



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Nuevos Compuestos de Platino(II) y Platino(IV) con Ligantes Bencimidazólicos

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

P R E S E N T A

Hiram Trigos Jiménez



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA



MÉXICO, D.F.

2005

m. 34 59 50



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ÍNDICE

Glosario	i
Introducción	1
Antecedentes	2
1 Platino	2
1.1 Propiedades físicas y químicas	3
1.2 Producción y aplicaciones	3
2 Imidazol	5
3 Compuestos de Pt ^{II} y Pt ^{IV}	12
4 Objetivos	17
5 Desarrollo Experimental	18
5.1 Reactivos	18
5.2 Instrumentación	19
5.3 Síntesis de compuestos de Pt ^{II}	20
5.4 Síntesis de compuestos de Pt ^{IV}	22
6 Resultados y Discusión	23
6.1 Reacciones de Pt ^{II}	23
6.2 Reacciones de Pt ^{IV}	24
7 Caracterización	25
7.1 I.R de compuestos de Pt ^{II} y Pt ^{IV}	25
7.2 Resonancia Magnética Nuclear de Compuestos de Pt ^{II} , ¹ H, ¹³ C, COSY ¹ H- ¹ H, HETCOR ¹ H- ¹³ C	34
7.3 Resonancia Magnética Nuclear de Compuestos de Pt ^{IV} , ¹ H, ¹³ C, COSY ¹ H- ¹ H, HETCOR ¹ H- ¹³ C	43
7.4 Espectros Electrónicos	49
8 Conclusiones	54
9 Referencias	56

Glosario

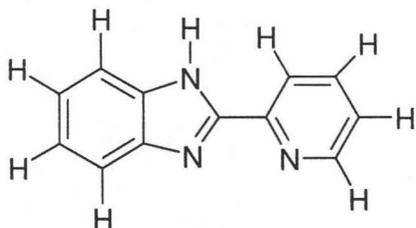
ccc	cúbica centrada en las caras
cis-DDP	cis-diamindicloroplatino(II)
2pb	2-(2'-piridil) bencimidazol
bbimpy	2,6-bis (2-bencimidazolil) piridina
4tb	2-(4-tiazolil) bencimidazol
UV-Vis	ultravioleta-visible
IR	infrarrojo
RMN	resonancia magnética nuclear
HETCOR	correlación heteronuclear (Heteronuclear Correlation)
COSY	espectroscopia de correlación
v/v	volumen por volumen
DMSO	dimetilsulfóxido
en	etilendiamina
MHz	mega hertz
c.c.f	cromatografía en capa fina
M	molar (mol/litro)
μ_{eff}	momento magnético efectivo
EtOH	etanol
Λ_M	conductividad molar
v	estiramiento
δ_o	deformación fuera del plano
ppm	partes por millón
$\Delta\delta$	diferencia del desplazamiento químico
ciclen	1,4,7,10-tetraazatetradecano
O_h	octaedro
TC	transferencia de carga
ϵ	absortividad molar

Introducción

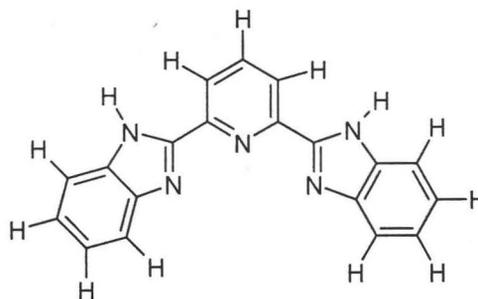
Se ha observado que los derivados bencimidazólicos tienen gran importancia en diversos campos; tanto en su estado libre como coordinados a iones metálicos. Dentro de estos campos se encuentran la bioinorgánica, donde son útiles para el modelado de metaloproteínas; la industria acerera, donde son empleados para evitar corrosión de metales; la industria alimentaria, en donde se emplean como fungicidas, y la medicina, donde participan como anticancerígenos.

Es interesante observar que dentro del campo de los sensores los derivados del bencimidazol pueden tener un papel importante debido a que se ha comprobado que los complejos con metales de transición, específicamente los metales del grupo del platino coordinados a α -iminas, presentan propiedades luminiscentes.

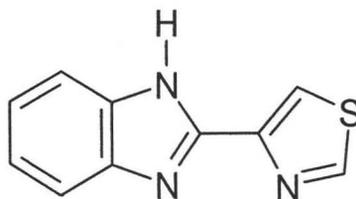
Por tal motivo, en el presente trabajo se hace uso de los siguientes derivados del bencimidazol, los cuales contienen iminas como sitios de coordinación:



2-(2'-piridil) bencimidazol (**2pb**)



2,6-bis (2-bencimidazolil) piridina (**bbimpy**)



2-(4-tiazolil) bencimidazol (**4tb**)

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Martha Rodríguez Pérez
Vocal	Prof. Noráh Yolanda Barba Behrens
Secretario	Prof. Silvia Elena Castillo Blum
1er sup.	Prof. Hugo Torrens Miquel
2do sup.	Prof. Rosa Isela del Villar Morales

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Hiram Trigos Jiménez

FECHA: 22/Sept 2009

FIRMA: [Firma manuscrita]

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 214, Departamento de Química Inorgánica
División de Estudios de Postgrado
Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesora

[Firma manuscrita]
Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Sustentante

[Firma manuscrita]
Hiram Trigos Jiménez

Dedicatoria

A mi madre con cariño

Agradecimientos

לְדוֹן דָּו בָּרַכְיָהוּ פְּשִׁי אֶת־יְהוָה וְכָל־קֶרֶב יֵאָתֶּשׂ, ׀ קִדְשׁוֹ: 103:1

בָּרַכְיָהוּ פְּשִׁי אֶת־יְהוָה וְאֵל־תִּשְׁכַּח יִכְלֵמוֹלַי: 103:2

הֵסֵלֵחַ לְכָל־עוֹנֵי כִּי הָרַפְּאָה לְכָל־תַּחֲלָאִיכִי: 103:3

הִגְוֵאֵל מִשֵׁחַת חַיִּיכִי הַמַּעֲטָר כִּי חֲסָד וְרַחֲמִים: 103:4

הַמְּשֹׁבֵעַ בַּטּוֹב עֲדִיךָ תִּתְחַדֵּשׁ כַּפְּנֵי שָׂרָר נְעוּרַיִכִי: 103:5

Salmo 103

Dios te doy gracias por el soplo de vida que me has dado para poder realizar día a día este proyecto llamado vida, vida que recibí desde que te conocí. Gracias por alentarme cuando no podía escuchar, gracias por levantarme cuando no podía caminar, gracias por estar siempre conmigo en los fracasos y victorias. Gracias porque toda mi vida diré “Bendice alma mía al Señor, y bendiga todo mi ser su santo nombre”.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por lo mucho que me ha brindado.

Un agradecimiento muy especial a la Dra. Silvia E. Castillo Blum por todo su apoyo y asesoría durante la realización de este trabajo.

También agradezco a la Dra. Norah Y. Barba Behrens por todos sus valiosos comentarios realizados a este trabajo.

A Rosa Patricia Fierro por el apoyo incondicional.

A mis compañeros del Lab 214: Israel, Juan, Juan Carlos, Xiomara, Yamilet, Yessica y Yolia.

A los vecinos del Lab 211.

Al proyecto DGAPA IN211803 por el apoyo económico recibido para la realización de esta tesis.

Este trabajo fue presentado en el ICC36 (36TH Internacional Conference on Coordination Chemistry) en Mérida-Yucatán.

Antecedentes

1 PLATINO.

El descubrimiento del platino, alrededor de 1700¹, es atribuido a los conquistadores españoles que, en busca de oro en depósitos aluviales, descubrieron un raro metal blanco (Fig. 1.1) en la región del Choco en Colombia, y lo consideraron como una impureza.



Fig. 1.1 Platino

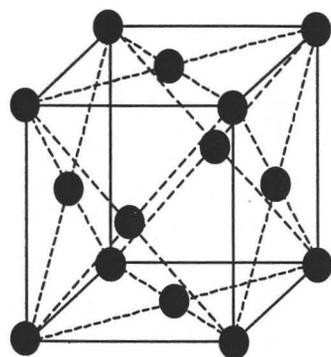
El platino es extraído de depósitos en su forma nativa mezclado con otros metales, tales como oro, cobre, níquel, iridio, osmio, paladio, rutenio y rodio. También lo encontramos como arseniuro de platino $PtAs_2$ y sulfuro de platino PtS . Después de la introducción del platino a Europa en el siglo XVIII, éste llegó a ser de gran interés para los científicos debido a sus propiedades especiales.

En 1751, un químico sueco de apellido Sheffer, reconoció al platino como el séptimo elemento existente en ese tiempo; y el físico francés P.F Chabaneau, en 1789 obtuvo por primera vez, platino maleable, con el cual produjo un cáliz para Pío VI. Fue hasta 1800 cuando el químico Inglés W.H Wollaston (Fig. 1.2) obtuvo platino puro. Durante la segunda Guerra Mundial la disponibilidad del platino estuvo limitada, debido a que fue declarado material estratégico; después de terminada la Guerra, el consumo de platino se incrementó debido a sus propiedades catalíticas.



Fig.1.2 W. H Wollaston

1.1 Propiedades Físicas y Químicas.



ccc

Nombre	Platino
Numero atómico	78
Estados de oxidación	+2 y +4
Electronegatividad	2.2
Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Masa atómica	195.09
Punto de ebullición	4530 °C
Punto de fusión	1769 °C

Fig. 1.1.1 Estructura cristalina del Pt (ccc-cúbica centrada en las caras)

Un importante obstáculo para el uso del platino; ha sido, que no existen muchos yacimientos; y en la actualidad se concentra en pocas áreas del globo terráqueo, principalmente al sur de África, Estados Unidos de Norteamérica y en los montes Urales en Rusia²⁻³.

El platino es un metal dúctil y no muy duro, en presencia de oxígeno su comportamiento es el de un metal noble; es decir; no oxidable. Sin embargo, es capaz de adsorber en la superficie oxígeno, con una fuerza que aparenta una reacción química, siendo la cantidad máxima adsorbida del 2.5 %. En condiciones normales el platino no sufre daños notables por agentes oxidantes; su solubilidad es baja, siendo poco soluble en cianuro potásico y en ácido sulfúrico concentrado a ebullición.

Al igual que el paladio; pero en menor proporción, el platino es capaz de adsorber hidrógeno, con una absorción de 0.084 mg de hidrógeno por cada 100 mg de platino a 1342 °C. Sin embargo, este comportamiento sólo es factible, si el platino está activado, lo que se consigue, calentándolo a 300 °C⁴.

1.2 Producción y Aplicaciones.

El platino en su estado metálico, no es peligroso, los principales daños que puede causar a la salud, son causados por las sales de platino, como son:

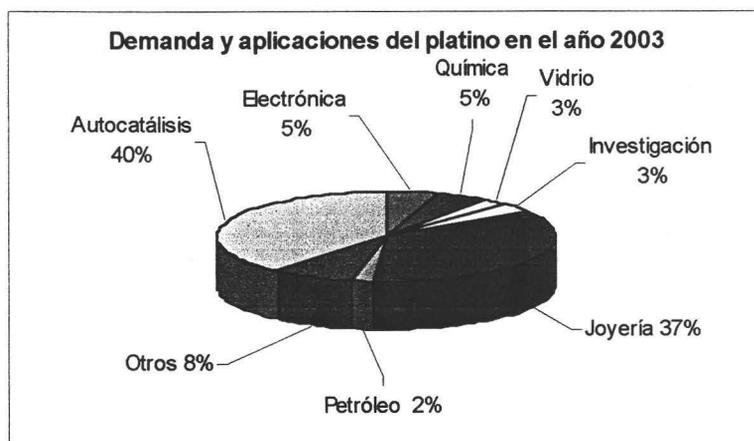
Alteración del ADN, cáncer, reacciones alérgicas de la piel y mucosas, daños en intestino, riñones y médula, daños en la audición.

El platino junto con el paladio y rodio, son los elementos principales empleados en el control de emisiones en automóviles, haciendo menos perjudiciales los hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

Por tal motivo la industria automotriz es el consumidor más importante de platino en el mundo con un 40 % del consumo total.



A



B

Fig.1.2.1. A: anillos de platino, B: Demanda y aplicaciones del platino

En este mismo tenor; el rubro de la joyería también ha sido asaltado por los encantos de este noble metal; colocándola como la segunda fuente más importante de consumo de platino con un 37 %. Dejando rubros como la industria química, la electrónica, la petrolera y de investigación por abajo del 30 % (Fig. 1.2.1). Es muy popular en la joyería en China, y en Japón es llamado hakkin u oro blanco⁵⁻⁷.

2 Imidazol

El imidazol como ligante de iones metálicos de transición juega un papel importante en la naturaleza, siendo componente de moléculas de relevancia biológica, como la vitamina B₁₂ (Fig. 2.1).

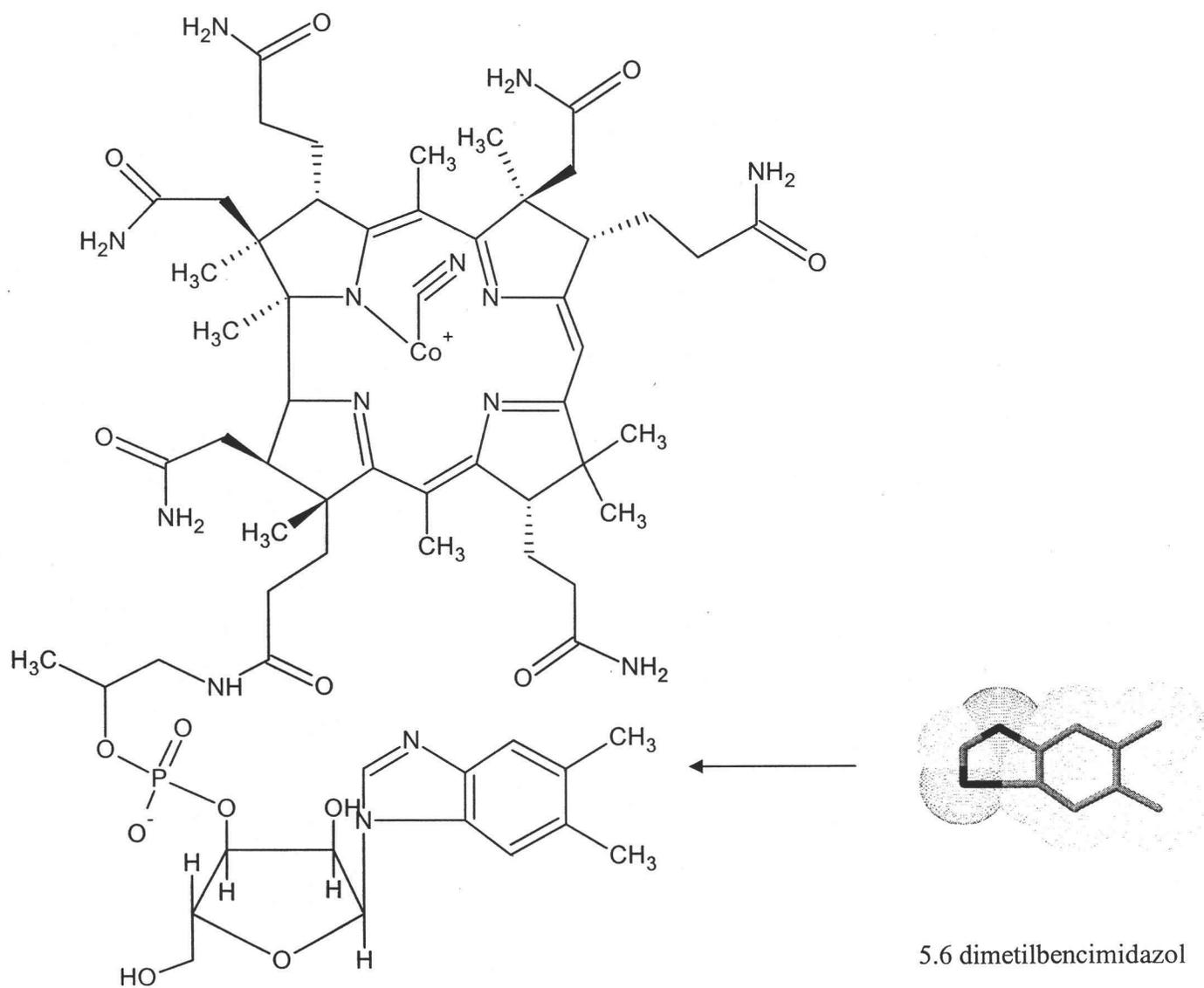


Fig. 2.1 Vitamina B₁₂

En las metaloproteínas el imidazol forma parte de un aminoácido llamado histidina, que es importante en metaloproteínas como la hemoglobina y proteínas transportadoras de dioxígeno en artrópodos (Hemocianinas) Fig. 2.2

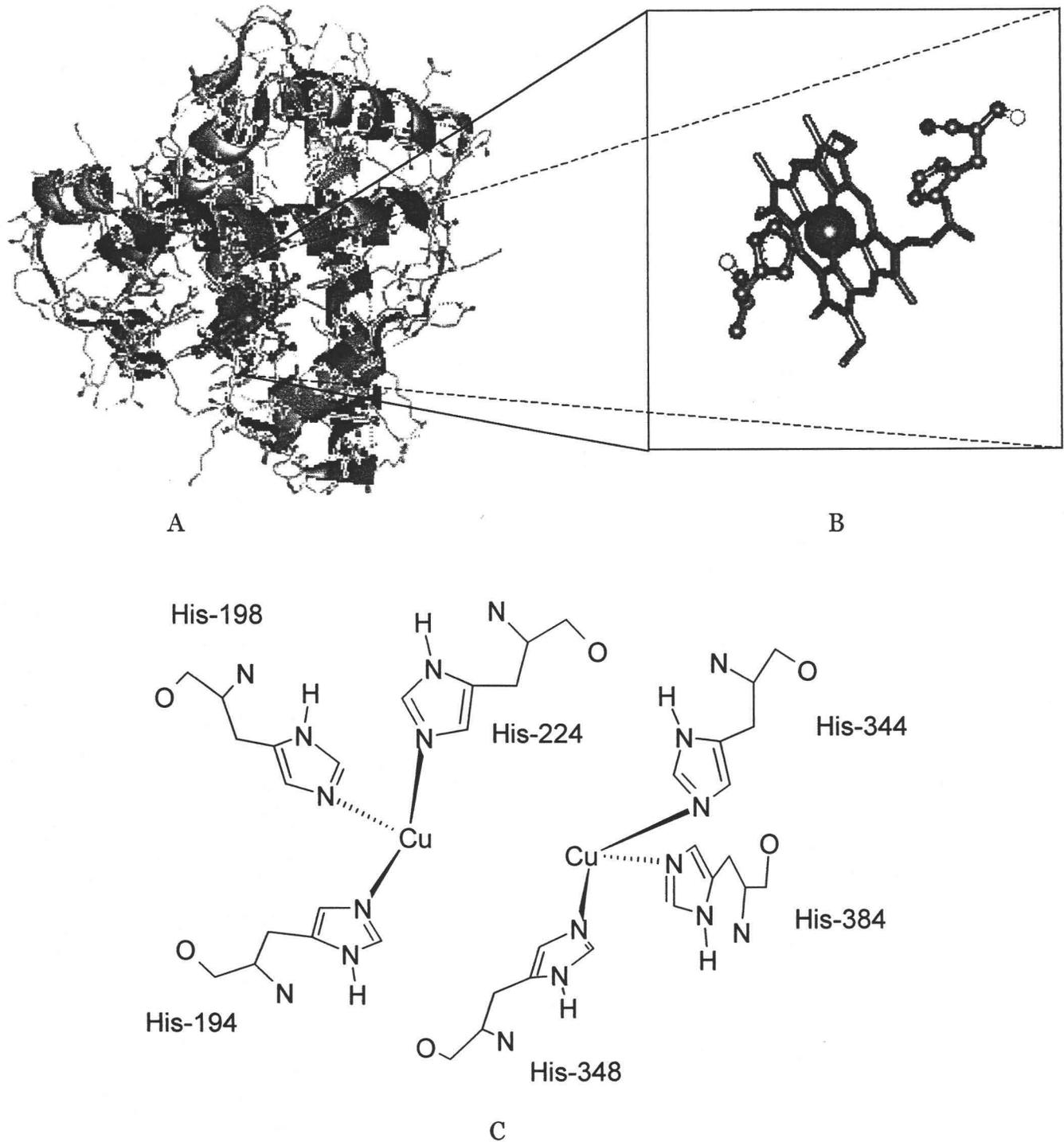


Fig. 2.2 A: Hemoglobina. B: Grupo hemo en donde se encuentra un átomo de Fe^{II} interactuando con dos histidinas. C: Centro activo de Hemocianina

La histidina según las condiciones de acidez del medio. (Fig. 2.3), puede presentar los siguientes equilibrios:

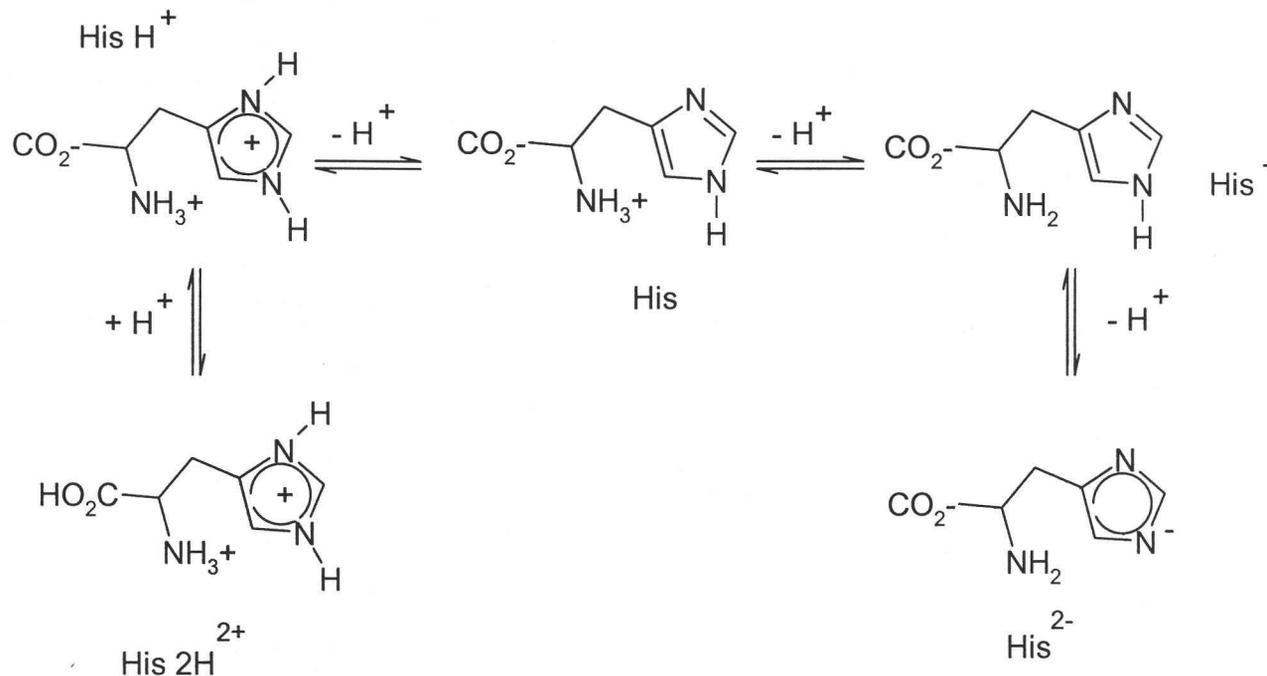


Fig. 2.3 Equilibrios de protonación y desprotonación de la histidina

Se ha observado, que en comparación con el imidazol el bencimidazol posee mayor estabilidad a altas temperaturas, así como frente a la acción de agentes oxidantes, debido a que dos pares de electrones; provenientes de una imina y de una amina secundaria contribuyen a la aromaticidad del sistema. Ambos ligantes, bencimidazol e imidazol se han usado para modelar centros activos de metaloenzimas de Cu y Fe; tales como la hemocianina y la superóxido dismutasa, así como la plastocianina y ribonucleótido reductasa.

