



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Influencia *trans* de los ligantes  $SC_6H_5^-$ ,  $SC_6H_4F-2^-$ ,  
 $SC_6H_4F-4^-$ ,  $SC_6H_3F_2-2,4^-$ ,  $SC_6H_4CF_3-4^-$ ,  $SC_6HF_4-4^-$ ,  
 $SC_6F_5^-$ ,  $SC_6F_4CF_3-4^-$  en compuestos de platino (II)  
utilizando el ligante tridentado  $PhP(CH_2CH_2PPh_2)_2$   
**TRIPHOS.****

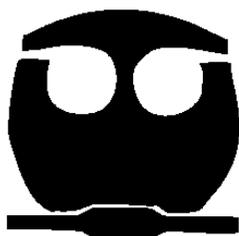
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**Q U Í M I C O**

P R E S E N T A:

**ESTEBAN PADILLA MATA**



MÉXICO, D.F.

2008



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: Dr. Hugo Torrens Miquel**

**Vocal: Dra. Laura María Gasque Silva**

**Secretario: M. en C. Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán**

**1er. Suplente: Dra. Martha Elena Sosa Torres**

**2º Suplente: Dr. Armando Marín Becerra**

**Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio 209, unidad de estudios de posgrado, Facultad de Química, U.N.A.M.**

**Asesor del tema: M. en C. Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán.**

---

**Sustentante: Esteban Padilla Mata.**

---

## **Agradecimientos**

Le doy gracias a Dios el haberme permitido terminar este ciclo en mi vida el cual sin su ayuda no hubiera podido nunca terminar.

Al doctor Hugo Torrens Miquel por haberme brindado la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, por todas las observaciones que me hizo durante toda mi estancia en el 209 y por enseñarme una visión diferente de lo que es la química y la vida ¡gracias Hugo!

A mi asesor el maestro en ciencias Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán por haber estado siempre apoyándome en todo momento, por todos los regaños y por la paciencia que me tuvo durante todo el proyecto. Puedo decir hoy en día que aparte de ser un excelente maestro es un gran amigo.

A la doctora Laura María Gasque Silva por la dedicación, por sus críticas constructivas las cuales me brindaron un mayor conocimiento en este proyecto.

A la Facultad de Química, a la ENEP # 8 y sobre todo a la UNAM por brindarme la oportunidad de estudiar en sus aulas, las cuales fueron como un segundo hogar y me formaron como profesionista.

Agradezco también a DGAPa-UNAM (proyectoIN119305-3) y CONACYT (proyecto 44494-Q) por el apoyo económico durante la realización de este proyecto de investigación.

## **Dedicatorias**

### **A mis padres**

Esteban Padilla Gutierrez y Margarita Mata Medina por su apoyo durante toda mi vida, por creer en mí en todo momento, por todas las enseñanzas, por sus aciertos y sus errores que han formado en mí un ejemplo de vida ¡los quiero mucho papás!

### **A mi hermano**

David Ricardo Padilla Mata por ser mi amigo durante toda mi vida, por creer en mí, por estar ahí en las buenas y en las malas, por su forma de ser muy peculiar, simplemente por ser mi hermano ¡gracias six!

### **A mi primo**

Antonio Padilla Mata por sus consejos y su paciencia, por todos los momentos que hemos pasado, por escucharme siempre incondicionalmente, por aceptarme tal y como soy.

### **A mi Abuelo**

Epitasio Mata Torres† por enseñarme una visión diferente de la vida.

### **A mis tíos (maternos)**

Mari, Maru, Simón por cuidar de mí en momentos importantes en mi vida.

### **A mi tío**

Roberto† por procurar a nuestra familia siempre y por ser un excelente ser humano.

### **A mis padrinos**

Carlos, Socorro por estar al pendiente en todo momento y por todo su cariño durante toda mi vida.

### **A mis primos**

José Luis y Cristina por todos los momentos importantes en mi vida que han compartido conmigo, por sus consejos y por su cariño.

### **A mi amigo**

Heriberto “Cuas” por todos los momentos que hemos pasado, por sus consejos y su forma de ver la vida, por ser siempre positivo y por escucharme.

## **A mis amigos**

Uriel, Karlita, Daniel, Ponchito, Luis, los Malbas, Rudi, Ahmed y Pili por compartir momentos difíciles en la carrera en los cuales estuvieron ahí y me apoyaron.

## **A toda la banda química...**

¡Qué buenos momentos!

## **A mis amigos del 209**

Edgar, Rebeca, Lumivi, Ruy, Paola, Ajax, Ariel, al buen Otto, Javier (vikingo), Israel(capataz) por la estancia placentera que tuve en ese laboratorio y conocí a muy buenos amigos.

## **A mis amigas de primer semestre**

La prima, Jake, Cristina e Ita por todos los momentos que pasamos y por su amistad.

*La vida es sueño (fragmento)*

*Pedro Calderón de la Barca*

*Sueña el rey que es rey, y vive  
con este engaño mandando,  
disponiendo y gobernando;  
y este aplauso, que recibe  
prestado, en el viento escribe;  
y en cenizas le convierte  
la muerte (¡desdicha fuerte!):  
¿que hay quien intente reinar,  
viendo que ha de despertar  
en el sueño de la muerte?  
Sueña el rico en su riqueza  
que más cuidados le ofrece;  
sueña el pobre que padece  
su miseria y su pobreza;  
sueña el que a medrar empieza,  
sueña el que afana y pretende,  
sueña el que agravia y ofende,  
y en el mundo, en conclusión,  
todos sueñan lo que son,  
aunque ninguno lo entiende.  
Yo sueño que estoy aquí  
destas prisiones cargado,  
y soñé que en otro estado  
más lisonjero me vi.  
¿Qué es la vida? Un frenesí,  
¿Qué es la vida? Una ilusión,  
una sombra, una ficción,  
y el mayor bien es pequeño:  
que toda la vida es sueño,  
y los sueños, sueños son.*

## Índice

<b>1. Introducción.</b>	1
<b>2. Antecedentes.</b>	4
2.1 <i>Influencia trans.</i>	4
2.1.1 Influencia de los ligantes en compuestos de coordinación.	4
2.1.2 Teorías de la influencia <i>trans</i> .	5
2.1.2.1 Enlace $\pi$ y la influencia <i>trans</i> .	9
2.1.3 Estudios de la influencia <i>cis</i> y <i>trans</i> con ligantes fosfina polidentados.	11
2.2 <i>Fosfinas polidentadas.</i>	14
2.2.1 Aspectos generales de las fosfinas polidentadas.	14
2.2.2 Fosfinas lineales tridentadas.	16
2.2.3 Compuestos con el ligante bis [2-(difenilfosfina) etil] fenilfosfina (etp) o “triphos”.	18
2.3 <i>Fluorotioles o fluorotiolatos.</i>	22
2.3.1 Aspectos generales y su importancia en química de coordinación.	22
<b>3. Objetivos.</b>	29
<b>4. Parte experimental.</b>	30
4.1 Reactivos e instrumentación.	30
4.2 Síntesis.	31

