



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"SINTESIS DE NUEVOS DITIOETERES FLUORADOS Y SUS
COMPUESTOS CON PLATINO (III)"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

AMARANTA RAMIREZ ALMARAZ



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Prof. Hugo Torrens Miquel

Vocal: Profa. Laura María Gasque Silva

Secretario: Profa. Martha Sosa Torres

1er. Suplente: Profa. María de los Ángeles Martínez Olmedo

2o. Suplente: Prof. Juvenal Flores de la Rosa

Sitio donde se desarrollo el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química

División de Estudios de Posgrado

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

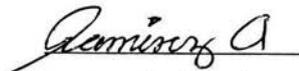
Laboratorio 209

Asesor: del tema:



Dr. Hugo Torrens Miquel

Sustentante:



Amaranta Ramírez Almaráz

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, que es un orgullo ser puma.

A Hugo Torrens, por sus enseñanzas, su invaluable ayuda, paciencia y soporte a lo largo de mi estancia por el 209.

A los proyectos de Investigación 25108E y IN116001 financiados por el CONACYT, para la realización de este trabajo.

A los chicos del laboratorio 209. Por todos los momentos que vivimos y su apoyo a lo largo del tiempo que trabajamos juntos.

A todos mis amigos de la Universidad, por su tiempo, confianza y momentos que hemos pasado a lo largo de todos estos años.

Al negocio de Polímeros de Ingeniería de DuPont México, en quienes encontré no sólo compañeros de trabajo, sino a buenos amigos. Gracias por toda su ayuda.

A mi familia: a mi hermana Diana, mis abuelitos Audina y Miguel, tíos y primos por todo su apoyo y cariño incondicional a lo largo de mi vida.

A Sara, Richard y Hallie por su ayuda y soporte de cada día.

Y finalmente a Chris, por estar aquí, hoy y siempre.

CONTENIDO

| | |
|---|----|
| ABREVIATURAS | v |
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| CAPITULO 1: | |
| ANTECEDENTES..... | 3 |
| 1.1. Clasificación de los ácidos y bases como duros y blandos | 3 |
| 1.2. Ligantes y el efecto quelato | 5 |
| 1.3. Ligantes con azufre..... | 6 |
| 1.4. Ligantes con tiolatos fluorados..... | 7 |
| 1.5. Complejos coordinados a Pt (II)..... | 8 |
| 1.6. Complejos cuadrados planos | 9 |
| CAPITULO 2: | |
| PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN..... | 10 |
| 2.1. Justificación de la investigación..... | 10 |
| 2.2. Objetivos del trabajo | 11 |
| 2.2.1. Objetivo general..... | 11 |
| 2.2.2. Objetivos particulares | 11 |
| CAPITULO 3: | |
| PARTE EXPERIMENTAL..... | 13 |
| 3.1. Equipo y materias primas | 13 |
| 3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo | 13 |
| 3.1.2. Resonancia magnética y nuclear..... | 13 |
| 3.1.3. Espectroscopia de masas..... | 13 |
| 3.1.4. Análisis elemental | 14 |
| 3.1.5. Estructuras cristalinas | 14 |
| 3.1.6. Puntos de fusión | 14 |

| | |
|---|----|
| 3.1.7. Reactivos | 15 |
| 3.1.8 Disolventes | 15 |
| 3.2. Síntesis de los ligantes ditióéter | 16 |
| 3.2.1. Síntesis del ditióéter $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ <u>1</u> | 16 |
| 3.3. Síntesis de los compuestos de coordinación a Pt(II)..... | 18 |
| 3.3.1. Síntesis del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ <u>6</u> | 18 |

CAPITULO 4:

| | |
|--|----|
| ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 20 |
| 4.1. Caracterización de los ligantes ditióéter..... | 20 |
| 4.2. Espectroscopia IR de los ligantes ditióéter | 21 |
| 4.3. Espectroscopia de masa..... | 22 |
| 4.3.1. Analizando la fragmentación de los ditióéteres | 22 |
| 4.3.2. Asignación de fragmentos..... | 24 |
| 4.4. Resonancia magnética nuclear de los ligantes ditióéter..... | 31 |
| 4.4.1. Compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ <u>1</u> | 31 |
| 4.4.2. Compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4$ -4 <u>2</u> | 36 |
| 4.4.3. Compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4$ -2 <u>3</u> | 39 |
| 4.4.4. Compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4$ -3 <u>4</u> | 42 |
| 4.4.5. Compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4$ -4 <u>5</u> | 45 |
| 4.5. Caracterización de los complejos de platino..... | 48 |
| 4.6. Compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ <u>6</u> | 49 |
| 4.6.1. Espectroscopia IR | 49 |
| 4.6.2. Análisis elemental y espectroscopia de masas | 50 |
| 4.6.3. Resonancia magnética y nuclear..... | 52 |
| 4.6.4. Difracción de rayos x..... | 55 |
| 4.7. Compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)$ <u>7</u> | 58 |
| 4.7.1. Espectroscopia IR | 58 |
| 4.7.2. Análisis elemental y espectroscopia de masas | 59 |
| 4.7.3. Resonancia magnética y nuclear..... | 61 |

| | |
|---|----|
| 4.8. Compuesto [PtCl ₂ (CH ₃ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ FH ₄ -2)] <u>8</u> | 63 |
| 4.8.1. Espectroscopia IR | 63 |
| 4.8.2. Análisis elemental y espectroscopia de masas | 64 |
| 4.8.3. Resonancia magnética y nuclear..... | 66 |
| 4.9. Compuesto [PtCl ₂ (CH ₃ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ FH ₄ -3)] <u>9</u> | 67 |
| 4.9.1. Espectroscopia IR | 67 |
| 4.9.2. Análisis elemental y espectroscopia de masas | 68 |
| 4.9.3. Resonancia magnética y nuclear..... | 70 |
| 4.9.4. Difracción de rayos x..... | 71 |
| 4.10. Compuesto [PtCl ₂ (CH ₃ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ FH ₄ -4)] <u>10</u> | 74 |
| 4.10.1. Espectroscopia IR..... | 74 |
| 4.10.2. Análisis elemental y espectroscopia de masas | 75 |
| 4.10.3. Resonancia magnética y nuclear | 76 |
| | |
| CONCLUSIONES | 79 |
| | |
| APÉNDICE | 81 |

ABREVIATURAS

| | |
|------------------|------------------------------|
| ppm | Partes por millón |
| RMN | Resonancia magnética nuclear |
| FAB ⁺ | <i>Fast atom bombardment</i> |
| | Bombardeo rápido de átomos |
| H ¹ | Núcleo de Hidrógeno |
| F ¹⁹ | Núcleo de Flúor |
| λ | Longitud de onda |
| δ | Desplazamiento químico |
| IR | Infrarrojo |
| Hz | Hertz |
| J | Constante de acoplamiento |

INTRODUCCIÓN

Estamos motivados a desarrollar estudios de investigación para generar nuevos compuestos y nos resulta interesante estudiar la química en compuestos de coordinación cuyos ligandos contienen azufre como átomos donadores y flúor como parte de su estructura. Ligandos de este tipo se usan en el presente trabajo, en donde las técnicas espectroscópicas resultan apropiadas para la caracterización de los mismos.

La química de los metales de transición unidos a ligandos donadores por azufre como son los grupos tiolato, tioéter, ditióéteres, etcétera son de un gran interés debido a su amplia variedad de propiedades estructurales, electrónicas, fisicoquímicas y biológicas^{1 2}.

Sí bien es frecuente que los compuestos de coordinación que contienen grupos SR muestren tendencia a formar especies poliméricas debido a la disponibilidad de pares electrónicos libres en el átomo de azufre, la tendencia disminuye a medida que la electronegatividad del grupo R aumenta, ya que reduce el carácter nucleofílico del átomo de azufre.

Dentro de los ligandos que se enlazan por azufre se encuentran los grupos tiolatos SR donde R representa una especie altamente donadora de densidad electrónica. Poseen una gran afinidad por ciertos iones metálicos con los que se forman enlaces fuertemente coordinados, para dar como resultado una extensa gama de estructuras y enlaces de distinta naturaleza, atribuyéndose esto a la

¹ Blower, P.J., Dilworth, J.R., *Coord. Chem. Rev.*, 1987, 76.

² Claver, C., Masdeu, A. M., Ruiz, N., Foces-Foces, C., Cano, F. H., Apreda, C., Oro, L. A., García, J y Torrens, H. *J.Organometallic Chem.*, 1990, 177.

relativa facilidad con que es posible modificar las propiedades electrónicas del azufre (electronegatividad, dureza, tamaño), mediante la elección adecuada del grupo R unido directamente al mismo.

Usando grupos electronegativos se reducen su capacidad para ceder densidad electrónica, aumentan su dureza y con esto, se disminuye su tendencia a formar compuestos poliméricos³.

Variando los grupos aniónicos, se puede hacer una comparación sistemática observando las características de los compuestos que se forman, con esta propuesta el presente trabajo se organiza de la siguiente manera:

El primer capítulo presenta los antecedentes e información relevante para el desarrollo experimental del trabajo. El segundo capítulo hace un planteamiento del problema, así como la justificación del mismo. El tercer capítulo describe la metodología experimental para la síntesis de los ligantes y sus complejos respectivos de platino (II), así como de la instrumentación y parámetros considerados de los datos obtenidos. El cuarto capítulo analiza y discute los resultados obtenidos. El último capítulo nos presenta las conclusiones de la investigación y finalmente se incluye un apéndice con información útil como referencia a cualquier aclaración.

³ Blower, P. J., Dilworth, J.R., *Coord. Chem. Rev.*, 1987, 76, 121.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

En 1923, G. N. Lewis⁴ propuso una definición del comportamiento químico en términos de recepción y donación de un par electrónico. Definió una base como donador de un par electrónico y un ácido como receptor de un par electrónico. La definición de Lewis incluye a todas las reacciones en las que interviene un ion hidrógeno, un ion óxido o las interacciones del disolvente, al igual que la formación de aductos ácido-base, y todos los compuestos de coordinación.

1.1. Clasificación de los ácidos y bases como duros y blandos

En 1963, Ralph Pearson sugirió la denominación de duros y blandos para clasificar a los ácidos y bases de Lewis. Las especies duras (ácidos o bases) tienden a ser pequeñas y poco polarizables, mientras que las especies blandas tienden a ser grandes y polarizables.

Los cationes duros son “similares” al protón: relativamente pequeños, carga alta y con pocos electrones de valencia que puedan ser polarizados. Los cationes blandos son grandes, con poca carga y con electrones de valencia que pueden ser polarizados.

Pearson sugirió la siguiente regla referida a la estabilidad de complejos: ácidos duros tienden a combinarse con bases duras y ácidos blandos tienen a combinarse con bases blandas.

⁴ G. N. Lewis, “Valence and Structure of Molecules”, The Chemical Catalogue, Co., Nueva York, 1923.

Hay que tener en cuenta que no existe una división estricta entre lo duro y lo blando. La simbiosis en esta regla es un aspecto muy importante, la adición de un sustituyente polarizable puede volver mas blando a un ácido duro y la presencia de un sustituyente atrayente de electrones puede reducir el carácter blando del mismo.

Los ligantes y los iones metálicos se clasifican como pertenecientes a ácidos o bases duros o blandos, de acuerdo a sus preferencias para enlazarse. Entre los iones metálicos clasificados como duros se encuentran los metales alcalinos, alcalinotérreos y a los metales de transición más ligeros en estado de oxidación más alto, como Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} y al ion hidrógeno. Los iones metálicos denominados blandos incluyen a los metales de transición más pesados y a los que se encuentran en bajos estados de oxidación como son Cu^{+} , Ag^{+} , Hg^{+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+} . Por tanto, es posible resumir la estabilidad de estos iones con sus respectivos ligantes para formar complejos de la siguiente forma:

Tabla 1.1. Estabilidad de complejos⁵

| Tendencia a acomplejarse con iones metálicos duros | Tendencia a acomplejarse con iones metálicos blandos |
|--|--|
| $N \gg P > As > Sb$ | $N \ll P > As > Sb$ |
| $O \gg S > Se > Te$ | $O \ll S < Se \sim Te$ |
| $F > Cl > Br > I$ | $F < Cl < Br < I$ |

Por ejemplo, algunos ligantes con fosfinas (R_3P), aminas, halógenos, CN^- y los sulfuros (R_2S) presentan una mucha mayor tendencia a coordinarse con Hg^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+} .

⁵ Huhecy E. James. *Química Inorgánica Principios de estructura y reactividad*, Harla, 1981, 300.

1.2. Ligantes y el efecto quelato

Cuando un ligante con más de un átomo donador actúa como polidentado, lo puede hacer de diferentes maneras: uniéndose a varios metales dando un complejo polinuclear o a un único metal formando lo que se llama quelato (de la palabra griega *quelos* que significa pinza).

Un ligante quelato o simplemente quelato, es un ligante en que los átomos ligantes y el centro metálico forman un anillo cerrado, llamado anillo quelato⁶. Este anillo se caracteriza por su número de eslabones, siendo el menor posible tres. Existe un aumento de estabilidad en los complejos que contienen anillos quelato, este fenómeno recibe el nombre de efecto quelato.

El principal factor de esta estabilidad es el factor entrópico, aunque algunos quelatos pueden tener también otra fuente de estabilidad como son factores estéricos o rigidez. También se sabe que los anillos quelato tienen, en gran medida el mismo tipo de necesidades estéricas que los anillos orgánicos, en lo que a conformaciones se refiere.

La estabilidad máxima se alcanza en anillos de cinco miembros, dado que el átomo metálico es más voluminoso que el átomo de carbono y los ángulos de enlace en el metal serán de 90° en complejos cuadrados planos y octaédricos, distinto a lo que sucede al ángulo máximo de enlace de 109.5° para el carbono.

⁶ Ribas Gispert Joan, *Química de Coordinación*, Edicions Universitat de Barcelona, 2000, 80.

1.3. Ligantes con Azufre

El azufre se encuentra en el grupo 16 de la tabla periódica, los compuestos de azufre en general y los tioles de bajo peso molecular en particular, son notorios por sus olores desagradables.

La energía de disociación del enlace S-H de los tioles es de aproximadamente 80 kcal/mol, la debilidad del enlace permite que los tioles sufran una reacción de apareamiento oxidativo cuando se tratan con agentes oxidantes leves, el producto formado es un disulfuro.

La facilidad de coordinación de los ligantes que contienen azufre se incrementa con el momento dipolar en el siguiente orden: $H_2S < RSH < R_2S$. Mientras que estabilidad de los complejos decrece en el siguiente orden: $S_2^- > RS^- > R_2S$

Los complejos con los ligantes H_2S o SH^- pueden sufrir fácilmente una reacción de desprotonación, por lo cual son poco estables. Esta es una de las principales razones por las que se encuentran pocos ejemplos con estos ligantes. Sin embargo, existen numerosos ejemplos de compuestos con los ligantes SR^- , por ejemplo los tiolatos son especies aniónicas derivadas de los tioles

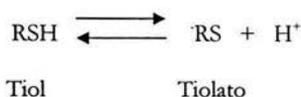


Figura 1.1. Reacción de desprotonación para tiol

Los tioles tienden a reaccionar con iones de metales pesados formando precipitados. Esta versatilidad se debe principalmente al hecho de que el grupo tiol (SH) puede actuar como donador de dos, cuatro o seis electrones.

Los tiolatos SR^- son ligantes aniónicos donadores por azufre, con fuerte afinidad hacia los iones metálicos. La coordinación de los tiolatos a los metales es variada, presentándose ejemplos en los que se coordinan de modo terminal o bien como puentes entre dos y hasta tres centros metálicos⁷.

La reactividad de los tiolatos SR^- está regulada básicamente por las características electrónicas del sustituyente R. Por ejemplo, mientras más electronegativo sea el grupo R, el azufre será menos básico debido al efecto inductivo del grupo R, que retira densidad electrónica del azufre lo cual se refleja como una menor tendencia a unirse a más de un centro metálico.

1.4. Ligantes con tiolatos fluorados

Una característica de los tiolatos es la similitud que guardan en su reactividad química con la de algunos halógenos, por esta razón se les incluye en el grupo de los pseudo halógenos⁸.

Uno de los comportamientos más comunes de los complejos de metales de transición con los grupos SR^- coordinados, es la tendencia a formar unidades oligo y poliméricas^{9 10}. Esta tendencia además de estar influenciada por el centro metálico y por efectos estéricos, es fuertemente

⁷ Blower, P.J., Dilworth, J.R., *Coord. Chem. Rev.*, 1987, 76, 121.

⁸ Nyholm, R.S., Skinner, J. F. & Stiddard, M.H. *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* 1968, 38.

⁹ Woodward, P., Dahl, L. F., Abel, E. W. & Crosse, B.C. *J. Amer. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1989, 169.

¹⁰ Davidson, J. I. & Sharp, D.W.A., *J. Amer. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 1957

dependiente de la electronegatividad del sustituyente R, que como ya sea ha mencionado, modifica las características donadoras del átomo de azufre.

Una de las estrategias para disminuir la tendencia a formar unidades polinucleares en los complejos con tiolato es la de incluir sustituyentes parcial o totalmente fluorados. Un ejemplo claro es el que se observa en los compuestos homolépticos con metales del grupo del platino con configuración d^8 .

En esta clase de compuestos se encontró que cuando el grupo R es C_6H_5 , no se pueden obtener especies monoméricas, y cuando R es C_6F_5 se aíslan los monómeros. Hecho que sin duda está relacionado a la electronegatividad del grupo R.

1.5. Complejos coordinados a platino (II)

El platino pertenece al grupo VIII de la tabla periódica y se le encuentra en forma natural como metal.

Por su importancia industrial y científica, han sido estudiados un número más o menos extenso de compuestos. Los principales estados de oxidación del Pt son II y IV; en el estado de oxidación II, el ion Pt tiene una configuración electrónica correspondiente a un d^8 , que corresponde preferencialmente a una geometría cuadrada plana, con las fórmulas ML_4^{2+} , ML_5^{2+} , ML_3X^+ , *etc.*

trans- ML_2X_2 , MX_4 y ML_3X_2 , donde L es un ligante neutro y X un ion mononegativo¹¹. Donde los compuestos se caracterizan por ser diamagnéticos, es decir tienen todos los espines apareados.

1.6. Complejos cuadrados planos

Los complejos cuadrados planos están menos favorecidos estéricamente que los complejos tetraédricos y, en consecuencia no se forman con ligantes voluminosos. Por otra parte, si los ligantes son lo suficientemente pequeños como para producir un complejo plano, es posible formar el correspondiente complejo octaédrico con otros dos enlaces sigma, presentándose poca o ninguna repulsión estérica adicional. Por consiguiente, los complejos cuadrados planos sólo se forman con unos cuantos iones metálicos. Los mas conocidos son las especies d^8 tales como Ni^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} , y Au^{+3} .

Así, que el prerrequisito para que se establezcan los complejos cuadrados planos¹², es la presencia de ligantes no voluminosos de campo fuerte que sean enlazantes pi lo suficientemente buenos como para compensar la “pérdida” energética, al preferir el numero de coordinación cuatro en lugar de seis.

Los complejos cuadrados planos rara vez muestran isomería óptica. El plano formado por los cuatro átomos ligantes y el ion metálico central generalmente es un plano especular e impide la posibilidad de asimetría óptica.

¹¹ Cotton F. A., Wilkinson G., *Química Inorgánica*, 2da. Reimpresión., Ed. Limusa, 1986.

¹² Huheey J. E., *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*, 4ª edición, Ed. Harla, S.A. de C.V. Pags 462-463.

Capítulo 2

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1. Justificación de la investigación

La razón principal del desarrollo de este trabajo, es el estudio de sistemas con ligantes que tienen azufre como átomos donadores. El estudio de compuestos con elementos del grupo 16 es de gran interés ya que funcionan como ligantes en una amplia variedad de compuestos de coordinación, en especial los ligantes azufrados muestran su versatilidad al coordinarse en una gran variedad de formas a los metales de transición.

Una forma de modificar las propiedades del átomo de azufre es usando sustituyentes electroattractores, en nuestro caso en particular con sustituyentes fluorados en el anillo, aunque esto también modifica las propiedades donadoras σ dependiendo de la posición del átomo de flúor en el anillo aromático. Cambiando las posiciones de los sustituyentes en el anillo aromático se propone modular las propiedades electrónicas del átomo de azufre con lo cual se espera observar la capacidad de coordinación del ligante ditioéter al centro metálico.

El trabajo está dirigido al estudio de un centro metálico de platino (II) unido a dos átomos de azufre en donde los átomos referidos son parte de un ditioéter y se encuentran unidos por una cadena de dos carbonos. Cada azufre tiene un sustituyente y a diferencia de otros trabajos presentados anteriormente, donde ambos sustituyentes son anillos aromáticos fluorados, en este caso el diseño de los sustituyentes del ditioéter se propone asimétrico: un sustituyente es un anillo

bencénico fluorado y el otro es un grupo metilo donde encontramos interesante introducir esta variable para investigar como influye en la obtención de resultados de la reacción propuesta.

2.2. Objetivos del trabajo

2.2.1. Objetivo General

El objetivo general de este trabajo es el estudio de un centro metálico de platino (II) con ditioéteres asimétricos fluorados.

2.2.2. Objetivos Particulares

- © Sintetizar y caracterizar una serie de cinco nuevos ligantes ditioéter asimétricos, modulando sus propiedades electrónicas al incluir sustituyentes fluorados en distintas posiciones en el anillo aromático.