El imidazol o 1,3-diazol es un heterociclo aromático (Fig. 2.4). La molécula del imidazol es plana tal como se reconoce para sistemas aromáticos; la cual tiene una energía de resonancia de 15.4 Kcal / mol, mientras la energía de resonancia del bencimidazol es 30.9 Kcal / mol.



Fig. 2.4 La molécula de imidazol

El imidazol contiene dos nitrógenos, uno piridínico y uno pirrólico, en donde la protonación hacia el nitrógeno pirrólico es desfavorable, teniendo un $pK_a = -10$ (Fig. 2.5 A), en tanto que energéticamente es favorable el sitio de coordinación N_3 para un protón o ion metálico (Fig. 2.5 B).

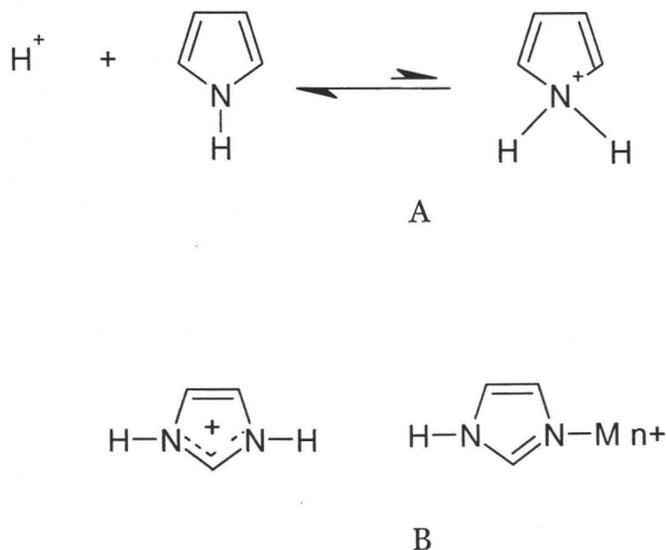


Fig. 2.5 A: Equilibrio ácido-base del pirrol ($pK_a = -10$). B: Coordinación del nitrógeno piridínico del imidazol

El imidazol y el bencimidazol son anfóteros, con una capacidad básica moderada aceptando protones en el nitrógeno piridínico (Fig. 2.6), de manera que en soluciones neutras la molécula actúa como ligante, donando el par de electrones piridínicos ⁸.

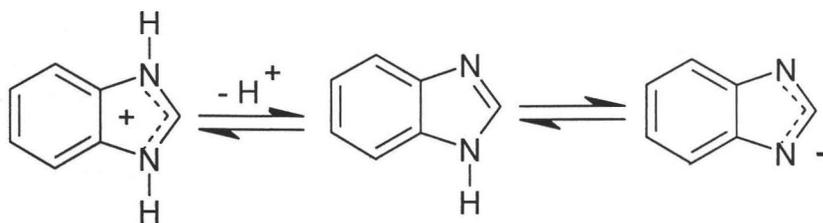


Fig. 2.6 Equilibrios ácido-base del bencimidazol

En los años 90 la arquitectura química también empleó el bencimidazol para sintetizar compuestos con estructuras más complejas; así al sustituir diferentes fragmentos en el bencimidazol, se generaba un nuevo sistema un nuevo ligante (Fig. 2.7).

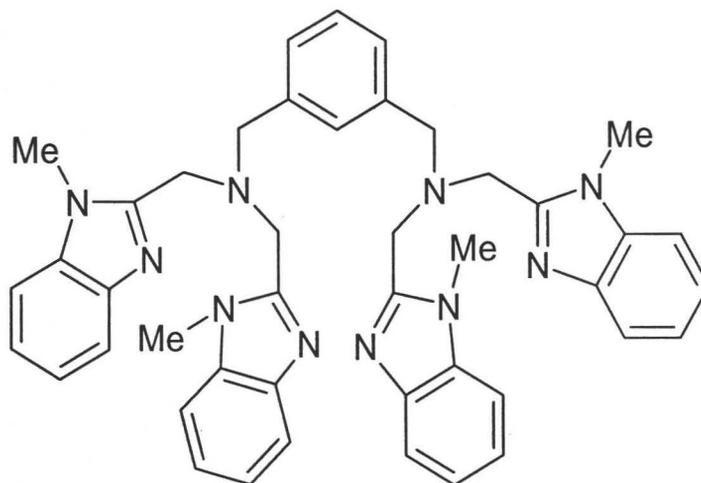


Fig. 2.7 1,3-bis (bis (1-2 metil-metilil-amino-bencimidazol)) benceno

Teniendo al alcance ligantes; tri, tetradentados y polidentados (Fig. 2.8) se es capaz de generar complejos con arreglos supramoleculares tales como hélices, mallas y cadenas; con opción de combinar metales en diferentes estados de oxidación, adquiriendo nuevas propiedades.

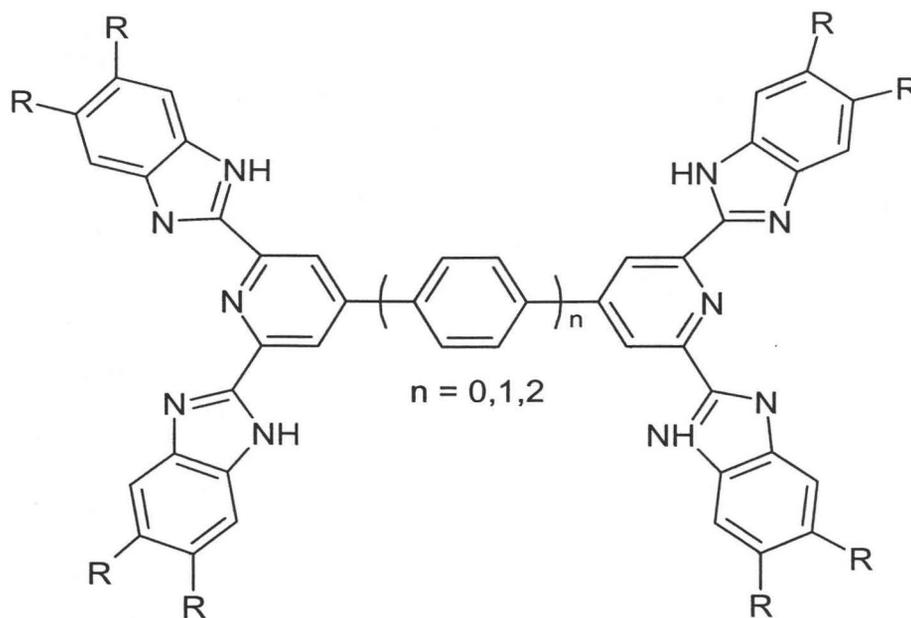


Fig. 2.8 2,6-bis (bencimidazol-2-il)-derivados de polipiridina

Es interesante observar, el papel que juega el protón ácido N-H en el bencimidazol. Se ha informado que en complejos de Fe; la desprotonación del bencimidazol en la posición 1, promueve un cambio en el potencial redox del sistema; en aproximadamente 0.3 V por protón, lo que ayuda a la regulación del potencial ⁹.

Los derivados bencimidazólicos tienen importantes aplicaciones; como en el caso de moléculas con afinidad a la familia de receptores de serotonina (Fig. 2.9); que tienen un uso terapéutico en el control de la depresión y la pérdida de memoria ¹⁰.

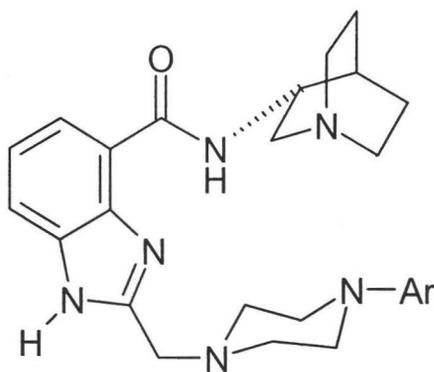


Fig.2.9 Agente receptor de serotonina

Otro ligante derivado del bencimidazol de gran importancia es el 4tb (Fig. 2.10), comúnmente llamado tiabendazol, sintetizado por primera vez en 1957; y no fue, sino hasta 1961, cuando investigadores del *Merck Institute for Therapeutic Research*^{11,12}; informaron una nueva clase de antihelmítico de amplio espectro, con actividad parasitaria gastrointestinal; en animales domésticos, como ovejas, caballos y perros.

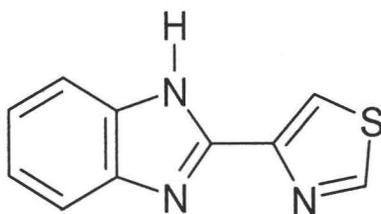


Fig. 2.10 2-(4-tiazilil) bencimidazol (4tb)

El tiabendazol es también utilizado para evitar enfermedades en frutas y verduras; ocupando un papel importante en la industria agrícola^{13, 14}, gracias a su actividad fungicida. No tan sólo en los campos de la medicina y la agricultura han impactado los bencimidazoles, sino también en la industria (Fig. 2.11), previniendo la corrosión en aceros, debida a soluciones de HCl.

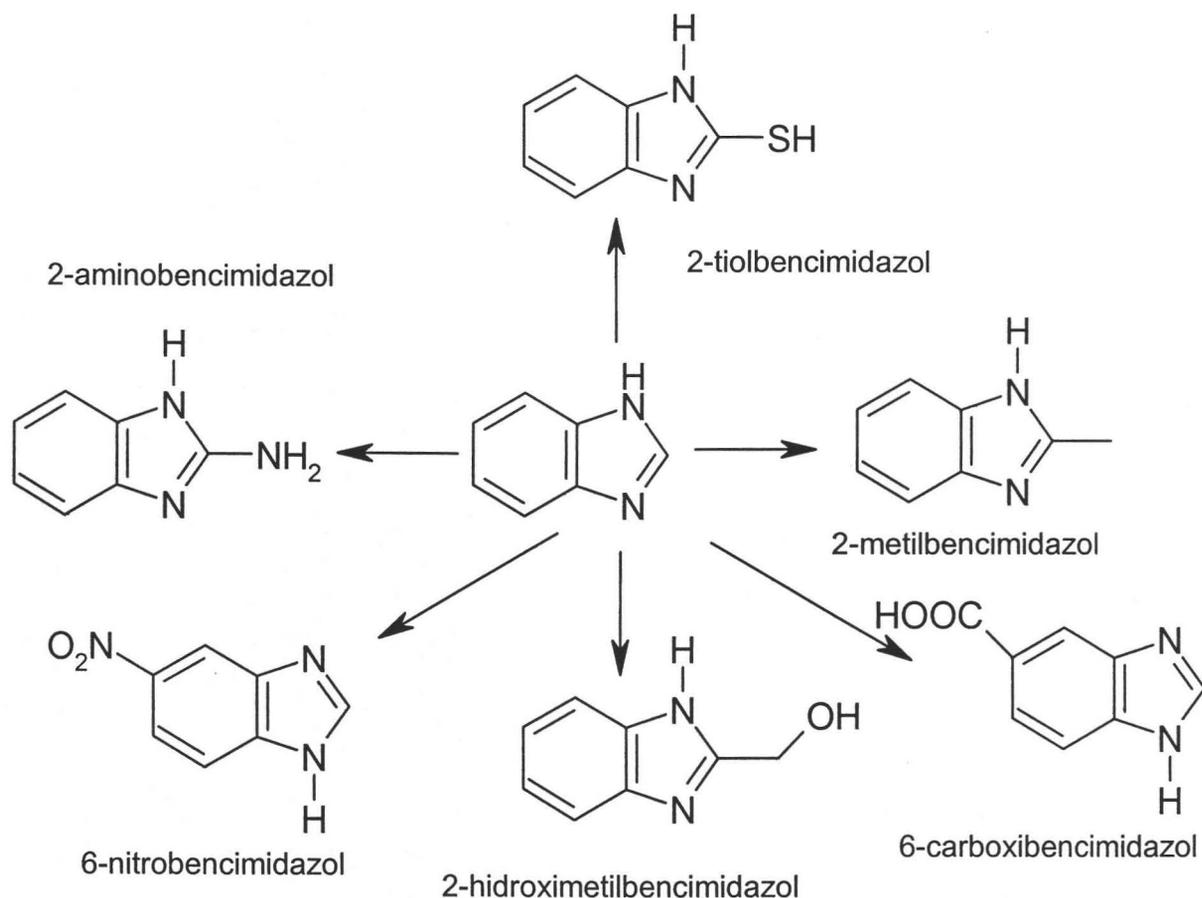


Fig. 2.11 Derivados del benzimidazol.

Los benzimidazoles son adsorbidos en la superficie del acero, evitando el ataque del ácido en la superficie, gracias a sus propiedades básicas, así como al volumen que ocupan, el área superficial y a la disposición tridimensional de los sustituyentes ^{15, 16}.

3 Complejos de Pt^{II} y Pt^{IV}

El platino es capaz de generar una gran variedad de compuestos, organometálicos y de coordinación, teniendo geometrías trigonales planas en Pt⁰, plana y bipyramidal en Pt^{II}, así como octaédrica en Pt^{IV} (Fig. 3.1) ¹⁷.

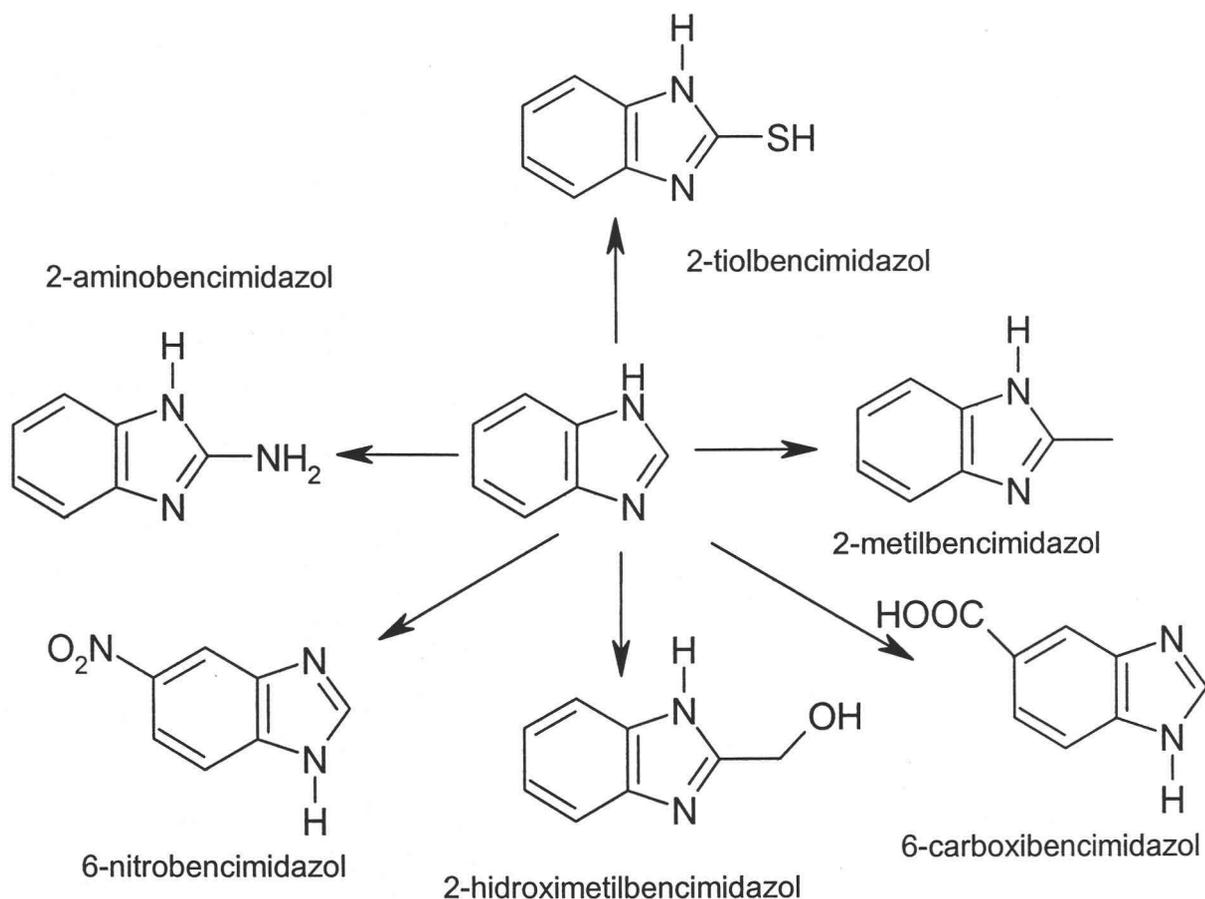


Fig. 2.11 Derivados del benzimidazol.

Los benzimidazoles son adsorbidos en la superficie del acero, evitando el ataque del ácido en la superficie, gracias a sus propiedades básicas, así como al volumen que ocupan, el área superficial y a la disposición tridimensional de los sustituyentes ^{15, 16}.

3 Complejos de Pt^{II} y Pt^{IV}

El platino es capaz de generar una gran variedad de compuestos, organometálicos y de coordinación, teniendo geometrías trigonales planas en Pt⁰, plana y bipyramidal en Pt^{II}, así como octaédrica en Pt^{IV} (Fig. 3.1) ¹⁷.

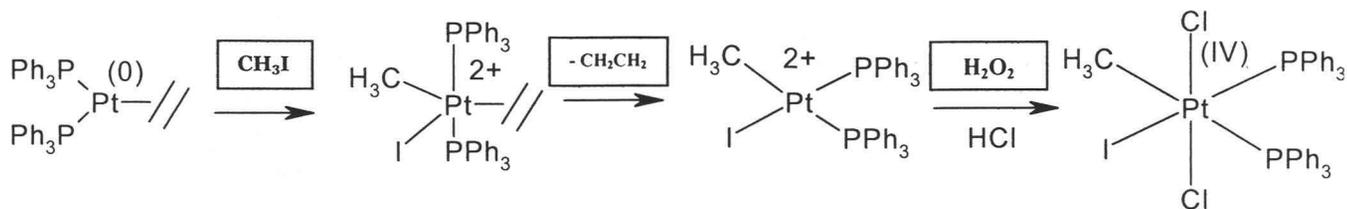


Fig. 3.1 Geometrías que adoptan los complejos de Pt

A partir de 1969¹⁸ los compuestos de Pt^{II} y Pt^{IV} fueron conocidos, por poseer actividad anticancerígena. El compuesto de Pt^{II} más conocido es el *cis*-DDP o *cis*-diamindicloroplatino(II) que es un anticancerígeno de gran importancia médica; usado para combatir el cáncer de ovario, testículos y cuello¹⁹.

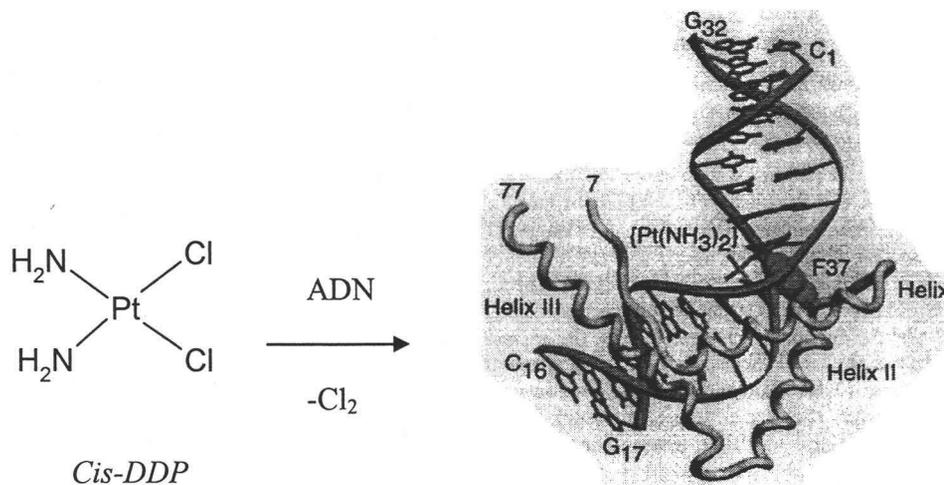


Fig. 3.2 Inserción del *Cis-DDP* al ADN.

Extensas evidencias indican que el ADN es el objetivo del *cis*-DDP (Fig. 3.2); generando que las células provoquen su autodestrucción^{20,21}, no obstante causa muchos problemas secundarios.

Debido a la desventaja de usar *cis*-DDP se abrió la posibilidad de sintetizar complejos alternativos al *cis*-DDP, que sean menos tóxicos y que tengan un amplio espectro de acción.