4.2.1	Reacción $K_2[PtCl_4] + \text{triphos} \rightarrow [PtCl(\text{triphos})]Cl + 2 KCl$ (1).	32
4.2.1	Reacción $[PtCl(\text{triphos})]Cl + 2AgOTf \rightarrow [Pt OTf(\text{triphos})]OTf + 2AgCl$ (2).	32
4.2.3	Tiolatos de talio $TlSR_f$ (3).	33
4.2.3.1	Datos Espectroscópicos de los compuestos $TlSR_f$ .	35
4.2.4	Síntesis de los compuestos $[Pt(SR_f)(\text{triphos})]OTf$ (4).	36
4.2.4.1	Datos Espectroscópicos de los compuestos $[Pt(SR_f)(\text{triphos})]OTf$ .	38
<b>5. Resultados y discusión.</b>		43
5.1	Espectros de IR de los compuestos $TlSR_f$ .	44
5.2	Resonancia magnética nuclear de $^1H$ y $^{19}F$ de los compuestos $TlSC_6F_5$ , $TlSC_6H_3F_2 - 2,4$ y $TlSC_6H_4CF_3 - 4$ .	47
5.3	Análisis de los espectros de IR de los compuestos $[Pt(SR_f)(\text{triphos})]OTf$ .	49
5.4	Espectroscopia de masas (FAB) <sup>+</sup> compuestos $[Pt(SR_f)(\text{triphos})]OTf$ .	51
5.5	Espectroscopia de RMN $^1H$ de los $[Pt(SR_f)(\text{triphos})]OTf$ .	54
5.6	Espectroscopia de RMN $^{19}F$ de los $[Pt(SR_f)(\text{triphos})]OTf$ .	61
5.7	Espectroscopia de RMN $^{31}P$ de los $[Pt(SR_f)(\text{triphos})]OTf$ .	65
5.8	Espectro de rayos – X del compuesto $[Pt(SC_6F_4CF_3 - 4)(\text{triphos})]OTf$ .	70

5.9 Análisis de la influencia *cis* y *trans* de los tiolatos SR<sub>f</sub>. 73

6. Conclusiones. 86

Apéndice A.

Apéndice B.

## 1. Introducción.

La habilidad de los ligantes de transmitir efectos electrónicos hacia los metales ha sido estudiada por mucho tiempo debido al impacto que tiene tanto en términos cinéticos (efecto *trans*), como termodinámicos (influencia *trans*)<sup>1</sup>. Por estas dos razones un sin fin de correlaciones experimentales y estudios teóricos se han reportado en la literatura, los cuales han tratado de dar una explicación a este fenómeno de gran importancia en química de coordinación<sup>2</sup>.

Es bien sabido que la constante de acoplamiento J es función entre otras cosas del ambiente magnético presente en el enlace<sup>2</sup>. Este aspecto ha sido aprovechado para estimar la fuerza del mismo entre dos átomos y es fundamental para complementar los datos experimentales de IR y rayos - X en series de compuestos donde es variado el ligante *trans* al átomo de fósforo.

Gracias a que los isótopos <sup>31</sup>P y <sup>195</sup>Pt son activos en resonancia magnética nuclear (RMN) y a la facilidad de la medición de la constante de acoplamiento entre Pt - P (<sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>), se han podido llevar a cabo correlaciones de la influencia que ejercen en el enlace *trans* distintos ligantes en compuestos de Pt(II) y Pt(IV)<sup>2</sup>. Esto ha hecho que la química de coordinación de las fosfinas monodentadas con platino se haya estudiado por muchos años<sup>3</sup>.

Por otro lado la química de coordinación de las fosfinas polidentadas ha sido estudiada en las ultimas dos décadas<sup>4</sup>. Estos estudios han demostrado que los complejos resultantes de la unión de estas fosfinas y metales con configuración electrónica d<sup>8</sup>, poseen propiedades catalíticas importantes<sup>4</sup>. Además comparadas con las fosfinas monodentadas, las fosfinas polidentadas presentan las siguientes ventajas:

1. Un incremento en nucleofilicidad (basicidad) al centro metálico.
2. Mayor control del número de coordinación, estequiometría, y estereoquímica del complejo metálico resultante.

3. Un lento y mayor control en reacciones de intercambio intramolecular e intermolecular.
4. Mayor detallamiento estructural e información del enlace fósforo – fósforo y metal – fósforo debido a la constante de acoplamiento en RMN.

El ligante tridentado triphos (triphos = bis(difenilfosfinoetil)fenilfosfina) resulta ser ideal para el estudio de la influencia ejercida por algún ligante X, ya que una vez unido al platino de forma tridentada permite evaluar al mismo tiempo tres constantes de acoplamiento en RMN  $^{31}\text{P}$  ( $^1J_{\text{Pt-P trans}}$ ,  $^1J_{\text{Pt-P cis}}$  y  $J_{\text{P-P}}$ ). Además, sólo deja un sitio de coordinación libre y único que puede ser sustituido por cualquier ligante X o L en compuestos cuadrados de Pt (II).

Debido al interés de nuestro grupo de trabajo en ligantes fluorazufrados<sup>5</sup> y en la química de coordinación de los ligantes fosfinados polidentados, en esta tesis se presenta la síntesis de una nueva serie de compuestos con fórmula general  $[\text{Pt(II)(SR}_i\text{)(triphos)}]^+$ , donde  $\text{SR}_i$ :  $[\text{SC}_6\text{H}_5]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2}]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4}]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4}]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-4}]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{F}_5]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{-4}]^-$  con el propósito de evaluar la influencia que tiene la variación de la electronegatividad grupal de los ligantes tiolato en el enlace Pt – P *trans*.

## Referencias

[1] (a) Huheey J. E., Keiter A. y Keiter R. L. James, *Química Inorgánica principios de estructura y reactividad*. 4ta ed. (México Oxford University 1997), Cáp. 11;(b) Ribas i Gispert, *Química de coordinación*, (Barcelona Omega 2000) p.292 -298.

[2] T. G. Appleton, H. Clark, L.E. Manzer., *Coord. Chem. Rev.*, 1973, 10, 335.

[3] S.A. Cotton *Chemistry of Precious Metals* (Chapman & Hall 1<sup>st</sup> Edition Great Britain 1997) cap.3.

[4] F.A. Cotton, B. Hong, "Polydentate Phosphines: Their Syntheses, Structural Aspects, and Selected Applications" *Progr. Inorg. Chem.* (1992) 40 179.

[5](a) M. Arroyo, S. Bernès, J. Cerón, J. Rius, H. Torrens; *Inorg.Chem.* (2004), 43, 986-992;(b) L. Villanueva, S. Bernés, H. Torrens; *Chem. Común*. 2004, 1942-1943.

## 2. Antecedentes

### 2. 1 Influencia *trans*

#### 2. 1. 1 Influencia de los ligantes en compuestos de coordinación.

La influencia de los ligantes en la esfera de coordinación de un metal representa uno de los problemas más importantes en química de coordinación, existe un gran número de datos y correlaciones experimentales que dan evidencia de este fenómeno<sup>1</sup>.

Los primeros estudios reportados acerca de este tema fueron en la década de los veinte cuando el químico Il'ya Il'ich Chernaev sistematizó reacciones de complejación con diversos metales, particularmente con platino (II y IV), encontrando que la unión de un ligante al ión metálico influenciaba la facilidad de remplazar el ligante *trans* a él en el complejo (efecto *trans*) y todos los ligantes pueden ser clasificados de acuerdo a la influencia *trans* que ejercen en el estado basal<sup>2</sup>.

Posteriormente se llevaron a cabo estudios en compuestos cuadrados de platino (II) para mejorar el entendimiento del efecto que producía la coordinación de un ligante al enlace *trans* en cuestión, encontrándose que el ligante *trans* influenciaba la distancia en el enlace Pt – X donde X= halógeno. También se observó que existía una influencia en menor proporción de los ligantes en posición *cis*<sup>3</sup>.

Debido a que no se ha comprendido del todo la influencia *cis* y a que se han encontrado mayores aplicaciones a la influencia *trans*<sup>4</sup>, algunos investigadores piensan que la influencia *cis* es menos informativa que la influencia *trans*.

La influencia *trans* de un ligante fue definida en 1966 por Pidcock<sup>5</sup> como el grado en que cada ligante debilita el enlace *trans* a él en el estado de equilibrio del compuesto. En otras palabras la influencia *trans* es el resultado de un debilitamiento del enlace metal – ligante en la posición *trans* del ligante en cuestión.

Aunque las influencias *cis* y *trans* pueden ser medidas directamente vía distancia de enlace mediante rayos  $\text{-X}$ , muchas veces la exactitud de estas mediciones no es del todo buena<sup>6</sup>, por lo cual se han desarrollado otros métodos indirectos de medición (espectros vibracionales y medición de constantes J en RMN)<sup>7</sup> los cuales complementan de manera muy eficaz los datos experimentales de rayos  $\text{-X}$ .

