



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Química

COMPUESTOS DE PLATINO CON LIGANTES

TIOFLUORADOS

(Activación del enlace Carbono-Flúor)

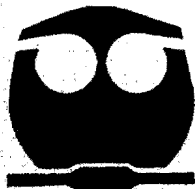
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A:

SERGIO SANTIAGO ROZENEL DOMENELLA



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO. D. F.

2004

Jurado Asignado:

Presidente: Prof. Hugo Torrens Miquel

Vocal: Prof. Plinio Jesús Sosa Fernández

Secretario: Prof. Silvia Elena Castillo Blum

1er Suplente: Prof. José Federico del Río Portilla

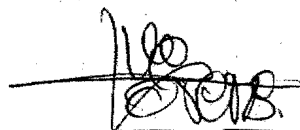
2do Suplente: Prof. Jorge Morgado Moreno

Sitio donde se desarrolló el tema:

Lab. 209, División de estudios de Posgrado. Facultad de Química.

UNAM.

Asesor: Hugo Torrens Miquel:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Hugo Torrens Miquel', written over a horizontal line.

Sustentante: Sergio Santiago Rozenel Domenella

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Sergio Santiago Rozenel Domenella', written over a horizontal line.

A mi padre,  
porque por el soy lo que soy,  
por todo lo que me dejo,  
por todo lo que lo extraño,  
esta tesis es para él.

A mi madre,  
por todo su amor,  
por enseñarme el gusto por el estudio  
y por todo lo que le debo,  
que toda la tesis no sería suficiente para decirlo.

A mi hermana Valeria,  
por su cariño,  
porque con todos nuestros altibajos siempre ha estado ahí  
y por mostrarme los altos estándares de excelencia  
que se pueden alcanzar.

A mis tíos Jaime, Rebeca y Nacho,  
por su apoyo en momentos difíciles,  
por ayudarme a entender mejor el mundo  
y mostrarme otros caminos.

A mi abuela y a mis tíos Pini, Susana, Jorge y Adriana,  
por siempre tratarme tan bien cuando voy a Argentina.

A mis amigos, especialmente a Mariana, Jessica, Liliana,  
Keko, Michel, Miguel, Pato, Pollo, Pooch, Víctor y Adrián,  
por mostrarme que la vida es más que el estudio  
y por mantenerme como un ser medianamente normal.

## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	6
Capítulo I: ANTECEDENTES	
a.- De los elementos involucrados	9
Platino	9
Azufre	15
Flúor	21
b.- De los grupos involucrados	30
Platino – Ciclooctadieno (COD)	30
Platino – Azufre	36
Grupos tiofluorados	39
c.- De la activación del enlace Carbono – Flúor	49
Capítulo II: DESARROLLO EXPERIMENTAL	69
Capítulo III: RESULTADOS	74
Capítulo IV: DISCUSIÓN	111
Capítulo V: CONCLUSIONES	125
Capítulo VI: BIBLIOGRAFÍA	128
GLOSARIO	133

## INTRODUCCIÓN

México es uno de los principales productores mundiales de azufre y fluorita<sup>1</sup>; sin embargo, su utilización industrial es limitada y se suelen mandar al extranjero como materias primas para su procesamiento. Debido a esto, la investigación sobre compuestos de azufre y flúor tiene relevancia a varios niveles: a nivel industrial para desarrollar nuevos bienes de consumo con un valor agregado; a nivel tecnológico para la creación de nuevos materiales; y a nivel académico, para atacar varios problemas que estas sustancias presentan; por ejemplo, la dificultad de eliminar los fluorocarbonos ya existentes.

Las distintivas propiedades físicas y químicas de los fluorocarbonos derivan de la gran fuerza del enlace C-F, lo que resulta en compuestos con propiedades químicas únicas y con aplicaciones tecnológicas. Este mismo factor hace a los fluorocarbonos inertes en la mayoría de las condiciones. En las décadas pasadas se descubrió que reactivos metálicos proveen una herramienta única para la activación y funcionalización del enlace C-F bajo condiciones relativamente bajas de presión y temperatura. Por lo tanto, no es extraño que exista un enorme y creciente interés en la posibilidad de desarrollar catalizadores con metales de transición que contribuyan eficazmente a la síntesis o a la funcionalización de compuestos fluorados. Los estudios de la activación del enlace carbono-flúor vía sustitución nucleofílica o adición oxidativa en compuestos de metales de transición son, probablemente, las dos aproximaciones más prometedoras para alcanzar este objetivo. Como una transformación mediada por un metal y sobre un enlace  $sp^2$ C-F, muchas reacciones utilizando fluoroarenos ya han sido investigadas, las cuales emplean tanto

cantidades catalíticas como estequiométricas de complejos metálicos. Por otra parte, el uso de metales de transición en la activación del enlace  $sp^2$  C-F, es muy rara.

Existe evidencia suficiente para asumir razonablemente que la adición oxidativa, por la cual se rompe el enlace C-F (o C-H) con metales de transición M, para dar la especie C-M-F, ocurre a través de un paso intermedio que puede representarse como C-F---M, por el cual se prepara y eventualmente se forma el enlace C-M-F.

En la actualidad, también existe un interés creciente en el estudio de compuestos organometálicos de metales de transición ligados a flúor. Las propiedades únicas que el flúor imparte y la inusual reactividad del enlace metal-flúor puede ser explotada en química organometálica preparativa o en catálisis.

El proyecto de investigación descrito a continuación está enfocado a búsqueda de interacciones intramoleculares capaces de activar el enlace carbono- flúor en compuestos de platino con un ligante 1,5-ciclooctadieno (COD). Además, se busca analizar en qué medida la cantidad de átomos de flúor presentes en el anillo aromático y su posición en el mismo, afectan la interacción F-Pt con el fin de dilucidar características que faciliten la activación.

Como ligantes fluorados se escogieron los fluorobencenotiolatos debido a varios factores: han mostrado activación del enlace C-F con otros metales como rodio; tienen la capacidad de estabilizar geometrías inusuales, estados de oxidación extraños e interacciones intra- e intermoleculares; tienen aplicación como catalizadores altamente reactivos en reacciones de polimerización e hidroformilación; además, permiten la fácil manipulación de las propiedades estéricas y electrónicas de la molécula, cambiando la sustitución de fluoruros o incrementando el número de átomos de flúor en el anillo aromático.

En el presente trabajo se sintetizaron la serie de compuestos  $[\text{Pt}(\text{COD})\text{L}_2]$  ( $\text{L} = p\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)^{\text{II} *}$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_5^{\text{III} *}$ ,  $p\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H}^{\text{III} *}$ ,  $o\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ ,  $m\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ ,  $p\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ ,  $o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}$ ,  $m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}$  y  $p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}$ ) las cuales se analizaron por RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{19}\text{F}$ , espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas. Los desplazamientos y constantes de acoplamiento de los complejos ofrecen información sobre la forma en la cual la cantidad de átomos de flúor presentes y su posición en el anillo del fluorobencentiolato afectan las interacciones presentes en el complejo, así como la tendencia de los mismos a polimerizar. Además, se obtuvieron tres estructuras cristalinas inéditas, correspondientes a los complejos  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}o)_2(\text{COD})]$ ,  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2(\text{COD})]$  y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{-}p)_2(\text{COD})]$ , lo cual nos permitió tener una idea de la forma en la cual la sustitución de los fluorobencentiolatos afectan la estructura de los compuestos trabajados en estado sólido.

Como resultado del trabajo se observa una mayor tendencia de los complejos a formar polímeros conforme disminuye la cantidad de átomos de flúor en el ligante tiofluorado, al mismo tiempo que los hidrógenos vinílicos *trans* al fluorotiolato se desplazan a campos más altos. Además, se puede evitar la formación de los polímeros utilizando un solo sustituyente electroattractor pero en posición *orto* del anillo aromático.

El análisis de las tres estructuras cristalográficas obtenidas muestra una diferente conformación de la molécula al comparar la especie  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}o)_2(\text{COD})]$  con los complejos  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2(\text{COD})]$  y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{-}p)_2(\text{COD})]$  en estado sólido y permite observar una disminución de la menor distancia Pt-F existente conforme se aumenta la fluoración del anillo aromático.

---

\* Ya se habían sintetizado los compuestos de estos ligantes.

## Capítulo 1:

### ANTECEDENTES

#### a.- De los elementos involucrados

##### Platino.

El platino es un metal noble que se presenta en estado puro como un metal gris blanquecino lustroso, con alto punto de fusión, gran energía de sublimación y un alto potencial de ionización. Tiene la suficiente maleabilidad y ductilidad para ser trabajado en cables, enrollado en hojas o ser formado por hilado<sup>1</sup>. La nobleza del platino se debe al alto número de electrones *d* de valencia, los cuales están muy poco disponibles para formar enlaces. Estos mismos electrones *d* están descritos por orbitales con intervalos de energía y simetrías similares a los orbitales de una serie de sustratos simples como el hidrógeno, monóxido de carbono, olefinas, acetilenos, etc., para formar enlaces con ellos<sup>2</sup>.

El platino es muy resistente a sufrir ataques, no lo afecta ningún ácido mineral y no se oxida al calentarlo en presencia de aire; sin embargo, se disuelve rápidamente en agua regia, los halógenos húmedos lo atacan lentamente a temperatura ambiente y reacciona con potasa cáustica fundida a 500 °C<sup>1,2</sup>.

Debido a que se trata de un material estable, inerte y que se puede conseguir con altos grados de pureza, además de sus propiedades eléctricas y térmicas, el platino es utilizado internacionalmente como base para realizar calibraciones y como referencia. Por ejemplo, la conductividad y la resistividad están definidas con respecto al platino<sup>2</sup>.

Cabe resaltar que el platino permitió el descubrimiento de varios conceptos importantes en química de coordinación, como la coordinación cuadrada y el efecto *trans*<sup>3</sup>. Los complejos de Pt<sup>II</sup> con aminas fueron muy importantes en los primeros estudios de



Werner sobre química de coordinación y el primer derivado organometálico preparado fue un complejo de este metal, el  $K[Pt(C_2H_4)Cl_3].H_2O$ , descubierto por Zeise en 1845<sup>4</sup>.

Aunque el platino se encontró en artefactos del antiguo Egipto y los pueblos indígenas americanos precolombinos estaban familiarizados con este metal<sup>3</sup>, su investigación sistemática comenzó poco después de su llegada a Europa en 1741<sup>1</sup>. Para 1805, ya se estaban produciendo y fabricando objetos de platino en cantidades importantes a partir de yacimientos en Sudamérica<sup>3</sup>.

La abundancia relativa de este elemento en la corteza terrestre está estimada en 0.005 ppm<sup>2</sup>; se puede encontrar en estado nativo en depósitos de Alaska y en el distrito de Columbia, pero esta contribución es mínima para la producción global. Las fuentes principales a nivel mundial son los yacimientos de cobre-níquel de Sudáfrica (que tiene alrededor del 90 % de las reservas conocidas) y Rusia; Canadá es un productor medio, mientras que China, Columbia y Australia Occidental son productores menores. En estos yacimientos, el platino se encuentra en forma de sulfuros y acompañado de los otros metales del grupo del platino (Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt)<sup>1-3</sup>. Las actuales reservas conocidas contienen suficiente metal para el consumo de los próximos 150 años<sup>2</sup>.

El platino, junto con otros metales del grupo del platino, son extraídos de los yacimientos durante la etapa del refinamiento electrolítico, en la cual son recuperados como un limo sobre el ánodo o por filtración del electrolito<sup>2</sup>, o de los residuos no volátiles del proceso carbonílico Mond en el refinamiento del níquel<sup>1</sup>. El método clásico para refinar el Pt consiste en tratar el limo con agua regia para disolver el Pt y el Pd, seguido por precipitación con  $NH_4Cl$  para formar la sal  $(NH_4)_2[PtCl_6]$ , la cual es pirolizada para dar el metal. La purificación consiste en ciclos de redisolución-reprecipitación<sup>3</sup>. Sin embargo, los mejores métodos para su refinación son secretos, entre las técnicas que utilizan están: la

extracción con disolventes<sup>2</sup>, separación magnética<sup>3</sup> y también se están desarrollando resinas selectivas para los metales<sup>3</sup>.

El estado más común de oxidación para el platino es +2; aunque también se presenta en estados de oxidación que van desde 0 a +6, cúmulos de Pt<sub>3</sub> y Pt<sub>4</sub> y en estados de oxidación formal negativos en aniones carbonilo del tipo cúmulos, como el [Pt<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>(μ-CO)<sub>3</sub>]<sub>n</sub><sup>2-1,5</sup>. En estados de oxidación menores a +4, el metal es clase "b" o ácido blando<sup>1</sup>.

Existe una química razonablemente amplia del Pt(0), estos complejos necesitan ligantes blandos y ligantes aceptores π para estabilizar el bajo estado de oxidación, por lo que siempre están presentes fosfinas terciarias, CO u otro ligante ácido π<sup>3,5</sup>. Los compuestos de Pt(I) son muy difíciles de preparar y presentan enlaces Pt-Pt, por ejemplo el [Pt(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>5</sup>. Los compuestos +3 han sido identificados sin ambigüedad aunque son raros y para la mayoría de los casos son mezclas de complejos Pt<sup>II</sup>/Pt<sup>IV</sup> con una estructura en cadena; los complejos mononucleares en este estado son pocos y puede describirse como especies Pt<sup>II</sup>(L<sup>+</sup>). Con flúor y oxiflúor el platino forma compuestos con estado de oxidación +5 y +6. El compuesto de Pt(VI), el PtF<sub>6</sub>, es uno de los mayores oxidantes conocidos, incluso forma [O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[PtF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> y Xe<sup>2+</sup>[PtF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> con O<sub>2</sub> y Xe. También existen el PtF<sub>5</sub>, el PtF<sub>4</sub> y el oxifluoruro PtOF<sub>3</sub>. El compuesto con oxígeno PtO<sub>3</sub> ha sido estudiado en matrices de argón<sup>1,3,5</sup>.

El platino en estado de oxidación II, es un metal *d*<sup>8</sup> que forma complejos con ligantes donadores de la mayoría de los grupos de la tabla periódica aunque tiene preferencia para coordinarse al nitrógeno (en aminas alifáticas y en NO<sub>2</sub>), halógenos, cianuros y átomos donadores pesados como P, As, S y Se; presenta relativamente poca afinidad por el oxígeno y el flúor. Los complejos de Pt(II) son por lo general cuadrados (de 16 electrones, lo que permite la isomerización *cis* y *trans* de dichos complejos) o

pentacoordinados y diamagnéticos. Se encuentran en todas las formas posibles, por ejemplo,  $ML_4^{2+}$ ,  $ML_3X^+$ , *cis* y *trans*  $ML_2X_2$ ,  $MLX_3^-$  y  $MX_4^{2-}$ , donde X es un anión con carga -1 (Cl, SCN<sup>-</sup>, H, grupos alquilo y grupos arilo, etc.) y L un ligante neutro como NR<sub>3</sub>, PR<sub>3</sub>, SR<sub>2</sub>, CO y alquenos. Se forman estructuras similares con ligantes quelato ácidos y otros ligantes quelato. Existen muy pocos complejos octaédricos de Pt(II) y aunque sean octaédricos en estado sólido, es posible que se disocien en solución<sup>1,3,5</sup>.

En general se sabe que muchas reacciones de sustitución e isomerización de complejos cuadrados proceden normalmente por un camino asociativo que implica intermediarios de 18 e<sup>-</sup> pentacoordinados y distorsionados. También tienden a sufrir reacciones de adición oxidativa reversible, excepto cuando se utilizan oxidantes fuertes<sup>3,5</sup>.

El platino forma aniones halogenados, entre los más importantes se encuentra el  $PtCl_4^{2-}$  ya que sus sales son utilizadas como materias primas para preparar otros complejos en estados de oxidación II y 0. También hay aniones con bromo y yodo<sup>5</sup>.

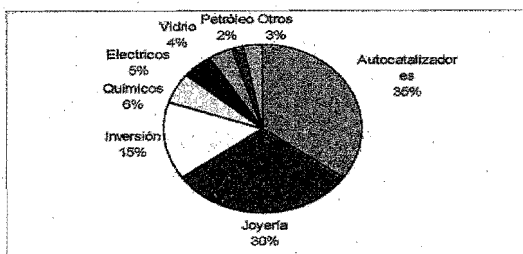
El estado tetravalente es común para el Pt. Como un ion  $d^6$ , sus complejos son invariablemente octaédricos, diamagnéticos y de bajo espín. Las reacciones de sustitución en estas especies de 18 electrones generalmente van por un camino disociativo vía un intermediario pentacoordinado de 16 electrones. Los complejos más importantes del Pt(IV) están formados por el ácido y las sales de sodio y potasio del ion hexacloroplatinato ( $[PtCl_6]^{2-}$ ), las cuales son utilizados normalmente como materias primas en la síntesis de nuevos compuestos de platino<sup>3,5</sup>.

Las dos clases más importantes de compuestos de Pt son  $[PtL_2X_2]$ , y los compuestos  $[LXPt(\mu-X)_2PtXL]$  (X = haluro, L = fosfinas, arsinas y estibinas). Las especies dinucleares fácilmente pierden los puentes por reacciones con una gran variedad de ligantes para dar las

especies mononucleares sustituidas. También, el platino es capaz de formar especies Pt-M, siendo M un metal de transición<sup>3</sup>.

Los principales usos del platino se muestran en la siguiente gráfica<sup>2</sup>.

Figura 1. Principales usos del Pt en occidente.



La demanda total en 1987 fue de 3,290,000 onzas.

El mayor uso individual es en autocatalizadores. El catalizador de tres tiempos basados en platino y rodio para los automóviles convierte más del 90 % de los hidrocarburos, CO, y óxidos de nitrógeno producidos en la combustión a las especies menos dañinas dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua. Otra importante aplicación es en joyería<sup>2,3</sup>.

La nobleza del platino y su baja, pero dependiente de la temperatura, resistencia, son responsables de su uso en la industria eléctrica y electrónica en: medición de la temperatura, contactos eléctricos, electrodos (especialmente en celdas de combustión), sensores para la detección de gas, discos de almacenaje óptico de datos y sensores infrarrojos<sup>2</sup>. También ha sido ampliamente usado en la manufacturación de vidrios especiales, como los de las cámaras, en algunas fibras ópticas y en la producción de fibra de vidrio; los nuevos cables de fibra óptica para telecomunicaciones requieren equipo de platino de alta pureza para su fabricación<sup>2</sup>.

Otros usos del platino son la oxidación de los efluentes de gases tóxicos (actuando como catalizador); la purificación de corrientes de gas y el uso de recipientes y crisoles de

platino en análisis químicos. La protección electroquímica de metales con una capa de platino ha llevado al desarrollo de una serie de sistemas, como titanio platinizado, para la protección tanto de estructuras marinas como de pozos petroleros y oleoductos contra la corrosión. Otras aplicaciones son en frenos de contacto, hornos eléctricos y en aparatos de laboratorio y de la industria<sup>1,2,3</sup>.

La utilización del platino en procesos catalíticos relevantes a nivel industrial es una muestra de su actividad catalítica excepcional<sup>3</sup>. En la industria química es ampliamente utilizado como catalizador en: oxidación de amoníaco a ácido nítrico; transformación de gasolinas de bajo octanaje en productos petroquímicos y gasolinas de alta calidad; catalizador en hidrogenación y deshidrogenación selectiva de intermediarios químicos en las industrias de plásticos, fibras hechas a mano, hule, pesticidas, pigmentos y farmacéutica<sup>2</sup>; oxidación del SO<sub>2</sub> para dar SO<sub>3</sub><sup>3</sup>; también es parte de la catálisis superficial en la oxidación de amoníaco<sup>1</sup>.

Además de numerosos aparatos metálicos de uso en biomedicina<sup>3</sup>, en los años 60 se descubrió que ciertos complejos de platino (II) actúan como agentes anticancerígenos, por ejemplo el Cisplatín (*cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), lo que ha originado una gran cantidad de estudios fundamentales y clínicos de la química del platino<sup>2,3,5-7</sup>. Los complejos de Pt(IV) también presentan actividad antitumoral aunque se cree que la reducción a Pt(II) es necesaria para su actividad anticancerígena<sup>6</sup>. El mayor problema de estos agentes quimioterapéuticos de Pt es que son tóxicos para los riñones<sup>5</sup>.

### Azufre.

El azufre es una sustancia no metálica. Como se encuentra en la naturaleza, es normalmente amarillo, insípido y casi inodoro<sup>9</sup>, con punto de fusión de 112 °C, es insoluble en agua pero se disuelve en CS<sub>2</sub><sup>7</sup>. Al disminuir la temperatura hasta la temperatura del aire líquido, el azufre se vuelve casi blanco<sup>8</sup>. Se encuentra ampliamente distribuido en los seres vivos en compuestos como la cisteína, proteínas y enzimas<sup>5</sup>.

La masa molar del elemento en estado natural es de 32.066g/mol y consiste en una mezcla de isótopos estables con una distribución aproximada de 95.1 % S<sup>32</sup>, 0.74 % S<sup>33</sup>, 4.2 % S<sup>34</sup> y 0.016 % de S<sup>36</sup>. Los isótopos S<sup>31</sup>, S<sup>35</sup> y S<sup>37</sup> no se encuentran en la naturaleza y son sustancias radioactivas con tiempos de vida media cortos<sup>8</sup>.

El azufre tiene gran tendencia a formar anillos S<sub>n</sub>, tanto en estado elemental como en compuestos como el S<sub>8</sub>O y a veces con heteroátomos, a través de enlaces S-S, los cuales son muy variados y flexibles, lo que resulta en notables diferencias en las propiedades y reactividades de los compuestos que los presentan<sup>5</sup>.

En sus tres fases, el azufre presenta relaciones estructurales complejas pues existe en varias formas alotrópicas y mezclas de las mismas<sup>5,10</sup>. En estado sólido, el azufre existe en una gran cantidad de formas cristalinas y amorfas<sup>1</sup>. Las formas cristalinas contienen anillos de azufre que van de 6 a 20 átomos por anillo, o cadenas de azufre (S<sub>∞</sub>). La forma más frecuente de anillo es el sistema S<sub>8</sub>, que tiene tres formas alotrópicas (en forma cristalina) principales: S<sub>α</sub>, S<sub>β</sub> y S<sub>γ</sub><sup>5</sup>.

El S<sub>α</sub> (p.f. 112.8 °C) es ortorrómbico y la forma más estable termodinámicamente, se puede encontrar en las áreas volcánicas como grandes cristales amarillos, la estructura se basa en paquetes de S<sub>8</sub>, (16 por celdas unitarias). Al calentarlo se transforma en S<sub>β</sub>, la forma de alta temperatura que funde a 119°C y la cual cristaliza de azufre fundido en una

estructura monoclinica, difiere del  $S_{\alpha}$  en la forma de empaquetar los anillos  $S_8$ , conteniendo 6 por celda unitaria. El  $S_{\gamma}$  (p.f. 106.8 °C) es monoclinico y estable entre los 95 y 115 °C, contiene anillos  $S_8$  corona (4 por celda)<sup>5,10</sup>.

Otras formas del azufre son el  $S_{\rho}$ , que consiste en anillos  $S_6$  (3 por celda unitaria) cristalizados en sistema romboédrico y pueden obtenerse formas alotrópicas termodinámicamente inestables con anillos fruncidos de 7, 8, 9, 10, 11, 12, 18 y 20 miembros. También se conoce el azufre encadenado o "azufre plástico" formado por cadenas helicoidales de átomos de azufre (aproximadamente 3.5 átomos por vuelta)<sup>5,10</sup>.

El azufre líquido en el punto de fusión es de color amarillo claro, transparente y móvil. Por encima de los 150 °C, el azufre líquido rompe la estructura molecular de anillos causando un entrelazamiento de las cadenas, lo que ocasiona un rápido incremento en la viscosidad del líquido en donde los anillos  $S_8$ , que permanecen hasta los 293 °C, están en equilibrio con anillos de azufre  $S_n$  con  $n = 6, 7, 12, 18, 20$  y  $>20$ . Un calentamiento mayor rompe estas cadenas con lo que la viscosidad disminuye<sup>5,7,8</sup>.

En estado vapor, el azufre contiene además de  $S_8$ , las especies  $S_3, S_4, S_5, S_7$  y probablemente otras especies  $S_n$  en un equilibrio dependiente de la temperatura. A altas temperaturas predominan las moléculas  $S_2$  mientras que por arriba de 2200 °C y presiones muy bajas, se logran tener a los átomos de azufre separados<sup>5</sup>.

El azufre no es un elemento abundante y sólo constituye el 0.06 % de la corteza terrestre en masa; sin embargo, es un elemento muy accesible debido a que se presenta comúnmente en la naturaleza en estado elemental, en depósitos sedimentarios. Además de hallarse en estado puro, se puede encontrar en yacimientos minerales como yeso ( $CaSO_4 \cdot H_2O$ ) y en diversos sulfuros metálicos como la pirita ( $FeS_2$ )<sup>5</sup>, la galena ( $PbS$ )<sup>9</sup> y el cinabrio ( $HgS$ )<sup>9</sup>. También está presente en el gas natural y el petróleo crudo como  $H_2S$  y

SO<sub>2</sub>, de donde se recupera en grandes cantidades por la reacción  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>7</sup>.

El azufre comercial ordinario, se extrae de depósitos subterráneos por el proceso Frasch, el cual consiste en extraer el elemento aprovechando su bajo punto de fusión y su baja densidad inyectando agua sobrecalentada y aire y extrayéndolo por flotación. Además se obtiene en las operaciones que emplean minerales de azufre como fuentes de metales, petróleo o gas, por procesos de desulfuración<sup>5,7,8</sup>.

Como agente oxidante, el azufre exhibe una valencia de -2 y se combina con muchos elementos para formar sulfuros. El S<sup>2-</sup> sólo puede existir en ambientes que lo estabilicen por lo que tiende a compartir sus electrones extra formando así especies covalentes, las cuales pueden ser neutras (SR<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), negativas (HS<sup>-</sup>, RS<sup>-</sup>) o positivas (Me<sub>3</sub>S<sup>+</sup>); sólo con los elementos más electropositivos forma sales. También puede ser oxidado a valencias de +4 y +6 y con cuatro, cinco o seis enlaces, utilizando sus orbitales *d* para extender su capa de valencia; además forma enlaces de hidrógeno débiles S...H-S<sup>5,7,10</sup>.

El enlace del azufre en sus varias valencias es considerado desde el punto de vista de un enlace  $\sigma$  y orbitales  $\pi$ , el número de los cuales determina la fuerza del enlace. La importancia del enlace  $\pi$  suplementario depende tanto del número como de la polaridad del enlace  $\sigma$ , además de las características electrónicas del átomo unido al azufre<sup>10</sup>. El azufre es capaz de hibridar orbitales *d* con los orbitales *s* y *p* para de esta manera formar más de cuatro enlaces  $\sigma$  con otros átomos, también utiliza orbitales *d* $\pi$  para formar enlaces múltiples<sup>5</sup>.

El azufre reacciona con el aire al ser calentado para formar SO<sub>2</sub> y pequeñas cantidades de SO<sub>3</sub>. También reacciona con los halógenos y con la mayoría de los metales y los no metales al ser calentado, aunque los ácidos no oxidantes no lo afectan. Además,



reacciona con muchas moléculas orgánicas, por ejemplo, deshidrogenando los hidrocarburos saturados<sup>5</sup>.

Combinándose con hidrógeno, el azufre forma el  $H_2S$  el cual es más tóxico que el HCN y en solución es un ácido débil y un agente reductor suave; también se pueden formar los sulfanos, los cuales van del  $H_2S_2$  al  $H_2S_6$ <sup>5</sup>. En el  $H_2S$ , el ángulo formado por los átomos es de  $92^\circ 20'$ ; los orbitales híbridos que no forman enlaces (electrones desapareados) tienen la mayor parte de la función  $3s$ , mientras que los híbridos de enlace sólo poseen una pequeña cantidad de carácter  $3s$ <sup>10</sup>. El efecto de la hibridación es aún más grande en compuestos aromáticos con azufre, en estos casos, el carbono hibridizado  $sp^2$ , requiere un mayor carácter  $s$  del azufre para lograr un mejor traslape<sup>10</sup>.

Los dos compuestos más importantes de azufre y oxígeno son el  $SO_2$  y el  $SO_3$ . Estos se obtienen al quemar azufre molecular, al igual que por la calcinación de muchos sulfuros en el aire y cuando se queman combustibles que contienen azufre como el petróleo y el carbón mineral<sup>5</sup>. El  $SO_2$  representa un problema de contaminación importante y es considerado como el gas más perjudicial para la salud entre todos los contaminantes. El  $SO_3$  también representa un problema grave ya que reacciona rápidamente con agua para formar ácido sulfúrico, principal causante del fenómeno de la lluvia ácida<sup>9</sup>. Cuando el azufre está unido a oxígeno por un doble enlace, como en el  $SO_2$  o el  $(CH_3)_2SO$ , se excede su octeto de valencia; el doble enlace  $S=O$  es en realidad un enlace  $\sigma$  fuerte y dos enlaces  $\pi$  extras<sup>10</sup>.

La mayoría de los elementos metálicos reacciona de forma directa con el azufre, frecuentemente a temperatura ambiente, para formar una gran variedad de compuestos binarios que varían en complejidad y estructura. La naturaleza de los productos depende de

las relaciones de los reactivos, la temperatura de reacción y otras condiciones. Varios elementos son capaces de formar diferentes compuestos con azufre<sup>5</sup>.

Los metales alcalinos y alcalinotérreos son los únicos capaces de formar sulfuros principalmente iónicos, solubles en agua y que cristalizan en simples retículas iónicas. Se pueden formar especies que contengan unidades de azufre  $S_4^{2-}$  y  $S_3^{2-}$ . Con los metales de transición, los sulfuros adoptan estequiometrias peculiares. A menudo se trata de fases no estequiométricas más que de compuestos en el sentido clásico del concepto. La mayoría de los elementos no metálicos forman sulfuros que adoptan estructuras poliméricas con los sulfuros actuando de puentes<sup>5</sup>.

El azufre es capaz de formar varios fluoruros ( $S_2F_2$ ,  $[SF_2]$ ,  $S_2F_4$ ,  $SF_4$ ,  $SF_6$  y  $S_2F_{10}$ ), algunos de los cuales son inestables y deben manejarse en condiciones especiales. Son en especial importantes el  $SF_4$  y el  $SF_6$ ; el primero es sumamente reactivo y tiene una acción fluorante notablemente selectiva, lo cual puede aprovecharse para convertir óxidos metálicos en fluoruros<sup>5</sup>. Por su parte, el  $SF_6$  es la más inerte de las moléculas de azufre<sup>7</sup>, resiste los ataques de KOH fundido y vapor a 500 °C y se requieren condiciones extremas para que reaccione. Debido a su carácter inerte, alta resistencia dieléctrica y alto peso molecular, se usa como aislante gaseoso en generadores de alto voltaje y otros equipos eléctricos<sup>5</sup>. La molécula de  $SF_6$  tiene simetría máxima, con los átomos de flúor sobre los ejes  $\pm x$ ,  $\pm y$ ,  $\pm z$  formando un octaedro regular. La descripción para estos enlaces  $\sigma$  es una hibridación de seis orbitales, las funciones de onda  $sp^3d^2$ . Una razón especial para ser tan inerte es la ausencia de funciones de onda receptoras a ataques de bases<sup>10</sup>. Casi tan estable como el  $SF_6$  es el  $CF_3SF_5$ <sup>10</sup>.

La química de los fluoruros de azufre sustituidos del tipo  $RSF_3$  y  $RSF_5$  es muy extensa e incluye compuestos como el  $SF_5Cl$ , y los derivados con oxígeno  $SOF_4$ ,  $SF_3OF$ , el

hidróxido  $SF_5OH$  y el hidroperóxido  $SF_5OOH$ , así como los derivados con carbono  $F_3SCH_3$  y  $F_4S=CH_2$ <sup>5</sup>.

El azufre posee la habilidad de formar oxácidos, peroxoácidos, oxohalogenuros y politionatos con la fórmula general  $[O_2SS_nSO_3]^{2-}$ <sup>5</sup>.

La mayoría de los  $1.1 \times 10^{10}$  kg del azufre que se produce cada año en EUA se utiliza en la fabricación de ácido sulfúrico, la sustancia más importante de la industria química mundial. El ácido sulfúrico es un ácido fuerte (concentrado oxida a los no metales), un buen agente deshidratante y un agente oxidante moderadamente bueno; se emplea de alguna manera en casi todas las fábricas, en especial para la fabricación de fertilizantes, rayón y otras celulosas, dióxido de titanio y otros pigmentos, encurtidos, refinación de petróleo y en la fabricación de diversos productos químicos<sup>7,9</sup>.

Otras aplicaciones del azufre son en la vulcanización del caucho, (proceso que le da mayor fortaleza al hule al producir entrecruzamientos entre las cadenas de los polímeros); para preparar tiosulfato de sodio ( $Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$ ), utilizado en fotografía y para análisis cuantitativos; en la síntesis del  $CS_2$  (buen disolvente para el azufre, fósforo, yodo y otras sustancias no polares como las ceras y el hule) y de cloruros de azufre (empleados como agentes clorantes y como intermediarios). También se emplea en forma de sulfuros en fuentes de energía de alta densidad como las baterías de litio y de sodio-azufre en los compuestos  $M_2S$ ,  $M_2S_2$ ,  $M_2S_4$  y  $M_2S_5$ <sup>5,7,9</sup>.

## Flúor.

El flúor pertenece al grupo 17 (o 7A), el de los *halógenos*. Aunque sus compuestos se conocen desde hace mucho tiempo, el elemento libre fue preparado por primera vez en 1866 por el químico francés Henri Moissan (el elemento es muy reactivo, por lo que no se encuentra en estado elemental en la naturaleza)<sup>7,9</sup>.

Al ser el más electronegativo de todos los elementos, el flúor sólo se presenta en dos números de oxidación, 0 para el flúor molecular y -1 para sus compuestos<sup>5,7,9</sup>. En la naturaleza, este elemento representa el 0.065 % de la corteza terrestre<sup>5</sup>, haciéndolo el halógeno más abundante<sup>17</sup>. Se haya principalmente en la forma de los minerales fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) y fluorapatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ], pero sólo el primero de estos resulta una fuente comercialmente importante a nivel industrial; en el ser humano está presente en dientes y huesos<sup>7,9</sup>.

La química del flúor difiere en varios aspectos a la de a los demás halógenos, como suele ocurrir para el primer miembro de cada grupo, entre las diferencias están una afinidad electrónica menor que la que se espera por la tendencia de los demás miembros del grupo<sup>11</sup> y un enlace F-F mucho más débil que el enlace Cl-Cl<sup>7</sup>, estos fenómenos se explican de forma general en términos de tamaño pequeño, capacidad de carga y repulsión entre uno y otro electrón<sup>11</sup>. Otras diferencias son que con hidrógeno forma un ácido débil y con alto punto de ebullición (19.5 °C) debido a la formación de puentes de hidrógeno (mientras que los demás halogenuros dan ácidos fuertes con puntos de ebullición menores). Además, con una disolución fría de NaOH forma difluoruro de oxígeno en vez de un halogenuro y un hipohalito y su sal de plata ( $\text{AgF}$ ) es soluble en agua<sup>7</sup>.