Se encontró que al reemplazar al grupo NH_3 por aminas cíclicas, generalmente se reduce la toxicidad de los complejos de platino (Fig. 3.3). El grupo bencimidazol y sus derivados exhibieron una amplia variedad de propiedades farmacológicas incluyendo actividad antitumoral^{22, 23}.

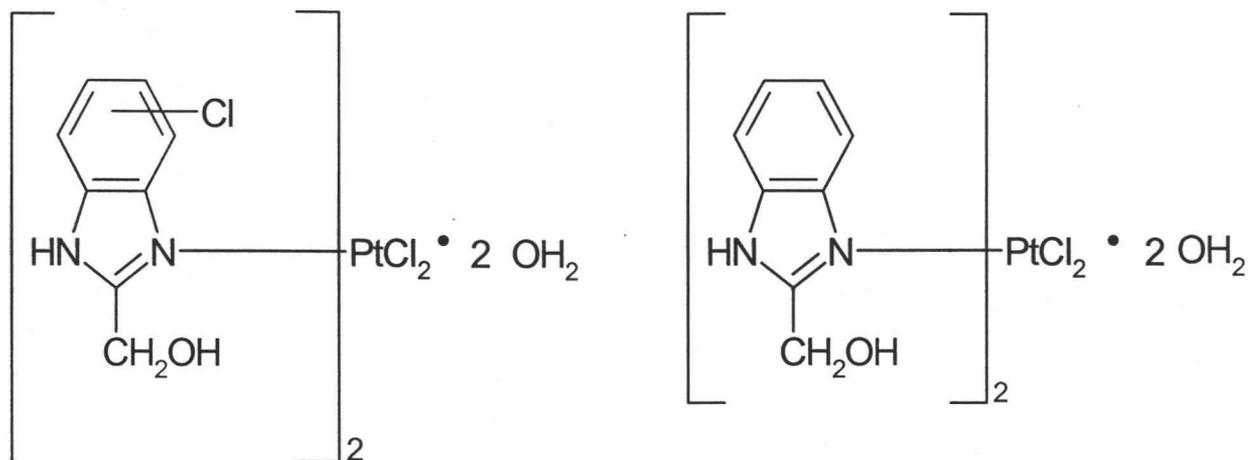


Fig. 3.3 Compuestos 5(6) clorosustituidos-2-hidroximetilbencimidazol

El Pt^{II} y el Pt^{IV} se ha empleado en la lucha contra el cáncer y su actividad ha sido realmente sobresaliente²⁴⁻²⁹ debido a su baja reactividad frente a procesos de sustitución de ligantes, lo que permite que el complejo llegue al tumor intacto, sobreviviendo a las condiciones ácidas del estómago. De esta manera reduce la probabilidad de reaccionar dentro del cuerpo, disminuyendo por tanto los efectos tóxicos; que son frecuentes en quimioterapias.

Una de las aplicaciones más interesantes de los ligantes bencimidazólicos coordinados a Pt^{II} ; son los materiales vaporcromicos³⁰⁻³³ (Fig. 3.5), que se caracterizan por cambios de color pronunciados y reversibles en presencia de compuestos orgánicos volátiles tales como metanol, etanol, acetona, cloroformo, benceno y hexanos. Los cuales son absorbidos por los compuestos de platino provocando los cambios de color. Los compuestos con esta propiedad son de gran interés debido a su utilidad como sensores químicos.

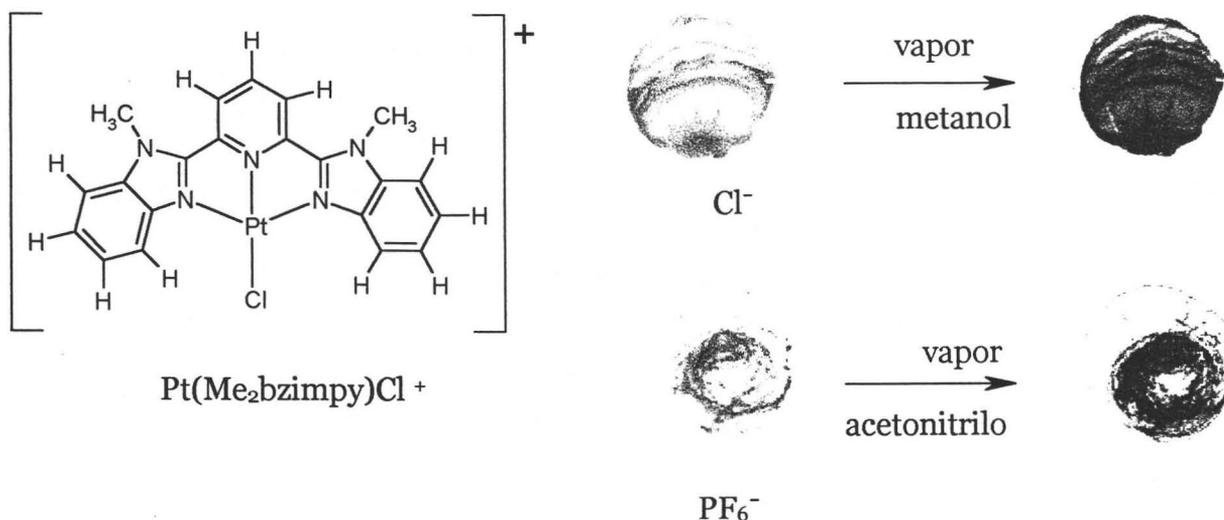


Fig. 3.5 Complejo vaporocrómico de Pt^{II}

Cabe mencionar que estos compuestos ya han sido incorporados a componentes electrónicos; por lo que la búsqueda de compuestos más selectivos; ha ido en aumento.

Las aplicaciones de complejos del grupo del platino al campo de los sensores han llevado a la construcción de sistemas luminiscentes, los cuales se basan en la primicia de tener α -iminas tal como lo muestra la Fig. 3.6³⁴⁻³⁷ coordinadas a un ion metálico con configuración d^6 , configuración en la cual se ha observado un papel central en las propiedades luminiscentes. De tal manera la geometría del compuesto, el ligante y el ion metálico tienen gran relevancia para proveer una fuerte absorción en el visible, así como estabilidad, eficiencia de emisión y prolongados estados excitados³⁸⁻⁴².

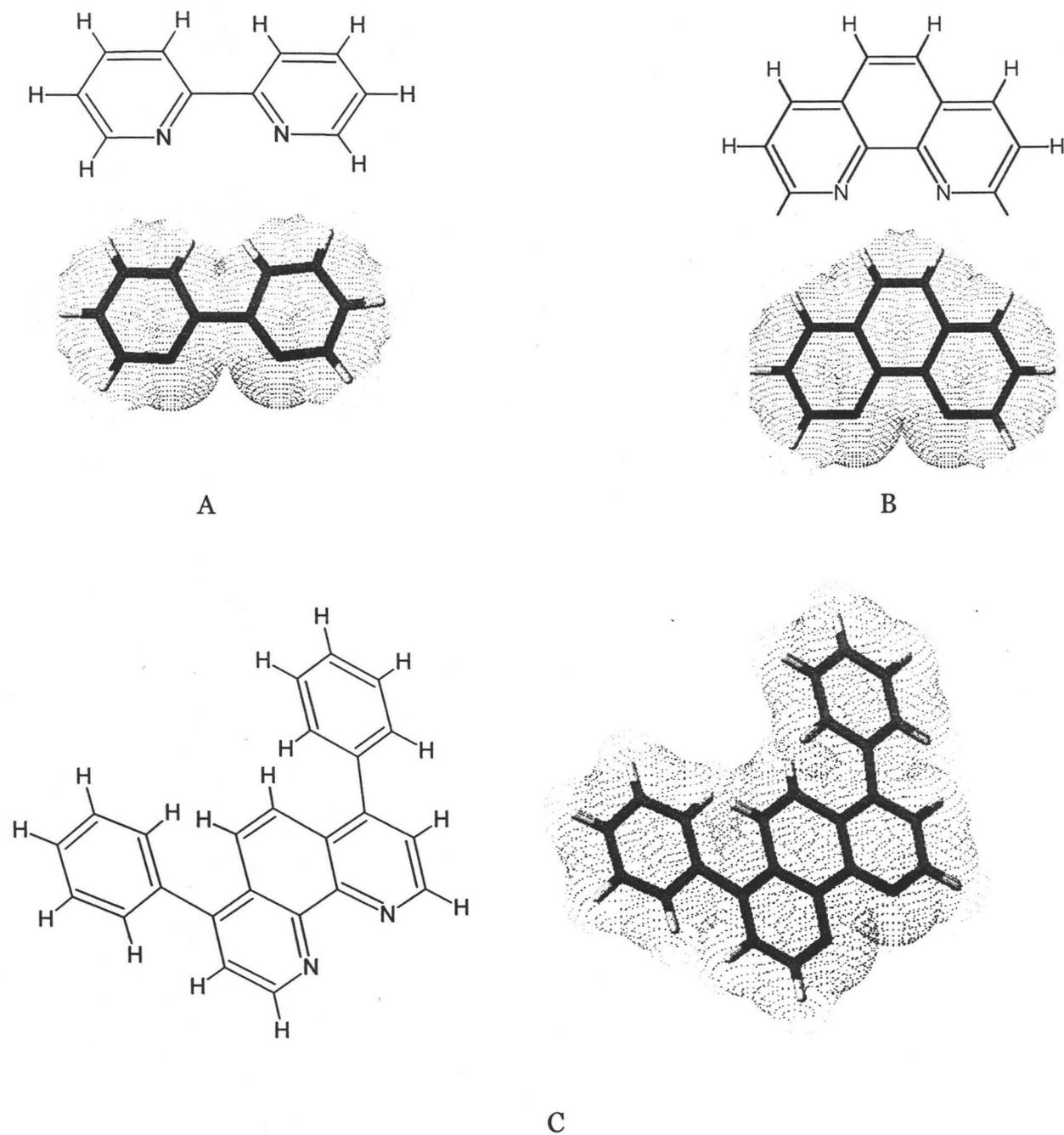


Fig. 3.6 Ligantes con α -iminas. A) biperidina (bpy); B) 1,10 fenantrolina (phen); C) 1, 10-difenilfenantrolina (Ph₂phen).

4.- Objetivos

1.- Sintetizar compuestos de coordinación con los iones metálicos Pt^{II} y Pt^{IV} utilizando los ligantes derivados del bencimidazol 2-(4-tiazolil)bencimidazol (**4tb**), 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (**bbimpy**), 2-(2'-piridil)bencimidazol (**2pb**) encontrando las condiciones de reacción más favorables para la síntesis de compuestos de Pt^{II} y Pt^{IV} con derivados del bencimidazol.

2.- Caracterizar cada uno de los compuestos obtenidos mediante técnicas analíticas y espectroscópicas: análisis elemental, espectroscopía IR, absorción UV-visible, susceptibilidad magnética y técnicas de RMN 1H , RMN ^{13}C , RMN 1H - ^{13}C HETCOR y RMN 1H - 1H COSY.

5 Desarrollo Experimental.

Para realizar la síntesis de los compuestos de coordinación se contó con los reactivos y disolventes que a continuación se citan:

5.1.- REACTIVOS

K_2PtCl_4	Aldrich
2-(4-tiazolil) bencimidazol	Aldrich
2,6-bis (2' - bencimidazolil) piridina	Aldrich
2-(2' piridil) bencimidazol	Aldrich
H_2O_2 al 30% v/v	Aldrich
DMSO	Aldrich
Etilamina	Aldrich
Etanol (grado analítico)	Aldrich / J. T. Baker
Acetona (grado analítico)	Aldrich / J. T. Baker

5.2 Instrumentación.

Para la caracterización de los compuestos de coordinación se emplearon las siguientes técnicas: espectroscopía infrarroja, espectroscopía electrónica en la región UV-Vis, determinación del momento magnético efectivo, análisis elemental orgánico y resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C .

Los espectros de RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^1H - ^1H COSY y RMN ^1H - ^{13}C HETCOR se obtuvieron en un equipo Varian modelo Unity Inova a 300 y 400 MHz para protón y 75 MHz para carbón, utilizando DMSO no deuterado y etilamina no deuterada.

Los análisis elementales se realizaron en un equipo Fisons Instruments modelo EA1108 (CHNS-O), usando como estándar sulfanilamida.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR modelo 1605, en el intervalo de 4 000 a 400 cm^{-1} . Se emplearon pastillas de bromuro de potasio para la obtención de todos los espectros.

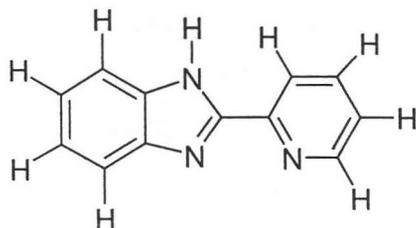
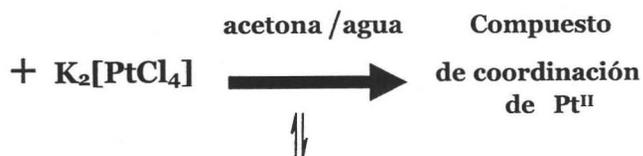
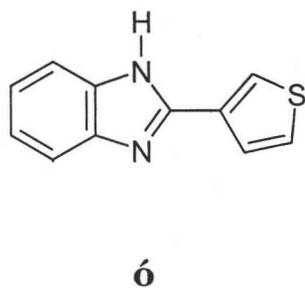
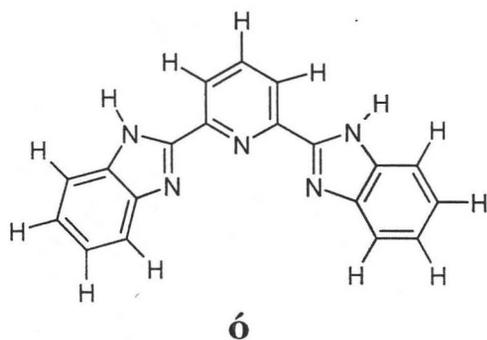
Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron en una balanza Johnson Matthey tipo MSB modelo II.

La medición de conductividad eléctrica se realizó mediante de un conductímetro Cole-Parmer modelo 1481-40.

Estos equipos pertenecen al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química y a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química, UNAM.

5.3 Síntesis de Compuestos de Coordinación de Pt^{II}.

La síntesis de los compuestos de coordinación partió de los ligantes derivados del bencimidazol: 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (**bbimpy**); 2-(4-tiazolil) bencimidazol (**4tb**), 2-(2' piridil) bencimidazol (**2pb**) y de la sal metálica de Pt^{II}, en una relación estequiométrica 1:1 y 1:2 metal:ligante. Los compuestos que se obtuvieron fueron aquellos con la relación estequiométrica 1:1. Para la relación estequiométrica 1:2 siempre se obtuvo los compuestos con la relación estequiométrica 1:1. Es posible que los compuestos de tipo [Pt(L)Cl₂] sean favorecidos por razones estéricas.



Síntesis del compuesto [Pt(4tb)Cl₂]

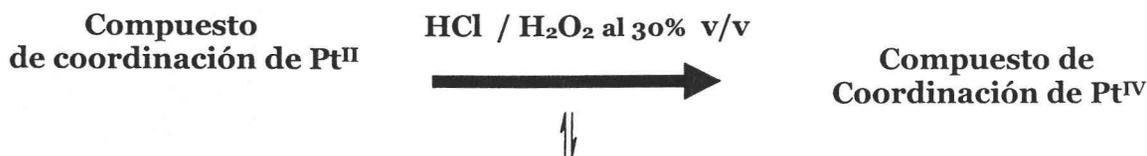
A una solución de 100 mg (0.242 mmol) de K₂[PtCl₄] en 5 cm³ de H₂O se le agrega una solución de 2-(4-tiazolil) bencimidazol (**4tb**); 48.6 mg (0.242 mmol) en 7 cm³ de acetona. La reacción se deja 24 h a reflujo, en agitación constante obteniendo un precipitado color mostaza y una solución turbia color amarilla. El precipitado se filtra y se lava con agua y acetona. La purificación del producto se monitorea por c.c.f. hasta que ya no se observan las manchas correspondientes a K₂[PtCl₄] y 4tb. *Anal.* Calculado para C₁₀N₃H₇SPtCl₂: C, 25.71; H, 1.55; N, 8.99; S, 6.86%. Encontrado: C, 25.99; H, 1.56; N, 8.95; S, 6.8%. Rendimiento 0.18 g (67.56 %).

Síntesis del compuesto [Pt(bbimpy)Cl]Cl·2H₂O

A una solución de 100 mg (0.242 mmol) de K₂[PtCl₄] en 5 cm³ de H₂O se le agrega una solución de 2,6-bis (2- bencimidazolil) piridina (**bbimpy**); 75.3 mg (0.242 mmol) en 7 cm³ de acetona. La reacción se deja 24 h a reflujo en agitación constante obteniendo un precipitado color naranja y una solución turbia color naranja. El precipitado se filtra y se lava con agua y acetona. La purificación del producto se monitorea por c.c.f. hasta que ya no se observan las manchas correspondientes a K₂[PtCl₄] y bbimpy. *Anal.* Calculado para C₁₉N₅H₁₇PtClO: C, 37.20; H, 2.79; N, 11.41%. Encontrado: C, 37.25; H, 2.63; N, 11.04%. Rendimiento 0.395 g (89.22%).

Síntesis del compuesto [Pt(2pb)Cl₂]

A una solución de 100 mg (0.242 mmol) de K₂[PtCl₄] en 5 cm³ de H₂O se le agrega una solución de 2-(2' piridil) bencimidazol (**2pb**) 47.2 mg (0.242 mmol) en 7 cm³ de acetona. La reacción se deja 24 h a reflujo en agitación constante obteniendo un precipitado color amarillo canario y una solución turbia color amarilla. El precipitado se filtra y se lava con agua y acetona. La purificación del producto se monitorea por c.c.f. hasta que ya no se observan las manchas correspondientes a K₂[PtCl₄] y 2pb. *Anal.* Calculado para C₁₂N₃H₉PtCl₂: C, 31.25; H, 1.96; N, 9.11%. Encontrado: C, 31.89; H, 1.88; N, 8.89%. Rendimiento 0.281 g (84.27%).

5.4 Síntesis de Compuestos de Coordinación de Pt^{IV}.Síntesis del compuesto [Pt(4tb)Cl₄]

A 100 mg (0.214 mmol) de [Pt(4tb)Cl₂] se le agregan 10 cm³ de HCl 2M y 5 cm³ de H₂O₂ al 30% v/v; la mezcla se deja en reflujo por 24 h. El precipitado se filtra y se lava con acetona. *Anal.* Calculado para C₁₀N₃H₇SPtCl₄: C, 21.59; H, 1.63; N, 7.55; S, 5.76%. Encontrado: C, 21.72; H, 1.65; N, 7.49; S, 5.46%. Rendimiento 0.019 g (68.76%).

Síntesis del compuesto [Pt(bbimpy)Cl₃]Cl

A 100 mg (0.1848 mmol) de [Pt(bbimpy)Cl]Cl se le agregan 10 cm³ de HCl 2M y 5 cm³ de H₂O₂ al 30% v/v; la mezcla se deja en reflujo por 24 h. El precipitado se filtra y se lava con acetona. *Anal.* Calculado para C₁₉N₅H₁₃PtCl₃: C, 35.20; H, 2.02; N, 10.8%. Encontrado: C, 35.69; H, 2.49; N, 10.7%. Rendimiento 0.045 g (97.20%).

Síntesis del compuesto [Pt(2pb)Cl₄]

A 100 mg (0.217 mmol) de [Pt(2pb)Cl₂] se le agregan 10 cm³ de HCl 2M y 5 cm³ de H₂O₂ al 30% v/v; la mezcla se deja en reflujo por 24 h. El precipitado se filtra y se lava con acetona. *Anal.* Calculado para C₁₂N₃H₉PtCl₄: C, 27.08; H, 1.70; N, 7.89%. Encontrado: C, 27.46; H, 1.81; N, 7.95%. Rendimiento 0.083 g (86.67%).

6 Discusión y Resultados

6.1 Compuestos de Coordinación de Pt^{II}.

Para la obtención de los complejos $[Pt^{II}LCl_2]$ y $[Pt^{II}L_2]Cl_2$; donde L son derivados del bencimidazol, se partió de la sal metálica $[K_2PtCl_4]$, y de los ligantes: 2-(4-tiazolil)bencimidazol (**4tb**), 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (**bbimpy**), 2-(2'-piridil)bencimidazol (**2pb**), en las relaciones estequiométricas metal-ligante 1:1 y 1:2.

Las reacciones se llevaron a cabo, calentando a reflujo por un período de 24, 48 y 62 horas; en un medio de reacción acetona-H₂O; para encontrar las mejores condiciones de reacción. Una vez obtenidos los productos, se filtraban al vacío, y se purificaban mediante lavados con mezclas de disolventes, la pureza del producto se monitoreaba por cromatografía en capa fina de sílica gel.

Es importante notar que en el medio acetona-H₂O, las reacciones no produjeron subproductos de reacción; obteniéndose únicamente KCl y el respectivo producto de sustitución. Todos los productos son solubles en DMSO y etilamina. De los tres tiempos utilizados se observó que a las 24 h de reacción se obtuvo un rendimiento constante.

La purificación se realizó mediante lavados con H₂O para eliminar el exceso de sal metálica, y con acetona para eliminar el ligante sin reaccionar. El monitoreo por cromatografía en capa fina, nos dejaba ver manchas únicas, para el ligante y el compuesto puro, haciéndose evidente una diferencia en los compuestos.

A continuación se presentan los resultados del análisis elemental de los productos obtenidos para Pt^{II}:

Tabla 6.1.1 Análisis elemental de los productos obtenidos de Pt^{II}.

Compuesto	%C	%N Encontrado. (Calculado)	%H	%S
C ₁₀ N ₃ H ₇ SPtCl ₂	25.99(25.71)	8.95(8.99)	1.56(1.55)	6.8(6.86)
C ₁₂ N ₃ H ₉ PtCl ₂	31.89(31.25)	8.89(9.11)	1.88(1.96)	
C ₁₉ N ₅ H ₁₇ PtCl ₂ O	37.25(37.20)	11.04(11.41)	2.63(2.79)	

En la Tabla. 6.1.1 se muestran las fórmulas mínimas de los complejos obtenidos, los cuales proponen que sólo una molécula de ligante se coordina al ion metálico. Estos productos presentan un $\mu_{\text{eff}} = 0$; concluyendo que los productos son diamagnéticos.