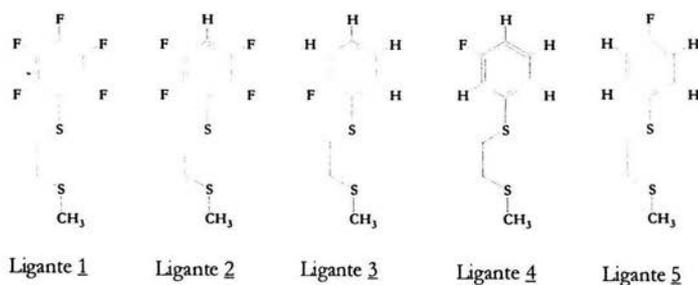
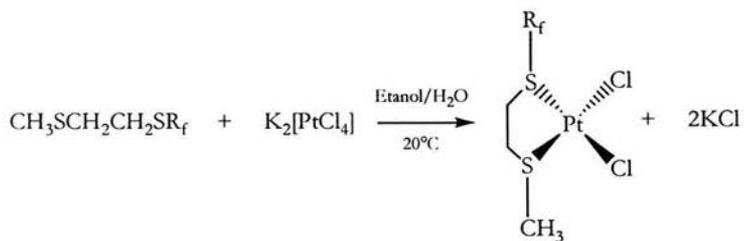


Figura 2.1. Ligantes propuestos

- © Estudio de las reacciones de Pt (II) con estos ligantes.



Complejo ($\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_5$ 6; 2,3,5,6- C_6HF_4 7; 2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ 8; 3- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ 9; 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ 10)

Figura 2.2. Complejos propuestos

- © Estudiar el efecto electrónico de los ligantes a su capacidad de coordinación al centro metálico.

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Equipo y materias primas

3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de los compuestos se adquirieron de un equipo Perkin-Elmer modelo FTIR 1600, en pastillas de KBr.

3.1.2. Resonancia magnética y nuclear

Los espectros de los compuestos se obtuvieron en espectrómetros de resonancia magnética nuclear de 300 y/o 400 MHz VARIAN (Unity INOVA) en la Unidad de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM. Los desplazamientos químicos están referidos a:

TMS: $\delta^1\text{H} = 0.00$ ppm

TFA: $\delta^{19}\text{F} = -77.00$ ppm

3.1.3. Espectrometría de masas

Los espectros de masa se obtuvieron por la técnica de ionización (FAB⁺) y se obtuvieron de un espectrómetro de masas de alta resolución Jeol (JMS-5X102A) por cromatografía de gases, en la

Unidad de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM. Para los análisis con la técnica FAB⁺ se empleó alcohol *o*-nitrobencílico como matriz y Xenón como gas de bombardeo.

3.1.4. Análisis elemental

Los resultados de análisis elemental se obtuvieron en un equipo microanalizador Fisons EA1108 (CHNS-0) en la Unidad de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM y en los laboratorios Galbraith, USA.

3.1.5. Estructuras cristalinas

La determinación de las estructuras cristalinas por difracción de rayos X, se adquirieron en un difractómetro Siemens P4/PC, utilizando radiación de Mo-K α ($\lambda=0.71073\text{\AA}$), a un voltaje de 50 KV y una corriente de 30 mA, la temperatura de trabajo es de 298K. La solución se realizó por métodos directos y mapas de Fourier, ayudados por el sistema SHELXTL 5.03 y SHELX97-2, en la Unidad de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM.

3.1.6. Puntos de fusión

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones con escala de 20 °C a 300°C y se informan sin corrección.

3.1.7 Reactivos

- © 2-cloroetilmetil tioéter, Aldrich Chem. Co.
- © $K_2[PtCl_4]$, Aldrich Chem. Co.
- © $Pb(SC_6F_5)_2$
- © $Pb(SC_6HF_4-4)_2$
- © $Pb(SC_6H_4F-2)_2$
- © $Pb(SC_6H_4F-3)_2$
- © $Pb(SC_6H_4F-4)_2$

Todas las sales de plomo fueron preparadas según se reporta en la literatura¹¹

3.1.8 Disolventes

- © Acetona, J.T. Baker
- © Tolueno, J.T. Baker
- © Hexano, J.T. Baker
- © Diclorometano, J.T. Baker
- © Alcohol Etilico, J.T. Baker
- © Agua Destilada

¹¹ Peach, M.E. *Can. J. Chem.*, 1968, **46**, 2699.

3.2. Síntesis de los ligantes ditióéter

3.2.1. Síntesis del ditióéter $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$, **1**

Todos los ligantes ditióéter se sintetizaron como se describe a continuación, las particularidades de cada reacción se mencionan en la tabla 3.1.



Es necesario agregar un exceso de $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ o de lo contrario la reacción no se lleva a cabo. En un matraz redondo de 100 mL con una boca, se disuelven 1.9031 g (3.14 mmol) de pentafluortiofenolato de plomo en 25 mL de acetona. En un vaso de precipitados de 50 mL se disuelven 0.6955 g más un exceso del 20% (7.54 mmol) de 2-cloroetil metil tioéter en 5 mL de acetona. La disolución de 2-cloroetil metil tioéter se agrega lentamente a la disolución con la sal de plomo, esta adición no genera una reacción violenta.

La mezcla de reacción se mantiene en agitación, se adapta un refrigerante en posición de reflujo y se deja reaccionar por 6 horas a una temperatura de 45 °C. Pasado este tiempo, la reacción pasa de una disolución amarilla a una suspensión blanca. el seguimiento de la reacción por medio de cromatografía en capa fina nos muestra que hay cuatro productos en la reacción. Dos incoloros compuestos incoloros, un polvo blanco y otro polvo más ligeramente amarillo.

Uno de los compuestos incoloros se identificó como tioéter que no reaccionó, el otro compuesto incoloro es nuestro producto esperado, el compuesto amarillo es una pequeña cantidad

de sal de plomo que no reaccionó y el último producto, un polvo de color blanco es cloruro de plomo subproducto de la reacción.

Se detiene la agitación, se desmonta el reflujo para dejar enfriar permitiendo que un precipitado color blanco (PbCl_2) se asiente. Posteriormente se filtra con ayuda de una cánula y papel filtro No. 42. La disolución de acetona con ditioéter se pasa al rotavapor, una vez evaporado el disolvente queda un líquido aceitoso de color amarillento.

Para remover los restos de sal de plomo que pudieran haber quedado en el ditioéter, este se purifica por cromatografía en columna (pipeta Pasteur) de sílica gel con diámetro de partícula 0.062-0.2 mm., usando hexano como eluyente. Al evaporar el hexano, queda un líquido amarillento aceitoso, que se purifica por presión reducida para separar del ligante el exceso de ditioéter que se usó para la reacción. Al final se obtienen 1.48 g (5.34 mmol) de un líquido de color amarillo claro, el rendimiento es del 98.5 %.

Tabla 3.1. Rendimiento ligantes obtenidos

| Ligante | Disolvente reflujo | Tiempo de reacción (hrs.) | Rendimiento % |
|---|-----------------------|------------------------------|------------------|
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ <u>1</u> | Acetona | 6 | 98.5 |
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4$ -4 <u>2</u> | Tolueno | 10 | 98.3 |
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -2 <u>3</u> | Tolueno | 12 | 98.7 |
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 <u>4</u> | Tolueno | 12 | 97.8 |
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -4 <u>5</u> | Tolueno | 12 | 98.4 |

3.3. Síntesis de los compuestos de coordinación a Pt(II)

3.3.1. Síntesis del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)] \underline{6}$

Todos los compuestos de coordinación se sintetizaron como se describe a continuación. En un matraz Schlenck de 50 mL se disuelven 0.0295 g (0.11 mmol) de $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ en 20 mL de etanol.

Aparte, en un vaso de precipitados se disuelven 0.0446 g (0.11 mmol) de $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ en la mínima cantidad de agua posible, a esta disolución se agrega gota a gota etanol, hasta el punto de precipitación cuidando de que no exceder la cantidad de etanol que se requiere, sólo hay que llegar al umbral.

Esta disolución se agrega cuidadosamente a la disolución del ligante con etanol. Se deja en agitación por 6 horas a temperatura ambiente, al término de este tiempo la disolución a pasado de un color rojizo-anaranjado a una disolución amarilla. Se evapora el disolvente a presión reducida, nos queda un polvo amarillo, que se redisuelve en acetona y con ayuda de una cánula y papel filtro No. 42 se filtra, en el fondo del matraz queda el KCl como subproducto de reacción. Se evapora la acetona y nos queda un polvo aceitoso de color amarillo.

Para remover los restos de ditioéter que pudieran haber quedado, se toma una placa y se purifica por cromatografía en columna de sílica gel con diámetro de partícula 0.062-0.2 mm., usando una mezcla de acetona-hexano (2:1) como eluyente. Al evaporarse el eluyente queda un polvo cristalino de color amarillo. Al final se obtienen 0.558 g (1.03 mmol), el rendimiento es del 83 %.

Tabla 3.2. Rendimiento complejos obtenidos

| Compuesto | Tiempo de reacción (hr) | Rendimiento % |
|--|-------------------------|---------------|
| $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ <u>6</u> | 6 | 83 |
| $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)]$ <u>7</u> | 8 | 79 |
| $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})]$ <u>8</u> | 8 | 64 |
| $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})]$ <u>9</u> | 8 | 68 |
| $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})]$ <u>10</u> | 8 | 76 |

Capítulo 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan y discuten los resultados en relación a los nuevos ligantes obtenidos, así como a sus respectivos compuestos de coordinación con platino (II).

4.1. Caracterización de los ligantes ditióéter

Mediante reacciones de metátesis entre una serie de tiofenolatos de plomo, de fórmula general $Pb(SR_f)_2$ ($R_f = C_6F_5$; C_6HF_4-4 ; C_6H_4F-2 ; C_6H_4F-3 ; C_6H_4F-4); y 2-cloroetil metil tioéter $CH_3SCH_2CH_2Cl$, se obtuvieron cinco nuevos ditióéteres fluorados, con dos átomos de azufre cuya capacidad coordinativa debe ser distinta en virtud de los diferentes sustituyentes R_f y CH_3 unidos a ellos.

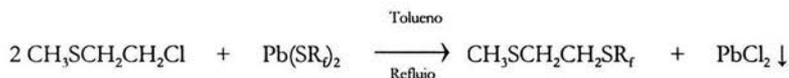


Figura 4.1. Esquema de reacción para obtención de los ditióéteres

A partir de la reacción mencionada, se obtuvieron una serie de cinco ligantes, formulados como $CH_3SCH_2CH_2R_f$ ($R_f = C_6F_5$ 1; C_6HF_4-4 2; C_6H_4F-2 3; C_6H_4F-3 4; C_6H_4F-4 5). Estos cinco compuestos son líquidos a temperatura ambiente y son completamente solubles en los disolventes más comunes (acetona, diclorometano, hexano), como subproducto de la reacción se obtiene $PbCl_2$.

La caracterización de los ligantes se llevo a cabo mediante espectroscopia vibracional, espectrometría de masas, y RMN de 1H y ^{19}F .

4.2. Espectroscopia IR de los ligantes ditióeter

En los espectros de IR, que encuentran disponibles en el apéndice en caso de que se quieran consultar (Págs. 81-83) podemos observar la presencia de señales correspondientes¹²a:

- ⊗ Bandas asignables a los anillos aromáticos: alrededor de 3000-3100 cm^{-1} para vibración C-H y alrededor de 1450-1800 cm^{-1} para vibración C-C.
- ⊗ Bandas alrededor de 1100-1350 cm^{-1} que se asigna a vibración F- C _{aromático}.
- ⊗ Bandas asignables al grupo tioéter: alrededor de 1360 cm^{-1} (deformación S-CH₂); y alrededor de 1310 cm^{-1} (deformación S-CH₃).
- ⊗ Banda alrededor de 600-700 cm^{-1} consecuencia de la vibración S-C.

Tabla 4.1. Bandas de absorción en IR de los ditióeteres obtenidos

| Asignación | Frecuencias características cm^{-1} |
|--|---|
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ 1 | 2922, 1638 , 1514, 1486, 1374 , 1292 , 1090 , 980, 862, 668 |
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4$ -4 2 | 3073 , 1630 , 1488, 1378 , 1232 , 1174, 916, 891, 712, 685 , 552 |
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -2 3 | 3058 , 1588 , 1570, 1468, 1378 , 1320 , 1265 , 1047, 744, 674 |
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 4 | 3062 , 1598 , 1578, 1322 , 1216 , 1168, 880, 776, 678 , 520 |
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -4 5 | 3058 , 2915, 1583 , 1489, 1395 , 1320 , 1227 , 828, 627 , 516 |

¹² E. Prestch, P. Bühlmann, C. Affolter, Structure Determination of Organic Coumpounds, Tables of Spectra Data, 3rd Ed., Springer, Berlin, 2000.

4.3. Espectroscopia de Masas

4.3.1. Analizando la fragmentación de los ditióéteres

El comportamiento de fragmentación de los mercaptanos es muy parecido al de los alcoholes alifáticos y una comparación similar puede establecerse entre éteres y tioéteres¹³. Un modo de ruptura de enlace favorecido en estos fragmentos, se da en la posición α , pero fisiones en β (m/e 61) y γ (m/e 75) son también observadas.

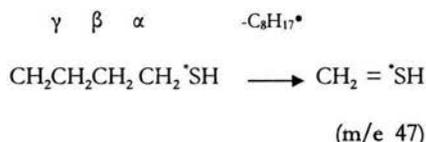


Figura 4.2. Modo favorecido de ruptura para tioéteres

Para compuestos de fórmula general $\text{R-S-C}_n\text{H}_{2n}\text{-S-R}$ el patrón de fragmentación es cercano al establecido para tioéteres simples, aunque la presencia de los dos átomos de azufre se hace notar¹⁴. Comparando con otros compuestos azufrados se tienen en común iones moleculares de altas intensidades.

En ditióéteres, la fragmentación más significativa se da también en α . Los productos resultantes pueden dar lugar a la eliminación de una molécula de olefina, si un grupo $-(\text{CH}_2)_n-$ esta unido al sulfuro.

¹³ Budzikiewicz, H.; Djerass C.; William D., Holden-Day Inc., Mass Spectrometry of Organic Compounds, 1967, Pág. 286.

¹⁴ Idem.

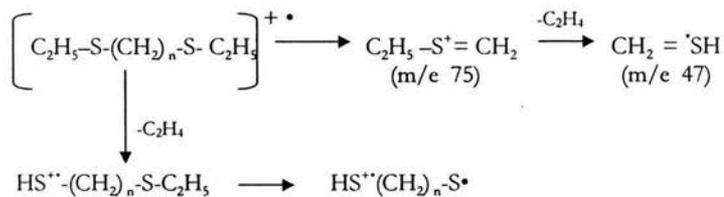


Figura 4.3. Patrón de fragmentación para ditioéteres

De igual manera, el estudio de reacción de los tioéteres aromáticos es de gran interés ya que se observan numerosos arreglos estructurales durante la degradación por impacto electrónico¹⁵.

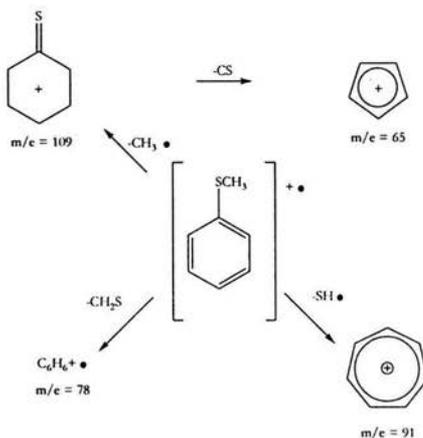


Figura 4.4. Patrón de fragmentación para tioéter aromático

Así como existen similitudes en los patrones de fragmentación entre los grupos alcohol, éter y tioéter, existen también desde luego algunas diferencias, la más significativa entre estos grupos es la abundancia relativa del pico del ion molecular. Los picos de los iones moleculares son de particular

¹⁵ Budzikiewicz, H.; Djerass C.; William D., Holden-Day Inc., *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, 1967, Chapter 7. Page 287.

utilidad pues permiten en algunos casos reconocer la presencia de azufre sin un análisis elemental o masas de alta resolución que se determina a través de la existencia de un pico a dos unidades de masa sobre el ion molecular, debido al 4.4% en abundancia del isótopo ^{34}S .

4.3.2. Asignación de fragmentos

Las masas moleculares de los compuestos preparados se corroboraron con la presencia del ion molecular en los espectros.

Tabla 4.2. Espectrometría de masas de los ligantes $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{R}_f$

| Asignación | Ion molecular m/z | PM calculado |
|---|----------------------|-----------------|
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ 1 | 276 | 274 |
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4$ -4 <u>2</u> | 256 | 256 |
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -2 <u>3</u> | 202 | 202 |
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 <u>4</u> | 202 | 202 |
| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -4 <u>5</u> | 202 | 202 |

En todos los casos el pico base se observa en $m/z=75$ y se asigna al fragmento $(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2)^+$; también se tiene en común a $m/z=61$ $(\text{CH}_3\text{SCH}_2)^+$; y $m/z=45$ $(\text{S}=\text{CH})^+$;

mismos que concuerdan con los patrones de fragmentación característico de los ditioéteres sugeridos en la literatura¹⁶.

A continuación se muestran los patrones isotópicos simulados comparados con los espectros experimentales obtenidos.

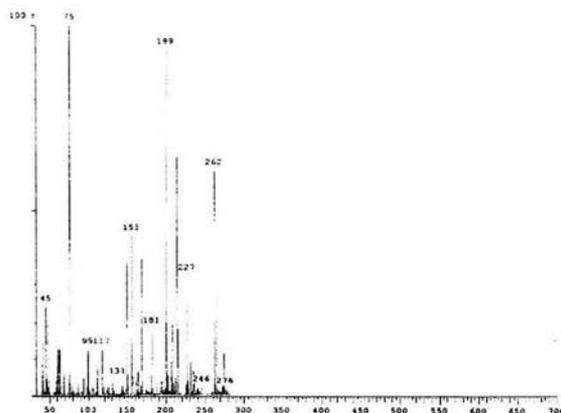


Figura 4.5. Espectro masas del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ (PM 274)

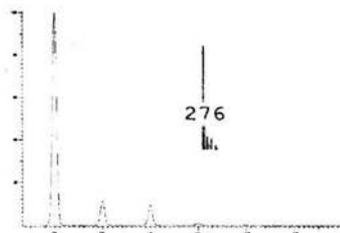
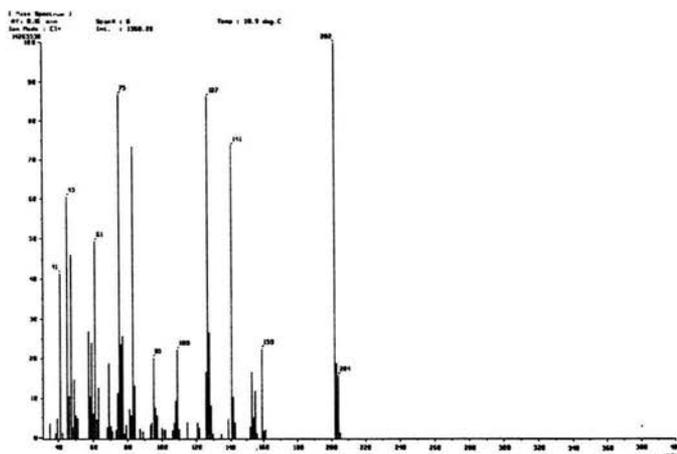


Figura 4.6. Patrón isotópico simulado por el programa MWC v6.19¹⁷ para $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ (PM 274)

¹⁶ Budzikiewicz, H.; Djerass C.; William D., Holden-Day Inc., *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, 1967, Cap. 7, Pág. 283.

¹⁷ Molecular Weight Calculator, Versión 6.19, por Matthew Monroe



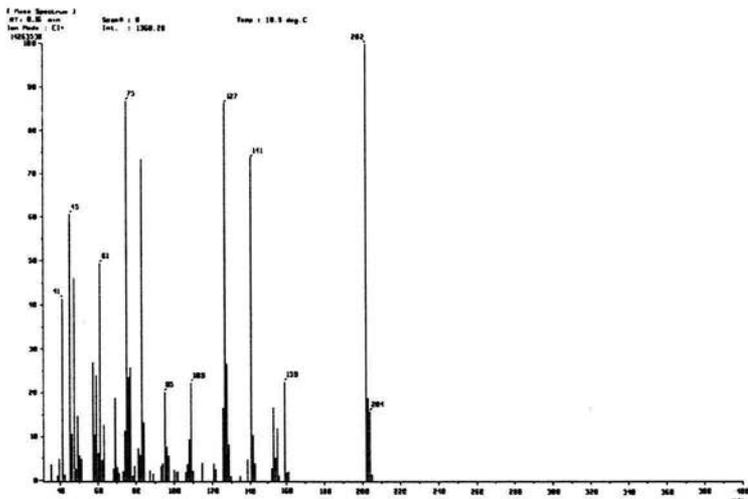


Figura 4.9. Espectro masas del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4$ (PM 202)

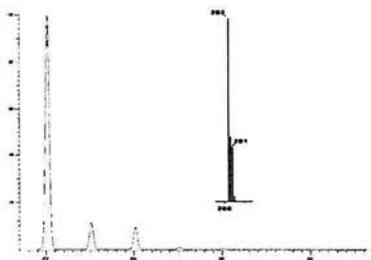


Figura 4.10. Patrón isotópico simulado por el programa MWC v6.19¹⁹
 $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4$ (PM 202)

¹⁹ Molecular Weight Calculator, Versión 6.19, por Matthew Monroe

Se tiene además que los patrones de fragmentación de los ditioéteres $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ 1 y $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4$ -4 2 son similares entre sí, y lo mismo podemos agregar respecto a los ditioéteres $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -2 3; $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 4 y $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -4 5.