El flúor molecular se presenta como  $\text{F}_2$ , es un oxidante fuerte<sup>7</sup> con un potencial de reducción excepcionalmente alto<sup>9</sup> y sin polaridad eléctrica permanente<sup>5</sup>, que da lugar a las

reacciones más exotérmicas<sup>11</sup>. Se obtiene electrolizando HF líquido con KF (para aumentar la conductividad) a aproximadamente 70 °C<sup>11</sup>; también se puede obtener químicamente aprovechando las diferencias de estabilidad de un estado de oxidación dado de un metal de transición (por ejemplo, Mn, Ni o Cu)<sup>11</sup>. Las energías de enlace comparativamente bajas del F<sub>2</sub> (155kJ/mol) son en parte responsables de la extrema reactividad del flúor elemental, el cual se debe contener en recipientes de Cu y Ni, con una cubierta protectora de fluoruro metálico, o en envases de ceras o plásticos especiales<sup>9</sup>. Otro punto que favorece su reactividad es su capacidad de formar enlaces más fuertes que el resto de los halógenos debido a tres factores: mayor electronegatividad; energías de Madelung altas para moléculas polares; y buenos enlaces covalentes debido a su capacidad para aproximarse mucho al átomo adyacente<sup>11</sup>.

El flúor se combina de manera directa (a temperatura ambiente o calentando) con todos los elementos excepto, con nitrógeno, oxígeno y gases nobles más ligeros. También ataca a muchos compuestos, especialmente a los orgánicos, a los cuales descompone en fluoruros<sup>5</sup>.

Los compuestos fluorados más importantes son los que presentan enlaces carbono-flúor (el enlace simple más fuerte de carbono<sup>13</sup>). La presencia de este elemento en compuestos orgánicos afecta sus propiedades de forma significativa, aunque a veces errática<sup>5,13</sup>.

Los fluorocarbonos saturados tienen las constantes dieléctricas e índices de refracción más bajos de cualquier líquido a temperatura ambiente. También tienen significativamente altas densidades, viscosidades, temperaturas críticas y compresibilidades pero energías cohesivas y presiones internas mucho más bajas que los correspondientes hidrocarburos<sup>12,13</sup>. El efecto de la fluoración en los puntos de fusión y ebullición no sigue

una tendencia lineal<sup>12,13</sup>. Una característica importante de los compuestos con flúor es su baja tensión superficial y su capacidad de mojar completamente casi cualquier superficie lo cual es especialmente cierto para los derivados poli y perfluóricos y sobretodo para los polímeros perfluorados; los valores de tensión superficial para las perfluoroparafinas y cicloparafinas se encuentran en el intervalo de entre 10 y 20 dinas/cm (la tensión superficial del agua a 20 °C es de 72.75 dinas/cm)<sup>12,13</sup>. Por lo general la fluoración también aumenta la lipofilia de las sustancias orgánicas<sup>13</sup>.

Las propiedades de los hidrofluorocarbonos generalmente se encuentran entre aquellas correspondientes a los fluorocarbonos y a los hidrocarburos, pero puede haber diferencias significativas<sup>13</sup> y la posición de los átomos de flúor también afecta las propiedades de los compuestos organofluorados<sup>12</sup>. Los hidrofluorocarbonos saturados son comúnmente menos estables que sus análogos fluorocarbonados aún cuando pueden tener enlaces C-C más fuertes, descomponen primariamente por eliminación de HF<sup>13</sup>.

El fuerte efecto electroattractor del flúor y de los sustituyentes fluorados aseguran que la acidez de soluciones ácidas, alcoholes y amidas siempre se incremente con la fluoración mientras que las basicidades de aminas, éteres y compuestos carbonílicos son disminuidas invariablemente por la fluoración<sup>13</sup>. La fluoración también afecta la fuerza de otros enlaces a carbono, por ejemplo, normalmente aumenta la fuerza del enlace C-C mientras que desestabiliza a los enlaces múltiples de los alenos y los acetilenos<sup>13</sup>.

La fuerza del enlace C-F y la poca capacidad de actuar como grupo saliente del ion fluoruro hacen a los fluoruros de alquilo menos reactivos que otros halogenuros de alquilo a sufrir un desplazamiento nucleofílico, pero son capaces de sufrir reacciones de transferencia de electrones debido a su relativamente alta afinidad electrónica<sup>13</sup>. En los compuestos aromáticos la facilidad de una sustitución nucleofílica decrece al aumentar la

cantidad de átomos de flúor presentes. El flúor actúa como activador para reacciones electrofílicas sólo con estados de transición ricos en electrones cuando la estabilización por resonancia se maximiza, por ejemplo en el caso de perfluoroaromáticos los cuales pueden dar productos de adición al reaccionar con electrófilos<sup>13</sup>. Los fluorocarbonos insaturados son mucho más reactivos hacia un ataque nucleofílico que sus contrapartes hidrocarbonadas; para la sustitución nucleofílica aromática el efecto de la fluoración es más complejo<sup>13</sup>.

Las propiedades fundamentales del flúor son responsables de sus efectos característicos como sustituyente, las cuales causan que haya interacciones inter- e intramoleculares muy débiles en los fluorocarbonos y que el enlace  $\delta^+C-F\delta^-$  se encuentre polarizado, haciéndolo más iónico y por lo tanto más fuerte que otros enlaces C-X<sup>13</sup>.

El enlace  $\sigma$  C-F tiene un orbital de antienlace  $\sigma^*$  de baja energía, capaz de aceptar electrones de un orbital  $\pi$  y de formar enlaces  $\pi$  o  $\sigma$  con el carbono adyacente. La capacidad del orbital  $\sigma^*$  de aceptar pares electrónicos no compartidos de carbonos adyacentes (hiperconjugación negativa) es capaz de explicar una gran cantidad de fenómenos aparentemente no relacionados como la alta barrera energética de inversión del radical trifluorometilo<sup>14</sup>.

Otras sustancias de interés en la química del flúor, además de los compuestos con enlaces carbono-flúor, son los ácidos que forma este elemento al combinarse con hidrógeno. El HF es tan reactivo que ataca a la sílice y a los silicatos para formar el ácido hexafluorosilícico ( $H_2SiF_6$ ), por lo que se utiliza para marcar vidrio. También se emplea en la fabricación de freones y en la producción de aluminio<sup>7,9</sup>. Los ácidos más fuertes de todos son los superácidos anhidros de Brønsted  $CF_3SO_3H$  y  $FSO_3H$  y la combinación de HF-0.5%

$\text{SbF}_5$  resulta en el material ácido más fuerte medido hasta ahora<sup>13</sup>. El único oxácido de flúor es el  $\text{HOF}$ <sup>7</sup>.

Con los otros halógenos, el flúor forma interhalógenos como el  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ , etc<sup>7</sup>; estos compuestos son extremadamente reactivos; incluso atacan al vidrio y son compuestos fluorantes muy activos<sup>9</sup>. El flúor también es capaz de reaccionar con los gases nobles más pesados; por ejemplo, forma con xenón el  $\text{XeF}_2$ , el  $\text{XeF}_4$ , el  $\text{XeF}_6$  y los compuestos ternarios que contienen oxígeno como el  $\text{XeOF}_4$  y el  $\text{XeO}_3\text{F}_2$ <sup>7</sup>.

En química de coordinación, la fluoración de los ligantes clásicos es una poderosa herramienta para modificar la esfera de coordinación de complejos inorgánicos y organometálicos. Tanto las propiedades químicas como físicas de dichos compuestos se ven dramáticamente alteradas al incorporar átomos de flúor en los ligantes. Por ejemplo, las propiedades de solubilidad de catalizadores con ligantes fluorados han llevado a la creación de lo que se suele llamar "catálisis en fase de flúor", la cual facilita enormemente la separación del catalizador de los productos. Las propiedades electrónicas de los ligantes fluorados también difieren significativamente de sus contrapartes no fluoradas y la incorporación de átomos de flúor permite lograr mayor estabilidad térmica y resistencia a la oxidación para ciertos complejos de metales de transición, mayor compatibilidad con medios ácidos y reactividad diferente a la de sus análogos no fluorados<sup>18</sup>.

El flúor puede reaccionar directamente con los metales para formar especies con un enlace M-F, las cuales siempre muestran un acortamiento del enlace con respecto a la suma de los radios covalentes ( $r_{\text{M}(\text{cov})} + r_{\text{F}(\text{cov})}$ ), este fenómeno es atribuible a una resonancia iónica-covalente<sup>11</sup>. Para sintetizarlos se utilizan varias técnicas como la metátesis de halogenuros; otros métodos comunes incluyen la adición de  $\text{HF}$  y la oxidación del complejo metálico por agentes fluorantes (fluoruro de formilo, difluoruro de xenón y tetrafluoruro de



azufre). Muchos de los complejos informados son productos inesperados de la abstracción de F<sup>-</sup> de aniones polifluorados o de ligantes orgánicos con flúor. Además, otros se preparan por simple sustitución de ligante utilizando otro fluoruro metálico o por reacciones de adición oxidativa<sup>20</sup>.

Datos espectrales muestran que para ciertos complejos metálicos de forma  $\text{MX}(\text{CO})\text{L}_2$ , el núcleo metálico es más rico en electrones cuando  $\text{X} = \text{F}$  que para los demás halógenos, lo cual se debe a efectos de retrodonación  $\pi$ <sup>20</sup>.

El flúor se ha convertido en una sustancia de importancia industrial. Su principal aplicación es en la preparación de fluorocarbonos, los cuales son muy estables pero actualmente son investigados por los efectos que tienen en la destrucción de la capa de ozono de la atmósfera<sup>9</sup>.

Los fluorocarbonos, como los clorofluoroetanos, se utilizan en refrigeración, como aerosoles (para dispersar herbicidas e insecticidas, en cosméticos, perfumería y extinguidores) y como anestésicos inhalados. Una propiedad característica de los freones es su estabilidad química, sólo el contacto con fuego los descompone en sustancias tóxicas y a temperatura ambiente, son estables al ataque de ácido sulfúrico y al de hidróxidos concentrados, son inflamables, no explotan, no son tóxicos y desde el punto de vista biológico son inertes<sup>12</sup>.

Los fluorocarbonos con un grupo funcional hidrofílico son surfactantes muy activos. Menos del 1 % de un surfactante iónico o no iónico que contenga grupos perfluoroalquilo pueden reducir la tensión superficial del agua de 72 a 15-20 dina/cm<sup>13</sup>.

La segunda mayor aplicación de los compuestos fluorados es en la industria de los plásticos. Los fluoroelastómeros han sido utilizados por los últimos 50 años, pero en años

recientes su demanda ha crecido, siendo de aproximadamente 40,000 toneladas métricas en el 2000, con un crecimiento anual de alrededor del 8 %<sup>15</sup>.

Existen varios plásticos fluorados, entre los que se encuentran el politetrafluoroetileno; el policlorotrifluoroetileno; el copolímero entre fluoruro de vinilideno y clorotrifluoroetileno; etc<sup>12</sup>; todos tienen alta estabilidad térmica y algunos presentan una resistencia extraordinaria hacia agentes químicos. El polímero fluorado más conocido y utilizado es el politetrafluoroetileno (*teflón*), el cual presenta una enorme resistencia química y térmica y tiene una *hidrofobia* y *oleofobia* total (no lo moja ni el agua ni el vapor de agua)<sup>12</sup>. Sus principales aplicaciones son en empaquetamientos, sellos y en mangueras en líneas de combustible de automóviles y aviones. Esto se debe a que soportan el ataque de ácidos, bases, disolventes, aceites y otros compuestos químicos en un intervalo de temperatura que va de -30 a 250°C<sup>15</sup>. La desventaja que presentan los polímeros fluorados es lo tedioso de la fabricación del polímero, lo cual requiere técnicas especiales<sup>12</sup>. Sin embargo, la necesidad de cubrir la creciente demanda de elastómeros ha llevado al desarrollo de nuevos métodos y mejoras en los procesos de fabricación<sup>15,16</sup>.

Existen otras aplicaciones de menor importancia para el flúor en la industria; la mayoría de las pastas de dientes contienen fluoruros, generalmente NaF o SnF<sub>2</sub>, que ayudan a reducir las caries, el mismo fin tiene agregar NaF al agua potable. Otro importante uso es para la separación de los isótopos del uranio U-235 y U-238 utilizando hexafluoruro de uranio<sup>7</sup>. También encuentran aplicación como líquidos para la transferencia de calor, como frenos líquidos y como grasa; perfluoroéteres y perfluoroaminas como refrigerantes en transformadores y cables coaxiales. Algunas sustancias fluoradas pueden ser raticidas o insecticidas<sup>12</sup>.

Se han informado dos ejemplos de complejos  $\text{MF}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  utilizados en catálisis homogénea. El compuesto de iridio cataliza la reacción de silanos y alcohol para producir hidrógeno molecular y silóxidos, mientras que el de rodio cataliza la hidroformilación del formaldehído<sup>20</sup>.

Sólo algunos compuestos fluorados tienen aplicación en la industria farmacéutica contra enfermedades como la hiperterosis, la tosferina y el reumatismo. Otras aplicaciones son como narcóticos inhalados, tranquilizantes, anti inflamatorios y actividad glucocorticoidal, para retardar el efecto de algunos cánceres y leucemias<sup>12</sup>.

Algunos compuestos de fluorofosfatos y fluoroacetatos actúan como gases neurotóxicos (por ejemplo los gases DFP, Sarín -Trilón 46- y Sóman) pues impiden la transmisión de impulsos nerviosos y causan la muerte por asfixia.

El flúor, a pesar de su abundancia, sólo se ha encontrado presente en 13 compuestos biológicos. El primer compuesto organofluorado natural descubierto fue el fluoroacetato, el cual se encuentra en plantas de Sudáfrica, África Central, Australia y Sudamérica, las cuales lo utilizan como medio de defensa. El fluoroacetato es convertido *in vivo* a fluorocitrato, el cual entra al ciclo del ácido cítrico donde es un potente inhibidor de la enzima aconitasa. Las otras sustancias aisladas son el ácido  $\omega$ -fluorooléico y otros 7 ácidos grasos fluorados con cadenas de 16 a 20 carbonos (presentes como co-metabolitos en la semilla de la misma planta), el nucleocidin, la fluoroacetona y la 4-fluorotreonina<sup>19</sup>. En el 2002, se descubrió la primer enzima fluorinasa, la cual puede catalizar la formación del enlace carbono-flúor entre un sustrato orgánico y un ion fluoruro<sup>17</sup>.

En la mayoría de los casos, los análogos fluorados de compuestos biológicamente activos difieren muy poco de los compuestos no fluorados y en términos generales, un solo átomo de flúor contribuye en la actividad biológica, mientras que varios tienden a ser

inertes en seres vivos. Un ejemplo de la acción de la fluoración en la actividad biológica es el 1,1-bis(*p*-fluorofenil)-2,2,2-tricloroetano, o DFDT, que tiene mayor poder insecticida pero menor toxicidad para animales de sangre caliente que el DDT<sup>12</sup>. Aunque existen un buen número de estrategias sintéticas para preparar compuestos organofluorados, el descubrimiento de la enzima fluorinasa abre una nueva oportunidad biotecnológica para su biosíntesis<sup>17</sup>.

Tabla 1: Propiedades del Platino<sup>1</sup>

Número atómico	78
Masa relativa a <sup>12</sup> C carbono = 12	195.09
Densidad (g/cc a 20°C)	21.45
Red cristalina	Centrado en las caras, cúbico
Celda unitaria (Å)	3.9158
Radio atómico (Å)	1.387
Formas alotrópicas	Ninguna conocida
Punto de fusión (°C)	1773.5
Punto de ebullición (°C, estimado)	4530
Conductividad térmica (cal/cm/cm <sup>2</sup> /s/°C)	0.17
Coefficiente de expansión térmica lineal a 0°C (por °C)	$8.9 \times 10^{-6}$
Calor específico a 0°C (cal/g/°C)	0.0314
Resistividad eléctrica (micro ohm-cm)	10.6
Dureza (Pt templado, número de dureza Brinell)	42
Fuerza de tensión (templado, ton/in <sup>2</sup> )	9
Módulo de Young (templado, ton/in <sup>2</sup> )	$1.1 \times 10^4$

Algunos valores son dependientes del grado de pureza del metal.

Tabla 2: Propiedades del azufre y el flúor.

Propiedad	S <sup>9</sup>	F <sub>2</sub> <sup>9</sup>
Número atómico	16	9
Masa relativa	32.06	18.998
Radio atómico (pm)	102	72
Radio iónico (pm)	190 (S <sup>2-</sup> )	136 (F <sup>-</sup> )
1ª energía de ionización (kJ/mol)	1004	1680
Afinidad electrónica (kJ/mol)*	-201	-332
Electronegatividad	2.6	4.0
Energía de enlace (kJ/mol)	266	155
Potencial de reducción (V)	0.14 <sup>a</sup>	2.87
Punto de fusión (°C)	112 <sup>b</sup>	-223
Punto de ebullición (°C)	444.6	-187
Configuración electrónica	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>

\* afinidad electrónica para el proceso  $E(g) + e^- \rightarrow E^-(g)$ . <sup>a</sup> H<sub>2</sub>S en disolución ácida. <sup>b</sup> para el S<sub>8</sub>.

## b.- De los grupos involucrados

### Platino-ciclooctadieno (COD).

Muchos complejos de metales de transición se obtienen por reacciones de sustitución, en las cuales el enlace más débil es desplazado por uno más fuerte. Por este motivo, son importantes las sustancias que sirven de materias primas para este fin, si son capaces de presentar sustitución selectiva con gran variedad de ligantes. Además, se requiere que sean versátiles y estables (incluso por largos periodos de tiempo). Un ejemplo de esta clase de compuestos es el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ , en el cual los dos grupos presentes (los cloruros y el COD) pueden sustituirse con altos rendimientos, ya sea en forma separada o simultánea<sup>21</sup>.

El  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  (sólido blanco estable al aire) es un ejemplo de "complejo  $\pi$ ", donde un metal de transición es "acomplejado" por una molécula insaturada. El COD en este caso actúa como un ligante quelato que ocupa dos sitios de coordinación en la geometría cuadrada del Pt(II) e interactúa con el metal donándole cuatro electrones por medio de sus dos orbitales  $\pi$ <sup>4</sup>.

En los complejos  $\pi$ , las dobles ligaduras actúan tanto de donadoras como deceptoras utilizando los orbitales con simetría  $\pi$ <sup>22</sup>. El enlace en estos compuestos tiene dos aspectos: 1) La donación de electrones desde un orbital  $\pi$  ocupado de la olefina hacia un orbital  $\sigma$  desocupado del metal y 2) la retrodonación desde un orbital  $d$  ocupado del metal al orbital  $\pi^*$  de la olefina<sup>4</sup>; en los complejos de platino, la retrodonación desde el metal a la olefina es considerable<sup>2</sup>. La tendencia a formar complejos  $\pi$  está regida por las características aceptor- $\sigma$ /donador- $\pi$  del metal. El enlace C-C de la olefina se debilita por la donación de densidad electrónica al metal, ya sea a través del enlace  $\sigma$  o por retrodonación<sup>22</sup>.

Las olefinas conjugadas forman complejos particularmente estables, al igual que las diolefinas no conjugadas que tienen un arreglo estérico favorable de las dobles ligaduras (efecto quelato), estas últimas, como el COD, se encuentran estrechamente relacionados con los complejos metal-monoolefina<sup>22</sup>. En general, en los compuestos de Pt(II), el COD se coordina en forma  $\eta^4$  (tanto como ligante quelato como de ligante puente) y el enlace de la olefina tiene una distancia alrededor de entre 1.36 y 1.38 Å, la máxima distancia, 1.40 Å es bastante rara<sup>23</sup>. En los complejos como el [PtMe<sub>2</sub>(COD)], el LUMO se puede caracterizar como un  $\pi$  de antienlace del COD con contribuciones de los orbitales *p* y *d* del átomo de Pt. Los orbitales moleculares ocupados corresponden a los orbitales *d* del Pt interactuando con los orbitales del COD y R<sup>30</sup>. En los compuestos de [PtCl<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)] existe un aumento de la carga negativa alrededor del átomo de cloro con el siguiente orden L = 1/2 COD > P Bu<sub>2</sub>Ph > Me<sub>2</sub>NH, lo cual es consistente con el incremento en la retrodonación de carga del metal al ligante en el orden N < P < olefina. Basado en comparaciones con compuestos similares, la primera transición electrónica en los compuestos Pt-olefina se asigna a la transición entre el orbital 5*d* del platino y el orbital  $\pi^*$  de la olefina<sup>2</sup>.

Si se escogen sistemas y condiciones apropiadas, se pueden estabilizar intramolecularmente centros deficientes en electrones de una manera reversible o irreversible utilizando olefinas, lo que permite que se puedan observar estados de coordinación y reacciones inusuales<sup>23</sup>.

La estabilidad termodinámica de los complejos  $\pi$  está fuertemente influida por la naturaleza de la olefina: los sustituyentes electroattractores aumentan la estabilidad mientras que los electrodonadores la disminuyen. Cuando es posible la isomería *cis-trans*, el complejo más estable siempre es el que tiene la olefina *cis*. Complejos con cicloalquenos formando anillos tensionados, como el ciclopropeno, el *trans*-cicloocteno o el norboreno,

muestran una alta estabilidad; como consecuencia del efecto quelato, se logra una alta estabilidad particularmente en los casos de complejos en los que la olefina aislada forma parte de un carbociclo con geometría favorable<sup>22</sup>.

Los complejos  $\pi$  con metales de transición juegan un papel importante en reacciones catalíticas, como son la hidrogenación, oligomerización, polimerización, ciclización, hidroformilación, isomerización y oxidación<sup>22</sup>.

Los compuestos del tipo olefina-M-R (R = ligante donador fuerte  $\sigma$  con carga -1) se pueden sintetizar a partir del  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]^{24}$ ; esta clase de compuestos son conocidos desde hace décadas y se utilizan como precursores de compuestos de organoplatino mono y polinucleares; Además, sirven para generar centros de reacción de organoplatino para catálisis heterogénea, como precursores potenciales para deposición química por vaporización de platino e incluso como agentes antitumorales<sup>25</sup>. El centro metálico permite que exista una interacción de transferencia de carga (CT) entre los ligantes donadores y aceptores en la moléculas, lo cual puede llevar a una transición debida a una transferencia electrónica entre los ligantes (LLCT) que aparece como una banda de absorción y emisión en el espectro de dichos complejos<sup>24</sup>.

Cuando las olefinas se coordinan al centro metálico pierden la geometría plana. Este es el caso de las moléculas  $[\text{PtCl}(\text{OC}_6\text{F}_5)(\text{VMN})]$  y  $[\text{PtCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{VMN})]$  (VMN =  $\alpha$ - $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2$ ), las cuales contienen al Pt en ambiente aproximadamente cuadrado, pero con ángulos diedros de 73.9 y 72.6° respectivamente, muy alejados del ideal 90°, (que permite las mayores interacciones  $\pi$  entre el Pt y el orbital  $\pi^*$  de la olefina). Esta desviación de la planaridad está correlacionada con la tendencia del átomo de carbono a formar orbitales híbridos con un mayor carácter *p* (que aumenta al incrementar la electronegatividad de los sustituyentes) y a factores estéricos en la molécula<sup>22</sup>.

Además de coordinarse en forma  $\eta^4$ , el COD puede formar complejos en los modos de coordinación  $\eta^3, \eta^2$ -;  $\kappa, \eta^3$ -;  $\kappa^2, \eta^2$ -; y  $\eta^3$ -; esto ocurre para el  $[\text{Ir}(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-COD})(\text{NCCH}_3)(\text{PMe}_3)]\text{BF}_4$  por medio de la activación intramolecular del enlace C-H del COD, seguida por una inserción inter- o intramolecular, o por reducción eliminativa y la adicional activación del C-H como paso elemental<sup>27</sup>.

Para muchas transformaciones catalíticas, como hidrogenaciones, hidroformilaciones y carbonilaciones, la presencia del ligante COD es irrelevante, ya que es fácilmente liberado del centro metálico por medio de la adición de otros ligandos o sustratos; sin embargo, para otros procesos que involucran condiciones suaves y sustratos menos coordinantes no ocurre lo mismo. Por ejemplo, en el complejo  $[\text{Ir}(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-COD})(\text{NCCH}_3)(\text{PMe}_3)]\text{BF}_4$ , este ligante actúa como fuente reversible de hidruros, de sitios de coordinación vacantes y tiene la habilidad de ajustarse a las demandas electrónicas y estéricas del metal en reacciones catalíticas, por lo que su consideración puede ser esencial para el entendimiento de la reactividad y selectividad de los sistemas que se generan a partir de precursores con COD<sup>27</sup>.

Los complejos de platino que poseen un ligante COD, presentan una gran variedad de reacciones dependiendo de las condiciones de la misma. Por ejemplo, para la reacción del  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  con maleonitriloditiolato o 1-(etoxicarboxil)-1-cianoetilen-2,2-ditiolato, se desplazan los cloros para formar el ditiolato correspondiente<sup>29</sup>. Lo mismo ocurre con diferentes reactivos de Grignard alquílicos y bencílicos<sup>30</sup> y con ligandos tiolato, los cuales con el tiempo tienden a formar polímeros desplazando al COD<sup>21</sup> (por lo general para desplazar el ligante olefínico de un centro de platino es necesaria la adición de un donador aún más fuerte, como las fosfinas)<sup>23</sup>.



Los complejos Pt-COD también pueden presentar adición oxidativa como es el caso de la reacción del  $[\text{PtMe}_2(\text{COD})]$  con yoduros de fluoroalquilo<sup>31</sup>, o pueden dar lugar a reacciones de descomposición fotoquímica, por ejemplo, el mismo compuesto presenta fotodescomposición en acetonitrilo seguida por una adición oxidativa de  $\text{CH}_3\text{I}$ , dando lugar al fotoproducto  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_3\text{I}]_4$ <sup>24</sup>. Cuando los complejos  $[\text{PtR}_2(\text{COD})]$  ( $\text{R} = \text{Pr}$ ,  $\text{Bzl}$ ,  $\text{adme}$ ,  $\text{neop}$ ,  $\text{neoPh}$  y  $\text{neoSi}$ ) se irradia con luz de alta energía se forma como producto principal el compuesto monoclorado de platino  $[\text{PtClR}(\text{COD})]$ , acompañado del producto de acoplamiento R-R y de algunos hidrocarburos clorados (la reacción se realiza en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). El producto monoclorado es posteriormente fotolizado bajo estas condiciones produciendo el compuesto diclorado  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  en altos rendimientos<sup>30</sup>.

Si a los complejos dialquílicos de platino y COD se les introduce un grupo hidroxilo se obtienen las especies  $[\text{Pt}(\text{OH})\text{R}(\text{COD})]$  ( $\text{R} = \text{alquil}$  o  $\text{aril}$ ) las cuales son capaces de desprotonar el enlace C-H de sustratos ácidos formando así enlaces C-Pt, los cuales son susceptibles de presentar reacciones de inserción con  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{COS}$ <sup>25</sup>.

Otra clase de reacciones que pueden ocurrir en los complejos de Pt-COD es que un anión ataque la doble ligadura  $\pi$  de la olefina, pues la densidad electrónica sobre ésta se ve sustancialmente disminuida por la formación del complejo, siendo así más propensa a un ataque nucleofílico que la olefina libre; por el contrario, la olefina coordinada es menos susceptible a ataques electrofílicos que la olefina libre<sup>2</sup>. Un ejemplo de esta clase de reacciones es el "derivado metóxico" binuclear  $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OCH}_3)]_2$  el cual se forma cuando el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  reacciona, en presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , en metanol<sup>32</sup>. Además de alcóxidos, otros nucleófilos como carbaniones, aminas primarias y iones acetato pueden atacar de manera similar para dar compuestos binucleares con halogenuros puente. Los compuestos binucleares que se forman ( $[\text{PtX}(\text{dieno}, \text{anión})]_2$ ) pueden formar especies

mononucleares en presencia de una base o un ligante neutro<sup>32</sup> y son susceptibles a un ataque electrofílico, lo cual regenera el compuesto original<sup>2</sup>.

Si a los complejos de forma  $[\text{PtR}_2(\text{COD})]$  se les somete a una reducción catalítica heterogénea utilizando platino negro e  $\text{H}_2$ , se produce ciclooctano, dos equivalentes de alcanos y  $\text{Pt}(0)$ , el cual se incorpora a la superficie del catalizador; cabe mencionar que la liberación del metano o etano (R) parece ocurrir de manera más rápida que la liberación del ciclooctano<sup>33</sup>.

El metal presente también influye en los productos de reacción de los complejos COD-metal; por ejemplo, la reacción entre  $[\text{PtCl}_2\text{C}_7\text{H}_8]$  con  $\text{CF}_3\text{SAg}$  resulta en el desplazamiento de los dos átomos de cloro por los grupos  $\text{CF}_3\text{S}$  para dar el complejo cristalino  $[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2\text{C}_7\text{H}_8]$ , mientras que la reacción análoga con  $[\text{PdCl}_2\text{C}_7\text{H}_8]$  resulta en la adición del grupo  $\text{SCF}_3$  al ligante norboradieno para dar el producto  $[\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_8\text{SCF}_3)]_2\text{Cl}_2$  y  $[\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_8\text{SCF}_3)]_2\text{Cl}(\text{SCF}_3)$ . La formación de esta última clase de complejos sólo es posible cuando los dos enlaces dobles  $\text{C}=\text{C}$  están lo suficientemente cerca en el espacio, como ocurre con el norboradieno pero no con el COD y la diferencia de reactividad entre los dos metales puede ser consecuencia del relativamente débil enlace Pd-olefina en comparación al enlace Pt-olefina<sup>34</sup>.

### Platino-azufre

Los complejos que poseen ligantes tiolato son de gran interés al ser sustancias activas en procesos catalíticos (especialmente como intermediario en procesos de desulfuración) y a que se encuentran presentes en una gran cantidad de sistemas biológicos<sup>35</sup>. Además, presentan gran afinidad por la mayoría de los iones metálicos ya que son fuertes donadores de densidad electrónica. Su reactividad se encuentra gobernada principalmente por la disponibilidad de densidad electrónica en el átomo de azufre y por su efecto estérico<sup>41</sup>; al alterar estos factores, se pueden controlar las propiedades electrónicas y los efectos estéricos de estos ligantes<sup>35</sup>. Se ha demostrado que, variando la basicidad del grupo R, los tiolatos pueden estabilizar compuestos monoméricos o poliméricos, además de especies dimericas homo y heterometálicas utilizando azufres puente o ligantes tiolatos que posean algún otro grupo donador; también permiten la formación de centros metálicos insaturados por medio de interacciones intramoleculares entre el metal y el ligante<sup>35</sup>.

Los compuestos de metales de transición con grupos tiolato son estructuralmente versátiles e importantes precursores sintéticos para un gran número de nuevos sistemas químicos<sup>41</sup>. Por lo general los complejos son estables, pero casi siempre puenteados, lo cual resulta en la existencia de especies bi- y polinucleares; este es el caso del  $[\text{LCIPt}(\mu\text{-SR})_2\text{PtCIL}]$ , obtenido a partir del  $[\text{LCIPt}(\mu\text{-Cl})_2\text{PtCIL}]$  y un tiolato<sup>3</sup>. Para el Pt(II), la tendencia de los aniones a formar puentes sigue el orden  $\text{SnCl}_3^- < \text{RSO}_2^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{R}_2\text{PO}^- < \text{SR}^- < \text{PR}_2^-$ . La fuerte tendencia de los grupos  $\text{SR}^-$  y  $\text{PR}_2^-$  a formar anillos de cuatro miembros (actuar como ligantes puente) se puede explicar por los enlaces deslocalizados que se originan del traslape de los orbitales metálicos llenos  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  con los orbitales vacíos  $d$  en el azufre o el fósforo<sup>5</sup>. Las especies con puentes por lo general forman complejos mononucleares al reaccionar con ligantes donadores fuertes<sup>5</sup>; por ejemplo, la

reacción del polímero  $[\text{Pt}(\text{SAr})_2]_n$  ( $\text{ArS} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$  y  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ) con las fosfinas  $\text{PPh}_3$  y  $\text{PMePh}_2$  rompe los enlaces puente formando la especie monomérica  $[\text{Pt}(\text{SAr})_2(\text{fosfina})_2]^{21}$ .

Los tioéteres también son capaces de formar complejos con platino mono-, bi- y polinucleares, como el  $[(\text{R}_2\text{S})\text{ClPt}(\mu\text{-Cl})_2\text{PtCl}(\text{SR}_2)]$ , los cuales resultan útiles para síntesis pues los grupos tioéter son fácilmente desplazados por otros ligantes<sup>3</sup>.

Debido a las propiedades electrónicas y la nuclearidad que imparte el azufre a los centros metálicos, los complejos con enlaces metal-azufre han sido utilizados para formar una gran cantidad de moléculas interesantes. Por ejemplo, los complejos multinucleares con configuración  $d^8$  unidos por ligantes puente de azufre, exhiben características estructurales y reactividades interesantes, además de fotoluminiscencia. Para este fin, una serie de compuestos del tipo  $[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-S})_2\text{L}_4]$  ( $\text{L} = \text{fosfina}$ ) con diversos metaloligantes permiten la construcción de agregados y cúmulos con un núcleo de la forma genérica  $[\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2\text{M}]$  los cuales tienen actividad foto luminiscente<sup>36</sup>. También los grupos tioéter-piridina y tioéter-pirámida han sido utilizados en la construcción de estructuras supramoleculares por su tendencia a formar agregados de gran nuclearidad y con estructuras complejas, como es el caso de los complejos de plata, que al utilizar ligantes que contienen grupos tiolato forman varios tipos de estructuras topológicas inusuales<sup>37</sup>.

Los grupos tiolato han contribuido al desarrollo de la tecnología de nanopartículas metálicas, las cuales se han vuelto de interés tanto académico como industrial debido a que sus propiedades dependen del tamaño que tengan y a efectos de superficie, estas propiedades son diferentes a las de los agregados o materiales moleculares, además, se pueden utilizar nanopartículas funcionalizadas como bloques de construcción para formar microensamblajes e incluso nanoensamblajes, lo que permitiría crear nuevos materiales que de otra manera no se podrían formar. Las nanopartículas pueden tener aplicación en una

amplia gama de áreas, como en óptica no lineal, aplicaciones magnéticas o en la construcción de materiales electrónicos<sup>38,39</sup>.

Una importante contribución en el área de nanopartículas fue el desarrollo de un método simple para la preparación de nanopartículas de oro funcionalizadas con grupos alcanotiol de cadena larga, que posteriormente se aplicó con éxito a nanopartículas de plata. Actualmente también se han desarrollado métodos para la producción de nanopartículas de platino funcionalizadas por grupos tiol, como el  $C_{18}H_{37}SH$ , las cuales revisten interés debido a sus propiedades catalíticas, así como para crear grupos que se autoensamblen (si se funcionalizan correctamente las moléculas) y en aplicaciones biomédicas<sup>39</sup>. También existen nanopartículas de aleación oro-platino estabilizadas por tioles de cadena larga<sup>38</sup>.

Otra aplicación de los complejos con enlace metal-azufre se presenta cuando se utilizan N,S, P,S y As,S como donadores en ligantes quelato unidos a un metal de los grupos 8 a 10, los cuales pueden transferir grupos alquilo del azufre a un nucleófilo apropiado en reacciones tipo  $S_N2$ ; por ejemplo, la reacción de 2 nucleófilos con  $[Pt(\eta^2-o-EtSC_6H_4PPh_2)_2]^{2+}$  produce  $2Nuc:Et^+$  y  $[Pt(\eta^2-o-SC_6H_4PPh_2)_2]$ . Los procesos de *S*-alquilación/*S*-dealquilación son de gran interés debido a que ofrecen conocimiento mecanístico aplicable en la tecnología de desulfuraciones y para entender ciertas rutas biológicas como la transferencia de metilo de la *S*-adenosilmetionina (una fuente natural del ion carbonio) o el mecanismo switch dependiente de la metilación en la *E. coli*. El rompimiento homolítico del enlace C-S está íntimamente asociado con la accesibilidad a estados de valencia bajos y la subsecuente retrodonación parcial de los electrones del metal al orbital  $S-C \pi^*$ <sup>40</sup>.