A los productos obtenidos se les midió la conductividad eléctrica en DMSO mostrando que sólo una disolución de [Pt(bbimpy)Cl]Cl · 2H₂O conduce la corriente eléctrica dando una $\Lambda_M = 46 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ correspondiente a un electrolito 1:1.

6.2 Compuestos de Coordinación de Pt^{IV}.

Para la obtención de los complejos de Pt^{IV} se sintetizaron los compuestos de Pt^{II} que se oxidaron posteriormente utilizando⁴³ H₂O₂ y HCl y las reacciones de oxidación se efectuaron mediante calentamiento a reflujo y agitación durante 24 h.

Los compuestos de coordinación de Pt^{IV}, se obtuvieron por medio de la reacción de adición oxidativa. Se pudo apreciar que en todas estas oxidaciones no se obtuvieron subproductos de reacción; tan sólo se obtuvo el complejo de Pt^{IV}, y materia prima sin reaccionar, como lo mostró la cromatografía en capa fina de sílica gel, realizada a los productos, y al medio de reacción. En la literatura se informan las mismas condiciones para la oxidación⁴³, pero la reacción está monitoreada por un cambio de color en el medio de reacción. En nuestro caso, el compuesto de coordinación de Pt^{II}; tiene el mismo color que el correspondiente complejo de Pt^{IV}; por tal motivo, se mantuvieron las mismas condiciones de reacción, con lo que

respecta al tiempo de reacción, partimos del mismo tiempo que usamos para obtener los complejos de Pt^{II}, con un reflujo de 24 h. Todos los productos oxidados tienen solubilidades semejantes, siendo solubles en DMSO y etilamina. En este caso el producto de reacción fue una solución turbia; aun dejándola reposar por varias horas, a diferencia de las reacciones de síntesis de Pt^{II}; que produjeron una solución translúcida y un precipitado. Lo interesante de esta solución turbia; fue que una vez filtrado el producto, se lavó con acetona y se obtuvo el producto puro. A continuación se muestra el análisis elemental de los productos obtenidos de Pt^{IV}:

Tabla 6.2.1 Análisis elemental de los productos obtenidos de Pt^{IV}.

Compuesto	%C	%N	%H	%S
		Encontrado. (Calculado)		
C ₁₀ N ₃ H ₇ SPtCl ₄	21.72(21.59)	7.49(7.55)	1.65(1.63)	5.46(5.76)
C ₁₂ N ₃ H ₉ PtCl ₄	27.46(27.08)	7.95(7.89)	1.81(1.70)	
C ₁₉ N ₅ H ₁₃ PtCl ₄	35.69(35.20)	10.7(10.8)	2.49(2.02)	

La Tabla 6.2.1 presenta los análisis elementales de los productos de Pt^{IV}; obteniéndose como resultado; la adición al ion metálico, de dos átomos de cloro, incrementando el número de coordinación de 4 a 6 y aumentando el estado de oxidación de (II) a (IV). Los compuestos son solubles en DMSO y en etilamina. Los cuales presentan un $\mu_{\text{eff}} = 0$, concluyendo que son diamagnéticos. A los compuestos obtenidos de Pt^{IV}; se les midió la conductividad eléctrica en DMSO; siendo conductor sólo el compuesto de Pt^{IV} con el ligante 2,6-bis (2-bencimidazolil) piridina (**bbimpy**); con $\Lambda_M = 52 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ correspondiente a un electrolito 1:1.

7 CARACTERIZACIÓN

7.1 Espectroscopía de infrarrojo de complejos de Pt^{II}.

Las vibraciones principales mostradas por los ligantes bencimidazólicos; son:

$\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$; $\delta(\text{N-H})$ y $\delta(\text{C-H})$ del anillo bencimidazólico fuera del plano.

respecta al tiempo de reacción, partimos del mismo tiempo que usamos para obtener los complejos de Pt^{II}, con un reflujo de 24 h. Todos los productos oxidados tienen solubilidades semejantes, siendo solubles en DMSO y etilamina. En este caso el producto de reacción fue una solución turbia; aun dejándola reposar por varias horas, a diferencia de las reacciones de síntesis de Pt^{II}; que produjeron una solución translúcida y un precipitado. Lo interesante de esta solución turbia; fue que una vez filtrado el producto, se lavó con acetona y se obtuvo el producto puro. A continuación se muestra el análisis elemental de los productos obtenidos de Pt^{IV}:

Tabla 6.2.1 Análisis elemental de los productos obtenidos de Pt^{IV}.

Compuesto	%C	%N		%H	%S
		Encontrado.	(Calculado)		
C ₁₀ N ₃ H ₇ SPtCl ₄	21.72(21.59)	7.49(7.55)		1.65(1.63)	5.46(5.76)
C ₁₂ N ₃ H ₉ PtCl ₄	27.46(27.08)	7.95(7.89)		1.81(1.70)	
C ₁₉ N ₅ H ₁₃ PtCl ₄	35.69(35.20)	10.7(10.8)		2.49(2.02)	

La Tabla 6.2.1 presenta los análisis elementales de los productos de Pt^{IV}; obteniéndose como resultado; la adición al ion metálico, de dos átomos de cloro, incrementando el número de coordinación de 4 a 6 y aumentando el estado de oxidación de (II) a (IV). Los compuestos son solubles en DMSO y en etilamina. Los cuales presentan un $\mu_{\text{eff}} = 0$, concluyendo que son diamagnéticos. A los compuestos obtenidos de Pt^{IV}; se les midió la conductividad eléctrica en DMSO; siendo conductor sólo el compuesto de Pt^{IV} con el ligante 2,6-bis (2-bencimidazolil) piridina (**bbimpy**); con $\Lambda_M = 52 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ correspondiente a un electrolito 1:1.

7 CARACTERIZACIÓN

7.1 Espectroscopía de infrarrojo de complejos de Pt^{II}.

Las vibraciones principales mostradas por los ligantes bencimidazólicos; son:

$\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$; $\delta(\text{N-H})$ y $\delta(\text{C-H})$ del anillo bencimidazólico fuera del plano.

Tabla 7.1.1. Datos espectroscópicos de complejos de Pt^{II} y Pt^{IV}.

Compuesto	I.R			
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{N-H})$	$\delta(\text{C-H})$
	cm ⁻¹			
bbimpy	3057	1599, 1588, 1572	1459	741
[Pt(bbimpy)Cl]Cl · 2H ₂ O	3028	1625, 1610, 1592	1476	745
[Pt(bbimpy)Cl ₃]Cl	3846*	1607 1519 1572	1454	746
2pb	3055	1594, 1567	1442, 1401	743
[Pt(2pb)Cl ₂]	3161	1612, 1591	1460, 1449	754
[Pt(2pb)Cl ₄]	3278	1606, 1592	1456, 1442	763
4tb	3044	1621, 1578	1454	740
[Pt(4tb)Cl ₂]	3089	1611, 1589	1459	756
[Pt(4tb)Cl ₄]	3105	1609, 1590	1462	763

* banda muy ancha y poco definida

En los espectros de los compuestos de coordinación de Pt^{II}, se observa un común fenómeno al desplazarse las señales de los grupos funcionales $\delta(\text{C-H})$ y $\nu(\text{N-H})$ a mayor energía con respecto a las señales del ligante 4tb y 2pb y no así en el compuestos con el ligante bbimpy.

La tabla 7.1.1 muestra las señales correspondientes a $\nu(\text{N-H})$ cerca de 3055 cm^{-1} , y las correspondientes $\delta(\text{N-H})$ cercanas a 1442 cm^{-1} de manera que al coordinarse a través del nitrógeno, estas mismas señales aparecen desplazadas a mayor energía. Todos ligantes 2pb, 4tb y bbimpy se coordinan por medio del nitrógeno imidazólico.

Para el caso del 2pb y bbimpy, éstos se coordinan además por el nitrógeno piridínico; en el caso del ligante 2pb, se observan en su espectro vibraciones en 1593 cm^{-1} , asociadas a la piridina que por coordinación se ven desplazadas a 1612 cm^{-1} . Por otra parte el espectro del ligante bbimpy, muestra una banda en 1317 cm^{-1} , asociada a la piridina; la cual se desplaza a mayor energía debido a la coordinación en 1325 cm^{-1} .

El espectro del ligante 4tb y de su complejo $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{4tb})\text{Cl}_2]$, presentan las siguientes vibraciones; $\delta(\text{C-H})$ en 740 cm^{-1} a 756 cm^{-1} en el complejo, $\delta(\text{N-H})$ en 1454 cm^{-1} a 1459 cm^{-1} , $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$ en 1621 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} a 1611 cm^{-1} , 1589 cm^{-1} , $\nu(\text{N-H})$ en 3044 cm^{-1} a 3089 cm^{-1} . El desplazamiento de la frecuencia de vibración a mayor energía de $\delta(\text{C-H})$ y $\nu(\text{N-H})$, indican la coordinación de los ligantes a través del nitrógeno imidazólico.

De forma semejante se observa para el compuesto con el ligante 2pb Tabla 7.1.1, un desplazamiento de la vibración del ligante hacia mayor energía en el compuesto de coordinación, la frecuencia $\nu(\text{N-H}) 3055 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \nu(\text{N-H}) \text{ complejo } 3161 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{C-H}) 743 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \delta(\text{C-H}) \text{ complejo } 754 \text{ cm}^{-1}$.

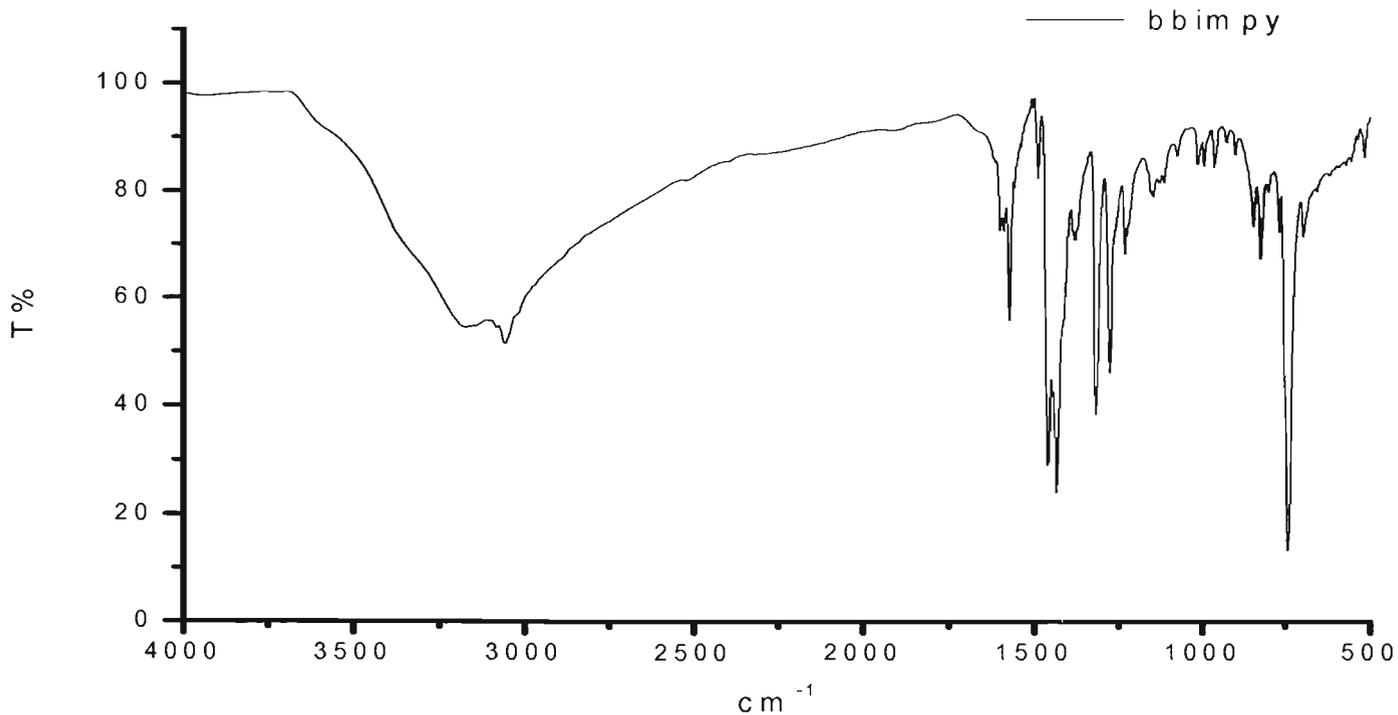


Fig. 7.1.2 Espectro I.R de bbimpy

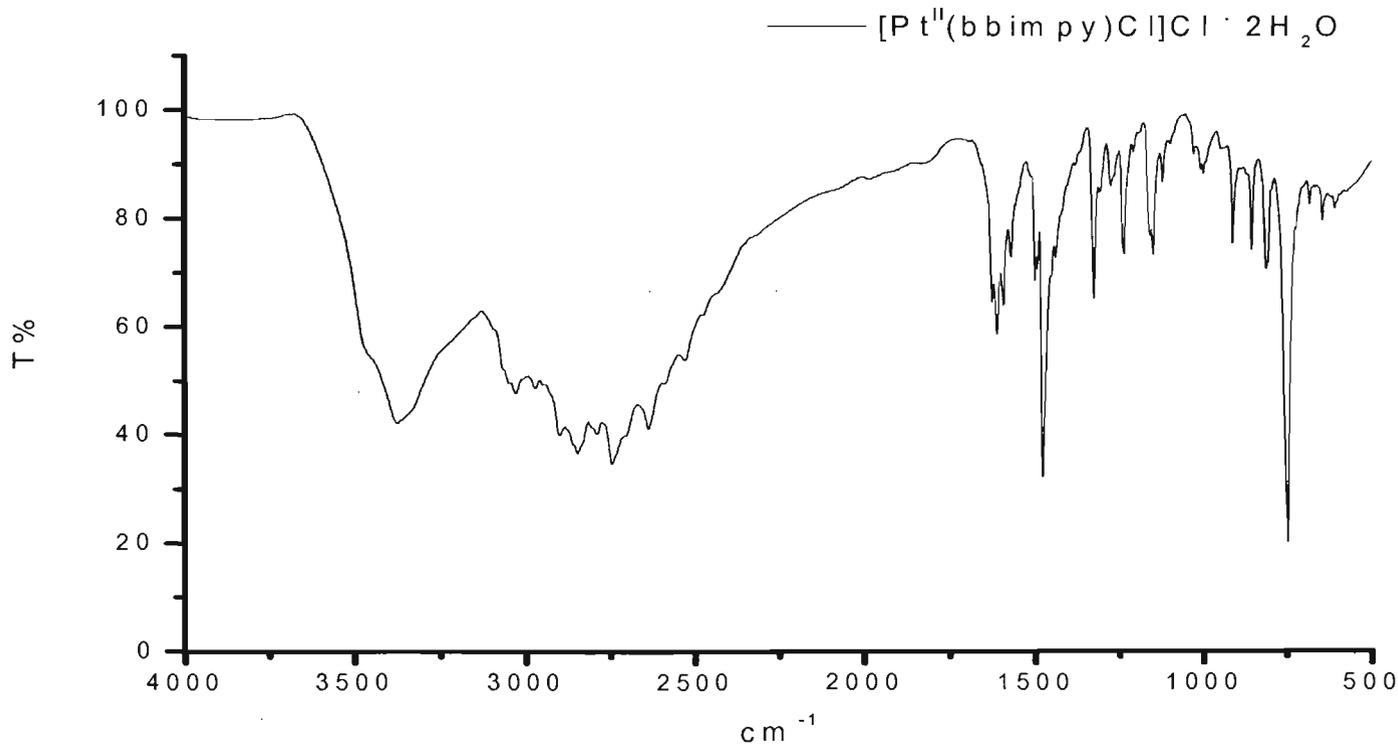


Fig. 7.1.3 Espectro I.R de [Pt^{II}(bbimpy)Cl]Cl · 2H₂O

Espectroscopía de infrarrojo de complejos de Pt^{IV}.

Como ya hemos dicho; los ligantes derivados del bencimidazol poseen vibraciones específicas propias de estos compuestos, en el caso de los compuestos de Pt^{II} se puede ver que al aumentar su número de oxidación, así como el de coordinación; hay cambios en los espectros de los ligantes, presentando un desplazamiento de las vibraciones a mayor energía.

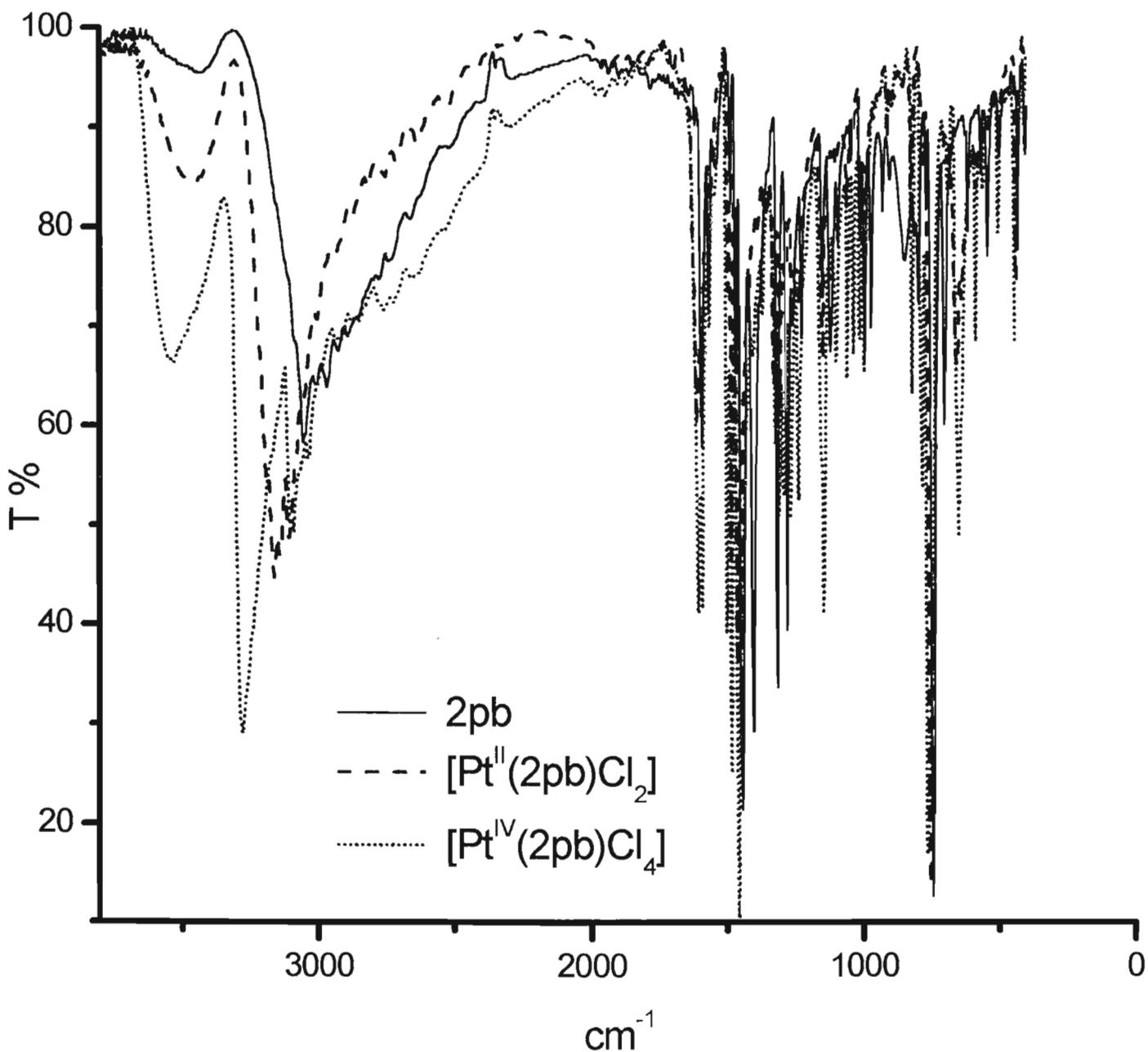


Fig. 7.1.4 Espectros I.R de compuestos de 2pb

La figura 7.1.4 muestra los espectros del ligante 2-(2'-piridil) bencimidazol (**2pb**), y de sus complejos de Pt^{II} y Pt^{IV}. Si se comparan los espectros podemos notar; que todas las vibraciones están desplazadas hacia mayor energía; observándose los espectros desfasados.

Se muestran los valores de las señales encontradas en la Tabla 7.1.1; lo que nos habla que la energía de vibración aumenta al pasar de Pt^{II} a Pt^{IV}. Como se puede observar, al formarse el complejo, los enlaces se vuelven más rígidos, lo que se manifiesta en el aumento de la energía de vibración. Se muestra un comportamiento similar al oxidarse el metal y de pasar de una geometría plana a una octaédrica, de Pt^{II} a Pt^{IV}; de tal manera que se puede explicar el comportamiento de nuestros espectros de IR, al observar un desplazamiento de las vibraciones hacia mayor energía debido a la coordinación y a la oxidación.

Para el compuesto de coordinación con el ligante 4tb Fig. 7.1.5; se presenta el progreso en sus frecuencias de vibración, en donde las señales de ν (N-H) del ligante aparecen en 3044 cm^{-1} , representado por el espectro continuo en negro _____, y al coordinarse la frecuencia de vibración se desplazan a 3089 cm^{-1} , representado por el espectro en azul _ _ _ , con lo cual se confirma que el punto de coordinación del ligante; es el nitrógeno bencimidazólico; de tal forma que las señales características de sus grupos funcionales, son desplazadas a mayores frecuencias. De la misma manera, al oxidarse el ion metálico, se presenta el mismo comportamiento; donde la frecuencia de vibración aparece a mayor energía, ν (N-H) de la especie oxidada aparece en 3105 cm^{-1} en el espectro _ _ _ _ .

Sin embargo, los valores obtenidos de las frecuencias de vibración para $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$ en 1607 cm^{-1} , 1519 cm^{-1} , 1572 cm^{-1} y $\delta(\text{N-H})$ en 1454 cm^{-1} del complejo [Pt^{IV}(bbimpy)Cl₃]Cl; no se comportan de la misma manera que los otros dos complejos bencimidazólicos de Pt^{IV} : [Pt^{IV}(4tb)Cl₄] y [Pt^{IV}(2pb)Cl₄], en donde se observa un desplazamiento hacia mayores frecuencias de sus respectivas señales de vibración, con respecto al complejo de Pt^{II}. De modo que las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$ y $\delta(\text{N-H})$ del complejo [Pt^{IV}(bbimpy)Cl₃]Cl, se desplazan hacia menores frecuencias.