Tabla 4.3. Fragmentos asignados a los ditioéteres

| $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ <u>1</u> | | $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4$ -4 <u>2</u> | | $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -2 <u>3</u> $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 <u>4</u> $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -4 <u>5</u> | |
|--|-----|--|-----|---|-----|
| Fragmento | m/z | Fragmento | m/z | Fragmento | m/z |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{S}_2\text{F}_5$ | 274 | $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}_2\text{F}_4$ | 256 | $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{S}_2\text{F}$ | 202 |
| $\text{C}_8\text{H}_7\text{S}_2\text{F}_5$ | 262 | $\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_2\text{F}_4$ | 228 | $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{F}$ | 159 |
| $\text{C}_7\text{H}_3\text{S}_2\text{F}_5$ | 246 | $\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_2\text{F}_3$ | 209 | $\text{C}_7\text{H}_6\text{SF}$ | 141 |
| $\text{C}_8\text{H}_4\text{SF}_5$ | 227 | $\text{C}_7\text{H}_3\text{SF}_4$ | 195 | $\text{C}_6\text{H}_4\text{SF}$ | 127 |
| $\text{C}_7\text{H}_2\text{SF}_5$ | 213 | C_6HSF_4 | 181 | $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$ | 109 |
| C_6SF_5 | 199 | $\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_4$ | 163 | $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ | 95 |
| $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_5$ | 181 | C_6HF_4 | 150 | $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ | 75 |
| C_6HF_5 | 168 | C_5HF_4 | 137 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ | 61 |
| C_5F_5 | 155 | C_6HF_3 | 131 | CHS | 45 |
| $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$ | 131 | C_5HF_2 | 99 | | |
| C_5F_3 | 117 | C_6HF | 93 | | |
| C_5HF_3 | 99 | $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ | 75 | | |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ | 75 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ | 61 | | |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ | 61 | CH_3S | 47 | | |
| CHS | 45 | CHS | 45 | | |

Finalmente se hace la propuesta de los patrones de fragmentación en base a la información presentada en la tabla anterior.

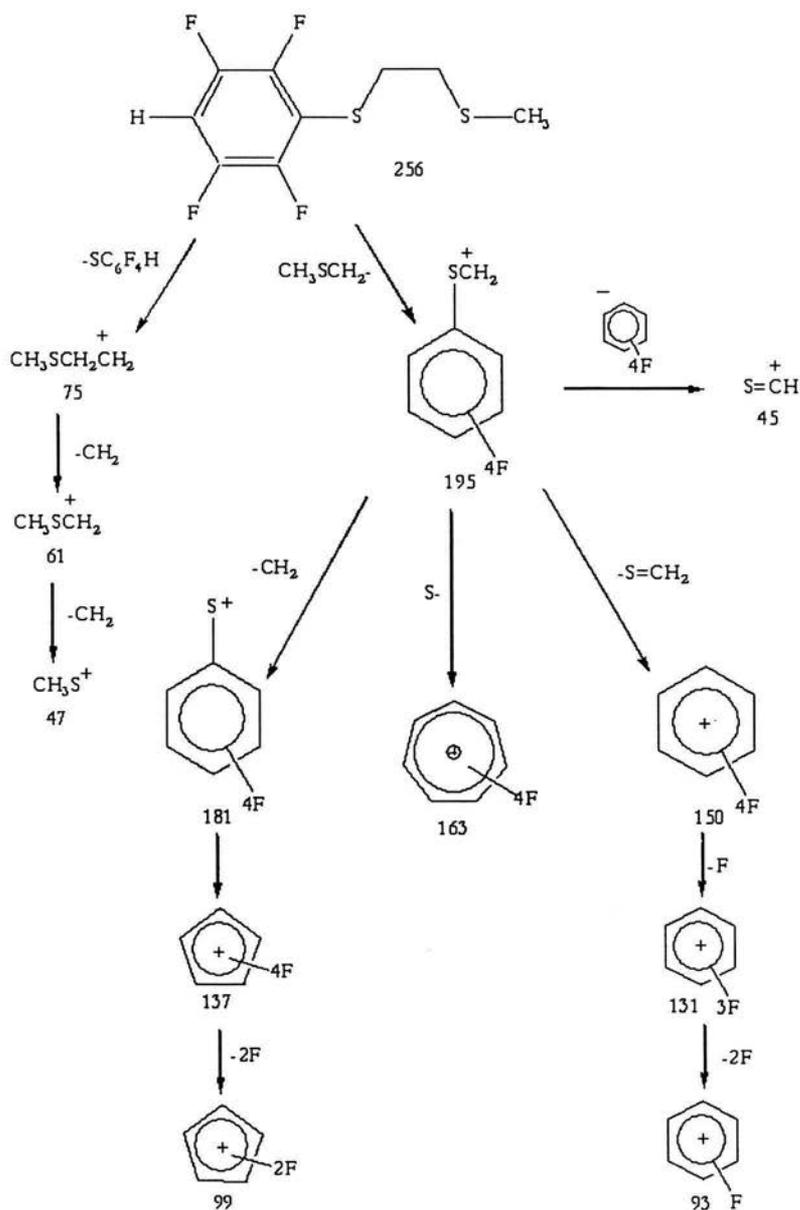


Figura 4.11. Patrón propuesto de fragmentación para los ligantes $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ 1 y $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4$ 4

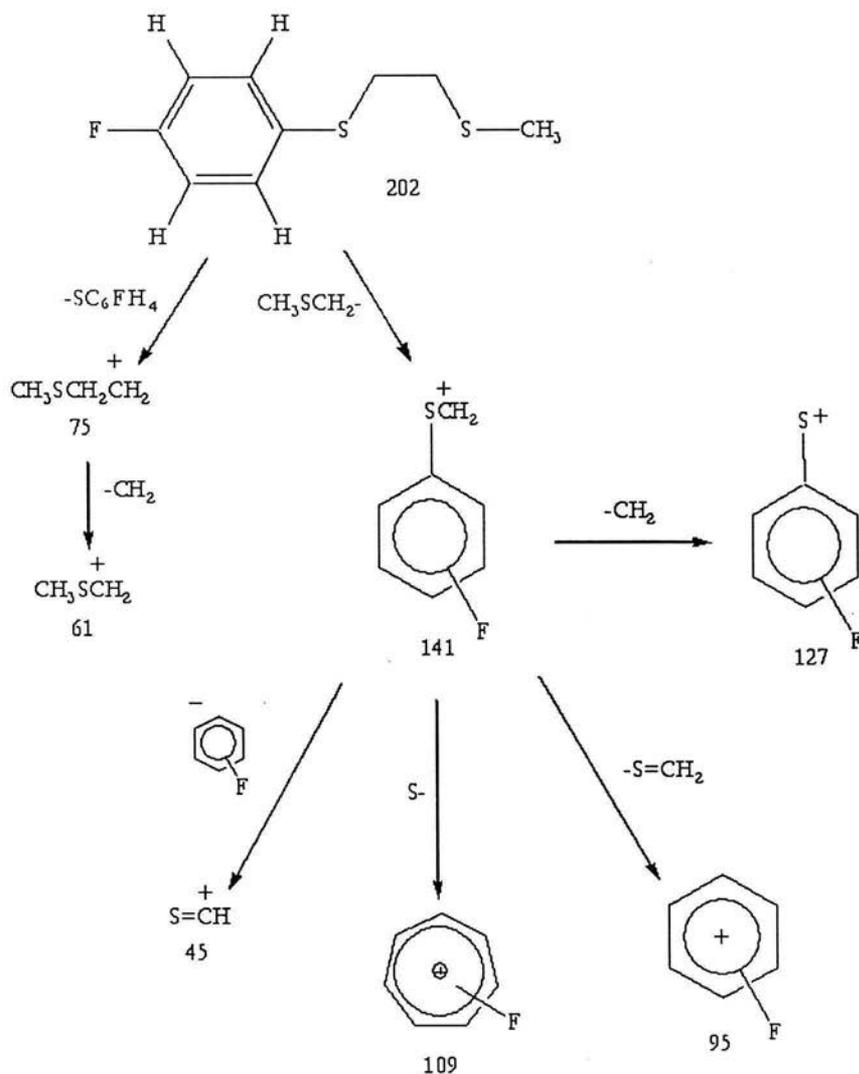


Figura 4.12. Patrón propuesto de fragmentación para los ligantes $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -2 3; $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 4; $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -4 5.

4.4. Resonancia Magnética Nuclear de los ligantes ditioéter

Para la caracterización de los ditioéteres se cuenta con la información de los experimentos de RMN de ^1H y ^{19}F . En las tablas se muestran los desplazamientos químicos (δ) en ppm, para las absorciones y los acoplamientos (J) en Hz.

Los resultados de RMN de ^1H los podemos estudiar como un sistema $A_3B_2C_2$. En todos los casos el CH_3 se comporta como un grupo en que los tres protones son equivalentes (A_3), mientras que los protones de los grupos CH_2 son magnéticamente no equivalentes y se consideran como BB' y CC' como se muestra en la figura 4.13.

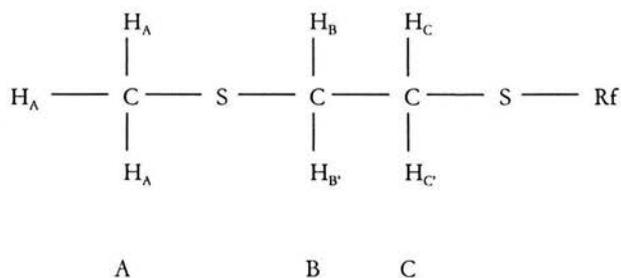
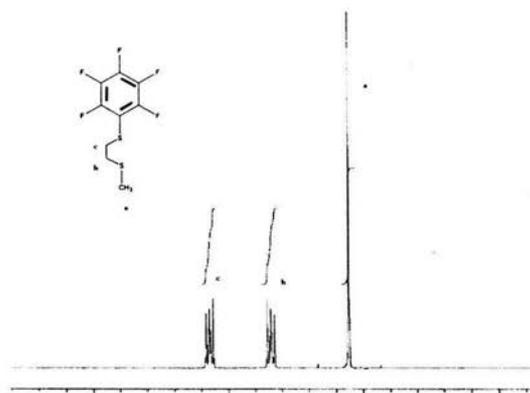


Figura 4.13. Esquema para la asignación de señales RMN de ^1H

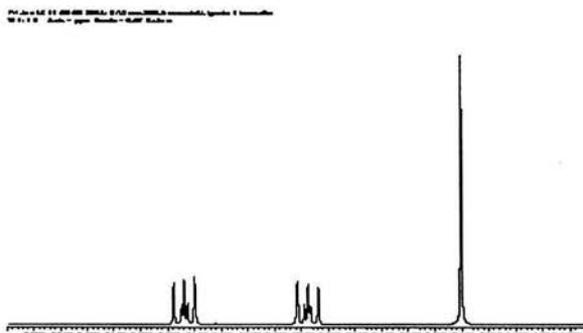
4.4.1. Compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ 1

Para el compuesto 1, se observa un singlete en 2.14 ppm que integra para tres protones asignables al grupo CH_3 , y dos grupos de señales centradas en 2.68 y 3.13 ppm, que integran para los dos protones de cada grupo CH_2 respectivamente.

Los espectros experimentales indican claramente que se trata de espectros de segundo orden con un sistema magnético $A_3BB'CC'$ por lo que se realizó la simulación del sistema²⁰ para encontrar los valores de las constantes de acoplamiento.



Espectro experimental



Espectro simulado

Figura 4.14. Espectro de RMN de ^1H del ligante $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ 1

²⁰ Programa gNMR V4.1.0 por Peter H.M. Budzelaar, publicado por Cherwell Scientific Publishing.

El esquema siguiente nos muestra detalle de los grupos CH₂ en la simulación realizada, y su comparación con el espectro experimental. A pesar de la complejidad del sistema se logró una excelente aproximación.

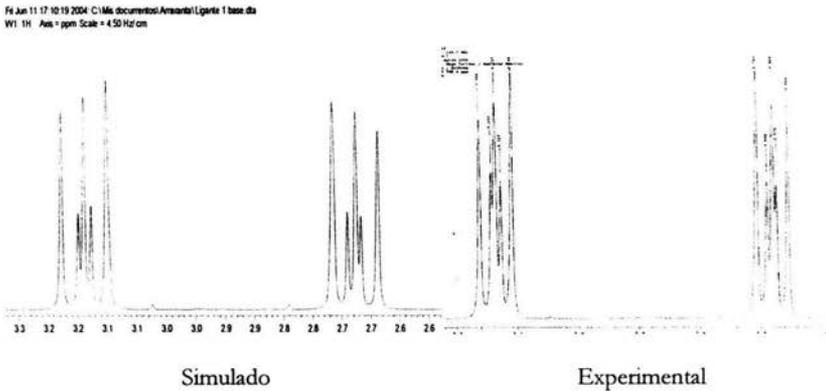


Figura 4.15. Simulación teórica del espectro de RMN de ¹H del compuesto CH₃SCH₂CH₂SC₆F₅1 comparada con el espectro experimental

Tabla 4.4. Resultado espectroscopia RMN ¹H del compuesto CH₃SCH₂CH₂SC₆F₅1

| Asignación | δ (ppm) | Intensidad |
|--|---|------------|
| CH ₃ (a) | 2.10 | 3 |
| CH ₂ (b) | 2.68 | 2 |
| CH ₂ (c) | 3.13 | 2 |
| Constantes de acoplamiento H-H (Hz) | ² J _{C-C} =18.99, ² J _{B-B} =16.05, ³ J _{C-B} =4.86, ³ J _{B-C} =6.89, ⁴ J _{A-B} =-0.29 | |

El resultado de RMN de ^{19}F lo podemos estudiar como un sistema AA'BB'C y divide al espectro en tres regiones: el primer grupo de señales en -132.75 ppm que integra para 2 átomos de flúor y donde localizamos a los núcleos en posiciones *orto*; el segundo grupo localizado en -154.12 ppm que integra para un átomo de flúor para el núcleo en posición *para*, y el tercer grupo que está localizado a alto campo en -162.11 ppm que integra también para dos átomos de flúor, correspondientes a los núcleos en posiciones *meta*.

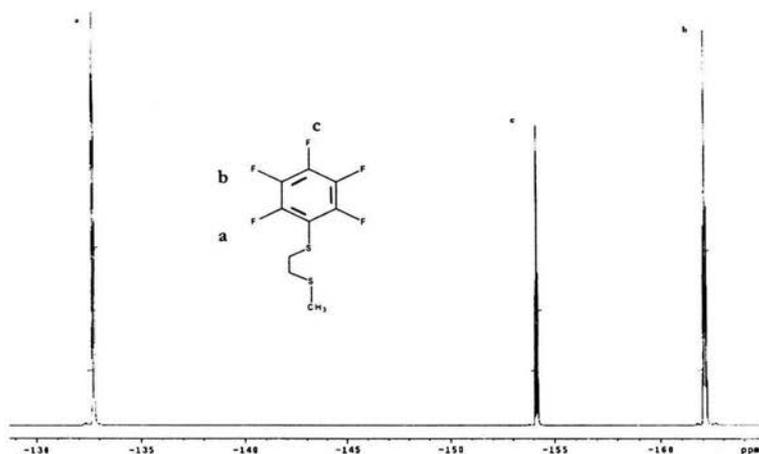
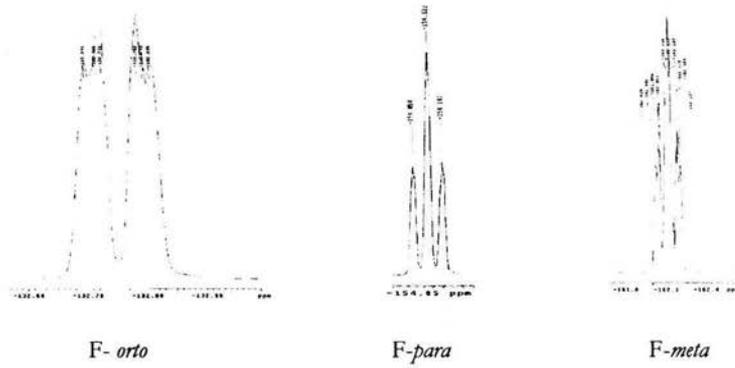
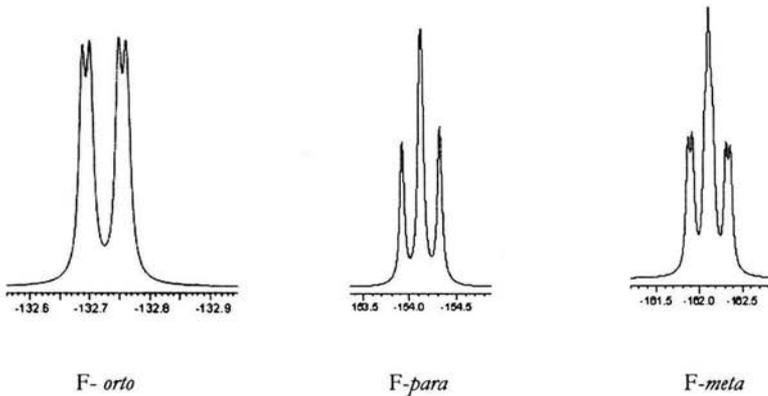


Figura 4.16. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$

La figura 4.17 muestra detalle de la simulación de RMN de ^{19}F del sistema y su comparación con el espectro experimental, y tabla 4.5 muestra el resumen de los desplazamientos y las constantes de acoplamiento observadas.



Espectro experimental



Espectro simulado

Figura 4.17. Simulación teórica del espectro de RMN ^{19}F del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ comparada con el espectro experimental

Tabla 4.5. Resultado espectroscopia RMN ^{19}F del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$ 1

| Asignación | δ (ppm) | Intensidad |
|-------------------------------------|--|------------|
| <i>orto</i> (a) | -132.75 | 2 |
| <i>para</i> (c) | -154.12 | 1 |
| <i>meta</i> (b) | -162.11 | 2 |
| Constantes de acoplamiento F-F (Hz) | $^3J_{o-m} = 23$ $^3J_{m-p} = 18$ $^4J_{o-p} = 1.24$ | |

4.4.2. Compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4$ -4 2

Al igual que en el caso anterior, el resultado de RMN de ^1H lo podemos estudiar como un sistema $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_2$ para la parte alifática.

Se observa un singlete en 2.11 ppm que integra para tres protones asignable al grupo CH_3 y dos grupos de señales centradas en 2.71 y 3.21 ppm, que integran para los dos protones de cada grupos CH_2 respectivamente. También se observa un multiplete centrado en 7.5 ppm que integra para el único protón del anillo aromático.

De igual forma se realizó la simulación teórica del sistema²¹, la parte alifática es similar a la estudiada en el compuesto anterior y en este caso el anillo aromático presenta una sustitución diferente al caso previamente estudiado. Los resultados de la simulación se presentan en las tablas 4.6 y 4.7.

²¹ Programa gNMR V4.1.0 por Peter H.M. Budzelaar, publicado por Cherwell Scientific Publishing.

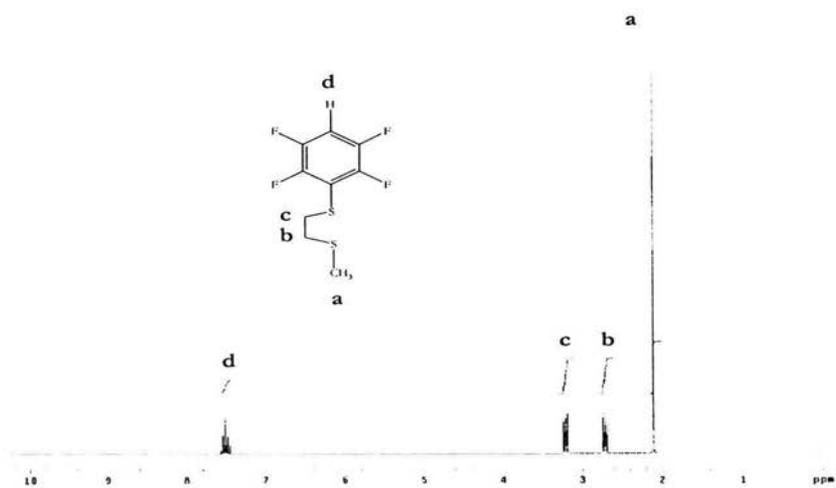
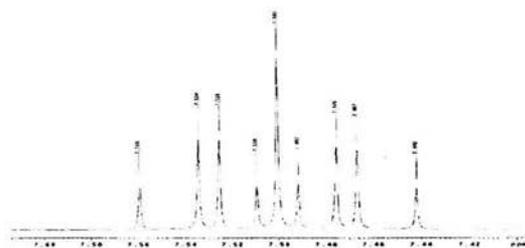
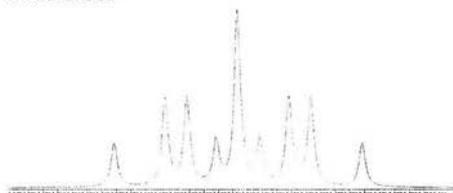


Figura 4.18. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4$



Espectro experimental



Espectro Simulado

Figura 4.19. Detalle parte aromática espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4$

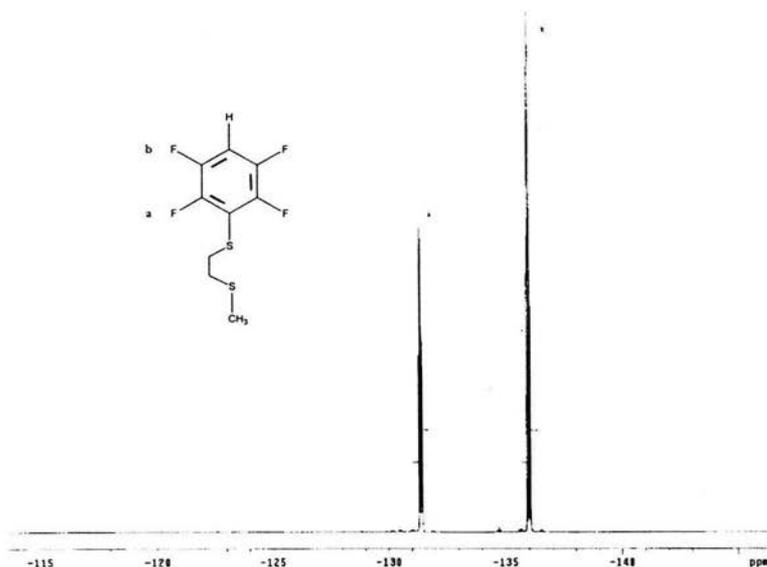


Figura 4.20. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4$ -4 $\underline{2}$

Tabla 4.7. Resultado espectroscopia RMN ^1H del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4$ -4 $\underline{2}$

| Asignación | δ (ppm) | Intensidad |
|--|---|------------|
| CH_3 (a) | 2.11 | 3 |
| CH_2 (b) | 2.71 | 2 |
| CH_2 (c) | 3.21 | 2 |
| H (d) | 7.51 | 1 |
| Constantes de acoplamiento H-H (Hz) | $^2J_{\text{C-C}}=18.99, ^2J_{\text{B-B}'}=15.35, ^3J_{\text{C-B}}=6.78,$ $^3J_{\text{B'-C}}=6.87, ^4J_{\text{A-B}}=-0.29$ | |

El resultado de RMN de ^{19}F se puede estudiar como un sistema AA'BB'X, divide el espectro en dos regiones: la primera con un grupo de señales centradas en -131.39 ppm que integra para 2 átomos de flúor donde localizamos a los núcleos en posiciones *orto*; el segundo grupo centrado en -

135.99 ppm que integra para 2 átomos de flúor en donde localizamos a los núcleos en posiciones *meta*.