### Grupos Tiofluorados.

Entre los grupos tiolato, son dignos de destacar a los grupos tiofluorados, los cuales tienen la habilidad de estabilizar geometrías, estados de oxidación e interacciones intra- e intermoleculares inusuales<sup>42,43</sup>. Estos pseudohalógenos llevan a cabo una amplia variedad de reacciones con especies metálicas y se ha encontrado que las especies voluminosas (como el  $SC_6F_5$ ) son particularmente efectivas en crear centros potencialmente insaturados<sup>42-44</sup>, a través de interacciones intramoleculares entre el metal y el ligante, lo que puede llevar a la formación de enlaces  $C-F \cdots M$  y a una gran cantidad de comportamientos dinámicos<sup>43</sup>.

La ventaja de los fluorotiolatos (en especial los fluorobencentiolatos) sobre otros tiolatos radica en la facilidad con la que las propiedades estéricas y electrónicas de la molécula pueden ser manipuladas, ya que se puede alterar su basicidad (cambiando la sustitución de fluoruros o incrementando el número de átomos de flúor presentes en la molécula) y el tamaño de los sustituyentes  $R$ <sup>42,43</sup>. En los ligantes tiofluorados, los grupos electronegativos pueden reducir la habilidad del par libre del azufre para coordinarse, pero también pueden facilitar la retrodonación del platino al azufre, ambos efectos tienen la capacidad disminuir la influencia *trans* del ligante<sup>45</sup>.

Los complejos con grupos fluorotiolato son de interés debido a sus implicaciones biológicas y catalíticas<sup>42-44</sup>. En biología, estos compuestos sirven como modelos de los sitios activos de las metaloproteínas, como la nitrogenasa, principal catalizador de la reacción de reducción de dinitrógeno a amoníaco<sup>42</sup>. En procesos catalíticos, los tiolatos fluorados han probado ser activos en reacciones de polimerización e hidroformilación y se han identificado como intermediarios en procesos de desulfuración<sup>42-44</sup>. Por otro lado, un número mayor de grupos académicos e industriales están trabajando en el diseño de

ligantes y catalizadores homogéneos que contengan grupos perfluoroalquilo o perfluoroarilo para su aplicación en sistemas de catálisis bifásica fluorada<sup>47</sup>.

Los compuestos con ligantes fluoroazufrados difieren de sus contrapartes  $SC_6H_5$  en propiedades físicas y químicas. La diferencia más dramática es la tendencia de los ligantes fluoroazufrados a formar complejos con nuclearidad reducida, lo cual es consecuencia directa de la sustitución con flúor, ya que reduce la basicidad del azufre por medio de polarizar la densidad electrónica fuera de este átomo y hacia el grupo areno fluorado. La sustitución del SPh por  $SC_6F_5$  también influye la distancia de enlace<sup>48</sup>.

En los ligantes fluorobencentiolatos, el grupo  $C_6X_5$  (RX) (X = F, H) es el responsable de muchas de las propiedades que presenta el azufre ligado al metal. Estos grupos por sí solos forman enlaces más fuertes que sus contrapartes  $R_H$  al coordinarse debido a las siguientes razones: a) la mayor electronegatividad del compuesto  $R_F$  en comparación al  $R_H$ , lo cual lo hace un ligante más iónico; b) la reducción en la densidad electrónica del metal, lo que causa la contracción de sus orbitales  $d$  ocupados y por ende una disminución en la repulsión entre el metal y el grupo ligado por el enlace  $\sigma$ ; c) la contracción de los orbitales del metal que forman el enlace  $\sigma$ , lo que resulta en un aumento en la fuerza de enlace; d) la posibilidad de retrodonación de densidad electrónica desde los orbitales  $d$  ocupados del metal y los orbitales  $\pi^*$  del ligante arilo; y e) el efecto *orto* en los grupos arílicos sustituidos en 2 y 6. Estos puntos también son aplicables a los fluorobencentiolatos, en los cuales el azufre forma el enlace  $\sigma$  ligante-metal y, además, permite un mejor traslape de orbitales<sup>49</sup>.

Aparte de los grupos fluorobencentiolatos, también es importante el tiolato  $SCF_3$ , conocido por formar puentes entre metales, lo que sugiere que el azufre es capaz de coordinarse a metales incluso cuando está ligado a grupos electroattractores fuertes<sup>45</sup>. Los

grupos trifluorometil tiolato y trifluorometilsulfonil son importantes sustituyentes en la preparación de pigmentos, fármacos, y nuevos sistemas heterocíclicos<sup>50</sup>. La introducción de grupos trifluorometilo a sustratos aromáticos y alifáticos resulta de interés en las industrias agroquímica y farmacéutica debido a efectos electrónicos y a la alta lipofilia que el grupo  $\text{SCF}_3$  le confiere, además de su alta estabilidad<sup>51</sup>. Una forma de introducir este grupo es utilizando el complejo  $[\text{AgSCF}_3]$ <sup>52</sup>. En compuestos de platino, la presencia del  $\text{CF}_3$  en ligantes de azufre mono y bidentados, no afecta de forma importante la naturaleza del enlace platino-azufre en comparación al  $\text{CH}_3$ <sup>45</sup>.

Cuando en un ligante están presentes unidades  $\text{CF}$ , es posible que existan interacciones entre el metal y el átomo de flúor. Para que dichas interacciones intramoleculares  $\text{CF}\cdots\text{metal}$  se acepten como tal, debe haber un mínimo de cuatro enlaces separando los dos átomos (M y F). Esta interacción es débil, lo que permite estirar o comprimir la distancia  $\text{CF}\cdots\text{metal}$  a partir de su separación ideal, lo cual hace que el efecto de las fuerzas de empaquetamiento no deba ser sobreestimado en su efecto sobre la distancia  $\text{CF}\cdots\text{M}^+$ . La coordinación de iones metálicos duros a unidades  $\text{CF}$  es altamente favorecida con respecto a otros iones metálicos blandos<sup>53</sup>.

En la actualidad, varios ejemplos de coordinación del  $\text{CF}$  a un centro catiónico metálico, mostraron su importancia en el comportamiento catalítico de estas especies; estas interacciones pueden estabilizar estados de oxidación insaturados al utilizar el flúor los sitios vacantes de coordinación; además, puede llevar a entender mejor el comportamiento de ciertos fármacos que contienen flúor y son un paso necesario para la activación del enlace carbono-flúor<sup>53</sup>.

Aunque los contactos  $\text{CF}\cdots\text{metal}$  se han visto sin problemas en estado sólido (por medio de difracción de rayos X), en solución es difícil obtener pruebas a favor de ellos.



Casi exclusivamente, la única herramienta que ha sido utilizada con cierto éxito es la espectroscopia de RMN, con lo que se logró ver firme evidencia de estos contactos en disolución. Mas confiable para la detección de contactos  $CF \cdots M$  son las constantes de acoplamiento  $^1J(^{13}C-^{19}F)$ , las cuales parecen estar correlacionadas con la fuerza de la interacción. En solución, la coordinación de los grupos CF con el metal tienen un efecto estabilizador<sup>53</sup>.

Las interacciones entre las unidades CF con centros metálicos se han detectado para algunos metales utilizando diferentes ligantes y resultando en complejos con propiedades interesantes. Por ejemplo, ciertos complejos de litio con estas interacciones como el  $LiAl[OC-(Ph)(CF_3)_2]_4$ , muestran gran actividad catalítica para la formación de enlaces carbono-carbono, debido a la naturaleza hemilábil del donador CF. Otro ejemplo es la estabilización de estados de transición vía coordinación con unidades fluoradas, para los cationes de Li, Mg y Al que pueden ser responsables de la estereoquímica inesperada que se obtiene de ciertas transformaciones orgánicas<sup>53</sup>.

Con la excepción de los complejos zirconio y plata (bastante comunes), la evidencia cristalográfica o espectroscópica a favor de interacciones  $CF \cdots M$  utilizando la serie de metales de transición se encuentra limitada a muy pocos ejemplos<sup>53</sup>. En la primera serie de metales de transición existen básicamente dos complejos que han mostrado evidencia convincente de interacciones significativas  $CF \cdots M$ , el  $[Ti(Cp^*)_2(FC_6H_5)][BPh_4]$  y el complejo de vanadio  $[VCl\{2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2\}_2(THF)]$ , aunque también hay ejemplos con interacciones débiles  $CF \cdots M$  en complejos de Co y Zn<sup>53</sup>.

Para la segunda familia de metales de transición se destacan estos contactos en zirconio y plata, por ejemplo, el zirconio unido a Cp y al  $B(C_6F_5)_4^-$  (o boratos relacionados) se utiliza en la polimerización de olefinas por el proceso Ziegler-Natta; los boratos

estabilizan al catión metalloceno, permitiendo cierto grado de control sobre la reactividad de estos centros metálicos vía coordinación reversible de las unidades  $\text{CF}^{53}$ . Con plata, un ejemplo es el cúmulo  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_4(\text{C}_6\text{X}_5)_4]^{2-}$ , en el cual existe una interacción directa Ag-Pt y dos interacciones *o*-F-Ag<sup>49</sup>. Además de estos elementos, existen complejos de Ru que presentan distancias cortas  $\text{CF}\cdots\text{Ru}$ , como el  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , en el cual la esfera de coordinación octaédrica se completa por estas interacciones. También se han informado complejos con Y y contactos  $\text{CF}\cdots\text{M}$  largos con Rh, Cd y Pd; de este último existe el complejo  $[\{\text{Pd}(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)(\mu_2\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{CH}_2)\text{Pd}\}(\mu_2\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]^{53}$ .

Para los elementos de la tercera serie de metales de transición; los ejemplos de interacciones  $\text{CF}\cdots\text{M}$  son raros y básicamente el único complejo totalmente caracterizado es el  $[\text{Ir}(\text{H})_2(8\text{-fluoroquinolina})(\text{PPh}_3)_2]$ ; aunque existen dos complejos de iridio-platino-pentafluorobencentiolato; en los cuales hay 4 contactos cortos  $\text{CF}\cdots\text{Pt}$  en cada uno. También hay dos ejemplos de estas interacciones en complejos mercurio-platino-pentafluorofenilo<sup>53</sup>.

Para los lantánidos y actínidos, a pesar de la dureza de estos cationes, existen pocos ejemplos de interacciones razonablemente cortas metal-flúor y del grupo de los elementos principales las estructuras cristalinas de complejos especialmente de Ga, In, Sn y Pb con el ligante 2,4,6-( $\text{CF}_3$ )<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>R<sub>f</sub> muestran interacciones con flúor<sup>53</sup>.

Para promover las interacciones  $\text{CF}\cdots\text{M}$  en disolución, es ventajoso que las unidades  $\text{CF}$  sean parte de un ligante quelato, el cual ya esté unido al centro metálico por un enlace fuerte<sup>53</sup>. Por ejemplo, los complejos que contienen uno o dos ligantes Fmes (Fmes = 2,4,6-tris(trifluorometil)fenilo) muestran esta capacidad al estar unidos por un enlace  $\sigma$  carbono-metal y poseer unidades  $\text{CF}_3$  en posición *orto*. La estabilidad de estos complejos se atribuye

al efecto estérico del ligante y a la posibilidad de interacciones M-F con el grupo *orto*-CF<sub>3</sub><sup>54</sup>.

Existen algunos otros complejos, además de los ya mencionados, que tienen grupos tiofluorados y que presentan interacciones CF...M y propiedades interesantes. Este grupo de sustancias incluyen al compuesto S-punteado [Na(μ<sub>2</sub>-{2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>S})(THF)<sub>2</sub>]<sub>x</sub>, que presenta dos interacciones cortas CF...Na<sup>+</sup> y adopta en el cristal una estructura polimérica en zig-zag; y al homólogo con potasio, el [K(μ<sub>3</sub>-{2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>S})(THF)]<sub>x</sub>, el cual prefiere adoptar una estructura polimérica tipo escalera. Otros metales forman los complejos [CpM'(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>M] (M' = Mo, W; M = K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) en donde las dos especies metálicas están puenteadas por cuatro pentafluorobencentiolatos o tetrafluorobencentiolatos. El estudio de RMN a temperatura variable muestra tres fenómenos: coordinación reversible del CpMo(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>; movimiento fluxional de los ligantes SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; y constantes de acoplamiento variables entre el <sup>133</sup>Cs y el <sup>19</sup>F; uno de los respectivos *orto* flúor de cada ligante SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> está acoplado al catión 1<sup>+</sup>. También existen las especies con talio [CpMo(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Tl] y [CpMo(CO)<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Tl], que presentan los mismos procesos dinámicos<sup>53</sup>.

Con metales de transición, algunos ejemplos interesantes con grupos tiofluorados son el [Ru(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>], el cual es un compuesto de 14 electrones estable; por otra parte, el [Os(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] presenta una rara geometría de bipirámide trigonal en estado sólido y en la cual la interacción Os-F-C induce un enlace orto carbono-flúor activado que da origen a un rearrreglo oxidativo de la molécula que produce, entre otras especies, al [Os(SR)<sub>2</sub>(o-S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)] y al [Os(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(o-S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] por termólisis<sup>43</sup>.

Para los compuestos de rodio, un caso interesante es el equilibrio que establece en disolución entre las especies  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_3\text{RhCp}^*][\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3] \rightleftharpoons 3[\text{Rh}(\text{SR})_2\text{Cp}^*]$ , el cual depende del disolvente; mientras que el compuesto de iridio  $[\text{Ir}_3(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$  es un compuesto trimetalico con un esqueleto de  $[\text{Ir}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_3]$ ; el  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$  tiene un interesante comportamiento fluxional que incluye la rotación de los grupos alilo e inversión sobre el átomo de azufre<sup>43</sup>.

Para los lantánidos, algunos ejemplos presentes en la literatura son los compuestos del tipo  $[\text{Ln}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$ , los cuales pueden aislarse como complejos coordinados a THF, piridina o DME. El más grande Ce forma especies diméricas en THF, mientras que los lantánidos más pequeños (Ho y Er) forman compuestos monometálicos; para el homólogo de yterbio,  $(\text{piridina})_4\text{Yb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ , no hay enlaces Yb-F y en la estructura de compuestos de Sm octacoordinados existe una interacción Ln-F y una interacción  $\pi\text{-}\pi$  entre el ligante piridina y tiolato y entre dos tiolatos<sup>48</sup>.

Mezclas de  $[\text{Ln}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$  y  $[\text{Ln}(\text{EPh})_3]$  (E = S, Se) reaccionan con E elemental para formar cúmulos calcogénicamente ricos, con ligantes arílicos fluoroazufrados. También han sido descritos estas especies con ligantes  $(\text{EE})^2-$ . Los fluorobencentiolatos son un componente crucial para la síntesis de cúmulos, debido a que el anión fluorotiolato no es oxidado al disulfuro en reacciones de  $[\text{Ln}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$  con E<sup>55</sup>. Además, los grupos tiolato les imparten considerable solubilidad en disolventes de hidrocarburos y, por lo tanto, representan un punto de partida totalmente nuevo en la preparación sistemática de cúmulos LnE más grandes. La estructura final de esta clase de agregados está determinada por la basicidad del ligante arilo, mientras que los efectos estéricos son de importancia secundaria; además, presentan interacciones  $\pi\text{-}\pi$ , aunque de menor intensidad que las encontradas en compuestos moleculares  $[\text{Ln}(\text{SC}_6\text{F}_5)_x]$ <sup>55</sup>. Los cúmulos con ligantes

pentafluorobencentiolato en general son químicamente más estables que los complejos bencentiolatos relacionados<sup>53</sup>.

En los compuestos de oro del tipo  $[\text{Au}(\text{SR})_2(\text{PR}_3)_2]$ , la presencia de grupos tiofluorados en aumentan la aurofilia de estos compuestos; la cual, aparentemente, depende de un intrincado balance entre los efectos electrónicos y estéricos de los ligantes  $\text{R}_3\text{P}$  y/o  $\text{SR}$ <sup>56</sup>.

Con platino existen varios ejemplos de compuestos con ligantes tiofluorados informados en la literatura; entre estos se encuentran el  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]$ , el  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)(\text{COD})]$ , el  $[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(\text{COD})]$ , el  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$ , el  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_4]$ , el  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-p)(\text{COD})]$  y el  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-p)_4]$ , preparados por las reacciones de metátesis entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  o  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  con  $[\text{Pb}(\text{SR})_2]$ , ( $\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_5$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p$  o  $\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-p$ ) o el  $[\text{AgSCF}_3]$  en el caso del complejo de plata<sup>57-58</sup>. En estos compuestos Pt-SR existe un traslapamiento de los orbitales  $3p$  del azufre y  $5d$  del platino<sup>59</sup>.

Al hacer reaccionar las especies  $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{COD})]$  y  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SR}')_4]$  ( $\text{R}$  y  $\text{R}' = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-}p$  o  $\text{C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-p$ ) se obtienen los complejos binucleares con grupos tiolato puente  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  y  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-p)_2(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-p)_4]$ . las cuales muestran una gran variedad de isómeros en disolución y procesos dinámicos intramoleculares que intercambian los isómeros *sin* y *anti* a través de la inversión del átomo de azufre; el anillo  $\text{Pt}_2\text{S}_2$  se encuentra en un mismo plano<sup>57-58</sup>. Estos compuestos han mostrado que el intercambio entre los grupos fluorotiolato puentes y terminales es un proceso dinámico dependiente de la temperatura<sup>43</sup>. En años recientes, estos complejos binucleares se han vuelto de gran interés ya que parecen ser activos en procesos químicos<sup>57</sup>. Cabe destacar que la reacción entre el  $[\text{Pt}(\text{SR})(\text{COD})]$  con  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  lleva a la formación de

$[\text{Pt}(\text{SR})_2]_n$  y  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ , mientras que las reacciones que involucran el  $[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(\text{COD})]$  dan una mezcla de productos no identificados donde el  $\text{SCF}_3$  está unido al  $\text{COD}$ <sup>57</sup>.

Estudios de temperatura variable de RMN muestran que los complejos con grupos fluorotiofenilos tienen una rotación restringida del enlace C-S; mientras que la difracción de rayos X señala que existen interacciones entre los átomos de flúor de grupos vecinos en estado sólido, las cuales pueden ser responsables del giro restringido sobre el enlace C-S. La interacción  $\text{Pt}\cdots\text{F}$  puede también ser responsable de que exista una barrera de alta energía entre las dos conformaciones, *sin* y *anti*<sup>58</sup>.

Un complejo relacionado a los ya mencionados es el  $[\text{Pt}(\text{SF})_2(\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ , ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$  o  $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-p}$ ), el cual permite la separación de dos diastereoisómeros y la detección de cinco conformeros, (dos *sin* y tres *anti*). En estas especies hay inversión del anillo y los ligantes fluorotiolato presentan libre rotación, además, exhiben satélites debido al acoplamiento  $^1\text{H}-^{195}\text{Pt}$ <sup>59</sup>.

La geometría de coordinación y el acoplamiento entre Pt y los hidrógenos olefinicos de moléculas que contienen una olefina y ligantes  $\text{SC}_6\text{F}_5$  han servido para determinar que existe un pequeño, pero significativo grado de enlace  $\pi$ , entre el platino y el azufre del tiol<sup>26</sup>. El análisis de la molécula  $[\text{PtCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)(o\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2)]$  muestra un enlace Pt-S más corto que la suma relativa de los radios covalentes, lo cual se debe a interacciones  $\pi$  Pt-S, que ocasionan una disminución en la habilidad donadora  $\pi$  del platino hacia la olefina. Esto ocurre debido a que los orbitales vacíos de baja energía  $3d$  del azufre son capaces de aceptar densidad electrónica  $\pi$  del orbital lleno del platino  $5d(t_{2g})$ , lo cual reduce la densidad electrónica del orbital  $2p\pi^*$  de la olefina, y por ende, debilita su enlace  $\pi$  con

platino. La relación sinérgica entre la parte  $\sigma$  y  $\pi$  de este enlace causa un descenso en la fuerza de la interacción  $\sigma$  y por lo tanto una menor  $J(\text{Pt}-\text{C}-\text{H})$  para esta clase de complejos<sup>26</sup>.

Otras especies con platino y ligantes tiofluorados son el *trans*- $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$  y el compuesto  $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5))_2]$  el cual forma espontáneamente el compuesto bimetalico  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-SR})(\text{SR})(\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5))\}_2]$ ; este dímero se reacomoda por sí solo para dar el nuevo ligante orto- $(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{F}_4(\text{RS})$  en el complejo  $[\text{Pt}(\text{SR})_2(o\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{F}_4(\text{RS}))]$ <sup>43</sup>.

Los complejos tiofluorados son capaces de llevar a cabo reacciones interesantes; por ejemplo, la activación del enlace carbono-flúor (la cual se discutirá a profundidad más tarde); o la inserción del CO en el enlace C-H o C-F del complejo  $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) para dar complejos carbonílicos, por lo que es de esperarse que estos complejos potencialmente insaturados tengan actividad catalítica en solución<sup>44</sup>.

Por otra parte, la termólisis del  $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$  (**1a**) o *p*- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$  (**1b**)) en tolueno a reflujo produce los complejos  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(o\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  (**2a**),  $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(o\text{-S}_2\text{C}_6\text{HF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  (**2b**) y  $[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(o\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (**3a**) a través de un mecanismo que incluye la disociación de la fosfina, el rompimiento del enlace *orto* C-F del ligante tioeter, la transferencia de un átomo de azufre (lo que implica la disociación de un enlace C-S) y la oxidación del centro metálico. En el estado sólido, el compuesto inicial muestra una interacción C-F $\rightarrow$ Os con el átomo de flúor *orto* del  $\text{SC}_6\text{F}_5$  que origina un ligante quelato S-F el cual completa la hexacoordinación del osmio con un arreglo aproximadamente octahédrico<sup>60</sup>.

### c.- De la activación del enlace carbono – flúor

Como ya se discutió anteriormente, la gran fuerza del enlace C-F es en gran medida responsable de las propiedades tecnológicas útiles de las moléculas orgánicas fluoradas; sin embargo, este mismo factor hace inertes a los fluorocarbonos en la mayoría de las condiciones, lo cual puede convertirse en un problema. La activación del enlace C-F puede servir para destruir o funcionalizar los fluorocarbonos ya existentes y, al reemplazar el H por F en moléculas orgánicas, puede llevar a crear nuevos fármacos, agroquímicos y catalizadores. Por estos motivos, la activación del enlace C-F es un reto en la química actual<sup>61-63</sup>.

Los primeros esfuerzos para activar el enlace carbono-flúor utilizaban condiciones forzadas y se obtenían bajos rendimientos, por ejemplo; el ataque nucleofílico de aniones de carbonilos metálicos sobre enlaces C-F ocurre después de muchas horas a reflujo y con rendimientos muy pobres. En las décadas pasadas se descubrió que reactivos metálicos proveen una herramienta única para la activación y funcionalización del enlace C-F bajo condiciones suaves, ya sea que se encuentren en disolución, en superficies o en fase gaseosa; incluso hay ejemplos de activación del enlace en ciclos catalíticos. Estas reacciones, además de requerir condiciones más suaves, son selectivas y permiten el aislamiento del producto. Muchas reacciones de activación del enlace C-F son complicadas por ser secuencias de reacciones de muchos pasos. Además, reacciones secundarias con el disolvente o el flúor liberado pueden ocurrir en el transcurso de la reacción<sup>63-67</sup>.

La muy débil habilidad coordinante de los fluorocarbonos es una de las dificultades que debe ser vencida para lograr la activación del enlace C-F y los ejemplos de las interacciones C-F-M, como ya se vieron, son bastante raros; estas interacciones pueden ayudar en última instancia a la ruptura del enlace C-F, para producir el fluoruro metálico<sup>67</sup>.



La reactividad de los grupos fluoroalquilo cambia dramáticamente al combinarse con un metal de transición. Con esta coordinación, los enlaces C-F  $\alpha$  al centro metálico son debilitados de forma significativa, siendo así más susceptibles a presentar ataques electrofílicos. En el caso de los grupos fluoroaromáticos enlazados  $\sigma$  existe además la posibilidad de interacciones entre el areno y los orbitales  $d$  del metal<sup>67</sup>.

En disolución, enlaces C-F arílicos y alquílicos pueden ser activados utilizando complejos de metales de transición deficientes en electrones, los cuales incluyen a lantánidos, actínidos y a los grupos III-V, cuyos orbitales  $d$  están parcialmente llenos. La defluorinización se logra como resultado de la coordinación de centros metálicos insaturados al enlace fuerte C-F. En la mayoría de los casos de la activación del enlace C-F, se utilizan metales de transición ricos en electrones  $d^n$  ( $n \geq 6$ ) vía varios mecanismos, siendo el principal la adición oxidativa<sup>64</sup>. La polaridad del enlace C-F hace al carbono electrofílico y por ende susceptible al ataque de nucleófilos. Esto es especialmente importante en química aromática, donde la presencia de grupos electroattractores favorecen el ataque nucleofílico<sup>63</sup>.

Para los grupos 1 y 2 de la tabla periódica, la altamente exotérmica reacción entre polifluoroetileno y magnesio metálico ilustra qué agentes simples son capaces de activar el enlace C-F aunque con poco control. La interacción del enlace C-F con un ion metálico puede ser una forma de debilitar y, en ciertos casos, romper este enlace ya que existen fuertes interacciones entre cationes metálicos y aniones fluorados<sup>63,67</sup>.

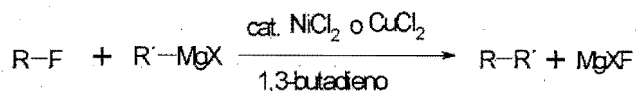
El primer informe de la inserción de metales del grupo 1 o 2 al enlace C-F de grupos alquilo o alquino (metalación) empleaba sodio metálico y fue diseñada como un método analítico para la determinación de flúor en compuestos orgánicos. Por su parte, la inserción de Li o Mg al enlace C-F no es trivial y generalmente supone largos tiempos de reacción; la

dificultad intrínseca de la reacción incluye como problema severo la rápida y a veces explosiva descomposición del producto metalado vía  $\alpha$  o  $\beta$  eliminación del fluoruro metálico, lo cual ha minimizado el número de compuestos fluorocarbón-litio y fluorocarbón-magnesio aislados y caracterizados<sup>67</sup>.

En general, el enlace C-F es altamente susceptible a romperse por soluciones de litio en amoníaco, en condiciones suaves y la ruptura puede ser cuantitativa, por ejemplo, el politetrafluoroetileno se reduce a polietileno en estas condiciones. Debido probablemente a la fuerza del enlace C-F, no ha habido informes de la generación de reactivos de litio por medio de la inserción de litio en el enlace C-F<sup>67</sup>.

Para los fluoruros de Grignard, la mayoría de los intentos de aislarlos han fallado, pero existen reportes en la literatura de su formación. La reacción de hexafluorobenceno con magnesio forma un intermediario fluoro Grignard, observado por la hidrólisis de los productos de reacción (generando  $C_6F_5H$ ). La primera vez que se prepararon fluoruros de alquilmagnesio en altos rendimientos fue utilizando cantidades catalíticas de yodo. También se puede generar el fluoruro de fenilmagnesio a partir de fluorobenceno y magnesio empleando el altamente activado magnesio metálico de Rieke ( $MgCl_2$ -K-THF) con la adición de yoduro de potasio para aumentar su reactividad<sup>67</sup>.

Partiendo de un reactivo de Grignard, se obtiene el primer ejemplo de formación catalítica de un enlace C-C utilizando alquilfluoruros no activados y a través de una reacción de acoplamiento cruzado. Este tipo de reacciones procede eficientemente entre fluoruros de alquilo primarios y varios reactivos de Grignard bajo condiciones suaves y utiliza sales de cobre o níquel como catalizador<sup>61</sup>.



R = alquilo, R' = alquilo o arilo

Figura 2: Reacción entre un reactivo de Grignard y un fluoroalquilo utilizando sales de  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$  como catalizador.

La activación del enlace C-F también puede lograrse con lantánidos y actínidos, por primera vez observada en una reacción redox de trasmetalación entre samario metálico y bis(pentafluorofenil) mercurio en THF. Debido a la fuerte naturaleza electrofílica de los centros metálicos deficientes en electrones ( $d^{0f^n}$ ,  $d^{1f^n}$ ), estas reacciones por lo común rompen de forma heterolítica el enlace C-F; vías de transferencia de electrones son frecuentemente propuestas para iniciar la secuencia de activación en estos sistemas<sup>67,68</sup>.

La sustitución de átomos de flúor *orto* se ha observado con los compuestos  $[\text{Sm}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  y  $[\text{Yb}(\text{o-}\text{HC}_6\text{F}_4)_2]$ . Por otro lado, el ácido pentafluorobenzoico reacciona con bis(pentafluorofenil) yterbio para producir, después de una hidrólisis, ácido 2,3,4,5-tetrafluorobenzoico, en una reacción regioespecífica, pero no cuantitativa. La defluorinización de este ácido se puede lograr por medio del  $[\text{YbCp}_2]$ , y puede ser casi cuantitativa utilizando un corrector (por ejemplo, magnesio activado). Si se agrega una fuente de Cp, puede lograrse una conversión catalítica<sup>68</sup>.

También es posible defluorinizar el ácido *o*-fluorobenzoico y remover un flúor del ácido 2,6-difluorobenzoico con  $[\text{YbCp}_2(\text{dme})]$  (0.2 mmol/1.0mmol RCOOH), magnesio activado y  $[\text{TfCp}_2]^+$ , obteniendo rendimientos casi cuantitativos de ácido benzoico y ácido *o*-fluorobenzoico y con evidencia de una reacción catalítica. En condiciones más vigorosas los dos átomos de flúor del ácido 2,6-difluorobenzoico pueden ser removidos; el ácido *o*-fluorobenzoico es poco reactivo<sup>68</sup>.

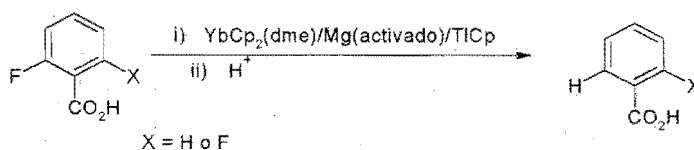


Figura 3: Reacción de activación del enlace C-F utilizando un lantánido

La reacción de  $[\text{YbCp}^*_2]$  con hexafluorobenceno en hexanos a  $20\text{ }^\circ\text{C}$  produce  $[\text{Yb}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cp}^*_2]$  y  $[\text{Yb}_2(\mu\text{-F})\text{Cp}^*_4]$ . El mismo complejo es capaz de romper el enlace C-F en el  $\text{CFHCH}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$  y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ; para que ocurra la activación es necesario un sitio de coordinación vacante en el metal<sup>67</sup>. Las especies  $[\text{MCp}^*_2\text{OEt}_2]$  ( $\text{M} = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) abstraen  $\text{F}_2$  para producir los correspondientes fluoruros de lantánidos trivalentes y los perfluorodienos  $\text{C}_9\text{F}_{16}$  y  $\text{C}_7\text{F}_{12}$  con rendimientos mayores al 95 % vía radicales. El mismo mecanismo ocurre cuando el complejo  $[\text{U}(t\text{-Bu})(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3]$  logra la activación intermolecular del C-F del hexafluorobenceno, benzo trifluoruro, perfluorometilciclohexano y perfluorociclohexano para formar el  $[\text{UF}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3]$  con altos rendimientos<sup>67</sup>.

El uso de compuestos organometálicos de metales de transición para reaccionar con los fluorocarbonos ha resultado de gran utilidad en la activación del enlace C-F. Los metales de transición pueden reaccionar de diversas maneras con reactivos fluorados y a través de una gran variedad de mecanismos. Por ejemplo, la activación del C-F por un metal  $d^0$  se observó en la pirólisis del  $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cp}_2]$  que sufre una migración de fluor intramolecular para dar  $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{FCp}_2]$  con un 8.5 % de rendimiento; tanto el permetilescandioceno como el zircoceno activan el enlace en fluoruros de vinilo; este último logra la hidrogenólisis del  $\text{C}_6\text{F}_6$  produciendo  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  y  $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ ; el hidrógeno proviene del disolvente (THF) y el proceso de intercambio entre H y F es por radicales<sup>67</sup>.

Los metalocenos del Grupo 4 funcionan como catalizadores en la síntesis de perfluoronaftaleno a partir de perfluorodecalin utilizando Mg o Al activados como el

reductor final; el zircoceno y titanoceno de baja valencia se postularon como intermediarios en el ciclo catalítico y juegan un papel central al mediar la transferencia electrónica en estos sistemas, los cuales logran una remoción neta de 120 átomos de flúor por metaloceno. El complejo de niobio(V)  $d^0$   $[\text{NbH}_3\text{Cp}_2]$  es el único ejemplo de activación C-F para los metales del grupo 5. La presencia de un enlace C-F terciario se requiere para que estos sistemas sean reactivos, lo cual ha sido llamado "el talón de Aquiles" de los fluorocarbonos saturados. Los fluorocarbonos sin C-F terciario también son capaces de ser desfluorinizados, pero en condiciones más drásticas y por lo general con menores rendimientos<sup>63,67</sup>.

Por su parte, los centros metálicos de transición, electrófilos, por lo general reaccionan rápidamente desplazando el flúor de los arenos y alquenos altamente fluorados para dar respectivamente, el complejo metal-areno y metal-vinilo. Los nuevos complejos tienen estructuras en las cuales el metal ha reemplazado (en forma  $\sigma$ ) uno de los átomos de flúor unidos a un carbono del sistema  $\pi$ , por un mecanismo análogo a las reacciones de sustitución nucleofílica aromática; la formación del complejo depende del comportamiento nucleofílico del anión y de la susceptibilidad del fluorocarbón para sufrir un ataque nucleofílico. Un ejemplo de esta clase de reacciones ocurre cuando el octafluorociclooctatetraeno reacciona con el  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  o el  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ , para dar el producto de monosustitución vía desplazamiento neto de un ion fluoruro; la sustitución del areno con un metal rico en electrones desactiva al anillo para futuras reacciones. La defluorinización de carbonos vecinales en una doble ligadura fue más recientemente demostrada utilizando aniones organometálicos de cobalto para generar complejos análogos de dicobalto- $\mu$ -alquino<sup>67</sup>.

La ruptura del enlace C-F en ligantes coordinados se da vía abstracción o migración del fluoruro. Por ejemplo, la reacción de  $[\text{MClCp}(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) con  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  produce el complejo bis( $\mu$ -alquino)  $[\text{CpMCo}(\text{CO})_3(\mu\text{-CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)_2]$  y pequeñas cantidades de  $[\text{CpMCo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_4(\text{CF}_3)_3\text{CF}_2\text{CO})]$  el cual se forma como resultado de la abstracción de fluoruro del grupo  $\text{CF}_3$  por el fragmento de cobalto-carbonilo. Los complejos de  $\eta^2$ -vinil molibdeno presentan rearrreglo por la transferencia de un fluoruro de un  $\text{CF}_3$  al metal, lo mismo se observa en complejos de tungsteno y hierro<sup>67</sup>. La activación electrofílica e hidrólisis del enlace  $\alpha$ -CF por metales de transición se encuentra precedida por la reacción de este grupo con ácidos de Lewis fuertes o ácidos próticos. Existe una química inusual para grupos trifluorometilo unidos a compuestos insaturados de Ru(II) con fosfinas, los cuales forman un difluorocarbeno por migración del flúor  $\alpha$ <sup>63</sup>.