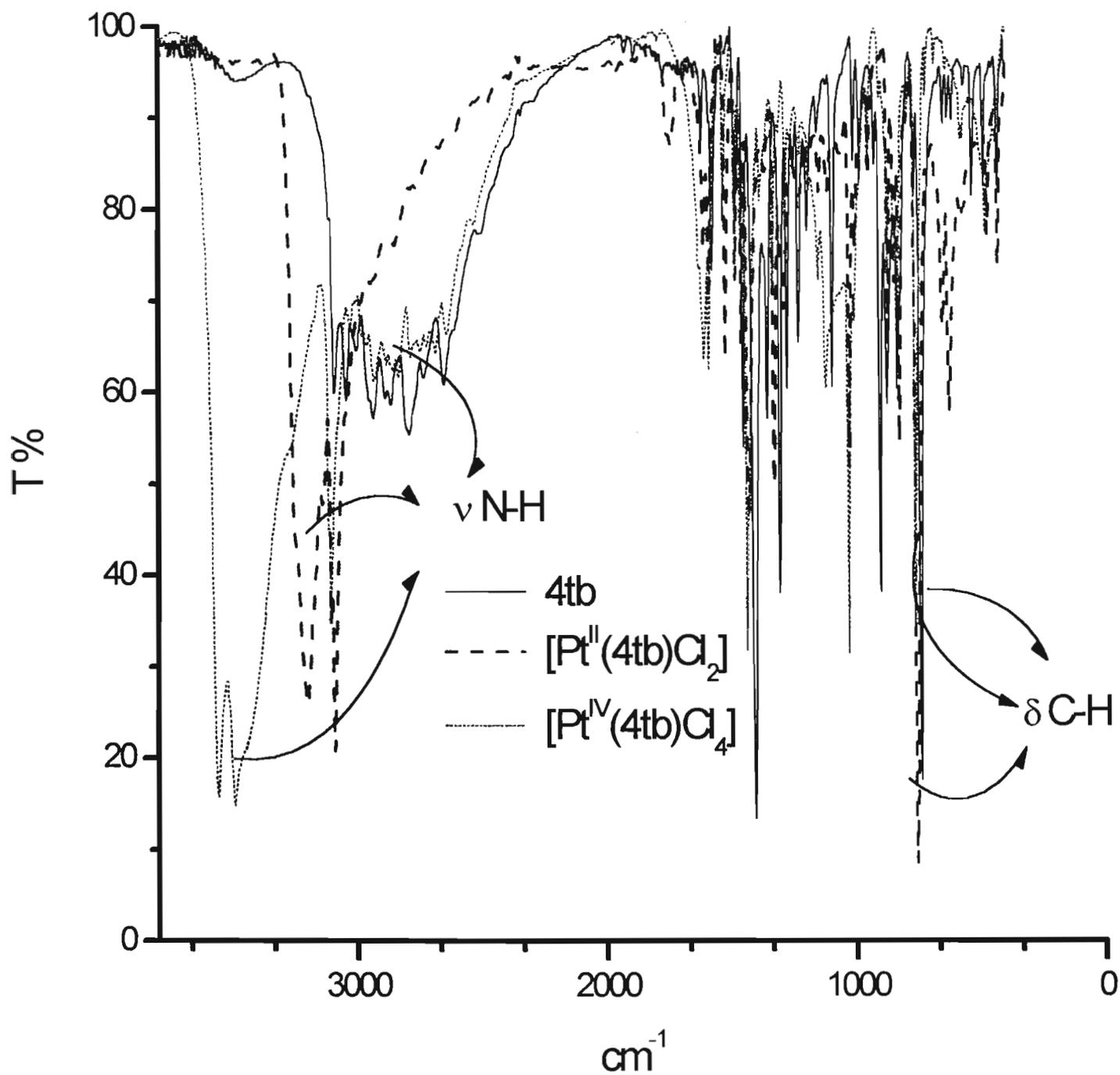
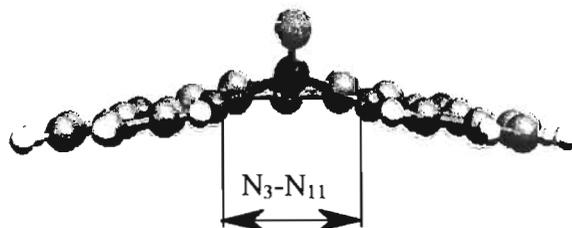
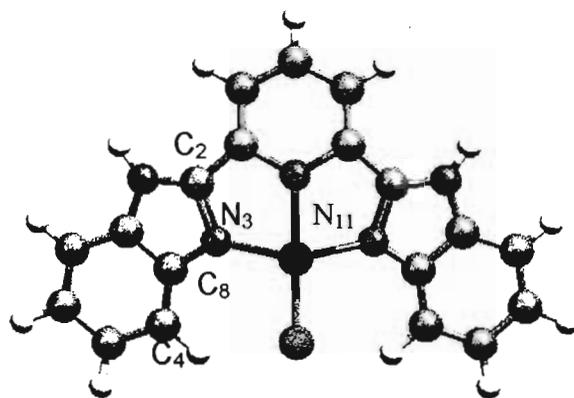
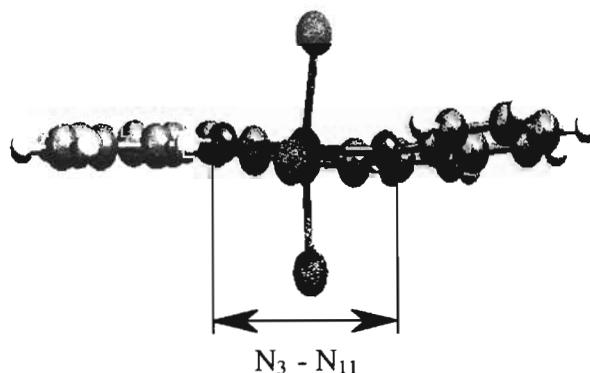
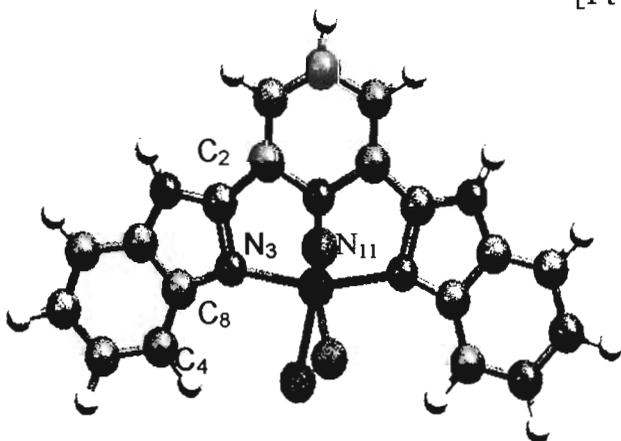


Fig. 7.1.5 Espectros I.R de compuestos de 4tb

Una posible explicación del comportamiento de las señales observadas en I.R $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$ de los compuestos $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bbimpy})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{bbimpy})\text{Cl}_3]\text{Cl}$ nos lo proporciona el modelado por computadora obteniendo la estructura más estable. A continuación se muestran las estructuras y distancias.



$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bbimpy})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



$[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{bbimpy})\text{Cl}_3]\text{Cl}$

$\text{C}_4\text{-C}_8 = 1.393$
 $\text{C}_8\text{-N}_3 = 1.302$
 $\text{N}_3\text{-C}_2 = 1.499$
 $\text{N}_3\text{-N}_{11} = 3.778$

$\text{C}_4\text{-C}_8 = 1.394$
 $\text{C}_8\text{-N}_3 = 1.323$
 $\text{N}_3\text{-C}_2 = 1.515$
 $\text{N}_3\text{-N}_{11} = 4.088$

Fig. 7.1.6 Estructuras calculadas por Hyperchem para los compuestos $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bbimpy})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{bbimpy})\text{Cl}_3]\text{Cl}$.

Como se puede observar, se obtuvieron las distancias entre los átomos C₈-N₃, N₃-C₂, N₃-N₁₁; en donde las distancias en el compuesto de Pt^{IV} son mayores con respecto al compuesto de Pt^{II}, estos resultados nos indican que al ser de menor la fuerza de enlace, las bandas en I.R de este compuesto aparecerían a menor frecuencia, tal como se ha observado en los datos experimentales del compuestos [Pt^{IV}(bbimpy)Cl₃]Cl. Sin embargo, para el compuesto de Pt^{II} se obtienen distancias más cortas para los enlaces C₈-N₃, N₃-C₂, N₃-N₁₁, lo cual es indicio de un enlace más fuerte y por tanto de una señal a mayor frecuencia en el I.R tal como lo observamos en los datos experimentales. Estos resultados muy posiblemente se deban al efecto del ligante bbimpy, dado que es un ligante muy voluminoso en comparación con 4tb y 2pb, además de tener 3 centros de coordinación forzando a una estructura más rígida en el compuesto. Por su parte el platino también tiene un efecto importante; debido a que un ion metálico como el Pt^{II} tiene un mayor volumen en comparación con el Pt^{IV}, provocando la distorsión del plano de coordinación en el compuesto [Pt^{II}(bbimpy)Cl]Cl·2H₂O tal como lo muestra la molécula calculada por Hyperchem, de modo que para el compuesto de Pt^{IV} [Pt^{IV}(bbimpy)Cl₃]Cl, el ion metálico es más pequeño debido a su alto estado de oxidación manteniendo el plano de coordinación, tal como se muestra en la molécula encontrada por cálculos computacionales.

7.2 RMN de los Compuestos de Pt^{II}.

Se realizaron los experimentos de RMN- ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones, de los compuestos de Pt^{II}; en DMSO para los complejos con 4tb y 2pb, y etilamina para [Pt^{II}(bbimpy)Cl]Cl.

RMN- ^1H del compuesto [Pt^{II}(4tb)Cl₂].

El ligante 4tb consiste de un sistema bencimidazólico, sustituido en la posición 2, por un grupo tiazolil. El espectro de RMN- ^1H se muestra en la Fig. 7.2.1. En este se observan 6 señales; que consisten en un multiplete, dos dobles de dobles, dos dobletes y un singulete; que ya han sido asignadas previamente ⁴⁴ Tabla 7.3.2.

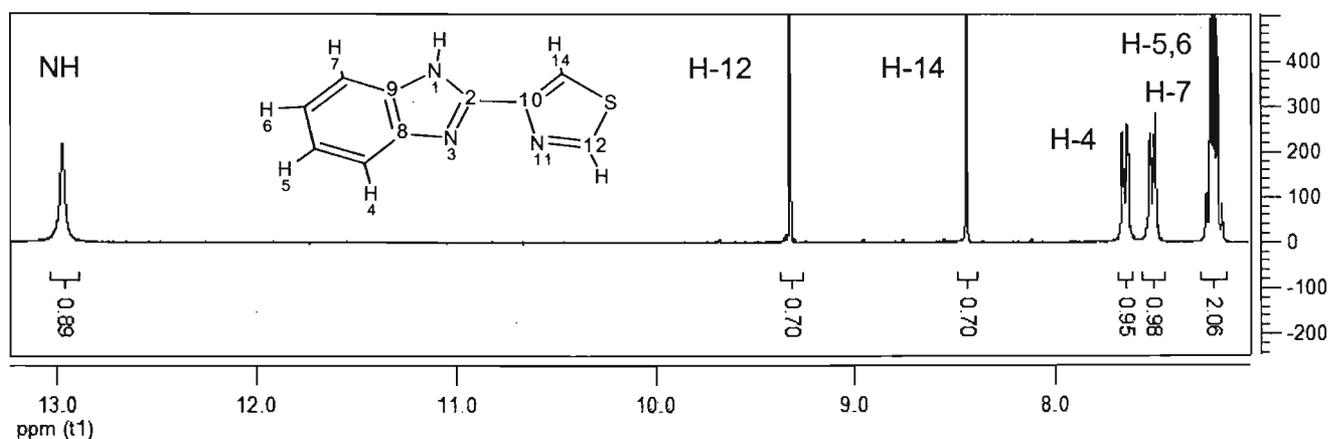


Fig. 7.2.1 RMN- ^1H del ligante 4tb en DMSO.

El espectro bidimensional COSY ^1H - ^1H del 4tb, Fig. 7.2.2 nos muestra la naturaleza resonante del ligante, ya que se observan señales características del grupo bencénico; señales de acoplamiento entre los protones H₄-H₆, H₅-H₇; y las del grupo resonante tiazolil, dando acoplamientos en protones H₁₂-H₁₄ a cuatro enlaces de distancia, dado que el átomo de azufre contribuye con un par de electrones al sistema. De esta manera podemos observar acoplamientos protón-protón aún teniendo un heteroátomo en medio.

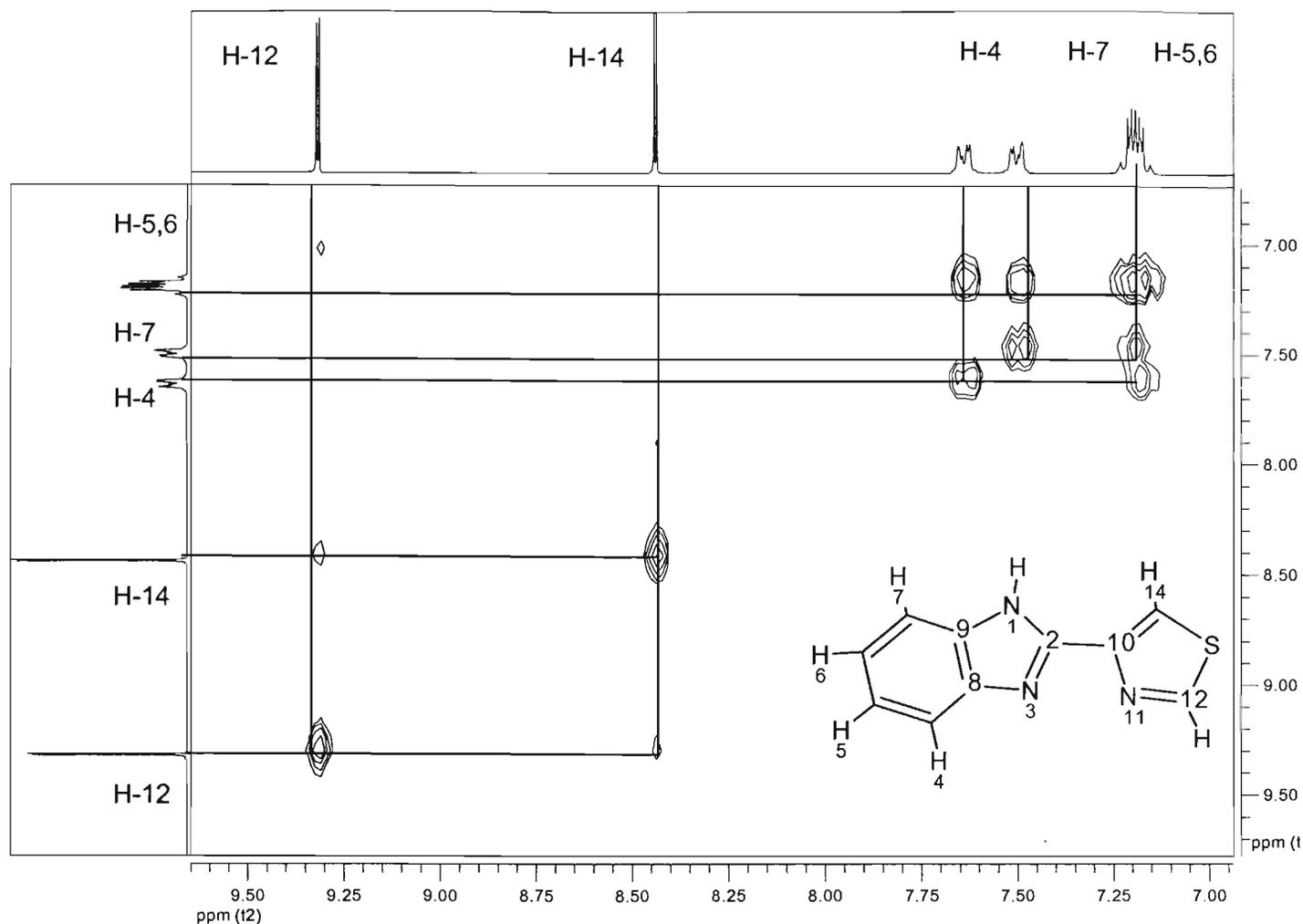


Fig. 7.2.2 Espectro COSY – ^1H - ^1H para el compuesto 2-(4-tiazolil) bencimidazol en DMSO.

La estructura propuesta del complejo con el ligante 4tb, se basa en los datos espectroscópicos, particularmente los espectros de RMN. Cabe destacar que es de gran utilidad la asignación de los ^1H en RMN, observamos que los protones H_{12} , H_4 y H_{14} son los más desprotegidos de densidad electrónica en virtud de su coordinación al ion metálico; el desplazamiento químico en el ligante libre para H_4 es 8.44 ppm y para H_{12} 9.32 ppm; y para estos protones en el complejo $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{4tb})\text{Cl}_2]$ es 8.7 ppm para H_4 y 9.64 ppm para H_{12} , respectivamente. Esto apoya nuestra proposición de que el ligante 4tb se coordina a través del N_3 y del N_{11} del grupo tiazolil. En el espectro observamos un desplazamiento para todas las señales, apareciendo éstas a mayor frecuencia, debido a que el metal coordinado desprotege a los protones de densidad electrónica.

En el espectro COSY ^1H - ^1H de $[\text{Pt}^{\text{II}}(4\text{tb})\text{Cl}_2]$ Fig. 7.2.3, se observan acoplamientos entre H₇ y H₅, H₆, sin embargo el acoplamiento entre H₁₂ y H₁₄ que se observa en el espectro del ligante libre, no se observa cuando éste se coordina a Pt^{II}. Este hecho lo podemos explicar en virtud de que al coordinarse el ligante, éste pierde la deslocalización electrónica antes observada.

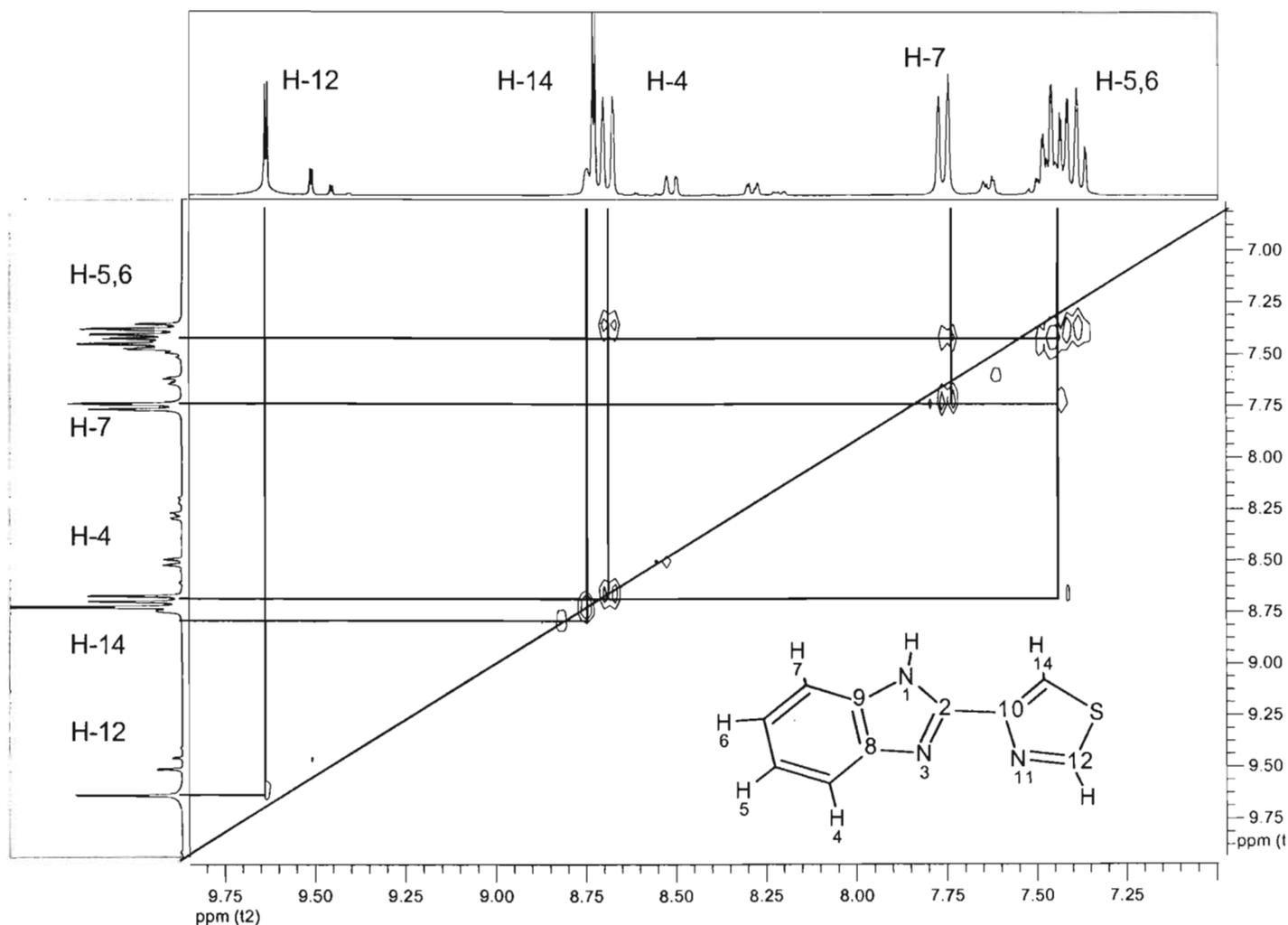


Fig. 7.2.3 Espectro COSY – ^1H - ^1H para el compuesto $[\text{Pt}^{\text{II}}(4\text{tb})\text{Cl}_2]$ en DMSO.

RMN- ^1H del compuesto $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{2pb})\text{Cl}_2]$.

