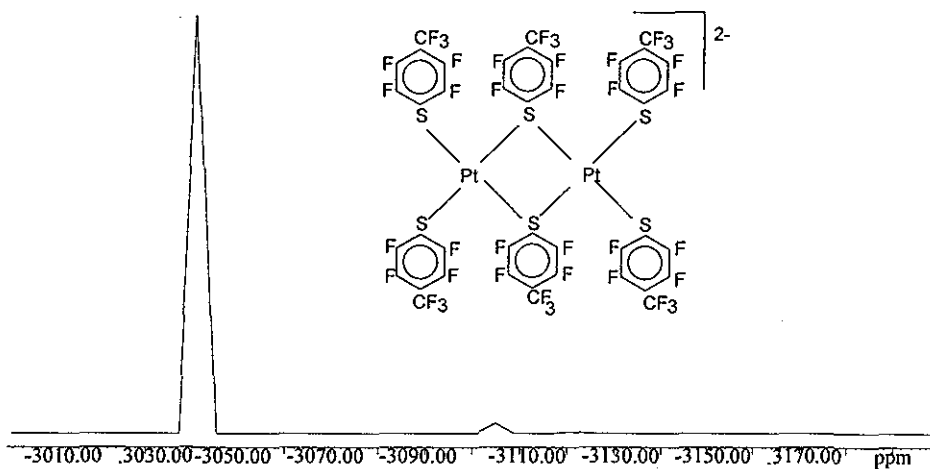
**A.5. RMN  $^{19}\text{F}$  a temperatura variable del compuesto**





A.6. RMN  $^{19}\text{F}$  a temperatura variable del compuesto

$(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$  (P = puente, T = terminal)



A.7. RMN  $^{195}\text{Pt}$  del compuesto  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_4]$

## **APÉNDICE B**

En este apéndice se presenta un ejemplo de los cálculos realizados para evaluar los parámetros de activación de los procesos dinámicos estudiados en esta tesis.

**CALCULOS PARA EL PROCESO DE INVERSION DE AZUFRE EN EL  
COMPUESTO  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$**

1. Se eligió el espectro mejor resuelto en cuanto a multiplicidad. Se realizó la simulación del espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  a  $30^\circ\text{C}$ , utilizando el programa gNMR-3.6<sup>77</sup>, con la finalidad de obtener las constantes de acoplamiento. Se obtuvieron los siguientes resultados:

**TABLA B-1. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO (Hz)**

COMPUESTO	$ J_{o-m} $	$ J_{o-p} $	$ J_{m-p} $
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$	23.5	1.77	20.04

2. Se simula cada uno de los espectros a temperatura variable, para obtener la constante de velocidad de cada uno de los procesos a cada temperatura. Para esta etapa se realizaron algunas aproximaciones:
  - a) Se consideran las mismas constantes de acoplamiento para los isómeros *syn* y *anti*. Esto es debido a que las señales de los núcleos de flúor del isómero *syn* en el espectro experimental son anchas y es difícil su determinación.
  - b) Se considera a los ligantes puente como pertenecientes a una molécula diferente a la que corresponde a los núcleos de los ligantes terminales. De otra manera, se tendría un sistema muy grande, fuera de los límites del programa de simulación utilizado.

**TABLA B-2. DATOS SUMINISTRADOS AL PROGRAMA:**

***Molécula 1 (ISOMERO ANTI - NUCLEOS EN POSICION PUENTE)***

#	N	n	$\delta$	1	2	3	4	5
1	19F	1	-125.626	-				
2	19F	1	-136.111	-	0.00			
3	19F	1	-165.981	-	-22.75	7.10		
4	19F	1	-168.394	-	3.51	-23.71	0.00	
5	19F	1	-161.105	-	2.18	2.73	-22.85	-22.90

**Concentration 0.31367**

***Molécula 2 (ISOMERO SYN - NUCLEOS EN POSICION PUENTE)***

#	N	n	$\delta$	1	2	3	4	5
1	19F	1	-121.228	-				
2	19F	1	-134.480	-	0.00			
3	19F	1	-164.667	-	-22.75	7.10		
4	19F	1	-167.877	-	3.51	-23.71	0.00	
5	19F	1	-158.981	-	2.18	2.73	-22.85	-22.90

**Concentration 0.01967**

***Molécula 3 (ISOMERO ANTI - NUCLEOS EN POSICION TERMINAL)***

#	N	n	$\delta$	1	2	3	4	5
1	19F	1	-133.207	-				
2	19F	1	-133.207	-	-6.35			
3	19F	1	-168.342	-	-23.71	3.51		
4	19F	1	-168.342	-	3.51	-23.71	0.08	
5	19F	1	-166.141	-	2.18	2.18	-20.03	-20.03

**Concentration 0.62733**

***Molécula 4 (ISOMERO SYN - NUCLEOS EN POSICION TERMINAL)***

#	N	n	$\delta$	1	2	3	4	5
1	19F	1	-132.925	-				
2	19F	1	-132.925	-	-6.35			
3	19F	1	-166.839	-	-23.71	3.51		
4	19F	1	-166.839	-	3.51	-23.71	0.08	
5	19F	1	-165.033	-	2.18	2.18	-20.03	-20.03

**Concentration 0.03933**



**TABLA B-3. DATOS SUMINISTRADOS AL PROGRAMA PARA LA SIMULACION DINAMICA (PERMUTACIONES)**

	P1	P2	P3
<b>Rate:</b>	<b>2.00e+01</b>	<b>4.70e+04</b>	<b>1.70e+02</b>
	<b>(CONSTANTE DE VELOCIDAD)</b>		
Iter:	Variable	Variable	Variable
1-1	2-1	1-2	1-1
1-2	2-2	1-1	1-2
1-3	2-3	1-4	1-3
1-4	2-4	1-3	1-4
1-5	2-5	1-5	1-5
2-1	1-1	2-1	2-2
2-2	1-2	2-2	2-1
2-3	1-3	2-3	2-4
2-4	1-4	2-4	2-3
2-5	1-5	2-5	2-5
3-1	4-1	3-1	3-1
3-2	4-2	3-2	3-2
3-3	4-3	3-3	3-3
3-4	4-4	3-4	3-4
3-5	4-5	3-5	3-5
4-1	3-1	4-1	4-1
4-2	3-2	4-2	4-2
4-3	3-3	4-3	4-3
4-4	3-4	4-4	4-4
4-5	3-5	4-5	4-5

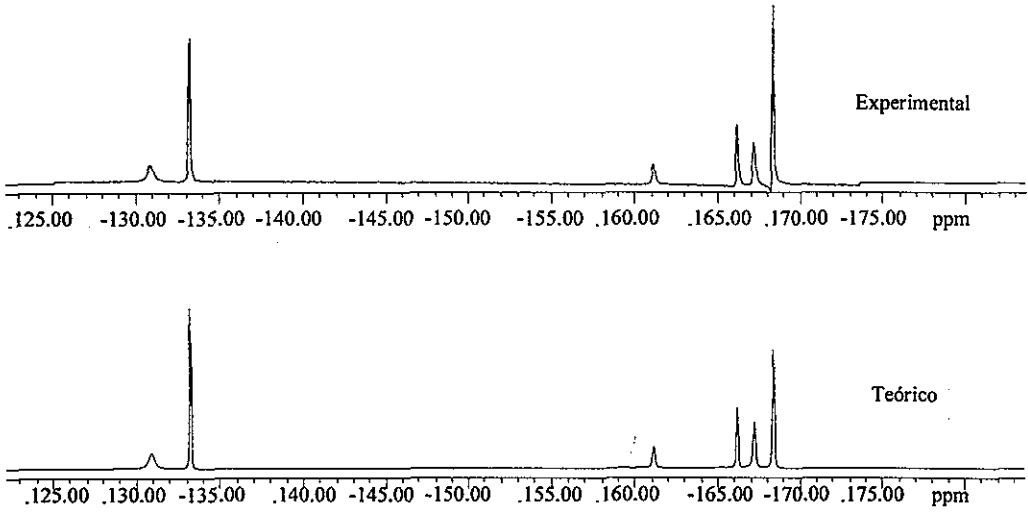
DONDE: P1 = INVERSION DE AZUFRE

P2 = ROTACION RESTRINGIDA DEL ISOMERO ANTI,

P3 = ROTACION RESTRINGIDA SYN

NOTA: El primer número de las parejas de números, corresponde al número de molécula y el segundo al número de núcleo. Ambos deben corresponder a lo planteado con los datos de la tabla B-2.

RESULTADO DE LA SIMULACION

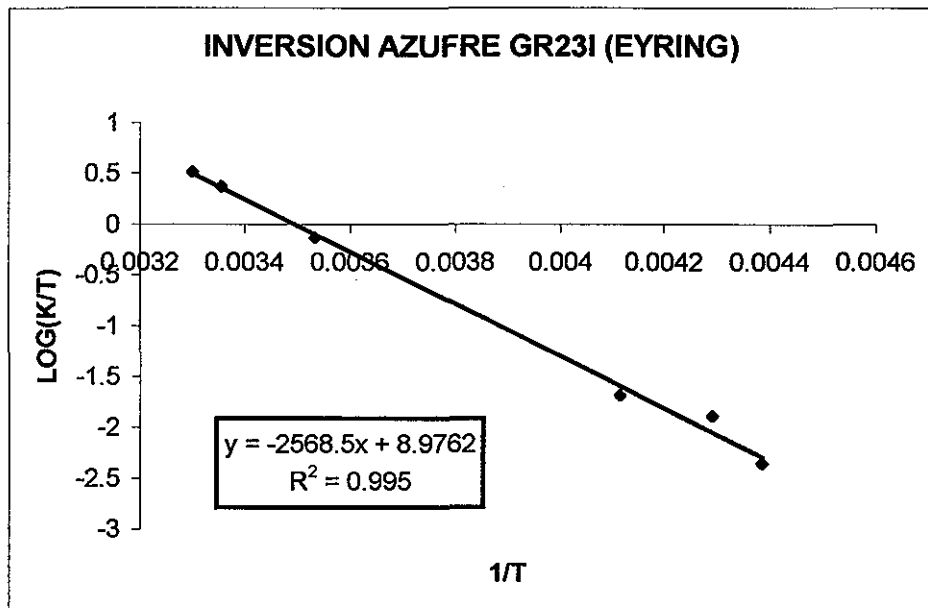


3. El paso 2 se repite para cada uno de los espectros a diferentes temperaturas. Una vez colectados todos los datos, se reúnen en una tabla y se calculan los datos necesarios según la ecuación de Eyring.

T(C)	T(K)	K(IS)	1/T	log (K/T)
-89	184	1	0.00543478	-2.26481782
-80	193	1	0.00518135	-2.28555731
-70	203	1	0.00492611	-2.30749602
-60	213	1	0.00469454	-2.3298796
-50	223	1	0.0044843	-2.352830486
-45	228	1	0.00438596	-2.35793485
-40	233	3	0.00429185	-1.89023467
-30	243	5	0.00411523	-1.68663627
10	283	210	0.00353357	-0.12956714
25	298	700	0.0033557	0.37088178
30	303	1000	0.00330033	0.51855737

4. Se realiza la gráfica de 1/T vs log (K/T). Para el ejemplo, se descartaron los datos de las celdas sombreadas con el objetivo de obtener un mejor ajuste de recta.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



5. Realizar los cálculos correspondientes:

$$y = -2568.5x + 8.9762$$

$$\log(K/T) = -(\Delta H^\ddagger / (19.14T)) + (\Delta S^\ddagger / 19.14) + 10.32$$

$$\text{PENDIENTE} = -\Delta H^\ddagger / (19.14T) = -2568.5 \rightarrow \Delta H^\ddagger = 49.1611 \text{ J}$$

$$\Delta H^\ddagger = 49.1611 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\text{INTERCEPTA} = (\Delta S^\ddagger / 19.14) + 10.32 = 8.9762 \rightarrow \Delta S^\ddagger = (8.9762 - 10.32)19.14$$

$$\Delta S^\ddagger = -0.0257 \text{ KJmol}^{-1}$$

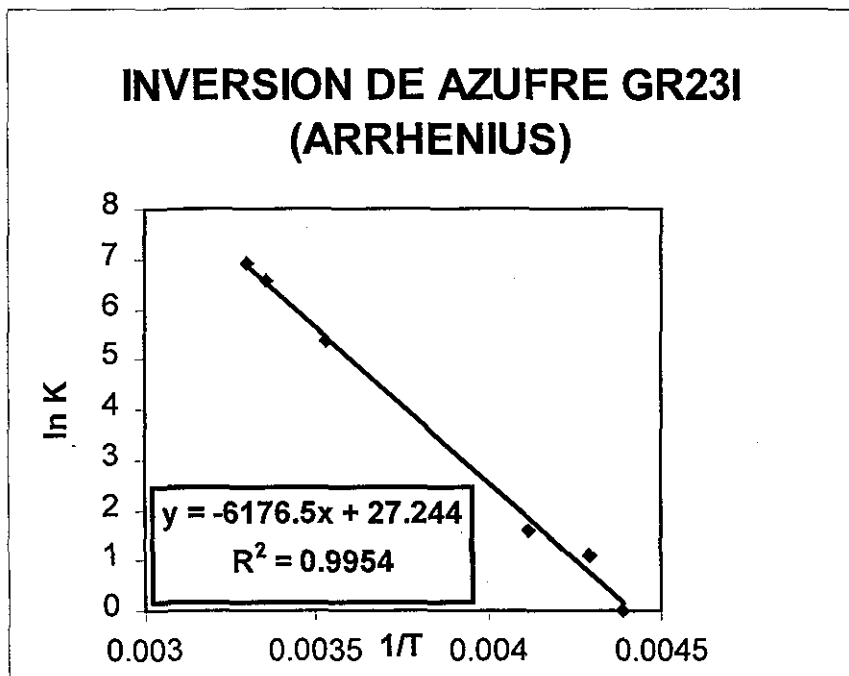
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = 49.1611 - 298(-0.0257) = 56.8197$$

$$\Delta G^\ddagger = 56.8197 \text{ KJmol}^{-1}$$

6. Solo para comparar, se utilizó también la ecuación de Arrhenius, se siguieron los pasos 4 y 5. Como se esperaba, se obtienen los mismos resultados.

T(C)	T(K)	K(IS)	1/T	ln K
-89	184	1	0.005434783	0
-80	193	1	0.005181347	0
-70	203	1	0.004926108	0
-60	213	1	0.004694886	0
-50	223	1	0.004484305	0
-45	228	1	0.004385965	0
-40	233	3	0.004291845	1.09861229
-30	243	5	0.004115226	1.60943791
10	283	210	0.003533569	5.34710753
25	298	700	0.003355705	6.55108034
30	303	1000	0.00330033	6.90775528

Para la gráfica no se consideran los datos que están en celdas sombreadas, con el objetivo de mejorar el ajuste de recta.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$y = -6176.5x + 27.244$$

$$\ln K = (E_a/RT) + \ln A$$

$$\text{PENDIENTE} = -(E_a/R) = -6176.5 \longrightarrow E_a = 6176.5(8.3144) = 51353.8916 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$E_a = 51.3539 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = R[\ln(hA/(kK_B T)) - 1] = 8.3144 \text{ Jmol}^{-1} [\ln((6.6256 \times 10^{34}) \times \text{EXP}(27.244)) / (1 \times 1.3805 \times 10^{23} \times 298)) - 1]$$

$$\Delta S^\ddagger = -0.0267 \text{ KJmol}^{-1}$$

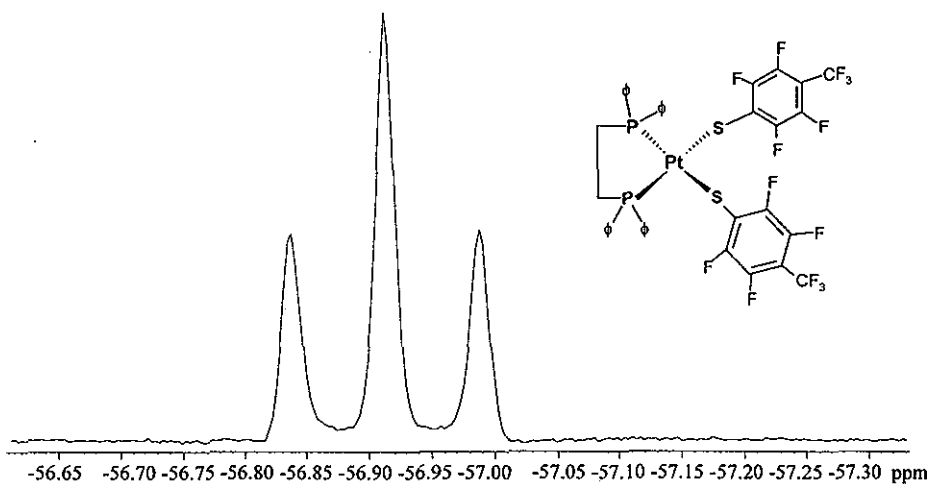
$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT = 51353.8916 - 8.3144(298) = 48876.2004 \text{ J}$$