Otra forma de activar el enlace C-F con metales de transición es a través de métodos fotoquímicos; aunque en un principio se trataba de sistemas poco selectivos, se han desarrollado nuevas técnicas con una selectividad mayor. Por ejemplo, el sistema fotoquímico conformado por radiación UV,  $[\text{FeCp}^*_2]$  y  $\text{LiO}_3\text{SCF}_3$  como aceptor de flúor, es excepcionalmente suave para preparar perfluoroalquenos a partir de perfluoroalcanos y la reacción puede hacerse catalítica con respecto al Fe si se utiliza zinc para reducir a la especie  $[\text{FeCp}^*_2]^+$ . Por otra parte, la fotólisis del  $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3]$  en hexafluorobenceno produce  $[\text{Re}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{C}_6\text{F}_5(\text{CO})_2]$  como resultado de una activación del enlace C-F intermolecular seguido por la activación intramolecular del C-H y pérdida de  $\text{HF}$ <sup>63,67</sup>.

Las superficies metálicas también logran la activación del enlace C-F. La descomposición del hexafluorobenceno sobre una superficie de platino policristalino vía un camino de defluorinación produce la deposición de la especie carburo PtC, evolución a

F<sub>2</sub> y la formación de fluoruro de platino. Por lo general, las reacciones de defluorinización de perfluoroaromáticos catalizadas por metal ocurren a altas temperaturas; por ejemplo, la aromatización heterogénea de perfluorocarbonos cíclicos ocurre en presencia de Ni y Fe a temperaturas entre 400 y 600 °C<sup>63,67</sup>. La hidrogenólisis catalítica de los enlaces C-F utiliza como catalizadores los metales Ni, Pd o Pt y el intercambio de F por H a temperatura ambiente y presión atmosférica se ha observado en átomos de flúor alílicos, vinílico, bencílicos y aromáticos, por un mecanismo análogo a una reacción de sustitución nucleofílica aromática<sup>67</sup>.

Un método más consiste en las reacciones en fase gaseosa, este es el caso de la reacción del [FeCF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> y el [CoCF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> con alcanos más largos que el etano y con alquenos de cadena corta básicamente por reacciones de desplazamiento del CF<sub>2</sub>; la estructura del [MCF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (M = Fe, Co) es la de un complejo ion dipolo, donde las interacciones FM<sup>+</sup>...F<sub>2</sub>C llevan al rompimiento del enlace C-F<sup>64</sup>. El [Mn(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> en fase gaseosa activa el enlace C-F del C<sub>2</sub>F<sub>6</sub><sup>67</sup>.

Se sabe desde hace tiempo que los complejos de metales de transición perfluoroalquil carbonílicos poseen enlaces metal-carbono excepcionalmente fuertes y que el enlace C-F α al centro metálico es más débil que en los complejos alifáticos, por lo cual es susceptible de descomponerse vía eliminación del flúor α. Este es el caso de la pirólisis del [Fe(CF<sub>3</sub>)(I)(CO)<sub>3</sub>] para producir tetrafluoroetileno, perfluoropropeno, CO y un difluorocarbeno intermediario por esta vía. También puede ocurrir eliminación del flúor β, como se observó en la pirólisis del [Fe(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)(I)(CO)<sub>4</sub>] para producir sólo perfluoropropeno y CO<sup>67</sup>.

Otra aproximación exitosa para activar el enlace C-F es utilizando hidruros metálicos ricos en electrones. Utilizando centros de platino, la reacción del

pentafluorobenzonitrilo con *trans*-[PtH<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] produce tetrafluorobenzonitrilo y el compuesto de Pt arilo en rendimientos moderados, por una vía de transferencia electrónica<sup>63</sup>. Por su parte, el complejo de Pt(II)-hidruro *trans*-[PtClH(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>], activa el enlace C-F de varias fluoroolefinas formando HF<sup>67</sup>. También se observó que el enlace C-F en el complejo *trans*-[Pt(CF<sub>3</sub>)(H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] presenta rompimiento electrofílico con HBF<sub>4</sub> para producir un difluorocarbene de platino<sup>67</sup>; reacciones análogas se observaron utilizando *trans*-[PtCl(CF<sub>3</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]. Recientemente se ha descubierto que ciertos hidruros metálicos reaccionan con hexafluorobenceno para dar complejos de hidruros metálicos unidos a un pentafluorofenilo. Este es el caso del *cis*-[RuH<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>], el cual produce a -78 °C el *trans*-[Ru(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)H(dmpe)<sub>2</sub>]; en este sistema, los grupos aromáticos menos fluorados reaccionan sólo para formar productos de activación del C-F. El mecanismo propuesto va vía radicales y la fuerza termodinámica que guía la reacción es la formación de HF<sup>63,71</sup>.

Algunos otros ejemplos de reacciones que activan el enlace C-F por diversos mecanismos y utilizando metales de transición, son: la formación de derivados de azobencenos fluorados por abstracción de flúor utilizando el complejo nucleófilo de rutenio [RuCp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)]<sup>67</sup>. Tanto el [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] como el [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] reaccionan con fluoruro de formilo para dar los correspondientes complejos [Pd(H)(F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y [Pt(H)(F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] con la pérdida de PPh<sub>3</sub> y CO<sup>67</sup>. La reacción del *trans*-[Pt(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(THF)]ClO<sub>4</sub> con dos equivalentes de KOH acuoso a temperatura ambiente forma el oxoplatinacido *trans*-[Pt(CH<sub>3</sub>)(2-OC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)] por el reemplazo de un *o*-F por el ion hidroxilo, seguido por desprotonación para dar un anillo de cinco miembros estable; en forma similar, la adición de NaOCH<sub>3</sub> al mismo reactivo resulta en la sustitución secuencial todos los flúor *orto* y si la reacción se realiza con NaNH<sub>2</sub>, se produce tanto la sustitución *orto* como *para*<sup>67</sup>.





se han reportado dos otras reacciones de activación del enlace C-F del hexafluorobenceno con Ni(0)<sup>63</sup>. Para Pt(0), el trifluorometildiazometano sufre activación del enlace C-F al reaccionar con el complejo  $[\text{Pt}(\text{trans-PhHCH=CHPhH})(\text{PPh}_3)_2]$  produciendo  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_3\text{HF}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{trans-}[\text{PtF}(\eta^1\text{-CH}(\text{CF}_3)_2)(\text{PPh}_3)_2]$ . El  $[\text{Pt}(\text{trans-PhHCH=CHPhH})(\text{PPh}_3)_2]$  reacciona con 1,1,2-tricloro-3,3,3-trifluoropropeno para dar  $[\text{PtCl}_2\text{F}_2(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>67</sup>.

Por su parte, muchos complejos metal de transición-fluoroolefina han sido preparados utilizando complejos de Pt(0) y Pt(II); dependiendo de la coordinación, la fluoroolefina puede comportarse como electrofílica, reaccionando rápidamente con ácidos de Lewis para dar los complejos de vinilo por abstracción de flúor. Esto pasa en el tratamiento del complejo de Pt(0)  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2((\text{Cl})\text{FC}=\text{CF}_2)]$  con  $\text{SnCl}_4$  para dar el *cis*- $[\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{ClC}=\text{CF}_2)]$ <sup>67</sup>.

La mayoría de las reacciones de activación del C-F con metales de transición ocurre con metales ricos en electrones  $d^n$  ( $n \geq 6$ ) vía un proceso de adición oxidativa; se conocen tanto adiciones oxidativas de un electrón como de dos electrones, en ambos casos, hay un cambio total en dos electrones acompañado por el incremento en el número de coordinación del centro metálico de dos. Para que ocurra la adición oxidativa se requiere que existan sitios de coordinación vacíos y que haya orbitales adecuados disponibles para la formación de enlaces, además hay que considerar la facilidad de oxidación (generalmente de  $d^8$  a  $d^6$ ), la estabilidad relativa del número de coordinación de 4 en comparación con 5 o 6 y la fuerza de los nuevos enlaces que se crean (M-X y M-Y), con relación al enlace que se rompe X-Y<sup>11</sup>. La adición oxidativa de enlaces carbono-heteroátomo a metales de transición ha sido investigada intensamente como un camino sintético para formar nuevos complejos organometálicos y se emplea para la funcionalización catalítica de compuestos orgánicos<sup>69</sup>.

Cuando un anillo aromático de un ligante se adiciona oxidativamente produciendo la coordinación del fenilo y el sustituyente *orto*, el fenómeno se conoce como ortometalación<sup>11</sup>. Una fuerza que guía la reacción es la formación de un anillo no tensionado de cinco miembros. La ciclometalación puede resultar en una abstracción de flúor (si se encuentra en posición *orto*) por una sustitución nucleofílica, cuando son empleados complejos de metales de transición ricos en electrones<sup>67</sup>.

La habilidad de producir una adición oxidativa asistida por quelato del C-F arílico ha sido atribuida a la basicidad, naturaleza del quelato y conformaciones restringidas del ligante, además de la perfluoración del anillo arílico. La formación del enlace M-F es una importante fuerza motriz para la reacción y estos enlaces fuertes no limitan a los compuestos organometálicos fluorados para actuar como catalizadores<sup>62</sup>.

Los primeros sistemas bien definidos que mostraban la adición oxidativa del enlace C-F de un ligante quelato fueron sobre tungsteno(0) y platino(II), de forma intramolecular y con anillos aromáticos perfluorados<sup>70</sup>.

Para el caso de tungsteno, el ligante  $(C_6F_5)CH=N(2-(NH_2)-C_6H_4)$  presenta adición oxidativa de un enlace Ph-F al complejo de W(0)  $[W(CO)_3(RCN)_3]$  con alto rendimiento y produciendo un metalacilo estable de W(II), con el flúor proveniente del enlace roto unido al centro metálico. Para este sistema, hay que considerar varios factores: el átomo de nitrógeno donador del ligante resulta en un centro metálico básico requerido para la adición oxidativa; el sistema quelato reduce la barrera entrópica de la reacción y el metalacilo conjugado plano es bastante estable; por último, la termodinámica total favorable para esta transformación sugiere que el enlace W(II)-F es razonablemente fuerte aún cuando el estado formal de oxidación del tungsteno es bajo<sup>69</sup>.

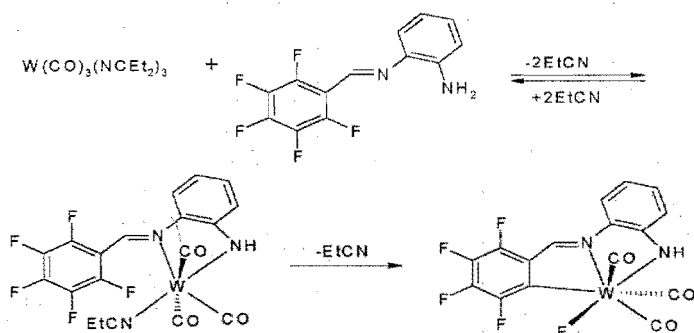


Figura 5: Activación del enlace C-F utilizando un complejo de tungsteno con un ligante quelato.

Al calentar el complejo quelato 2,6-difluorado  $[W(2,6-C_6H_3F_2-CH-NCH_2CH_2-NMe_2)(CO)_3(RCN)]$  se transforma cuantitativamente al producto de adición oxidativa del enlace C-F con la pérdida del ligante RCN, quedando un complejo hexacoordinado unido a F y al anillo aromático. La activación del enlace C-F puede ocurrir en compuestos monofluorados si se utiliza un ligante convenientemente diseñado como base de Schiff. Por ejemplo, al calentar el compuesto  $[W(2-C_6H_4F-CH-NCH_2CH_2-NMe_2)(CO)_3(RCN)]$  se obtiene una mezcla del producto de la adición oxidativa y el complejo inerte unido a cuatro CO (parte del complejo se descompone siendo así una fuente de CO). Este resultado demuestra que la adición oxidativa del C-F es una reacción viable para sustratos aromáticos simples bajo condiciones suaves e incluso en la presencia del enlace más débil C-H<sup>72</sup>.

La primera adición oxidativa de fluoruro de arilo (y de halogenuros de arilo) a Pt(II) se obtuvo por la reacción de los ligantes  $ArCH=NCH_2CH_2NMe_2$  con  $[\{PtMe_2(\mu-SMe_2)\}_2]$ , el ligante desplaza a los tioéteres para formar el compuesto tetracoordinado ligado a ambos nitrógenos, el  $[PtMe_2(Me_2NCH_2CH_2N=CHAR)]$  ( $Ar = 2-BrC_6H_4, 2-ClC_6H_4, C_6F_5, 2-FC_6H_4$  o  $C_6H_5$ ); los cuales presentan adición oxidativa intramolecular del enlace arilo-halógeno para formar el  $[PtMe_2(C_6H_4CH=NCH_2CH_2NMe_2)X]$ ; la reactividad observada en la serie es  $C-Br > C-Cl > C-H > C-F$  para esta adición oxidativa, orden inverso al de las energías de

enlace de los compuestos Ar-X. Con el ligante  $(C_6F_5)CH=N-CH_2CH_2-NMe_2$ , el intermediario tetracoordinado se reacomoda para dar el producto hexacoordinado de adición oxidativa; posteriormente reacciona con acetona (disolvente) por adición-*cis* del  $H-CH_2COCMe$  a través del enlace imínico. Para los complejos con ligantes  $2-XC_6H_4CH=NCH_2CH_2NMe_2$  (con  $X = H, F$ ) se obtiene el producto de la *orto*-metalación con desprendimiento de metano<sup>73,74</sup>. Un flúor en posición *orto* no es condición suficiente para activar el enlace C-F en estos sistemas de Pt(II). Cuando están presentes un sustituyente *o*-H y *o*-F, la activación del C-H con la siguiente eliminación de metano siempre es favorecida sobre la activación del C-F. La activación del enlace C-H es siempre más fácil que la activación del C-F en sistemas con el grupo  $CH_2F_{5-x}$  y más de dos sustituyentes flúor en el grupo fenilo son necesarios para que ocurra la activación C-F<sup>75</sup>.

Para la reacción entre  $[Pt_2Me_4(\mu-SMe_2)_2]$  con iminas del tipo  $C_6F_5CH=NCH_2(2-C_6H_4X)$  ( $X = Cl, Br$  y  $H$ ) el enlace C-F es selectivamente activado aunque estén presentes enlaces más débiles. Esta mayor reactividad del enlace C-F puede atribuirse, al menos en parte, a la capacidad electroattractora del flúor en el anillo perfluorado<sup>70</sup>.

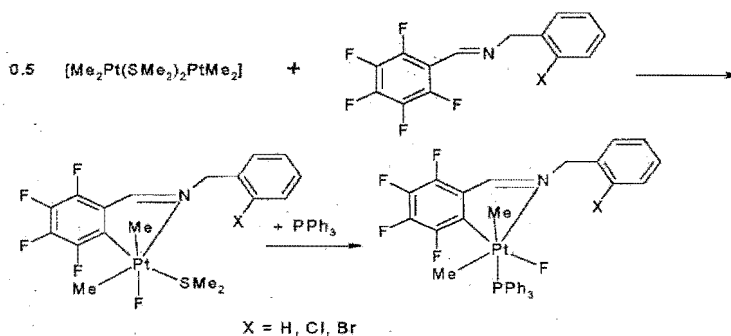


Figura 6: Activación selectiva del enlace C-F en presencia de enlaces más débiles utilizando un complejo de Pt(II).

Para los ligantes trifluorados  $2,3,6-C_6F_5CH=NCH_2(2-C_6H_5)$  y  $2,4,6-C_6F_5CH=NCH_2(2-C_6H_5)$  se logra la activación del enlace C-F, pero para el ligante

difluorado 2,6-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH=NCH<sub>2</sub>(2-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) no hay reacción bajo las mismas condiciones y de la mezcla de reacción se recobran imina sin reaccionar, Pt(0) y SMe<sub>2</sub>. El hecho muestra que la capacidad de retirar densidad electrónica del flúor adyacente, de naturaleza inductiva, es decisiva en el aumento de la reactividad del C-F<sup>70</sup>.

La sustitución de flúor *orto* (posición 3 del anillo) al enlace activado, facilita el proceso entálpico para la activación del enlace C-H si se compara a la activación del mismo enlace en compuestos sin átomos de flúor, mientras que en otras posiciones del anillo imínico el flúor no tiene un efecto tan dramático para los parámetros de activación; cuando hay un grupo metilo o metoxi adyacente (*orto*) al enlace arílico C-H, se inhibe la metalación. El efecto del sustituyente flúor adyacente es inductivo y causa una disminución de las entalpías de activación<sup>70,76</sup>.

La cinética de la reacción muestra una adición oxidativa tipo S<sub>N</sub>2 de la mayoría de los haluros de alquilo a dimetil platino (II)<sup>74</sup>; alternatively, un mecanismo S<sub>N</sub>Ar con el centro de Pt(II) como nucleófilo es consistente con los resultados<sup>75</sup>. Una eliminación reductiva concertada del Pt(IV) octaédrico ocurre después de la disociación de ligantes y, por reversibilidad microscópica, la adición oxidativa concertada probablemente también requiera una disociación preliminar del ligante<sup>74</sup>. El mecanismo para estas reacciones es concertado, con un estado de transición altamente ordenado que permite una interacción tricéntrica C-Pt-X<sup>70</sup>.

El uso de ligantes tipo 2-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> no es necesario para la activación del grupo arílico, con un solo nitrógeno donador es suficiente. Una ventaja de los ligantes quelato es que el complejo de coordinación intermediario se puede formar en solución. En el caso de ligantes monodentados, un mecanismo parecido es probable con el SMe<sub>2</sub> jugando un rol similar que el del grupo dimetilamino<sup>74,75</sup>.

Además de los sistemas de tungsteno y platino, muchos ejemplos de la activación del enlace C-F por metales de transición tardíos son conocidos (p. ej. Rh e Ir), dando la oportunidad de descubrir reacciones inusuales<sup>63</sup>. Por ejemplo, se logra la activación del enlace *orto* C-F en condiciones suaves y con rendimientos altos, utilizando el ligante  $(C_6F_5)_2PCH_2CH_2P(C_6F_5)_2$  en reacciones con complejos de rodio e iridio del tipo  $[MCl(\mu-Cl)(Cp^*)]_2$  ( $M = Rh, Ir$ ). En el caso de rodio, se forma el producto  $[RhCl\{\eta^5-C_5Me_3(CH_2C_6F_4P(C_6F_5)CH_2)_{2-1,3}\}]BF_4$ , por medio de la ruptura de dos enlaces C-F arílicos y dos enlaces C-H y la formación de dos enlaces C-C y dos H-F<sup>63</sup>. Para iridio, la misma reacción produce  $[IrCl\{\eta^5-C_5Me_3[CH_2C_6F_4P(C_6F_5)CH_2]_{2-1,3}\}]Cl$ . Presumiblemente se forma HF pero sólo se consigue aislar la sal con cloro<sup>65</sup>.

Complejos de rodio también pueden lograr la adición oxidativa del enlace Ar-CF<sub>3</sub> (uno de los enlaces C-C más fuertes conocidos) formando un complejo aril-Rh(III)-CF<sub>3</sub>. La fosfina, 1-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>-2,6-(CH<sub>2</sub>PBu<sup>t</sup>)<sub>2</sub> (ligante pinza) reacciona con  $[RhClL_2]_2$  ( $L = C_2H_4$  o C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>) para dar exclusivamente el complejo  $[Rh(CF_3)Cl\{C_6H_3CF_3-1-(CH_2PBU^t)_{2-2,6}\}]$ . Mecánicamente, la coordinación de los dos fosfinas del ligante al centro metálico probablemente precede al paso de activación del enlace C-C. Este proceso parece ir vía un estado de transición concertado de tres centros y la formación de dos enlaces  $\sigma$  fuertes (alquil-M y aril-M) y dos anillos estables de cinco generan una fuerza termodinámica importante para dirigir la reacción. Al incrementar el número de átomos de flúor en el grupo alquilo aumenta la estabilidad termodinámica del enlace  $\sigma$  M-C y la fuerte capacidad aceptora de electrones del grupo CF<sub>3</sub> puede hacer que el centro metálico rico en electrones ataque nucleofílicamente al areno<sup>77</sup>.

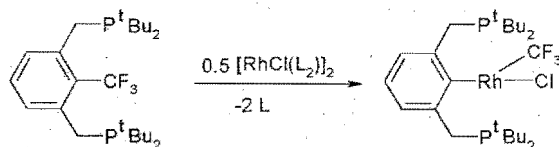


Figura 7: Activación del enlace Ar-CF<sub>3</sub> utilizando un complejo de rodio

Otro ejemplo de activación del enlace C-F por adición oxidativa asistida por un ligante quelato con metales de transición tardíos es la reacción del *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>-N=CH-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> con el complejo de Ni(0) [Ni(COD)<sub>2</sub>] para dar [NiF(η<sup>3</sup>-*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>-N=CH-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]. Resulta interesante para esta reacción que los mayores rendimientos se obtienen utilizando el ligante 2,6-difluorado en comparación al pentafluorado<sup>67</sup>.

Aunque muchos complejos de metales de transición son capaces de adicionar oxidativamente el C-F, muchas de estas reacciones sólo se reconocen porque forman compuestos en los cuales el enlace C-F ha sido roto y por lo general un ligante polifluorado está coordinado al centro metálico en el producto<sup>67</sup>.

En la química de la activación del enlace C-F, se ha puesto especial interés a las reacciones que involucran al hexafluorobenceno (o anillos aromáticos polifluorados), con metales de transición. La primera activación de este tipo se logró por la reacción del C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> con [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] para dar *trans*-[Ni(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)F(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] por adición oxidativa del hexafluorobenceno<sup>71</sup>.

Con platino, se logra la activación intramolecular del hexafluorobenceno a temperatura ambiente por el complejo de Pt(II), el [Pt(H)(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(dtbpm))] (dtbpm = 1,1,3,3-tetra<sup>t</sup>butilpentano). Este complejo elimina reductivamente neopentano, produciendo un intermediario muy reactivo de Pt(0) con 14 e<sup>-</sup>, el [Pt(dtbpm)], el cual activa el enlace C-F del C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, formando así el complejo fluorado de platino(II) [PtF(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(dtbpm)] de forma cuantitativa. Además, el *trans*-[PtH<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] reacciona rápidamente con



pentafluorobenzonitrilo para producir el complejo de Pt(II) de la activación del enlace C-F. Esta reacción también es eficiente con otros benzonitrilos como el  $p$ -C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>R(CN) (R = H, CN, OCH<sub>3</sub>), la reacción ocurre por un mecanismo de transferencia de electrones<sup>67</sup>.

Por su parte, compuestos de Rh(I) reaccionan con el hexafluorobenceno por un proceso fotoquímico que forma el compuesto coordinado  $\pi$ -C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, seguido por el producto de la adición oxidativa del enlace C-F<sup>70</sup>. Con iridio, la termólisis del [Ir(CH<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] en hexafluorobenceno a 60 °C produce el compuesto [Ir(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>F)] y la eliminación de CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. En esta transformación única, se forma un enlace P-F a expensas de los enlaces fuertes C-F y P-C<sup>67</sup>. También por la formación de un complejo isolabil  $\eta^2$ -C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> se obtiene el complejo [Ru(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)F(Cp\*)(PMe<sub>3</sub>)] a partir de [Ru(Cp\*)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] y C<sub>6</sub>F<sub>6</sub><sup>66</sup>.

Otra reacción exitosa con rutenio es la del complejo *cis*-[RuH<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] (dmpe Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>) con hexafluorobenceno a -78 °C para generar el complejo de pentafluorofenil hidruro, *trans*-[Ru(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)H(dmpe)<sub>2</sub>]; la reacción también ocurre con C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>, 1,2,3,4-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H<sub>2</sub> y 1,2,3-C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>H<sub>3</sub> para formar los productos de inserción del C-F exclusivamente; la formación de HF actúa como directriz termodinámica de la reacción<sup>66</sup>. También el complejo Re( $\eta^5$ -Cp\*)(CO)<sub>3</sub> reacciona con hexafluorobenceno por fotólisis<sup>63</sup>.

Un interés especialmente grande tienen las reacciones de funcionalización del enlace C-F por medios catalíticos<sup>63</sup>. La catálisis homogénea con complejos de metales de transición permite procesos eficientes y selectivos en condiciones suaves y fáciles de controlar. El complejo de Rh(I) [RhL<sub>3</sub>SiMe<sub>2</sub>Ph] (L = PMe<sub>3</sub>) reacciona de forma catalítica con hexafluorobenceno a temperatura ambiente de la siguiente manera:

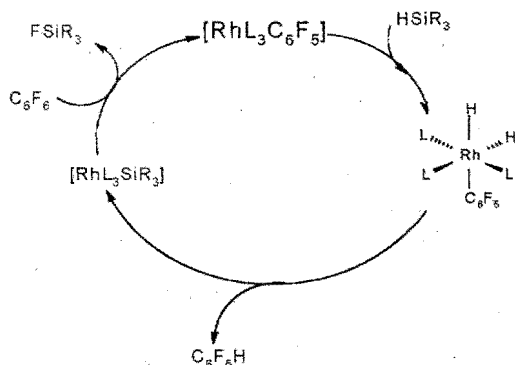


Figura 8: Ciclo catalítico del intercambio del F por el H entre  $C_6F_6$  e hidrosilano<sup>79</sup>.

la dirección de la reacción es dirigida termodinámicamente por la formación irreversible del muy fuerte enlace Si-F. Esta reacción es selectiva, ya que el  $C_6F_5H$  es menos reactivo que el  $C_6F_6$ . Con el  $C_6F_5H$ , la catálisis es altamente regioselectiva, produciendo únicamente  $1,4-C_6F_4H_2$ <sup>79</sup>.

El mecanismo que parece favorecido para esta reacción es la transferencia electrónica del complejo al sustrato y la generación de la especie  $C_6F_6^-$ , seguido por el ataque del F al silicio. Un mecanismo de inserción del metal en el enlace C-F (adición oxidativa) seguido por la eliminación del Si-F es también posible<sup>79</sup>.

También, al calentar  $[RhC_6F_5L_3]$  o  $[RhHL_4]$  ( $L = PMe_3$ ) entre 95 y 100 °C en  $C_6F_6$  o  $C_6F_5H$  en presencia de una base como  $NEt_3$  (o la mezcla de  $NEt_3$  con  $K_2CO_3$ ), bajo hidrógeno a 85 psi, se logra la sustitución de F por H y la formación del HF (capturado por la base). La reacción es tanto quimio como regioselectiva; el pentafluorobenceno activa el enlace C-F en posición *para* para producir  $1,2,4,5-C_6F_4H_2$  como principal isómero. Excepto por el paso de activación del C-F, probablemente resultado de una vía de transferencia electrónica, todas las demás reacciones son adiciones oxidativas normales de H-H y eliminación reductiva del C-H<sup>80</sup>.

El estudio computacional de la activación del enlace C-F, en comparación a la activación del enlace C-H a centros metálicos de rodio y osmio por medio de la teoría de funcionales de la densidad (B3LYP), revelan que la adición oxidativa del C-F es favorecida termodinámicamente, especialmente en el caso de complejos de 16 electrones. Sin embargo, la energía de activación para el C-F es considerablemente superior que para el caso del C-H, lo que indica que el enlace C-F resulta inerte por razones de origen cinético<sup>71</sup>.

En el caso de la activación del C-H, el estudio computacional muestra que la geometría del estado de transición para la ruptura del enlace C-H es compensada por la formación sincronizada de los enlaces Rh-H y Rh-C, manteniendo al estado de transición de energía baja. Para la activación C-F, la ruptura del enlace es menos compensada por la formación de los nuevos enlaces, causando estados de transición de alta energía. Razones similares se han propuesto para interpretar la ruptura selectiva del enlace C-C sobre el C-F en compuestos arilo-CF<sub>3</sub>. Si la ruptura y la formación de los enlaces estuviera más sincronizada como en el caso del C-H, la formación de los nuevos enlaces M-F y M-C serían capaces de compensar la pérdida del C-F<sup>71</sup>.

En los sistemas biológicos la activación del C-F ocurre en centros metálicos y los mecanismos de radicales son los que mejor explican los productos obtenidos. Las enzimas capaces de esto contienen cobalto o hierro. Por ejemplo, la enzima *horseradish peroxidasa* que contiene Fe, es capaz de activar el enlace C-F, por medio de la ruptura catalítica del enlace C-F con la eliminación de fluoruro<sup>67</sup>.

## Capítulo II

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### Reactivos e instrumentación:

Las reacciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de nitrógeno utilizando la técnica Schlenk, en una línea doble de vacío-nitrógeno.

El disolvente utilizado fue acetona de la marca J.T. Baker en grado analítico, siendo secada y destilada en atmósfera de nitrógeno antes de ser utilizada.

Los reactivos empleados, el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]^{46}$  y los tiolatos de plomo  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}o)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}m)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-o)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-m)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-p)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$  y  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3-p)_2^{78}$ , fueron sintetizados conforme a los métodos publicados.

Los espectros de IR se obtuvieron en un Espectrómetro FTR Perkin-Elmer modelo 1605, perteneciente a la USAI, Fac. de Química. UNAM., en pastillas de KBr.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  fueron obtenidos en un espectrómetro Varian modelo Unity-INOVA de 300M Hz, perteneciente a la USAI, Fac. de Química. UNAM.

Los espectros de masas fueron obtenidos en un espectrómetro marca JEOL modelo SX-102 A del tipo doble sector, geometría inversa, acoplado a un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 5890, serie II. La técnica utilizada fue bombardeo de átomos rápidos (FAB), con una cámara de ionización y sonda para muestra a temperatura ambiente y en matriz de alcohol 3-nitrobenzílico (R.A.) marca Sigma. El gas utilizado para el cañón de FAB fue xenón de alta pureza. Las mediciones se realizaron en la USAI, Fac. de Química. UNAM.

Los datos cristalográficos fueron obtenidos con un difractómetro Siemens P4, con fuente de radiación Mo-K $\alpha$  ( $\lambda=0.71073$  Å). Todas las estructuras fueron resueltas empleando el método de Patterson con el programa SHELXS 97-2 y refinadas con el método de mínimos cuadrados mediante el programa SHELXL-97-2. Todos los átomos, excepto los hidrógenos fueron refinados anisotrópicamente. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron generadas geoméricamente e incluidos en el refinamiento con parámetros térmicos isotrópicos. El factor de dispersión para átomos y las correcciones a las dispersiones anómalas fueron tomadas de las Tablas Internacionales de Cristalografía. Los gráficos de las estructuras moleculares fueron generados usando el programa ORTEP3 para Windows. El estudio de los cristales por difracción de rayos X se realizó en la USAI, Fac. de Química, UNAM.

Los puntos de fusión fueron obtenidos en un aparato Fisher- Jones (sin calibrar) perteneciente al laboratorio 209.

#### **Síntesis del complejo [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-*o*)<sub>2</sub>(COD)]:**

A una suspensión de 165 mg (0.358 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-*o*)<sub>2</sub> en 30 mL de acetona se le adicionan lentamente y bajo agitación 134 mg (0.358 mmol) de [PtCl<sub>2</sub>(COD)]; se deja la reacción durante 24 h en agitación a temperatura ambiente quedando después de este tiempo un precipitado blanco (PbCl<sub>2</sub>) y una solución amarilla (producto). La reacción se monitorea por c.c.f. hasta que la mancha correspondiente al fluorotiolato no se observa; el precipitado se filtra y se lava con acetona. La solución resultante se evapora quedando un sólido amarillo. Los cristales para rayos X se obtienen redisolviendo el sólido en acetona y eliminando el disolvente por evaporación lenta.

**Síntesis del complejo [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-*m*)<sub>2</sub>(COD)]:**

A una suspensión de 165 mg (0.358 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-*m*)<sub>2</sub> en 30 mL de acetona y en baño de hielo se le adicionan lentamente y bajo agitación 134 mg (0.358 mmol) de [PtCl<sub>2</sub>(COD)]; se deja la reacción durante 3 h en agitación a 0 °C quedando después de este tiempo un precipitado blanco (PbCl<sub>2</sub>) y una solución amarilla (producto). La reacción se monitorea por c.c.f. hasta que la mancha correspondiente al fluorotiolato no se observa; el precipitado se filtra y se lava con acetona fría. La solución resultante se evapora quedando un sólido amarillo.

**Síntesis del complejo [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-*p*)<sub>2</sub>(COD)]:**

A una suspensión de 165 mg (0.358 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-*p*)<sub>2</sub> en 30 mL de acetona y en baño de hielo se le adicionan lentamente y bajo agitación 134 mg (0.358 mmol) de [PtCl<sub>2</sub>(COD)]; se deja la reacción durante 3 h en agitación a 0 °C quedando después de este tiempo un precipitado blanco (PbCl<sub>2</sub>) y una solución amarilla (producto). La reacción se monitorea por c.c.f. hasta que la mancha correspondiente al fluorotiolato no se observa; el precipitado se filtra y se lava con acetona fría. La solución resultante se evapora quedando un sólido amarillo.

**Síntesis del complejo [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-*o*)<sub>2</sub>(COD)]:**

A una suspensión de 171 mg (0.305 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-*o*)<sub>2</sub> en 30 mL de acetona se le adicionan lentamente y bajo agitación 114 mg (0.305 mmol) de [PtCl<sub>2</sub>(COD)]; se deja la reacción durante 24 h en agitación a temperatura ambiente quedando después de este tiempo un precipitado blanco (PbCl<sub>2</sub>) y una solución amarilla (producto). La reacción se monitorea por c.c.f. hasta que la mancha correspondiente al fluorotiolato no se observa; el precipitado se filtra y se lava con acetona. La solución resultante se evapora quedando un sólido amarillo.

**Síntesis del complejo [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-*m*)<sub>2</sub>(COD)]:**

A una solución de 171 mg (0.305 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-*m*)<sub>2</sub> en 30 mL de acetona se le adicionan lentamente y bajo agitación 114 mg (0.305 mmol) de [PtCl<sub>2</sub>(COD)]; se deja la reacción durante 1 h en agitación a temperatura ambiente quedando después de este tiempo un precipitado blanco (PbCl<sub>2</sub>) y una solución amarilla (producto). La reacción se monitorea por c.c.f. hasta que la mancha correspondiente al fluorotiolato no se observa; el precipitado se filtra y se lava con acetona. La solución resultante se evapora quedando un sólido amarillo.

**Síntesis del complejo [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-*p*)<sub>2</sub>(COD)]:**

A una solución de 171 mg (0.305 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-*p*)<sub>2</sub> en 30 mL de acetona y en baño de hielo se le adicionan lentamente y bajo agitación 114 mg (0.305 mmol) de [PtCl<sub>2</sub>(COD)]; se deja la reacción durante 3 h en agitación a 0 °C quedando después de este tiempo un precipitado blanco (PbCl<sub>2</sub>) y una solución amarilla (producto). La reacción se monitorea por c.c.f. hasta que la mancha correspondiente al fluorotiolato no se observa; el precipitado se filtra y se lava con acetona fría. La solución resultante se evapora quedando un sólido amarillo.