La estructura del 2pb consiste de un bencimidazol sustituido en la posición 2 por una piridina, su espectro de RMN- ^1H , muestra 7 señales; 3 multipletes, 3 dobles de dobles y un singlete correspondiente al NH imidazólico. Se hizo la asignación mediante los espectros COSY ^1H - ^1H y HETCOR C^{13} - ^1H Fig. 7.2.4.

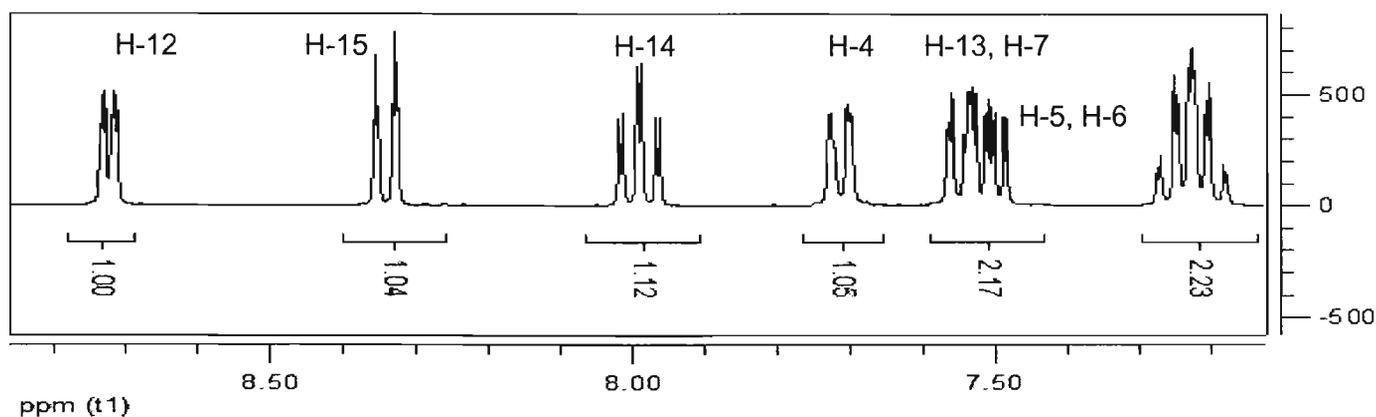


Fig. 7.2.4 RMN- ^1H del ligante 2pb en DMSO.

El espectro COSY ^1H - ^1H del 2pb; se muestra como un sistema altamente resonante; dado que muestra los acoplamientos orto y meta de piridina y benceno, presentando acoplamientos a 3 y 4 enlaces de distancia entre el protón 12, y el protón en la posición 14; así como los de la posición 13 y 15 Fig. 7.2.5.

El espectro COSY - ^1H - ^1H Fig. 7.2.6 del complejo $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{2pb})\text{Cl}_2]$ muestra cambios notables en relación al espectro COSY ^1H - ^1H del ligante libre, tanto en los desplazamientos, mostrándolos a mayores frecuencias, como en el número de acoplamientos ^1H - ^1H . En principio todas las señales aparecen desplazadas a mayores frecuencias, lo que nos permite identificar que se llevó a cabo la coordinación, siendo el protón 12, α a la imina el más afectado; obteniendo un $\Delta\delta = 0.71$ ppm, confirmando que los sitios coordinantes son N_3 y N_{11} .

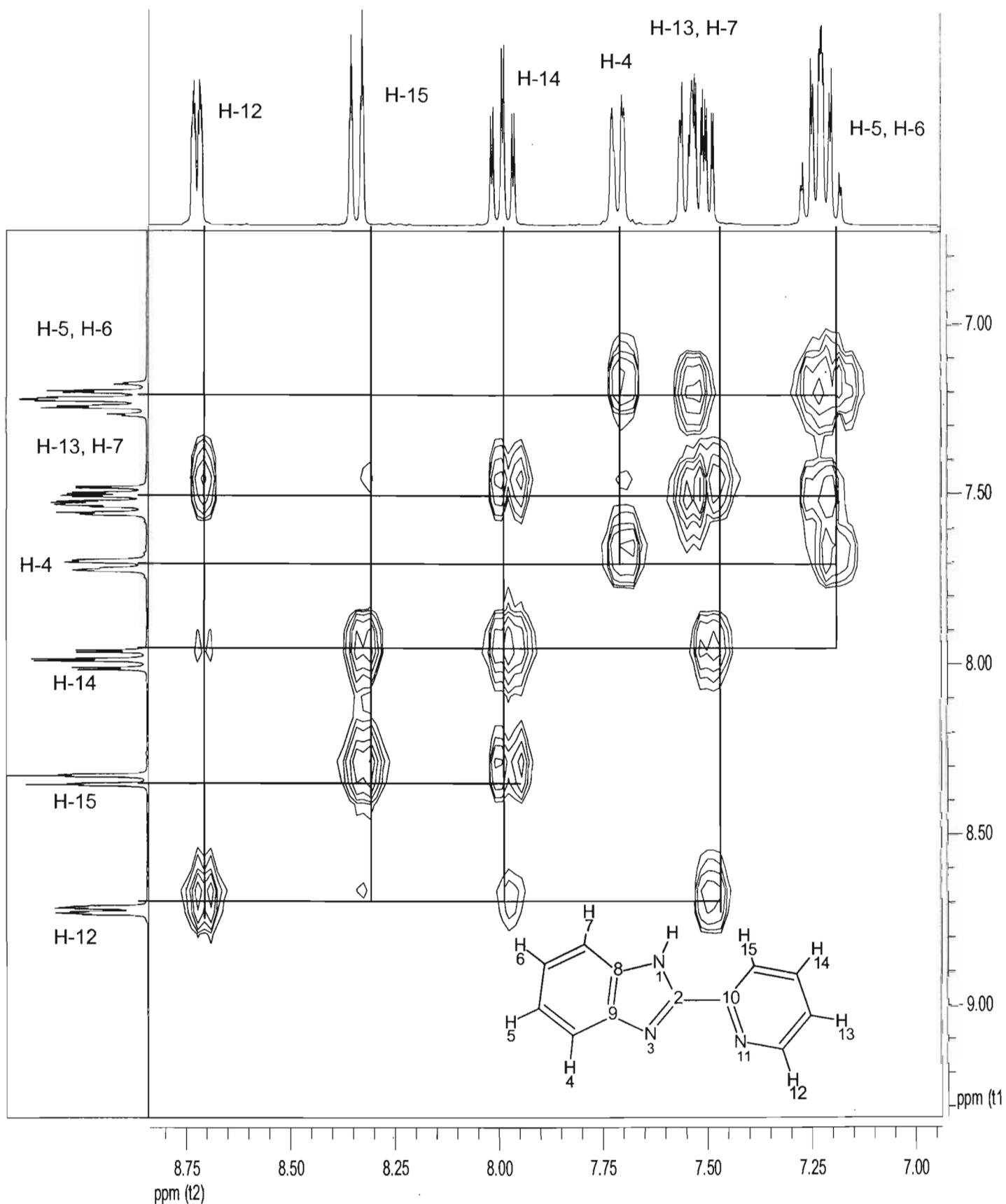


Fig. 7.2.5 Espectro COSY – ^1H - ^1H para el compuesto 2-(2' piridil) bencimidazol en DMSO.

Por su parte, los acoplamientos naturales orto y meta del benceno y piridina se pierden después de su coordinación al Pt ya que sólo se observan acoplamientos orto a 3 enlaces de distancia en el anillo tiazolil, entre los H₁₂ y H₁₃, y no a 4 enlaces de distancia en los H₁₂ y H₁₄ como se observa en el ligante libre.

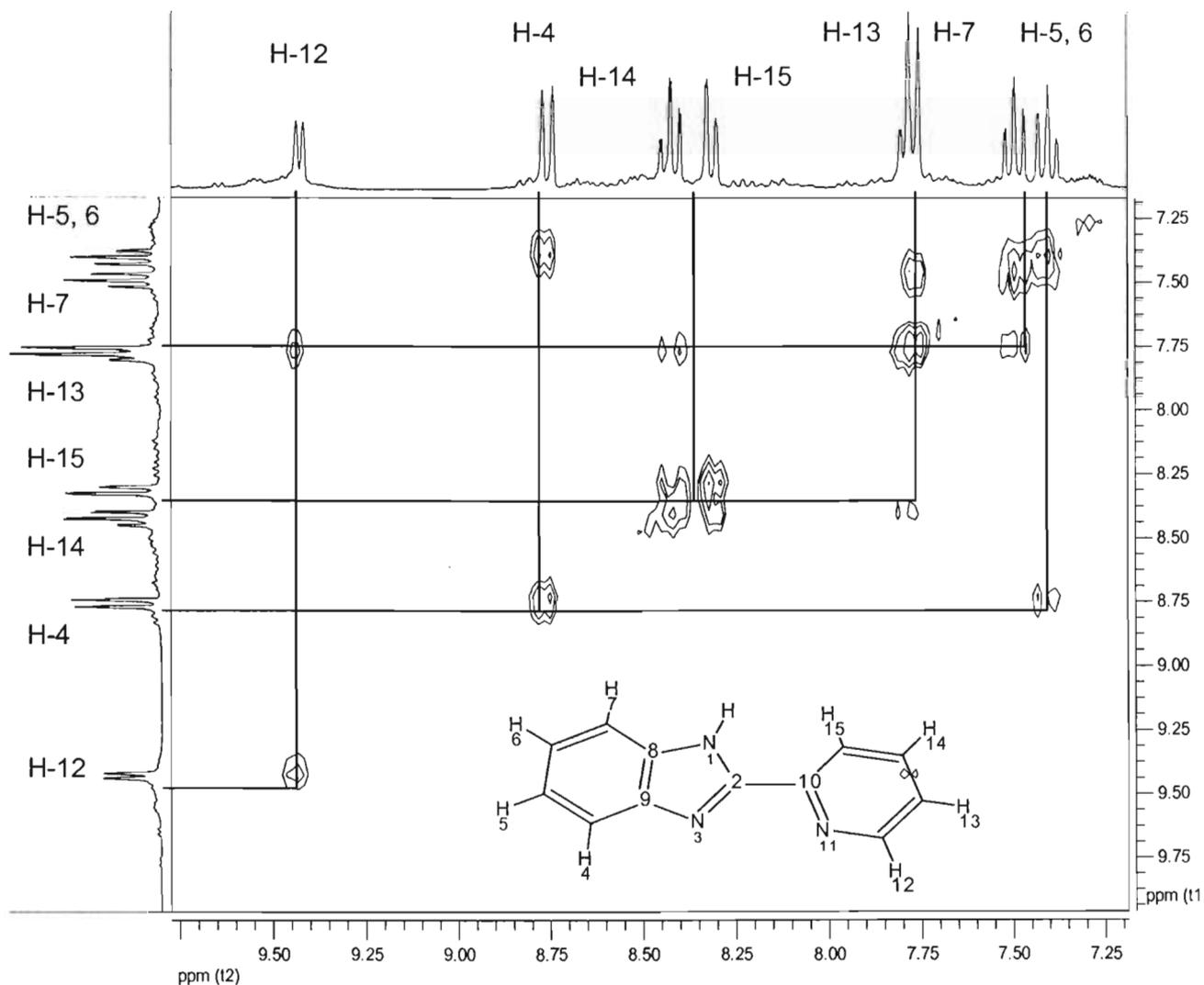


Fig. 7.2.6 COSY del complejo $[\text{Pt}^{\text{II}}(2\text{pb})\text{Cl}_2]$ en DMSO.

RMN-¹H del compuesto [Pt^{II}(bbimpy)Cl]Cl·2H₂O.

La estructura del bbimpy, consta de dos bencimidazoles sustituidos en la posición 2 por una piridina. El espectro de RMN-¹H muestra 5 señales, 3 dobles de dobles, un singulete, y un multiplete Fig. 7.2.7.

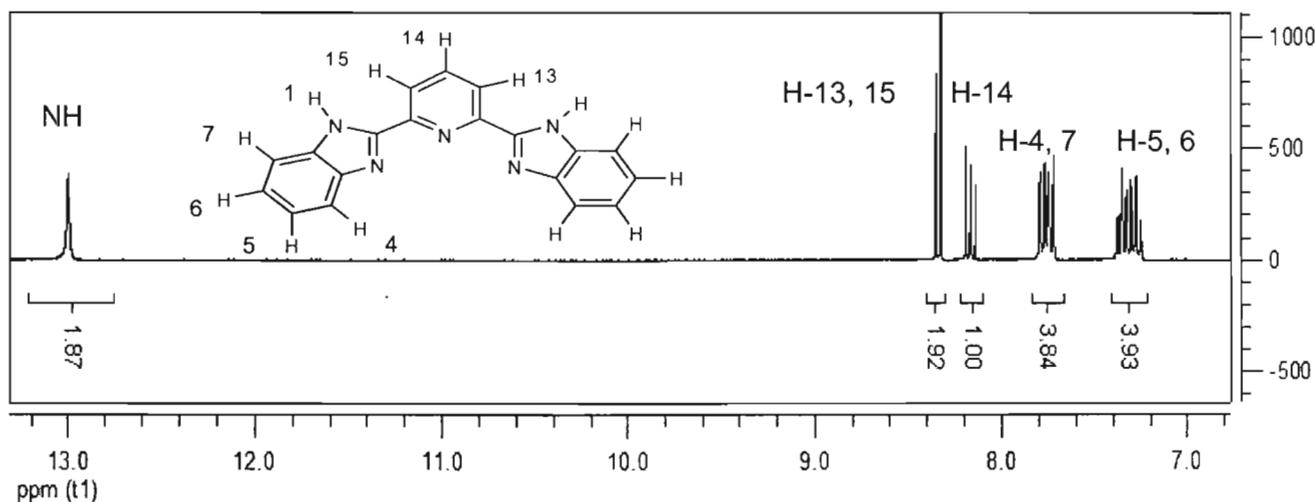


Fig. 7.2.7 RMN-¹H del ligante bbimpy en etilamina.

La molécula de 2,6-bis (2-bencimidazolil)piridina **bbimpy** al igual que los otros dos ligantes mencionados consiste de sistemas aromáticos, de tal forma que en el espectro bidimensional RMN ¹H-¹H, se aprecian acoplamientos orto y meta, propios de los sistemas imidazólico y bencénico Fig. 7.2.8. Las señales en el espectro de RMN-¹H del complejo [Pt^{II}(bbimpy)Cl]Cl·2H₂O aparecen a mayor frecuencia con respecto a las señales del ligante libre, excepto las señales de los protones H₆ y H₅ que se desplazan a menores frecuencias, tal como lo muestra la tabla 7.3.1.

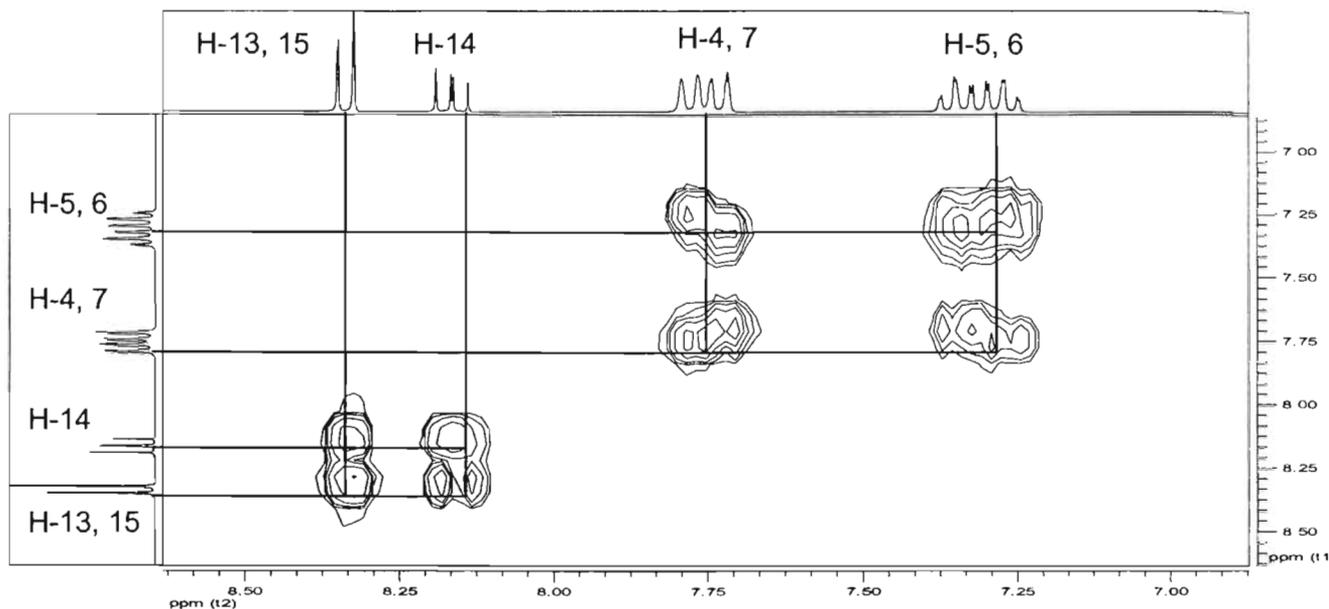


Fig. 7.2.8 RMN ^1H - ^1H del ligante bbimpy en etilamina.

En nuestro caso para el complejo $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bbimpy})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se puede proponer que al ser iónico, favorece la formación de pares iónicos, que protegen de densidad electrónica a los protones H_5 y H_6 , apareciendo a menores frecuencias en 7.28 ppm, desplazándolas de su posición original de 7.32 ppm en el espectro del ligante. Este fenómeno de protección de densidad se observó en un compuesto de Co^{III} con un ligante llamado ciclen, el cual es un ligante cíclico Fig. 7.2.11 A) constituido de átomos secundarios. El informe en la literatura ⁴⁵, presenta que al agregar LiCl al complejo $[\text{Co}(\text{ciclen})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ en DMSO muestra en RMN- ^1H señales a menor frecuencia del protón N-H así como el del C-H Fig. 7.2.11 B) debido a la formación de pares iónicos por medio del LiCl ; que favorece la protección de densidad electrónica hacia los protones.

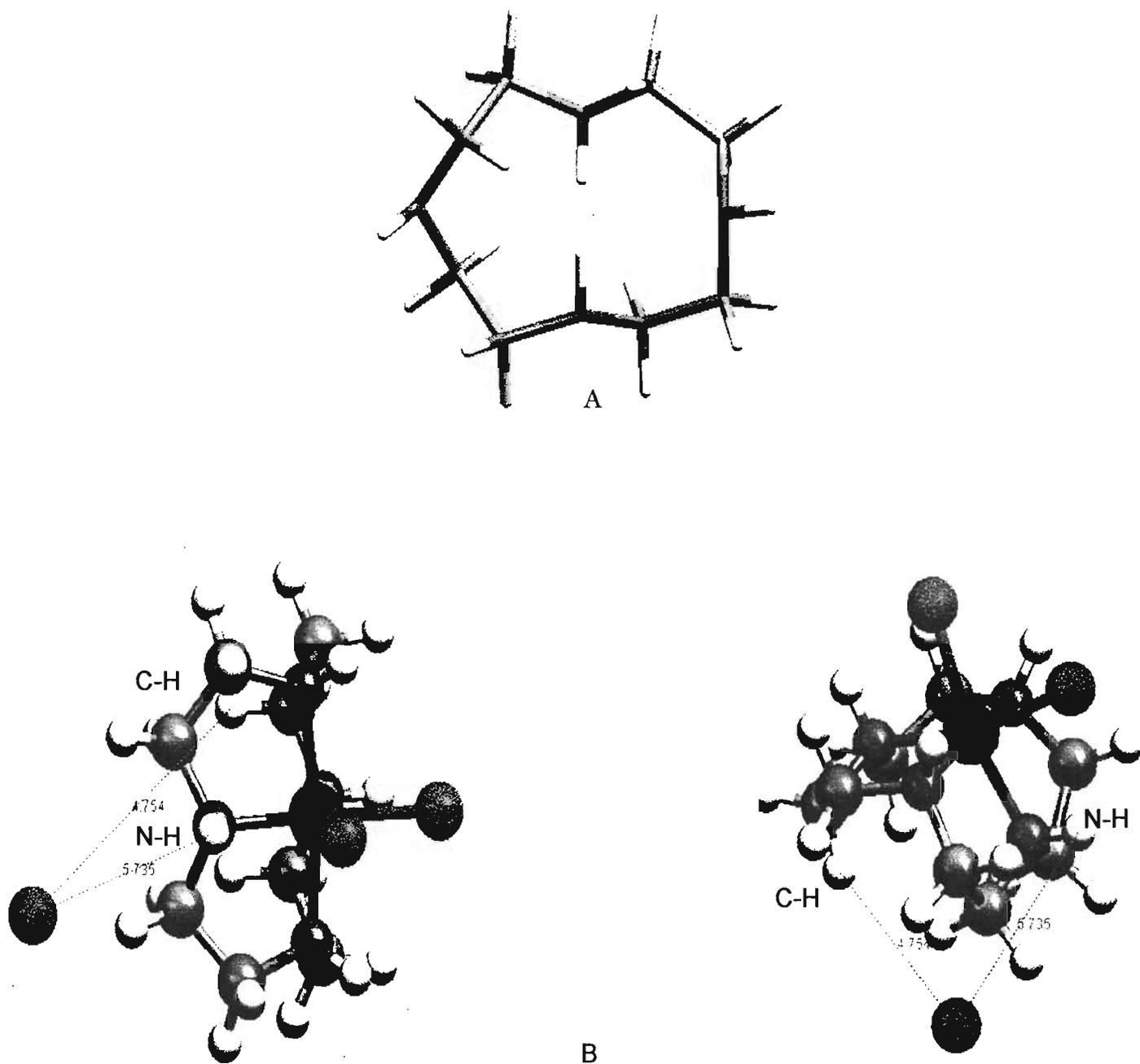
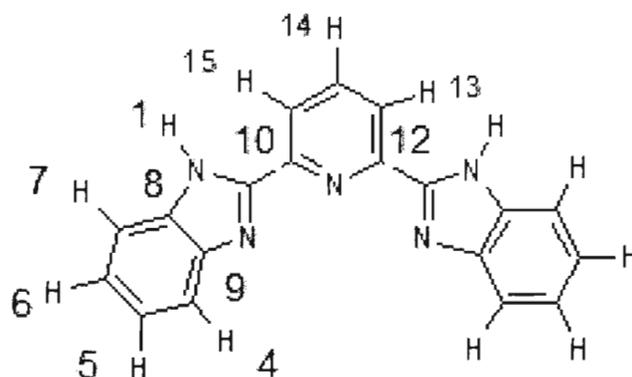


Fig. 7.2.11 A) Cicen. B) Pares iónicos mostrando la interacción entre el ion cloruro y el protón N-H y C-H del complejo $\text{Co}(\text{cicen})\text{Cl}_2\text{ClO}_4$.