$$\Delta H^\ddagger = 48.8762 \text{ KJmol}^{-1}$$

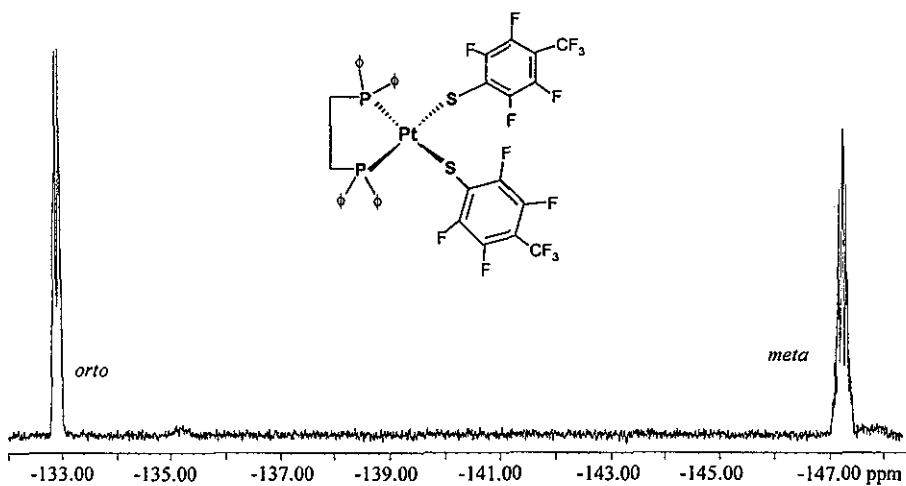
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = 48.8762 - 298(-0.0267) = 56.8328$$

$$\Delta G^\ddagger = 56.8328 \text{ KJmol}^{-1}$$

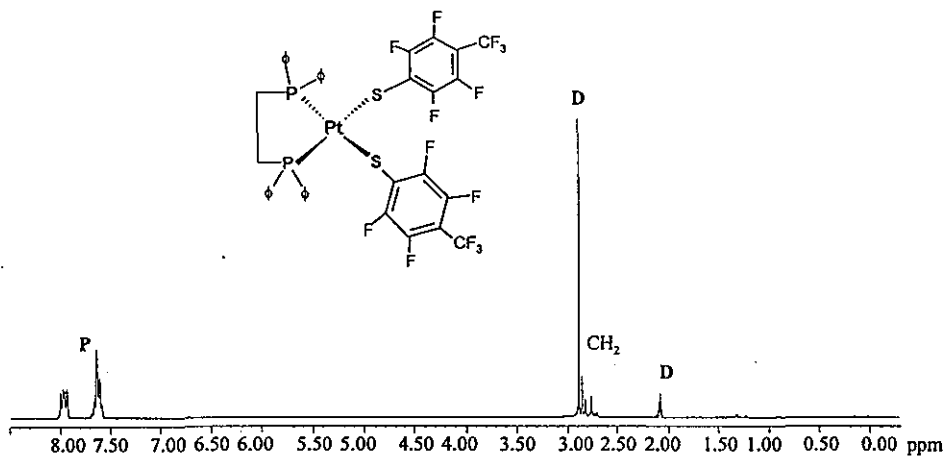
## **APÉNDICE C**



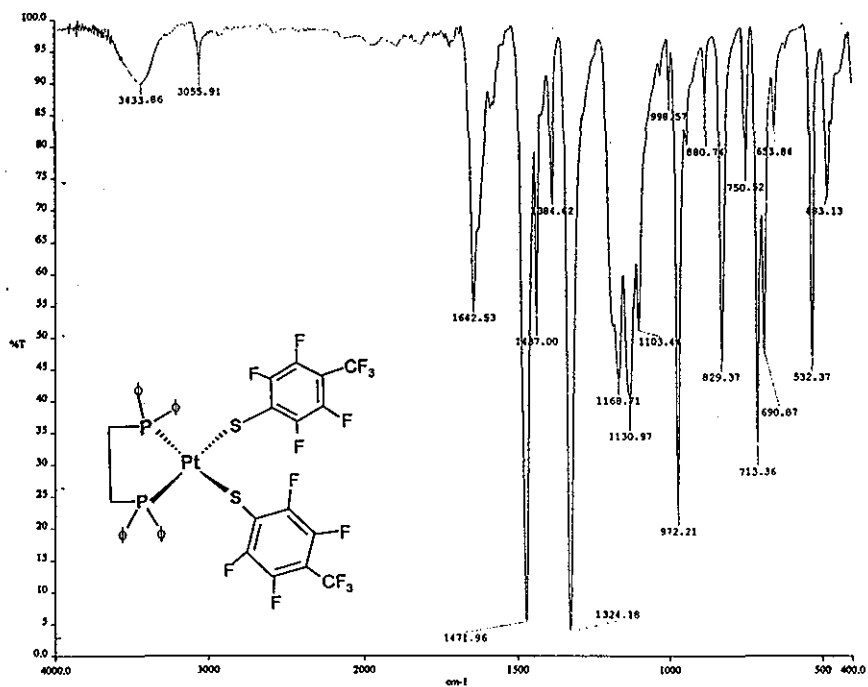
C.1.1. RMN  $^{19}\text{F}$  (núcleos *para*) del compuesto  $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$



C.1.2. RMN  $^{19}\text{F}$  (núcleos *orto* y *meta*) del compuesto  $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$

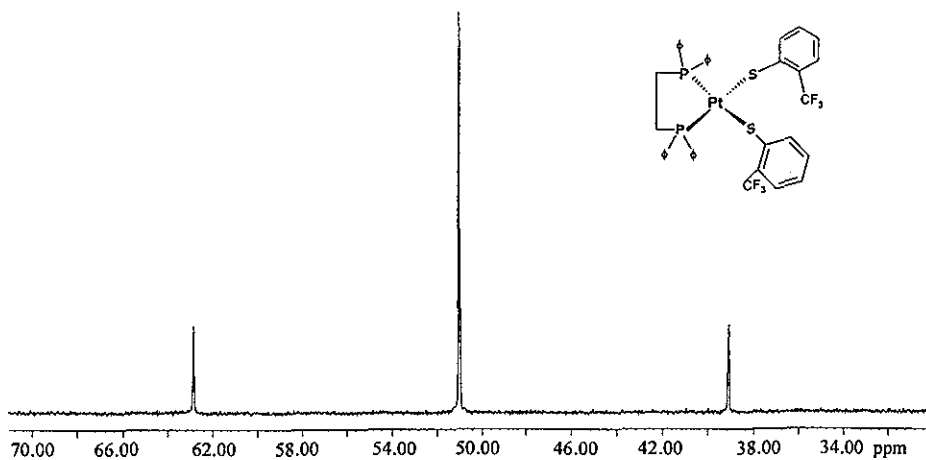


C.1.3 RMN  $^1H$  del compuesto  $[Pt(p-SC_6F_4(CF_3))_2(dppe)]$  (P = fosfina, D = disolvente)

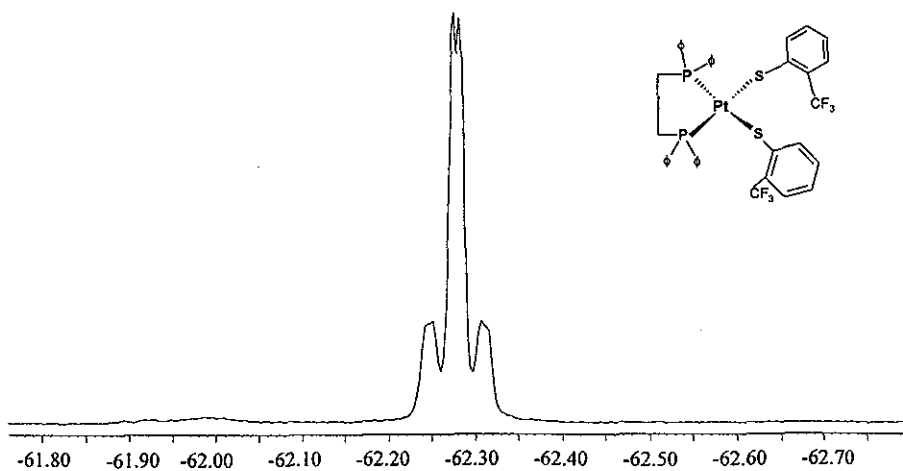


C.1.4 Espectro de Infrarrojo del compuesto  $[Pt(p-SC_6F_4(CF_3))_2(dppe)]$

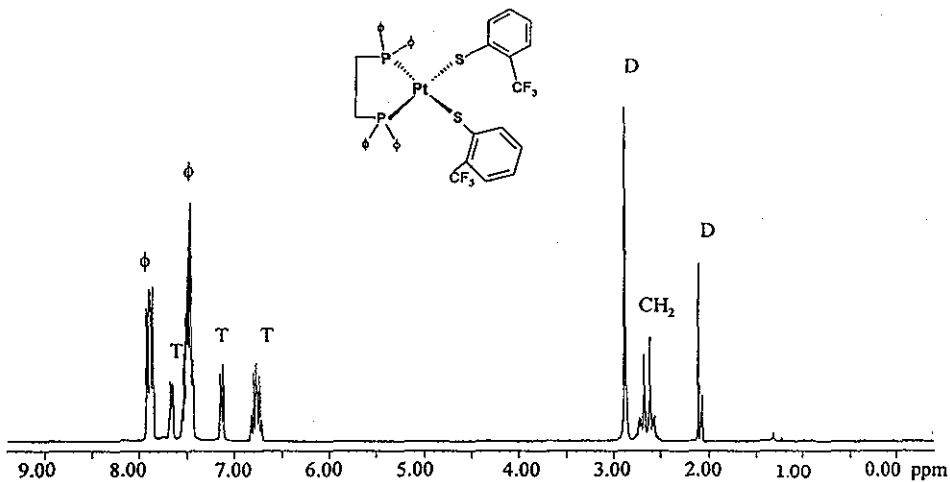




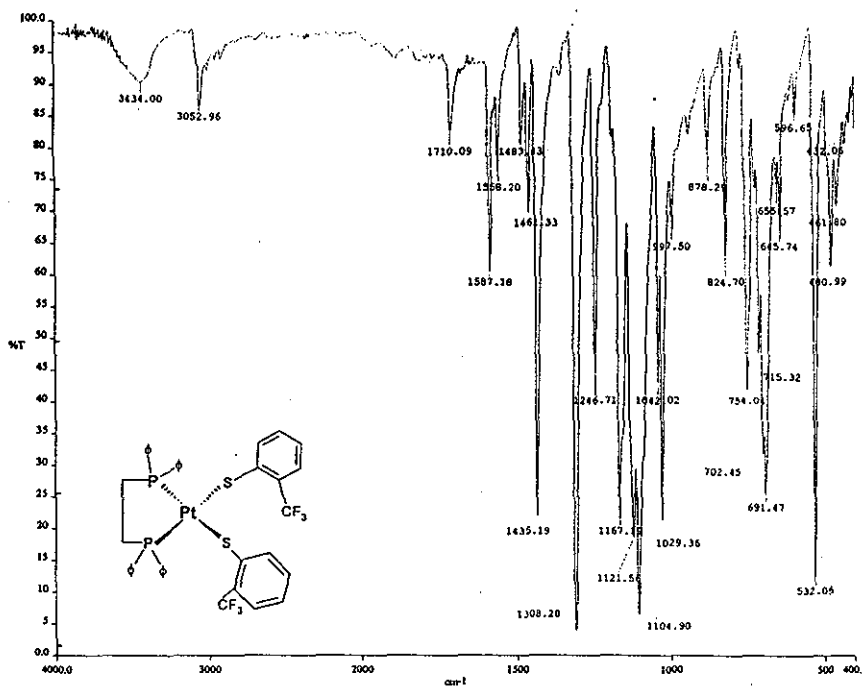
C.2.1. RMN  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Pt}(\text{o-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$



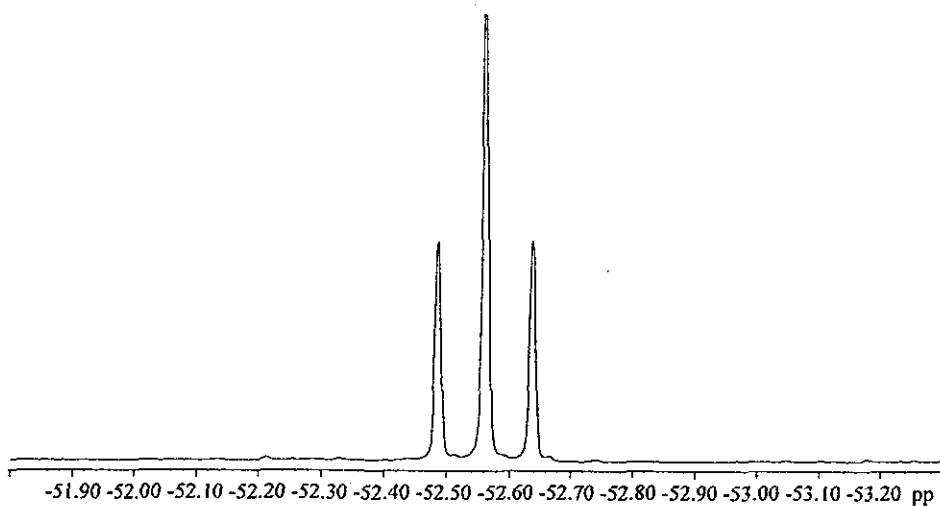
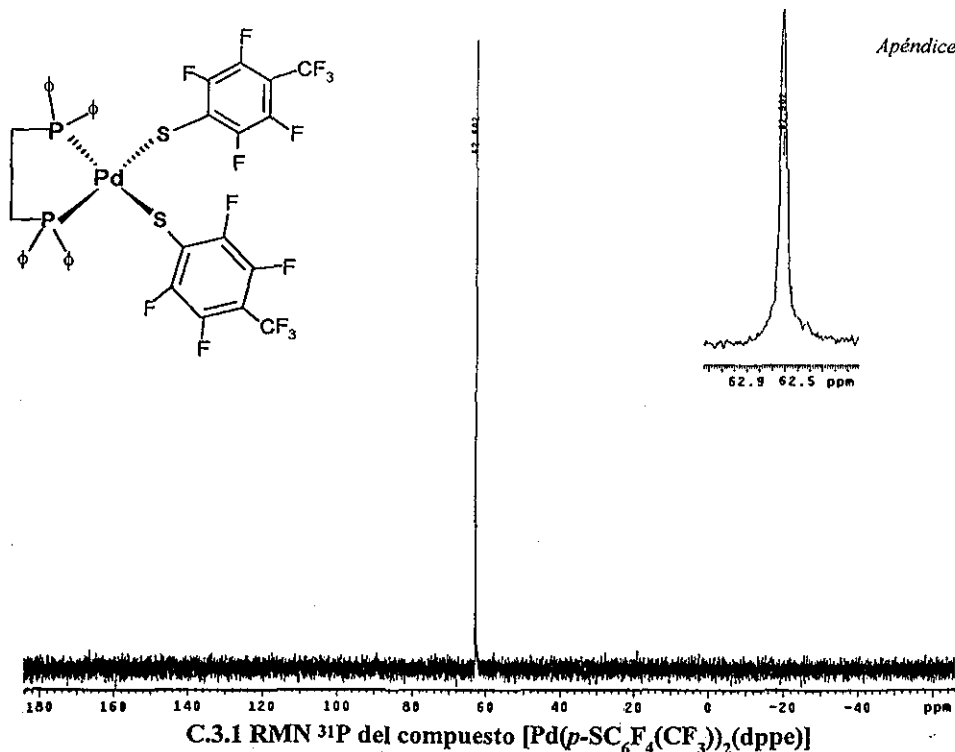
C.2.2. RMN  $^{19}\text{F}$  del compuesto  $[\text{Pt}(\text{o-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$



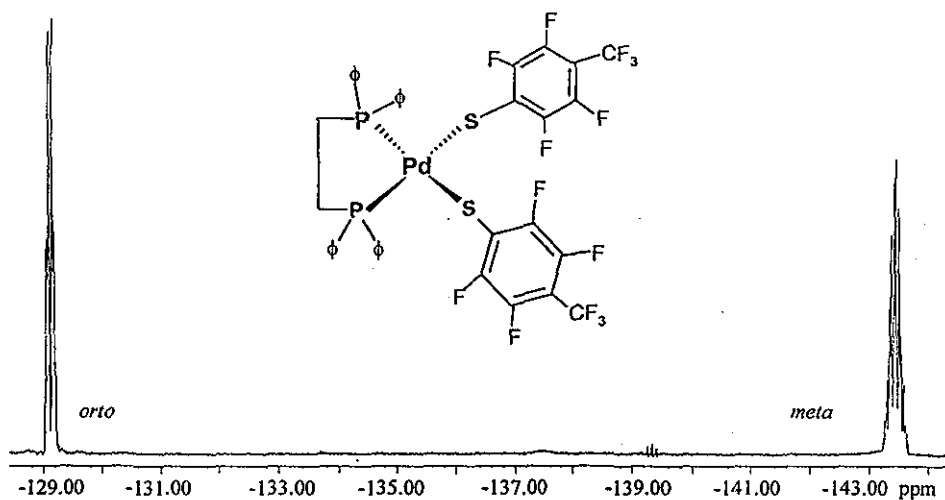
C.2.3. RMN <sup>1</sup>H del compuesto  $[Pt(o-SC_6H_4(CF_3))_2(dppe)]$  (T = tiolato, D = disolvente,  $\phi$  = fenilo de fosfina)