**Síntesis del complejo [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H-*p*)<sub>2</sub>(COD)]<sup>57</sup>:**

A una solución de 171 mg (0.300 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H-*p*)<sub>2</sub> en 30 mL de acetona se le adicionan lentamente y bajo agitación 112 mg (0.300 mmol) de [PtCl<sub>2</sub>(COD)]; se deja la reacción durante 24 h en agitación a temperatura ambiente quedando después de este tiempo un precipitado blanco (PbCl<sub>2</sub>) y una solución amarilla (producto). La reacción se monitorea por c.c.f. hasta que la mancha correspondiente al fluorotiolato no se observa; el precipitado se filtra y se lava con acetona. La solución resultante se evapora quedando un

### Capítulo III RESULTADOS

#### a) Análisis de la reacción $[\text{PtCl}_2(\text{COD})] + \text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-o)_2$ :

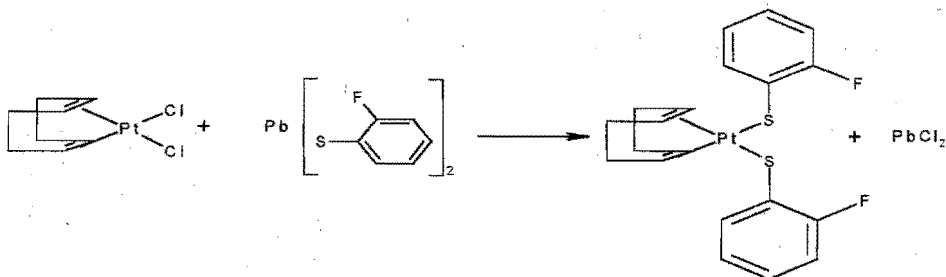
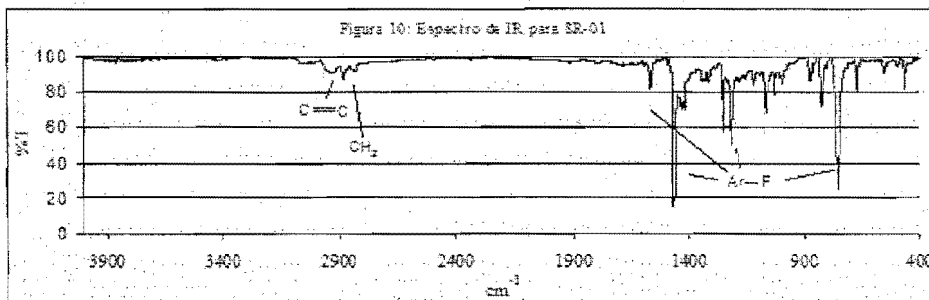


Figura 9: Reacción entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  con  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-o)_2$ .

La reacción de metátesis entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  y  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-o)_2$  produce dicloruro de plomo y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-o)_2(\text{COD})]$  (un sólido cristalino amarillo, soluble en acetona, acetonitrilo y cloroformo). El espectro vibracional del producto obtenido de esta reacción (SR-01) muestra las bandas características de los dos ligantes presentes, el grupo *o*- $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$  y el COD, que se muestran en la tabla 3. Cabe mencionar que, tanto en ésta como en las demás reacciones realizadas, la intensidad de las señales debidas al grupo tiofluorado son mucho mayores que las del COD.

Tabla 3: Principales bandas vibracionales en IR para el compuesto SR-01

Grupo funcional	Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
COD	3036 w, 2926 w, 2826 w, 1341 w
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-o$	1564 w, 1466 vs, 1252 m, 1213 s, 1118 w, 1064 s, 819 m, 748 vs, 671 w





Por su parte, la espectrometría de masas por la técnica de FAB<sup>+</sup> muestra un patrón de partición consistente con la masa molecular esperada para el producto y con el patrón isotópico correspondiente. Algunos de los fragmentos observados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4: Fragmentos encontrados en espectrometría de masas para el compuesto SR-01

m/z	Fragmento correspondiente
557	[Pt(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-o) <sub>2</sub> (COD)] <sup>+</sup> (ión molecular)
430	[Pt(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-o)(COD)] <sup>+</sup>
254	(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-o) <sub>2</sub>
107	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>
95	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sup>+</sup>

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H (figura 11) para el compuesto, realizado en cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>), muestra seis grupos de señales, además de las señales correspondientes al disolvente y al agua del disolvente. En la tabla 5 se muestran los principales datos espectroscópicos para el complejo

Tabla 5: Datos de RMN-<sup>1</sup>H para el compuesto SR-01

#	señal	δ (ppm)	asignación
1	Triplete dobleteado	7.533	Protones bencílicos en posición 6
2	Multiplete	7.140	Protones bencílicos en posición 4
3	Multiplete	7.013	Protones bencílicos en posición 2 y 5
4	Singulete	4.759	Protones vinílicos del COD
5	Multiplete	2.564	Protones alquílicos apicales del COD
6	Multiplete	2.198	Protones alquílicos axiales del COD

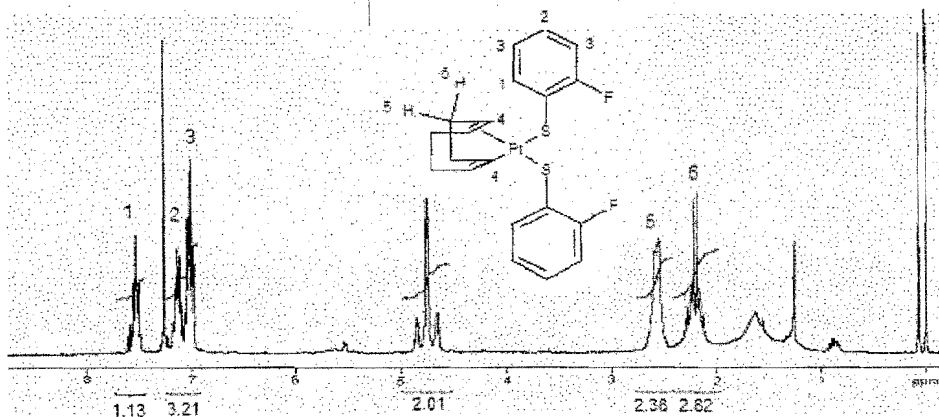


Figura 11: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H para el complejo SR-01

Las integrales en el espectro no corresponden a la relación esperada debido a la presencia de disolvente y de agua, sin embargo, están muy cerca de los valores esperados: 4 para los protones bencílicos; los protones vinílicos del COD para 2 y los protones alquílicos, tanto axiales como apicales, para 2 cada uno. Los protones vinílicos se encuentran acoplados a platino con una  $J(H^1-Pl^{195})$  de 57.842 Hz, este cálculo puede realizarse debido a la presencia de satélites de platino en la señal de los protones vinílicos, los cuales se observan en todos los espectros realizados.

El espectro de RMN- $^{19}F$  (figura 12), también realizado en cloroformo deuterado, muestra un sextuplete en -103.944 ppm debido al flúor *orto* del anillo aromático, acoplado a los hidrógenos del anillo aromático; también aparece otra señal probablemente debida a la materia prima.

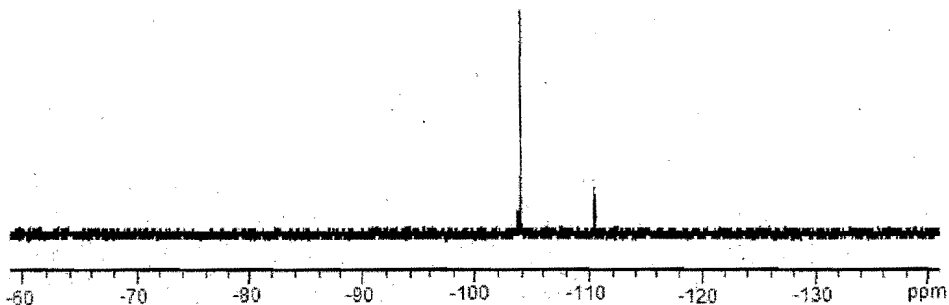


Figura 12: Espectro de RMN- $F^{19}$  para el complejo SR-01

Se obtuvieron cristales del compuesto, permitiendo así realizar estudios de difracción de rayos X de los mismos; los cuales mostraron al platino en un ambiente cuadrado, coordinado a las dos dobles ligaduras del COD y a los dos grupos  $SC_6H_4F-o$  por el átomo de azufre. Las distancias y ángulos de enlace se enumeran a continuación:

Tabla 6: Distancias de enlace [ Å] y ángulos [°] para el compuesto SR-01.

C(1)-(2)	1.377(19)
C(1)-C(4)	1.474(19)
C(1)-Pt(1)	2.191(12)
C(1)-H(1)	0.9800
C(2)-C(3)	1.516(18)
C(2)-Pt(1)	2.177(11)
C(2)-H(2)	0.9800
C(3)-C(4)#1	1.543(19)
C(3)-H(3A)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700
C(4)-C(3)#1	1.543(19)
C(4)-H(4A)	0.9700
C(4)-H(4B)	0.9700
C(5)-C(6)	1.35(2)
C(5)-C(10)	1.41(2)
C(5)-S(2)	1.756(12)
C(6)-F(2)	1.27(2)
C(6)-C(7)	1.37(3)
C(6)-H(6)	1.04(17)
C(7)-C(8)	1.35(3)
C(7)-H(7)	0.9300
C(8)-C(9)	1.36(3)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.36(3)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-F(1)	1.26(3)
C(10)-H(10)	0.94(2)
Pt(1)-C(2)#1	2.177(11)
Pt(1)-C(1)#1	2.191(12)
Pt(1)-S(2)#1	2.313(4)
Pt(1)-S(2)	2.313(4)
F(1)-H(10)	0.4(2)
F(2)-H(6)	0.32(15)
F(1)-Pt	4.31(7)
F(2)-Pt	3.86(8)
C(2)-C(1)-C(4)	126.8(12)
C(2)-C(1)-Pt(1)	71.1(7)
C(4)-C(1)-Pt(1)	109.1(9)
C(2)-C(1)-H(1)	113.8
C(4)-C(1)-H(1)	113.8
Pt(1)-C(1)-H(1)	113.8
C(1)-C(2)-C(3)	125.0(12)
C(1)-C(2)-Pt(1)	72.1(7)
C(3)-C(2)-Pt(1)	112.8(8)
C(1)-C(2)-H(2)	113.3
C(3)-C(2)-H(2)	113.3
Pt(1)-C(2)-H(2)	113.3
C(2)-C(3)-C(4)#1	112.3(11)
C(2)-C(3)-H(3A)	109.1
C(4)#1-C(3)-H(3A)	109.1
C(2)-C(3)-H(3B)	109.1
C(4)#1-C(3)-H(3B)	109.1
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.9
C(1)-C(4)-C(3)#1	114.1(11)

C(1)-C(4)-H(4A)	108.7
C(3)#1-C(4)-H(4A)	108.7
C(1)-C(4)-H(4B)	108.7
C(3)#1-C(4)-H(4B)	108.7
H(4A)-C(4)-H(4B)	107.6
C(6)-C(5)-C(10)	113.4(14)
C(6)-C(5)-S(2)	125.1(11)
C(10)-C(5)-S(2)	121.4(12)
F(2)-C(6)-C(5)	112.9(18)
F(2)-C(6)-C(7)	121.7(18)
C(5)-C(6)-C(7)	125.4(16)
F(2)-C(6)-H(6)	11(10)
C(5)-C(6)-H(6)	118(4)
C(7)-C(6)-H(6)	116(4)
C(8)-C(7)-C(6)	119.4(17)
C(8)-C(7)-H(7)	120.3
C(6)-C(7)-H(7)	120.3
C(7)-C(8)-C(9)	118.4(16)
C(7)-C(8)-H(8)	120.8
C(9)-C(8)-H(8)	120.8
C(10)-C(9)-C(8)	121.4(17)
C(10)-C(9)-H(9)	119.3
C(8)-C(9)-H(9)	119.3
F(1)-C(10)-C(9)	124.7(19)
F(1)-C(10)-C(5)	112.7(18)
C(9)-C(10)-C(5)	121.9(18)
F(1)-C(10)-H(10)	14(10)
C(9)-C(10)-H(10)	119(5)
C(5)-C(10)-H(10)	114(5)
C(2)-Pt(1)-C(2)#1	87.8(7)
C(2)-Pt(1)-C(1)	36.8(5)
C(2)#1-Pt(1)-C(1)	80.5(5)
C(2)-Pt(1)-C(1)#1	80.5(5)
C(2)#1-Pt(1)-C(1)#1	36.8(5)
C(1)-Pt(1)-C(1)#1	95.8(7)
C(2)-Pt(1)-S(2)#1	99.4(3)
C(2)#1-Pt(1)-S(2)#1	160.0(4)
C(1)-Pt(1)-S(2)#1	94.0(4)
C(1)#1-Pt(1)-S(2)#1	162.8(4)
C(2)-Pt(1)-S(2)	160.0(4)
C(2)#1-Pt(1)-S(2)	99.4(3)
C(1)-Pt(1)-S(2)	162.8(4)
C(1)#1-Pt(1)-S(2)	94.0(4)
S(2)#1-Pt(1)-S(2)	80.20(19)
C(5)-S(2)-Pt(1)	110.5(4)
C(10)-F(1)-H(10)	34(10)
C(6)-F(2)-H(6)	39(10)

Cabe mencionar que en el cristal analizado existe cierta distorsión debido a que los átomos de flúor no están distribuidos de forma homogénea hacia un lado u otro de la molécula, sino de forma aleatoria (pueden encontrarse del mismo lado o en lados opuestos).

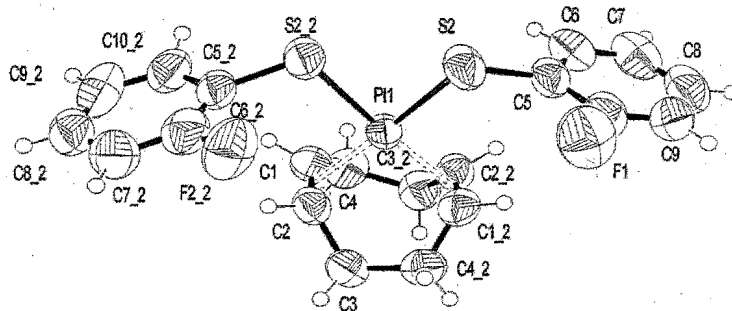
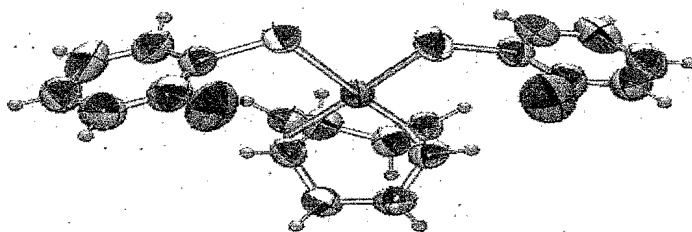
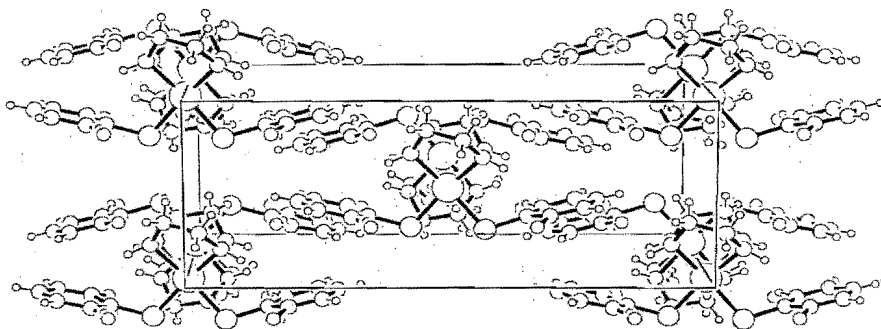


Figura 13: Estructura obtenida para el compuesto SR-01 por difracción de rayos X

b) Análisis de la reacción  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})] + \text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-m)_2$ :

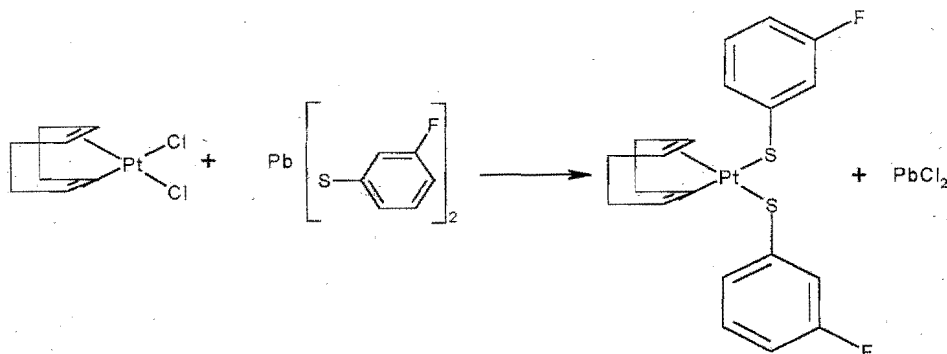
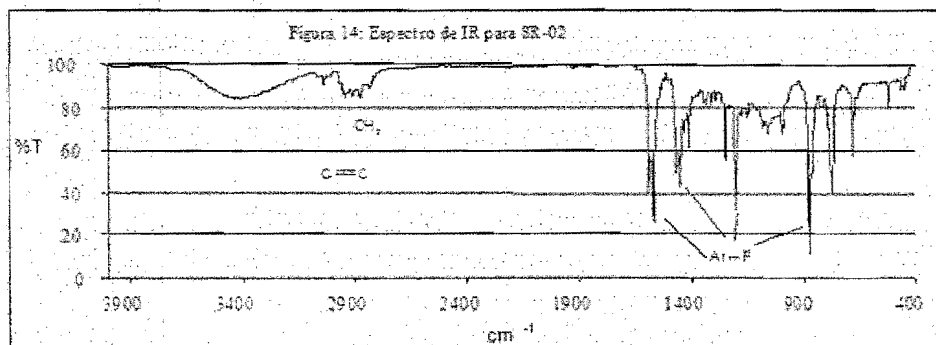


Figura 14: Reacción entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  con  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-m)_2$ .

La reacción de metátesis entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  y  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-m)_2$  produce dicloruro de plomo y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-m)_2(\text{COD})]$  (un sólido cristalino amarillo, soluble en acetona, acetonitrilo y cloroformo). El espectro vibracional del producto obtenido de esta reacción (SR-02) muestra las bandas características de los dos ligantes presentes, el grupo  $m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}$  y el COD, que se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: Principales bandas vibracionales en IR para el compuesto SR-02

Grupo funcional	Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
COD	2945 w, 2917 w, 2880 w, 2842 w, 1340 w
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-m$	1594 vs, 1575 vs, 1467 vs, 1409 s, 1221 s, 878 vs, 772 vs, 681 s, 523 w



Por su parte, la espectrometría de masas por la técnica de  $\text{FAB}^+$  muestra un patrón de partición consistente con la masa molecular esperada para el producto y con el patrón

isotópico correspondiente. Algunos de los fragmentos observados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 8: Fragmentos encontrados en espectrometría de masas para el compuesto SR-02

m/z	Fragmento correspondiente
557	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-m)_2(\text{COD})]^\dagger$ (ion molecular)
449	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-m)_2]^\dagger$
430	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-m)(\text{COD})]^\dagger$
107	$\text{C}_6\text{H}_5^\dagger$
95	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^\dagger$

El espectro de RMN- $^1\text{H}$  (figura 15) para el compuesto, realizado en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), muestra cinco grupos de señales, además de las señales correspondientes al disolvente y al agua del disolvente, estas señales no están bien definidas, probablemente debido a que el compuesto tiende a polimerizar, utilizando los grupos tiofluorados como puentes entre los átomos de platino. En la tabla 9 se muestran los principales datos espectroscópicos para el complejo:

Tabla 9: Datos de RMN- $^1\text{H}$  para el compuesto SR-02

#	señal	$\delta$ (ppm)	asignación
1	Multiplete	7.233	Protones bencílicos en posiciones 2, 5, 6
2	Multiplete	6.871	Protones bencílicos en posición 4
3	Singulete	4.739	Protones vinílicos del COD
4	Multiplete	2.570	Protones alquílicos apicales del COD
5	Multiplete	2.211	Protones alquílicos axiales del COD

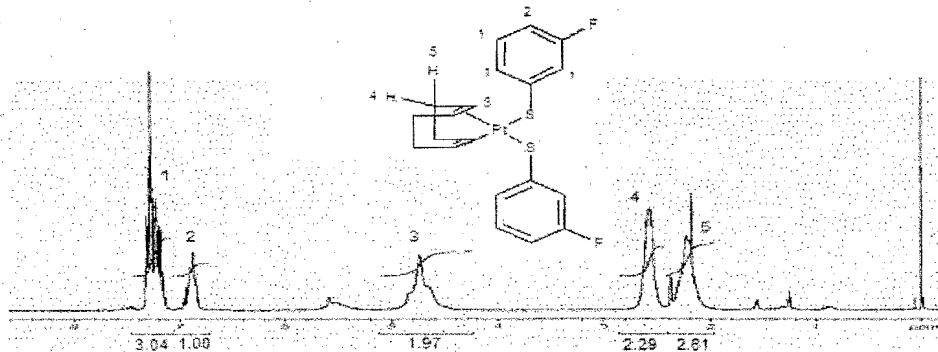


Figura 15: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el complejo SR-02

Las integrales en el espectro no corresponden a la relación esperada debido a la presencia de disolvente y de agua, sin embargo, están muy cerca de los valores esperados: 4 para los

protones bencílicos; los protones vinílicos del COD para 2 y los protones alquílicos, tanto axiales como apicales, para 2 cada uno. Los protones vinílicos se encuentran acoplados a platino con una  $J(H^1-Pt^{195})$  de 51.034 Hz.

El espectro de RMN- $^{19}F$  (figura 16), también realizado en cloroformo deuterado, muestra un multiplete mal definido en -113.800 ppm debido al flúor *meta* del anillo aromático acoplado a los hidrógenos del anillo aromático.

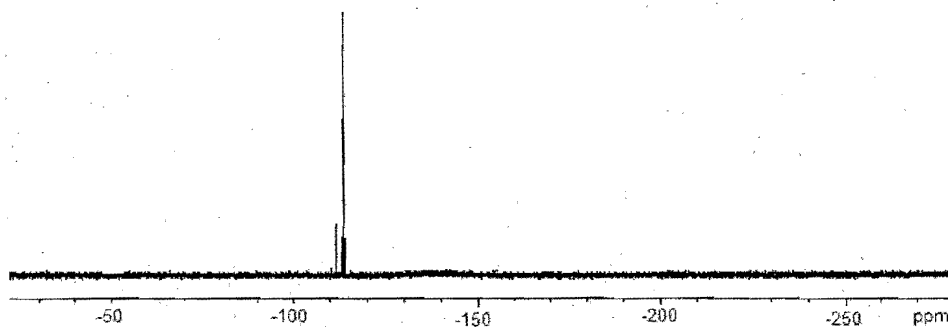


Figura 16: Espectro de RMN- $F^{19}$  para el complejo SR-02

No se pudieron obtener cristales del compuesto para difracción de rayos X.



c) Análisis de la reacción  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})] + \text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-p)_2$ :

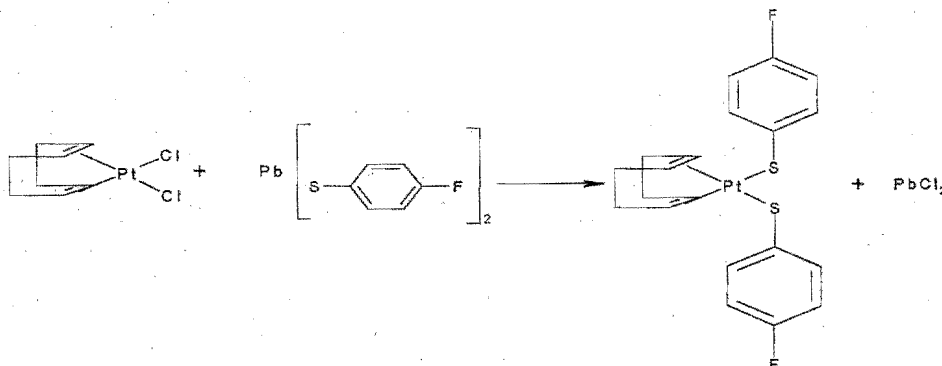
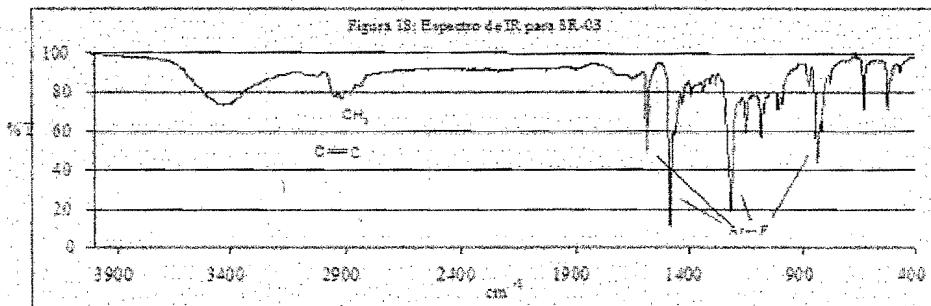


Figura 17: Reacción entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  con  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-p)_2$ .

La reacción de metátesis entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  y  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-p)_2$  produce dicloruro de plomo y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-p)_2(\text{COD})]$  (un sólido cristalino amarillo, soluble en acetona, acetonitrilo y cloroformo). El espectro vibracional del producto obtenido de esta reacción (SR-03) muestra las bandas características de los dos ligantes presentes, el grupo  $p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}$  y el COD, que se muestran en la tabla 10.

Tabla 10: Principales bandas vibracionales en IR para el compuesto SR-03

Grupo funcional	Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
COD	3024 w, 2949 w, 2920 w, 2884 w, 1341 w
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-p$	1648 w, 1582 s, 1482 vs, 1219 s, 1151 m, 1084 m, 834 s, 628 m.



Por su parte, la espectrometría de masas por la técnica de  $\text{FAB}^+$  muestra un patrón de partición consistente con la masa molecular esperada para el producto y con el patrón

isotópico correspondiente. Algunos de los fragmentos observados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 11: Fragmentos encontrados en espectrometría de masas para el compuesto SR-03

m/z	Fragmento correspondiente
557	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-p)_2(\text{COD})]^+$ (ion molecular)
430	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-p)(\text{COD})]^+$
107	$\text{C}_6\text{H}_7^+$
95	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$

El espectro de RMN- $^1\text{H}$  (figura 19) para el compuesto, realizado en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), muestra cinco grupos de señales, además de las señales correspondientes al disolvente y al agua del disolvente, estas señales no están bien definidas, probablemente debido a que el compuesto tiende a polimerizar, utilizando los grupos tiofluorados como puentes entre los átomos de platino; además, aparece una señal poco definida que corresponde al COD de la materia prima y otra en 2.17 correspondiente al disolvente de la reacción (acetona). En la tabla 12 se muestran los principales datos espectroscópicos para el complejo:

Tabla 12: Datos de RMN- $^1\text{H}$  para el compuesto SR-03

#	señal	$\delta$ (ppm)	asignación
1	Multiplete	7.470	Protones bencílicos <i>orto</i> a azufre
2	Doblete tripleteado	6.974	Protones bencílicos <i>meta</i> a azufre
3	Multiplete	4.544	Protones vinílicos del COD
4	Multiplete	2.579	Protones alquílicos apicales del COD
5	Multiplete	2.268	Protones alquílicos axiales del COD

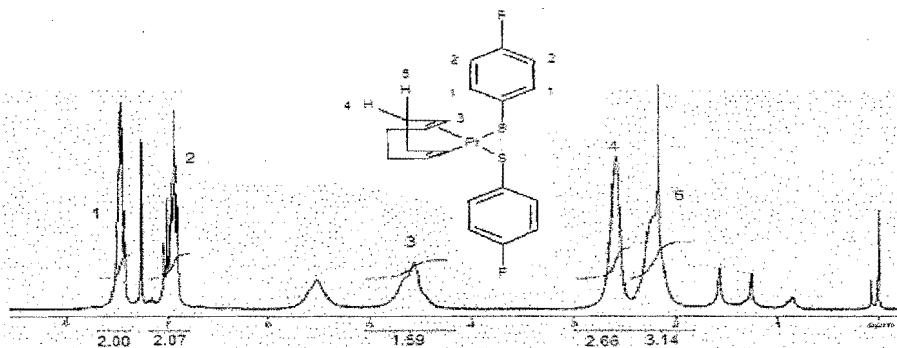


Figura 19: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el complejo SR-03

Las integrales en el espectro no corresponden totalmente a lo esperado, los protones bencílicos en su totalidad integran para 4 (2 para la posición *orto* y 2 para la posición *meta*), pero los protones vinílicos del COD sólo integran para 1.6 y los protones alquílicos, tanto axiales como apicales, tienen valores de 2.5 y 3 respectivamente. La diferencia en las integrales con respecto a lo esperado se puede atribuir a la polimerización de la sustancia, a presencia de materia prima sin reaccionar (señal en 5.6 ppm) y, en el caso de los protones axiales del COD, a una presencia de acetona en el producto.

El cálculo de la constante de acoplamiento  $J(H^I-Pr^{195})$  no pudo obtenerse del espectro analizado debido al ensanchamiento de las señales atribuible a la polimerización de la sustancia, por lo que se realizó la reacción en un tubo de resonancia magnética nuclear. A una hora de la reacción se observan las señales correspondientes a la materia prima y al producto, además de otras señales. Este método permitió calcular la  $J(H^I-Pr^{195})$ , la cual tiene un valor de 69.646 Hz.

El espectro de RMN- $^{19}F$  (figura 20), también realizado en cloroformo deuterado, muestra un multiplete en -115.019 ppm debido al flúor *para* del anillo aromático, acoplado a los hidrógenos del anillo aromático.

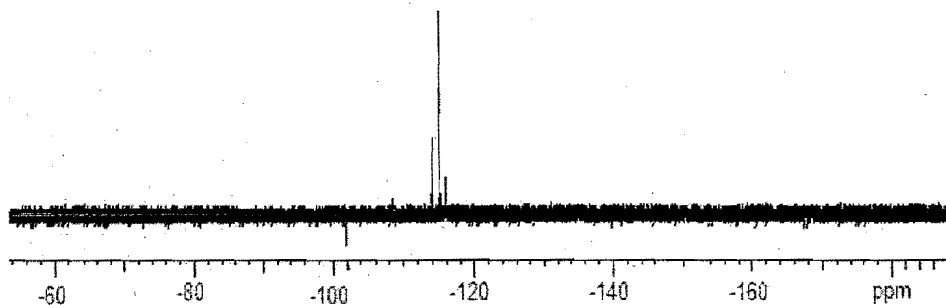


Figura 20: Espectro de RMN- $F^{19}$  para el complejo SR-03

No se pudieron obtener cristales del compuesto para difracción de rayos X.

d) Análisis de la reacción  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})] + \text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2$ :

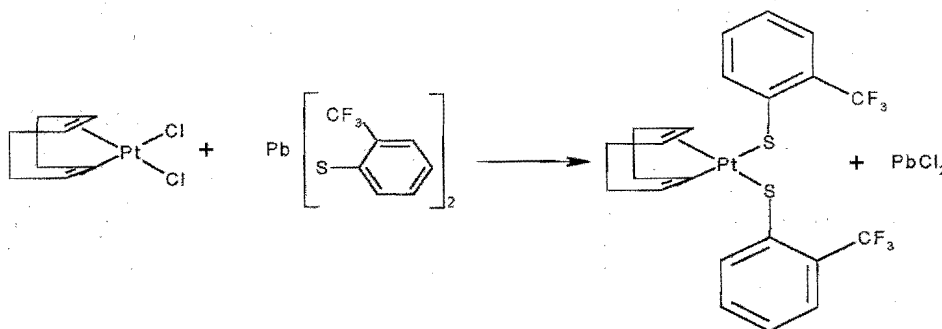
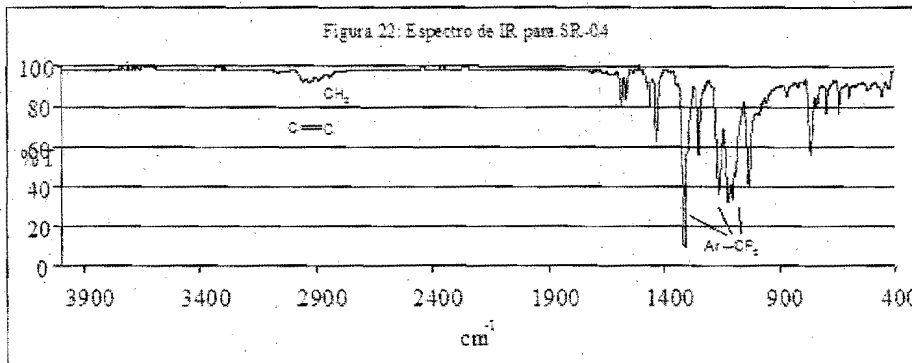


Figura 21: Reacción entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  con  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2$ .

La reacción de metátesis entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  y  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2$  produce dicloruro de plomo y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{COD})]$  (un sólido cristalino amarillo, soluble en acetona, acetonitrilo y cloroformo). El espectro vibracional del producto obtenido de esta reacción (SR-04) muestra las bandas características de los dos ligantes presentes, el grupo  $o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$  y el COD, que se muestran en la tabla 13:

Tabla 13: Principales bandas vibracionales en IR para el compuesto SR-04

Grupo funcional	Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
COD	2952 w, 2924 w, 2888 w, 2839 w, 1342 w
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}o$	1586 m, 1565 m, 1464 m, 1433 s, 1309 vs, 1250 s, 1167 vs, 1125 vs, 1104 vs, 1030 s, 764 s



Por su parte, la espectrometría de masas por la técnica de FAB<sup>+</sup> muestra un patrón de partición consistente con la masa molecular esperada para el producto y con el patrón isotópico correspondiente. Algunos de los fragmentos observados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 14: Fragmentos encontrados en espectrometría de masas para el compuesto SR-04

m/z	Fragmento correspondiente
657	[Pt(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> -o) <sub>2</sub> (COD)] <sup>+</sup> (ion molecular)
638	[Pt(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> -o)(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>2</sub> -o)(COD)] <sup>+</sup>
480	[Pt(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> -o)(COD)] <sup>+</sup>
448	[Pt(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> -o)(COD)] <sup>+</sup>
107	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H (figura 23) para el compuesto, realizado en cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>), muestra siete grupos de señales, además de las señales correspondientes al disolvente y al agua del disolvente. En la tabla 15 se muestran los principales datos espectroscópicos para el complejo:

Tabla 15: Datos de RMN-<sup>1</sup>H para el compuesto SR-04

#	señal	δ (ppm)	asignación
1	Pseudodoblete	7.697	Protones bencílicos en posición 3
2	Pseudodoblete	7.602	Protones bencílicos en posición 6
3	Pseudotriplete	7.329	Protones bencílicos en posición 5
4	Pseudotriplete	7.202	Protones bencílicos en posición 4
5	Singulete	4.827	Protones vinílicos del COD
6	Multiplete	2.530	Protones alquílicos apicales del COD
7	Multiplete	2.217	Protones alquílicos axiales del COD

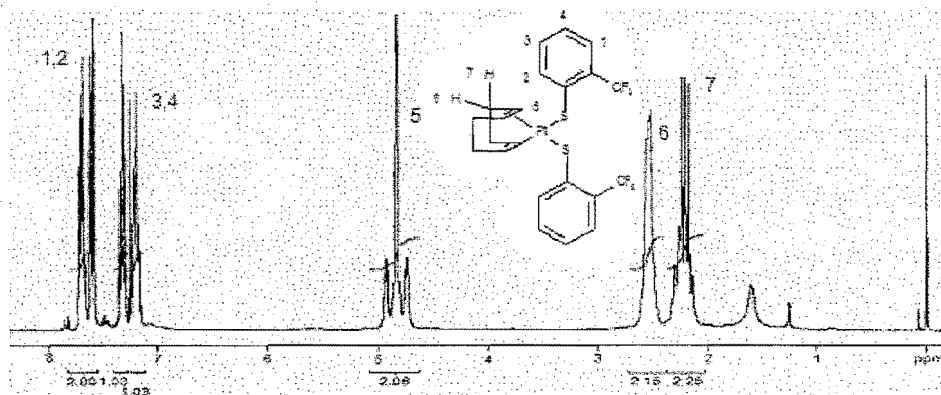


Figura 23: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H para el complejo SR-04

Las integrales en el espectro corresponden a la relación esperada, los protones bencílicos en su totalidad integran para 4 (1 para cada posición); los protones vinílicos del COD para 2 y los protones alquílicos, tanto axiales como apicales, para 2 cada uno, aunque hay un aumento en la señal de los protones axiales debido a la presencia de acetona. Los protones vinílicos se encuentran acoplados a platino con una  $J(H^1-Pl^{195})$  de 55.445 Hz.