7.3 RMN de los Compuestos de Pt^{IV}

Se realizaron los experimentos de RMN-¹H, ¹³C, COSY ¹H-¹H y HETCOR ¹H-¹³C, para la resolución de estructuras de los complejos de coordinación de Pt^{IV} en DMSO para los complejos [Pt^{IV}(4tb)Cl₄] y [Pt^{IV}(2pb)Cl₄] y etilamina para [Pt^{IV}(bbimpy)Cl₃]Cl



bbimpy

Tabla. 7.3.1 RMN de ¹H y C¹³ (δ, ppm) para compuestos de Pt^{II} y Pt^{IV} con bbimpy en Etilamina.

¹ H NMR	H-4	H-5	H-6	H-7	H-13	H-14	H-15	N-H			
Compuesto											
bbimpy	7.76	7.32	7.32	7.76	8.34	8.16	8.34	12.99			
[Pt(bbimpy)Cl]Cl · 2H ₂ O	7.80	7.28	7.28	7.80	8.80	8.26	8.80				
[Pt(bbimpy)Cl ₃]Cl	7.38	6.86	6.86	7.38	7.64	7.80	7.64	6.11			
¹³ C NMR	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10, 12	C-13	C-14	C-15
Compuesto											
bbimpy	150.4	119.7	122.1	123.7	111.7	134.3	144.1	147.7	121.3	139.1	121.3
[Pt(bbimpy)Cl]Cl · 2H ₂ O	161.3	119.7	121.6	124.3	114.4	142.7	145.5	151.9	120	143.4	120
[Pt(bbimpy)Cl ₃]Cl	159.6	119.0	120.0	122.7	112.8	141.8	143.8	150.2	118.0	141.0	118.0

Las señales en RMN-¹H asignadas para el compuesto [Pt^{II}(bbimpy)Cl]Cl·2H₂O, presentan un desplazamiento a mayor frecuencia con respecto al ligante libre, con excepción de los protones H₅ y H₆ que presentan señales a menor frecuencia. Por otra parte el complejo [Pt(bbimpy)Cl₃]Cl, de Pt^{IV} en RMN-¹H; muestra desplazamientos a menor frecuencia de todas las señales, a diferencia de los demás complejos de coordinación de Pt^{IV}, que presentan las señales a mayores frecuencias. Es importante hacer notar que sólo los complejos [Pt(bbimpy)Cl]Cl·2H₂O, [Pt(bbimpy)Cl₃]Cl son iónicos mostrando una conductividad eléctrica correspondiente a electrólitos 1 : 1. Se propone que la geometría de la molécula juega un papel importante en la protección de densidad electrónica de los pares iónicos hacia los protones; observándose una mejor protección en un octaedro Pt^{IV}, que en un plano Pt^{II}. De esta manera las señales aparecen a menores frecuencias para el compuesto O_h.

En el espectro de RMN ¹³C observamos que los carbonos más afectados son C₂, C₁₀ y C₁₄, los carbonos C₂ y C₁₀ están en posiciones α a la imina; para C₂ en el compuesto de Pt^{II}, el desplazamiento aparece en 161.3 ppm y en el compuesto de Pt^{IV} el desplazamiento aparece en 159.6 ppm.

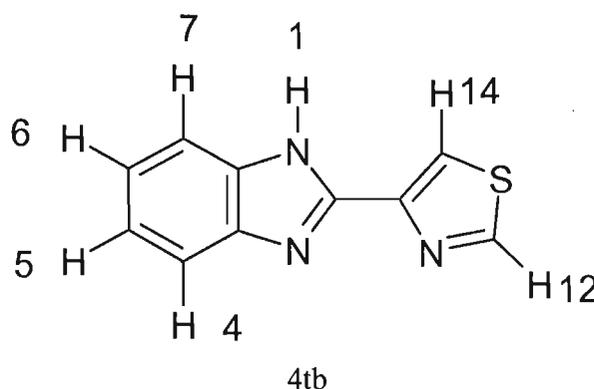


Tabla 7.3.2 RMN de ¹H (δ, ppm) para compuestos de Pt^{II} y Pt^{IV} con 4tb en DMSO

¹ H NMR	H-4	H-5	H-6	H-7	H-12	H-14	N-H
Compuesto							
4tb	8.44	7.19	7.19	7.5	9.32	7.64	12.97
[Pt(4tb)Cl ₂]	8.7	7.4	7.4	7.76	9.64	8.7	14.76
[Pt(4tb)Cl ₄]	8.65	7.55	7.55	7.9	9.99	9.0	

Para el caso de los complejos con 4tb; se observa un desplazamiento de las señales a mayores frecuencias tabla 7.3.2. Dada la coordinación, los protones presentan una desprotección de densidad electrónica, y la molécula pierde deslocalización de densidad electrónica en sus sistemas aromáticos; y este mismo efecto se observa cuando comparamos el compuesto de Pt^{IV} con el de Pt^{II}.

Al pasar de Pt^{II} a Pt^{IV} por medio de la adición oxidativa, se desplazan las señales a campo bajo, donde el más afectado es el protón α a la imina, lo cual es lógico, dado que es el protón más cercano al metal. Cabe mencionar que para estos compuestos no se obtuvieron espectros de RMN- ¹³C.

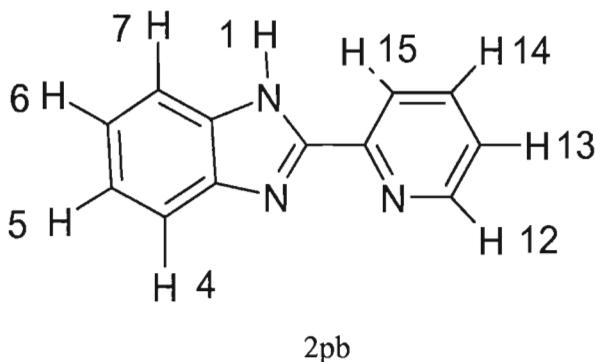


Fig. 7.3.3 RMN de ¹H y ¹³C (δ, ppm) para compuestos de Pt^{II} y Pt^{IV} con 2pn en DMSO.

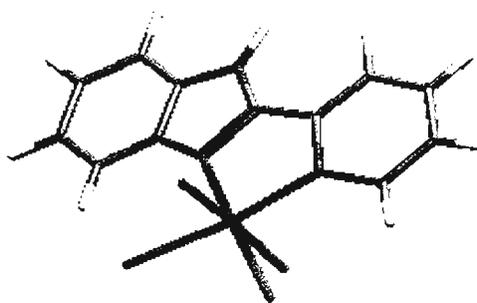
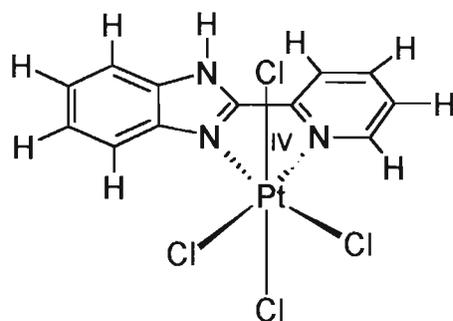
¹ H NMR	H-4	H-5	H-6	H-7	H-12	H-13	H-14	H-15	N-H
Compuesto									
2pb	7.70	7.21	7.21	7.51	8.71	7.51	7.98	8.33	13.11
[Pt(2pb)Cl ₂]	8.75	7.40	7.49	7.78	9.42	7.78	8.42	8.31	
[Pt(2pb)Cl ₄]	8.64	7.48	7.48	7.86	9.47	8.04	8.53	8.53	

¹³ C NMR	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-12	C-13	C-14	C-15
Compuesto												
2pb	150.7	119.2	121.8	123	112	134.9	143.8	148.5	149.3	124.6	137.4	121.3
[Pt(2pb)Cl ₂]	154.8	118.2	124.8	125.5	113.6	133.3	147.8	150	149	127.5	140.5	123.4
[Pt(2pb)Cl ₄]	151.8	116.1	124.6	124.6	115.8	138.1	146	149	147	127.8	143.1	124.5

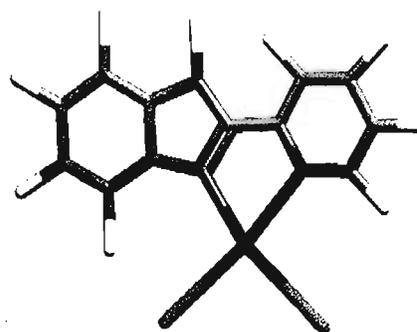
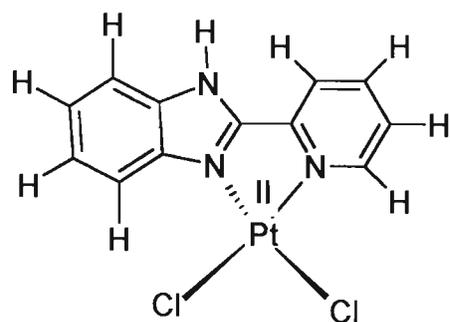
Como podemos observar en la tabla 7.3.3 los valores asignados a los compuestos de coordinación con el ligante 2pb presentan señales en RMN- ^1H , desplazadas a mayor frecuencia con respecto al ligante libre. Por otra parte, se puede notar que el $\Delta\delta_{\text{Pt(II)}-\text{Pt(IV)}}$ del protón H_{12} es $\Delta\delta = 0.05$ ppm.

Por tal motivo el sistema 2pb es menos afectado en la desprotección de densidad electrónica en sus protones. En las asignaciones de carbono del sistema 2pb, no se observan cambios notables en los desplazamientos de las señales teniendo como conclusión que la molécula 2pb es un sistema con alta densidad electrónica, que aun cediendo un par de electrones por las iminas, la molécula protege efectivamente a los protones y carbonos dando $\Delta\delta^{46}$ pequeños.

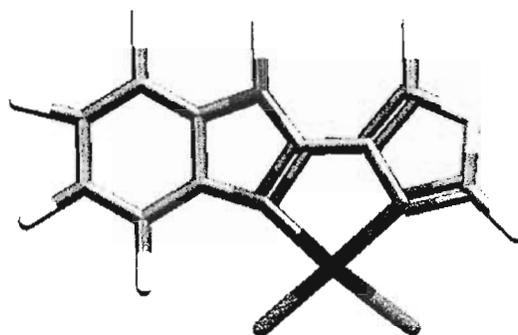
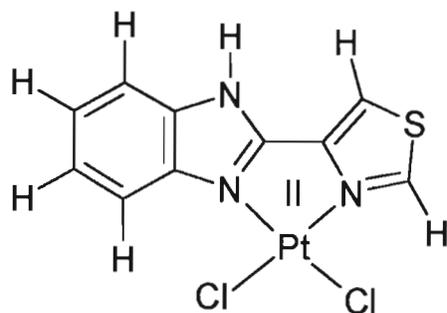
En base a todos los datos espectroscópicos y analíticos se proponen las siguientes estructuras para los compuestos sintetizados en éste trabajo:



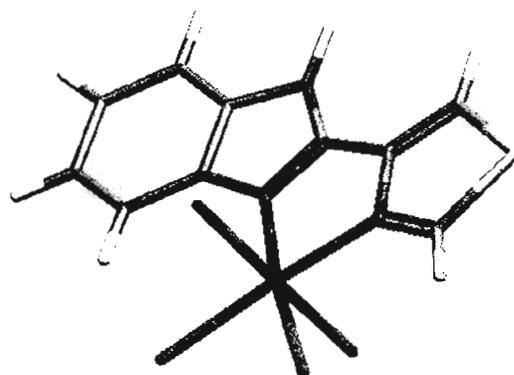
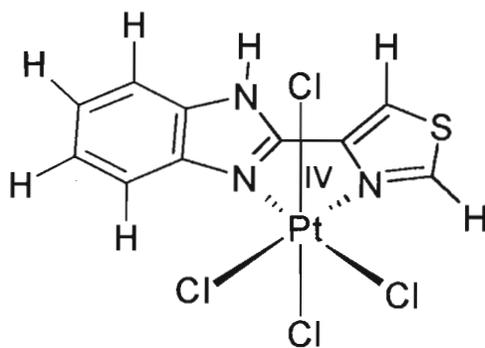
[Pt^{IV}(2pb)Cl₄]



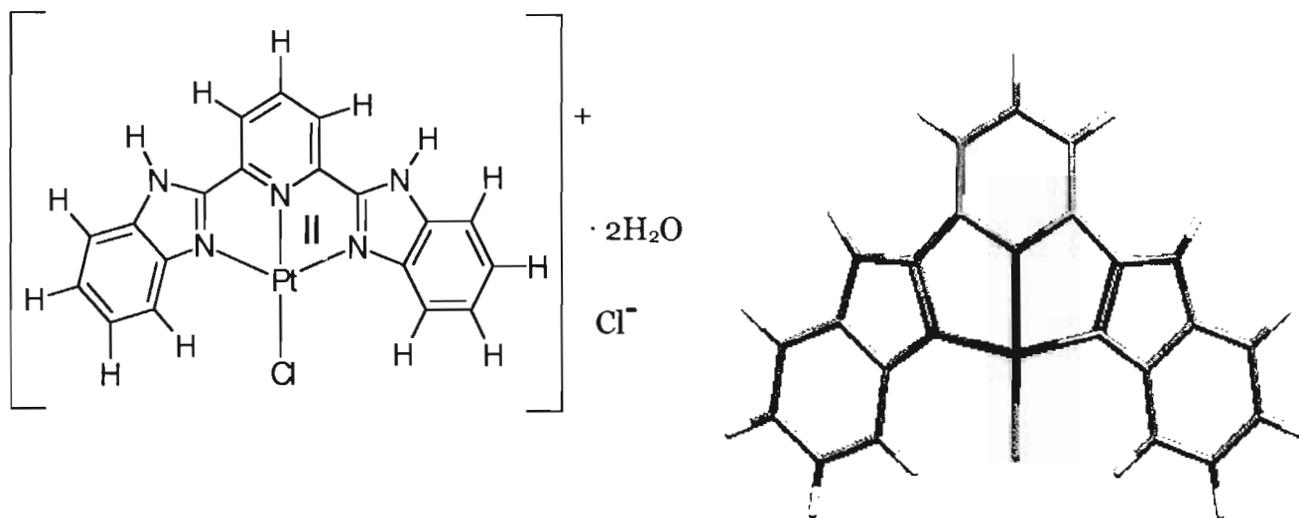
[Pt^{II}(2pb)Cl₂]



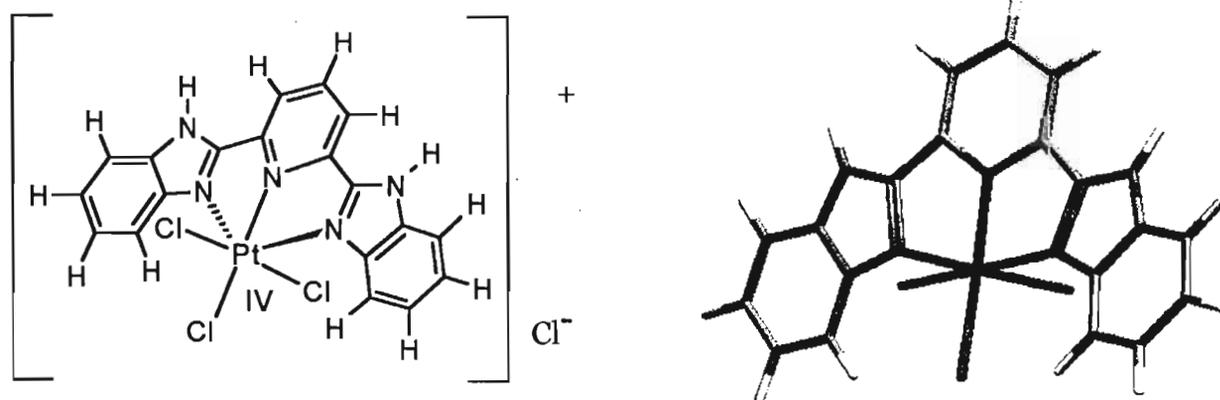
$[\text{Pt}^{\text{II}}(4\text{tb})\text{Cl}_2]$



$[\text{Pt}^{\text{IV}}(4\text{tb})\text{Cl}_4]$



[Pt^{II}(bbimpy)Cl]Cl · 2H₂O



[Pt^{IV}(bbimpy)Cl₃]Cl

7.4 Espectroscopia electrónica.

A continuación se muestra el estudio de espectroscopia electrónica que se llevó a cabo con los compuestos de Pt^{II} y Pt^{IV}. Con objeto de explicar los espectros electrónicos obtenidos para los compuestos sintetizados en este trabajo se compararon con el espectro del [Pt(en)Cl₂]. En los compuestos de Pt^{II} planos se han observado transiciones d ← d permitidas por espín, como para el compuesto [Pt(en)Cl₂].⁴⁷ Sin embargo, a veces es difícil observarlas pues quedan enmascaradas bajo transferencias de carga o transiciones electrónicas en el ligante. En la Fig. 7.4.1 se presentan los espectros electrónicos en disolución para el ligante 2pb 2-(2'-piridil) bencimidazol y los respectivos compuestos de Pt^{II} y Pt^{IV}.

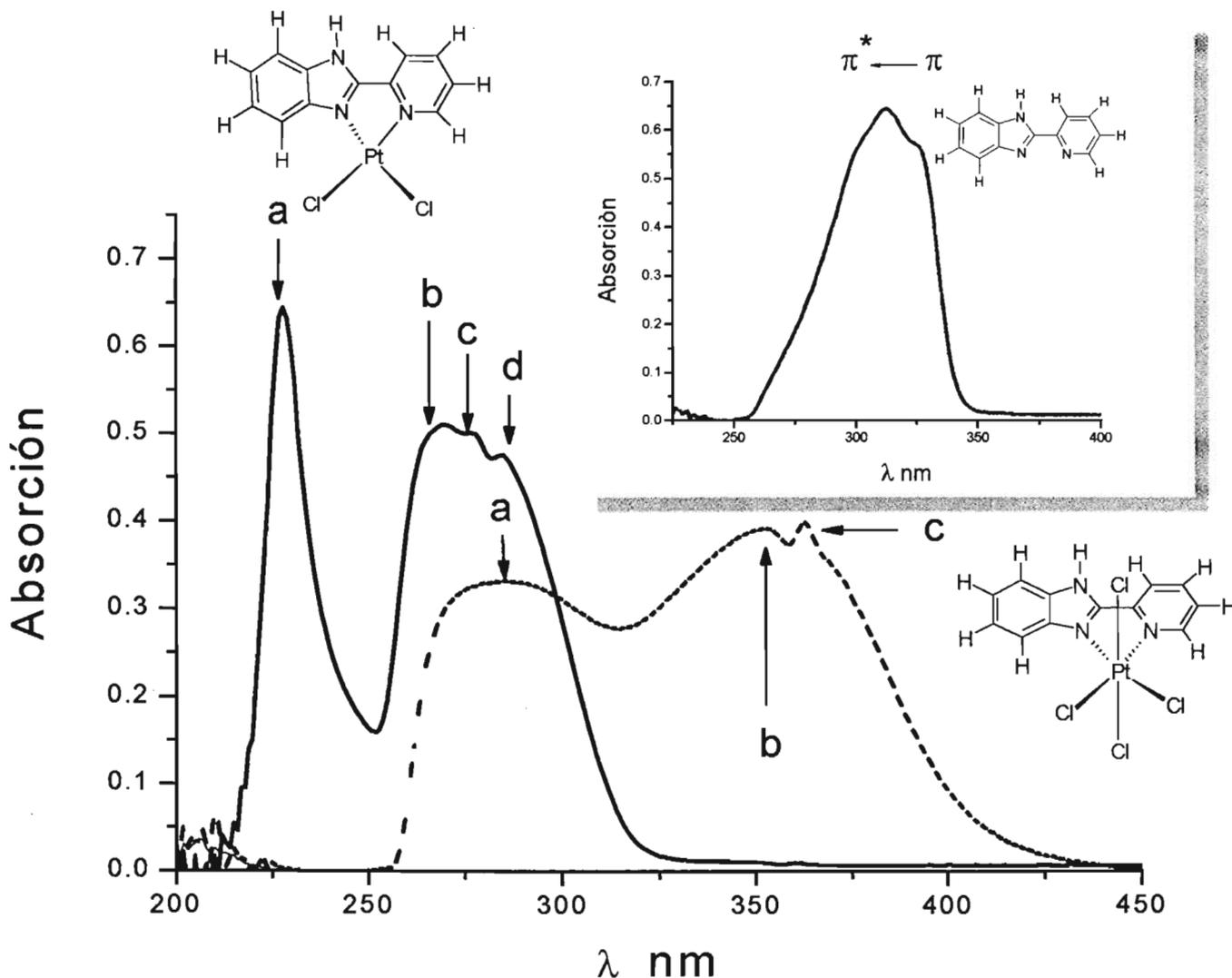


Fig. 7.4.1 Espectros electrónicos de [Pt^{II}(2pb)Cl₂] 7.98 x 10⁻⁹ M (DMSO); [Pt^{IV}(2pb)Cl₄] - - - 4.157 x 10⁻⁵ M (DMSO). En recuadro se muestra el ligante 2pb 4.464 x 10⁻⁵ M (DMSO).

Se puede observar que en los espectros electrónicos de los complejos de Pt^{II}, existe un máximo de absorción **a**, el cual se ha asignado a la transferencia $d_{xy} \leftarrow L(\pi)$, de acuerdo a lo informado en la literatura para [Pt(en)Cl₂] ⁴⁷. Adicionalmente en el complejo [Pt(2pb)Cl₂] se presentan máximos en **b**, **c** y **d** asignados a transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ en el ligante y donde también pueden estar ocultas las transiciones $d \leftarrow d$. En esta región del espectro se observan tanto transiciones $d \leftarrow d$ como las transiciones del ligante $\pi^* \leftarrow \pi$ que suelen ser muy intensas, y que enmascaran las transiciones $d \leftarrow d$ que son menos intensas. A continuación se presentan las asignaciones propuestas para los espectros de los complejos de Pt^{II} con ligantes derivados del bencimidazol, tabla 7.4.2.