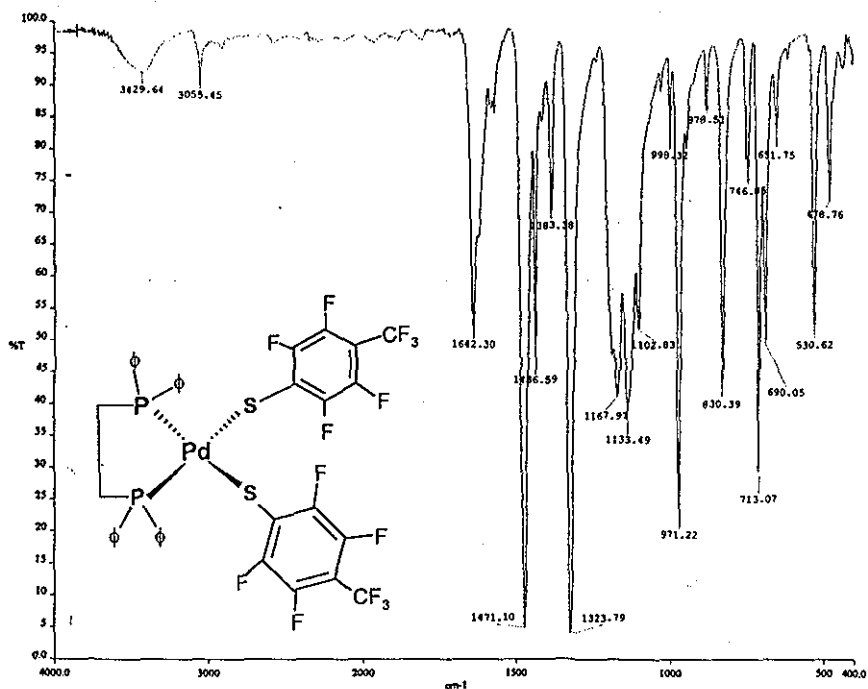
C.2.4. Espectro de Infrarrojo del compuesto  $[Pt(o-SC_6H_4(CF_3))_2(dppe)]$



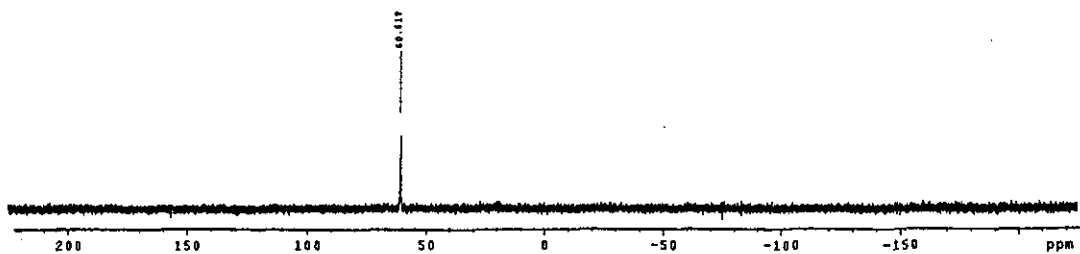
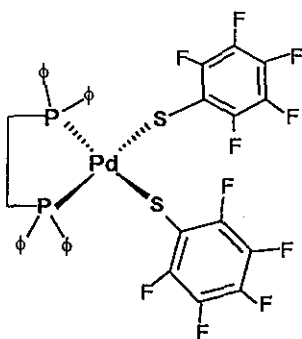
C.3.2 RMN  $^{19}\text{F}$  (núcleos en posición *para*) del compuesto  $[\text{Pd}(p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{dppe})]$



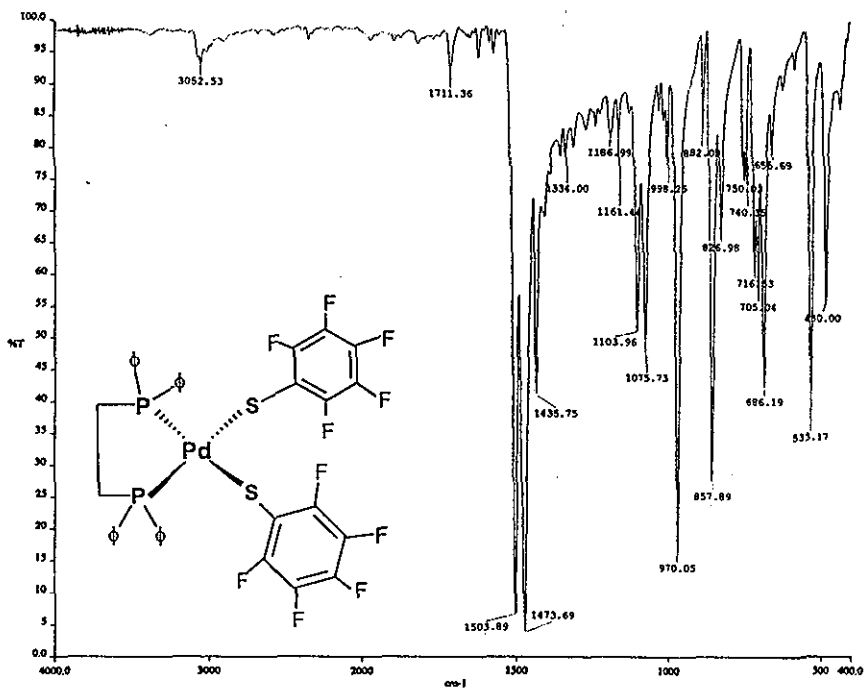
**C.3.3 RMN  $^{19}F$  para los núcleos de flúor en posición *orto* y *meta* del ligante tiolato del compuesto  $[Pd(p-SC_6F_4(CF_3)_2)(dppe)]$**



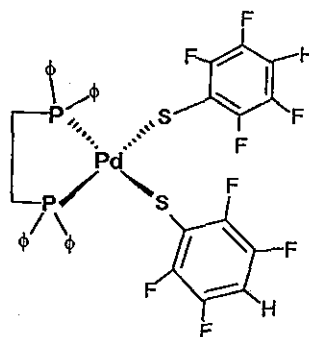
**C.3.4. Espectro de Infrarrojo del compuesto  $[Pd(p-SC_6F_4(CF_3)_2)(dppe)]$ .**



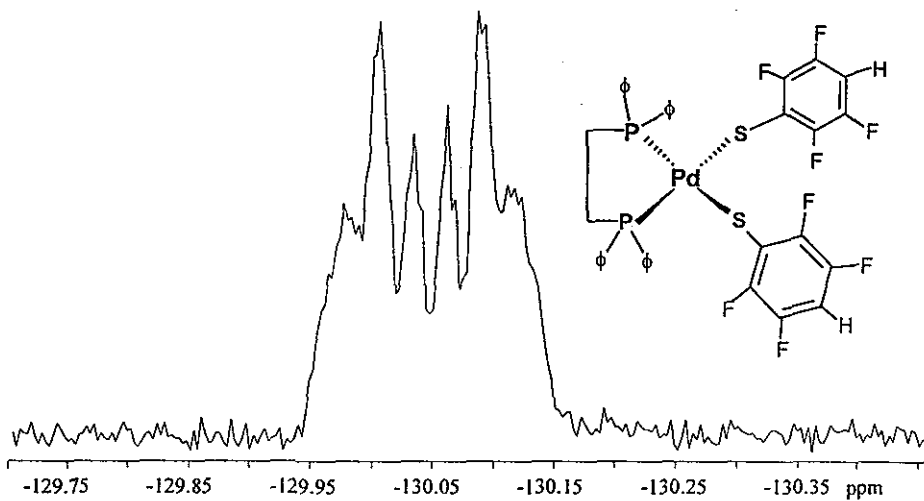
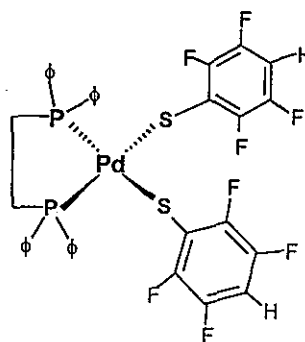
C.4.1. RMN  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})]$



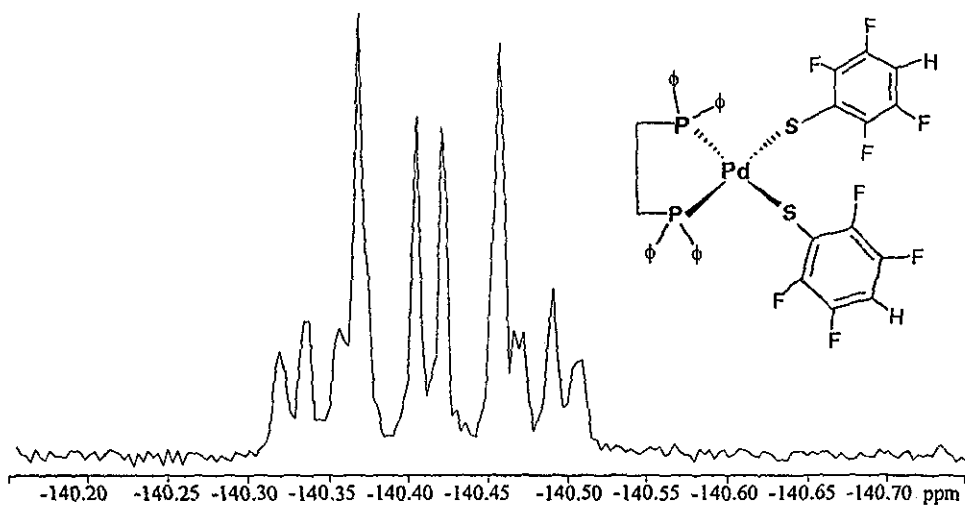
C.4.2. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})]$



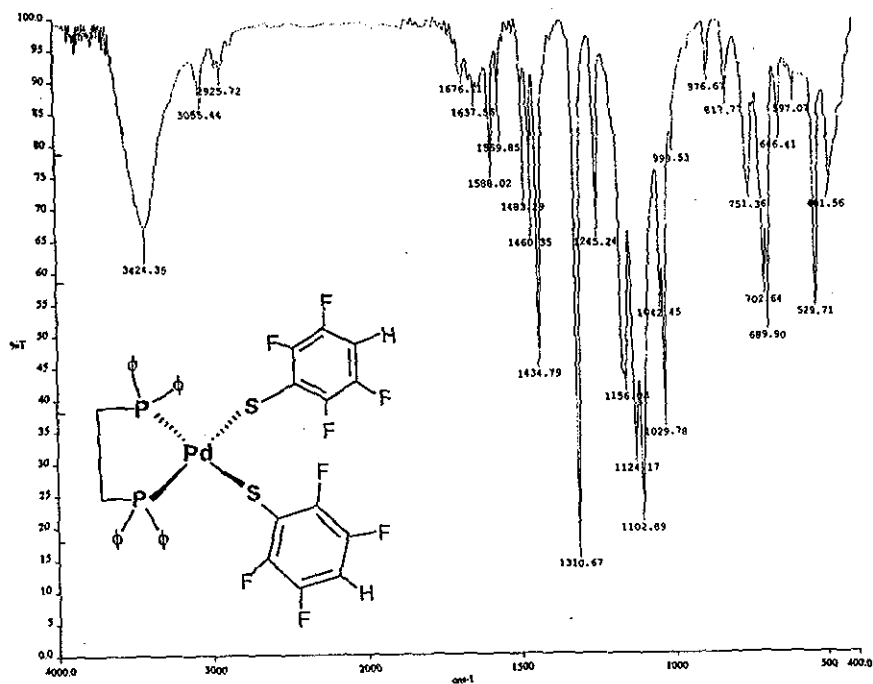
C.5.1. RMN  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Pd}(\text{p}\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})]$



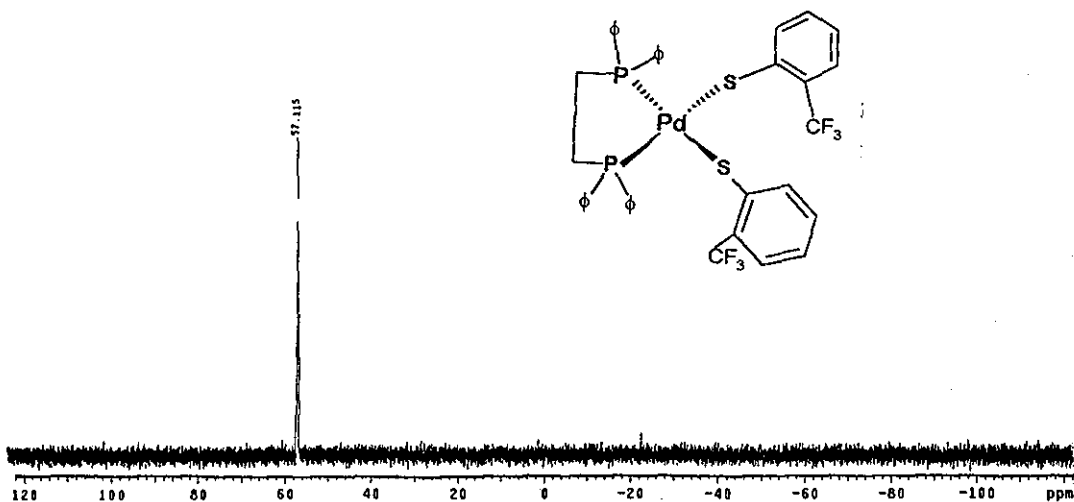
C.5.2. RMN  $^{19}\text{F}$  (núcleos en posición *orto*) del compuesto  $[\text{Pd}(\text{p}\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppe})]$



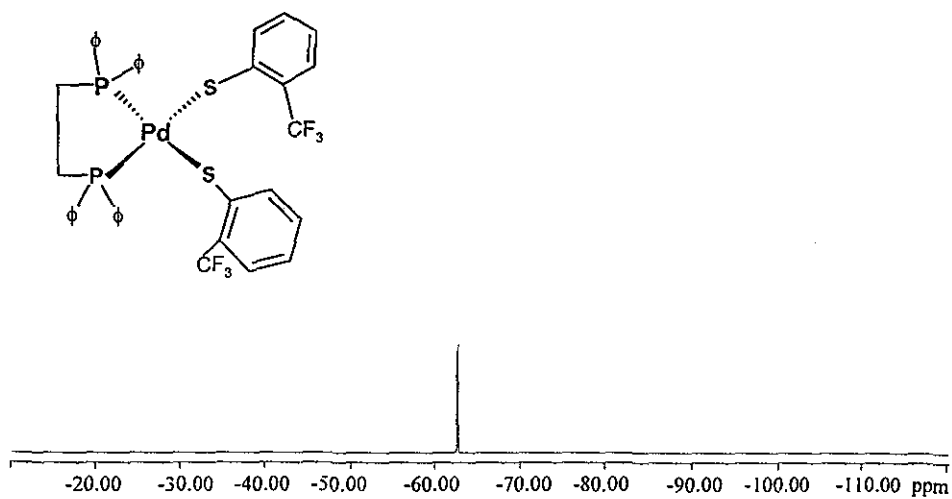
C.5.3. RMN  $^{19}\text{F}$  (núcleos en posición *meta*) del compuesto  $[\text{Pd}(\text{p-SC}_6\text{HF}_4)_2](\text{dppf})$



C.5.4. Espectro de Infrarrojo del compuesto  $[\text{Pd}(\text{p-SC}_6\text{HF}_4)_2](\text{dppf})$

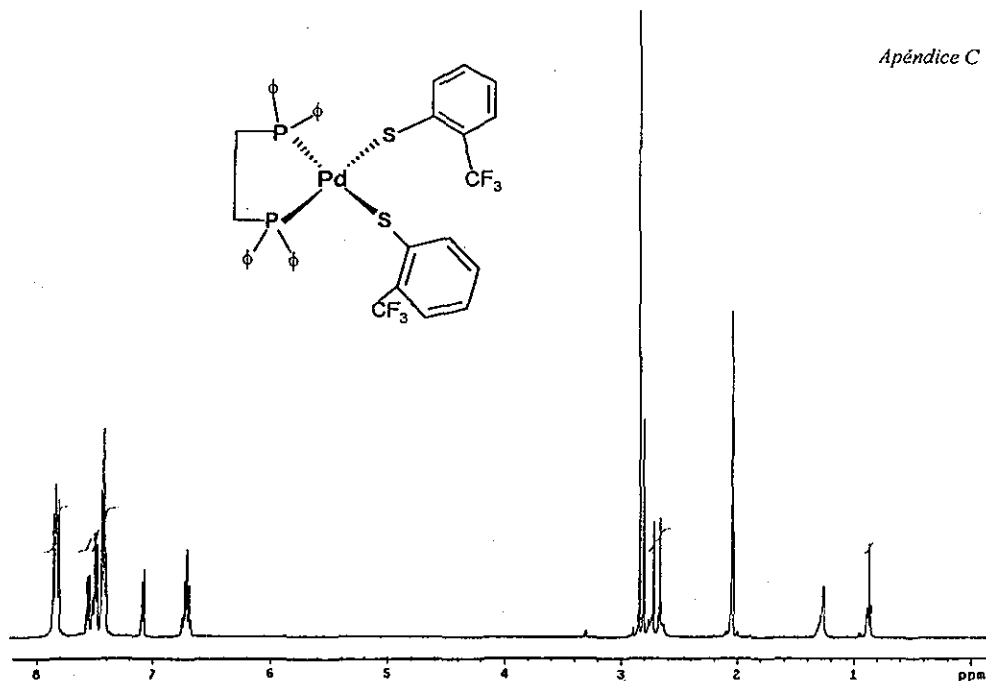


C.6.1. RMN  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Pd}(\text{o-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$