El espectro RMN- $^{19}F$  (figura 24), también realizado en cloroformo deuterado, muestra un singlete -60.839 ppm debido al  $CF_3$ -o del anillo aromático.

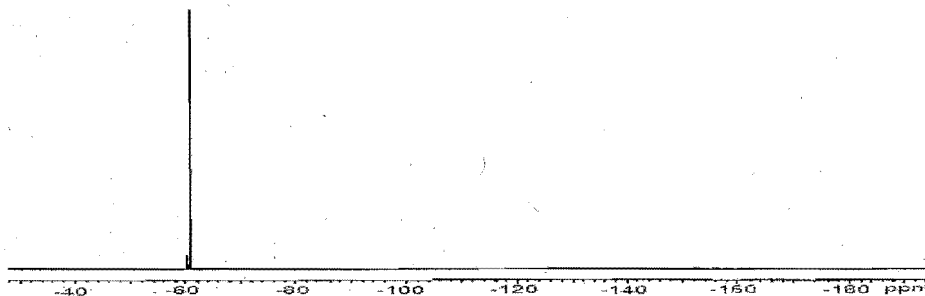


Figura 24: Espectro de RMN- $F^{19}$  para el complejo SR-04

No se pudieron obtener cristales del compuesto para difracción de rayos X.

e) Análisis de la reacción  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})] + \text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}m)_2$ :

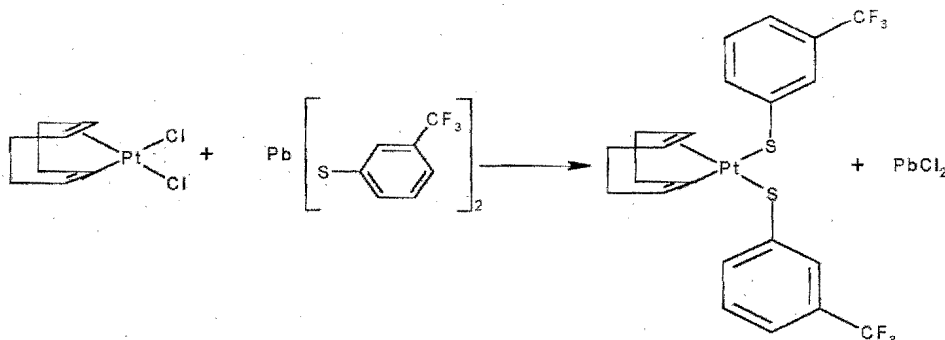
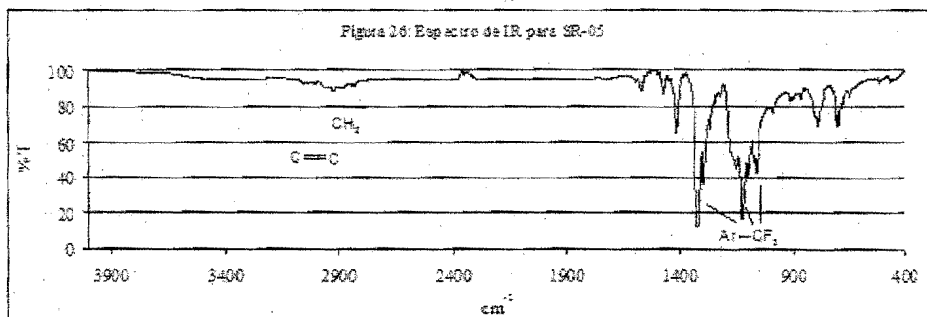


Figura 25: Reacción entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  con  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}m)_2$ .

La reacción de metátesis entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  y  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}m)_2$  produce dicloruro de plomo y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}m)_2(\text{COD})]$  (un sólido cristalino amarillo, soluble en acetona, acetonitrilo y cloroformo). El espectro vibracional del producto obtenido de esta reacción (SR-05) muestra las bandas características de los dos ligantes presentes, el grupo  $m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$  y el COD, que se muestran en la tabla 16:

Tabla 16: Principales bandas vibracionales en IR para el compuesto SR-05

Grupo funcional	Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
COD	2952 w, 2922 w, 2888 w,
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}m$	1573 w, 1473 w, 1412 m, 1323 vs, 1270 m, 1126 vs, 1122 vs, 1070 s, 792 m, 710 m, 696 m



Por su parte, la espectrometría de masas por la técnica de  $\text{FAB}^+$  muestra un patrón de partición consistente con la masa molecular esperada para el producto y con el patrón

isotópico correspondiente. Algunos de los fragmentos observados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 17: Fragmentos encontrados en espectrometría de masas para el compuesto SR-05

m/z	Fragmento correspondiente
657	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}m)_2(\text{COD})]^+$ (ion molecular)
638	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}m)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{-}m)(\text{COD})]^+$
480	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}m)(\text{COD})]^+$
354	$(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}m)_2$
107	$\text{C}_8\text{H}_{11}^+$

El espectro de RMN- $^1\text{H}$  (figura 27) para el compuesto, realizado en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), muestra cinco grupos de señales, además de las señales correspondientes al disolvente y al agua del disolvente. En la tabla 18 se muestran los principales datos espectroscópicos para el complejo:

Tabla 18: Datos de RMN- $^1\text{H}$  para el compuesto SR-05

#	señal	$\delta$ (ppm)	asignación
1	Multiplete	7.699	Protones benílicos en posiciones 2 y 4
2	Multiplete	7.329	Protones benílicos en posiciones 5 y 6
3	Singlete	4.776	Protones vinílicos del COD
4	Multiplete	2.610	Protones alquílicos apicales del COD
5	Multiplete	2.249	Protones alquílicos axiales del COD

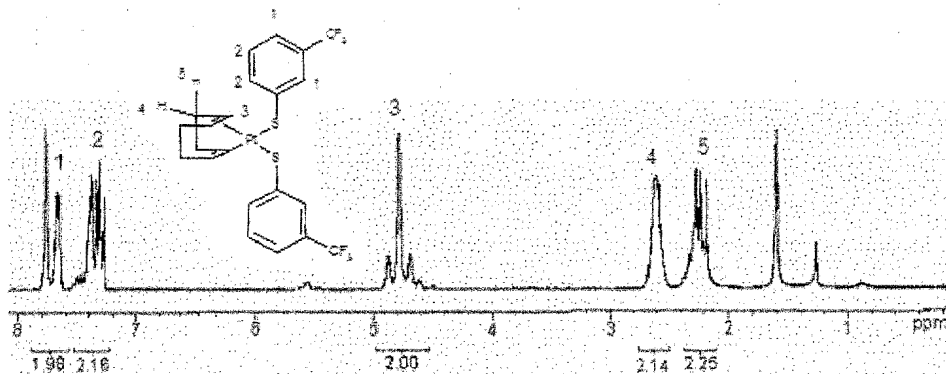


Figura 27: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el complejo SR-05

Las integrales en el espectro corresponden a la relación esperada, los protones benílicos en su totalidad integran para 4 (2 para las posiciones 2 y 4 y 2 para las posiciones 5 y 6), los protones vinílicos del COD para 2 y los protones alquílicos, tanto axiales como apicales,



para 2 cada uno, aunque hay un aumento en la señal de los protones axiales debido a la presencia de acetona. Los protones vinílicos se encuentran acoplados a platino con una  $J(H^1-Pl^{195})$  de 55.237 Hz.

El espectro de RMN- $^{19}F$  (figura 28), también realizado en cloroformo deuterado, muestra un singlete -63.071 ppm debido al  $CF_3$ -*m* del anillo aromático.

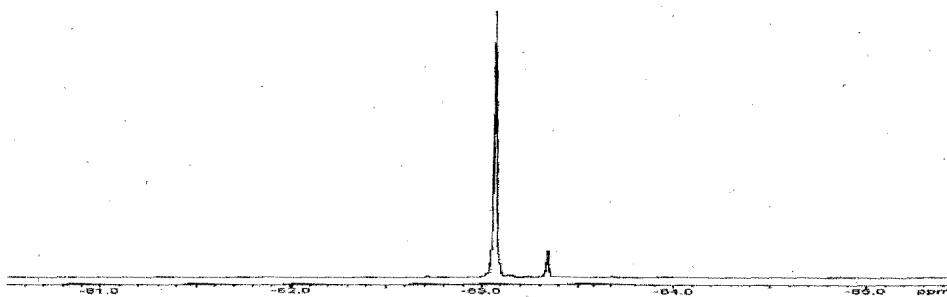


Figura 28: Espectro de RMN- $F^{19}$  para el complejo SR-05

No se pudieron obtener cristales del compuesto para difracción de rayos X.

f) Análisis de la reacción  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})] + \text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-p)_2$ :

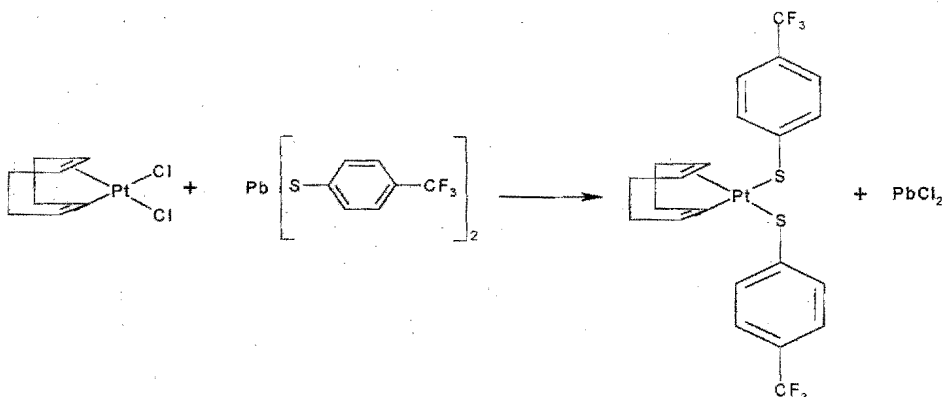
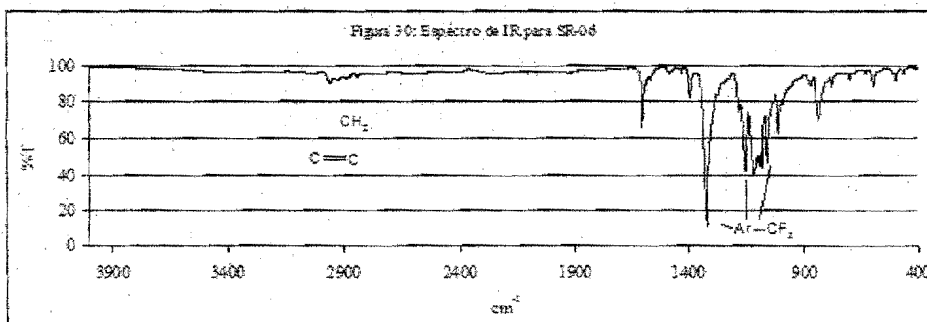


Figura 29: Reacción entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  con  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-p)_2$ .

La reacción de metátesis entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  y  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-p)_2$  produce dicloruro de plomo y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-p)_2(\text{COD})]$  (un sólido cristalino amarillo, soluble en acetona, acetonitrilo y cloroformo). El espectro vibracional del producto obtenido de esta reacción (SR-06) muestra las bandas características de los dos ligantes presentes, el grupo  $p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$  y el COD, que se muestran en la tabla 19:

Tabla 19: Principales bandas vibracionales en IR para el compuesto SR-06

Grupo funcional	Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
COD	2957 w, 2924 w, 2888 w, 2835 w
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-p$	1600 s, 1395 m, 1322 vs, 1157 vs, 1118 vs, 1098 vs, 1060 vs, 1011 s, 834 m



Por su parte, la espectrometría de masas por la técnica de  $\text{FAB}^+$  muestra un patrón de partición consistente con la masa molecular esperada para el producto y con el patrón

isotópico correspondiente. Algunos de los fragmentos observados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 20: Fragmentos encontrados en espectrometría de masas para el compuesto SR-06

m/z	Fragmento correspondiente
657	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}p)_2(\text{COD})]^+$ (ion molecular)
480	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}p)(\text{COD})]^+$
354	$(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}p)_2$
107	$\text{C}_8\text{H}_{11}^+$

El espectro de RMN- $^1\text{H}$  (figura 23) para el compuesto, realizado en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) muestra cinco grupos de señales, además de las señales correspondientes al disolvente y al agua del disolvente. En la tabla 20 se muestran los principales datos espectroscópicos para el complejo:

Tabla 20: Datos de RMN- $^1\text{H}$  para el compuesto SR-06

#	señal	$\delta$ (ppm)	asignación
1	Doblete	7.583	Protones bencílicos en posiciones 3 y 5
2	Doblete	7.424	Protones bencílicos en posiciones 2 y 6
3	Singulete	4.804	Protones vinílicos del COD
4	Multiplete	2.586	Protones alquílicos apicales del COD
5	Multiplete	2.254	Protones alquílicos axiales del COD

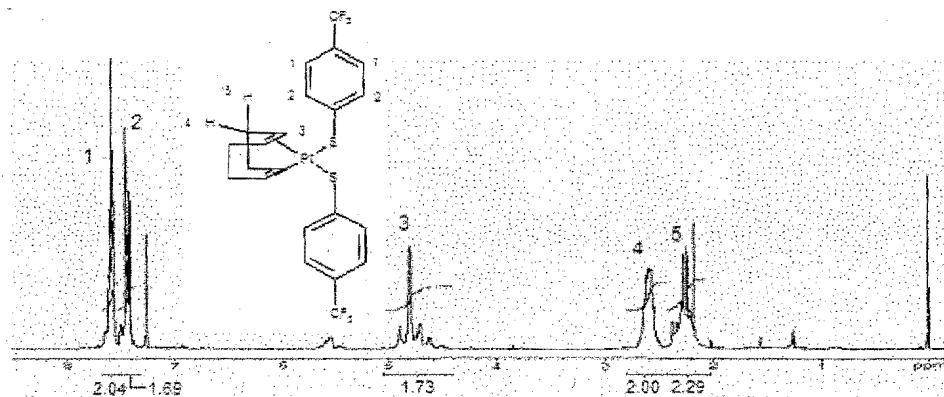


Figura 31: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el complejo SR-06

Las integrales en el espectro no corresponden a la relación esperada debido a la presencia de disolvente y de agua, sin embargo, están muy cerca de los valores esperados: 4 para los protones bencílicos; los protones vinílicos del COD para 2 y los protones alquílicos, tanto

axiales como apicales, para 2 cada uno. Los protones vinílicos se encuentran acoplados a platino con una  $J(H^1-Pt^{195})$  de 56.137 Hz.

El espectro de RMN- $^{19}F$  (figura 32), también realizado en cloroformo deuterado, muestra un singlete -62.799 ppm debido al  $CF_3-p$  del anillo aromático.

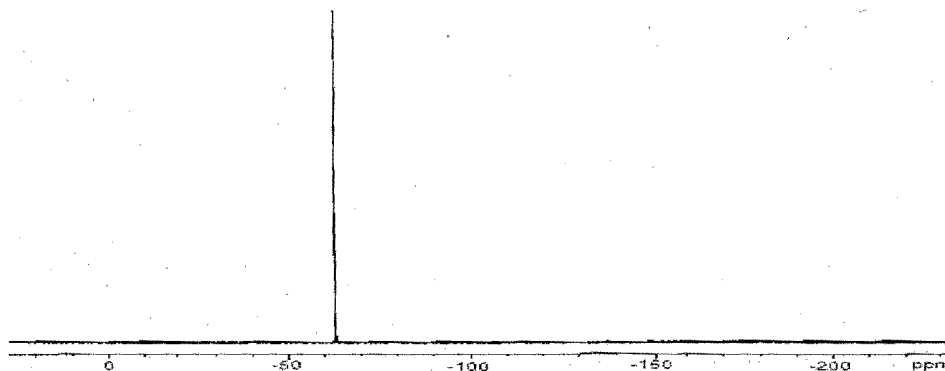


Figura 32: Espectro de RMN- $F^{19}$  para el complejo SR-06

No se pudieron obtener cristales del compuesto para difracción de rayos X.

g) Análisis de la reacción  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})] + \text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2$ :

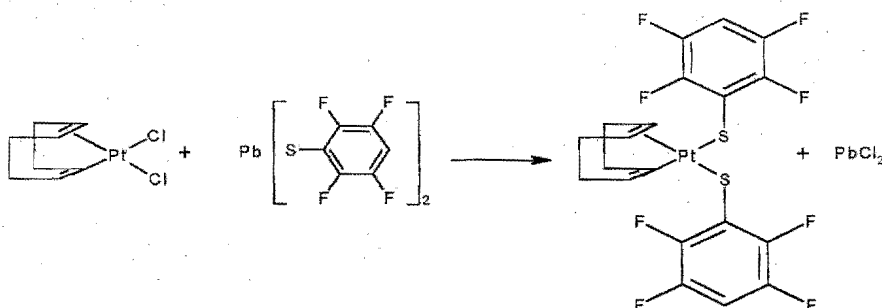
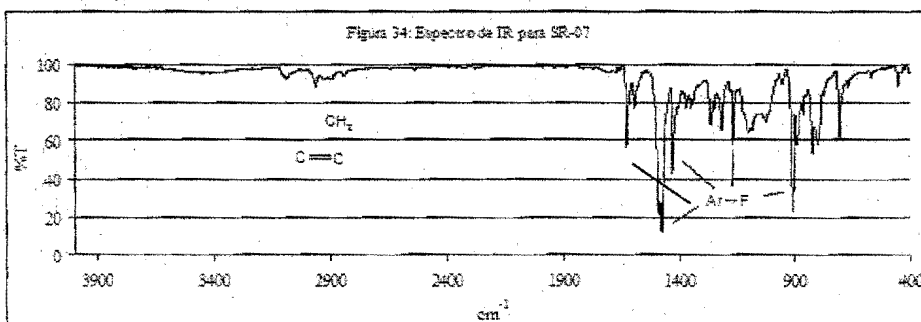


Figura 33: Reacción entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  con  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2$ .

La reacción de metátesis entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  y  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2$  produce dicloruro de plomo y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2(\text{COD})]$  (un sólido cristalino amarillo, soluble en acetona, acetonitrilo y cloroformo). El espectro vibracional del producto obtenido de esta reacción (SR-07) muestra las bandas características de los dos ligantes presentes, el grupo  $p\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H}$  y el COD, que se muestran en la tabla 22.

Tabla 22: Principales bandas vibracionales en IR para el compuesto SR-07

Grupo funcional	Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
COD	2962 w, 2924 w, 2836 w, 1345 w
$\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p$	1628 s, 1596 m, 1478 vs, 1427 s, 1247 m, 1216 s, 1169 s, 911 vs, 890 s, 826 s, 710 m



Por su parte, la espectrometría de masas por la técnica de  $\text{FAB}^+$  muestra un patrón de partición consistente con la masa molecular esperada para el producto y con el patrón

isotópico correspondiente. Algunos de los fragmentos observados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 23: Fragmentos encontrados en espectrometría de masas para el compuesto SR-07

m/z	Fragmento correspondiente
665	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}o\text{)}_2(\text{COD})]^+$ (ion molecular)
484	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}o\text{)}(\text{COD})]^+$
429	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}o\text{)}(\text{C}_4\text{H}_5)]^+$
425	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}o\text{)}(\text{C}_3\text{H}_3)]^+$
107	$\text{C}_8\text{H}_{11}^+$

El espectro de RMN- $^1\text{H}$  (figura 35) para el compuesto, realizado en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), muestra cuatro grupos de señales, además de las señales correspondientes al disolvente y al agua del disolvente. En la tabla 24 se muestran los principales datos espectroscópicos para el complejo:

Tabla 24: Datos de RMN- $^1\text{H}$  para el compuesto SR-07

#	señal	$\delta$ (ppm)	asignación
1	Triplete tripleteado	6.872	Protones bencílicos en posición 4
2	Singulete	5.059	Protones vinílicos del COD
3	Multiplete	2.680	Protones alquílicos apicales del COD
4	Multiplete	2.354	Protones alquílicos axiales del COD

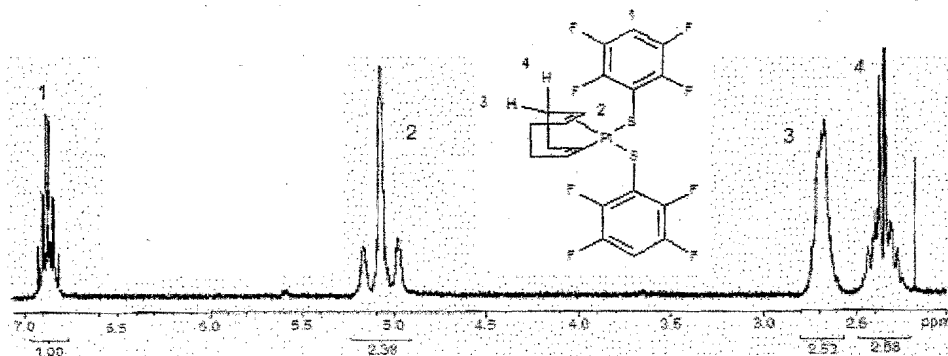


Figura 35: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el complejo SR-07

Las integrales en el espectro corresponden a la relación esperada, los protones bencílicos en su totalidad integran para 1; los protones vinílicos del COD para 2 y los protones alquílicos, tanto axiales como apicales, para 2 cada uno, aunque hay un aumento en la señal de los

protones axiales debido a la presencia de acetona. Los protones vinílicos se encuentran acoplados a platino con una  $J(H^1-Pt^{195})$  de 57.038 Hz.

El espectro de RMN- $^{19}F$  (figura 36), también realizado en cloroformo deuterado, muestra dos multipletes en -131.505 ppm y -140.243 ppm debido a los flúor *orto* y *meta* del anillo aromático respectivamente. La relación de integrales es 1 a 1.

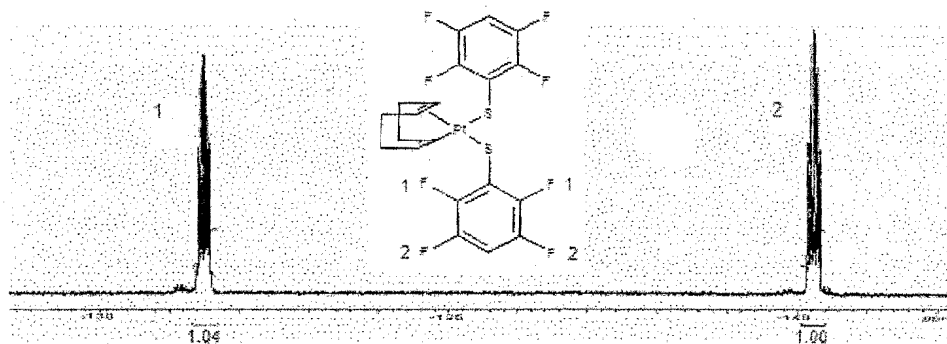


Figura 36: Espectro de RMN- $F^{19}$  para el complejo SR-07

Se pudieron obtener cristales del compuesto, permitiendo así realizar estudios de difracción de rayos X de los mismos, los cuales mostraron al platino en un ambiente cuadrado, coordinado a las dos dobles ligaduras del COD y a dos grupos  $SC_6F_4H-o$  por el átomo de azufre. Las distancias y ángulos de enlace se enumeran a continuación:

Tabla 24: Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el compuesto SR-07.

C(1)-C(2)	1.403(12)
C(1)-C(8)	1.533(14)
C(1)-Pt(1)	2.201(8)
C(1)-H(1)	0.9800
C(2)-C(3)	1.490(13)
C(2)-Pt(1)	2.214(9)
C(2)-H(2)	0.9800
C(3)-C(4)	1.550(17)
C(3)-H(3A)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700
C(4)-C(5)	1.513(13)
C(4)-H(4A)	0.9700
C(4)-H(4B)	0.9700
C(5)-C(6)	1.394(12)

C(5)-Pt(1)	2.191(7)
C(5)-H(5)	0.9800
C(6)-C(7)	1.507(11)
C(6)-Pt(1)	2.177(9)
C(6)-H(6)	0.9800
C(7)-C(8)	1.498(13)
C(7)-H(7A)	0.9700
C(7)-H(7B)	0.9700
C(8)-H(8A)	0.9700
C(8)-H(8B)	0.9700
C(11)-C(16)	1.378(11)
C(11)-C(12)	1.383(11)
C(11)-S(1)	1.762(8)
C(12)-F(4)	1.348(10)
C(12)-C(13)	1.364(13)
C(13)-F(3)	1.342(13)
C(13)-C(14)	1.397(17)
C(14)-C(15)	1.362(18)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-F(2)	1.353(12)
C(15)-C(16)	1.362(15)
C(16)-F(1)	1.363(11)
C(21)-C(26)	1.393(12)
C(21)-C(22)	1.402(11)
C(21)-S(2)	1.746(8)
C(22)-C(23)	1.353(13)
C(22)-F(5)	1.366(10)
C(23)-C(24)	1.344(16)
C(23)-F(6)	1.367(11)
C(24)-C(25)	1.365(16)
C(24)-H(24)	0.9300
C(25)-F(7)	1.364(13)
C(25)-C(26)	1.384(14)
C(26)-F(8)	1.348(10)
S(1)-Pt(1)	2.318(2)
S(2)-Pt(1)	2.326(2)
Pt(1)-F(1)	3.20(6)
Pt(1)-F(4)	4.94(1)
Pt(1)-F(5)	3.36(9)
Pt(1)-F(8)	4.84(6)
C(2)-C(1)-C(8)	127.0(9)
C(2)-C(1)-Pt(1)	72.0(5)
C(8)-C(1)-Pt(1)	111.7(6)
C(2)-C(1)-H(1)	113.0
C(8)-C(1)-H(1)	113.0
Pt(1)-C(1)-H(1)	113.0
C(1)-C(2)-C(3)	124.9(9)
C(1)-C(2)-Pt(1)	71.0(5)
C(3)-C(2)-Pt(1)	106.1(6)
C(1)-C(2)-H(2)	115.1
C(3)-C(2)-H(2)	115.1
Pt(1)-C(2)-H(2)	115.1
C(2)-C(3)-C(4)	115.8(8)
C(2)-C(3)-H(3A)	108.3
C(4)-C(3)-H(3A)	108.3



C(2)-C(3)-H(3B)	108.3
C(4)-C(3)-H(3B)	108.3
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.4
C(5)-C(4)-C(3)	109.7(8)
C(5)-C(4)-H(4A)	109.7
C(3)-C(4)-H(4A)	109.7
C(5)-C(4)-H(4B)	109.7
C(3)-C(4)-H(4B)	109.7
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.2
C(6)-C(5)-C(4)	126.1(8)
C(6)-C(5)-Pt(1)	70.9(5)
C(4)-C(5)-Pt(1)	113.7(6)
C(6)-C(5)-H(5)	113.0
C(4)-C(5)-H(5)	113.0
Pt(1)-C(5)-H(5)	113.0
C(5)-C(6)-C(7)	123.7(8)
C(5)-C(6)-Pt(1)	71.9(5)
C(7)-C(6)-Pt(1)	108.3(6)
C(5)-C(6)-H(6)	114.9
C(7)-C(6)-H(6)	114.9
Pt(1)-C(6)-H(6)	114.9
C(8)-C(7)-C(6)	115.4(8)
C(8)-C(7)-H(7A)	108.4
C(6)-C(7)-H(7A)	108.4
C(8)-C(7)-H(7B)	108.4
C(6)-C(7)-H(7B)	108.4
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.5
C(7)-C(8)-C(1)	112.7(8)
C(7)-C(8)-H(8A)	109.1
C(1)-C(8)-H(8A)	109.1
C(7)-C(8)-H(8B)	109.1
C(1)-C(8)-H(8B)	109.1
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.8
C(16)-C(11)-C(12)	115.6(8)
C(16)-C(11)-S(1)	123.3(7)
C(12)-C(11)-S(1)	121.0(6)
F(4)-C(12)-C(13)	117.4(9)
F(4)-C(12)-C(11)	119.5(8)
C(13)-C(12)-C(11)	123.1(9)
F(3)-C(13)-C(12)	119.8(11)
F(3)-C(13)-C(14)	120.5(11)
C(12)-C(13)-C(14)	119.7(11)
C(15)-C(14)-C(13)	117.5(10)
C(15)-C(14)-H(14)	121.2
C(13)-C(14)-H(14)	121.2
F(2)-C(15)-C(16)	118.4(13)
F(2)-C(15)-C(14)	119.6(12)
C(16)-C(15)-C(14)	121.7(10)
C(15)-C(16)-F(1)	118.6(9)
C(15)-C(16)-C(11)	122.2(10)
F(1)-C(16)-C(11)	119.1(9)
C(26)-C(21)-C(22)	114.6(8)
C(26)-C(21)-S(2)	120.7(7)
C(22)-C(21)-S(2)	124.4(7)
C(23)-C(22)-F(5)	119.4(8)
C(23)-C(22)-C(21)	122.5(9)

F(5)-C(22)-C(21)	118.2(8)
C(24)-C(23)-C(22)	122.3(10)
C(24)-C(23)-F(6)	120.1(9)
C(22)-C(23)-F(6)	117.6(10)
C(23)-C(24)-C(25)	117.7(10)
C(23)-C(24)-H(24)	121.1
C(25)-C(24)-H(24)	121.1
F(7)-C(25)-C(24)	121.1(11)
F(7)-C(25)-C(26)	117.4(11)
C(24)-C(25)-C(26)	121.4(10)
F(8)-C(26)-C(25)	119.0(9)
F(8)-C(26)-C(21)	119.5(9)
C(25)-C(26)-C(21)	121.5(9)
C(11)-S(1)-Pt(1)	110.0(3)
C(21)-S(2)-Pt(1)	108.3(3)
C(6)-Pt(1)-C(5)	37.2(3)
C(6)-Pt(1)-C(1)	80.9(4)
C(5)-Pt(1)-C(1)	86.9(3)
C(6)-Pt(1)-C(2)	97.5(3)
C(5)-Pt(1)-C(2)	80.7(4)
C(1)-Pt(1)-C(2)	37.1(3)
C(6)-Pt(1)-S(1)	155.3(2)
C(5)-Pt(1)-S(1)	165.5(3)
C(1)-Pt(1)-S(1)	89.6(3)
C(2)-Pt(1)-S(1)	88.0(3)
C(6)-Pt(1)-S(2)	89.1(2)
C(5)-Pt(1)-S(2)	90.1(2)
C(1)-Pt(1)-S(2)	167.0(3)
C(2)-Pt(1)-S(2)	154.3(2)
S(1)-Pt(1)-S(2)	96.33(9)

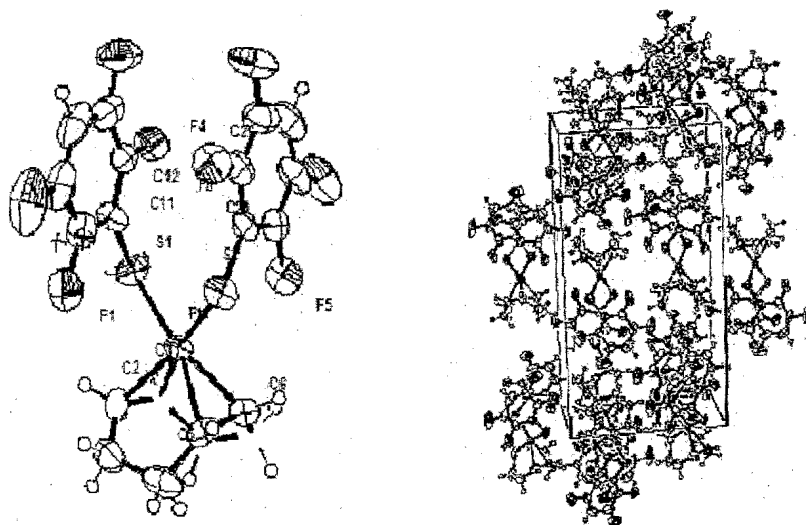


Figura 37: Estructura obtenida para el compuesto SR-07 por difracción de rayos X.

### h) Análisis de la reacción $[\text{PtCl}_2(\text{COD})] + \text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ :

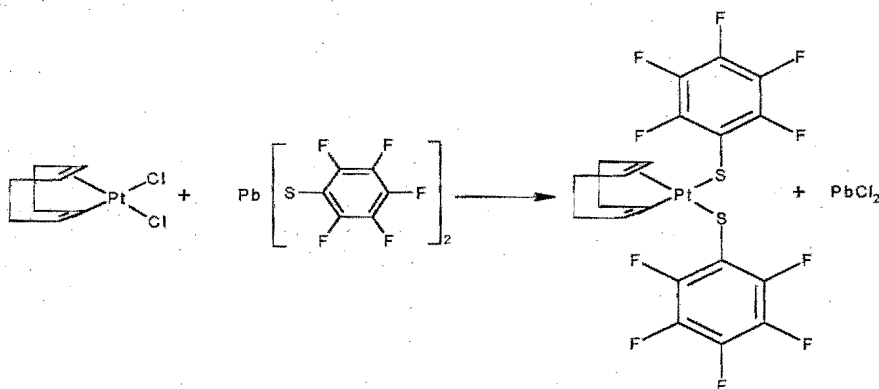
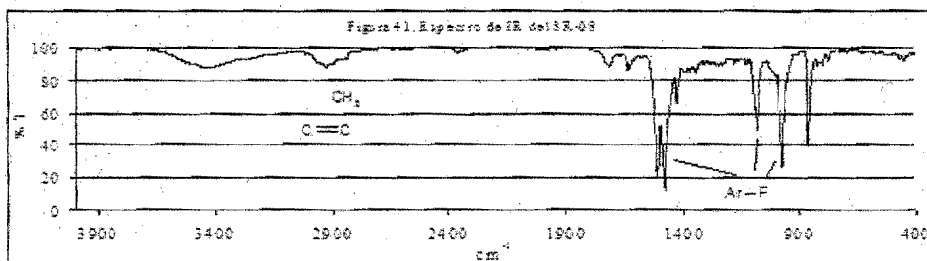


Figura 38: Reacción entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  con  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ .

La reacción de metátesis entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  y  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$  produce dicloruro de plomo y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{COD})]$  (un sólido cristalino amarillo, soluble en acetona, acetonitrilo y cloroformo). El espectro vibracional del producto obtenido de esta reacción (SR-08) muestra las bandas características de los dos ligantes presentes, el grupo  $\text{SC}_6\text{F}_5$  y el COD, que se muestran en la tabla 26.