Tabla 7.4.2 Asignación de las transiciones $d \leftarrow d$ de los compuestos de Pt^{II}.

Complejos de Pt ^{II}	a	b	c	d
[Pt ^{II} (2pb)Cl ₂] 7.98 x 10 ⁻⁹ M ϵ	$d_{xy} \leftarrow L(\pi)$ 228 nm 83 x 10 ⁶ M ⁻¹ cm ⁻¹	$(d_{xy} \leftarrow d_{xz})$ 269 nm 63 x 10 ⁶ M ⁻¹ cm ⁻¹	$(d_{xy} \leftarrow d_{yz})$ 277 nm 63 x 10 ⁶ M ⁻¹ cm ⁻¹ TC $\pi^* \leftarrow \pi$	$(d_{xy} \leftarrow d_{x^2 - y^2})$ 285 nm 59 x 10 ⁶ M ⁻¹ cm ⁻¹
[Pt ^{II} (4tb)Cl ₂] 3.85 x 10 ⁻⁵ M ϵ	$d_{xy} \leftarrow L(\pi)$ 230 nm 22553 M ⁻¹ cm ⁻¹	$(d_{xy} \leftarrow d_{yz})$ 294 nm 13205 M ⁻¹ cm ⁻¹	$(d_{xy} \leftarrow d_{x^2 - y^2})$ 312 nm 12143 M ⁻¹ cm ⁻¹ TC $\pi^* \leftarrow \pi$	TC = Transferencia de Carga.
[Pt ^{II} (bbimpy)Cl]Cl· 2H ₂ O 6.58 x 10 ⁻⁸ M ϵ	$d_{xy} \leftarrow L(\pi)$ 230 nm 13 x 10 ⁶ M ⁻¹ cm ⁻¹	$(d_{xy} \leftarrow d_{x^2 - y^2})$ 332 nm 4 x 10 ⁶ M ⁻¹ cm ⁻¹	TC $\pi^* \leftarrow \pi$	

Para el complejo $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{4tb})\text{Cl}_2]$ el espectro de absorción presenta 3 máximos; donde **b** y **c**, se asignan a transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ y donde pueden estar enmascaradas las transiciones $d \leftarrow d$.

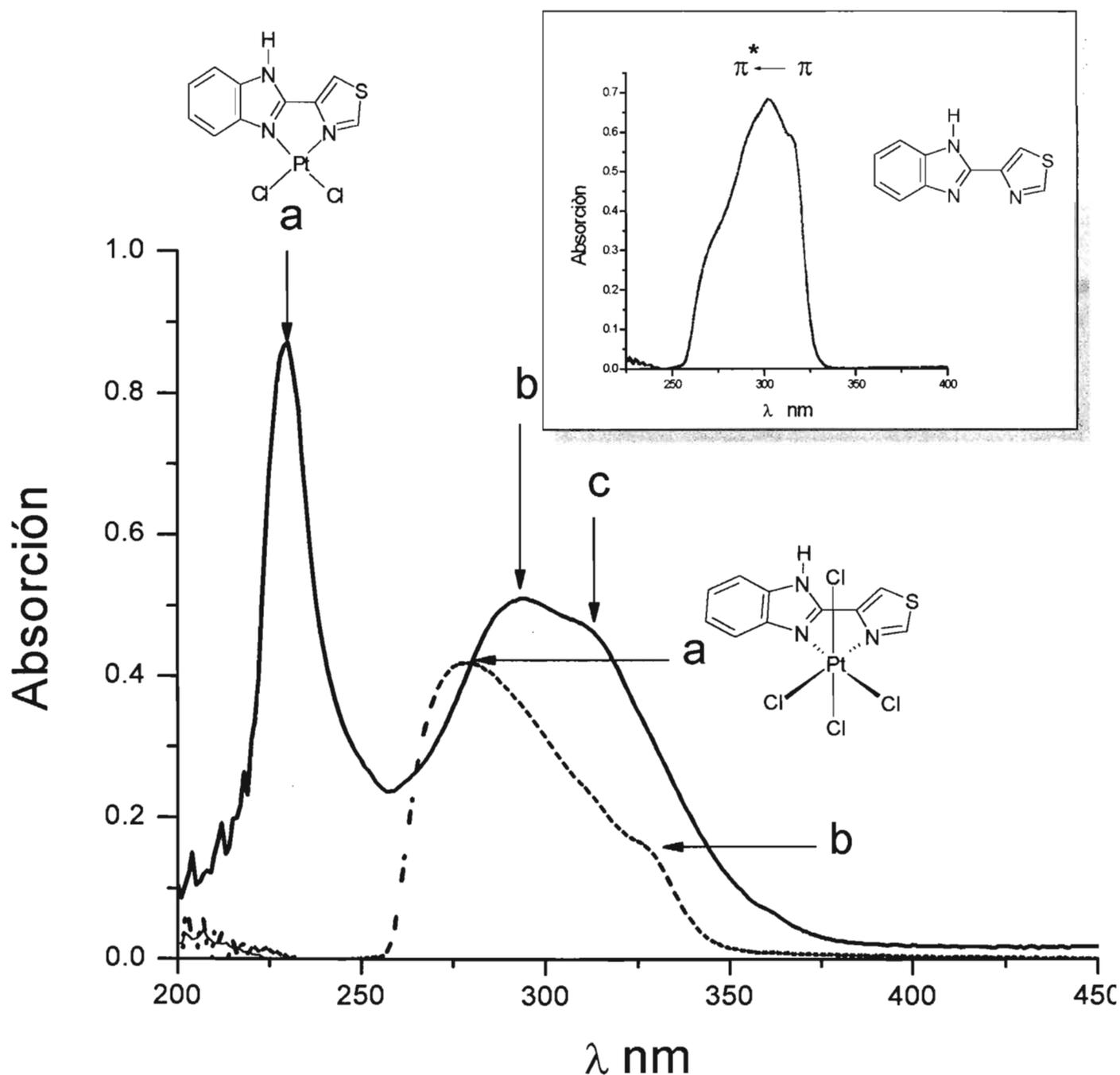


Fig. 7.4.3 Espectros electrónicos de $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{4tb})\text{Cl}_2]$ — 3.86×10^{-5} M (DMSO); $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{4tb})\text{Cl}_4]$ - - 1.56×10^{-5} M (DMSO). En recuadro muestra el ligante 4tb — 4.33×10^{-5} M (DMSO).

El espectro del complejo $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bbimpy})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Fig. 7.2.4; presenta una banda ancha de 290 nm a 390 nm con dos hombros, la cual es debida a transferencias de carga $\pi^* \leftarrow \pi$ del ligante. Tabla 7.4.2.

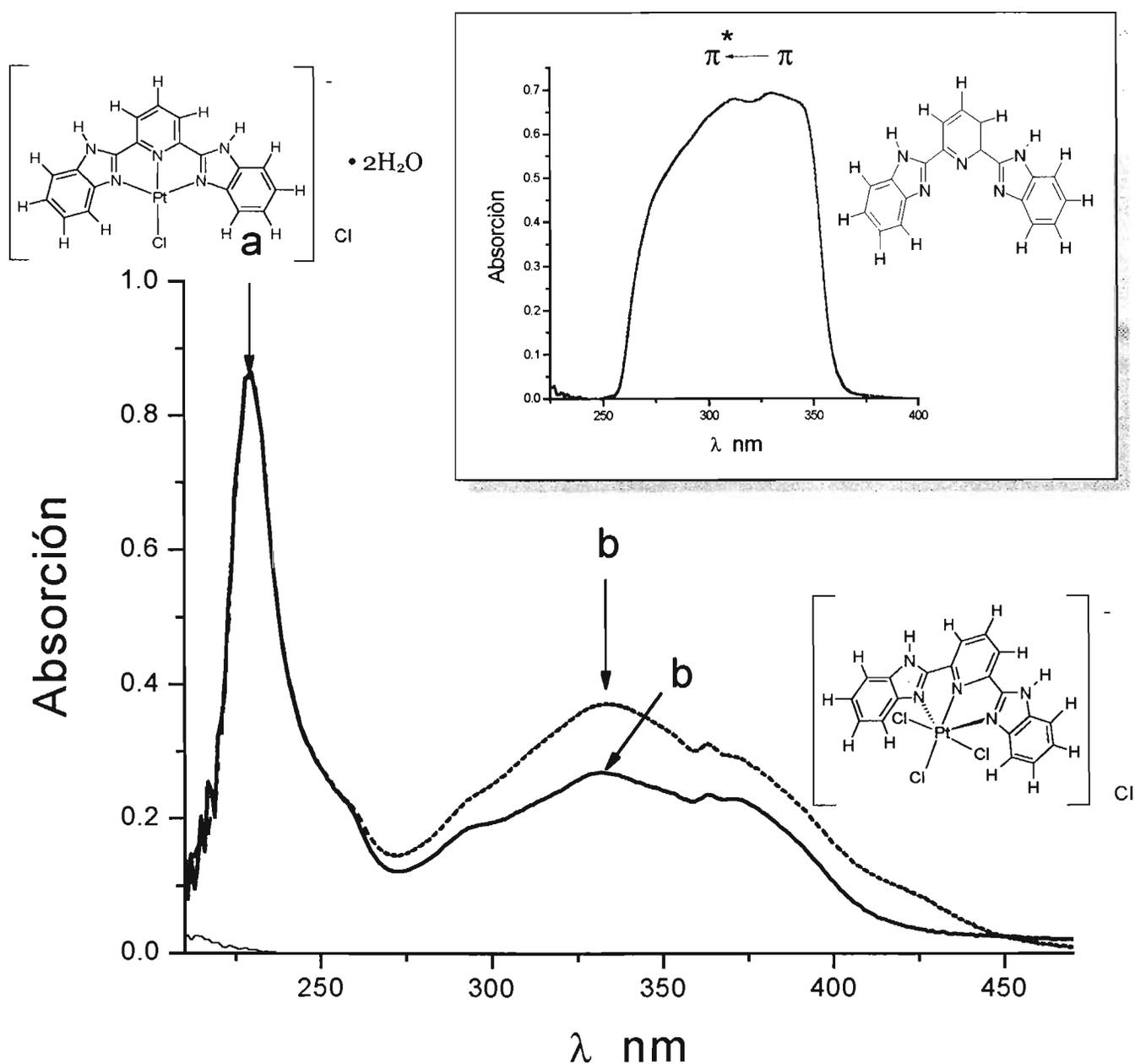


Fig. 7.4.4 Espectros electrónicos de $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bbimpy})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 6.58×10^{-8} M (DMSO); $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{bbimpy})\text{Cl}_3]\text{Cl}$ - - 9.65×10^{-8} M (DMSO). En el recuadro se muestra el ligante — bbimpy 4.11×10^{-5} M (DMSO).

Los espectros de absorción de los complejos de Pt^{IV} Fig. 7.4.1, 7.4.3, 7.4.4 fueron medidos en DMSO y se presentan con línea punteada. Las absorciones esperadas para un ion d⁶ de bajo espín; son transiciones permitidas por espín: ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$; ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, por tal motivo observaríamos sólo dos transiciones permitidas por espín. Sin embargo, para iones metálicos de la tercera serie de transición; la regla de selección de espín se rompe por acoplamiento espín – orbital. Promoviendo que las transiciones prohibidas por espín $\Delta S > 0$; sean observadas. En el espectro del complejo de Pt^{IV} Fig. 7.2.1, [Pt^{IV}(2pb)Cl₄] se observan 3 máximos de absorción tabla 7.2.5 los cuales dos de ellos se presentan a menor energía con respecto al espectro de absorción del complejo de Pt^{II} y la otra se conserva en la región en que se observa la transición $\pi^* \leftarrow \pi$ del ligante 2pb. Se pierde la señal asignada a $d_{xy} \leftarrow L(\pi)$.

Para el complejo [Pt^{IV}(4tb)Cl₄], se presenta el espectro, en la Fig. 7.2.3. Éste muestra una banda ancha, que consta de dos hombros en la región que se observa la transición $\pi^* \leftarrow \pi$, y un hombro dentro de ésta banda, donde quizá las transiciones ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1T_{1g}$; ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1T_{2g}$ pueden estar encubiertas por la señal ancha del ligante 4tb. Y de igual manera la banda fina correspondiente a $d_{xy} \leftarrow L(\pi)$ desaparece en el complejo de Pt^{IV}.

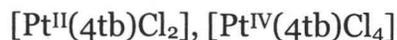
El espectro del complejo [Pt^{IV}(bbimpy)Cl₃]Cl muestra una notable diferencia en comparación con los espectros de los complejos [Pt^{IV}(4tb)Cl₄] y [Pt^{IV}(2pb)Cl₄]. En este espectro se observa la banda correspondiente a la transición $d_{xy} \leftarrow L(\pi)$. Adicionalmente, presenta una banda semejante a la de la transición de $\pi^* \leftarrow \pi$.

Tabla 7.4.5 Máximos de absorción de complejos de Pt^{IV}.

Complejos de Pt ^{IV}	a	b	c
[Pt ^{IV} (2pb)Cl ₄]	286 nm $\epsilon = 7962 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	353 nm $\epsilon = 9405 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	363 nm $\epsilon = 9574 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
[Pt ^{IV} (4tb)Cl ₄]	279 nm $\epsilon = 26738 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	327 nm $\epsilon = 10210 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	
[Pt ^{IV} (bbimpy)Cl ₃]Cl	230 nm $\epsilon = 8905457 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	334 nm $\epsilon = 3831417 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	

8 Conclusiones.

1.- Se sintetizaron los compuestos de coordinación de Pt^{II} y Pt^{IV} con los ligantes 2-(4-tiazolil) bencimidazol (**4tb**), 2,6-bis (2-bencimidazolil) piridina (**bbimpy**), 2-(2'-piridil) bencimidazol (**2pb**):



2.- A las 24 h de reacción se obtuvo el mejor rendimiento.

3.- La técnica de Resonancia Magnética Nuclear en una y dos dimensiones fue la herramienta fundamental para proponer las estructuras de los compuestos sintetizados. Donde la RMN ¹H-¹³C HETCOR permitió dilucidar las estructuras, de manera que en la RMN ¹H-¹H COSY se pudo apreciar la pérdida de acoplamiento debido a la coordinación.

4.- En los espectros electrónicos de los compuestos de coordinación observamos bandas de transferencia de carga y transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$.

5.- Hay diferencias importantes en los espectros tanto de RMN como de IR para los compuestos de Pt^{II} y Pt^{IV}. Se observa un desplazamiento a mayor frecuencia en los espectros IR de las señales características, para los compuestos de Pt^{II} y Pt^{IV}. Asimismo se observan cambios en los desplazamientos en los espectros de RMN.

Tales cambios son explicados por efecto de la coordinación; de igual manera se observa un cambio en las señales cuando el Pt está en su estado de oxidación IV. Este efecto se hizo notable en los compuestos de Pt^{II} y Pt^{IV} con los ligantes 2pb y 4tb, y no así con el ligante bbimpy debido a que el ligante bbimpy tiene un mayor volumen y fuerza a estructuras más rígidas conteniendo tres centros de coordinación, lo cual se demuestra con las estructuras

más estables obtenidas por el software hyperchem. Los resultados obtenidos nos dejan ver que el tamaño del ion es relevante para la explicación, ya que al tener mayor volumen la especie Pt^{II} promueve la distorsión de la planaridad en el compuesto, la cual es característica de los complejos de Pt^{II} . Para la especie de Pt^{IV} el ion metálico es más pequeño de manera que se puede observar que el plano generado por el platino no se distorsiona. Los resultados obtenidos por Hyperchem concuerdan con los resultados experimentales.

9 Referencias

- 1.- F. Albert. C. ***Chemistry of Precious Metals***. Uppingham School Rutland UK, 1992, 173-183.
- 2.- D. L. Heiserman. ***Exploring Chemical Elements and their Compounds***. Tab Books USA, 1992, 272-274.
- 3.- N. N Greenwood; A. Earnshaw. ***Chemistry of the elements***. Leeds U.K Pergamon press. 1984, 1337-1340.
- 4.- E. Jimeno. ***Los elementos Químicos y sus Compuestos***. Madrid, 1956, 724-729.
- 5.- <http://www.platinum.matthey.com/publications/1100611178.html>
- 6.- <http://www.goldandsilvermines.com/platinum.htm>
- 7.- <http://ro.unctad.org/infocomm/anglais/platinum/characteristics.htm>
- 8.- R. J. Sundberg and R. B. Martin. ***Chem. Rev.*** 74 No. 4 (1974) 471-517.
- 9.- J. A. McCleverty, T. J Meyer. ***Comprehensive Coordination Chemistry II. From biology to nanotechnology***. Elsevier pergamon. (2002) 125-134; 727-743.
- 10.- M. L. Rodríguez; B. Benhamú. ***Bioorg. Med. Chem.*** 12 (2004) 5181-5191.
- 11.- H. D. Brown; A. R Matzuk; I. R. Ilves. ***Merck Institute for Therapeutic Research***. 1961.
- 12.- D. W. Hein; R. J. Alheim. J. I. Leavitt. ***J. Amer. Chem. Soc.*** 79 (1957) 427.

- 13.- N. S. Pawar; D. S. Dalal. *European J. Pharm. Sci.* 21 (2004) 115-118.
- 14.- M. Devereux; M. McCann. *J. Inorg. Biochem.* 98 (2004) 1023-1031.
- 15.- A. Popova; M. Christov; S. Raicheva; E. Sokolova. *Corros. Sci.* 46 (2004) 1333-1350.
- 16.- N. Eldakar; K. Nobe. *Corros.* 33 (1981) 271.
- 17.- C. Elschenbroich; A. Salzer. *Organometallics a Concise Introduction*. VCH. 1989, 196.
- 18.- B. Rosenberg; L. V. Camp; J. E. Trosko; V. H. Mansour. *Nature* 222(1969) 385.
- 19.- F. Gumus; I. Pamuk; T. Ozden; S. Yildiz; N. Diril ; E. Oksuzoglu ; S. Gur, A. Ozkul. *J. Inorg. Biochem.* 94 (2003) 255-262.
- 20.- V. X. Jin; I. Tan; J. D. Ranford. *Inorg. Chim. Acta* (2004).
- 21.- N. P. Farrell. *J. Med. Chem.* 35 (1992) 4526-4532.
- 22.- F. Gumus; O. Algul. *J. Inorg. Biochem.* 68 (1997) 71-74.
- 23.- I. Lakomska; L. Pazderski; J. Sitkowski; L. Kozerski; M. Pelczynska; A. Nasulewicz; A. Opolski; E. Szlyk. *J. Molec. Struct.* 707 (2004) 241-247.
- 24.- E. G. Talman; Y. Kindani; L. Mohrmann; J. Reedijk. *Inorg. Chim. Acta* 283 (1998) 251-255.
- 25.- R. A. Alderden; M. D. Hall; S. Amjadi; T. W. Hambley. *J. Inorg. Biochem.* 96 (2003) 89.

- 26.- C. M. Giandomenico; M. J. Abrams; B. A. Murrer; J. F. Vollano; M. I. Rheinheimer. ***Inorg. Chem.*** 34 (1995) 1015-1021.
- 27.- M. S. Ali; J. H. Thurston; K. H. Whitmire; A. R. Khokhar. ***Polyhedron*** 21 (2002) 2659-2665.
- 28.- E. J. Lee; M.J. Jun; Y. S. Sohn. ***Bull. Korean Chem. Soc.*** Vol. 20, No.11 (1999) 1295-1298.
- 29.- M. J. Areense; G. K. Anderson; R. N. Majola. N. P. Rath. ***Inorg. Chim. Acta.*** 340 (2002) 65-69.
- 30.- L. J. Grove; J. M. Rennekamp; H. Jude; W. B. Connick. ***J. Amer. Chem. Soc.*** 126 (2004) 1594-1595.
- 31.- M. Hasegawa; F. Renz; T. hara; Y. Kikuchi; Y. Fukuda. ***Chem. Phys.*** 277 (2002) 21-30.
- 32.- U. Brand; R. Burth; H. Vahrenkamp. ***Inorg. Chem.*** 35 (1996) 1083-1086.
- 33.- G. R. Newkome; V. K. Gupta; F. R. Fronczek; S. Pappalardo ***Inorg. Chem.*** 23 (1984) 2400-2408.
- 34.- J. N. Demas; B. A. DeGraff. ***Coord. Chem. Rev.*** 211 (2001) 317-351.
- 35.- K. Kalyanasundaram. ***Coord. Chem. Rev.*** 46 (1982) 159.
- 36.- W. Paw; S. D. Cummings; M. A. Mansour; W. B. Connick; D. K. Geiger; R. Eisenberg. ***Coord. Chem. Rev.*** 171 (1998) 125-150.
- 37.- H.K. Yip; L.K. cheng; K.K. Cheung; C.M. Che. ***J. Chem. Soc. Dalton Trans.*** (1993) 2933-2938.

- 38.- L.M. Mink; J. W. Voce; J.E. Ingersoll; V. T. Nguyen; R. K Boggess; H. Washburn; D.I. Grove. ***Polyhedron*** 19 (2000) 1057-1062.
- 39.- P. S. Braterman; J.I. Song. ***J. Org. Chem.*** 56 (1991) 4678-4682.
- 40.- A. Vogler; H. Kunkely; J. Hlavatsch; A. Merz. ***Inorg. Chem.*** 23 (1984) 506-509.
- 41.- Z. Assefa; T. Yaita; R. G. Haire; S. Tachimori. ***J. Solid State Chem.*** (2004) 1-6.
- 42.- F. S. Rodembusch; T. Buckup; M. segala; L. Tavares; R. R. B. Correia; V. Stefani. ***Chem. Phys.*** 305 (2004) 115-121.
- 43.- C. G. V. Kralingen; J. Reedijk; A. L. Spek. ***Inorg. Chem.*** 19 (1980) 1481-1485.
- 44.- J.M.Grevy; F. Tellez; S. Bernés ; H. Noth ; R. Contreras ; N. Barba-Behrens. ***Inorg. Chim. Acta*** 339 (2002) 532-542.
- 45.- S. E. Castillo-Blum; M. E. Sosa-Torres. ***Polyhedron*** 14 (1995) 223-229.
- 46.- N Z. Knezevic; V. M. Leovac; V. S. Jevtovic; S. Grguric-Sipka; T. J. Sabo. ***Inorg. Chem. Commun.*** 6 (2003) 561-564.
- 47.- D. S. Martin. ***J. Amer. Chem. Soc.*** 93 (1971) 5433-5440.