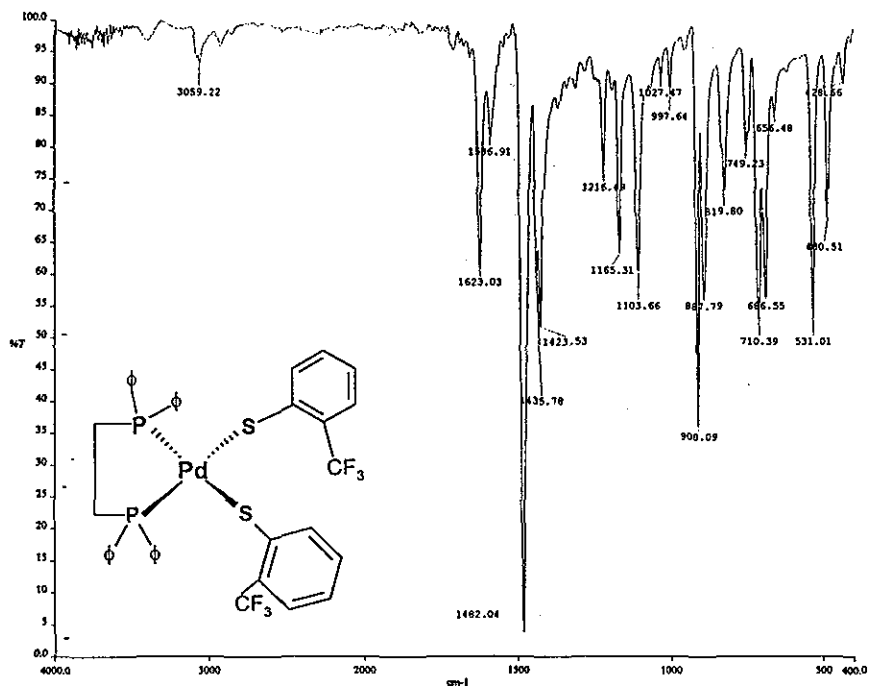


C.6.2. RMN  $^{19}\text{F}$  del compuesto  $[\text{Pd}(\text{o-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppe})]$

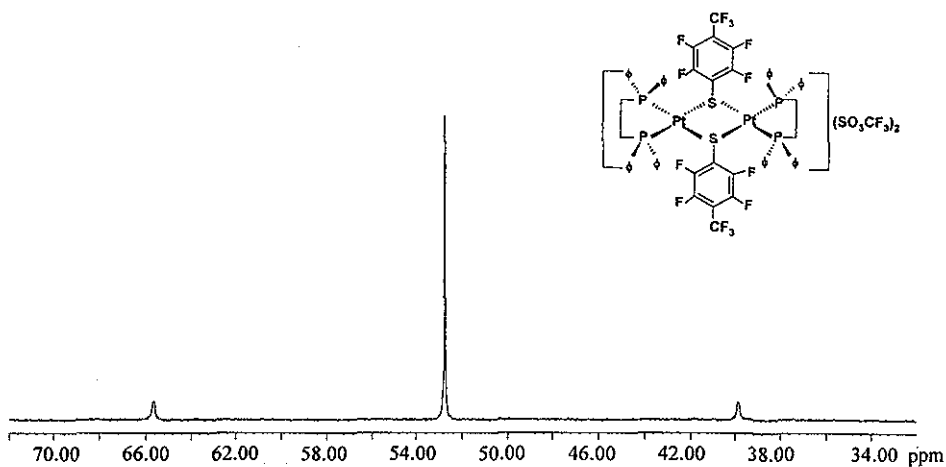




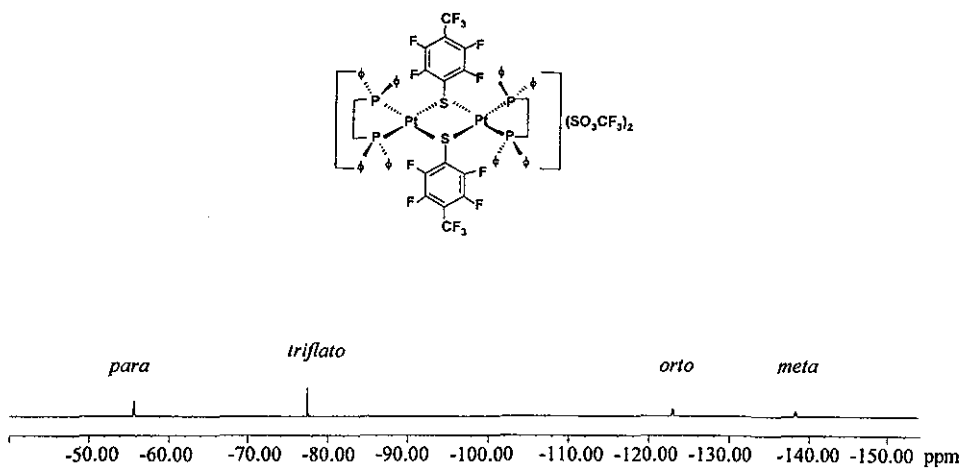
C.6.3. RMN  $^1H$  del compuesto  $[Pd(o-SC_6H_4(CF_3))_2(dppe)]$



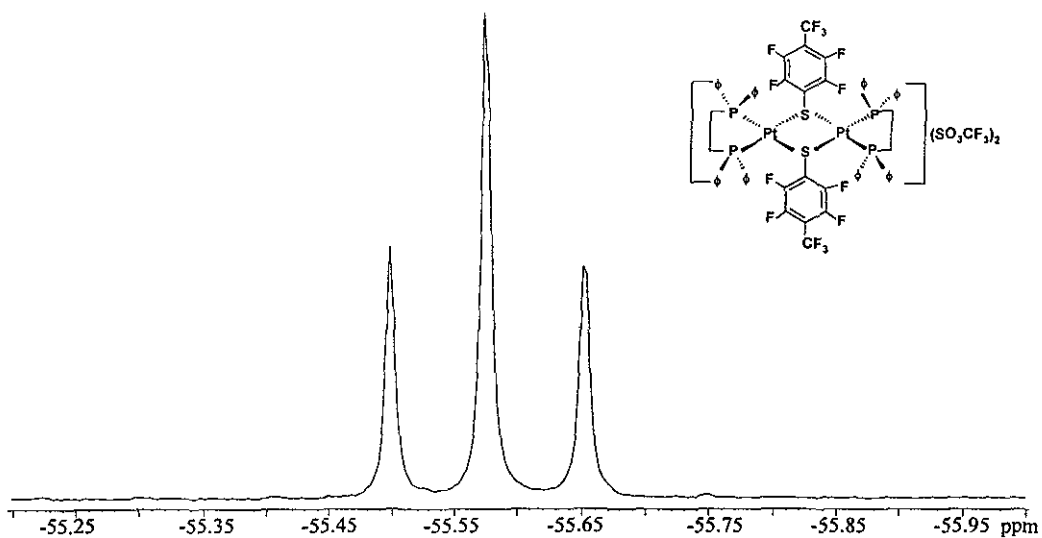
C.6.4. Espectro de Infrarrojo del compuesto  $[Pd(o-SC_6H_4(CF_3))_2(dppe)]$



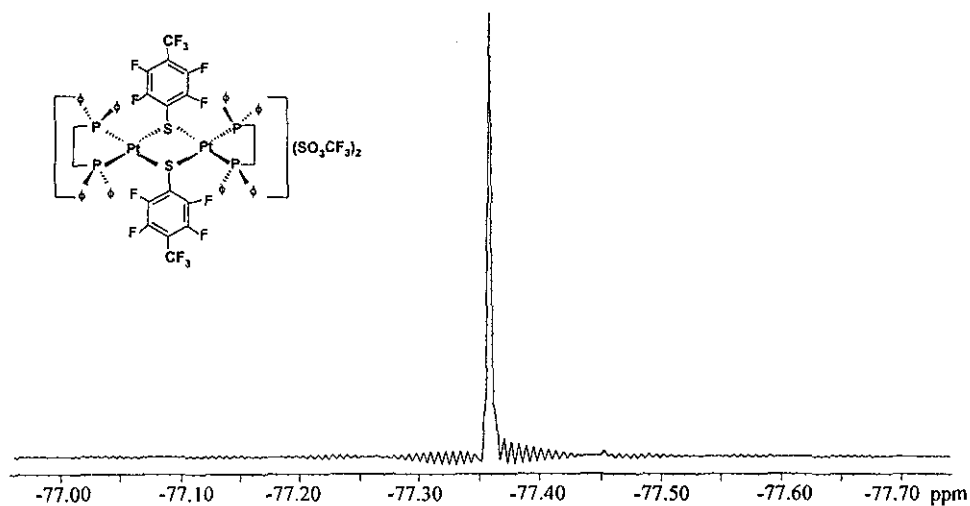
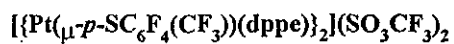
C.7.1. RMN  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-}p\text{-}\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$



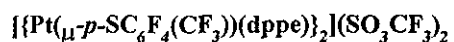
C.7.2. RMN  $^{19}\text{F}$  del compuesto  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-}p\text{-}\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

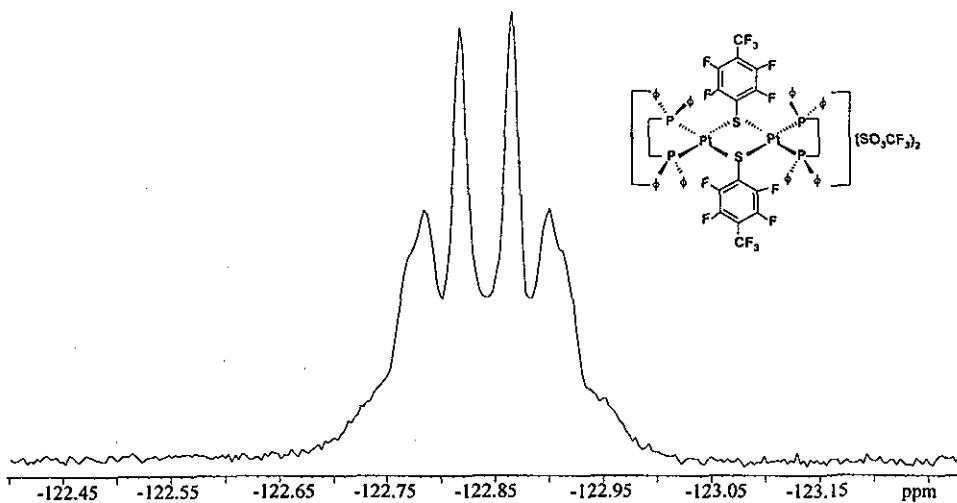


C.7.3. RMN  $^{19}\text{F}$  (núcleos en posición *para*) del compuesto

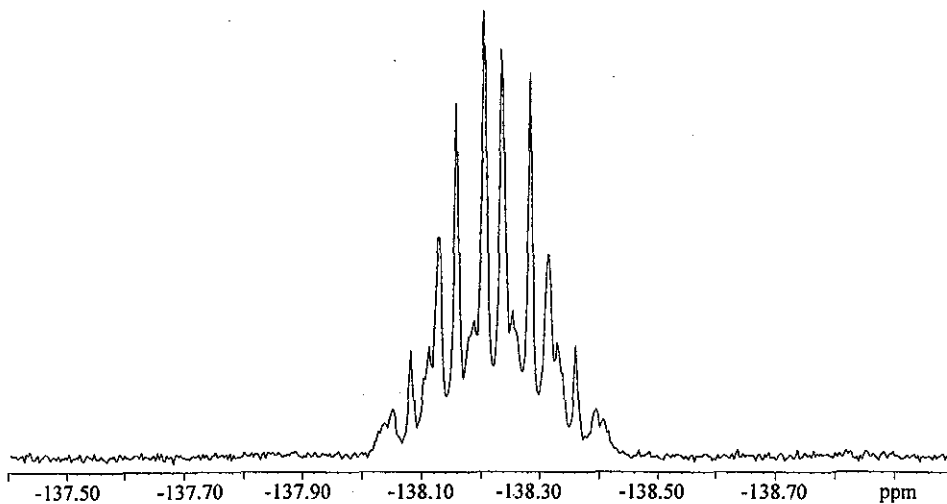
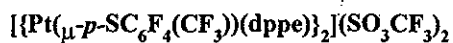


C.7.4. RMN  $^{19}\text{F}$  (señal para los núcleos del triflato) compuesto

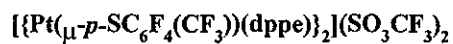


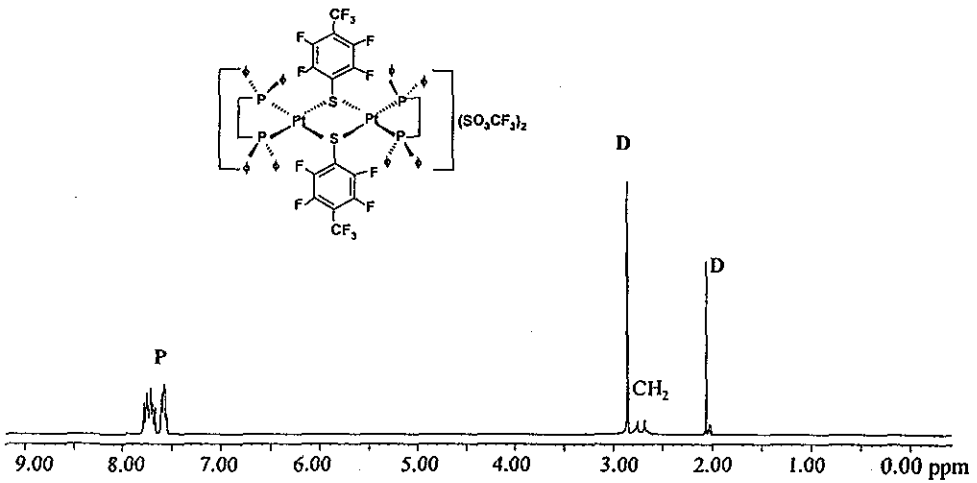


C.7.5. RMN  $^{19}\text{F}$  para los núcleos en posición *orto* del ligante tiolato del compuesto

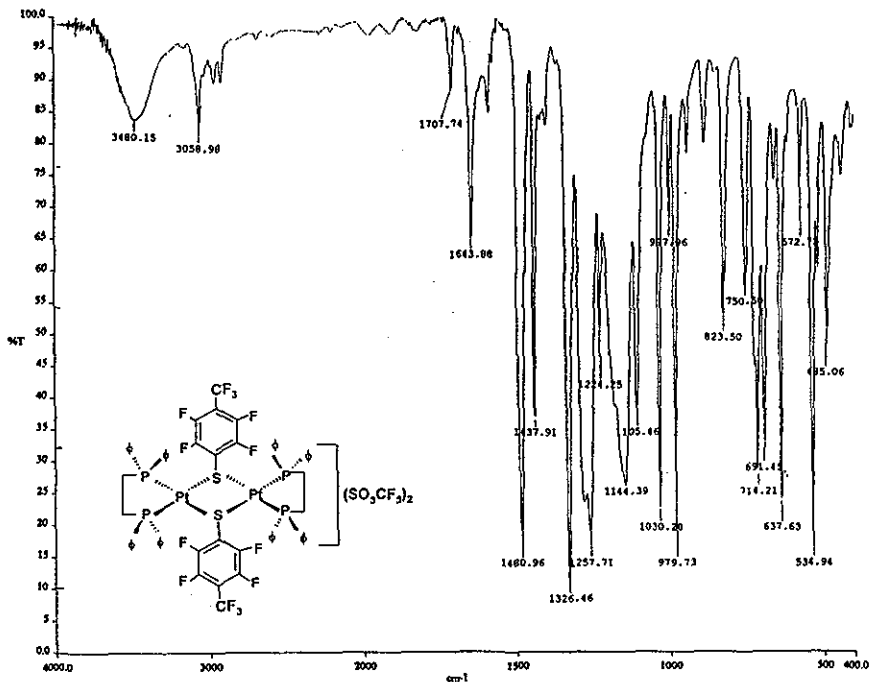


C.7.6. RMN  $^{19}\text{F}$  para los núcleos en posición *meta* del ligante tiolato del compuesto

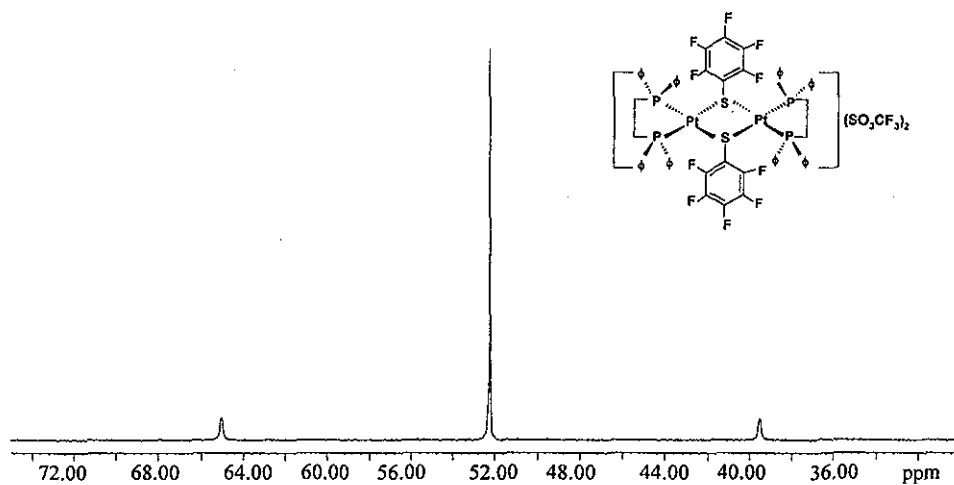




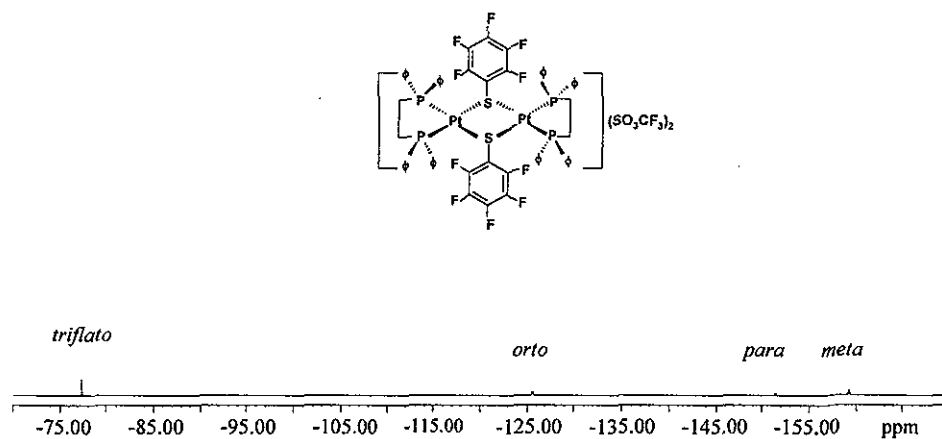
C.7.7. RMN  $^1H$  del compuesto  $[\{Pt(\mu\text{-}p\text{-}SC_6F_4(CF_3))(\text{dppe})\}_2](SO_3CF_3)_2$  (P = fosfina, D = disolvente)