Tabla 26: Principales bandas vibracionales en IR para el compuesto SR-01

Grupo funcional	Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
COD	2958 w, 2927 w, 2854 w, 1344 w
$\text{SC}_6\text{F}_5$	1637 w, 1510 vs, 1478 vs, 1081 m, 973 vs, 859 s



Por su parte, la espectrometría de masas por la técnica de  $\text{FAB}^+$  muestra un patrón de partición consistente con la masa molecular esperada para el producto y con el patrón

isotópico correspondiente. Algunos de los fragmentos observados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 27: Fragmentos encontrados en espectrometría de masas para el compuesto SR-08

m/z	Fragmento correspondiente
701	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{COD})]^+$ (ion molecular)
682	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{COD})]^+$
663	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4)_2(\text{COD})]^+$
502	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]^+$
167	$\text{C}_6\text{F}_5^+$

El espectro de RMN- $^1\text{H}$  (figura 40) para el compuesto, realizado en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), muestra tres grupos de señales, además de las señales correspondientes al disolvente y al agua del disolvente. En la tabla 28 se muestran los principales datos espectroscópicos para el complejo:

Tabla 28: Datos de RMN- $^1\text{H}$  para el compuesto SR-08

#	señal	$\delta$ (ppm)	asignación
1	Singlete	4.992	Protones vinílicos del COD
2	Multiplete	2.677	Protones alquílicos apicales del COD
3	Multiplete	2.352	Protones alquílicos axiales del COD

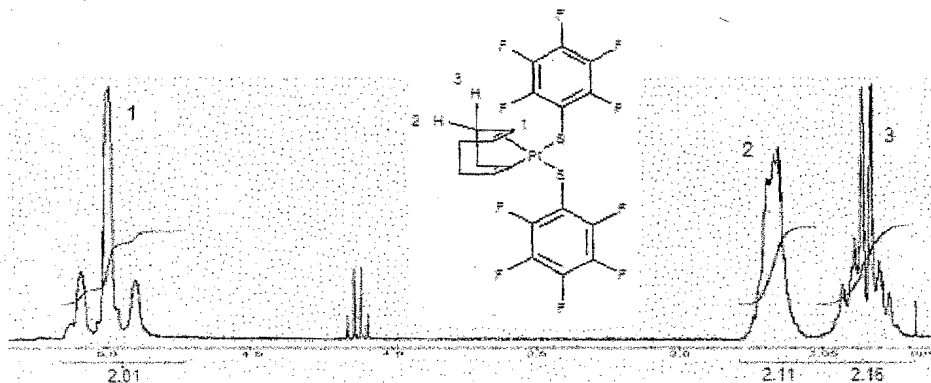


Figura 40: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el complejo SR-08

Las integrales en el espectro corresponden a la relación esperada: los protones vinílicos del COD para 2 y los protones alquílicos, tanto axiales como apicales, para 2 cada uno, aunque hay un aumento en la señal de los protones axiales debido a la presencia de acetona, además, se observa la presencia de acetato de etilo utilizado para eluir la columna

cromatográfica. Los protones vinílicos se encuentran acoplados a platino con una  $J(H^1-Pt^{195})$  de 57.638 Hz.

El espectro de RMN- $^{19}F$  (figura 41), también realizado en cloroformo deuterado, muestra tres señales, un multiplete en -130.501 ppm correspondiente a los átomos de flúor *orto*, un triplete tripleteado en -155.940 ppm para los *para* y otro multiplete correspondiente a los *meta* en -162.946 ppm. Las integrales para los átomos de flúor siguen la relación 2 (*orto*), 2 (*meta*) y 1 (*para*).

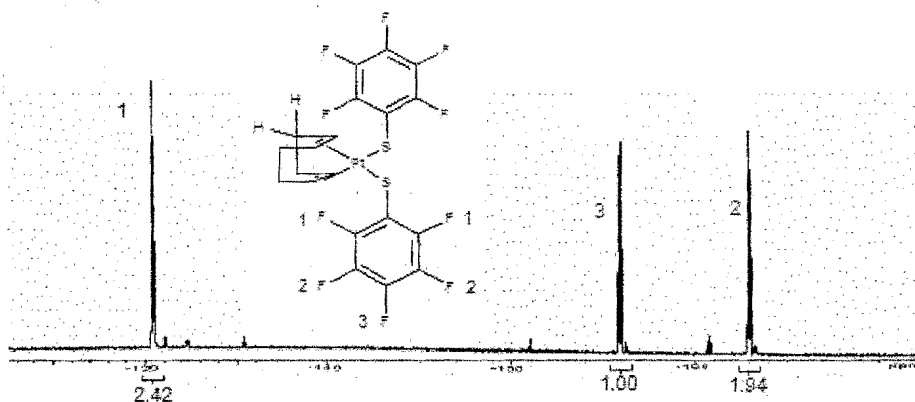


Figura 41: Espectro de RMN- $F^{19}$  para el complejo SR-08

No se pudieron obtener cristales del compuesto para difracción de rayos X.

i) Análisis de la reacción  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})] + \text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_2$ :

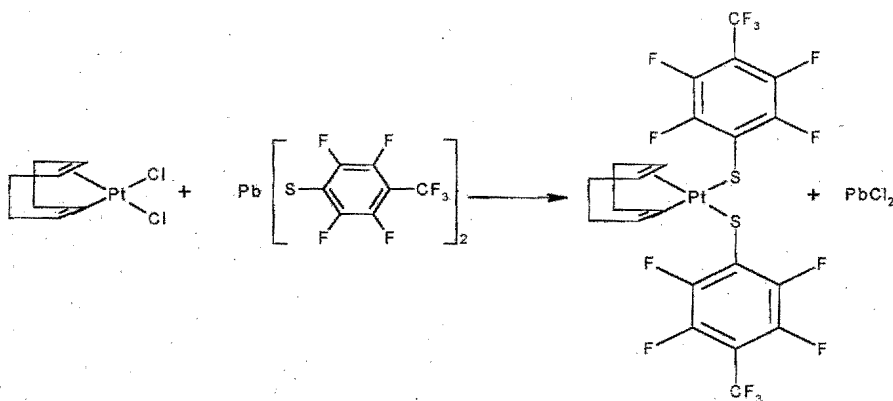
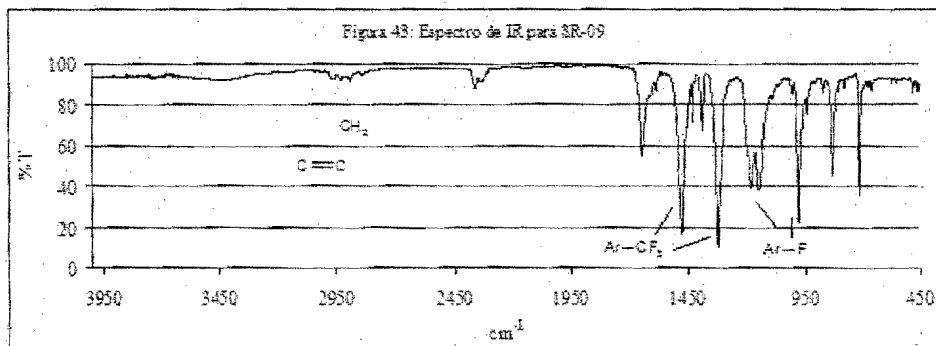


Figura 42: Reacción entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  con  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_2$ .

La reacción de metátesis entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  y  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_2$  produce dicloruro de plomo y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_2(\text{COD})]$  (un sólido cristalino amarillo, soluble en acetona, acetonitrilo y cloroformo). El espectro vibracional del producto obtenido de esta reacción (SR-09) muestra las bandas características de los dos ligantes presentes, el grupo  $p\text{-SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3$  y el COD, que se muestran en la tabla 29.

Tabla 29: Principales bandas vibracionales en IR para el compuesto SR-09

Grupo funcional	Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
COD	3010 w, 2966 w, 2930 w, 2983 w
$\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{-}p$	1642 m, 1475vs, 1430 m, 1322 vs, 1174 s, 1144 s, 976 vs, 829 s, 713 s



Por su parte, la espectrometría de masas por la técnica de FAB<sup>+</sup> muestra un patrón de partición consistente con la masa molecular esperada, aunque extrañamente, con un peso molecular de tres unidades mayor al esperado para varias de las señales, el producto muestra el patrón isotópico correspondiente. Algunos de los fragmentos observados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 30: Fragmentos encontrados en espectrometría de masas para el compuesto SR-01

m/z	Fragmento correspondiente
804	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{-}p)_2(\text{COD})]^+ + 3$ (ion molecular más 3)
785	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_2\text{-}p)(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{-}p)(\text{COD})]^+ + 3$
552	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{-}p)(\text{COD})]^+$
107	$\text{C}_8\text{H}_{11}^+$

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H (figura 44) para el compuesto, realizado en cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>), muestra tres grupos de señales, además de las señales correspondientes al disolvente y al agua del disolvente. En la tabla 31 se muestran los principales datos espectroscópicos para el complejo:

Tabla 31: Datos de RMN-<sup>1</sup>H para el compuesto SR-09

#	señal	δ (ppm)	asignación
1	Singlete	5.317	Protones vinílicos del COD
2	Multiplete	2.746	Protones alquílicos apicales del COD
3	Multiplete	2.456	Protones alquílicos axiales del COD

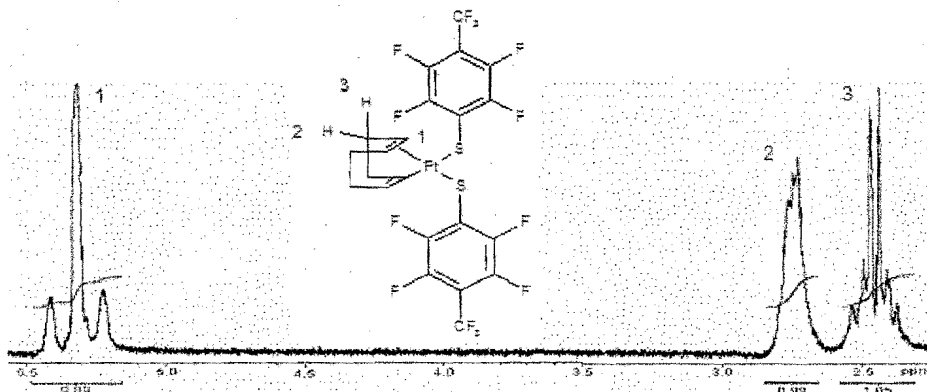


Figura 44: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H para el complejo SR-09

Las integrales en el espectro corresponden a la relación esperada; los protones vinílicos del COD para 1 y los protones alquílicos, tanto axiales como apicales, para 1 cada uno. Los protones vinílicos se encuentran acoplados a platino con una  $J(H^1-Pt^{195})$  de 56.738 Hz.

El espectro de RMN- $^{19}F$  (figura 45), también realizado en cloroformo deuterado, muestra tres señales: un triplete en -56.516 ppm correspondientes a los átomos de flúor del  $CF_3$  y dos multipletes, en -130.628 ppm y en -142.859 ppm correspondientes a los átomos de flúor *orto* y *meta* del anillo aromático respectivamente. Las integrales no se ajustan a la relación esperada, probablemente debido a que los tiempos de relajación de los átomos de flúor unidos directamente al anillo son diferentes a los del  $CF_3$ .

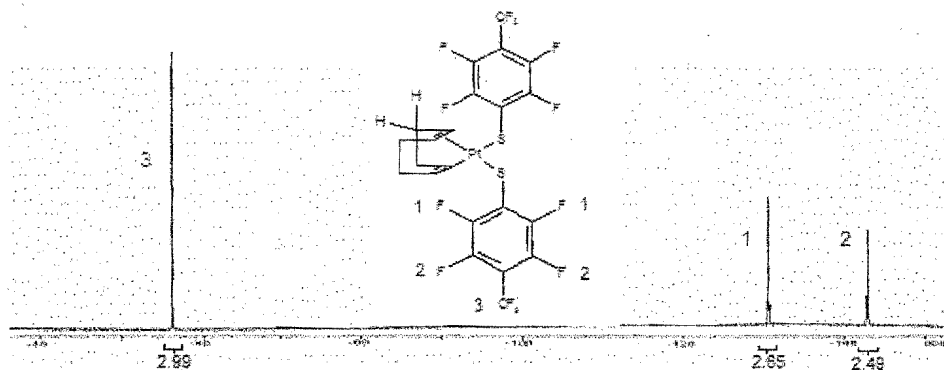


Figura 45: Espectro de RMN- $F^{19}$  para el complejo SR-09

Se pudieron obtener cristales del compuesto, permitiendo así realizar estudios de difracción de rayos X de los mismos, los cuales mostraron al platino en un ambiente cuadrado, coordinado a las dos dobles ligaduras del COD y a dos grupos  $SC_6F_4CF_3-p$  por el átomo de azufre. Las distancias y ángulos de enlace se enumeran a continuación:

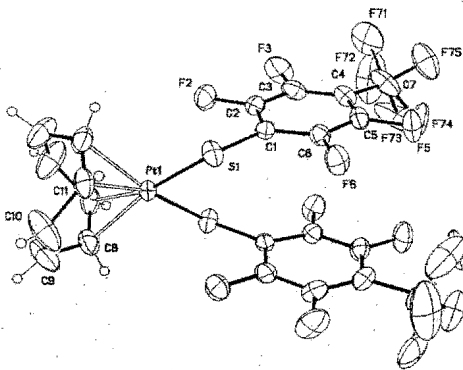
Tabla 32: Distancias de enlace [ Å ] y ángulos [°] para el compuesto SR-07

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)
S(1)-C(1)	1.754(4)
C(1)-C(6)	1.374(6)
C(1)-C(2)	1.388(6)
C(2)-F(2)	1.344(5)
C(2)-C(3)	1.370(7)
C(3)-F(3)	1.349(5)
C(3)-C(4)	1.370(7)
C(4)-C(5)	1.385(7)
C(4)-C(7)	1.508(7)
C(5)-F(5)	1.339(5)
C(5)-C(6)	1.376(6)
C(6)-F(6)	1.341(5)
C(7)-F(72)	1.206(11)
C(7)-F(73)	1.250(17)
C(7)-F(75)	1.285(8)
C(7)-F(74)	1.43(2)
C(7)-F(71)	1.451(15)
F(71)-F(72)	1.29(2)
F(72)-F(73)	1.48(3)
F(73)-F(74)	0.69(4)
C(8)-C(11)#1	1.366(8)
C(8)-C(9)	1.488(9)
C(9)-C(10)	1.453(10)
C(10)-C(11)	1.514(9)
C(11)-C(8)#1	1.366(8)
Pt(1)-F(2)	3.18
Pt(1)-F(6)	4.95
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)
C(1)-S(1)-Pt(1)	108.64(14)
C(6)-C(1)-C(2)	115.2(4)
C(6)-C(1)-S(1)	120.7(3)
C(2)-C(1)-S(1)	124.1(3)
F(2)-C(2)-C(3)	118.1(4)
F(2)-C(2)-C(1)	119.7(4)
C(3)-C(2)-C(1)	122.1(4)
F(3)-C(3)-C(4)	120.8(5)
F(3)-C(3)-C(2)	116.9(5)
C(4)-C(3)-C(2)	122.3(4)
C(3)-C(4)-C(5)	116.3(4)

C(3)-C(4)-C(7)	123.2(5)
C(5)-C(4)-C(7)	120.5(5)
F(5)-C(5)-C(6)	118.8(4)
F(5)-C(5)-C(4)	120.1(4)
C(6)-C(5)-C(4)	121.1(4)
F(6)-C(6)-C(1)	119.5(4)
F(6)-C(6)-C(5)	117.4(4)
C(1)-C(6)-C(5)	123.0(4)
F(72)-C(7)-F(73)	74.4(13)
F(72)-C(7)-F(75)	123.0(10)
F(73)-C(7)-F(75)	108.3(14)
F(72)-C(7)-F(74)	100.6(12)
F(73)-C(7)-F(74)	28.8(16)
F(75)-C(7)-F(74)	84.2(12)
F(72)-C(7)-F(71)	57.2(10)
F(73)-C(7)-F(71)	129.9(14)
F(75)-C(7)-F(71)	89.4(8)
F(74)-C(7)-F(71)	147.5(12)
F(72)-C(7)-C(4)	117.4(8)
F(73)-C(7)-C(4)	110.9(8)
F(75)-C(7)-C(4)	114.1(5)
F(74)-C(7)-C(4)	108.9(11)
F(71)-C(7)-C(4)	102.8(7)
F(72)-F(71)-C(7)	51.8(7)
C(7)-F(72)-F(71)	71.0(11)
C(7)-F(72)-F(73)	54.2(8)
F(71)-F(72)-F(73)	123.7(13)
F(74)-F(73)-C(7)	90(3)
F(74)-F(73)-F(72)	135(3)
C(7)-F(73)-F(72)	51.4(10)
F(73)-F(74)-C(7)	61(2)
C(11)#1-C(8)-C(9)	124.2(6)
C(11)#1-C(8)-Pt(1)	71.3(3)
C(9)-C(8)-Pt(1)	110.4(4)
C(10)-C(9)-C(8)	118.0(6)
C(9)-C(10)-C(11)	116.8(5)
C(8)#1-C(11)-C(10)	126.0(6)
C(8)#1-C(11)-Pt(1)	72.4(3)
C(10)-C(11)-Pt(1)	109.1(4)



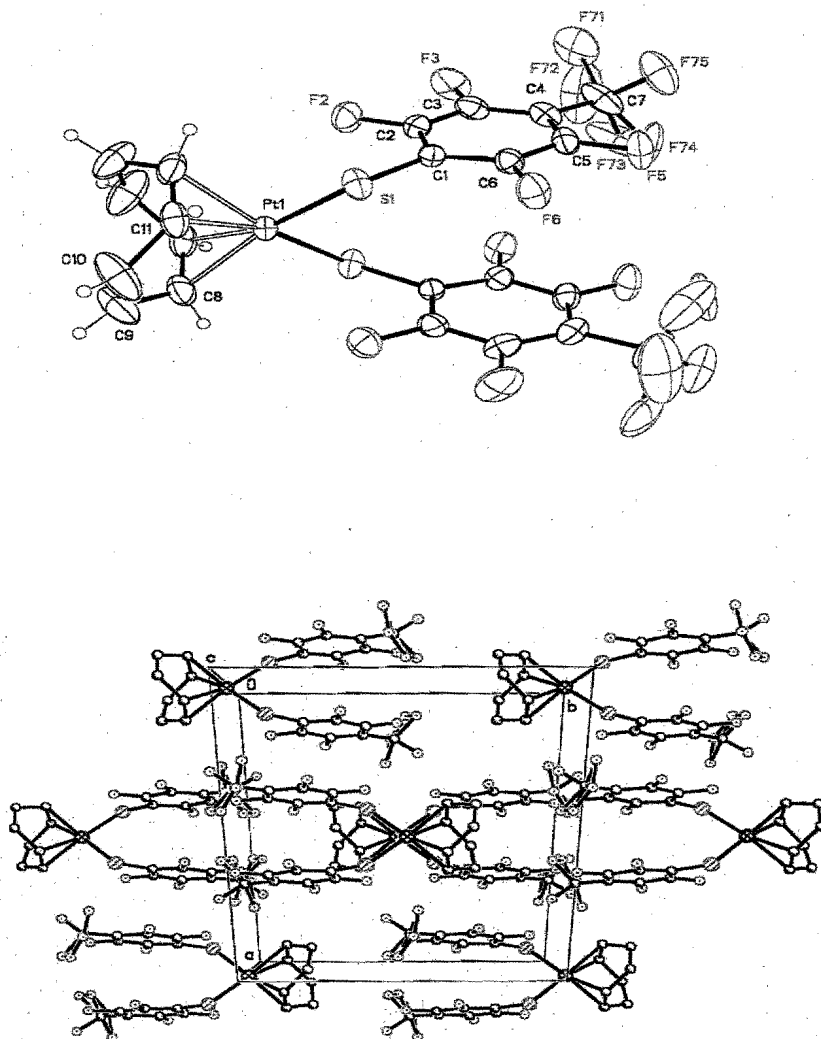


Figura 46: Estructura obtenida para el compuesto SR-09 por difracción de rayos X

Los rendimientos y los puntos de descomposición obtenidos para las sustancias trabajadas se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 33: Rendimientos y puntos de descomposición para las sustancias obtenidas.

Sustancia:	Rendimiento (%)	Punto de descomposición (°C)
SR-01	51	249-252
SR-02	94	264-268
SR-03	38	260-262
SR-04	93	247-250
SR-05	95	232-236
SR-06	96	221-226
SR-07	100	230-233
SR-08	100	280-284
SR-09	100	242-246

## Capítulo IV DISCUSIÓN

Los experimentos realizados llevaron a la formación de seis compuestos nuevos (la serie de compuestos  $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{COD})]$ , SR =  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}o$  (SR-01),  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}m$  (SR-02),  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}p$  (SR-03),  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-}o$  (SR-04),  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-}m$  (SR-05) y  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-}p$  (SR-06)) y tres sustancias ya informados con fines comparativos:  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2(\text{COD})]$  (SR-07),  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{COD})]$  (SR-08) y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3-}p)_2(\text{COD})]$  (SR-09). Además, se presentan por primera vez las estructuras de rayos X para los complejos SR-01, SR-07 y SR-09.

Los resultados obtenidos muestran que la presencia de grupos electroattractores sobre el anillo aromático unido a azufre tienen una influencia directa en el grado de polimerización de las moléculas formadas, al igual que la posición que estos grupos electroattractores tienen en el anillo. En primer lugar los compuestos SR-07, SR-08 y SR-09, los cuales poseen varios átomos de flúor, no presentan problemas en su síntesis y se obtiene la especie monomérica después de 24 h de reacción a temperatura ambiente y con rendimientos cercanos al 100 %, debido a la disminución de la densidad electrónica sobre el anillo y por consiguiente sobre el azufre. En este grupo de sustancias, el único problema que se presentó fue con el compuesto SR-08 por la presencia de un contaminante fluorado proveniente del tiol  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$  (a partir del cual se forma el tiolato de plomo, el cual es una de las materias primas utilizadas) que no se logró eliminar completamente aún cuando tanto la materia prima como el producto se pasaron por una columna de sílica gel.

Para la serie de compuestos con flúor en *orto*, *meta* y *para* (serie 1) y la que contiene al grupo  $\text{CF}_3$  en las mismas posiciones (serie 2), se observa que en las mismas condiciones en las cuales se prepararon los compuestos SR-07 a SR-09 (serie 3), sólo las

sustancias con el grupo electroattractor en *orto* se obtienen como monómeros, los demás polimerizan, por lo que para su preparación fue necesario disminuir la temperatura y el tiempo de reacción a 2.5 h en baño de hielo. En estas nuevas condiciones, las especies que contienen flúor en *meta* y *para*, muestran un cierto grado de polimerización. La formación de los polímeros de estas especies se observa como un ensanchamiento en las señales de RMN-<sup>1</sup>H debidas a los hidrógenos del COD, a la formación de un precipitado y a la aparición de señales en el espectro de masas mayores a la del ion molecular del monómero, aunque de mucho menor intensidad (para el compuesto SR-02 se observan señales a 752, 860 y 987 m/z, correspondientes a  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}m)_2(\text{COD})]$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}m)_2(\text{COD})_2]$  y  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}m)_3(\text{COD})_2]$  respectivamente, mientras que para el complejo SR-03 se observan las mismas señales, además de las asignadas a los siguientes iones:  $[\text{Pt}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_4(\text{COD})_2]$  (1309) y  $[\text{Pt}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_6]$  (1347)). En el caso del SR-03 la formación de polímeros insolubles puede explicar el menor rendimiento obtenido.

Para el compuesto con el grupo CF<sub>3</sub> en *para*, la formación de los polímeros se ve casi eliminada en las mismas condiciones de reacción, observándose en RMN-<sup>1</sup>H sólo por la aparición de una señal de baja intensidad al lado de la señal principal; por su parte, el compuesto SR-05 en las mismas condiciones no se forma; cambiando las condiciones de reacción a una hora y temperatura ambiente, se forma casi de forma exclusiva el monómero. En estos dos casos, también se observan señales por la técnica de FAB<sup>+</sup> mayores que el ion molecular y consistentes con las encontradas para los complejos SR-02 y SR-03. Para los complejos SR-05 y SR-06 se encontraron las siguientes señales: 852 m/z ( $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{COD})]$ ), 960 m/z ( $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{COD})_2]$ ), 1029 m/z ( $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_3(\text{COD})]$ ) y 1137 m/z ( $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_3(\text{COD})_2]$ ).

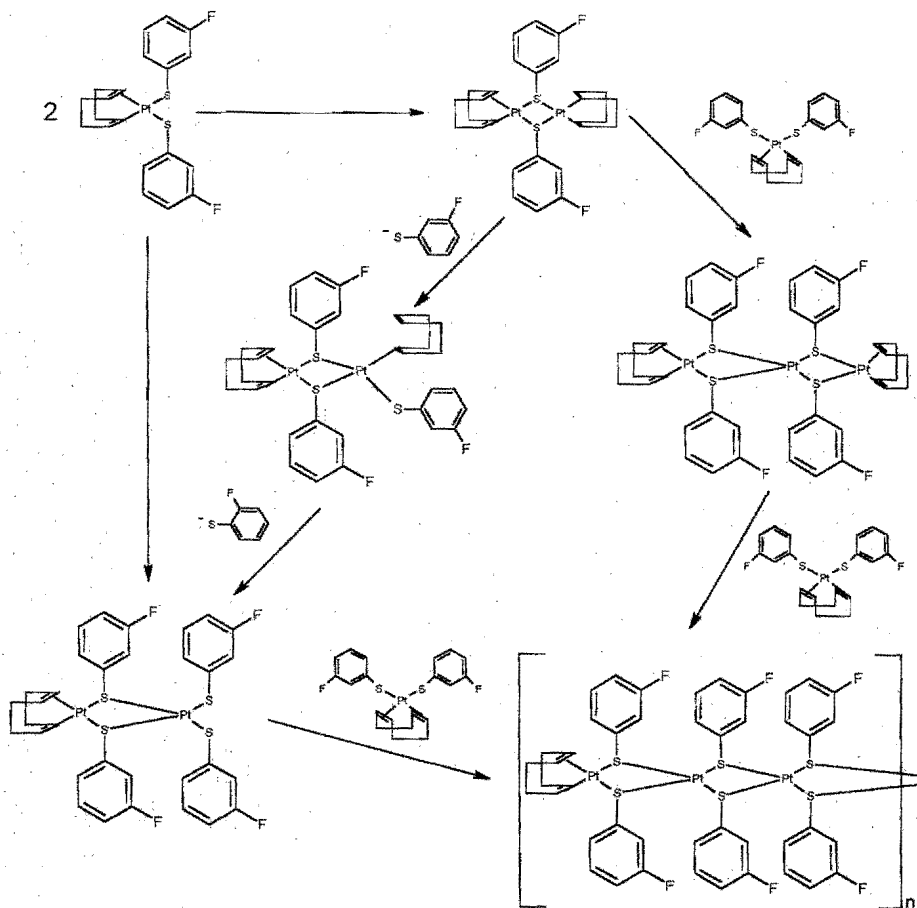


Figura 47: ruta propuesta para la polimerización del compuesto SR-02 con base en los iones obtenidos en FAB<sup>+</sup>. La misma ruta se plantea para los compuestos SR-03, SR-05 y SR-06.

De las reacciones analizadas, se puede observar que los anillos con grupos  $\text{CF}_3$  son menos propensos a formar polímeros que los anillos con átomos de flúor; incluso al comparar las especies con ambos grupos en *orto*, se observa una mayor tendencia a polimerizar del compuesto SR-01 en comparación al SR-04 observada como una disminución en el rendimiento de la reacción.

La tendencia a la polimerización de las series 1 y 2 tiene dos factores que influyen: el grupo electroattractor presente (flúor o  $\text{CF}_3$ ) y la posición del mismo (*orto*, *meta* o *para*). En el primer caso, el grupo  $\text{CF}_3$  desfavorece la formación de agregados en comparación al flúor debido a que al tener tres átomos electroattractores sobre un carbono retira densidad electrónica del anillo aromático por efectos inductivos, disminuyendo así la densidad electrónica sobre el átomo de azufre, lo que afecta directamente su capacidad de formar puentes entre átomos de platino. El flúor, por su parte, también tiene un fuerte efecto inductivo de desactivar al anillo aromático al retirarle densidad electrónica, pero los halógenos tienen un débil efecto de resonancia que dona densidad electrónica por la superposición del orbital  $p$  del par de electrones no compartidos con los orbitales  $\pi$  del anillo aromático<sup>81</sup>; resultando en una basicidad mayor del azufre, lo que favorece la formación de puentes en comparación al  $\text{CF}_3$ .

En cuanto a la posición del sustituyente electroattractor sobre el anillo, las posiciones *meta* y *para* se comportan de forma muy similar en los dos casos (para las moléculas que contienen flúor hay polimerización y para las que tienen el grupo  $\text{CF}_3$  se consigue el monómero casi exclusivamente) pero con los sustituyentes en la posición *orto* se obtienen los monómeros en las mismas condiciones de reacción que para las especies más electroattractoras trabajadas (los compuestos SR-07, SR-08 y SR-09). Este fenómeno no es posible atribuirlo sólo al grado de acidez que cada posición confiere al azufre<sup>82</sup>. Varios artículos en los que se analiza el efecto de la sustitución de hidrógeno por flúor en la posición *orto* de la trifenilfosfina muestran que este intercambio tiene un efecto electrónico despreciable sobre el átomo de fósforo, pero efectos estéricos considerables en las propiedades de la fosfina y de los complejos que forman con metales de transición; las diferencias las relacionan con el mayor tamaño del átomo de flúor en comparación al



hidrógeno<sup>83-85</sup>. Como se analizará más adelante, los átomos de flúor *orto* del anillo aromático pueden presentar cierto grado de interacción con el platino, lo que podría explicar la menor tendencia a polimerizar de estas especies, al bloquear este átomo las posiciones libres del platino (por arriba y abajo del cuadrado), ya sea por interacción con el platino o por un efecto estérico, impidiendo así un ataque de otro azufre al centro metálico, requerimiento necesario para la formación de los puentes.

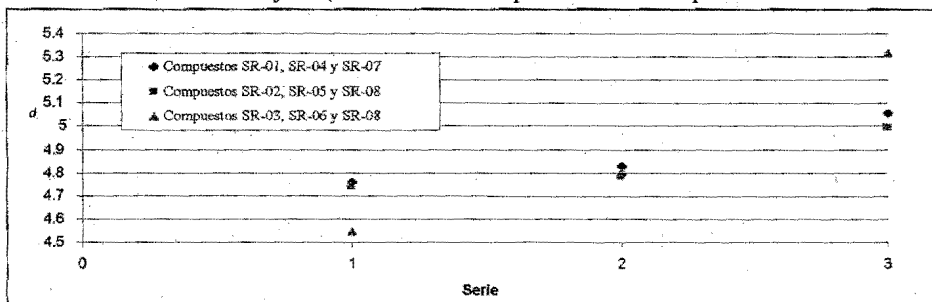
Para los monómeros de las sustancias obtenidas, los datos espectroscópicos de resonancia magnética nuclear tanto de protón como de flúor ofrecen información importante del comportamiento de las mismas; la posición, el tipo y el número de sustituyentes presentes en el anillo aromático afectan, en menor o mayor grado, los desplazamientos químicos de los hidrógenos del COD, de los átomos de flúor presentes y de las constantes de acoplamiento entre el platino y los hidrógenos vinílicos en los complejos trabajados. Los datos espectroscópicos obtenidos por RMN para los nueve complejos trabajados se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 34: Resultados espectroscópicos obtenidos para los nueve complejos trabajados, desplazamientos de los protones del COD, desplazamientos de los átomos de flúor de presentes en los anillos aromáticos y  $J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ :

Sustancia	$\delta\text{H}$ vinílicos	$\delta\text{H}$ apicales	$\delta\text{H}$ axiales	$\delta\text{F-o}$	$\delta\text{F-m}$	$\delta\text{F-p}$	$J(\text{Pt-H})$
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-o})_2(\text{COD})]$	4.759	2.564	2.198	-103.944	-	-	57.842
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-m})_2(\text{COD})]$	4.739	2.570	2.211	-	-113.800	-	51.034
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-p})_2(\text{COD})]$	4.544	2.579	2.268	-	-	-115.019	69.646
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-o})_2(\text{COD})]$	4.827	2.530	2.217	-60.839	-	-	55.445
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-m})_2(\text{COD})]$	4.776	2.610	2.249	-	-63.071	-	55.237
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-p})_2(\text{COD})]$	4.804	2.583	2.254	-	-	-62.799	56.173
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-p})_2(\text{COD})]$	5.059	2.680	2.354	-131.505	-140.243	-	57.038
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{COD})]$	4.992	2.677	2.352	-130.501	-162.946	-155.940	57.638
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{-p})_2(\text{COD})]$	5.317	2.746	2.456	-130.628	-142.859	-56.516	56.738
$[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$	5.618	2.722	2.271	-	-	-	66.945

Al comparar las tres series de sustancias trabajadas, los resultados muestran una tendencia hacia un mayor desplazamiento químico conforme el anillo aromático se vuelve más electronegativo:

Figura 48: comparación de los desplazamientos químicos de los H vinílicos del COD entre las series de sustancias trabajadas (la misma tendencia aparece en los demás protones del COD):



Serie 1: compuestos con flúor; Serie 2: compuestos con  $CF_3$ ; Serie 3: compuestos con 4 o más átomos de flúor.

también se puede observar que la capacidad electroattractora de los grupos  $CF_3$  es mayor que la de los átomos de flúor (considerando el enlace  $\sigma$  y la retrodonación  $\pi$ ), lo que confirma su menor capacidad de formar polímeros. La diferencia en desplazamientos entre las series 1 y 2 es pequeña, como es de esperar al sólo haber un sustituyente electroattractor en el anillo.

Los datos muestran que los desplazamientos químicos de los hidrógenos del COD se observan a campos más bajos conforme el grupo tiofluorado aumenta su electronegatividad, lo cual indica una disminución global en la densidad electrónica del ligante COD; la tendencia en desplazamientos para los demás hidrógenos presentes en el COD es similar a la observada para los protones vinílicos: muy pequeña para las series de flúor y  $CF_3$  y mayor en el caso de la serie polifluorada.

Cuando se comparan los desplazamientos químicos de la serie de sustancias con átomos de flúor o el grupo  $CF_3$  en *orto*, *meta* y *para*, se observa el siguiente comportamiento:

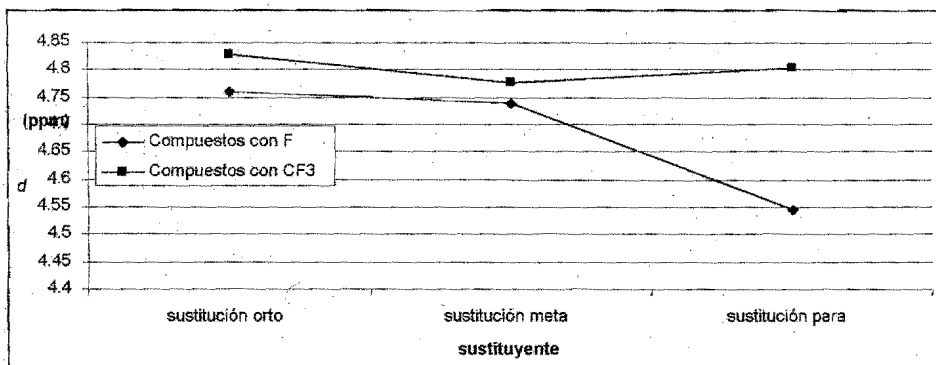


Figura 49: desplazamientos químicos para las series con flúor y  $\text{CF}_3$ .

Las dos tendencias resultantes difieren en su comportamiento, mientras que el desplazamiento químico para la serie de compuestos con *o*-F, *m*-F y *p*-F muestran valores similares para las dos primeras posiciones y una disminución para la última, en el caso de la serie *o*- $\text{CF}_3$ , *m*- $\text{CF}_3$  y *p*- $\text{CF}_3$ , el desplazamiento químico es casi igual para las tres especies.