Tabla 4.7. Resultado espectroscopia RMN ^{19}F del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4$ 2

| Asignación | δ (ppm) | Intensidad |
|--|--|------------|
| <i>orto</i> (a) | -131.39 | 2 |
| <i>meta</i> (b) | -135.99 | 2 |
| Constantes de acoplamiento F-F (Hz) | $^3J_{o-m}=20.37, ^3J_{m-p}=10, ^4J_{o-p}=7$ | |

4.4.3. Compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-2$ 3

Al igual que el caso anterior, el resultado de RMN de ^1H lo podemos estudiar como un sistema $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_2$ para la parte alifática. La parte aromática, es un complejo un sistema ABCDX para

Se observa un singlete en 2.07 ppm que integra para tres protones asignable al grupo CH_3 , y dos grupos de señales centradas en 2.66 y 3.10 ppm, que integran para los dos protones de cada grupos CH_2 respectivamente. También observamos un grupo de señales centradas en 7.30 ppm que integran para los cuatro protones presentes en el anillo aromático.

Se realizó la simulación teórica del sistema²², la parte alifática es similar a la estudiada en el compuesto anterior, aquí también el anillo aromático tiene una sustitución diferente a los compuestos anteriores. Los resultados de la simulación se presentan en la tabla 4.8.

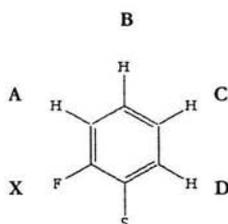


Figura 4.21. Diagrama propuesto para el estudio del anillo aromático del sistema $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4$ -2 3

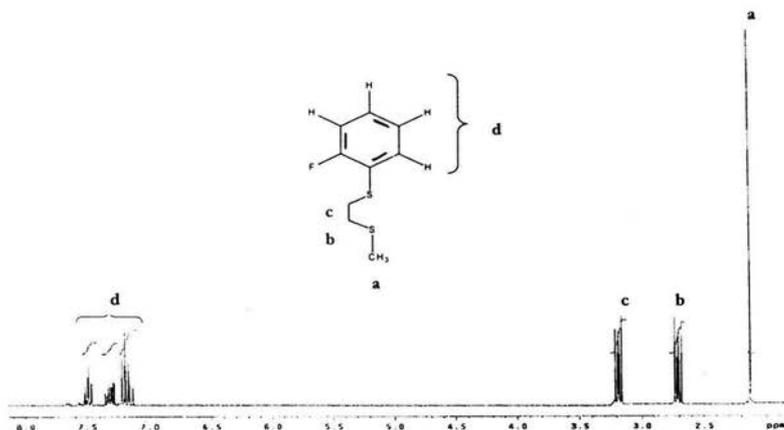


Figura 4.22. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4$ -2 3

El resultado de RMN de ^{19}F nos muestra un multiplete centrado en -112.016 ppm, la señal se asigna a la parte X de un sistema ABCDX en el cual el flúor se acopla con los cuatro protones

²² Programa gNMR V4.1.0 por Peter H.M. Budzelaar, publicado por Cherwell Scientific Publishing.

del anillo aromático, que son magnéticamente no equivalentes. La simulación²³ del sistema ayudó a encontrar los valores de las constantes de acoplamiento.

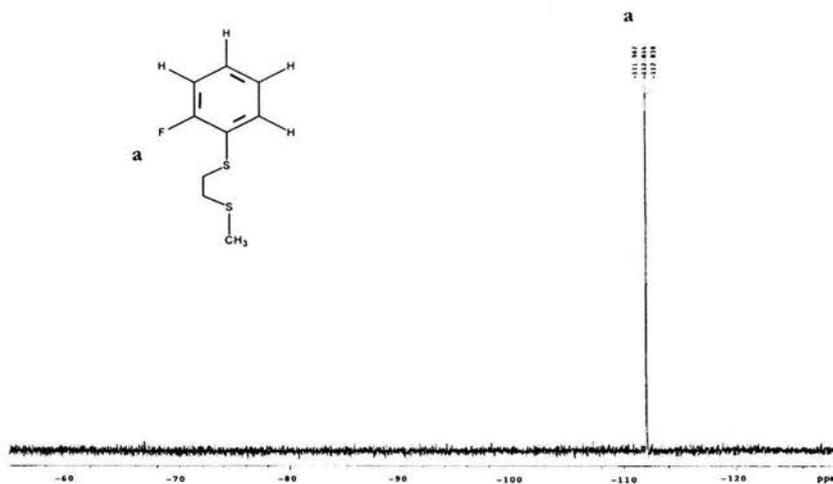


Figura 4.23. Espectro de RMN de ^{19}F del ligante $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-2$ 3

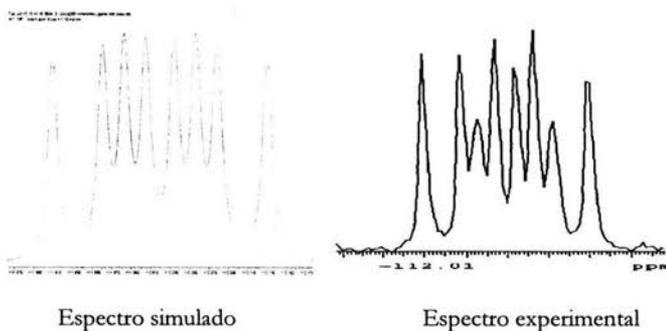


Figura 4.24. Detalle parte aromática espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-2$ 3

²³ Programa gNMR V4.1.0 por Peter H.M. Budzelaar, publicado por Cherwell Scientific Publishing.

Tabla 4.8. Resultado espectroscopia RMN ^1H y ^{19}F del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4$ -2 3

| Asignación | δ (ppm) | Intensidad |
|--|---|------------|
| CH_3 | 2.07 | 3 |
| CH_2 | 2.66 | 2 |
| CH_2 | 3.10 | 2 |
| H_A | 6.87 | 1 |
| H_B | 7.00 | 1 |
| H_C | 6.93 | 1 |
| H_D | 7.16 | 1 |
| F <i>orto</i> | -112.016 | 1 |
| Constantes de acoplamiento H-F (Hz) | $^3J_{\text{A-X}}=9.07, ^4J_{\text{B-X}}=6.93, ^4J_{\text{C-X}}=4.79, ^5J_{\text{D-X}}=-0.34$ | |
| Constantes de acoplamiento H-H (Hz) | $^2J_{\text{C-C}}=18.99, ^2J_{\text{B-B}}=15.94, ^3J_{\text{C-B}}=7.09,$ $^3J_{\text{B-C}}=4.90, ^4J_{\text{A-B}}=-0.29$ | |

4.4.4. Compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4$ -3 4

El resultado de RMN de ^1H lo podemos estudiar como un sistema $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_2$ para la parte alifática y como un sistema ABCDX para la parte aromática.

Se observa un singlete en 2.14 ppm que integra para tres protones asignable al grupo CH_3 y dos grupos de señales centradas en 2.74 y 3.24 ppm que integran para los dos protones de cada grupos CH_2 respectivamente. También observamos un grupo de señales centradas en 7.15 ppm que integran para los cuatro protones presentes en el anillo aromático.

De igual forma se realizó la simulación teórica del sistema²⁴, la parte alifática es similar a la estudiada en el compuesto anterior, en este caso el anillo aromático tiene una sustitución que difiere de los casos anteriores. Los resultados de la simulación se presentan en la tabla 4.9.

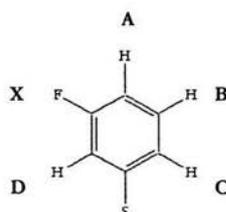


Figura 4.25. Diagrama propuesto para el anillo aromático del sistema $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-3$ 4

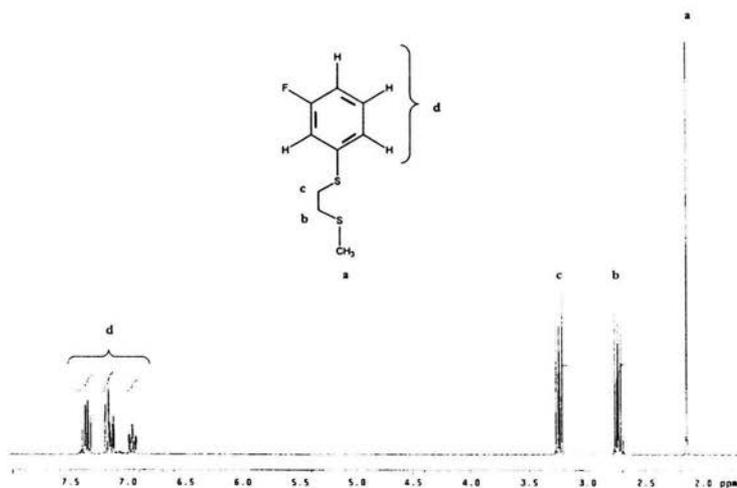


Figura 4.26. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-3$ 4

²⁴ Programa gNMR V4.1.0 por Peter H.M. Budzelaar, publicado por Cherwell Scientific Publishing.

El resultado de RMN de ^{19}F nos muestra un multiplete centrado en -114.25 ppm, la señal se asigna a la parte X de un sistema ABCDX en donde el flúor se acopla con los cuatro protones del anillo aromático, que son al igual que el caso anterior magnéticamente no equivalentes. La simulación del sistema²⁵ ayudó a encontrar los valores de las constantes de acoplamiento.

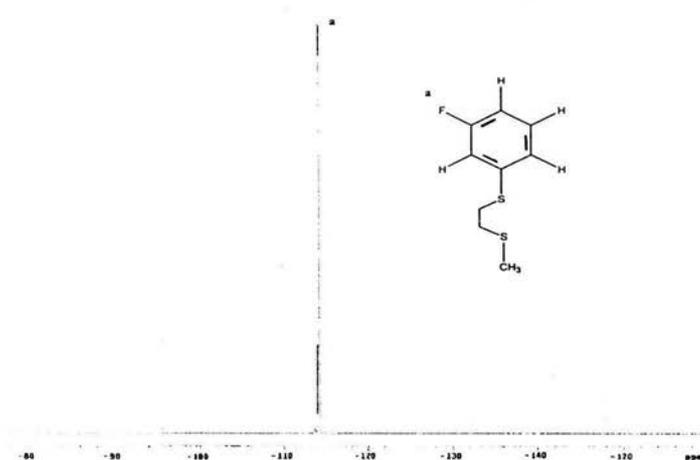


Figura 4.27. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-3$ 4

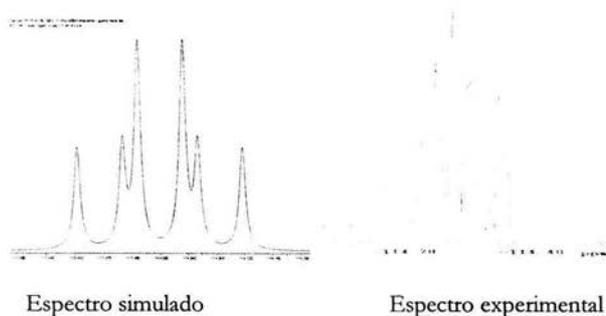


Figura 4.28. Detalle parte aromática espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-3$ 4

²⁵ Programa gNMR V4.1.0 por Peter H.M. Budzelaar, publicado por Cherwell Scientific Publishing.

Tabla 4.9. Resultado espectroscopia RMN ^1H y ^{19}F del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4$ -3 4

| Asignación | δ (ppm) | Intensidad |
|--|--|------------|
| CH_3 | 2.14 | 3 |
| CH_2 | 2.74 | 2 |
| CH_2 | 3.24 | 2 |
| H_A | 6.73 | 1 |
| H_B | 7.14 | 1 |
| H_C | 6.95 | 1 |
| H_D | 6.89 | 1 |
| F <i>meta</i> | -114.25 | 1 |
| Constantes de acoplamiento H-F (Hz) | $^3J_{A-X}=^3J_{D-X}=8$, $^4J_{B-X}=6$, $^5J_{C-X}=-0.02$ | |
| Constantes de acoplamiento H-H (Hz) | $^2J_{C-C}=19.01$, $^2J_{B-B}=17.54$, $^3J_{C-B}=7.09$, $^3J_{B-C}=4.38$, $^4J_{A-B}=-0.29$ | |

4.4.5. Compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4$ -4 5

Una sustitución *para* asimétrica, origina sistemas A_2B_2X en el anillo aromático. Se observa un singlete en 2.09 ppm que integra para tres protones asignable al grupo CH_3 , y dos grupos de señales centradas en 2.67 y 3.13 ppm que integran para los dos protones de cada grupo CH_2 respectivamente. Este ligante por tener la sustitución en posición *para* es el único que presenta a los dos grupos de multipletes de la región aromática completamente simétricos, mismos que se localizan a 7.10 y 7.45 ppm y que integran para los cuatros protones del anillo aromático.

De igual forma se realizó la simulación teórica del sistema²⁶, la parte alifática es similar a la estudiada en el compuesto anterior. Se detalla la simulación del anillo aromático y los resultados se presentan en las tablas 4.10.

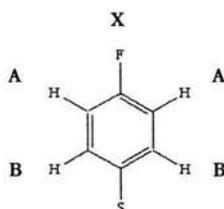


Figura 4.29. Diagrama propuesto para el anillo aromático del sistema $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4$ 5

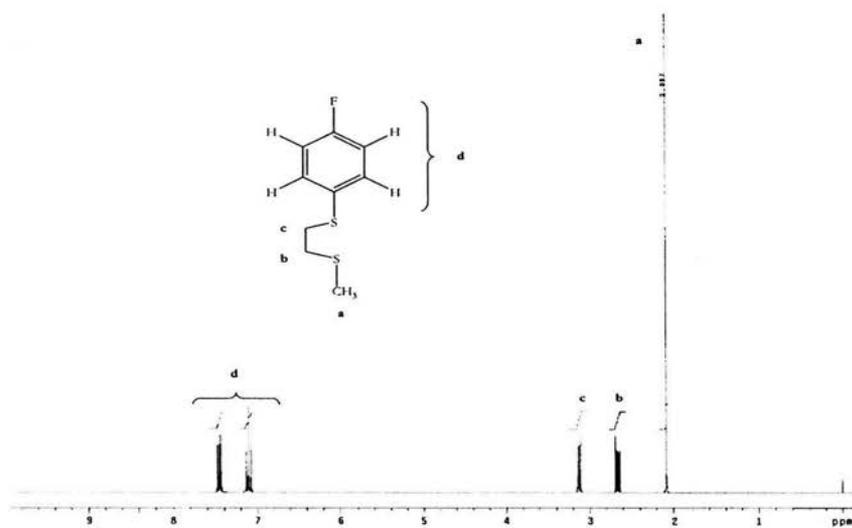


Figura 4.30. Espectro de RMN de ^1H del ligante $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4$ 5

²⁶ Programa gNMR V4.1.0 por Peter H.M. Budzelaar, publicado por Cherwell Scientific Publishing.

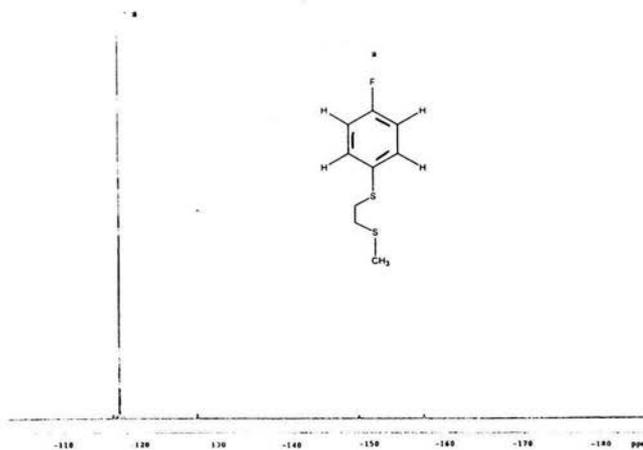


Figura 4.31. Espectro de RMN de ^{19}F del ligante $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4$ 5

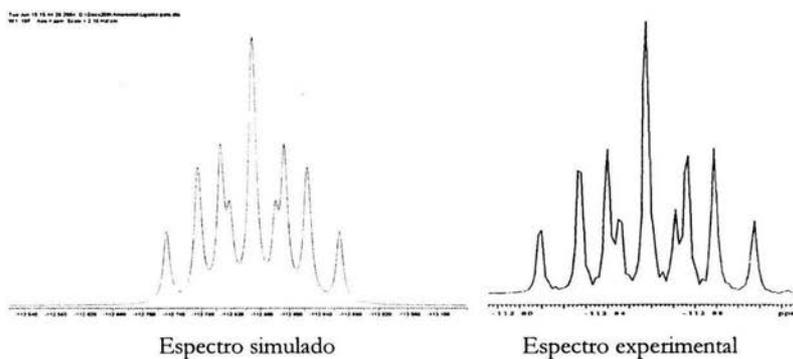


Figura 4.32. Detalle parte aromática espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4$ 5

El resultado de RMN de ^{19}F nos muestra un multiplete centrado en -112.86 ppm, la señal se asigna a la parte X de un sistema A_2B_2X , en donde el flúor se acopla con los cuatro protones del anillo aromático, dada la simetría del sistema existen dos grupos que son magnéticamente no

equivalentes. La simulación del sistema ayudó a encontrar los valores de las constantes de acoplamiento.

Tabla 4.8. Resultado espectroscopia RMN ^1H y ^{19}F del compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4$ -4 $\underline{5}$

| Asignación | δ (ppm) | Intensidad |
|--|--|------------|
| CH_3 | 2.09 | 3 |
| CH_2 | 2.67 | 2 |
| CH_2 | 3.31 | 2 |
| H_A | 6.87 | 1 |
| H_B | 7.16 | 3 |
| F- <i>para</i> | -112.70 | 2 |
| Constantes de acoplamiento H-F (Hz) | $^4J_{\text{A-X}}=6.98, ^3J_{\text{B-X}}=3.93$ | |
| Constantes de acoplamiento H-H (Hz) | $^2J_{\text{C-C}}=18.85, ^2J_{\text{B-B}}=16.19, ^3J_{\text{C-B}}=7.11,$ $^3J_{\text{B'-C}}=5.62, ^4J_{\text{A-B}}=-0.29$ | |

4.5. Caracterización de los complejos de Platino (II)

Se investigó la coordinación de los ditióéters obtenidos al átomo de platino, mediante la reacción de los ligantes con tetracloroplatinato de potasio, como se muestra en la siguiente reacción:

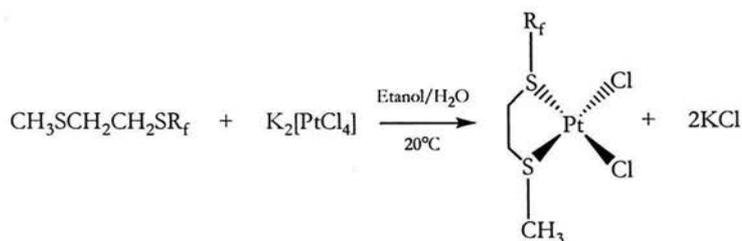


Figura 4.33. Esquema propuesto de reacción para los compuestos de coordinación con Pt(II).

Se caracterizaron cinco nuevos compuestos con formula $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{R}_d)]$ $\text{R}_f = (\text{C}_6\text{F}_5$ 6; C_6HF_4 -4 7; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -2 8; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 9; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -4 10). La caracterización de los complejos se llevó a cabo mediante espectroscopia vibracional, espectrometría de masas, y RMN de ^{19}F .

4.6. Compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 6

El producto de la reacción es un sólido cristalino de color amarillo, estable a la atmósfera y que tienen un punto de fusión de 196-198 °C.

Tabla 4.11. Solubilidad del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 6

| Disolvente | Etanol | Metanol | Acetona | Diclorometano | Cloroformo | Hexano |
|---------------------------|--------|---------|---------|---------------|------------|--------|
| Solubilidad ²⁷ | S | S | MS | MS | PS | I |

4.6.1. Espectroscopia IR

Las señales principales del compuesto de coordinación obtenido se presentan en resumen en la tabla 4.12, en donde se observa la presencia de las bandas previamente asignadas al ditioéter precursor de la reacción. Para cualquier consulta o aclaración, los espectros de IR se encuentran disponibles en el apéndice (pág. 83).