### 2. 1. 2 Teorías de la influencia *trans*.

Las evidencias y las correlaciones experimentales de la influencia que ejerce un ligante hacia los demás ligantes en la esfera de coordinación han dado a la tarea de generar modelos teóricos que expliquen este fenómeno con mayor exactitud, por ello, investigadores como Syrkin o Pidcock han tratado de dar una explicación teórica de este fenómeno el cual es de gran importancia en química de coordinación.

A continuación se presentan algunas de las teorías que han surgido a lo largo del tiempo, las cuales han servido como pilares de otras que hoy en día son utilizadas debido al avance en la síntesis de nuevos ligantes precursores de nuevos complejos de interés tanto industrial como en investigación básica.

Los primeros estudios para explicar la influencia *trans* se basaron en aspectos electroestáticos y en términos de hibridación de los orbitales.

Una de las teorías más simples es la teoría de la polarización de Gringber<sup>8</sup> la cual propone que el dipolo en el ligante L inducido por el metal M, a su vez induce un dipolo en M, el cual tiende a repeler carga negativa en el ligante *trans* A, debilitando el enlace M – A y no afectando en gran forma a los ligantes en posición *cis*. Figura 1.

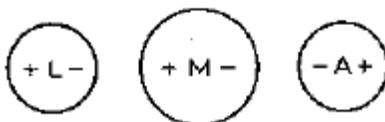
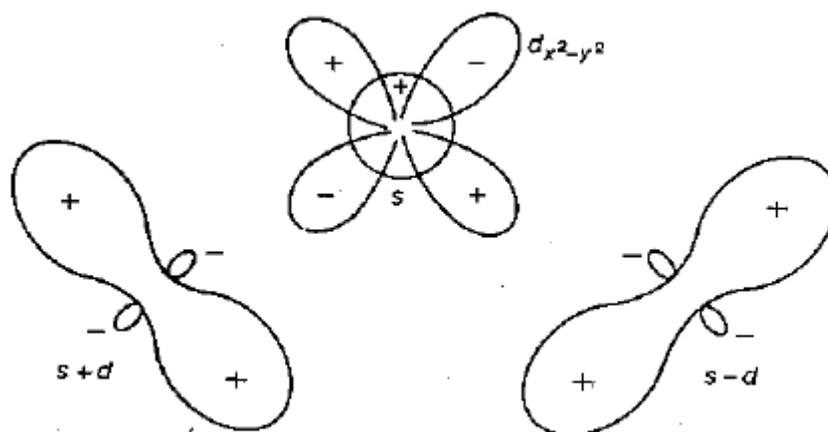


Figura 1. Teoría de la polarización de Gringber

La gran desventaja de esta teoría es que es esencialmente electrostática, mientras que en metales donde la influencia *trans* aparece más pronunciada forman enlaces metal – ligante con un alto grado de covalencia.

Syrkin<sup>9</sup> por otro lado propuso una explicación en términos de hibridación. En un complejo con geometría cuadrada el ión metálico utiliza los orbitales híbridos  $5d_{x^2-y^2}$ ,  $6s$ ,  $6p_x$  y  $6p_y$ .  
 Figura 2.



**Figura 2. Orbitales híbridos  $s \pm d$  de Syrkin**

Si un ligante forma un enlace covalente fuerte con el metal, el orbital híbrido usado por el metal tendrá una alta proporción de orbital  $5d$  y  $6s$ , y menor proporción de  $6p$ , debido a que las energías de los orbitales son  $5d \approx 6s < 6p$ .

Dado que L y el ligante *trans* a él, A, deben de compartir el mismo orbital híbrido  $s + d$ , una participación adicional de  $s$  y  $d$  en el enlace M – L, dará como resultado un decremento en la capacidad de estos orbitales para enlazarse con A, debilitando el enlace M – A.

Los ligantes *cis* a L usan orbitales híbridos  $s - d$  independientes y serán afectados en menor grado.

Syrkin predijo un pequeño alargamiento en los enlaces de los átomos *cis*. Esta teoría puede ser extrapolada a complejos octaédricos.

Zumdahl y Drago<sup>10</sup> llevaron a cabo cálculos de orbitales moleculares con las series *trans* – PtCl<sub>2</sub>(L)(NH<sub>3</sub>), donde L= H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub>, H<sup>-</sup> y CH<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Ellos llegaron a las siguientes conclusiones:

1. El enlace Pt – N *trans* a L se va debilitando progresivamente desde H<sub>2</sub>O hasta CH<sub>3</sub><sup>-</sup> igual que el efecto *trans*.
2. El enlace Pt – Cl *cis* a L también se debilita en este orden en un grado un poco menor al Pt – N *trans* a L, es decir la influencia *cis* es casi tan grande como la influencia *trans*.
3. El debilitamiento del enlace *trans* a L es debido al debilitamiento de la interacción de Pt(6s) – N y Pt(d<sub>x<sup>2</sup> – y<sup>2</sup></sub>) – N, no al decremento de la capacidad Pt(6p<sub>σ</sub>) ( como en la teoría de Syrkin).
4. El enlace π metal – fosfina no importa cuando L = PH<sub>3</sub>.
5. Ligantes L que tienen influencia *trans* alta estabilizan estados de transición bipiramidales trigonales debido al fuerte traslape con el orbital 6p<sub>σ</sub>, el cual es compartido con el grupo saliente (una posible excepción es el CH<sub>3</sub><sup>-</sup>).

La conclusión de que la influencia *cis* es casi de la misma magnitud que la influencia *trans* fue inesperada, ya que estudios realizados anteriormente habían demostrado la estereoespecificidad de la influencia *trans*. Zumdahl y Drago citaron una serie de observaciones físicas, principalmente datos espectroscópicos para isómeros *cis* y *trans* que soportaron esta conclusión, sin embargo, el grueso de los datos encontrados demuestran que la influencia *trans* es mucho mayor que la influencia *cis*.

Los primeros estudios para explicar la influencia *trans* se basaron en la comparación de las propiedades σ donadoras y πceptoras del ligante<sup>11</sup>.

En un complejo  $MX_n$  en donde la posibilidad de enlace  $\pi$  no es posible si un ligante X es sustituido por un mejor donador  $\sigma$  Y, la carga positiva en el metal disminuye y en general los demás enlaces  $\sigma$  M – X se debilitan.

Sin embargo esta explicación inductiva debido a las propiedades especiales de las funciones de onda de M intrínsecas en el enlace y a la transferencia de carga, es dependiente del ángulo por lo tanto tiene direcciones espaciales predominantes.

Una expresión simple de influencia *trans* fue obtenida en términos del modelo de traslape angular (AMO)<sup>12</sup>.

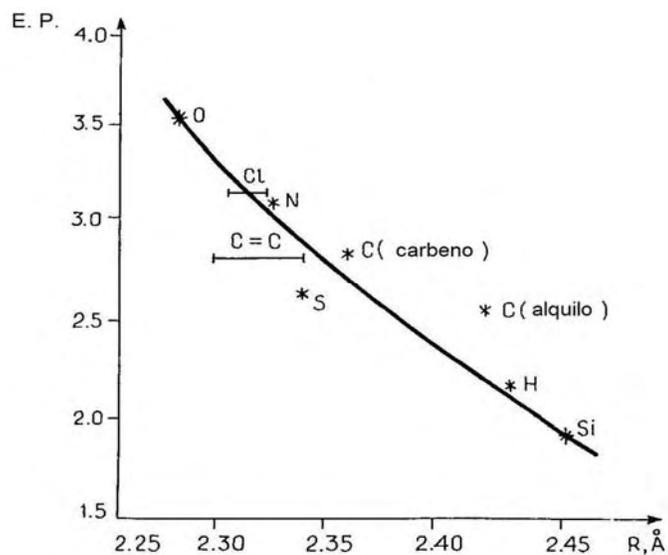
En este modelo, la diferencia en la energía de estabilización  $\Delta E$  del enlace M – X pasando del sistema *trans* X – M – X al sistema *cis* Y – M – X es proporcional a  $e_\sigma$  y la diferencia  $\Delta e_\sigma = e_\sigma(X) - e_\sigma(Y)$  :

$$\Delta E \sim e_\sigma(X)[e_\sigma(X) - e_\sigma(Y)] \dots\dots ec.(1)$$

Donde  $e_\sigma(X)$  y  $e_\sigma(Y)$  son los parámetros AOM para los ligantes X y Y, respectivamente.