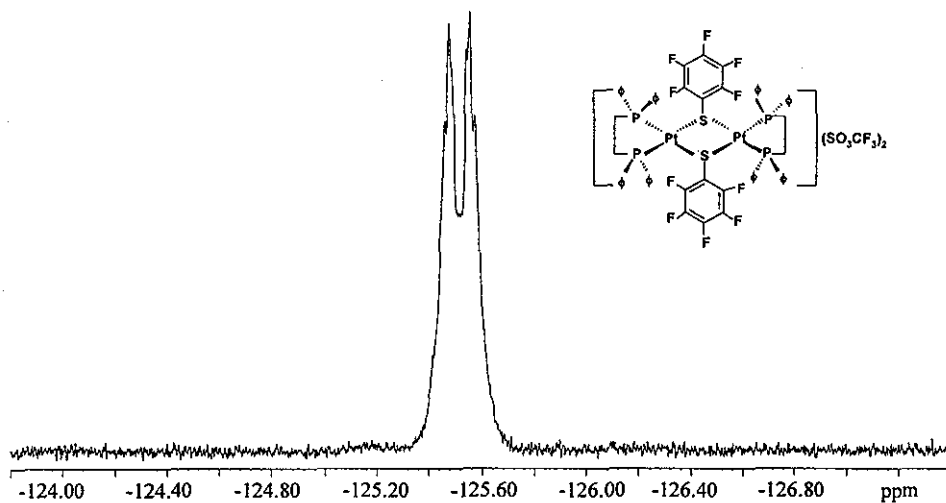
C.7.8. Espectro de Infrarrojo del compuesto  $[\{Pt(\mu\text{-}p\text{-}SC_6F_4(CF_3))(\text{dppe})\}_2](SO_3CF_3)_2$



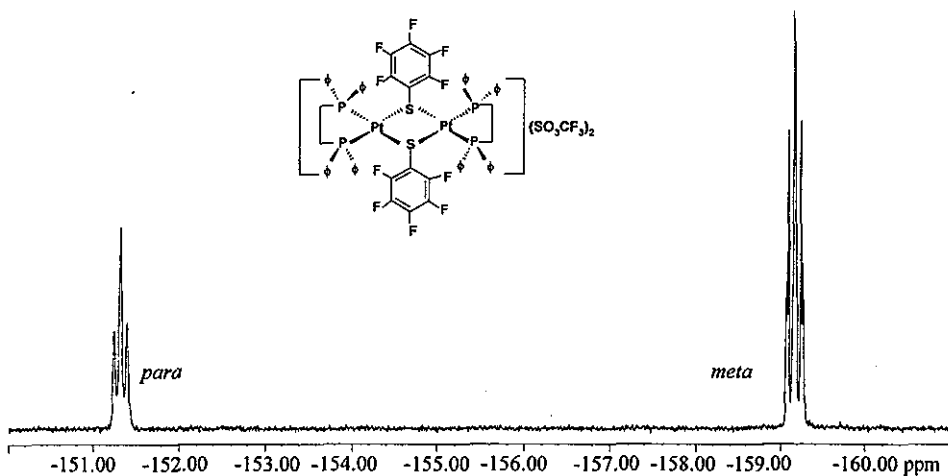
C.8.1. RMN  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$



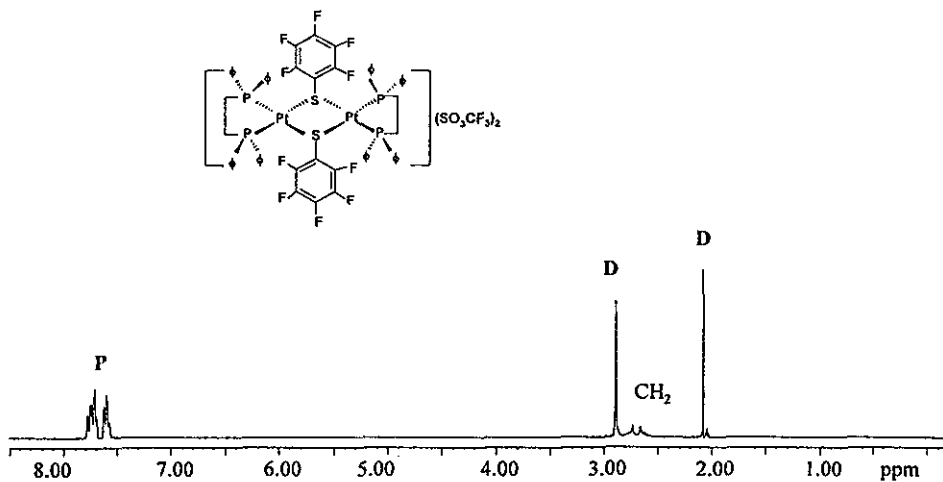
C.8.2. RMN  $^{19}\text{F}$  del compuesto  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$



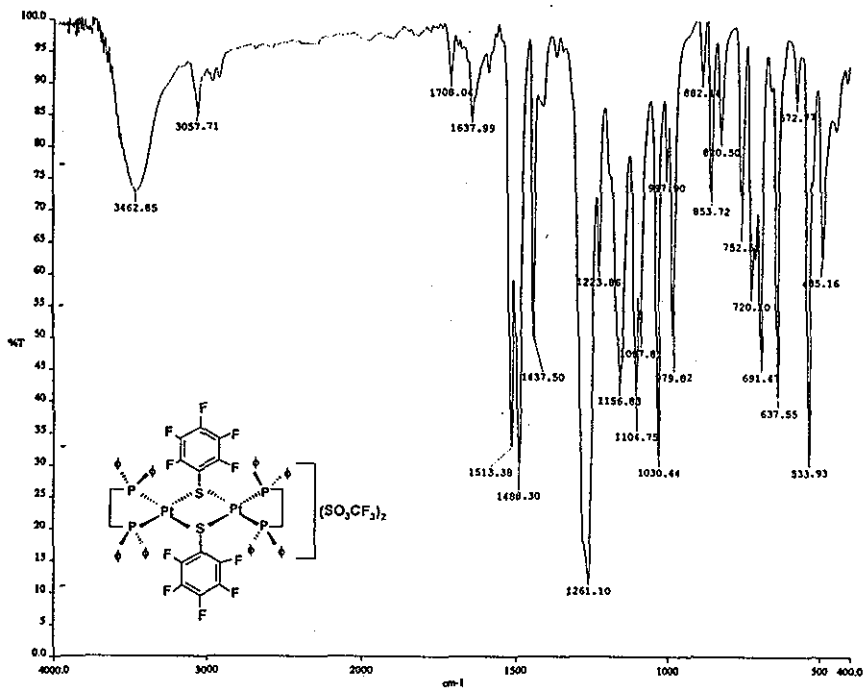
**C.8.3. RMN  $^{19}\text{F}$  (núcleos en posición *orto*) del compuesto**



**C.8.4. RMN  $^{19}\text{F}$  para los núcleos en posición *para* y *meta* del ligante tiolato del compuesto  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$**

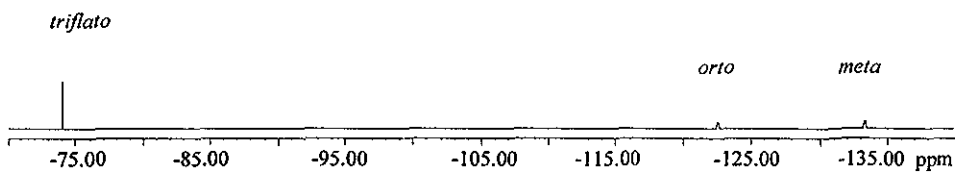
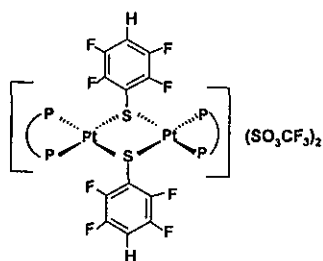


C.8.5. RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (P = fosfina, D = disolvente)

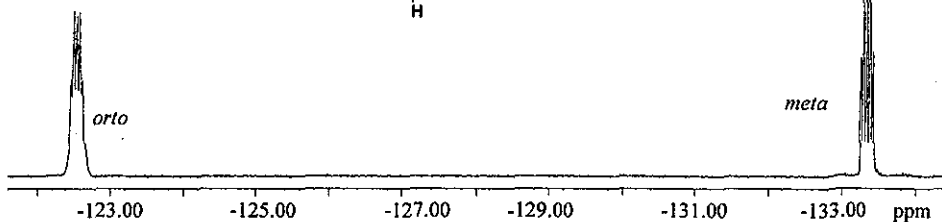
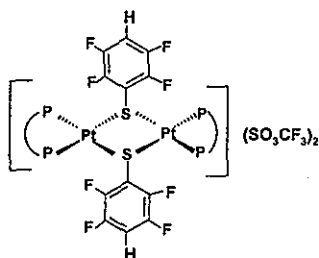


C.8.6. Espectro de Infrarrojo del compuesto  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$



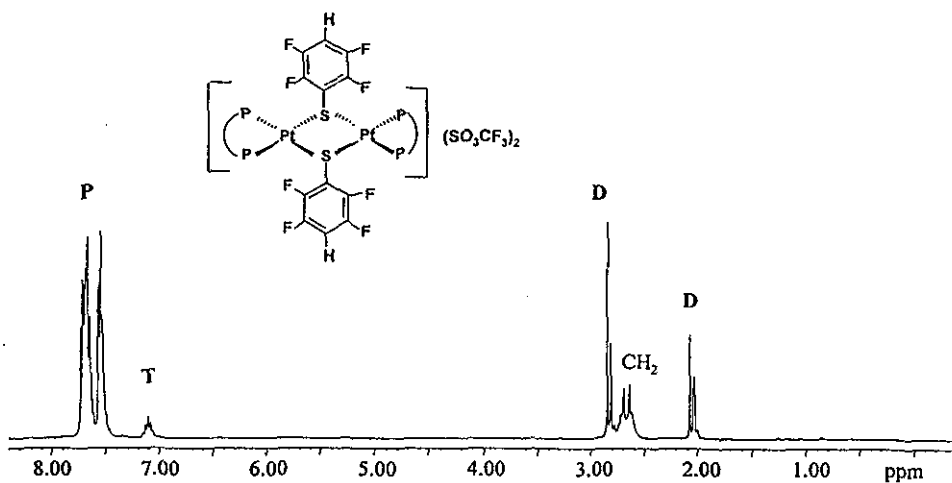


**C.9.1. RMN  $^{19}\text{F}$  del compuesto  $\{[\text{Pt}(\mu\text{-}p\text{-SC}_6\text{HF}_4)(\text{dppe})]_2\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$**

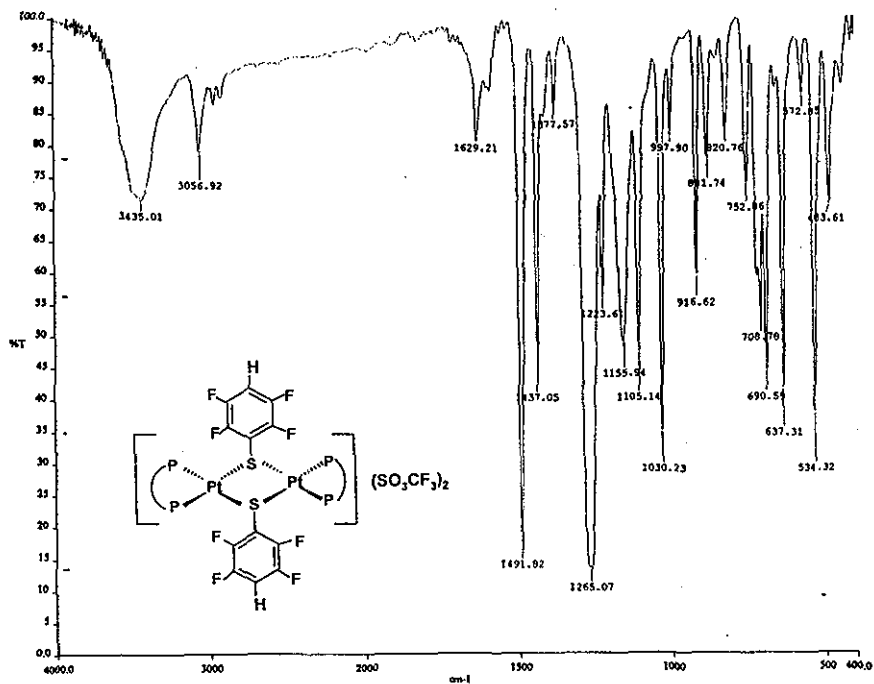


**C.9.2. RMN  $^{19}\text{F}$  (núcleos en posición *orto* y *meta*) del compuesto**

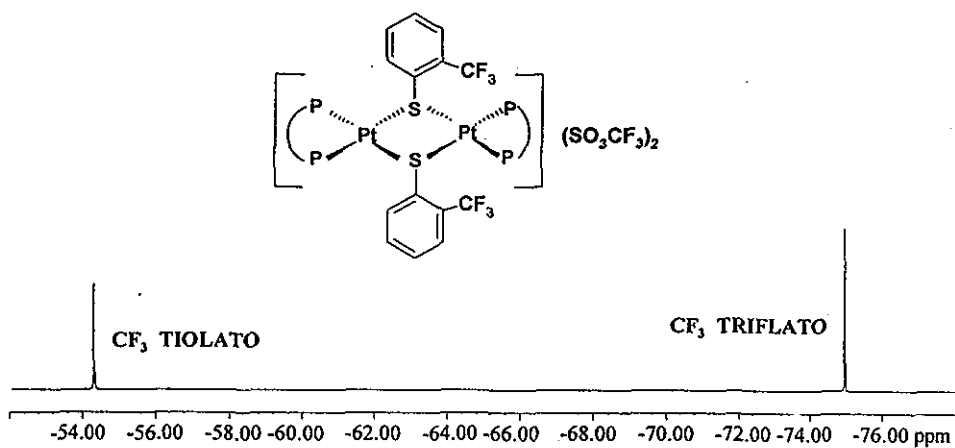
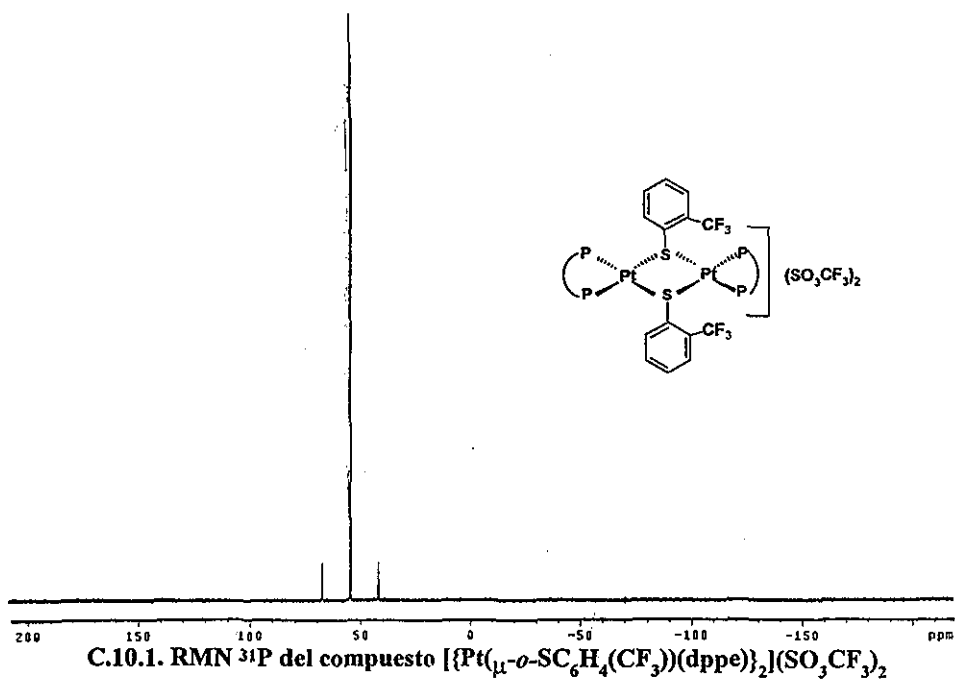


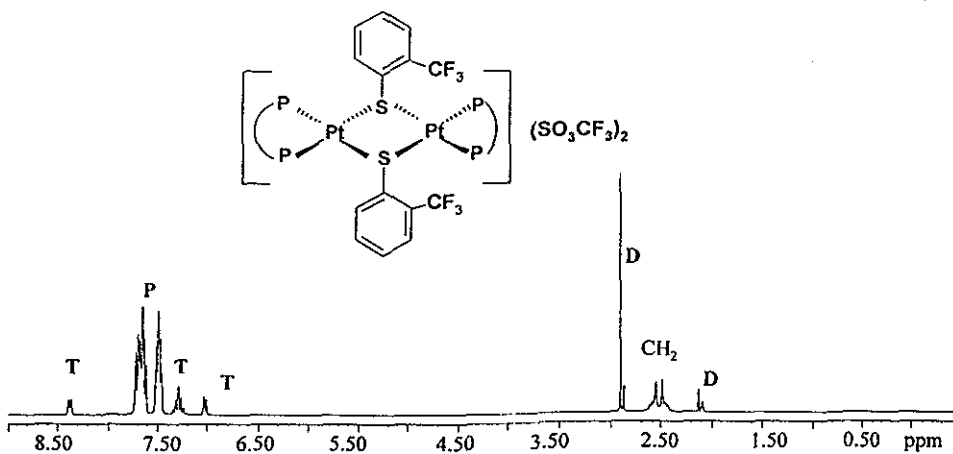


C.9.3. RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-}p\text{-}\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (F = fosfina, T = tiolato, D = disolvente)