Tabla 4.12. IR compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 6

| Frecuencias características cm^{-1} |
|---|
| 1642, 1514, 1483, 1091, 1027, 974, 860, 632, 338, 316 |

²⁷ MS=Muy Soluble, S= Soluble, PS= Poco Soluble, I=Insoluble

En el infrarrojo lejano se observan dos nuevas señales: unas bandas en la región $310\text{-}340\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a las vibraciones simétrica y asimétrica del enlace Pt-Cl. Estas bandas confirman la formación del compuesto *Cis* de coordinación.

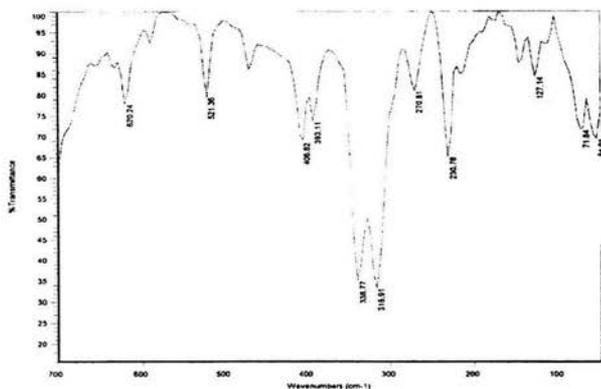


Figura 4.34. IR lejano del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]_2$ que muestra detalle de las vibraciones Pt-Cl

4.6.2. Análisis elemental y espectroscopia de masas

De igual forma, el análisis elemental arroja resultados que concuerdan con los valores teóricos calculados para la estructura del compuesto propuesto en la reacción.

Tabla 4.13. Análisis elemental del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]_2$

| | % C | % H | % S |
|--------------|-------|------|-------|
| Teórico | 20.03 | 1.29 | 11.87 |
| Experimental | 20.44 | 1.55 | 11.93 |

Tabla 4.14. Patrón de fragmentación observado para $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)] \underline{6}$

| Fragmento | m/z |
|--|-----|
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{S}_2\text{F}_5\text{Pt Cl}_2$ | 540 |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{S}_2\text{F}_5\text{Pt Cl}$ | 504 |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{S}_2\text{F}_5\text{Pt}$ | 469 |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{S}_2\text{F}_5$ | 274 |

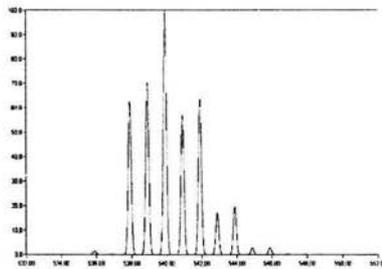


Figura 4.35. Distribución isotópica del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)] \underline{1}$ PM 540

El espectro de masas obtenidos por FAB^+ , confirman la presencia del ion molecular $m/z=540$, la pérdida del primer ion cloruro $m/z=504$, la pérdida del segundo ion cloruro $m/z=469$ y la salida del ion ^{+2}Pt con la presencia del ligante libre $(m/z - 1) = 273$, así como fragmentos asignados previamente en la caracterización del ditióéter.

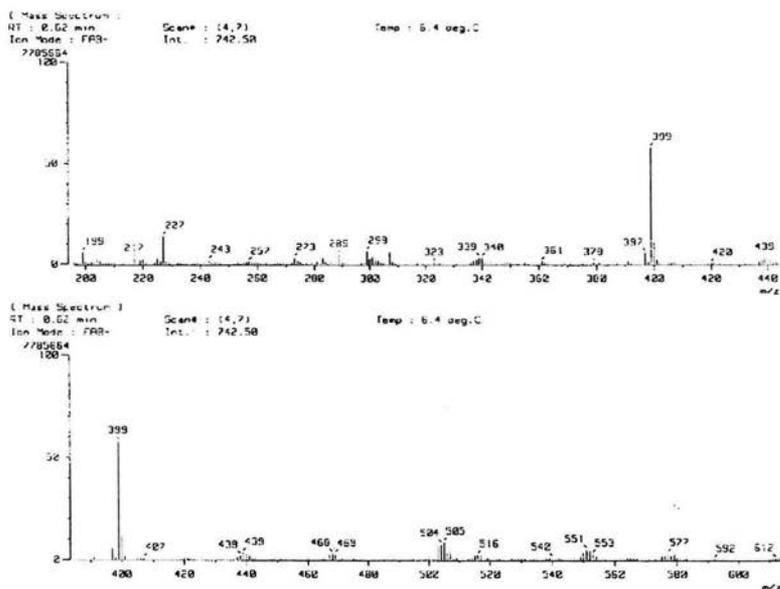


Figura 4.36. Espectro masas del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]_6$

4.6.3. Resonancia magnética nuclear

Cuando el átomo de azufre se encuentra trisustituido como es el caso de los compuestos que estamos estudiando, es susceptible de sufrir procesos de inversión de configuración, en este fenómeno el par libre en el átomo de azufre cambia de posición en el espacio sin que haya una ruptura en el enlace.

A las formas que resultan del proceso de inversión se les conoce como invertómeros y en el caso de que la estructura molecular tenga dos átomos de azufre que puedan sufrir el fenómeno de inversión piramidal entonces genera isómeros *anti* y *syn*.²⁸

²⁸ E. Martín, B. Toledo, H. Torrens, P. Terreros, *Polyhedron*, 1998, 23-24, 4091

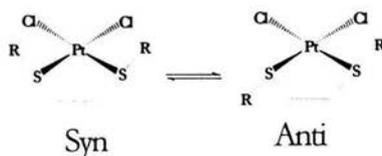


Figura 4.37. Isómeros *syn* y *anti*

La Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F resulta una herramienta útil para la detección de los isómeros, pues aunque en cada isómero los sustituyentes en el azufre son magnéticamente equivalentes y generan una sola señal, los isómeros no son equivalentes entre sí, y tienen por lo tanto, desplazamientos químicos diferentes, además de que la intensidad de las señales es proporcional a la concentración relativa en la que se encuentren donde es posible conocer la proporción ayudándonos de la integración de las señales.

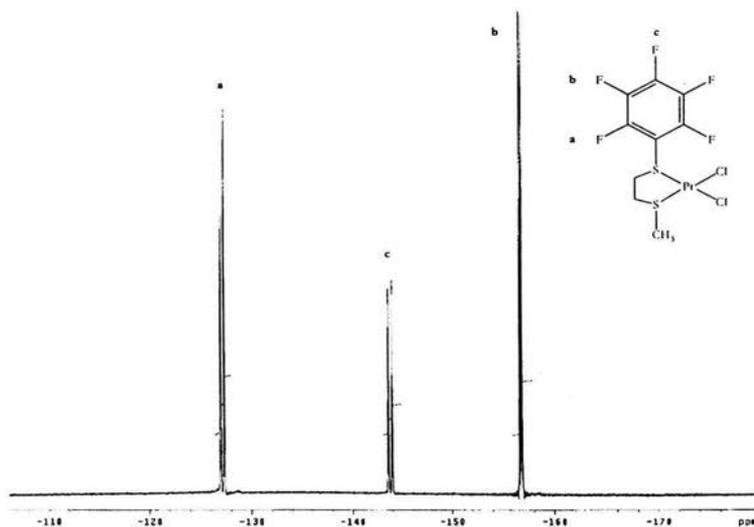


Figura 4.38. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]_2$

El resultado de RMN de ^{19}F de este compuesto lo podemos estudiar como un sistema AA'BB'C. que divide al espectro en tres regiones observándose la presencia de señales con desplazamientos químicos muy cercanos para cada una de las posiciones de flúor en el anillo aromático, este número de señales sugiere que RMN de ^{19}F detecta la presencia de los isómeros *syn* y *anti* en disolución.

La señal de mayor intensidad aparece en todos los casos a campo más bajo y se asigna al isómero *anti*, que se supone presenta mayor estabilidad. La señal a más alto campo y que es de menor intensidad se le asigna al isómero *syn*. La relación de los isómeros es de 0.51/0.49.

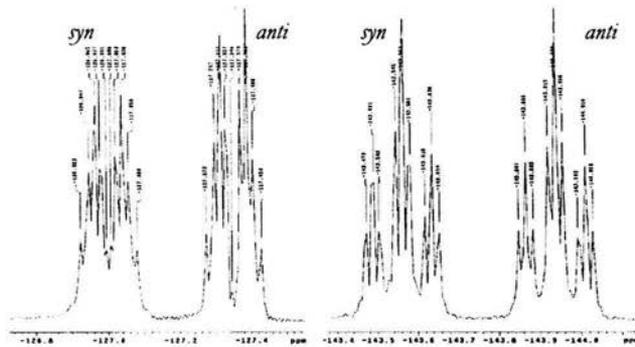


Figura 4.39. Expansión de señales de RMN de ^{19}F de los núcleos en posición *orto* y *para* compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)] \underline{6}$

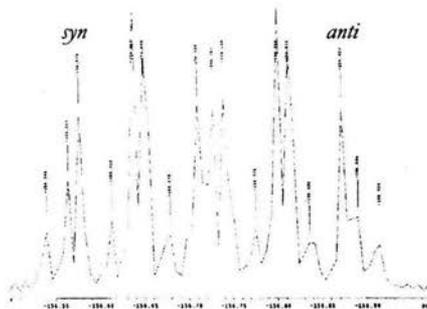


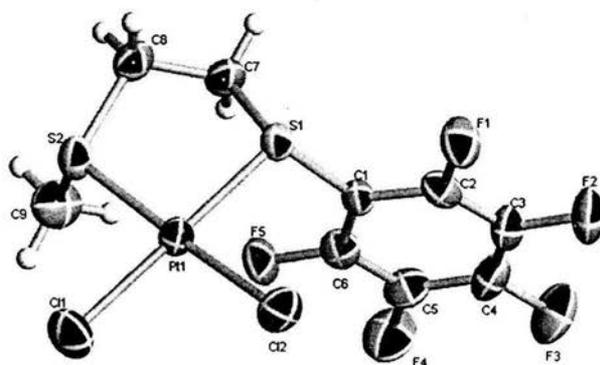
Figura 4.40. Expansión de señales de RMN de ^{19}F de los núcleos en posición *meta* compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)] \underline{6}$

Tabla 4.15. Resultado espectroscopia RMN ^{19}F del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)] \underline{6}$

| Asignación | Isómero | δ (ppm) | Intensidad |
|-----------------|-------------|----------------|------------|
| <i>orto</i> (a) | <i>syn</i> | -127.00 | 2 |
| | <i>anti</i> | -127.35 | |
| <i>para</i> (c) | <i>syn</i> | -143.56 | 1 |
| | <i>anti</i> | -143.93 | |
| <i>meta</i> (b) | <i>syn</i> | -156.63 | 2 |
| | <i>anti</i> | -156.79 | |

4.6.4. Difracción de rayos X del compuesto $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5) \underline{6}$

Se cuenta con los datos cristalográficos de la estructura cristalina del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)] \underline{6}$. El monocristal es un sistema monoclinico, con grupo espacial $\text{P2}(1)/c$; tiene un volumen de $1372.19(10) \text{ \AA}^3$; una densidad calculada de 2.958 Mg/m^3 y un coeficiente de absorción de 11.352 mm^{-1} . Las dimensiones de la celda unitaria son: $a = 11.4095(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90$; $b = 7.8309(3) \text{ \AA}$, $\beta = 106.9970^\circ$; $c = 16.0595(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.

Figura 4.41. Estructura cristalina del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)] \underline{6}$

A continuación presentamos las tablas con el resumen de las distancias y ángulos de la estructura cristalina del compuesto. La información completa de los datos cristalográficos se encuentra disponible en el apéndice (Pág. 87).

Tabla 4.16. Distancias de enlace monocristal [PtCl₂(CH₃SCH₂CH₂SC₆F₅)] 6

| Asignación | Distancia de enlace Å |
|--------------|-----------------------|
| Pt(1)- S(1) | 2.244(2) |
| Pt(1)- S(2) | 2.252(2) |
| Pt(1)- Cl(1) | 2.306(2) |
| Pt(1)- Cl(2) | 2.330(2) |
| S(1)- C(1) | 1.787(8) |
| S(1)- C(7) | 1.842(9) |
| S(2)- C(9) | 1.775(11) |
| S(2)- C(8) | 1.815(9) |

Tabla 4.17. Ángulos de enlace monocristal [PtCl₂(CH₃SCH₂CH₂SC₆F₅)] 6

| Asignación | Angulo de enlace |
|-------------------|------------------|
| S(1)-Pt(1)-S(2) | 90.29(8) |
| S(1)-Pt(1)-Cl(1) | 178.36(10) |
| S(2)-Pt(1)-Cl(1) | 88.39(10) |
| S(1)-Pt(1)-Cl(2) | 88.65(9) |
| S(2)-Pt(1)-Cl(2) | 175.17(9) |
| Cl(1)-Pt(1)-Cl(2) | 92.75(10) |
| C(1)-S(1)-C(7) | 102.0(4) |
| C(1)-S(1)-Pt(1) | 108.3(3) |
| C(7)-S(1)-Pt(1) | 103.7(3) |
| C(9)-S(2)-C(8) | 102.2(5) |
| C(9)-S(2)-Pt(1) | 108.6(4) |
| C(8)-S(2)-Pt(1) | 102.8(3) |

De acuerdo a los datos de la tabla 4.18, el platino presenta una geometría que podemos considerar como cuadrada plana, que es la esperada en este tipo de compuestos.

Tabla 4.18. Ángulos de enlace para Pt en el compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)] \underline{6}$

| Asignación | Angulo de enlace |
|------------------|------------------|
| S(1)-Pt(1)-S(2) | 90.29°(8) |
| S(2)-Pt(1)-Cl(1) | 88.39(10) |
| S(1)-Pt(1)-Cl(2) | 88.65(9) |

De los ángulos observados en la tabla 4.19, se confirman una geometría pseudo tetraédrica alrededor de los átomos de azufre.

Tabla 4.19. Ángulos de enlace para los azufres en el compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)] \underline{6}$

| Asignación | Angulo de enlace |
|-----------------|------------------|
| C(1)-S(1)-C(7) | 102.0(4) |
| C(1)-S(1)-Pt(1) | 108.3(3) |
| C(7)-S(1)-Pt(1) | 103.7(3) |

| Asignación | Angulo de enlace |
|-----------------|------------------|
| C(9)-S(2)-C(8) | 102.2(5) |
| C(9)-S(2)-Pt(1) | 108.6(4) |
| C(8)-S(2)-Pt(1) | 102.8(3) |

4.7. Compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4)] \text{Z}$

El producto de la reacción es un sólido cristalino de color amarillo estable a la atmósfera y que tienen un punto de fusión de 210-212 °C.

Tabla 4.20. Solubilidad del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4)] \text{Z}$

| Disolvente | Etanol | Metanol | Acetona | Diclorometano | Cloroformo | Hexano |
|---------------------------|--------|---------|---------|---------------|------------|--------|
| Solubilidad ²⁹ | I | I | PS | I | I | I |

4.7.1. Espectroscopia IR

Las señales principales del compuesto de coordinación obtenido se presentan en resumen en la tabla 4.17, en donde se observa la presencia de las bandas previamente asignadas al ditióeter precursor de la reacción. Para cualquier consulta o aclaración, los espectros de IR se encuentran disponibles en el apéndice (pág. 84).

Tabla 4.21. IR compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4)] \text{Z}$

| Frecuencias características cm^{-1} |
|---|
| 1609, 1497, 1440, 1381, 1178, 1127, 922, 913, 847, 710, 334, 319 |

²⁹ MS=Muy Soluble, S= Soluble, PS= Poco Soluble, I=Insoluble

En el infrarrojo lejano se observan dos nuevas señales: unas bandas en la región 310-340 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones simétrica y asimétrica del enlace Pt-Cl. Estas bandas confirman la formación del compuesto *Cis* de coordinación.

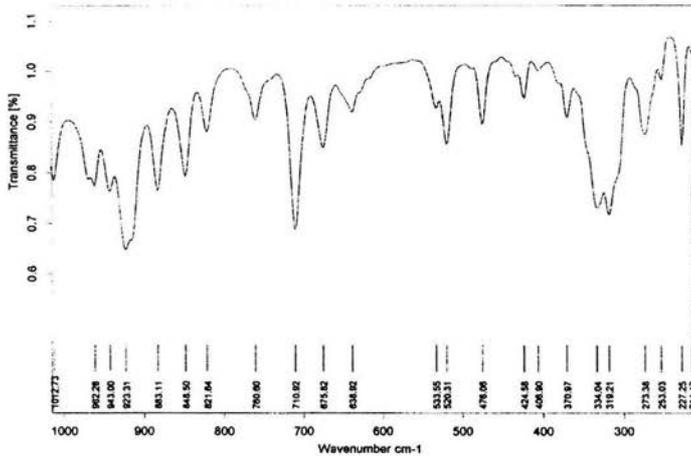


Figura 4.42. IR lejano del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4)] \text{Z}$ que muestra detalle de las vibraciones Pt-Cl

4.7.2. Análisis elemental y espectroscopia de masas

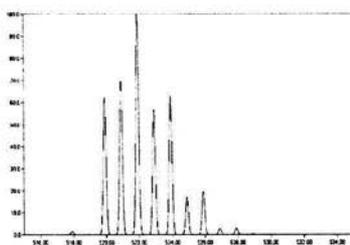
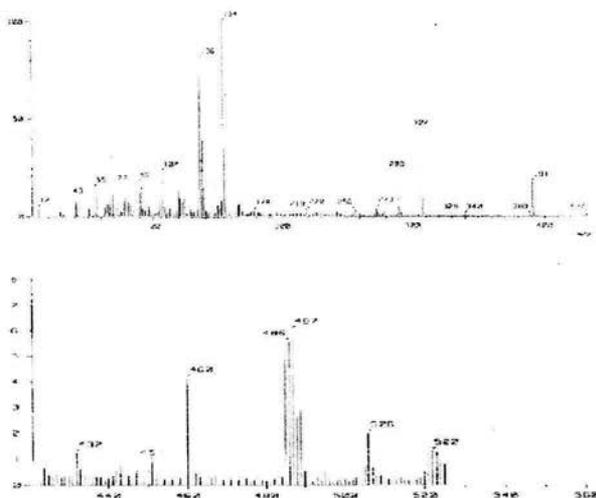
De igual forma, el análisis elemental arroja resultados que concuerdan con los valores teóricos calculados para la estructura del compuesto propuesto en la reacción.

Tabla 4.22. Análisis elemental del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4)] \text{Z}$

| | % C | % H | % S |
|--------------|-------|------|-------|
| Teórico | 20.03 | 1.29 | 11.87 |
| Experimental | 20.44 | 1.55 | 11.93 |

Tabla 4.23. Patrón de fragmentación observado para $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4)] \text{Z}$

| Fragmento | m/z |
|--|-----|
| $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}_2\text{F}_4\text{Pt Cl}_2$ | 521 |
| $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}_2\text{F}_4\text{Pt Cl}$ | 486 |
| $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}_2\text{F}_4\text{Pt}$ | 451 |
| $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}_2\text{F}_4$ | 256 |

Figura 4.43. Distribución isotópica del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4)] \text{Z}$ PM 521Figura 4.44. Espectro masas del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4)] \text{Z}$

El espectro de masas obtenidos por FAB⁺, confirman la presencia del ion molecular $m/z=521$, la pérdida del primer ion cloruro $m/z=486$, la pérdida del segundo ion cloruro $m/z=451$ y la salida del ion ^{201}Pt con la presencia del ligante libre ($m/z=256$), así como fragmentos asignados previamente en la caracterización del ditioéter.

4.7.3. Resonancia magnética

El resultado de RMN de ^{19}F de este compuesto lo podemos estudiar como un sistema AA'BB'X y divide al espectro en dos regiones, observándose la presencia de señales anchas con desplazamientos químicos muy cercanos para cada una de las posiciones de flúor en el anillo aromático, este número de señales significa que RMN detecta la presencia de los isómeros *syn* y *anti*.

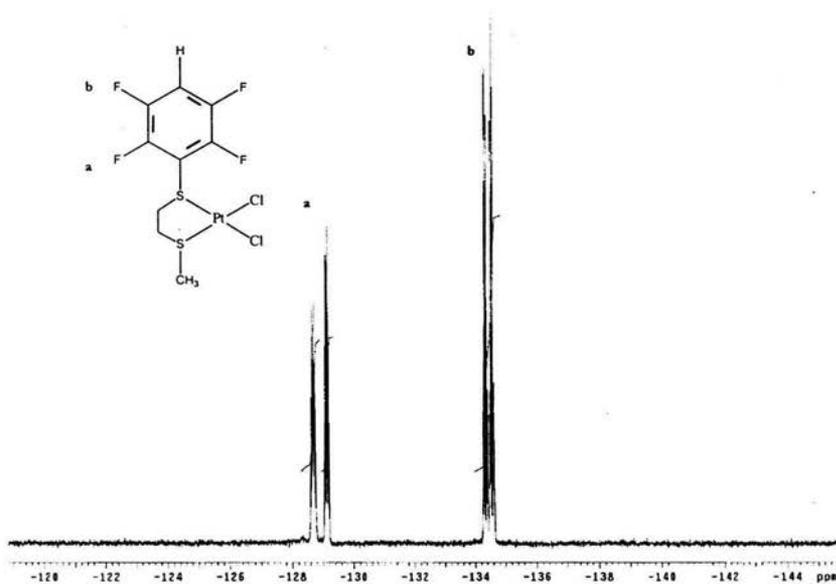


Figura 4.45. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4)] \text{ z}$

4.8. Compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-2)]$ $\text{\textcircled{g}}$

El producto de la reacción es un sólido cristalino de color amarillo estable a la atmósfera y que tienen un punto de fusión de 255-257 °C.