La comparación de los desplazamientos en la serie 3 (con los tiolatos  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_5$  y  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3$ ) tampoco muestra un patrón claro:

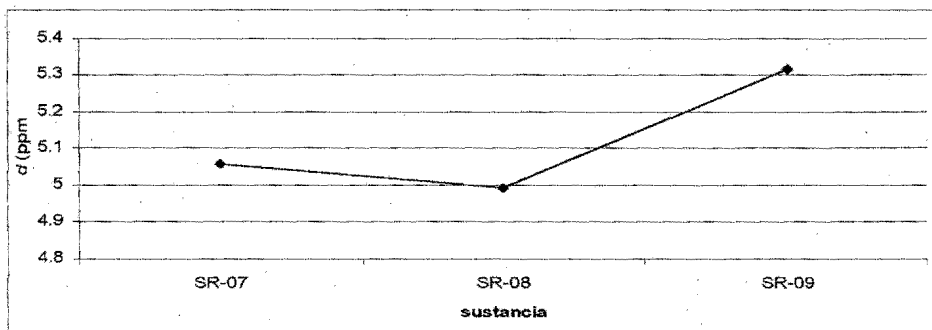


Figura 50: gráfica de desplazamientos para la serie 3

Para esta serie, los tiolatos  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p$  y  $\text{SC}_6\text{F}_5$  desplazan los hidrógenos vinílicos del COD a campos muy parecidos, mientras que en la especie con  $\text{CF}_3$  en *para* existe un desplazamiento de las señales a campos menores. La diferencia que se obtiene en el

desplazamiento entre los compuestos con los tiolatos  $SC_6H_4F-p$  y  $SC_6H_4CF_3-p$  en comparación a la diferencia entre el SR-07 y SR-09 es casi del doble, debido a que el anillo es más electronegativo.

Para la serie tres, el intercambio de un hidrógeno por flúor o  $CF_3$  en la posición *para* afecta la densidad electrónica sobre los átomos de flúor en las otras posiciones, como se puede observar por RMN- $^{19}F$ . Para el compuesto con  $SC_6F_4H$ , los *o*-F están a -131.505 y los *m*-F a ppm -140.243 ppm; con flúor en *para* los desplazamientos pasan a ser -130.501 y -162.946 ppm respectivamente y con el  $CF_3$  en la misma posición se ubican en -130.628 y -142.859 ppm, muy parecidos a los obtenidos para el compuesto SR-07.

Las constantes de acoplamiento son otro factor que difiere en las tres series; mientras que a lo largo de las series 2 y 3 se mantienen prácticamente constantes, para la serie 1 varían considerablemente entre sí, mostrando al compuesto con *m*-F con la menor constante de acoplamiento y al *p*-F con la mayor, con una diferencia entre ellos de alrededor de 18 Hz.

La constante de acoplamiento  $J(Pt-H)$  (olefina) es una buena prueba de la fuerza donadora del ligante R *trans* a la olefina y constantes de acoplamiento pequeñas se relacionan con una alta fuerza donadora de  $R^{30}$ , bajo este concepto, se puede decir que la fuerza donadora de los tiolatos con flúor es afectada por la posición que los mismos ocupan en el anillo, cosa que no ocurre para los tiolatos con  $CF_3$ . Para la serie 3 el intercambio de H por F o por  $CF_3$  no afecta de manera considerable la capacidad donadora del tiolato.

Por último, se logró obtener la estructura cristalina por medio de la difracción de rayos X para tres compuestos, el  $[Pt(SC_6H_4F-o)_2(COD)]$ , el  $[Pt(SC_6F_4H-p)_2(COD)]$  y el  $[Pt(SC_6F_4CF_3-p)_2(COD)]$ , algunos de los datos obtenidos son los siguientes:

Tabla 35: Datos selectos del sistema cristalino:

Datos	[Pt(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-o) <sub>2</sub> (COD)]	[Pt(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H-p) <sub>2</sub> (COD)]	[Pt(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> -p) <sub>2</sub> (COD)]
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C 1 2/c 1	P 1 21/c 1	C2/c
a	20.360(8) Å	12.195(5) Å	18.4374(15) Å
b	7.971(4) Å	7.081(5) Å	12.9716(10) Å
c	11.507(5) Å	23.572(5) Å	13.3604(11) Å
α	90°	90.000(5)°	90°
β	91.61(4)°	90.770(5)°	131.392(3)°
γ	90°	90.000(5)°	90°
Volumen	1866.7(14) Å <sup>3</sup>	2035.3(17) Å <sup>3</sup>	2397.1(3) Å <sup>3</sup>
Z	4	4	4
Densidad (calculada)	1,984 Mg/m <sup>3</sup>	2.172Mg/m <sup>3</sup>	2.210 Mg/m <sup>3</sup>

Tabla 36: distancias obtenidas:

distancia	[Pt(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-o) <sub>2</sub> (COD)] (Å)	[Pt(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H-p) <sub>2</sub> (COD)] (Å)	[Pt(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> -p) <sub>2</sub> (COD)] (Å)
Pt - S1	2.313	2.318	2.324
Pt - S2	2.313	2.326	2.324
Pt - C1	2.191	2.214	2.201
Pt - C2	2.178	2.201	2.188
Pt - C3	2.178	2.177	2.188
Pt - C4	2.191	2.190	2.201
S1 - C5	1.756	1.746	1.754
S2 - C6	1.756	1.762	1.754
S1 - S2	2.979	3.460	3.459
C1 - C2	1.377	1.403	1.365
C1 - C3	2.824	2.852	2.851
C1 - H1	0.980	0.980	0.980
Pt - F1	3.868	3.206	3.177
Pt - F2	4.317	3.369	3.177

Tabla 37: ángulos obtenidos:

ángulo	[Pt(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-o) <sub>2</sub> (COD)] (°)	[Pt(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H-p) <sub>2</sub> (COD)] (°)	[Pt(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> -p) <sub>2</sub> (COD)] (°)
S1 - Pt - S2	80.20	96.33	96.17
Pt - S1 - C5	110.54	108.28	108.63
Pt - S2 - C6	110.54	109.97	108.63
S2 - Pt - C1	94.00	89.08	87.61
S2 - Pt - C2	99.38	90.07	90.18
C1 - Pt - C2	36.76	37.06	36.23
C3 - Pt - C4	36.76	37.26	36.23
C1 - Pt - C3	80.54	80.71	81.03
C2 - Pt - C4	80.54	80.91	81.03

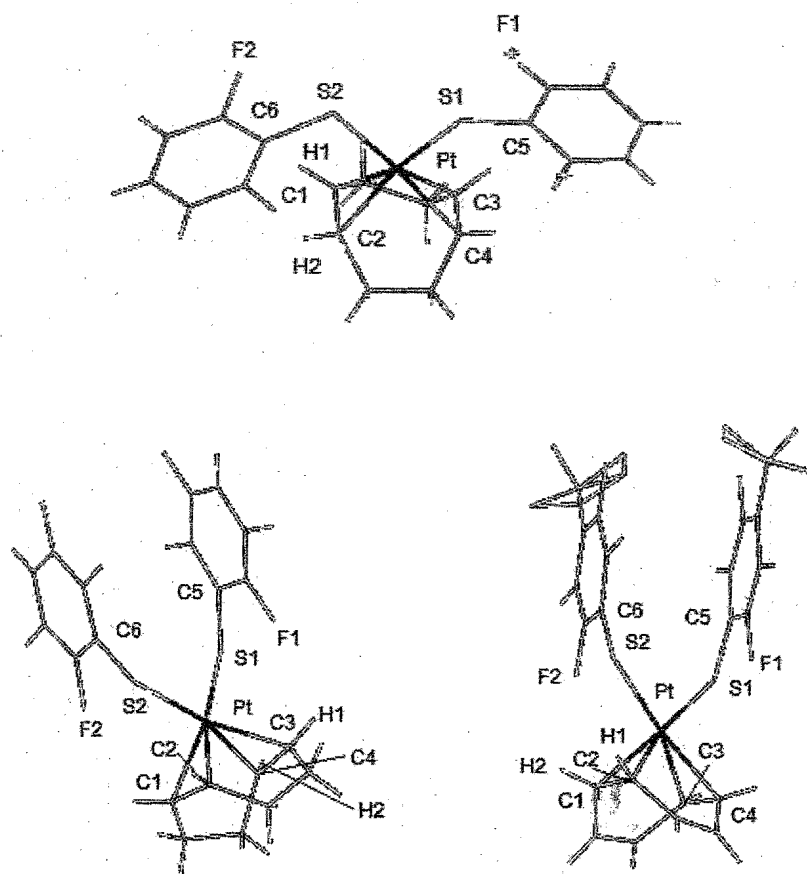


Figura 51: Estructuras de rayos X para SR-01, SR-07 y SR-09

Todos los cristales tienen sistema monoclinico y casi todos los átomos presentes se encuentran con la hibridación esperada: los azufres forman ángulos Pt-S-C<sub>ar</sub> entre 108° y 110°, correspondientes a una hibridación sp<sup>3</sup>, los ángulos de los carbonos del anillo son muy cercanos a 120° cada uno (sp<sup>2</sup>) mientras que el platino, si se considera que se une a las dobles ligaduras sobre el plano (S1, Pt, S2) forma los siguientes ángulos:

Tabla 38: ángulos calculados para el platino sobre el plano (S1, Pt, S2)

Ángulo	[Pt(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F- <i>o</i> ) <sub>2</sub> (COD)] (°)	[Pt(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H- <i>p</i> ) <sub>2</sub> (COD)] (°)	[Pt(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> - <i>p</i> ) <sub>2</sub> (COD)] (°)
S1 - Pt - S2	80.20	96.33	96.17
S1 - Pt - C'	96.74	89.81	88.70
S2 - Pt - C'	96.74	88.88	88.70
C' - Pt - C''	86.31	84.98	86.42

Donde C' se refiere a la intersección del enlace C1-C2 con el plano (S1, Pt, S2) y C'' a la intersección del enlace C3-C4 con el mismo plano.

los cuales corresponden a un cuadrado (hibridación  $dsp^2$  del platino). Los átomos que tienen enlaces distorsionados son los del COD debido a la torsión de este anillo.

Al comparar las tres estructuras obtenidas, la diferencia más notable es que en el caso del complejo SR-01 los anillos aromáticos se encuentran abiertos de tal manera que se alejen lo más posible uno del otro, mientras que en las especies SR-07 y SR-09, los anillos se encuentran paralelos (no eclipsados) de tal forma que están muy cercanos entre sí. Esto se puede entender en función de la densidad electrónica presente sobre el anillo del grupo tiolato, la cual si es grande como en el caso del SR-01, obliga a los anillos a separarse la mayor distancia posible entre sí, en cambio, al tener los complejos SR-07 y SR-09 una deficiencia de densidad electrónica sobre el anillo aromático favorece la cercanía del mismo con un flúor del anillo vecino, rico en densidad electrónica.

La diferencia en conformación entre SR-01 y los complejos SR-07 y SR-09 ocasiona un cambio significativo sólo en el ángulo S1-Pt-S2, el cual pasa de ser de alrededor de 80° a aproximadamente 96°, ocasionando así una disminución en los ángulos S-Pt-C' y S-Pt-C'' para compensar la diferencia. Por su parte, las especies SR-07 y SR-09 son prácticamente iguales entre sí, tanto en los ángulos que forman como en las distancias de enlace, aunque el compuesto SR-07 muestra un mayor

grado de desorden (todas las distancias entre sí son ligeramente diferentes mientras que en SR-09 hay un plano de simetría).

En cuanto a las distancias medidas, también son muy parecidas entre sí, incluyendo a las relacionadas con el COD, lo cual indica que las diferencias en desplazamiento discutidas anteriormente se deben a efectos electrónicos que no afectan las distancias existentes entre el platino y el COD. Existe una pequeña diferencia en las distancias S1-S2 entre el complejo SR-01 y los complejos SR-07 y SR-09, debida a la conformación que toma cada especie (la conformación de SR-01 favorece un acercamiento entre estos átomos en comparación al SR-07 y SR-09).

Es de destacar que si existe una diferencia en la distancia existente entre el flúor más cercano al platino de una especie a otra, mientras que para el SR-01 la distancia de enlace es de 3.868 Å, para los compuestos SR-07 y SR-09 son de 3.206 y 3.177 Å respectivamente. Aunque estas distancias se encuentran por encima del valor informado para la suma de los radios de van der Waals para estos elementos, la cual es de 3.05 Å<sup>86</sup>, se puede considerar que existe cierta interacción entre ambos átomos, pues el valor para las especies SR-07 y SR-09 es apenas mayor. Al haber un acercamiento entre el flúor y el platino se favorece la activación del enlace C-F, lo cual indica que las especies con anillos más electroattractores son mejores materias primas para buscar sistemas que activen este enlace, así mismo, la menor densidad electrónica sobre el anillo favorece la activación por metales ricos en electrones, como es el caso del platino; al no haber en los tiolatos  $SC_6F_4H-p$  y  $SC_6F_4CF_3-p$  un átomo de hidrógeno en la posición *orto*, se elimina la posibilidad de que el enlace activado sea el H-C.



Al comparar las distancias de enlace obtenidas entre el platino y los hidrógenos vinílicos del COD con otras estructuras reportadas que contienen este ligante<sup>25, 87-91</sup>, se observa que el ligante *trans* al COD no afecta de forma importante la distancia de enlace, ya que los valores informados se encuentran en un intervalo que va de 2.155 Å a 2.262 Å para moléculas con dos ligantes *trans* al COD iguales; las estructuras revisadas incluyen moléculas con grupos muy electroattractores como son el caso del  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]^{87}$  y el  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H-}o)_2(\text{COD})]^{88}$  y con ligantes electrodonadores fuertes como ocurre con el  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{COD})]^{25}$ , el  $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{COD})]^{89}$  y el  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{COD})]^{91}$ ; en este análisis tampoco se observa una relación entre la distancia de enlace y la electronegatividad del grupo *trans*, pues mientras las distancias medidas entre el platino y los hidrógenos vinílicos en el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  son 2.155, 2.178, 2.172 y 2.176 Å, para el compuesto  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H-}o)_2(\text{COD})]$  son 2.247, 2.253, 2.262 y 2.229 Å; por su parte el compuesto  $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{COD})]$  tiene las distancias reportadas de 2.250 y 2.257 Å (molécula simétrica). Un caso interesante ocurre para el compuesto asimétrico  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{COD})]^{90}$  en la cual se observa una disminución de la distancia a los carbonos vinílicos *trans* al tiolato (2.121 y 2.158 Å) pero un aumento de los *trans* al metilo con respecto a los reportados para el  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{COD})]$ .

Al comparar las distancias Pt-S en cuatro complejos que contienen al tiolato  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p$  unido a platino ( $[\text{Cp}^*\text{ClIr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2\text{IrClCp}^*] \text{C}_7\text{H}_8^{92}$ ,  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}o\text{-SCH}_2\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{F-}o)]^{93}$ ,  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}p\text{-SCH}_2\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{F-}p)]^{93}$  y  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_6](\text{NC}_{16}\text{H}_{36})_2^{58}$ ) con el complejo SR-07, se observa que no hay una diferencia significativa, incluso si se trata de tiolatos puente o tiolatos terminales (las distancias Pt-S en estos cuatro complejos van de 2.290 a 2.327

Å para los tiolatos puente y de 2.301 a 2.314 Å en los terminales). Las distancias que sí presentan una mayor variación son las existentes entre platino y el flúor más cercano, yendo de 2.983 a 3.876 Å, incluso existe una diferencia considerable para las especies  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}o\text{-SCH}_2\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{F-}o)]$  y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}p\text{-SCH}_2\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{F-}p)]$  (3.446 y 3.876 Å respectivamente) lo cual confirma que la cercanía de este átomo con el centro metálico también depende de los demás ligantes presentes y no sólo del tiolato que se utilice.

Con respecto al complejo SR-09 sólo se encontró una estructura de rayos X en la cual el tiolato  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{-}p$  forma un complejo, el  $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{-}p)_6](\text{NC}_{16}\text{H}_{36})_2^{58}$ , en el cual las distancias son de 2.305 y 2.324 Å para el enlace Pt-S<sub>terminal</sub> y 2.326 y 2.324 Å para el Pt-S<sub>puente</sub>, valores casi iguales a los obtenidos para el SR-09; la menor distancia encontrada entre el platino y un flúor es apenas superior a la del SR-09, siendo de 3.248 Å.

Con el tiolato  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}o$  sólo se encontró la estructura de rayos X para un compuesto de coordinación, el tris(2-fluorofeniltiolato)-(trifenilfosfina)-oxo-rutenio (V)<sup>42</sup>, por lo que no es posible realizar una comparación con el compuesto SR-01.

## Capítulo V

### CONCLUSIONES

- 1.- En el trabajo realizado se logró la síntesis de seis nuevas sustancias de platino: el  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}o)_2(\text{COD})]$  (SR-01),  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}m)_2(\text{COD})]$  (SR-02),  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{COD})]$  (SR-03),  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-}o)_2(\text{COD})]$  (SR-04),  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-}m)_2(\text{COD})]$  (SR-05) y el  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-}p)_2(\text{COD})]$  (SR-06), por medio de reacciones de metátesis entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  y el tiolato de plomo correspondiente ( $\text{Pb}(\text{SR}_f)_2$ ); las sustancias se caracterizaron por resonancia magnética de protón y de flúor, por espectroscopía de IR y por espectrometría de masas. Además, se prepararon las sustancias ya reportadas  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2(\text{COD})]$  (SR-07),  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{COD})]$  (SR-08) y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3-}p)_2(\text{COD})]$  (SR-09) con fines comparativos.
- 2.- De las nueve sustancias preparadas, se lograron obtener cristales de tres de ellas, de SR-01, de SR-07 y de SR-09, lo cual permitió resolver sus estructuras cristalinas por medio de difracción de rayos X; en el caso del compuesto SR-01, se trata de la primera estructura reportada para un compuesto de coordinación que tiene al ligante  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}o$  unido a platino.
- 3.- Las sustancias trabajadas tienden a formar polímeros, por lo que para obtenerlas como monómeros fue necesario variar las condiciones de reacción utilizadas. La tendencia a polimerizar de cada sustancia depende del sustituyente electroattractor presente (F o  $\text{CF}_3$ ), de la cantidad en la cual se encuentran y de la posición que ocupan en el anillo (*orto*, *meta* o *para*); las especies con cuatro o más átomos de flúor o con el sustituyente en *orto* son las menos propensas a polimerizar. Por su parte, el grupo  $\text{CF}_3$  en las

posiciones *meta* y *para* tiende menos a formar polímeros que su contraparte con flúor en las mismas posiciones.

- 4.- Los desplazamientos químicos de los hidrógenos del ligante COD son afectados por el fluorotiolato utilizado: los complejos cuyos ligantes contienen cuatro o más átomos de flúor (SR-07, SR-08 y SR-09) desplazan las señales a campos más bajos que los que tienen un solo flúor (SR-01, SR-02 y SR-03) o un grupo CF<sub>3</sub> (SR-04, SR-05 y SR-06). Entre estos últimos, los ligantes con CF<sub>3</sub> desplazan a campos menores, aunque la diferencia es pequeña.
  
- 5.- Las posiciones ocupadas por el grupo electroattractor en el anillo parecen no influir de forma significativa, o por lo menos no con una tendencia clara, en el desplazamiento químico de los hidrógenos analizados; lo mismo sucede al comparar la influencia del sustituyente en la posición *para* en la serie de compuestos [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H-*p*)<sub>2</sub>(COD)] (SR-07), [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(COD)] (SR-08) y [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-*p*)<sub>2</sub>(COD)] (SR-09), en los cuales se intercambia al hidrógeno por flúor o por CF<sub>3</sub>. En este intercambio del sustituyente *para* del fluorotiolato sí se afectan los desplazamientos químicos de los átomos de flúor en las posiciones *orto* y *meta* del anillo.
  
- 6.- La comparación de las tres estructuras cristalográficas obtenidas muestran como mayor diferencia la distribución de los anillos aromáticos del ligante fluorotiolato en el espacio, mientras que para el complejo SR-01 se encuentran separados entre sí lo más posible, para las sustancias SR-07 y SR-09 están paralelos (no eclipsados), lo que permite cierta interacción entre el anillo y un átomo de flúor del anillo adyacente.

7.- Para los tres compuestos de los cuales se obtuvieron estructuras de rayos X, todas las distancias y ángulos de enlace son muy parecidas, sin embargo, se observa una diferencia en la distancia existente entre el platino y el flúor *orto* más cercano, la cual se acorta conforme el grupo se vuelve más electroatractor. La disminución de la distancia Pt-F es un indicativo de que los sistemas con mayor cantidad de átomos de flúor en el anillo son mejores materias primas para buscar la activación del enlace carbono-flúor, ya que es necesario que exista una interacción entre el flúor y el metal para que la activación ocurra.

## Capítulo VI

### BIBLIOGRAFÍA

- I) *Anuario Estadístico de Comercio Exterior*. Banco de México. 2002.
- II) Rivera, G.; Bernès, S.; Rodríguez de Barbarin, C.; Torrens, H.; *Inorg. Chem.* **40** (2001) 5575.
- III) García, J.; Martins, E.; Morales, D.; Torrens, H.; del Rio, F. *Inorg. Chim. Acta.* **207** (1993) 93.
- 1) Hartley, F.R. (Editor). **The Chemistry of Platinum and Palladium**. Ed. Applied Science Publishers LTD. UK (1973) pp 1-7, 373, 386-388.
- 2) Hartley, F.R. (Editor). **Chemistry of the Platinum Group Metals**. Ed. Elsevier Science Publishing Co. Alemania (1991) pp 9-31.
- 3) Crabtree, R.H.; Torrens, H. **Platinum, Inorganic & Coordination Chemistry**. Inédito.
- 4) Szafran, Z.; et. al. **Microscale Inorganic Chemistry**. Ed. John Wiley and Sons. USA (1991) pp 296-298.
- 5) Cotton, F.A.; Wilkinson, G. **Química Inorgánica Avanzada**. Ed. Limusa. México (1999) pp 609-667, 1142-1160.
- 6) Hall, M.D.; Hambley T.W. *Coord. Chem. Rev.* **232** (2002) 49.
- 7) Chang, R. **Química**. 4ª Ed. Ed. McGraw-Hill. México (1997) pp 334, 336, 732-733, 893-899, 902-905, 908, 946.
- 8) Tuller, W.N. (Editor). **The Sulfur Data Book**. Ed. Freeport Sulphur Co. USA (1954) pp 3-12.
- 9) Brown, T.L.; Lemay, H.E.; **Química. La Ciencia Central**. 3ª Ed. Ed. Prentice-Hall. México (1987) pp 385-387, 682-686, 689-701.
- 10) Donohue, J.; "The structures of Elemental Sulfur", y; Burg, A.B. "Bonding Characteristics of the Sulfur Atom" en **Organic Sulfur Compounds**. Editado por Kharasch, N. Vol. I, Ed. Pergamon Press. UK (1961). Capítulo 1, pp 1-6 y Capítulo 4, pp 30-40.
- 11) Huheey, J.E.; Keiter, E.A.; Keiter, R.L.; **Química Inorgánica**. 4ª Ed. Ed. Oxford University Press, Harla México. México (1997) pp 899-901.
- 12) Hudlický, M. **Chemistry of Organic Fluorine Compounds**. Ed. Pergamon Press. Polonia (1961) pp 288-313, 332-357.
- 13) Smart, B. E. "Propiedades of Fluorinated Compounds: Physical and Physicochemical Propiedades", y; Filler, R.; Kirk, K. "Propiedades of Fluorinated Compounds: Biological Propiedades" en **Chemistry of Organic Fluorine Compounds II**.

Editado por Hudlický, M. y Pavlath, A.E. Ed. American Chemical Society. USA (1995) pp 979-1022.

- 14) Borden W.T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1998) 1919.
- 15) Tullo, A.H. *Business.* (sep. 2002), 15.
- 16) Sin autor, *News of the week.* (sep. 2000), 11.
- 17) O'Hagan, D.; Schaffrath, C. *Nature.* **416** (2002) 279.
- 18) Fekl, U.; van Eldic, R. *Organometallics.* **19** (2000) 3535.
- 19) O'Hagan, D.; Harper, D.B.; *J. Fluorine Chem.* **100** (1999) 127.
- 20) Doherty, N.M.; Hoffman, N.W.; *Chem. Rev.* **91** (1991) No. 4, 553.
- 21) Kuyper, J. *Inorg. Chem.* **18** (1979) No. 6, 1484.
- 22) Elschenbroich, C.; Salzer, A.; **Organometallics. A Concise Introduction.** 1<sup>a</sup> Ed. Ed. VCH. Alemania (1989) pp 252-266.
- 23) Oberbeckmann, N.; Merz, K.; Fischer, R.A. *Organometallics.* **20** (2001) 3265.
- 24) Kunkely, H.; Vogler, A.; *J. Organomet. Chem.* **553** (1998) 517.
- 25) Klein, A.; Klinkhammer, K.W.; Scheiring, T. *J. Organomet. Chem.* **592** (1999) 128.
- 26) Cooper, M.K.; Hair, N.J.; Yaniuk, D.W. *J. Organomet. Chem.* **150** (1978), 157.
- 27) Martín, M.; Sola, E.; Torres, O.; Plou, P.; Oro, L.A.; *Organometallics.* **22** (2003) 5406.
- 28) *Anuario Estadístico de Comercio Exterior.* Banco de México. 2002.
- 29) Bevilacqua, J.M.; Zuleta, J.A.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **32** (1993) 3689.
- 30) Klein, A.; van Slageren, J.; Zálaiš, S. *J. Organomet. Chem.* **620** (2001) 202.
- 31) Hughes, R.P.; Overby, J.S.; Lam, K.C.; Incarvito C.D.; Rheingold A.L. *Polyhedron.* **21** (2002) 2357.
- 32) Herberhold, M. **Metal  $\pi$  Complexes. Vol. II.** Ed. Elsevier Publishing Co. Netherlands (1972) pp 142-143.
- 33) Lee, T.R.; Whitesides, G.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 2576.
- 34) King, R.B.; Efraty, A. *Inorg. Chem.* **10** (1971) No. 7, 1376.
- 35) Fierro, J.L.G.; Martínez-Ripoll, M. Merchán, M.D.; Rodríguez, A.; Terreros, P.; Torrens, H.; Vivar-Cerrato, M.A. *J. Organomet. Chem.* **544** (1997) 243.

- 36) Tzeng B.C.; Chan, S.C.; Chan, Chan, M.C.W.; Che, C.M.; Cheung, K.K.; Peng, S.M.; *Inorg. Chem.* **40** (2001) 6699.
- 37) Wang, R.H.; Hong, M.C.; Su, W.P.; Liang, Y.C.; Cao, R.; Zhao, Y.J.; Weng, J.B.; *Polyhedron.* **20** (2001) 3165.
- 38) Chen, S.; Kimura, K.; *J. Phys. Chem. B.* **105** (2001) 5397.
- 39) Yee, C.; Scotti, M.; Ulman, A.; White, H.; Rafailovich, M.; Sokolov, J. *Langmuir.* **15** (1999) 4314.
- 40) Kim, J.S.; Reibenspies, J.H.; Darensbourg, M.Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 4115.
- 41) Tiburcio, J. Estudio del sistema catalítico  $[\text{Rh}(p\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-COD})]_2/n\text{PPh}_3$ . Tesis de Química UNAM. Facultad de Química. México (1993) pp 11-13.
- 42) Morales-Morales, D.; Zheng, Y.; Dilworth, J.R.; Redón, R.; Torrens, H.; *Inorg. Chim. Acta.* **314** (2001) 37.
- 43) Torrens, H. *Coord. Chem. Rev.* **196** (2000) 331.
- 44) Catalá, R.M.; Cruz-Garriz, D.; Sosa, P.; Terreros, P.; Torrens, H.; *J. Organomet. Chem.* **359** (1989) 219.
- 45) Cross, R.J.; Manojlović-Muir, L.; Muir, K.W.; Rycroft, D.S.; Sharp, D.W.A.; Solomun, T.; Torrens, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1976) 291.
- 46) Drew, D.; Doyle, R.J.; *Inorganic Synthesis*. Angelici, R.J., Ed. John Wiley & Sons. 1990, Vol. 28, p 346.
- 47) Arroyo, M.; Cervantes, R.; Gómez-Benítez, V.; López, P.; Morales-Morales, D.; Torrens, H.; Toscano, R.A.; *Synthesis.* (2003) No. 10, 1565.
- 48) Melman, J.H.; Rohde, C.; Emge, T.J.; Brennan, J.G.; *Inorg. Chem.* **41** (2002) 28.
- 49) Usón, R.; Forniés, J.; Tomás, M. *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 525.
- 50) Remy, D.C.; Rittle, K.E.; Hunt, C.A. Freedman, M.K.; *J. Org. Chem.* **41** (1976) No. 9, 1644.
- 51) Adams, D.J.; Tavener, S.J.; Clark, J.H. *J. Fluorine Chem.* **90** (1998) 87.
- 52) Adams, D.J.; Clark, J.H. *J. Org. Chem.* **65** (2000) 1456.
- 53) Plenio, H.; *Chem. Rev.* **97** (1997) 3363.
- 54) Bartolomé, C.; Espinet, P. Villafañe, F.; Giesa, S.; Martín, A.; Orpen, G.; *Organometallics.* **15** (1996) 2019.
- 55) Fitzgerald, M.; Emge, T.J.; Brennan, J.G.; *Inorg. Chem.* **41** (2002) 3528.



- 56) Candelas, G.; Cervantes, R.; Stern, V. Tiburcio, J.; Torrens, H.; inédito.
- 57) García, J.; Martins, E.; Morales, D.; Torrens, H.; del Rio, F. *Inorg. Chim. Acta.* **207** (1993) 93.
- 58) Rivera, G.; Bernès, S.; Rodríguez de Barbarin, C.; Torrens, H.; *Inorg. Chem.* **40** (2001) 5575.
- 59) Martín, E.; Toledo, B.; Torrens, H.; Lahoz, F.J.; Terreros, P. *Polyhedron.* **17** (1998) No. 23-24, 4091.
- 60) Arroyo, M.; Bernès, S.; Brianso, J.L.; Mayoral, E.; Richards, R.L.; Rius, J.; Torrens, H.; *J. Organomet. Chem.* **599** (2000) 170.
- 61) Terao, J.; Ikumi, A.; Kuniyasu, H.; Kambe, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) No. 19, 5646.
- 62) Murphy, E.F.; Murugavel, R.; Roesky, H.W. *Chem. Rev.* **97** (1997) No. 8, 3425.
- 63) Richmond, T.G.; *Topics Organomet. Chem.* **3** (1999) 243.
- 64) Chen, Q.; Freiser, B.S.; *J. Phys. Chem. A.* **102** (1998) 3343.
- 65) Atherton, M.J.; Fawcett, J.; Holloway, J.H.; Hope, E.G.; Karaçar, A.; Russell, D.R.; Saunders, G.C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 3215.
- 66) Whittlesey, M.K.; Perutz, R.N.; Moore, M.H.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1996) 787.
- 67) Kiplinger, J.L.; Richmond, T.G.; Osterberg, C.E.; *Chem. Rev.* **94** (1994) 373.
- 68) Deacon, G.B.; Forsyth, C.M.; Sun, J.; *Tetrahedron Lett.* **35** (1994) No. 7, 1095.
- 69) Richmond, T.G.; Osterberg, C.E.; Arif, A.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 8091.
- 70) Crespo, M.; Martínez, M.; Sales, J. *Organometallics.* **12** (1993) 4297.
- 71) Bosque, R.; Clot, E.; Fantacci, S.; Maseras, F.; Eisenstein, O.; Perutz, R.N.; Renkema, K.B.; Caulton, K.G. *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 12634.
- 72) Lucht, B.L.; Poss, M.J.; King, M.A.; Richmond, T.G.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 400.
- 73) Anderson, C.M.; Puddephatt, R.J.; Ferguson, G.; Lough, A.J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **18** (1989) 1297.
- 74) Anderson, C.M.; Crespo, M.; Jennings, M.C.; Lough, A.J.; Ferguson, G.; Puddephatt, R.J. *Organometallics.* **10** (1991) 2672.
- 75) Anderson, C.M.; Crespo, M.; Ferguson, G.; Lough, A.J. Puddephatt, R.J.; *Organometallics.* **11** (1992) 1177.
- 76) Crespo, M.; Solans, X.; Font-Bardín, M.; *J. Organomet. Chem.* **518** (1996) 105.

- 77) van der Boom, M.E.; Ben-Davis, Y.; Milstein, D.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1998) 917.
- 78) Peach, M.E. *Can. J. Chem.* **48** (1968) 2699.
- 79) Aizenberg, M.; Milstein, D.; *Science*. **265** (1994) 359.
- 80) Aizenberg, M.; Milstein, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 8674.
- 81) McMurry, J. **Química Orgánica**. Ed. Grupo Editorial Iberoamérica. México (1994) pp 555-557.
- 82) Morrison, R.T.; Boyd, R.N. **Química Orgánica**. Ed. Addison Wesley Iberoamericana. México (1987) pp 790-791, 953.
- 83) Fawcett, J.; Holloway, J.H.; Hope, E.G.; Saunders, G.C.; Atherton, M.J. *Acta Crystallogr. Sec. C*. **C52** (1996) 2463.
- 84) Atherton, M.J.; Fawcett, J.; Hill, A.P.; Holloway, J.H.; Hope, E.G.; Russell, D.R.; Saunders, G.C.; Stead, R.M.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 1137.
- 85) Coleman, K.S.; Holloway, J.H.; Hope, E.G.; Russel, D.R.; Saunders, G.C.; Atherton, M.J.; *Polyhedron*. **14** (1995) No. 15-16, 2107.
- 86) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- 87) Syed, A; Stevens, E.D.; Cruz, S.G.; *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3673.
- 88) Deacon, G.B.; Drago, P.R.; Gobbels, D.; Junk, P.C.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 167.
- 89) Wirwa, R. Poppitz, W.; Gorls, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 649.
- 90) Osakada, K.; Hosoda, T.; Yamamoto, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73** (2000) 923.
- 91) Deacon, G.B.; Hilderbrand, E.A.; Tiekink, E.R.T.; *Z. Kristallogr.* **205** (1993) 340.
- 92) Castellanos, A.; Garcia, J.J.; Torrens, H.; Bailey, N. Rodríguez de Barbarin, C.O.; del Río, F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 2861.
- 93) Bautista, J.; Bertran, A.; Bernes, S.; Duran, U.; Torrens, H.; *Rev. Soc. Quim. México.* **47** (2003) 44.

## GLOSARIO

**B3LYP** = programa computacional utilizado para realizar cálculos termodinámicos.

**c.c.f.** = cromatografía en capa fina.

**COD** = 1,5-ciclooctadieno.

**CT** = transferencia de carga por sus siglas en inglés.

**DME** = etilen glicol dimetil éter ( $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_3$ )

**dtbpm** = 1,1,3,3-tetra<sup>t</sup>butilpentano

**FAB** = Técnica de espectrometría de masas por bombardeo de átomos rápidos.

**LLCT** = transferencia de carga entre ligantes por sus siglas en inglés.

**LUMO** = orbital molecular de menor energía sin ocupar.

**m** = mediana.

**RMN-<sup>1</sup>H** = resonancia magnética nuclear de protón.

**RMN-<sup>19</sup>F** = resonancia magnética nuclear de flúor 19.

**s** = fuerte **S<sub>N</sub>2** = sustitución nucleofílica bimolecular.

**S<sub>N</sub>Ar** = sustitución nucleofílica aromática.

**SR-01** = complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}o)_2(\text{COD})]$ .

**SR-02** = complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}m)_2(\text{COD})]$ .

**SR-03** = complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{COD})]$ .

**SR-04** = complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}o)_2(\text{COD})]$ .

**SR-05** = complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}m)_2(\text{COD})]$ .

**SR-06** = complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}p)_2(\text{COD})]$ .

**SR-07** = complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-}p)_2(\text{COD})]$ .

**SR-08** = complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{COD})]$ .

**SR-09** = complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{-}p)_2(\text{COD})]$ .

**THF** = tetrahidrofurano.

**USAI** = Unidad de servicios de apoyo a la investigación.

**vs** = muy fuerte

**w** = débil