Si el ligante Y tiene un valor mayor de  $e_\sigma$  que X,  $e_\sigma(Y) > e_\sigma(X)$ , entonces  $\Delta E < 0$ , el enlace en posición *trans* se debilita (se elonga). Contrariamente, si  $e_\sigma(Y) < e_\sigma(X)$ , entonces  $\Delta E > 0$ , y el enlace en posición *trans* se fortalece (se acorta).

Si uno asume que el valor  $e_\sigma$  incrementa con las propiedades donadoras  $\sigma$  (decrece con las electronegatividades de Pauling), la influencia *trans* (elongación) incrementa con el incremento de las propiedades de donación  $\sigma$  o disminuyendo la electronegatividad del ligante Y. Figura 3.



**Figura 3. Distancias de enlace Pt – Cl de complejos de Pt (II) contra electronegatividades de Pauling de los ligantes *trans*.**

Además la ecuación (1) también predice que la influencia *trans* es esperada no solo cuando la diferencia  $e_{\sigma}(X) - e_{\sigma}(Y)$  es grande, sino también cuando  $e_{\sigma}(X)$  tiene un valor grande.

Por lo tanto ligantes con un valor grande de  $e_{\sigma}$  son fuertes influenciadores *trans* y muy susceptibles de la influencia *trans* de otros ligantes.

### 2.1.2.1 Enlace $\pi$ y la influencia *trans*.

Durante los años 60s fue dado énfasis a la retrodonación  $\pi$  metal – ligante en el entendimiento del comportamiento de complejos metálicos, especialmente cuando los ligantes eran fosfinas, las cuales contienen orbitales con la simetría adecuada para llevar acabo el traslape con los orbitales llenos  $d_{\pi}$  del metal <sup>7(b)</sup>.

También fue observado que el enlace metal – fosfina era menos estable estando *trans* a otra fosfina que a un haluro. Una explicación dada fue la competencia que existe entre las fosfinas por los electrones d del metal<sup>13</sup>.

En los compuestos *trans* las dos fosfinas tienen que compartir el mismo orbital  $d_{\pi}$  del metal por lo tanto el enlace fósforo platino se debilita. En el isómero *cis* las fosfinas no tienen que compartir el mismo orbital  $d_{\pi}$  y como los enlaces metal halógeno no son considerados que tengan componente  $\pi$  puede ocurrir más retrodonación  $\pi$  fósforo platino dando enlaces metal fósforo más fuertes.

La presencia de enlaces  $\pi$  puede ser esencial para la influencia mutua de los ligantes.

Estudios más recientes demostraron que cuando se tiene un ligante que presenta enlace  $\sigma$  y  $\pi$  se considera que el total de carga transferida<sup>14</sup> es igual a:

$$\Delta q = \Delta q_{\pi} + \Delta q_{\sigma} \dots \dots \text{ec. (2)}$$

Para el átomo central (metal)  $\Delta q < 0$  y para el ligante  $\Delta q > 0$ . Estos valores pueden ser pequeños, mientras que la transferencia de carga del orbital  $\Delta q_{\pi}$  y  $\Delta q_{\sigma}$ , puede ser relativamente grande debido a que suelen tener signos opuestos (usualmente,  $\Delta q_{\sigma} < 0$  y  $\Delta q_{\pi} > 0$ : retrodonación).

Se requiere que los valores de  $\Delta q$  sean pequeños por condiciones termodinámicas; transferencias de carga grandes son energéticamente inconvenientes debido a los efectos de correlación electrónica (principio de electroneutralidad de Pauling<sup>15</sup>). Por esta razón, en ausencia de enlace  $\pi$  ( $\Delta q_{\pi} = 0$ ),  $\Delta q_{\sigma}$  no puede ser grande. En presencia de retrodonación  $\pi$   $\Delta q_{\pi} > 0$ ,  $\Delta q_{\sigma}$  puede ser más grande.

La retrodonación  $\pi$  aumenta las propiedades donadoras  $\sigma$  de los ligantes y como se sabe, las propiedades  $\sigma$  están directamente relacionadas a la influencia *trans*. Entonces la formación de enlaces  $\pi$  aumentará las propiedades  $\sigma$  donadoras incrementando la influencia *trans*.

Esta conclusión explica muchos de los datos experimentales de las elongaciones *trans* y otras influencias *trans*.

La influencia *trans* vía donación  $\sigma$  es posible cuando existen estados atómicos del metal involucrados en el enlace (estados p) que transfieren la influencia principalmente en posición *trans*. Sin embargo esto no significa que los ligantes en posición *cis* no participen en la influencia mutua de los demás ligantes. De hecho debido a que la transferencia de carga hacia el metal es limitada, todos los ligantes compiten en este proceso, lo que significa que fuertes donadores  $\sigma$  en las posiciones *cis* reducen la habilidad donadora  $\sigma$  de un ligante dado y por lo tanto su influencia *trans*.

En otras palabras ligantes fuertes influenciadores *trans* reducen el mismo efecto en el ligante coordinado *cis*, por lo tanto producen una influencia opuesta.

En este modelo las influencias *trans* y *cis* del mismo ligante tienen signos opuestos.

### **2. 1. 3 Estudios de la influencia *cis* y *trans* con ligantes fosfina polidentados.**

Los ligantes polidentados fosfinados han sido utilizados entre otras muchas cosas para estudiar efectos electrónicos en compuestos de platino y rodio.

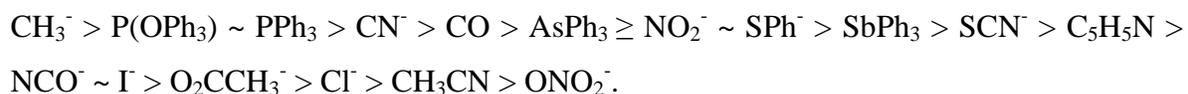
Gracias a que este tipo de ligantes pueden coordinarse de forma multidentada (bidentada, tridentada, etc.) se puede medir directamente la constante  $^1J_{M-P}$  *trans* y *cis*, proporcionando información electrónica mas detallada del sistema.

Apleeton y Bennett<sup>16</sup> llevaron a cabo estudios de resonancia magnética nuclear para determinar la influencia *cis* y *trans* presentes en los sistemas  $[PtX(CH_3)(dppe)]$ , y en sistemas aniónicos  $[Pt(CH_3)L(dppe)]^+$  donde  $dppe = 1,2 - bis(difenilfosfina)etano [Ph_2PCH_2CH_2P Ph_2]$  ( X = ligantes anionicos ; L = ligantes neutros).

Ellos encontraron que las constantes de acoplamiento  $J_{Pt-P}$  *trans* en las series  $[PtX(CH_3)(dppe)]$  y  $[Pt(CH_3)L(dppe)]^+$  varían mas *trans* a X y L, que a  $CH_3$  o  $C_6H_9^-$ .