Tabla 4.25. Solubilidad del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-2)]$ $\text{\textcircled{g}}$

| Disolvente | Etanol | Metanol | Acetona | Diclorometano | Cloroformo | Hexano |
|---------------------------|--------|---------|---------|---------------|------------|--------|
| Solubilidad ³⁰ | I | I | PS | I | I | I |

4.8.1. Espectroscopia IR

Las señales principales del compuesto de coordinación obtenido se presentan en resumen en la tabla 4.22, en donde se observa la presencia de las bandas previamente asignadas al ditioéter precursor de la reacción. Para cualquier consulta o aclaración, los espectros de IR se encuentran disponibles en el apéndice (págs. 84).

Tabla 4.26. IR compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-2)]$ $\text{\textcircled{g}}$

| Frecuencias características cm^{-1} |
|--|
| 3058, 1588, 1570, 1468, 1378, 1320, 1265, 1047, 744, 674, 337, 323 |

³⁰ MS=Muy Soluble, S= Soluble, PS= Poco Soluble, I=Insoluble

En el infrarrojo lejano se observan dos nuevas señales: unas bandas en la región $310\text{-}340\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a las vibraciones simétrica y asimétrica del enlace Pt-Cl. Estas bandas confirman la formación del compuesto *Cis* de coordinación.

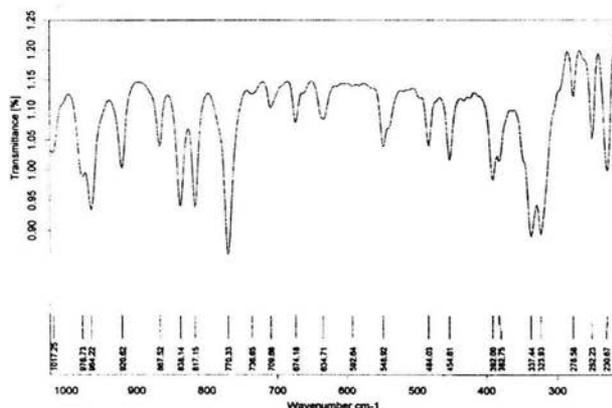


Figura 4.47.. IR lejano del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4\text{-}2)]$ que muestra detalle de las vibraciones Pt-Cl

4.8.2. Análisis elemental y espectroscopia de masas

De igual forma, el análisis elemental arroja resultados que concuerdan con los valores teóricos calculados para la estructura del compuesto propuesto en la reacción.

Tabla 4.27. Análisis elemental del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4\text{-}2)]$

| | % C | % H | % S |
|--------------|------|-----|------|
| Teórico | 23.1 | 2.3 | 13.7 |
| Experimental | 22.8 | 2.1 | 13.6 |

El espectro de masas obtenidos por FAB⁺, confirman la presencia del ion molecular $m/z=467$, la pérdida del primer ion cloruro $m/z=432$, la pérdida del segundo ion cloruro $m/z=397$, la salida del ion ²Pt con la presencia del ligante libre (m/z) = 202, así como fragmentos asignados previamente en la caracterización del ditiócter.

4.8.3. Resonancia magnética

El resultado de RMN de ¹⁹F de este compuesto lo podemos estudiar como un sistema ABCDX para la parte aromática. Se observa la presencia de un multiplete centrado en -104.36 ppm, asignable al núcleo de flúor en la posición *orto* en el anillo aromático. La resonancia no detecto la presencia de isómeros en disolución. El espectro de RMN ¹⁹F se puede consultar en el apéndice Pág. 86.

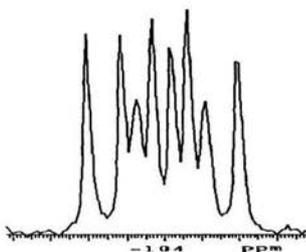


Figura 4.50. Expansión señal de RMN de ¹⁹F del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-2)]$ 8

Tabla 4.29. Resultado espectroscopia RMN ¹⁹F del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-2)]$ 8

| Asignación | δ (ppm) | Intensidad |
|-----------------|----------------|------------|
| <i>orto</i> (a) | -104.36 | 1 |

4.9. Complejo [PtCl₂(CH₃SCH₂CH₂SC₆FH₄-3)] 2

El producto de la reacción es un sólido cristalino de color amarillo, estable a la atmósfera y que tienen un punto de fusión de 234-236 °C.

Tabla 4.30. Solubilidad del compuesto [PtCl₂(CH₃SCH₂CH₂SC₆FH₄-3)] 2

| Disolvente | Etanol | Metanol | Acetona | Diclorometano | Cloroformo | Hexano |
|---------------------------|--------|---------|---------|---------------|------------|--------|
| Solubilidad ³¹ | I | I | PS | I | I | I |

4.9.1. Espectroscopia IR

Las señales principales del compuesto de coordinación obtenido se presentan en resumen en la tabla 4.27, en donde se observa la presencia de las bandas previamente asignadas al ditioéter precursor de la reacción. Para cualquier consulta o aclaración, los espectros de IR se encuentran disponibles en el apéndice (pág. 85).

Tabla 4.31. IR compuesto [PtCl₂(CH₃SCH₂CH₂SC₆FH₄-3)] 2

| Frecuencias características cm ⁻¹ |
|---|
| 3061, 1602, 1582, 1482, 1322, 1166, 1101, 1071, 889, 798, 654, 516, 331, 320 |

³¹ MS=Muy Soluble, S= Soluble, PS= Poco Soluble, I=Insoluble

En el infrarrojo lejano se observan dos nuevas señales: unas bandas en la región $310\text{-}340\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a las vibraciones simétrica y asimétrica del enlace Pt-Cl. Estas bandas confirman la formación del compuesto *Cis* de coordinación.

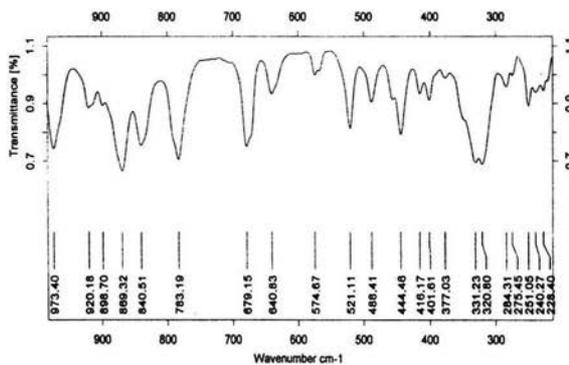


Figura 4.51. IR lejano del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4\text{-}3)]_2$ que muestra detalle de las vibraciones Pt-Cl

4.9.2. Análisis elemental y espectroscopia de masas

De igual forma, el análisis elemental arroja resultados que concuerdan con los valores teóricos calculados para la estructura del compuesto propuesto en la reacción.

Tabla 4.32. Análisis elemental del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4\text{-}3)]_2$

| | % C | % H | % S |
|--------------|------|-----|------|
| Teórico | 23.1 | 2.3 | 13.7 |
| Experimental | 23.1 | 2.1 | 13.5 |

Tabla 4.33. Patrón de fragmentación observado para $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-3)]_2$

| Fragmento | m/z |
|---|-----|
| $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{S}_2\text{F Cl}_2$ | 467 |
| $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{S}_2\text{F Pt Cl}$ | 432 |
| $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{S}_2\text{F Pt}$ | 397 |
| $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{S}_2\text{F}$ | 202 |

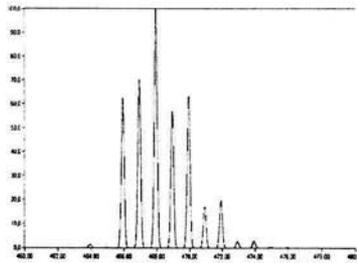


Figura 4.52. Distribución isotópica del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-3)]_2$ PM 467

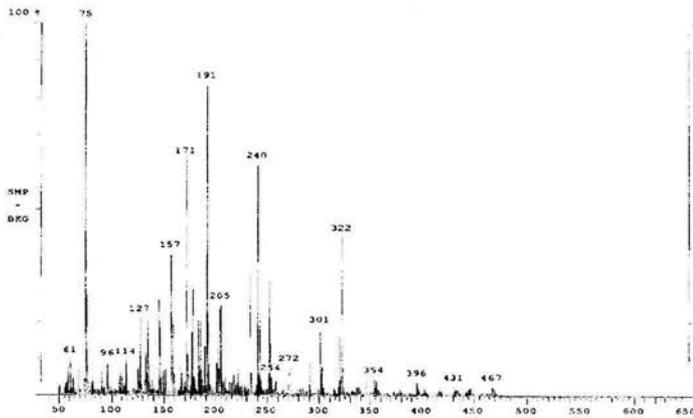


Figura 4.53. Espectro masas del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-3)]_2$

Tabla 4.34. Resultado espectroscopía RMN ^{19}F del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-3)]_2$

| Asignación | δ (ppm) | Intensidad |
|-----------------|----------------|------------|
| <i>meta</i> (a) | -106.729 | 1 |

4.9.4. Difracción de rayos X del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-3)]_2$

El monocristal es un sistema triclinico, con grupo espacial P_1 ; tiene un volumen de $639.1(6)$ \AA^3 ; una densidad calculada de 2.433 Mg/m^3 y un coeficiente de absorción de 11.698 mm^{-1} . Las dimensiones de la celda unitaria son: $a=8.121(5)\text{\AA}$, $\alpha=113.460(5)^\circ$; $b=8.704(5) \text{ \AA}$, $\beta=104.516(5)^\circ$; $c = 10.387(5) \text{ \AA}$, $\gamma = 94.360(5)^\circ$.

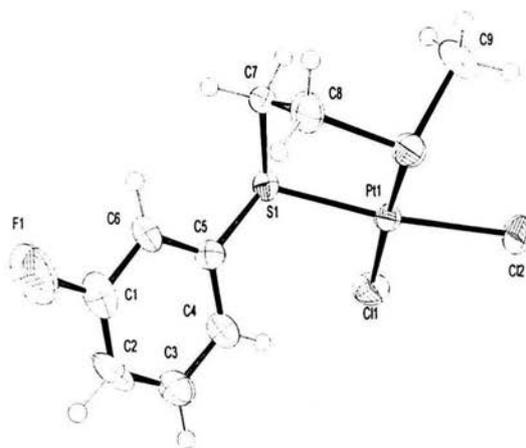


Figura 4.55. Estructura cristalina del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-3)]_2$

A continuación presentamos las tablas con el resumen de las distancias y ángulos de la estructura cristalina del compuesto. La información completa de los datos cristalográficos se encuentra disponible en el apéndice página 90.

Tabla 4.16. Distancias de enlace monocristal [PtCl₂(CH₃SCH₂CH₂SC₆FH₄-3)] 2

| Asignación | Distancia de enlace Å |
|--------------|-----------------------|
| Pt(1)- S(1) | 2.257(3) |
| Pt(1)- S(2) | 2.252(3) |
| Pt(1)- Cl(1) | 2.322(3) |
| Pt(1)- Cl(2) | 2.318(3) |
| S(1)- C(5) | 1.796(12) |
| S(1)- C(7) | 1.833(14) |
| S(2)- C(9) | 1.808(14) |
| S(2)- C(8) | 1.828(14) |

Tabla 4.17. Ángulos de enlace monocristal [PtCl₂(CH₃SCH₂CH₂SC₆FH₄-3)] 2

| Asignación | Angulo de enlace |
|-------------------|------------------|
| S(1)-Pt(1)-S(2) | 91.01(13) |
| S(1)-Pt(1)-Cl(1) | 90.54(14) |
| S(2)-Pt(1)-Cl(1) | 91.48(13) |
| S(1)-Pt(1)-Cl(2) | 87.65(13) |
| S(2)-Pt(1)-Cl(2) | 175.17(9) |
| Cl(1)-Pt(1)-Cl(2) | 92.75(10) |
| C(1)-S(1)-C(5) | 102.9(6) |
| C(1)-S(1)-Pt(1) | 109.6(4) |
| C(5)-S(1)-Pt(1) | 101.1(4) |
| C(9)-S(2)-C(8) | 101.7(8) |
| C(9)-S(2)-Pt(1) | 107.3(5) |
| C(8)-S(2)-Pt(1) | 102.9(5) |

De acuerdo a los datos de la tabla 4.18, el platino presenta una geometría que podemos considerar como cuadrada plana, que es la esperada en este tipo de compuestos.

Tabla 4.18. Ángulos de enlace para Pt en el compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)] \underline{6}$

| Asignación | Angulo de enlace |
|------------------|------------------|
| S(1)-Pt(1)-S(2) | 91.01(13) |
| S(1)-Pt(1)-Cl(1) | 90.54(14) |
| S(2)-Pt(1)-Cl(1) | 91.48(13) |
| S(1)-Pt(1)-Cl(2) | 87.65(13) |

De los ángulos observados en la tabla 4.19, se confirman una geometría pseudo tetraédrica alrededor de los átomos de azufre.

Tabla 4.19. Ángulos de enlace para los azufres en el compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)] \underline{6}$

| Asignación | Angulo de enlace |
|-----------------|------------------|
| C(1)-S(1)-C(5) | 102.9(6) |
| C(1)-S(1)-Pt(1) | 109.6(4) |
| C(5)-S(1)-Pt(1) | 101.1(4) |

| Asignación | Angulo de enlace |
|-----------------|------------------|
| C(9)-S(2)-C(8) | 101.7(8) |
| C(9)-S(2)-Pt(1) | 107.3(5) |
| C(8)-S(2)-Pt(1) | 102.9(5) |

4.10. Compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4)]$ 10

El producto de la reacción es un sólido cristalino de color amarillo estable a la atmósfera y que tienen un punto de fusión de 215-217 °C.

Tabla 4.35. Solubilidad del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4)]$ 10

| Disolvente | Etanol | Metanol | Acetona | Diclorometano | Cloroformo | Hexano |
|---------------------------|--------|---------|---------|---------------|------------|--------|
| Solubilidad ¹² | I | I | PS | I | I | I |

4.10.1. Espectroscopia IR

Las señales principales del compuesto de coordinación obtenido se presentan en resumen en la tabla 4.17, en donde se observa la presencia de las bandas previamente asignadas al ditioéter precursor de la reacción. Para cualquier consulta o aclaración, los espectros de IR se encuentran disponibles en el apéndice (pág. 85).

Tabla 4.36. IR compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4)]$ 10

| |
|--|
| Frecuencias características cm^{-1} |
| 2924, 1583, 1488, 1217, 829, 629, 524 |

Este es el único compuesto para el cual no se cuenta con IR lejano, sin embargo el resto de técnicas espectroscópicas nos dan elementos suficientes para confirmar que se obtuvo el compuesto deseado.

¹² MS=Muy Soluble, S= Soluble, PS= Poco Soluble, I=Insoluble

4.10.2. Análisis elemental y espectroscopia de masas

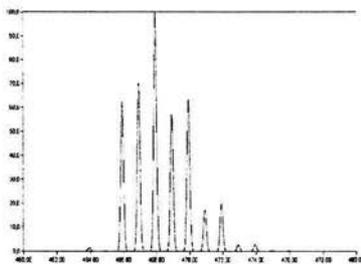
El análisis elemental arroja resultados que concuerdan con los valores teóricos calculados para la estructura del compuesto propuesto en la reacción.

Tabla 4.37. Análisis elemental del compuesto

| | % C | % H | % S |
|--------------|------|-----|------|
| Teórico | 23.1 | 2.3 | 13.7 |
| Experimental | 22.9 | 2.2 | 13.6 |

Tabla 4.38. Patrón de fragmentación observado para el compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4)]$ **10**

| Fragmento | m/z |
|---|-----|
| $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{S}_2\text{F Cl}_2$ | 467 |
| $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{S}_2\text{F Pt Cl}$ | 432 |
| $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{S}_2\text{F Pt}$ | 397 |
| $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{S}_2\text{F}$ | 202 |

Figura 4.56. Distribución isotópica del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4)]$ **10** PM 467

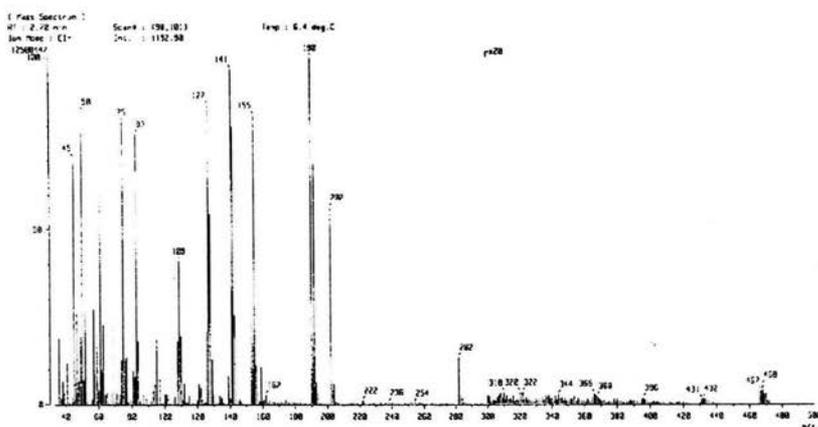


Figura 4.57. Espectro masas del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4)]$ 10

El espectro de masas obtenidos por FAB^+ , nos confirma la presencia del ion molecular $m/z = 467$, la pérdida del primer ion cloruro ($m/z = 432$), la pérdida del segundo ion cloruro ($m/z = 396$), la salida del ion ^{+2}Pt con la presencia del ligante libre ($m/z = 202$), así como fragmentos asignados previamente en la caracterización del ditioéter.

4.10.3. Resonancia magnética

El resultado de RMN de ^{19}F de este compuesto lo podemos estudiar como un sistema ABCDX para la parte aromática. Se observa la presencia de dos señales con desplazamientos químicos muy cercanos, además las señales se presentan anchas, hecho atribuible a que existe un proceso dinámico de los de los isómeros *syn* y *anti* en disolución.

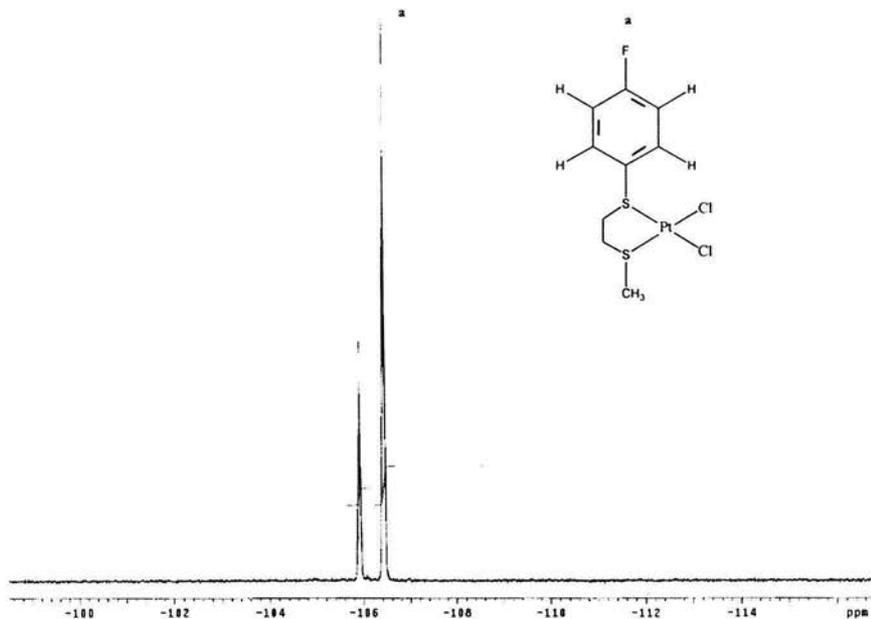


Figura 4.58 RMN ^{19}F del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4)]$ **10**

La señal de mayor intensidad aparece a campo más bajo -106.430 ppm y se asigna al isómero *anti*, que se supone presenta mayor estabilidad. La señal a más alto campo y que es de menor intensidad localizada en -105.916 ppm, se asigna al isómero *syn*. La relación de los isómeros es de 2/4.54.

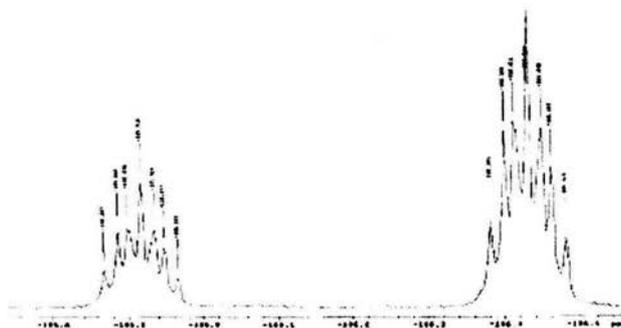


Figura 4.59. Expansión señales de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4)]$ 10

Tabla 4.40. Resultado espectroscopía RMN ^{19}F del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4)]$ 10

| Asignación | Isómero | δ (ppm) | Intensidad |
|-----------------|-------------|----------------|------------|
| <i>para</i> (a) | <i>syn</i> | -105.916 | 1 |
| | <i>anti</i> | -106.430 | |

CONCLUSIONES

Mediante reacciones de metátesis entre una serie de tiofenolatos de plomo de fórmula general $Pb(SR)_2$ ($R_f = C_6F_5$; C_6HF_4-4 ; C_6H_4F-2 ; C_6H_4F-3 ; C_6H_4F-4) y 2-cloroetil metil tioéter $CH_3SCH_2CH_2Cl$, se obtuvieron cinco nuevos ditioéteres fluorados: $CH_3SCH_2CH_2R_f$ ($R_f = C_6F_5$ 1; C_6HF_4-4 2; C_6H_4F-2 3; C_6H_4F-3 4; C_6H_4F-4 5) todos ellos líquidos a temperatura ambiente.

Estos ditioéteres contienen en su estructura dos átomos de azufre, cuya capacidad coordinativa es distinta en función de los diferentes sustituyentes R_f y CH_3 unidos a ellos. Su caracterización se llevo a cabo mediante espectroscopia de IR, Masas, RMN 1H y ^{19}F .