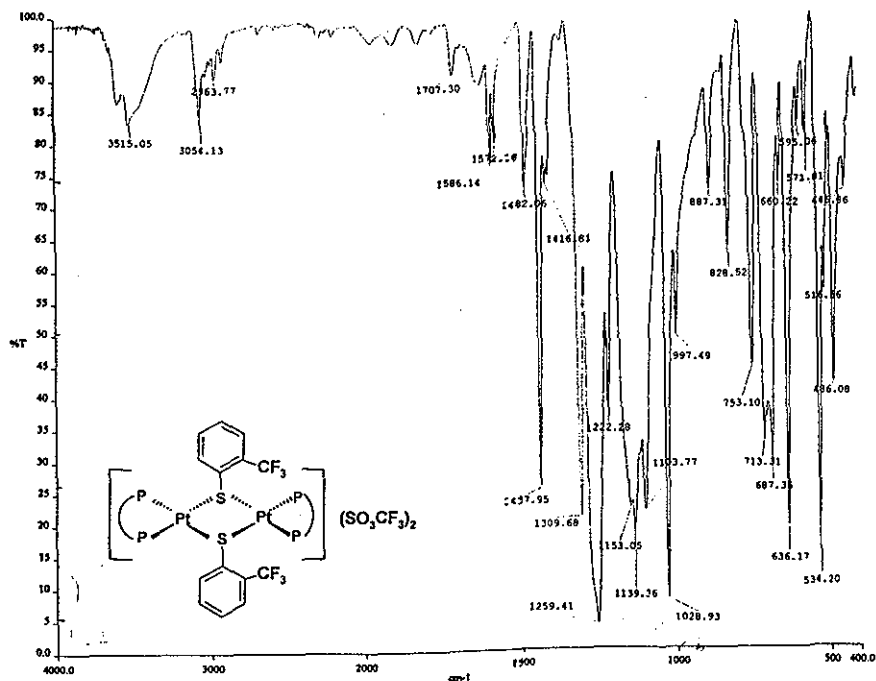


C.9.4 Espectro de Infrarrojo del compuesto  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-}p\text{-}\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

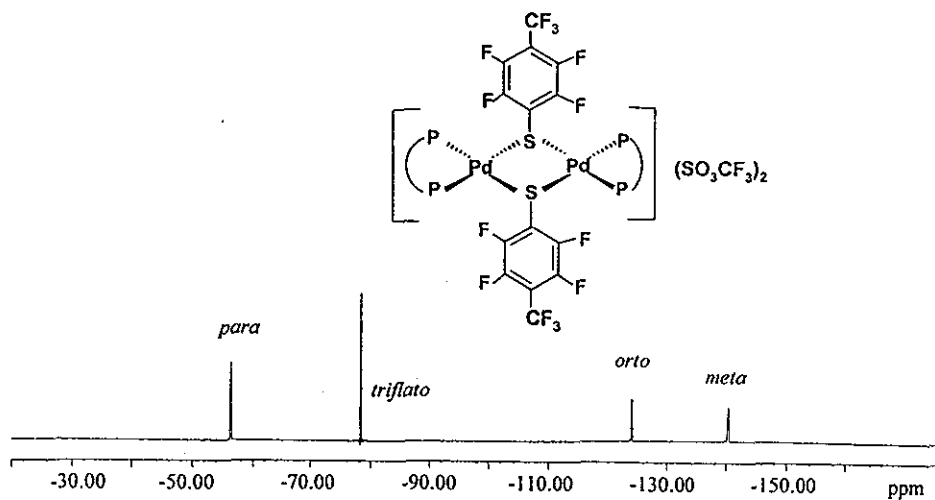
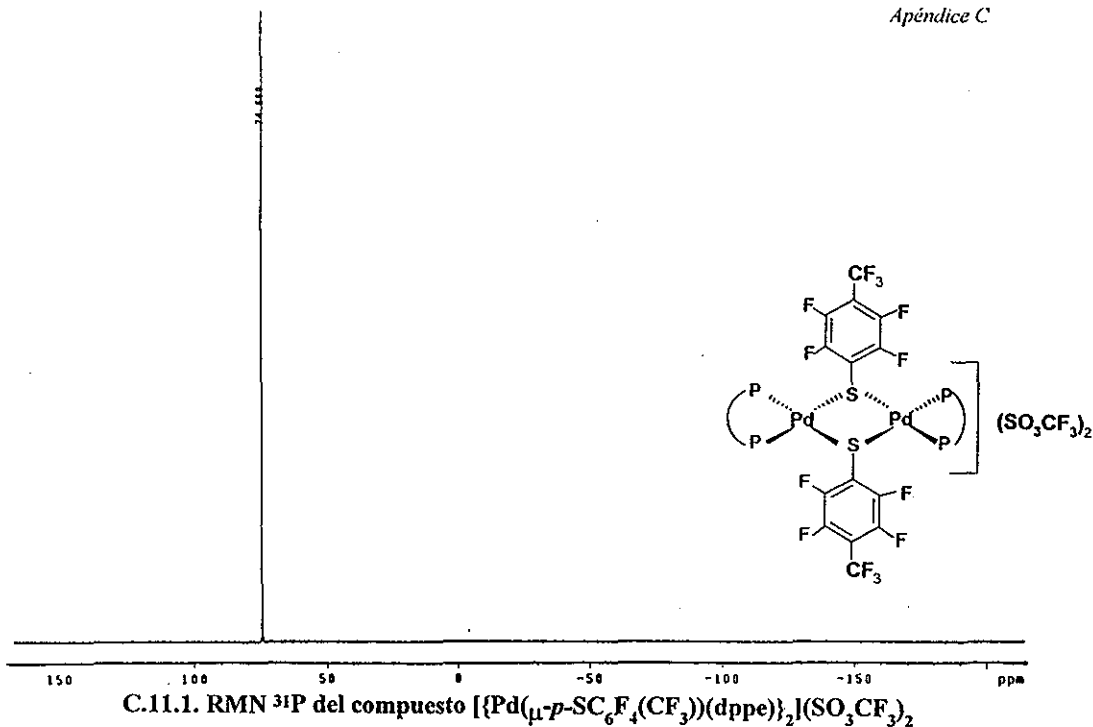


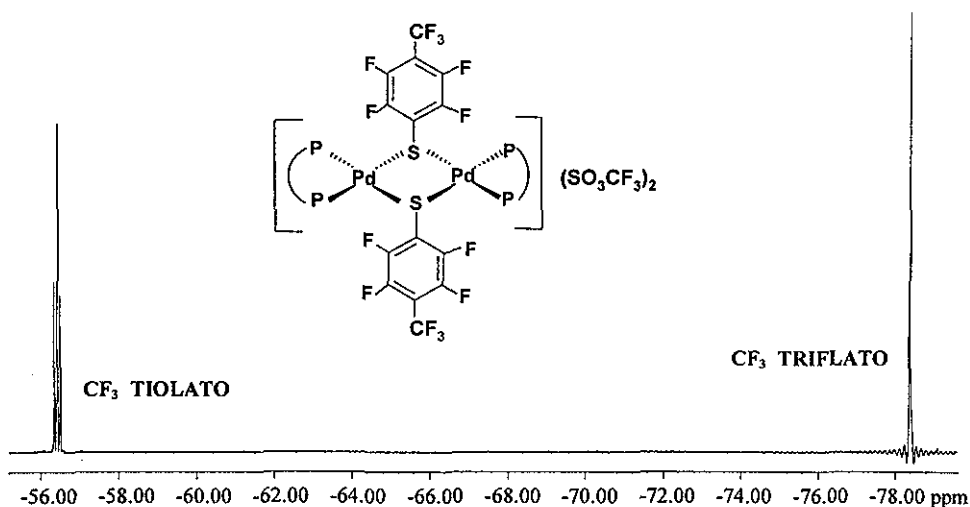


C.10.3. RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-}o\text{-}\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (P = fosfina, T = tiolato, D = disolvente)

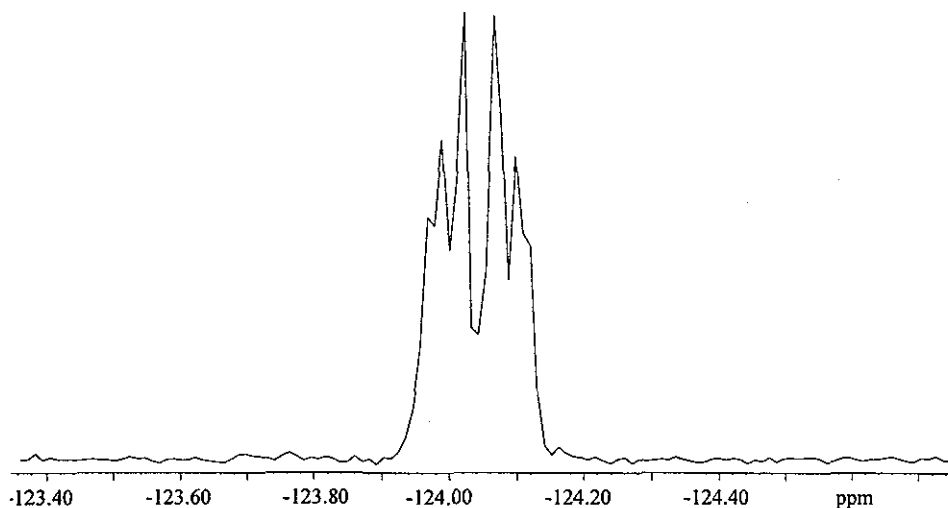


C.10.4. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-}o\text{-}\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

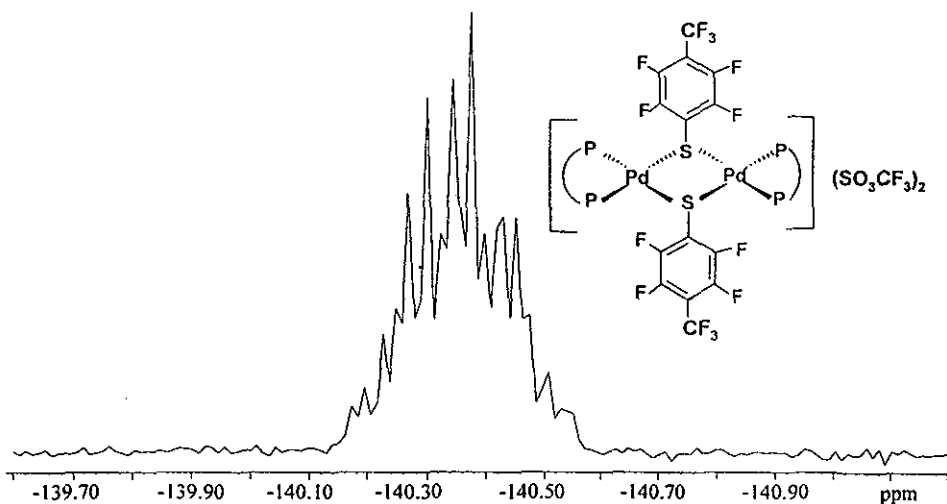




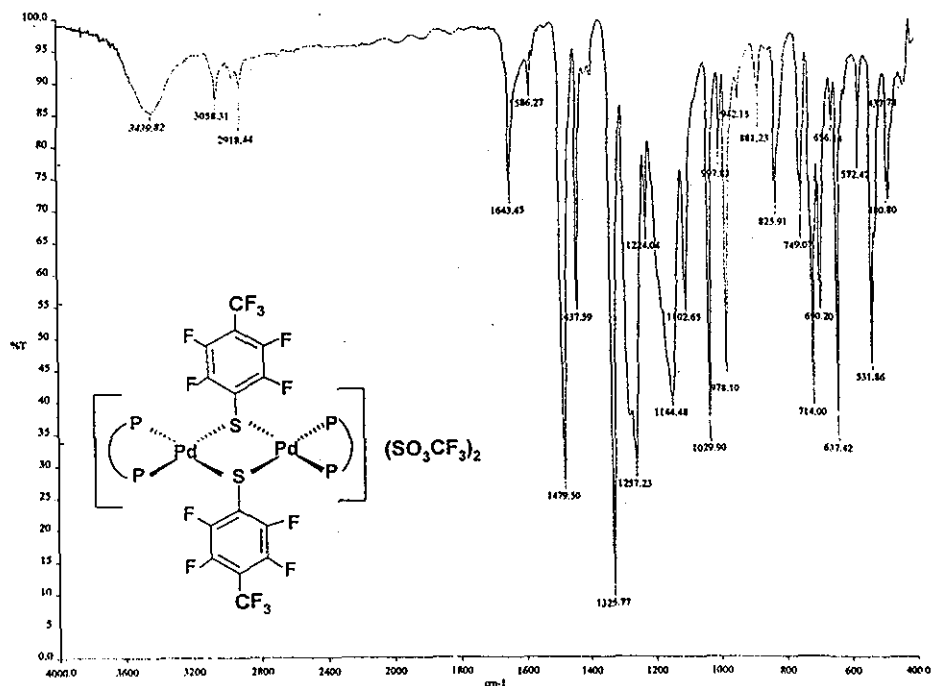
C.11.3. RMN  $^{19}\text{F}$  para los núcleos del grupo  $\text{CF}_3$  en el ligante tiolato y en el triflato del compuesto  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-}p\text{-}\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$



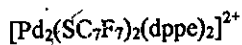
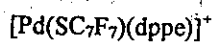
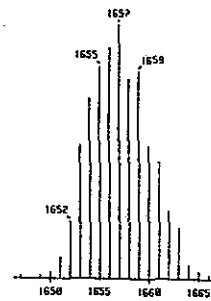
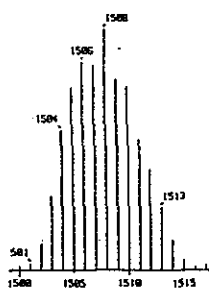
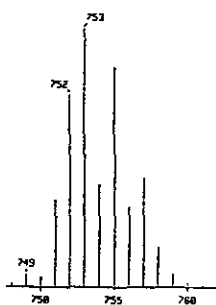
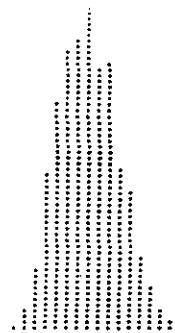
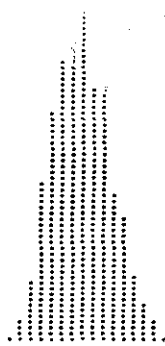
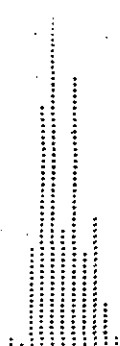
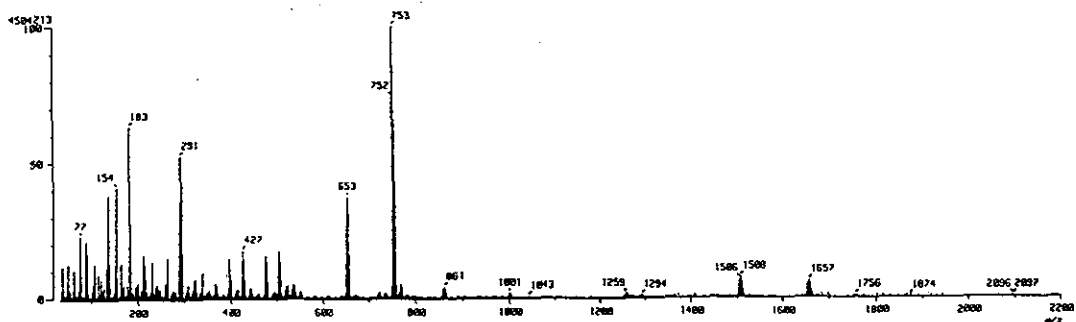
C.11.4. RMN  $^{19}\text{F}$  de los núcleos en posición *orto* del ligante tiolato del compuesto  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-}p\text{-}\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$



C.11.5. RMN  $^{19}\text{F}$  de los núcleos en posición *meta* del ligante tiolato del compuesto  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-}p\text{-}\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

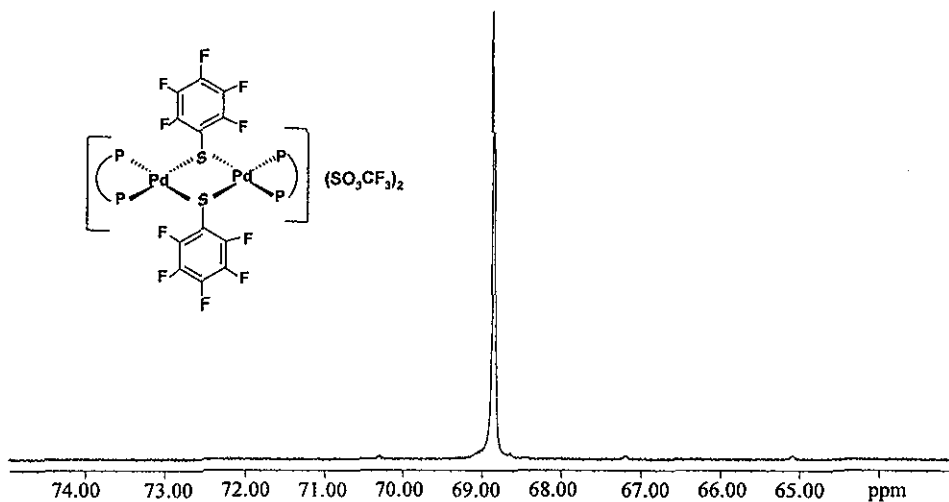


C.11.6. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-}p\text{-}\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