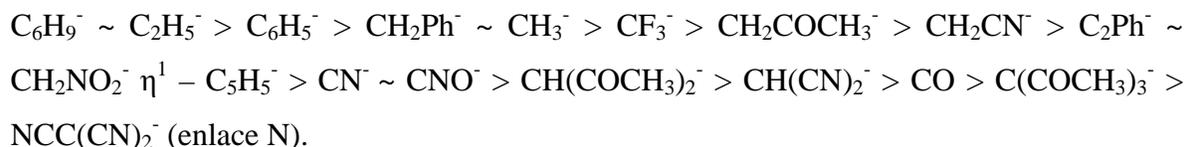
También las constantes  $^1J_{Pt-P}$  para ligantes como  $CH_3^-$  ó  $CN^-$ , eran más pequeñas que las de los  $RCN^-$  ó  $Cl^-$ . Esta tendencia era muy similar a la encontrada por Pidcock y Allen para iones del tipo  $cis-PtX(CH_3)(PEt_3)_2$ .

Los ligantes fueron ordenados en función de su influencia *trans* de la siguiente manera:



La influencia *trans* del el ión  $OH^-$  es muy similar a la de los donadores por S como el  $SCN^-$  y  $SPh^-$ , y mayor a los donadores por O como el  $CH_3CO^-$  y  $ONO_2^-$ , lo cual fue inesperado debido a que antes se pensaba que este ión era un débil influenciador *trans*.

También encontraron que la influencia *trans* de ligantes con carbonos donadores seguía la siguiente tendencia:



El estudio de estas series indicaron presencia de influencia *cis* para los complejos que contenían ligantes del tipo  $C \equiv Z$ .

Las constantes  $^1J_{Pt-P}$  *trans* a  $CH_3^-$  y  $C_6H_9^-$  tuvieron menores valores que las encontradas para los demás complejos.

A. Rauf Khan<sup>17</sup> y colaboradores sintetizaron los compuestos  $[PtX_2(\text{triphos})]$  triphos= 1,1,1-tris (difenílfosnia- metil) etano  $X = Cl^-, Br^-, I^-, CH_3^-, C_6H_5^-, CN^-, SCN^-$ , y  $[PtX_2(\text{dpp})]$  dpp= 1,3 – bis(didénfilfosfina)propano  $X = Cl^-, CN^-, SCN^-$ .

La presencia de retrodonación  $\pi$  en estos sistemas aumento la nucleofilicidad del centro metálico, incrementando así la interacción de los átomos de fósforo de la fosfina con el metal, por lo cual ellos encontraron que la constante  $^1J_{Pt-P}$  decreció de la siguiente manera:



Kwolang D. Tau y Devon W. Meek<sup>18</sup> realizaron estudios de la influencia *cis* y *trans* con la fosfina tridentada PhP – (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (ttp).

Ellos sintetizaron las series [Pt(ttp)X]<sup>+</sup> y [Pt(ttp)Y]<sup>2+</sup> donde (X = Cl<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CN<sup>-</sup>, COOCH<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH = CH<sub>2</sub><sup>-</sup>, Ph<sup>-</sup>; Y = P(OMe)<sub>3</sub> y PEt<sub>3</sub>), y encontraron que al cambiar el cuarto ligante (X<sup>-</sup> o Y), las variaciones de la constante de acoplamiento  $J_{Pt-P}$  son mas grandes para la *trans* que las *cis*.

También encontraron que los ligantes que presentan fuertes influencias *trans* ejercen débiles influencias *cis* (CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH = CH<sub>2</sub><sup>-</sup>) y viceversa débiles influenciadores *trans* presentan mayores influencias *cis* (Cl<sup>-</sup>). La magnitud de las constantes de acoplamiento  $^1J_{Pt-PPh}$  produjeron la siguiente serie de ligantes influenciadores *trans*:



Por otro lado la magnitud de las constantes de acoplamiento  $^1J_{Pt-PPh_2}$  produjeron la siguiente serie de influenciadores *cis*:



G.G. Christoph, P. Blum, W. -C Liu, A. Elia y D. W. Meek<sup>19</sup> usaron la misma fosfina (ttp) para llevar a cabo estudios electrónicos y estéricos con la serie de compuestos del tipo [RhX(ttp)]<sup>n+</sup> ( n = 0, X = Cl<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> ; n = 1, X = CH<sub>3</sub>CN, PPhMe<sub>2</sub>, CO y PEt<sub>3</sub> ). La tendencia encontrada para esta serie fue la siguiente:

$\text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{N}_3^- \sim \text{CH}_3\text{CN} < \text{NCS}^- < \text{py} < \text{CN}^- < \text{CH}_3 \sim \text{CO} \sim \text{PEt}_3 \sim \text{P(OMe)}_3$ .

Donde se observó que esta serie difiere un poco con la tendencia reportada para los compuestos de platino (II) con (ttp). Esto no les sorprendió ya que la influencia *trans* no sólo depende de la naturaleza del ligante, sino también, de la naturaleza del metal, del estado de oxidación, de los demás ligantes y del grado de coordinación del metal.

## 2. 2 Fosfinas polidentadas.

### 2. 2. 1 Aspectos generales de la química de coordinación de las fosfinas polidentadas.

La química de coordinación de las fosfinas polidentadas ha sido estudiada desde la década de los sesentas<sup>20</sup> incrementando el desarrollo del diseño estructural de novedosos compuestos de coordinación y su aplicación en catálisis homogénea<sup>21</sup>.

Las fosfinas bidentadas bis(difenilfosfina)metano (dppm), 1,2 – bis(difenilfosfina)etano (dppe) o 1,3 – bis(difenilfosfina)propano (dppp), han sido estudiadas muy ampliamente debido a sus excelentes propiedades coordinantes a casi todos los metales de transición<sup>22</sup>.

Siguiendo este interés se han sintetizado ligantes fosfinados tri, tetra y hexa polidentados, y su química de coordinación ha sido estudiada recientemente<sup>23</sup>.

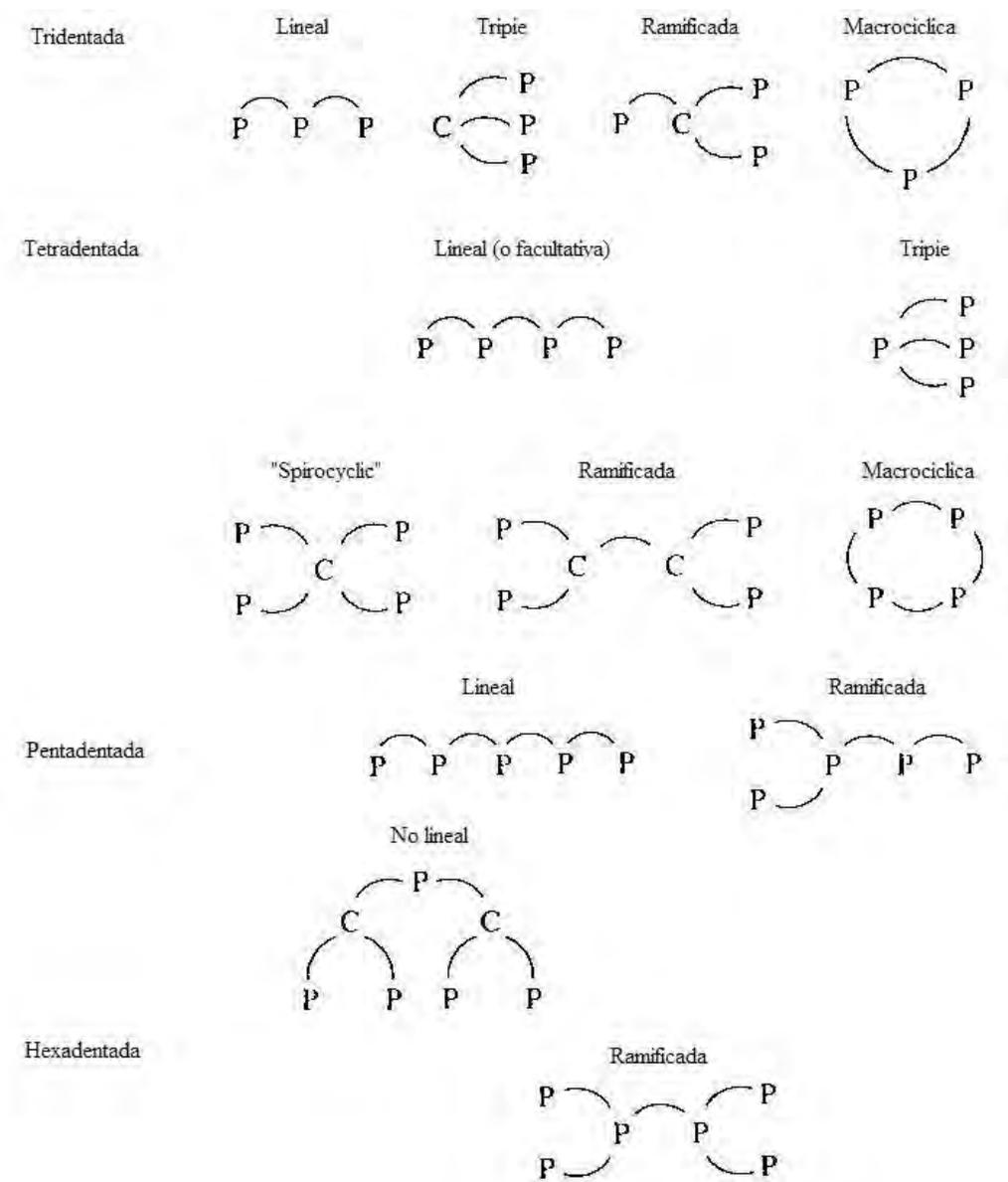
Comparadas con las fosfinas monodentadas, las fosfinas polidentadas poseen las siguientes ventajas<sup>24</sup>:

1. Un incremento en nucleofilicidad (basicidad) al centro metálico.
2. Mayor control del número de coordinación, estequiometría, y estereoquímica del complejo metálico resultante.
3. Un lento y mayor control en reacciones de intercambio intramolecular e intermolecular.

4. Mayor detallamiento estructural e información del enlace fósforo – fósforo y metal – fósforo debido a la constante de acoplamiento en RMN.

Existe un número limitado de ligantes fosfinas polidentados, la tabla 1 muestra los tipos de fosfinas polidentadas que han sido reportadas en la literatura<sup>25</sup>.

Tabla 1. Tipos de ligantes fosfina polidentados



F. Albert Cotton y Bo Hon<sup>25</sup> llevaron a cabo un resumen detallado de este tipo de ligantes polidentados donde presentan la síntesis de las fosfinas polidentadas más utilizadas y sus aplicaciones que tienen en catálisis homogénea.

A pesar del número de fosfinas polidentadas que se han reportado en la literatura, solo cinco de ellas son accesibles comercialmente<sup>25</sup>. Tabla 2.

Tabla 2. Fosfinas polidentadas accesibles comercialmente.

Fosfina	Propiedades físicas	Proveedor
PhP(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (etp)	Polvo blanco p.f. 121 – 126 °C estable al aire	Strem, Aldrich
HC(PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (tripod)	Solidó blanco cristalino p.f. 268 - 272 °C sensible al aire	Strem
MeC(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (triphos)	Polvo blanco p.f. 98 – 101 °C estable al aire	Strem
[Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P(Ph)CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> tetraphos – I	Polvo blanco p.f. 155 – 158 °C estable al aire	Strem, Aldrich, Pressure
P(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P(Ph) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Tetraphos – II	Polvo blanco p.f. 129 °C estable al aire	Strem, Aldrich, Pressure

Todas estas fosfinas son feniladas debido a que son fáciles de sintetizar y relativamente estables al aire<sup>25</sup>.

### 2. 2. 2 Fosfinas lineales tridentadas

Como se observa en la tabla 2 las fosfinas tridentadas pueden tener varios arreglos espaciales: lineales, tripies, ramificadas y macrocíclicas.

Las fosfinas lineales tridentadas más utilizadas son la [(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh] bis [(difenilfosfina) metil]fenilfosfina (dpmp), [(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh] bis [ 2-(difenilfosfina) etil] fenilfosfina (etp) y [(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh] bis[3-(difenilfosfina)propil] fenilfosfina (ttp). Figura 4.

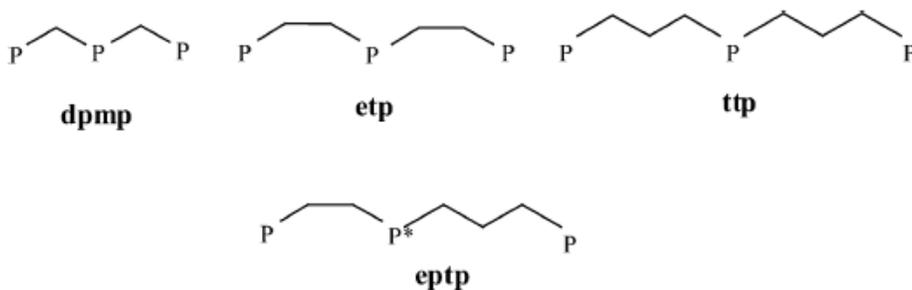


Figura 4. Tipos de fosfinas más utilizadas.

Las fosfinas lineales tridentadas han demostrado que pueden coordinarse al centro metálico de muchas maneras<sup>26</sup>. Figura 5.

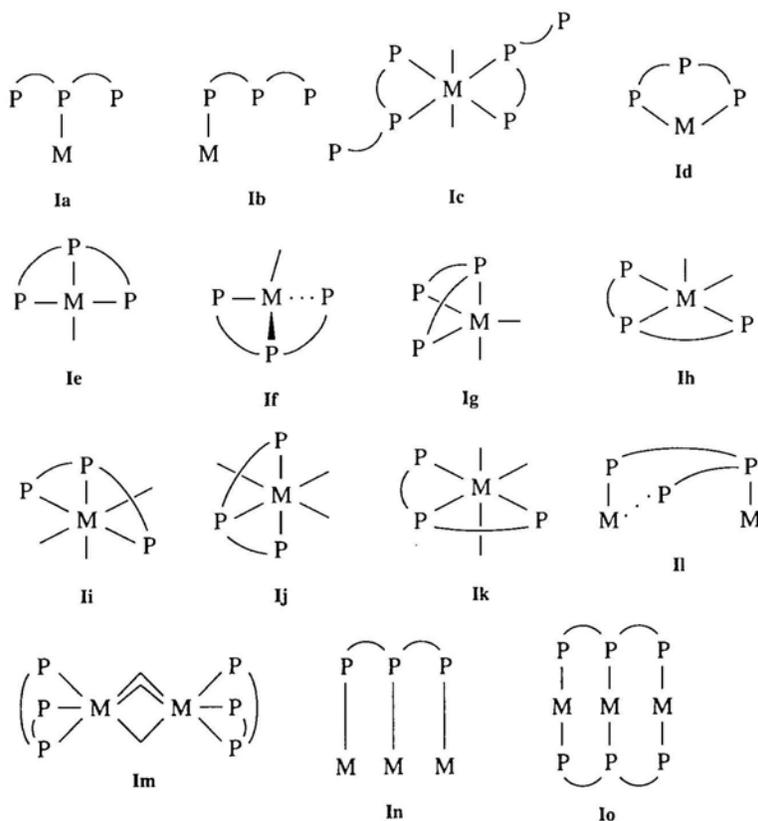


Figura 5. Muestra las formas de coordinación que presentan las fosfinas lineales tridentadas.

1. Monodentada( **Ia** o un poco **Ib**)<sup>27</sup>
2. Bidentada (**Ic** o **Id**)<sup>27,28</sup>
3. Tridentada plana (**Ie**)<sup>29,18</sup>
4. Tridentada tetraedral (**If**)<sup>30</sup>
5. Tridentada bipiramidal trigonal (**Ig**)<sup>31</sup>
6. Tridentada piramidal cuadrada (**Ih**)<sup>29(b),31(a)</sup>
7. Tridentada octaedral (**Ii. Ij** o **Ik**)<sup>31(c), 32</sup>
8. Binuclear tridentada (**Il** o **Im**)<sup>32(a),33</sup>
9. Trinuclear puenteada tridentada (**In** o **Io**)<sup>28(a), 34</sup>

La forma en la cual una fosfina lienal tridentada se coordinara depende:

1. Del centro metálico en cuestión.
2. De los ligantes que estén alrededor del centro metálico.
3. De los sustituyentes en los grupos donadores.
4. De la longitud de la cadena y del ángulo de mordida formado con el metal.