A partir de la reacción de sustitución entre el tetracloroplatinato de potasio $K_2[PtCl_4]$ y los ligantes ditioéter previamente caracterizados, se lograron sintetizar cinco nuevos compuestos coordinados a Pt(II): $PtCl_2(CH_3SCH_2CH_2R_f)$ ($R_f = C_6F_5$ 6; C_6HF_4-4 7; C_6H_4F-2 8; C_6H_4F-3 9; C_6H_4F-4 10). Su caracterización se llevo a cabo por AE, IR, Masas, RMN y ^{19}F .

Sus puntos de fusión están entre 196 y 257°C, y se observa que son menos solubles en los disolventes más comunes (acetona, diclorometano, etc.) conforme disminuye el número de sustituyentes fluorados en el anillo aromático.

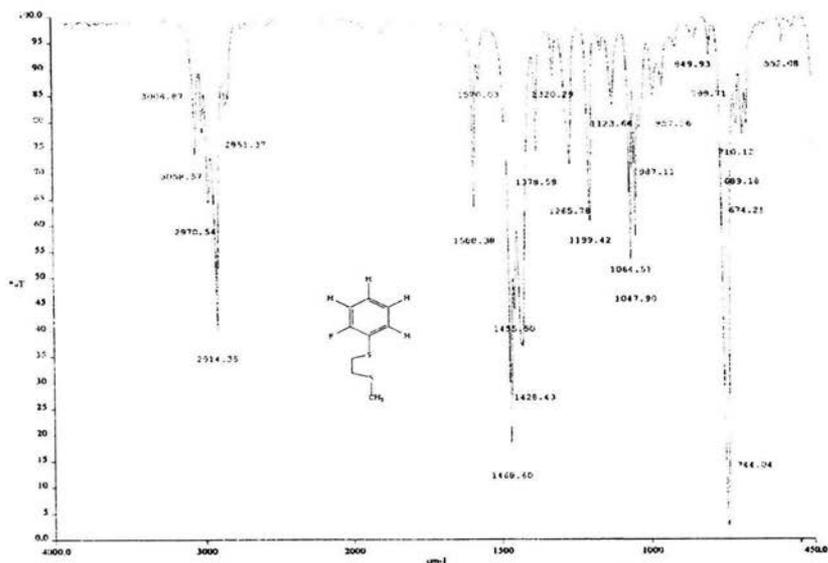
La caracterización de los complejos por RMN ^{19}F presenta evidencias de que en disolución y a temperatura ambiente está presente una isomerización *syn* y *anti* en los compuestos

$[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 6 (0.51:0.49); $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4)]$ 7 (1.00:1.02);
 $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-4)]$ 10 (2:4.54).

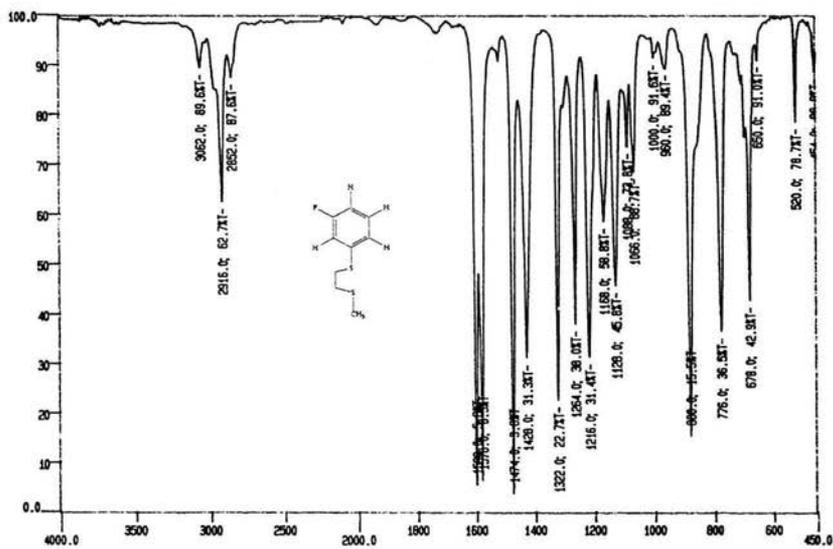
Se sugiere que en estas condiciones el isómero mayoritario es el *anti*, pues la molécula presenta menor impedimento estérico. Las proporciones observadas en los isómeros, se obtuvieron de la integración de las señales observadas en los espectros de RMN de ^{19}F .

Se lograron las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 6 y $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-3)]$ 9, donde se observa que la geometría alrededor del átomo de platino es la de un cuadrado ligeramente distorsionado; y en el caso del átomo de azufre, este presenta una geometría pseudo tetraédrica.

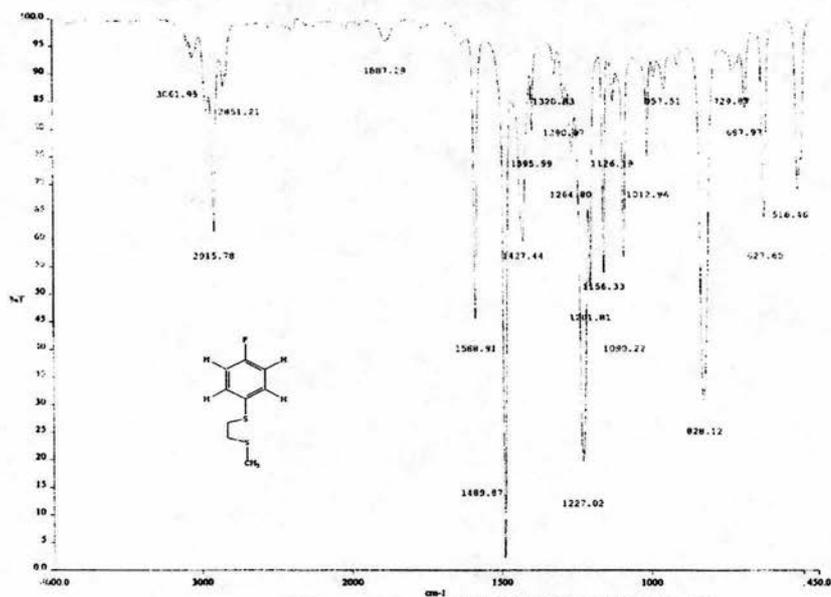
Como trabajo futuro se propone la realización de estudios de RMN de ^1H , para conocer sobre las relaciones diastereoisoméricas en disolución, de los complejos obtenidos.



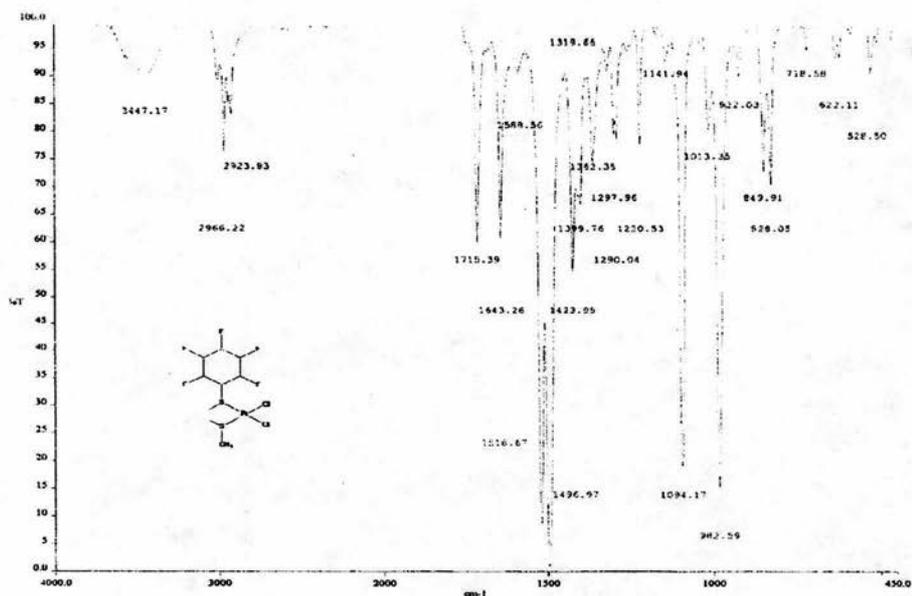
IR compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2-3$



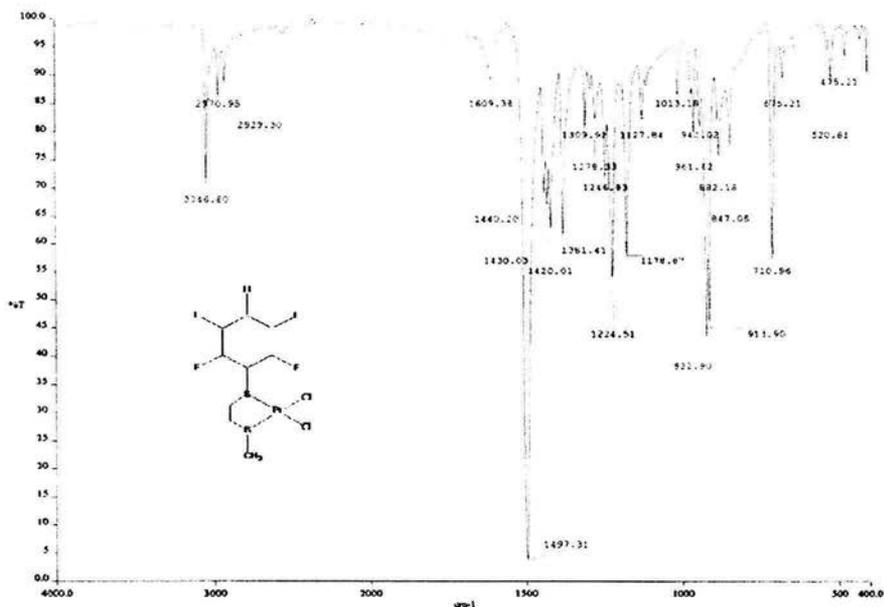
IR compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3-4$



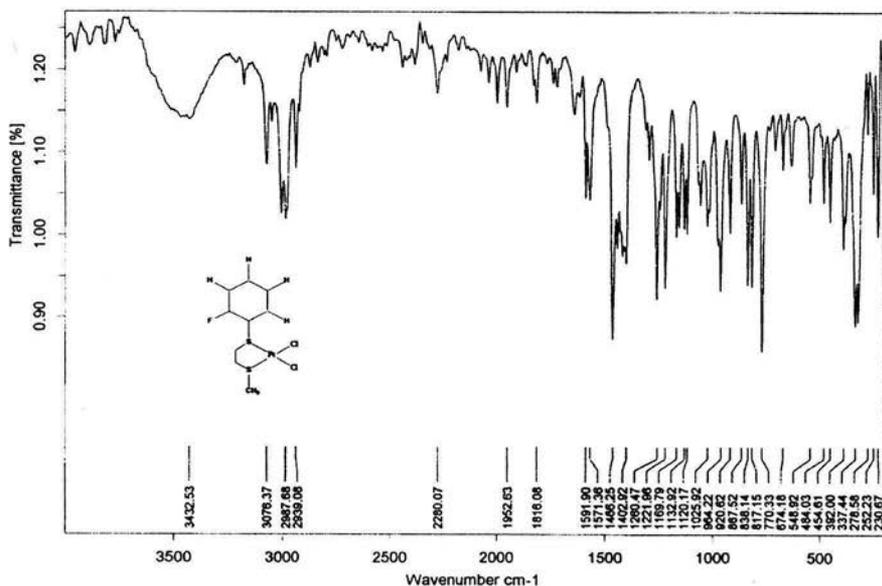
IR compuesto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -4 5



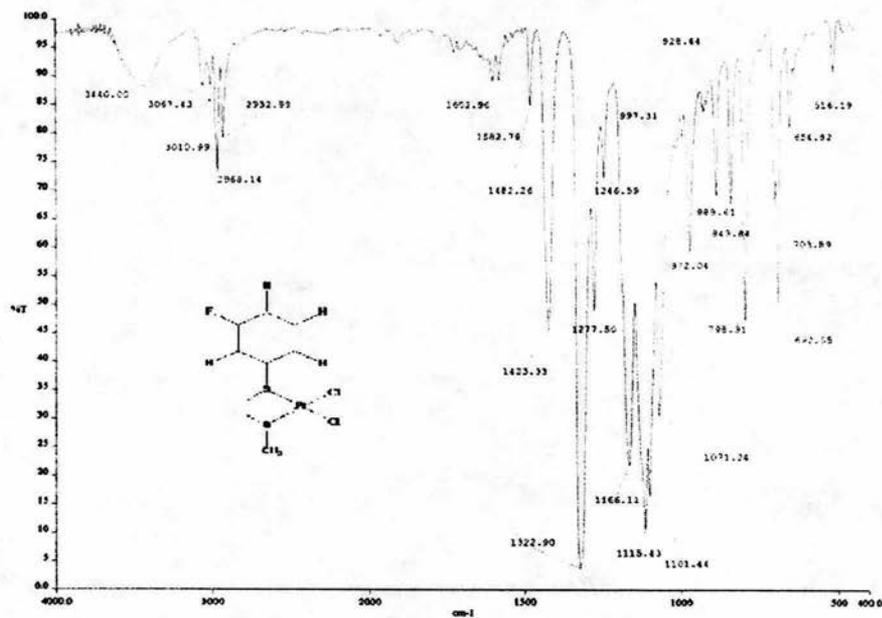
IR compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_3)]$ 6



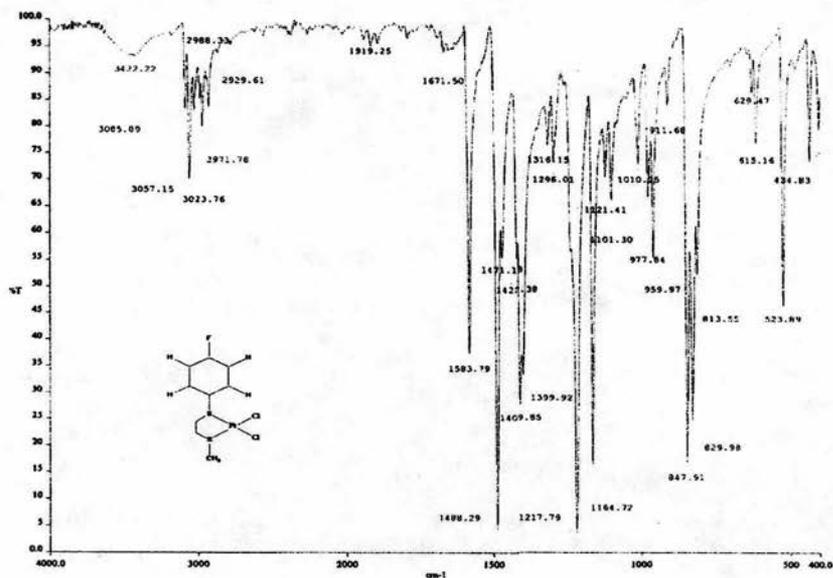
IR compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4-4)]$ 7



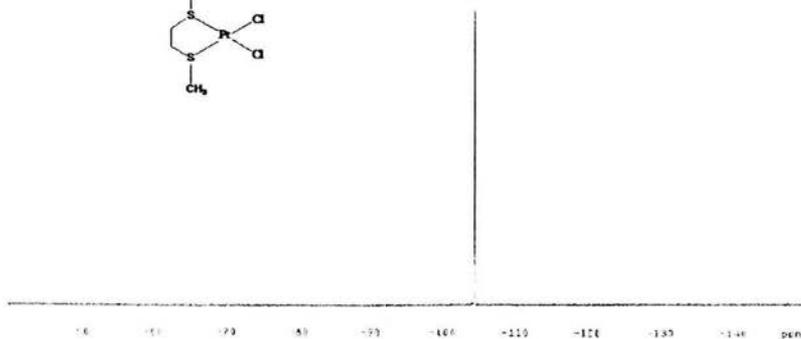
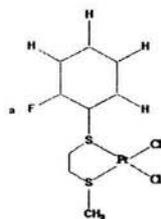
IR compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{FH}_4-2)]$ 8



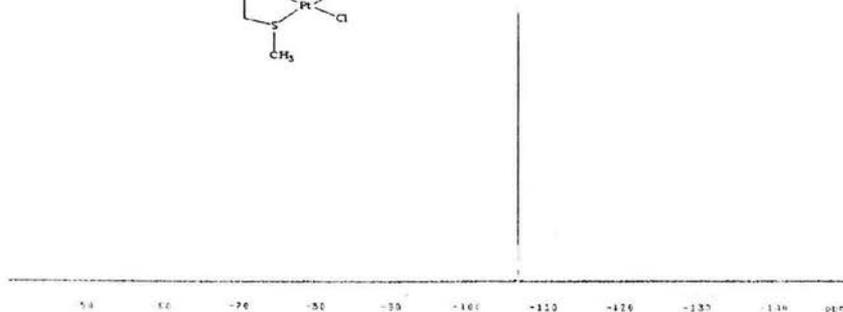
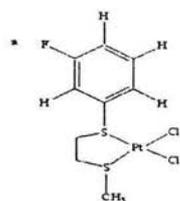
[PtCl₂(CH₃SCH₂CH₂SC₆FH₄-3)] **2**



[PtCl₂(CH₃SCH₂CH₂SC₆FH₄-3)] **10**



RMN ¹⁹F del compuesto [PtCl₂(CH₃SCH₂CH₂SC₆FH₄-2)] 8



RMN ¹⁹F del compuesto [PtCl₂(CH₃SCH₂CH₂SC₆FH₄-3)] 9

Resumen
Determinación de la estructura

Tabla 1. Datos del cristal y refinamiento de estructura para AR50b

| | |
|--|---|
| Código de identificación | jgar25 |
| Formula empírica | C9 H7 Cl2 F5 Pt S2 |
| Peso molecular | 611.16 |
| Temperatura | 293(2) K |
| Longitud de onda | 0.71073 Å |
| Sistema cristalino, grupo espacial | Monoclínico, P2(1)/c |
| Dimensiones para la unidad de celda | a = 11.4095(5) Å alpha = 90 deg. b = 7.8309(3) Å beta = 106.9970(10) deg. c = 16.0595(7) Å gamma = 90 deg. |
| Volumen | 1372.19(10) Å ³ |
| Z, Densidad calculada | 4, 2.958 Mg/m ³ |
| Coefficiente de absorción | 11.352 mm ⁻¹ |
| F (000) | 1136 |
| Tamaño de cristal | 0.23 x 0.05 x 0.05 mm |
| Rango Theta para la colección de datos | 1.87 a 23.99 grados |
| Índices limitantes | -13<=h<=13, -8<=k<=8, -18<=l<=12 |
| Reflexión colectada / única | 7065 / 2138 [R(int) = 0.0796] |
| Complemento para theta = 23.99 | 99.8 % |
| Corrección de absorción | Empírica |
| Max. y min. transmisión | 0.4771 and 0.1736 |
| Método de refinamiento | Matriz completa del menor cuadrado en F ² |
| Datos / restricciones / parámetros | 2138 / 0 / 174 |
| Valor de ajuste en F ² | 0.999 |
| Índice final R [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0350, wR2 = 0.0863 |
| Índice R (todos los datos) | R1 = 0.0437, wR2 = 0.0894 |
| Coefficiente de extinción | 0.0021(3) |
| Diferencia mayor. Cresta y valle | 1.687 y -1.668 e.Å ⁻³ |

Tabla 2. Coordenadas Atómicas (x 10⁴) y equivalentes de los parámetros isotrópicos de desplazamiento (Å² x 10³). U(eq) se define como una tercera parte del trazo del tensor Uij de ortogonalización

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|-----------|---------|-------|
| Pt(1) | 2194(1) | 3612(1) | 3223(1) | 29(1) |
| Cl(1) | 3265(3) | 6070(3) | 3756(2) | 55(1) |
| Cl(2) | 1962(2) | 4377(3) | 1782(2) | 47(1) |
| S(1) | 1183(2) | 1181(3) | 2739(2) | 30(1) |
| S(2) | 2252(2) | 2937(3) | 4598(2) | 37(1) |
| F(1) | 319(5) | -199(7) | 982(4) | 50(1) |
| F(2) | 1489(6) | -2128(7) | 109(4) | 56(2) |
| F(3) | 3887(6) | -2935(8) | 834(4) | 63(2) |
| F(4) | 5074(6) | -1817(9) | 2454(5) | 65(2) |
| F(5) | 3917(5) | 104(7) | 3343(3) | 45(1) |
| C(1) | 2052(8) | -13(10) | 2177(6) | 29(2) |
| C(2) | 1486(8) | -571(11) | 1354(6) | 34(2) |
| C(3) | 2083(10) | -1552(10) | 893(6) | 37(2) |
| C(4) | 3286(10) | -1955(11) | 1254(7) | 43(3) |
| C(5) | 3904(9) | -1392(11) | 2087(7) | 40(2) |
| C(6) | 3293(9) | -410(10) | 2547(6) | 35(2) |
| C(7) | 1386(9) | -94(11) | 3735(6) | 41(2) |
| C(8) | 1260(9) | 1080(11) | 4450(7) | 41(2) |
| C(9) | 3711(10) | 2051(15) | 5130(7) | 56(3) |

Tabla 3. Distancias de enlace [Å] y ángulos [grados] para AR50b

| | | | |
|-------------------|------------|-----------------|-----------|
| Pt(1)-S(1) | 2.244(2) | C(1)-S(1)-Pt(1) | 108.3(3) |
| Pt(1)-S(2) | 2.252(2) | C(7)-S(1)-Pt(1) | 103.7(3) |
| Pt(1)-Cl(1) | 2.306(2) | C(9)-S(2)-C(8) | 102.2(5) |
| Pt(1)-Cl(2) | 2.330(2) | C(9)-S(2)-Pt(1) | 108.6(4) |
| S(1)-C(1) | 1.787(8) | C(8)-S(2)-Pt(1) | 102.8(3) |
| S(1)-C(7) | 1.842(9) | C(2)-C(1)-C(6) | 118.3(8) |
| S(2)-C(9) | 1.775(11) | C(2)-C(1)-S(1) | 118.8(7) |
| S(2)-C(8) | 1.815(9) | C(6)-C(1)-S(1) | 122.9(7) |
| F(1)-C(2) | 1.322(10) | F(1)-C(2)-C(1) | 119.8(8) |
| F(2)-C(3) | 1.322(11) | F(1)-C(2)-C(3) | 118.1(8) |
| F(3)-C(4) | 1.336(10) | C(1)-C(2)-C(3) | 122.1(9) |
| F(4)-C(5) | 1.335(12) | F(2)-C(3)-C(4) | 119.9(8) |
| F(5)-C(6) | 1.331(11) | F(2)-C(3)-C(2) | 120.4(9) |
| C(1)-C(2) | 1.363(12) | C(4)-C(3)-C(2) | 119.7(9) |
| C(1)-C(6) | 1.402(13) | F(3)-C(4)-C(3) | 121.4(9) |
| C(2)-C(3) | 1.377(13) | F(3)-C(4)-C(5) | 118.5(10) |
| C(3)-C(4) | 1.362(15) | C(3)-C(4)-C(5) | 120.1(8) |
| C(4)-C(5) | 1.389(15) | F(4)-C(5)-C(6) | 119.7(9) |
| C(5)-C(6) | 1.388(13) | F(4)-C(5)-C(4) | 120.5(8) |
| C(7)-C(8) | 1.510(12) | C(6)-C(5)-C(4) | 119.8(9) |
| | | F(5)-C(6)-C(5) | 118.0(9) |
| S(1)-Pt(1)-S(2) | 90.29(8) | F(5)-C(6)-C(1) | 122.0(8) |
| S(1)-Pt(1)-Cl(1) | 178.36(10) | C(5)-C(6)-C(1) | 120.0(9) |
| S(2)-Pt(1)-Cl(1) | 88.39(10) | C(8)-C(7)-S(1) | 108.3(6) |
| S(1)-Pt(1)-Cl(2) | 88.65(9) | C(7)-C(8)-S(2) | 113.1(6) |
| S(2)-Pt(1)-Cl(2) | 175.17(9) | | |
| Cl(1)-Pt(1)-Cl(2) | 92.75(10) | | |
| C(1)-S(1)-C(7) | 102.0(4) | | |

Trasformadas de simetría usadas para generar átomos equivalentes

Tabla 4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico (Å² x 10³) para ar50b.