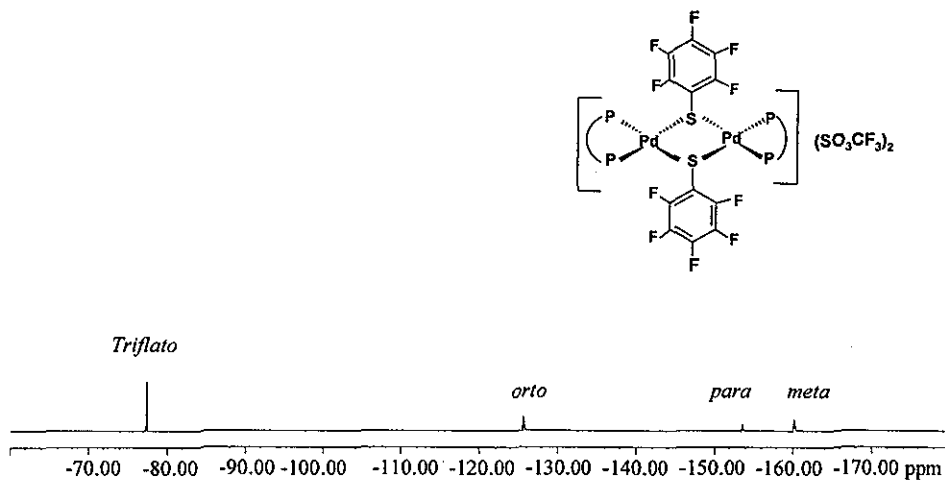


C.11.7. Espectro de masas del compuesto  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-}p\text{-}\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3))(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

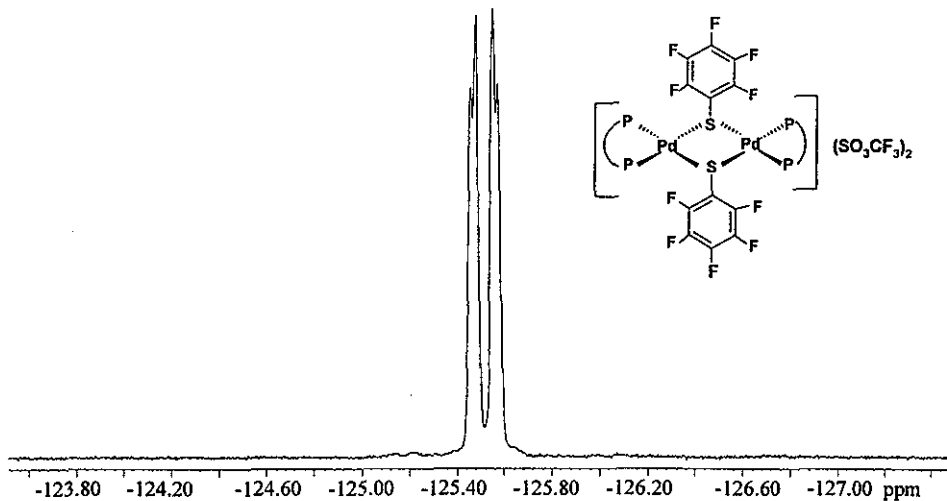




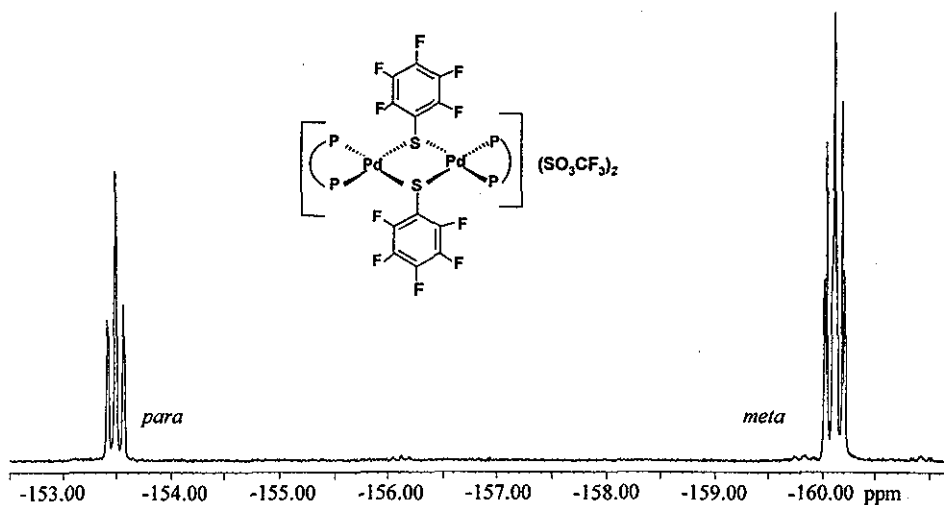
C.12.1. RMN  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$



C.12.2 RMN  $^{19}\text{F}$  del compuesto  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

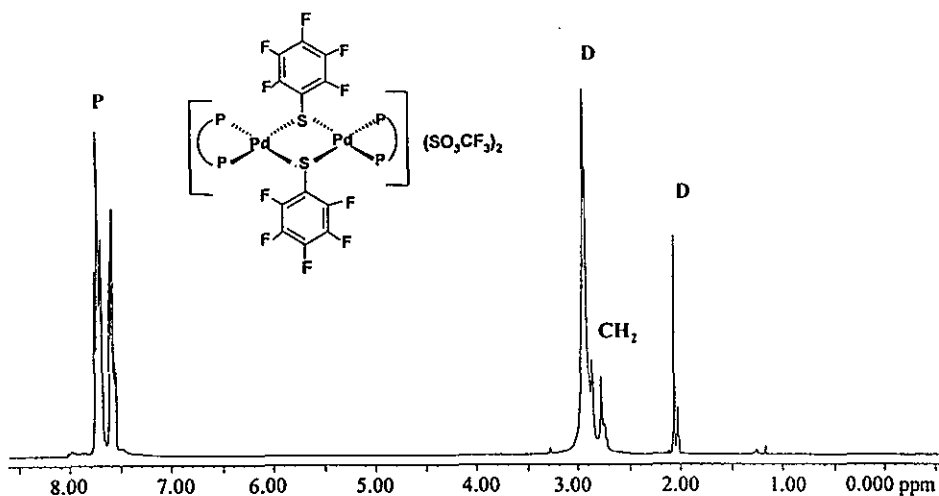


**C.12.3. RMN  $^{19}\text{F}$  de los núcleos de flúor *orto* del ligante tiolato del compuesto**

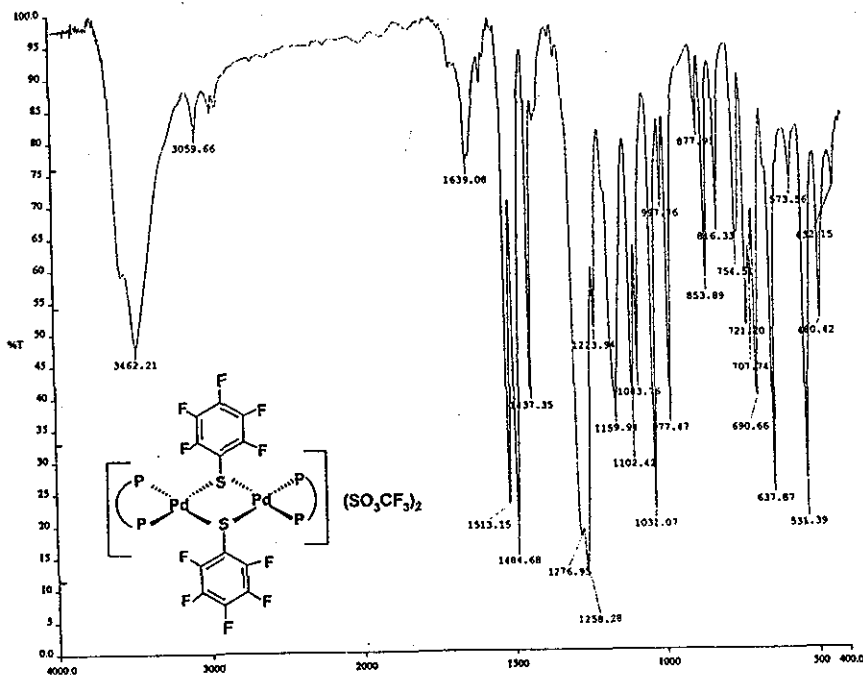


**C.12.4. RMN  $^{19}\text{F}$  (núcleos en posición *para* y *meta* del compuesto)**



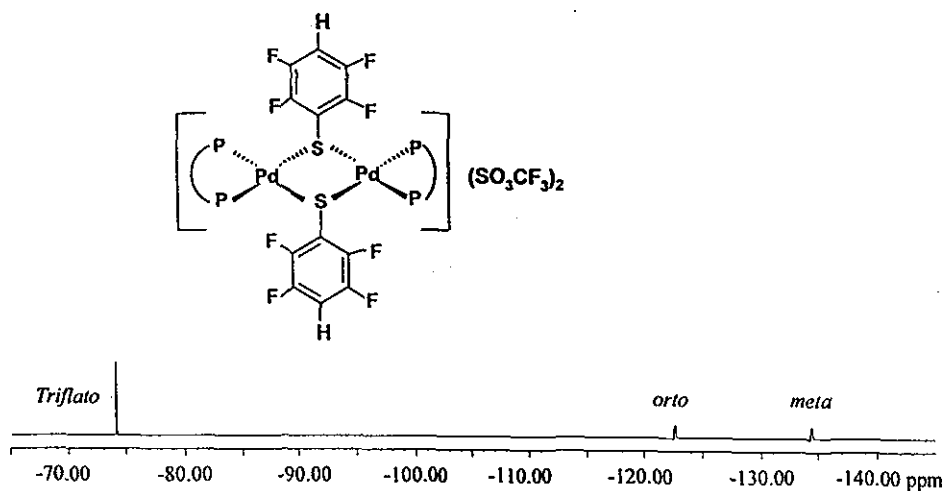
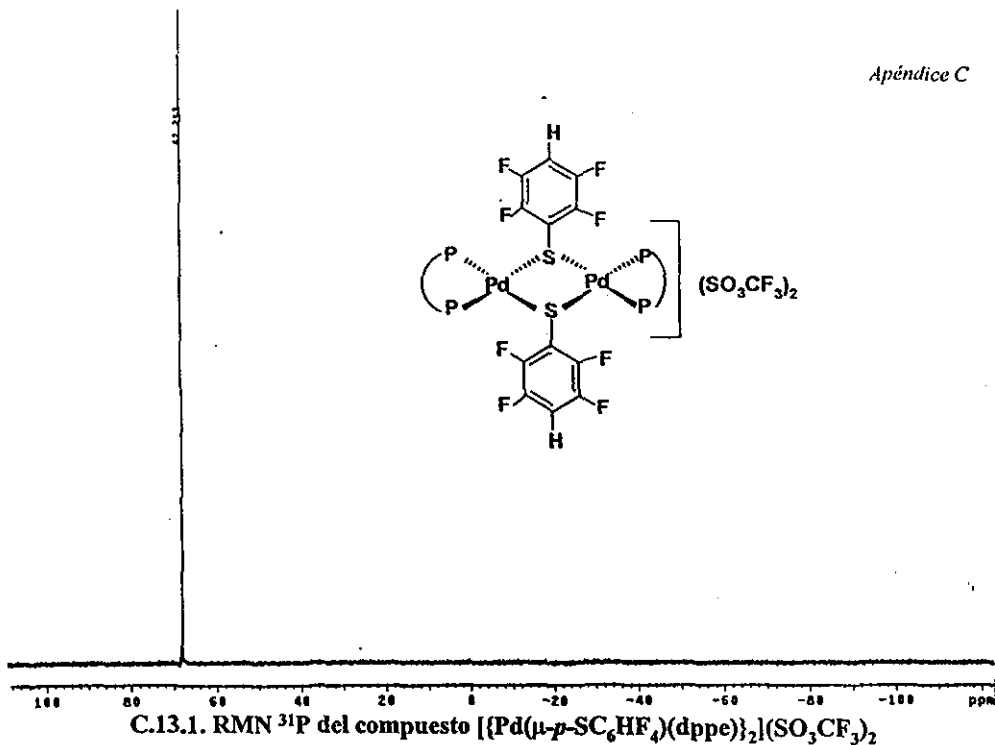


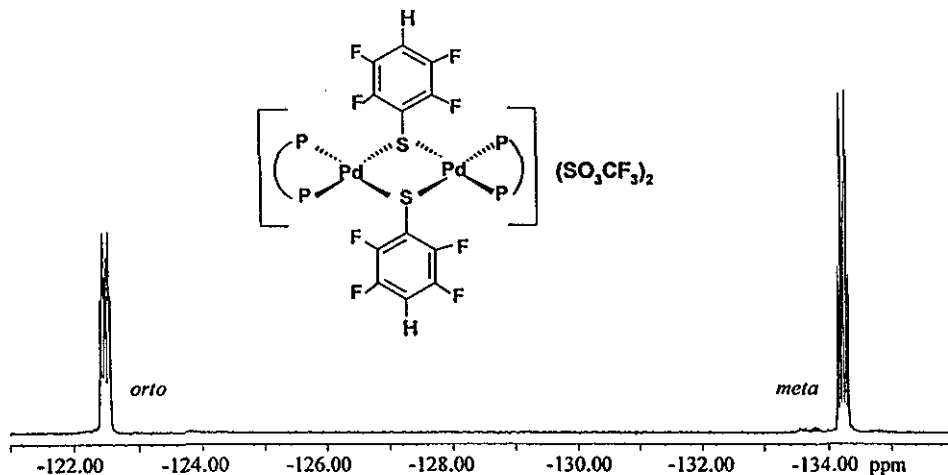
C.12.5. RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (P = fosfina, D = disolvente)



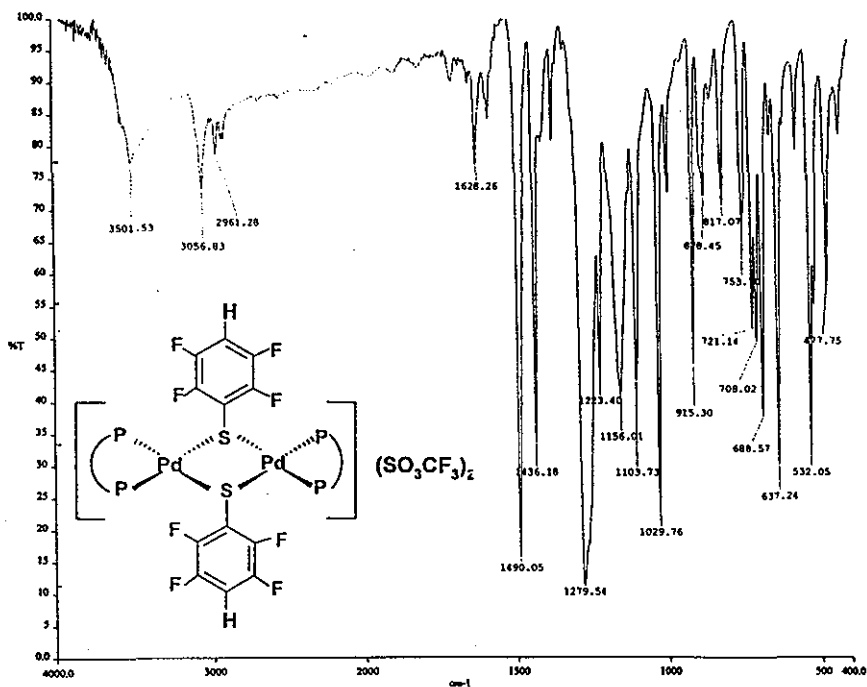
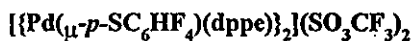
C.12.6. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