Las fosfinas que contienen, metileno (dpmp), etileno (etp), o propileno (tpp), han sido usadas para formar complejos mononucleares con diferentes números de coordinación y con diferentes estructuras<sup>35</sup>.

Se ha encontrado que las distancias de enlace M – P varían en al rango de 2.2 a 2.7 Å<sup>25</sup>.

### 2. 2. 3. Compuestos con el ligante bis [2-(difenilfosfina) etil] fenilfosfina (etp) o “triphos”

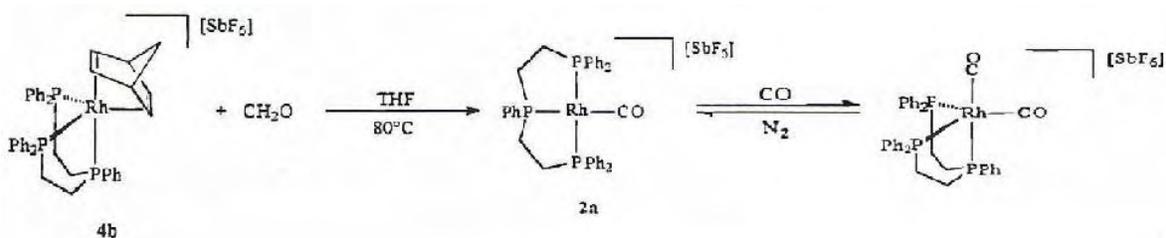
La química de coordinación del ligante tridentado triphos se ha estudiado por varios años, lo cual ha incrementando el modelamiento estructural de nuevos compuestos<sup>25</sup> y ha mejorando las propiedades catalíticas de los mismos<sup>36</sup>.

A pesar de los estudios realizados por D. W. Meek con compuestos de coordinación con la fosfina (ttp) y a la síntesis del  $[\text{RhCl}(\text{triphos})]^{37}$  en la década de los sesentas, es sorprendente que los compuestos de coordinación con la triphos hayan sido estudiados más ampliamente hasta la década de los noventa y principios de este siglo.

Esta fosfina polidentada es una de las más estudiadas hoy en día debido a su accesibilidad comercial, a su estabilidad al aire, a su capacidad coordinante a un gran número de átomos metálicos, y a su habilidad de estabilizar geometrías inusuales.

Estos aspectos han sido aprovechados en varias ramas de la química (catálisis, síntesis inorgánica) incluso recientemente en el área bioquímica.

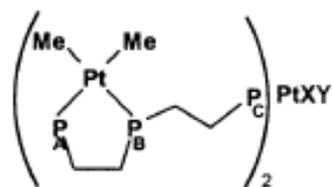
Christopher M. Beck y su grupo de trabajo<sup>36(b)</sup> llevaron a cabo la síntesis del compuesto  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{triphos})]\text{SbF}_5$  (NBD = bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno) encontrando que en presencia de formaldehído a 80 °C en THF, este compuesto producía el compuesto  $[\text{RhCO}(\text{triphos})]$ , y en presencia de CO formaba el  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{triphos})]$ , donde la coordinación del CO era reversible. Figura 6.



**Figura 6. Muestra como la adición del CO al compuesto  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{triphos})]$  en presencia de  $\text{N}_2$  es reversible.**

Esto les indicó que el compuesto  $[\text{RhCO}(\text{triphos})]$  resulta ser un agente catalítico para reacciones de decarbonilación de alquil y aril aldehídos a temperaturas tan bajas como la temperatura de reflujo del 1,4 - dioxano (p.f  $103^\circ\text{C}$ ) y a cantidades estequiométricas (Rh:RCHO, 1:1).

En síntesis inorgánica, la serie de compuestos del tipo  $[\text{PtMe}_2(\text{triphos-P,P'})]^{38}$  donde la fosfina triphos actúa como ligante bidentado, son precursores de los compuestos trimetálicos de platino  $[\text{Pt}_3\text{Me}_4\text{XY}(\text{triphos})_2]$  ( $\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Y} = \text{Me}$ ;  $\text{X} = \text{Y} = \text{I}$ ), donde la triphos de ser solo un ligante quelato bidentado actúa como ligante puente para la síntesis de compuestos trinucleares de platino. Figura 7.



4,  $\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$

5,  $\text{X} = \text{Cl}$   $\text{Y} = \text{Me}$

6,  $\text{X} = \text{Y} = \text{I}$

Figura 7. Muestra los compuestos trinucleares de platino puenteados por la fosfina etp

También a partir del compuesto  $[\text{PtMe}_2(\text{triphos-P,P'})]$  se sintetizaron compuestos heteronucleares con rodio y con paladio del tipo  $[\text{Pt}_2\text{PdMe}_4\text{Cl}_2(\text{triphos})_2]$  y  $[\text{Pt}_2\text{RhMe}_4(\text{cod})(\text{triphos})_2]\text{PF}_6$ . Figura 8

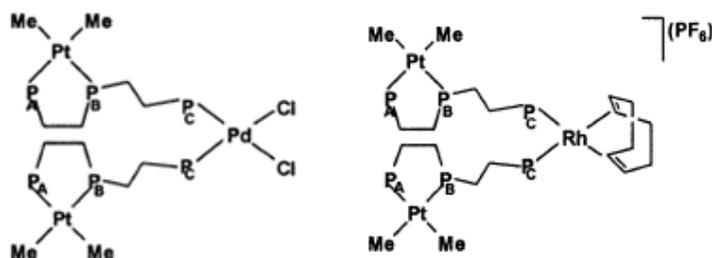
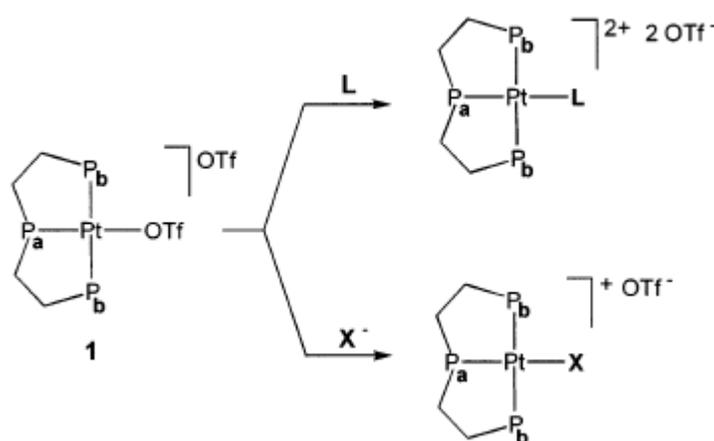


Figura 8. Compuestos heteronucleares con paladio y rodio.

Un avance importante para la síntesis de compuestos monoméricos del tipo  $[\text{PtX}(\text{triphos})]^+$  fue el realizado por G. Annibale, P. Bergamini y M. Cattabriga<sup>39</sup> cuando sintetizaron el

[PtOTf(triphos)]OTf y llevaron a cabo estudios de RMN  $^{31}\text{P}$  en solución y en estado sólido de este compuesto.

Ellos encontraron que el grupo triflato puede ser fácilmente remplazado por otro ligante, incluso en solución de cloroformo, un ión triflato puede atacar al platino formando la especie neutra [Pt(OTf)<sub>2</sub>(triphos)]. Esto les indicó que se tiene potencialmente la especie catiónica [Pt(triphos)]<sup>+</sup> en solución, la cual puede ser precursora de una infinidad de complejos, ya que el cuarto sitio de coordinación se encuentra susceptible para ser sustituido por un ligante L ó X<sup>-</sup>. Figura 9.