El factor exponencial del desplazamiento anisotrópico toma la forma:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

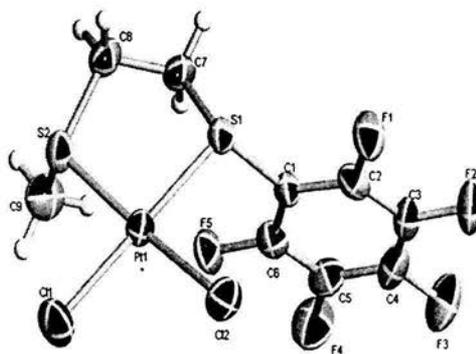
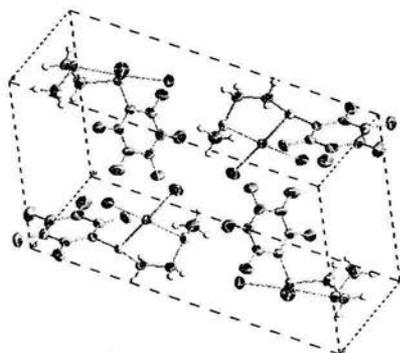
| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| Pt(1) | 37(1) | 25(1) | 27(1) | 2(1) | 10(1) | 2(1) |
| Cl(1) | 73(2) | 33(1) | 55(2) | -4(1) | 15(2) | -14(1) |
| Cl(2) | 56(2) | 52(1) | 32(1) | 12(1) | 13(1) | -1(1) |
| S(1) | 31(1) | 32(1) | 26(1) | -2(1) | 7(1) | 0(1) |
| S(2) | 48(2) | 35(1) | 26(1) | -2(1) | 9(1) | -1(1) |
| F(1) | 41(3) | 61(4) | 39(3) | -10(3) | 0(3) | 5(3) |
| F(2) | 79(5) | 53(3) | 34(3) | -15(3) | 13(3) | 0(3) |
| F(3) | 78(5) | 65(4) | 52(4) | -5(3) | 30(4) | 26(3) |
| F(4) | 44(4) | 87(4) | 63(4) | -2(4) | 16(3) | 16(3) |
| F(5) | 36(3) | 58(3) | 32(3) | -11(3) | -2(3) | -5(3) |
| C(1) | 33(5) | 29(4) | 25(5) | -3(4) | 8(4) | -4(4) |
| C(2) | 30(5) | 31(4) | 35(5) | 4(4) | 2(5) | -3(4) |
| C(3) | 50(6) | 35(5) | 26(5) | -1(4) | 10(5) | 4(4) |
| C(4) | 68(7) | 33(5) | 36(6) | 3(4) | 28(6) | 10(5) |
| C(5) | 34(6) | 43(5) | 46(6) | 5(5) | 17(5) | 8(4) |
| C(6) | 40(6) | 28(5) | 35(6) | 4(4) | 9(5) | -1(4) |
| C(7) | 56(6) | 35(5) | 40(6) | 0(4) | 26(5) | -11(4) |
| C(8) | 51(6) | 42(5) | 32(6) | 4(4) | 18(5) | -2(4) |
| C(9) | 46(7) | 78(7) | 36(6) | 13(6) | -1(5) | -3(6) |

Table 5. Coordenadas de Hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para AR50b

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|------|------|------|-------|
| H(7A) | 772 | -988 | 3633 | 49 |
| H(7B) | 2189 | -626 | 3903 | 49 |
| H(8A) | 1451 | 446 | 4993 | 49 |
| H(8B) | 416 | 1458 | 4315 | 49 |
| H(9A) | 3705 | 1587 | 5682 | 84 |
| H(9B) | 4325 | 2926 | 5220 | 84 |
| H(9C) | 3893 | 1161 | 4776 | 84 |

Tabla 6. Ángulos de torsión [grados] para AR50b.

| | | | |
|-----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| S(2)-Pt(1)-S(1)-C(1) | -122.4(3) | C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | -1.7(14) |
| Cl(1)-Pt(1)-S(1)-C(1) | -86(3) | F(2)-C(3)-C(4)-F(3) | -0.4(14) |
| Cl(2)-Pt(1)-S(1)-C(1) | 62.3(3) | C(2)-C(3)-C(4)-F(3) | 178.5(8) |
| S(2)-Pt(1)-S(1)-C(7) | -14.6(3) | F(2)-C(3)-C(4)-C(5) | -178.2(8) |
| Cl(1)-Pt(1)-S(1)-C(7) | 21(3) | C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | 0.7(14) |
| Cl(2)-Pt(1)-S(1)-C(7) | 170.1(3) | F(3)-C(4)-C(5)-F(4) | 0.4(13) |
| S(1)-Pt(1)-S(2)-C(9) | 99.0(4) | C(3)-C(4)-C(5)-F(4) | 178.3(8) |
| Cl(1)-Pt(1)-S(2)-C(9) | -80.0(4) | F(3)-C(4)-C(5)-C(6) | -178.3(8) |
| Cl(2)-Pt(1)-S(2)-C(9) | 176.3(10) | C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | -0.4(14) |
| S(1)-Pt(1)-S(2)-C(8) | -8.7(3) | F(4)-C(5)-C(6)-F(5) | 1.3(12) |
| Cl(1)-Pt(1)-S(2)-C(8) | 172.2(3) | C(4)-C(5)-C(6)-F(5) | -180.0(8) |
| Cl(2)-Pt(1)-S(2)-C(8) | 68.5(10) | F(4)-C(5)-C(6)-C(1) | -177.6(8) |
| C(7)-S(1)-C(1)-C(2) | 123.5(7) | C(4)-C(5)-C(6)-C(1) | 1.1(13) |
| Pt(1)-S(1)-C(1)-C(2) | -127.5(6) | C(2)-C(1)-C(6)-F(5) | 179.1(7) |
| C(7)-S(1)-C(1)-C(6) | -56.2(8) | S(1)-C(1)-C(6)-F(5) | -1.1(11) |
| Pt(1)-S(1)-C(1)-C(6) | 52.7(7) | C(2)-C(1)-C(6)-C(5) | -2.0(12) |
| C(6)-C(1)-C(2)-F(1) | -179.1(7) | S(1)-C(1)-C(6)-C(5) | 177.8(7) |
| S(1)-C(1)-C(2)-F(1) | 1.1(11) | C(1)-S(1)-C(7)-C(8) | 153.0(7) |
| C(6)-C(1)-C(2)-C(3) | 2.3(13) | Pt(1)-S(1)-C(7)-C(8) | 40.5(7) |
| S(1)-C(1)-C(2)-C(3) | -177.5(7) | S(1)-C(7)-C(8)-S(2) | -52.7(9) |
| F(1)-C(2)-C(3)-F(2) | -1.3(12) | C(9)-S(2)-C(8)-C(7) | -74.6(8) |
| C(1)-C(2)-C(3)-F(2) | 177.3(8) | Pt(1)-S(2)-C(8)-C(7) | 38.0(8) |
| F(1)-C(2)-C(3)-C(4) | 179.7(8) | | |



Resumen
Determinación de la estructura

Tabla 1. Datos del cristal y refinamiento de estructura para AR57

| | |
|--|--|
| Código de identificación | AR57 |
| Formula empírica | C9 H11 Cl2 F Pt S2 |
| Peso molecular | 468.29 |
| Temperatura | 293(2) K |
| Longitud de onda | 0.71069 Å |
| Sistema cristalino | Triclinico |
| Grupo espacial | P -1 |
| Dimensiones de la unidad de celda | |
| a = 8.121(5) Å | alfa = 113.460(5)°. |
| b = 8.704(5) Å | beta = 104.516(5)°. |
| c = 10.387(5) Å | gamma = 94.360(5)°. |
| Volumen | 639.1(6) Å ³ |
| Z | 2 |
| Densidad (calculada) | 2.433 Mg/m ³ |
| Coefficiente de absorción | 11.698 mm ⁻¹ |
| F(000) | 436 |
| Tamaño del cristal | 0.375 x 0.175 x 0.05 mm ³ |
| Rango Theta para la colección de datos | 2.25 to 28.99°. |
| Rango de índices | -1<=h<=11, -10<=k<=10, -14<=l<=13 |
| Reflexiones colectadas | 3912 |
| Reflexiones Independientes | 3257 [R(int) = 0.0355] |
| Complemento de theta = 28.99° | 96.0 % |
| Correccion de absorcion | Empirical |
| Max. y min. de transmisión | 0.6754 and 0.1658 |
| Método de refinamiento | Matriz completa del menor cuadrado en F ² |
| Datos / restricciones / parámetros | 3257 / 0 / 137 |
| Valor de ajuste en F ² | 1.037 |
| Índices R finales [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0674, wR2 = 0.1566 |
| Índices R (todos los datos) | R1 = 0.0849, wR2 = 0.1650 |
| Diferencia mayor Cresta y valle | 4.717 and -5.792 e.Å ⁻³ |

Tabla 2. Coordenadas Atómicas (x 10⁴) y equivalentes de los parámetros isotrópicos de desplazamiento (Å² x 10³) para AR57. U(eq) se define como una tercera parte del trazo del tensor Uij de ortogonalización.

| | X | Y | Z | U(eq) |
|-------|-----------|-----------|-----------|-------|
| C(1) | -730(20) | -1940(20) | 5632(17) | 51(4) |
| C(2) | 130(20) | -2972(17) | 4801(16) | 53(4) |
| C(3) | 1840(20) | -2395(19) | 5060(16) | 48(3) |
| C(4) | 2650(20) | -801(17) | 6137(15) | 45(3) |
| C(5) | 1748(16) | 255(14) | 6979(13) | 33(2) |
| C(6) | 3(18) | -311(16) | 6712(14) | 41(3) |
| C(7) | 1649(16) | 2967(16) | 9612(14) | 40(3) |
| C(8) | 1989(17) | 1956(19) | 10493(17) | 49(3) |
| C(9) | 4880(20) | 4140(17) | 12885(15) | 50(4) |
| F(1) | -2411(16) | -2506(16) | 5457(15) | 95(4) |
| S(1) | 2835(4) | 2406(4) | 8254(3) | 34(1) |
| S(2) | 4302(4) | 2088(4) | 11297(4) | 35(1) |
| Cl(1) | 6721(5) | 2419(5) | 7867(4) | 46(1) |
| Cl(2) | 8167(4) | 2730(5) | 11242(4) | 49(1) |
| Pt(1) | 5460(1) | 2383(1) | 9632(1) | 29(1) |

Tabla 3. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] for AR57

| | | | |
|----------------|-----------|-------------------|------------|
| C(1)-C(2) | 1.34(3) | C(5)-C(4)-H(4) | 119.6 |
| C(1)-F(1) | 1.359(19) | C(6)-C(5)-C(4) | 119.5(12) |
| C(1)-C(6) | 1.376(19) | C(6)-C(5)-S(1) | 121.7(10) |
| C(2)-C(3) | 1.37(2) | C(4)-C(5)-S(1) | 118.4(10) |
| C(2)-H(2) | 0.9300 | C(1)-C(6)-C(5) | 116.8(14) |
| C(3)-C(4) | 1.365(19) | C(1)-C(6)-H(6) | 121.6 |
| C(3)-H(3) | 0.9300 | C(5)-C(6)-H(6) | 121.6 |
| C(4)-C(5) | 1.391(19) | C(8)-C(7)-S(1) | 110.5(10) |
| C(4)-H(4) | 0.9300 | C(8)-C(7)-H(7A) | 109.6 |
| C(5)-C(6) | 1.384(18) | S(1)-C(7)-H(7A) | 109.6 |
| C(5)-S(1) | 1.796(12) | C(8)-C(7)-H(7B) | 109.6 |
| C(6)-H(6) | 0.9300 | S(1)-C(7)-H(7B) | 109.6 |
| C(7)-C(8) | 1.50(2) | H(7A)-C(7)-H(7B) | 108.1 |
| C(7)-S(1) | 1.833(14) | C(7)-C(8)-S(2) | 113.0(9) |
| C(7)-H(7A) | 0.9700 | C(7)-C(8)-H(8A) | 109.0 |
| C(7)-H(7B) | 0.9700 | S(2)-C(8)-H(8A) | 109.0 |
| C(8)-S(2) | 1.828(14) | C(7)-C(8)-H(8B) | 109.0 |
| C(8)-H(8A) | 0.9700 | S(2)-C(8)-H(8B) | 109.0 |
| C(8)-H(8B) | 0.9700 | H(8A)-C(8)-H(8B) | 107.8 |
| C(9)-S(2) | 1.808(14) | S(2)-C(9)-H(9A) | 109.5 |
| C(9)-H(9A) | 0.9600 | S(2)-C(9)-H(9B) | 109.5 |
| C(9)-H(9B) | 0.9600 | H(9A)-C(9)-H(9B) | 109.5 |
| C(9)-H(9C) | 0.9600 | S(2)-C(9)-H(9C) | 109.5 |
| S(1)-Pt(1) | 2.257(3) | H(9A)-C(9)-H(9C) | 109.5 |
| S(2)-Pt(1) | 2.252(3) | H(9B)-C(9)-H(9C) | 109.5 |
| Cl(1)-Pt(1) | 2.322(3) | C(5)-S(1)-C(7) | 102.9(6) |
| Cl(2)-Pt(1) | 2.318(3) | C(5)-S(1)-Pt(1) | 109.6(4) |
| | | C(7)-S(1)-Pt(1) | 101.1(4) |
| C(2)-C(1)-F(1) | 120.0(15) | C(9)-S(2)-C(8) | 101.7(8) |
| C(2)-C(1)-C(6) | 124.3(15) | C(9)-S(2)-Pt(1) | 107.3(5) |
| F(1)-C(1)-C(6) | 115.6(16) | C(8)-S(2)-Pt(1) | 102.9(5) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 118.5(14) | S(2)-Pt(1)-S(1) | 91.01(13) |
| C(1)-C(2)-H(2) | 120.8 | S(2)-Pt(1)-Cl(2) | 87.65(13) |
| C(3)-C(2)-H(2) | 120.8 | S(1)-Pt(1)-Cl(2) | 172.54(12) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 120.0(15) | S(2)-Pt(1)-Cl(1) | 174.24(12) |
| C(4)-C(3)-H(3) | 120.0 | S(1)-Pt(1)-Cl(1) | 91.48(13) |
| C(2)-C(3)-H(3) | 120.0 | Cl(2)-Pt(1)-Cl(1) | 90.54(14) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 120.9(14) | | |
| C(3)-C(4)-H(4) | 119.6 | | |

Tabla 4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para ar57. El factor exponencial del desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C(1) | 48(8) | 49(8) | 40(8) | 17(6) | -2(7) | -7(6) |
| C(2) | 76(11) | 28(6) | 29(7) | -3(5) | 2(7) | -3(6) |
| C(3) | 58(9) | 48(7) | 29(6) | 9(6) | 9(6) | 15(7) |
| C(4) | 46(8) | 45(7) | 29(6) | 6(5) | 4(6) | 7(6) |
| C(5) | 34(6) | 30(5) | 30(6) | 11(4) | 8(5) | 9(5) |
| C(6) | 39(7) | 39(6) | 25(6) | 3(5) | -2(5) | 2(5) |
| C(7) | 26(6) | 40(6) | 31(6) | -3(5) | 2(5) | 11(5) |
| C(8) | 21(6) | 53(8) | 48(8) | 5(6) | 5(6) | -9(5) |
| C(9) | 65(10) | 44(7) | 25(6) | 4(5) | 7(6) | 2(7) |
| F(1) | 57(7) | 82(8) | 89(9) | 0(6) | 9(6) | -37(6) |
| S(1) | 26(1) | 33(1) | 33(2) | 7(1) | 2(1) | 5(1) |
| S(2) | 30(1) | 38(1) | 34(2) | 10(1) | 11(1) | 3(1) |
| Cl(1) | 41(2) | 54(2) | 46(2) | 18(2) | 23(2) | 10(1) |
| Cl(2) | 24(1) | 64(2) | 48(2) | 18(2) | 4(1) | 9(1) |
| Pt(1) | 20(1) | 30(1) | 28(1) | 5(1) | 6(1) | 3(1) |

Tabla 5. Coordenadas de Hidrogeno (x 10⁴) y parámetro de desplazamiento isotrópico (A² x 10³) para AR57

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|------|-------|-------|-------|
| H(2) | -440 | -4052 | 4066 | 64 |
| H(3) | 2464 | -3089 | 4504 | 58 |
| H(4) | 3822 | -417 | 6309 | 54 |
| H(6) | -644 | 377 | 7238 | 49 |
| H(7-A) | 2010 | 4177 | 10267 | 48 |
| H(7B) | 415 | 2737 | 9109 | 48 |
| H(8A) | 1440 | 769 | 9861 | 59 |
| H(8B) | 1464 | 2370 | 11278 | 59 |
| H(9A) | 4567 | 5006 | 12574 | 75 |
| H(9B) | 6113 | 4400 | 13363 | 75 |
| H(9C) | 4283 | 4103 | 13562 | 75 |

Tabla 6. Ángulos de torsión [°] para ar57.

| | | | |
|----------------------|------------|-----------------------|------------|
| F(1)-C(1)-C(2)-C(3) | -176.5(14) | C(7)-C(8)-S(2)-C(9) | 79.5(12) |
| C(6)-C(1)-C(2)-C(3) | 2(2) | C(7)-C(8)-S(2)-Pt(1) | -31.5(11) |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | 0(2) | C(9)-S(2)-Pt(1)-S(1) | -104.4(6) |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | 0(2) | C(8)-S(2)-Pt(1)-S(1) | 2.3(5) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | -1(2) | C(9)-S(2)-Pt(1)-Cl(2) | 68.2(6) |
| C(3)-C(4)-C(5)-S(1) | -174.2(11) | C(8)-S(2)-Pt(1)-Cl(2) | 175.0(5) |
| C(2)-C(1)-C(6)-C(5) | -2(2) | C(9)-S(2)-Pt(1)-Cl(1) | 140.0(13) |
| F(1)-C(1)-C(6)-C(5) | 175.9(13) | C(8)-S(2)-Pt(1)-Cl(1) | -113.3(13) |
| C(4)-C(5)-C(6)-C(1) | 1.8(19) | C(5)-S(1)-Pt(1)-S(2) | -88.2(4) |
| S(1)-C(5)-C(6)-C(1) | 175.1(10) | C(7)-S(1)-Pt(1)-S(2) | 19.9(4) |
| S(1)-C(7)-C(8)-S(2) | 51.9(12) | C(5)-S(1)-Pt(1)-Cl(2) | -167.8(9) |
| C(6)-C(5)-S(1)-C(7) | 30.5(12) | C(7)-S(1)-Pt(1)-Cl(2) | -59.6(11) |
| C(4)-C(5)-S(1)-C(7) | -156.1(10) | C(5)-S(1)-Pt(1)-Cl(1) | 86.6(4) |
| C(6)-C(5)-S(1)-Pt(1) | 137.4(10) | C(7)-S(1)-Pt(1)-Cl(1) | -165.3(4) |
| C(4)-C(5)-S(1)-Pt(1) | -49.1(11) | | |
| C(8)-C(7)-S(1)-C(5) | 68.6(10) | | |
| C(8)-C(7)-S(1)-Pt(1) | -44.7(9) | | |

Trasformadas de simetría usadas para generar átomos equivalentes.