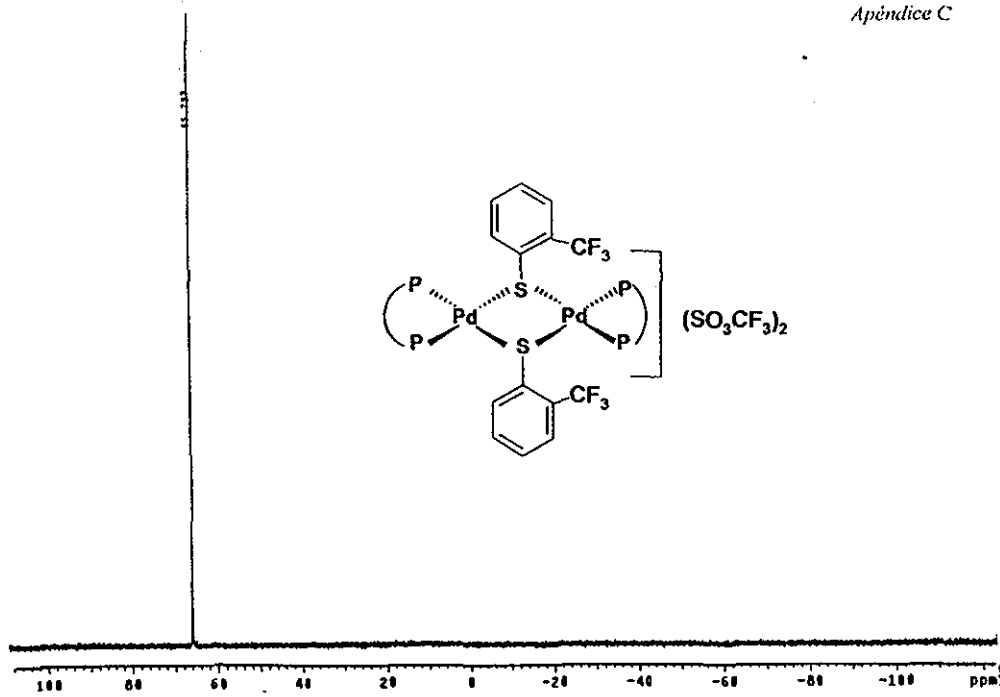




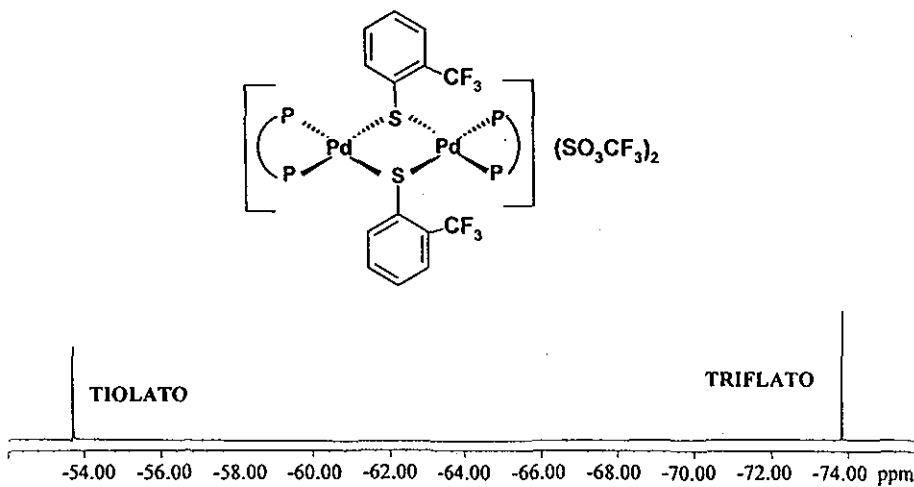
C.13.3. RMN  $^{19}\text{F}$  (núcleos *orto* y *meta*) del compuesto



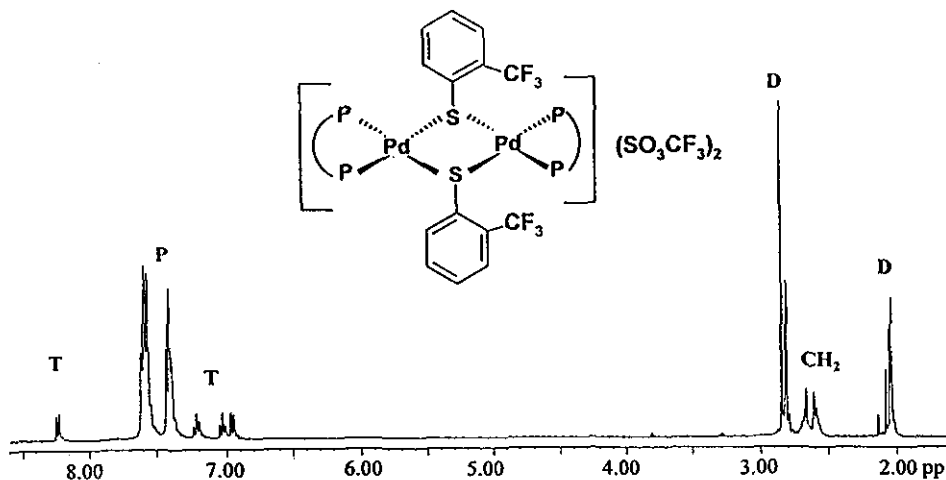
C.13.4. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[(\text{Pd}(\mu\text{-}p\text{-}\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{dppe}))_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$



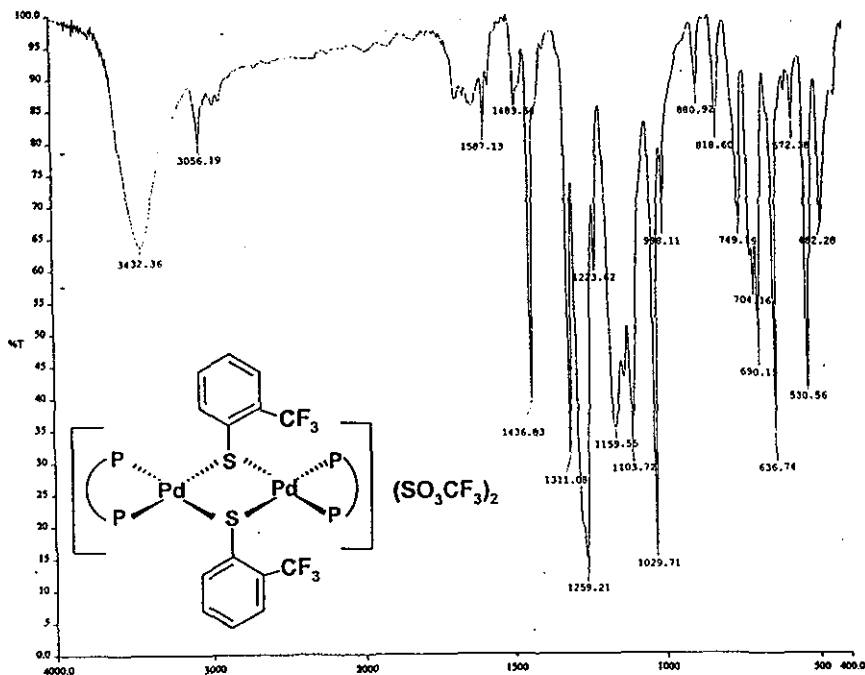
C.14.1. RMN  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $\{[\text{Pd}(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))(\text{dppf})]_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2\}$



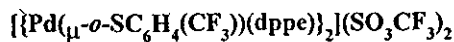
C.14.2. RMN  $^{19}\text{F}$  del compuesto  $\{[\text{Pd}(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))(\text{dppf})]_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2\}$



C.14.3. RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))(\text{dppe})\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$



C.14.4. Espectro de infrarrojo del compuesto



## BIBLIOGRAFIA

---

1. García J., Martín E., Morales D., and Torrens H., *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *207*, 93-96.
2. Bayón, J.C.; Claver, C.; Masdeu-Bultó, A.M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 73-145.
3. Clark, H.C.; Jain, V.K.; Rao, G.S. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 181-191.
4. Jain, V.K.; Rao, G.S. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *127*, 161-167.
5. Clarke, M.L. *Polyhedron* **2001**, *20*, 151-164.
6. a) Angelici, R.J. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 387-394; b) Angelici, R.J. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 61; c) Rauchfuss, T.B. *Progr. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 259.
7. a) Yu, K.; Li, H.; Watson, E.J.; Virkaitis, E.L.; Carpenter, G.B.; Sweigart, D.A. *Organometallics* **2001**, *20*, 3550-3559. b) Li, H.; Carpenter, G.B.; Sweigart, D.A. *Organometallics* **2000**, *19*, 1823-1825. c) Dungey, K.E.; Curtir, M.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 842-843. d) Dubois, M.R. *Polyhedron* **1997**, *16*, 3089-3098.
8. García, J.J.; Arevalo, A.; Montiel, V.; Del Río, F.; Quiroz, B.; Adams, H.; Maitlis, P.M. *Organometallics* **1997**, *16*, 3216-3220.
9. Dilworth, J.R. *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, *40*, 411.
10. Ibers, J.A.; Holm, R.H. *Science* **1980**, *209*, 223-235.
11. Krebs, B.; Henkel, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769-788.
12. a) Imai, S.; Suzuki, S.K.; Fujisawa, K.; Moro-oka, Y. *J. Inorg. Biochem.* **1997**, *67*, 60.  
b) Roach, M.P.; Franzen, S.; Dang, P.S.H.; Boxer, S.G.; Woodruff, W.H.; Dawson, J.H. *J. Inorg. Biochem.* **1997**, *67*, 134. c) Ruppert, R.; Krebs, B.; Reedijk, J. *J. Inorg. Biochem.* **1995**, *59*, 336. d) Tsagkalidis, W.; Rodewald, D.; Render, D. *J. Inorg. Biochem.* **1995**, *59*, 594.
13. O'Hagan, D.; Sandford, G. *Chem. Br.*, September **2001**, page 32.
14. Aullón, G.; Ujaque, G.; Llédos, A.; Alvarez, S. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1391-1410.
15. Brown, M.D.; Puddephat, R.J.; Upton, C.E.E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2490-2494.
16. Dixon, K.R.; Moss, K.C.; Smith, M.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 971-977.



17. Dance, I.G. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1037-1104.
18. Haake, P.; Turley, P.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4617-4621.
19. Abel, E.W.; Bush, R.P.; Hupton, F.J.; Jenkis, C.R. *Chem. Comm.* **1966**, 58-59.
20. Abel, E.W.; Farrow, G.W.; Orrell, K.G.; Sik, V. *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 42-46.
21. Abel, E.W.; Bhargava, S.K.; Orrell, K.G. *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 1-118.
22. Rauk, A.; Allen, L.C.; Mislow, K. *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1970**, *9*, 400-414.
23. Abel, E.W.; Evans, D.G.; Koe, J.R.; Hursthouse, M.B.; Mazid, M.; Mahon, M.F.; Molloy, K.C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1697-1704.
24. Natile, G.; Maresca, L.; Bor, G. *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *23*, 37-42.
25. Cross, R.J.; Dalgleish, I.G.; Smith, G.J.; Wardle, R. *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 992-995.
26. Jain, V.K.; Kannan, S.; Butcher, R.J.; Jasinski, J.P. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 285-290.
27. Toyota, S.; Oki, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1345-1351.
28. Blower, R.J.; Dilworth, J.R. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 121-185.
29. Capdevila, M.; Clegg, W.; González-Duarte P.; Jarid A.; Lledós A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 490-497.
30. Parra-Hake, M.; Retting, M.F.; Wing R.H. *Organometallics* **1983**, *2*, 2013.
31. Bird, P.H.; Siriwardane, U.; Lai, R.D.; Shaver, A. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2075-2081.
32. Chatt, J.; Mingos, D.M.P. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1243-1245.
33. Boss, J.J.; Schlebos, P.P.J.; Hageman, P.; Bosman, W.P.; Smits, J.M.M.; Van Wietmarschen, J.A.C.; Beurskens, P.T. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *119*, 141.
34. Zhou, M.; Xu, Y.; Koh, L.L.; Mok, K.F.; Leung, P.H.; Hur, T.S.A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1875-1876.
35. Chatt, J.; Hart, F.A. *J. Chem. Soc.* **1960**, 2807.
36. Hall, M.C.; Jarvis, J.A.; Kilbourn, B.T.; Owston, P.G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1544-1548.
37. Jain, V.K.; Kannan, S. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 231-235.
38. Padilla, E.M.; Golen, J.A.; Richmann, P.N.; Jensen, C.M. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1343-1352.

39. a) Capdevila, M.; González-Duarte, P.; Foces-Foces, C.; Hernández-Cano, F.; Martínez Ripoll, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 143-149. b) Capdevila, M.; Clegg, W.; González-Duarte, P.; Mira, I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 173-181.
40. Aullón, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Alvarez, S.; Alemany, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 804-813.
41. Cirano, M.A.; Pérez-Torrente, J.J.; Lahoz F.J.; Oro L.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1831-1837.
42. García, J.J.; Barón G.; Arévalo A.; Torrens H.; Carmona D.; Esteban M.; Lahoz F.J.; López J.A.; Oro L.A. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 55-65.
43. Castellanos, A.; García, J.J.; Torrens, H.; Bailey, N.; Rodríguez de Barbarin, C.O.; Gutiérrez, A.; Del Río, F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2861-2866.
44. Barterman, P.S.; Davidson, J.L.; Sharp, D.W.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 241-245.
45. Meakin, P.; Ovenall, P.W.; Sheppard, W.A.; Jesson, J.P. *J. Amer. Chem. Soc.* **1975**, 522-528.
46. Davidson, J.L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2423-2431
47. Jiménez, T.M.; Puerta, M.C.; Valerga, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1935-1939.
48. Arroyo, M.; Berbés, S.; Brianso, J.L.; Mayoral, E.; Richards, R.L.; Rius, J.; Torrens, H. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 170-177.
49. Wan Abu Bakar, W.A.; Davidson, J.L.; Lidsell, W.E.; McCullough, K.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 991-1001.
50. Davidson, J.L.; McIntosh, C.H.; Leverd, R.C.; Lidsell, W.E.; Simpson, N.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2423-2429.
51. Roundhill D.M., *Comprehensive Coordination Chemistry*, 1987, Pergamon Press, Oxford. Vol. 5, Capítulo 52, Pags. 351-531. Editor G. Wilkinson.
52. Rauchfuss, T.B.; Roundhill, D.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3386-3392.
53. Brookes, P.R.; Shaw, B.L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 783-788.
54. Briant, C.E.; Rowland, K.A.; Webber, C.T.; Mingos, D.M.P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1515-1519.

55. Beck, W.; Stetter, K.M.; Tadros, S.; Shwarzhaus, K.E. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3944-3954.
56. a) Dixon, K.R.; Rattray, A.D. *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 618. b) Levason, W.; McAuliffe, C.A. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2765-2766. c) Levason, W.; McAuliffe, C.A.; *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *16*, 167.
57. Zavella, R.; Ros, R.; Graziani, M. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2736-2738.
58. Dixon K.R., Moss K.C., Smith M.A.R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, 1528-1532.
59. Roundhill D.M., *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 557.
60. Usón R., Forniés J., Usón M.A., Apaolaza, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *187*, 175-180.
61. a) Usón, R.; Forniés, J.; Usón, M.A.; Tomás, M.; Ibañez, M.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 401-405. b) Usón, R.; Forniés, J.; Falvello, L.R.; Usón, M.A.; Usón I.; Herrero, S. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1066-1067.
62. Usón, R.; Forniés, J.; Usón, M.A.; Herrero, S. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 137-144.
63. Jain V.K., Kannan S., Butcher R.J., Jasinski J.P., *J. Chem. Soc. Dalton*, **1993**, 1509-1513.
64. Singhal A., Jain V.K., Varghese B., Tiekink E.R.T., *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *285*, 190-196.
65. Rivera M.G. "Compuestos quelato (4, 5 y 6 miembros) de platino II con difosfinas y ligantes fluorados". *Tesis de licenciatura 1992*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
66. Clark H.C., Ferguson G., Jain V.K., Parvez M. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1477-1482.
67. Clark H.C., Ferguson G., Jain V.K. and Parvez M. *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3808-3811.
68. Capdevilla M., Clegg W., González-Duarte P., Harris B., Mira I., Sola J. and Taylor I.C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 2817-2826.
69. D.L. Sales, J. Stokes and P. Woodward, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1852-1858. a) L.E. Sutton, *Tables of interatomic distances*. *Chem. Soc. Special Publ.*, 1958 y 1965, Nos. 11 y 18, London.
70. Jensen, W.B.; *The Lewis acid-base concepts*. Wiley Interscience Publication **1979**, pág. 127.

71. Perrin D.D. and Armarego W.L.F., *Purification of Laboratory Chemicals*, Third Edition, Pergamon Press.
72. Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., *Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad.* 4ª. Edición 1997, Oxford University Press, Harla México. 1023pp. Capítulos 4 y 8.
73. Drew D., and Doyle R.J., *Inorganic Synthesis*, R.J. Angelici (ed), Vol. 28, p. 346, J. Wiley & Sons, 1990.
74. Bertrán V.A., García A.J., Martín A.E., Sosa P., Torrens H., *Rev. Soc. Quím. Mex.*, 1993, 37, 185-189.
75. Usón, R.; Usón, M.A.; Herrero, S.; Rello, L. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 4473-4476.
76. Budzelaar P.H.M., *gNMR-3.6*, Cherwell Scientific Publishing Limited.
77. Sandström J., *Dynamic NMR Spectroscopy*, 1982, Academic Press.
78. Friebolin H., *Basic One and two Dimensional NMR Spectroscopy*, VCH Publishers, New York.
79. Reichardt, C. *Solvents and solvent effects in Organic Chemistry*. Second edition, VCH 1990, pág. 325.
80. Carlton L., Davidson J.L., Vasapollo G., Douglas G., and Muir K.W., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 3341-3347.
81. Agh-Atabay, N.M.; Davidson, J.L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 3531-3539.
82. Derome A.E. *Modern Techniques for Chemistry Research*. Pergamon Press 1987
83. Oki, M.; *Pure and Appl. Chem.*, 1989, 61, 699-708.
84. Bondi A., *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 441-451.
85. Brown, M.P.; Pudephatt, R.J.; Rashidi, M.; Seddon, K.R.; *J. Chem. Soc. Dalton*, 1977, 951-955.
86. Wei, G.; Liu, H.; *Acta Cryst.* 1990, C46, 2457.
87. Appleton, T.G.; Clark, H.C.; Manzer, L.E., *Coord. Chem. Rev.*, 1973, 10, 335-422.
88. Keefer, C.E.; Purrington, S.T.; Bereman, R.D., Knight, B.W.; Bedgood, D.R.Jr.; Boyle, P.D., *Inorg. Chim. Acta*, 1998, 282, 200-208.
89. Aldrich Chemical Company 2000
90. Fait, J. *XSCANS Users Manual*; Siemens Analytical X-ray Instruments Inc.; Madison, WI, 1991.