**Figura 9.** Se muestra el compuesto [Pt(OTf)(triphos)]OTf precursor de un sinnúmero de compuestos mononucleares.

Como ejemplo de la utilización de este ligante en el área bioquímica se menciona el estudio realizado por Nathan A. Eckert<sup>40</sup> y su grupo de trabajo, los cuales sintetizaron el compuesto [Ni(triphos)(PPh<sub>3</sub>)].

La síntesis de este compuesto seguía el propósito de generar un sistema de Ni<sup>0</sup> el cual simulara el sitio activo de la enzima Acetil coenzima /monóxido carbónico deshidrogenada (ACS/COdH). El empleo de la triphos como quelato tridentado fue debido a dos factores:

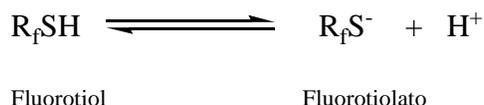
1. A que la capacidad donadora electrónica de los puentes tiolato ha sido ligada a las fosfinas.

2. Puede estabilizar tanto la geometría tetraédrica para el  $\text{Ni}^0$  como la cuadrada plana para  $\text{Ni}^{2+}$ .

## 2.3 Fluorotioles y fluorotiolatos

### 2.3.1 Aspectos generales y su importancia en química de coordinación

Las especies fluorotiolato,  $(\text{R}_f\text{S})^-$ , son los aniones derivados de fluorotioles ácidos,  $\text{R}_f\text{SH}$ , en los que los sustituyentes  $\text{R}_f$  son grupos alquílicos o arílicos fluorados como, por ejemplo,  $\text{R}_f = (\text{CF}_3)^-$  o  $(\text{C}_6\text{F}_5)^-$  respectivamente.



Los fluorotiolatos,  $(\text{R}_f\text{S})^-$ , forman parte de la familia de los pseudohalógenos, conocida de esta manera porque sus integrantes muestran un comportamiento químico semejante al de los halógenos<sup>41</sup> de modo que todos ellos se derivan de ácidos,  $\text{R}_f\text{SH}$ ; forman sales típicamente iónicas con elementos del bloque s,  $\text{R}_f\text{SNa}$ ; dan lugar a innumerables compuestos de coordinación con metales de transición como ligantes aniónicos  $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

Forman especies típicamente covalentes con elementos del bloque p,  $\text{P}(\text{SR}_f)_3$  o compuestos pseudointehalogeno,  $\text{ClSR}_f$  y se conocen todas las especies bimoleculares,  $\text{R}_f\text{SSR}_f$ . Los compuestos con ligantes fluoroazufrados difieren de sus contrapartes  $\text{SC}_6\text{H}_5$  en propiedades físicas y químicas.

El interés en la química de los fluorotiolatos responde a muy diversas razones, probablemente de modo especialmente, a las siguientes:

1. El gran intervalo de volumen molecular (efecto estérico) que puede darse a estos ligantes desde el menudo  $(FS)^-$  hasta, por ejemplo, el voluminoso tiofluoroantraceno.
2. La electronegatividad grupal que puede variarse en intervalos considerables, con modulación gradual, *vg.* de  $(SCF_2H)^-$  a  $(SCF_3)^-$  o de  $(SC_6H_4F)^-$  a  $(SC_6F_5)^-$  que modifica la disponibilidad relativa de los pares libres del azufre para coordinarse y que también puede facilitar la retrodonación del centro metálico hacia el azufre. Ambos efectos tienen la capacidad de disminuir la influencia *trans* del ligante.
3. La posibilidad de estabilizar enlaces multicéntricos con dos o tres fragmentos metálicos distintos que permite diseñar estructuras inusuales.
4. La presencia del fenómeno de inversión de configuración en el átomo de azufre que prácticamente garantiza la naturaleza dinámica de los compuestos derivados de estos sistemas azufrados.
5. La generación de interacciones intra- e intermoleculares inusuales de los átomos de flúor que han dado lugar a fenómenos como enlaces múltiples del fluor (C-F—M) (activación del enlace carbono-fluor  $C-F + M \rightarrow C + F-M$ )<sup>42</sup>.
6. Los grupos fluoroalquilo y fluoroalilo dado la diferencia de tamaños presentan energías de rotación de enlace distintas a las de sus análogos no-fluorados lo que abre la posibilidad de estudios energéticos comparativos de importancia.
7. Uso del isótopo  $^{18}F$  en medicina contemporánea por el uso del PET.
8. La resistencia al ataque químico, la alta estabilidad térmica y la baja reactividad para coordinarse a centros metálicos.

## Referencias

- [1] (a) Huheey J. E. , Keiter E. A. y Keiter R. L. James, *Química Inorgánica principios de estructura y reactividad*. 4ta ed. (México Oxford University 1997), Cáp. 11; (b) Ribas i Gispert , *Química de coordinación*, (Barcelona Omega 2000) p.292 -298.
- [2] I.I. Chernaev, *Izv. Plat.*(1926) 4, 423; ver G.B. Kauffman y A.Beck, J., *J. Chem. Educ.*, 1977, 56(86).
- [3] (a) V. Yu. Kukushkin, I.A. Krol, Z.A. Starikova, V.M. Tkachuk, *Koord. Khim.* , 1990, 16, 1406; (b) *Soviet J. Coord Chem.* 1990,16, 746; (c) G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.*, 1977, 54, 86.
- [4] (a) F. R. Hartley, *Chem. Soc. Rev.*, 1973, 2, 163; (b) F. Basolo, R.C. Johnson, *Coordination Chemistry, 2nd edn, Science Reviews*, 1986; p. 74.
- [5] (a) A. Pidcock, R.E. Richards, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A*, 1966, 1707; (b) L.M. Venanzi, *Chem. Brit.*, 1968, 162.
- [6] R. Mason, L. Randaccio, *J. Chem Soc. A.*, 1971, 1150.
- [7] (a) O. Grim, Richard L. Keiter, William Mc. Farlane, *Inorg. Chem.* 1987, 6(6), 1987 1133; (b) T. G. Appleton, H. Clark, L.E. Manzer., *Coord. Chem. Rev.*, 1973, 10, 335.
- [8] (a) I.I. Chernyaev, *Izv. Inst Izuch. Platiny Drugikh Blagorod. Metal., Akad. Nauk SSSR*, 1927, 5, 109; (b) B. V. Nebrasov, *J. Gen. Chem.*, USSR, 1937, 7, 1594; (c) A. A. Grinberg, *Acta Physicochim.*, URSS, 1935, 3, 573.
- [9] Y. K. Syrkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 1948, 69.
- [10] S.S Zumdahl y R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc. A.*, 1968, 90, 6669.

- [11] Isaac B. Bersuker *Electronic structure and properties of transition metal compounds introduction to the theory*. (Wiley Interscience USA 1<sup>st</sup> Ed), cap 9.
- [12] J.K. Burdett T.A. Albright, *Inorg. Chem.*, 1979, 18, 2112 – 2120.
- [13] (a) J. Chatt, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc., London*, 1952, 4300; 1956, 525; (b) A. Pidcock, R.E. Richards L.M. Venanzi, *Proc. Chem. Soc., London*, 1962, 184; (c) S.O. Grim, R. L. Keiter, W. Mc. Farlane, *Inorg. Chem.* , 1967, 6, 1133.
- [14]. Isaac B. Bersuker *Electronic structure and properties of transition metal compounds introduction to the theory*. (Wiley Interscience USA 1<sup>st</sup> Ed), cap 6, 9.
- [15] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, (Cornell University Press, Ithaca N. Y 3rd. ed), 1960; (b) L. Pauling, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1461; (c) *Proceedings of the Symposium on Coordination Chemistry, Copenhagen*, (1953) p. 25.
- [16] T. G. Appleton, M.A. Bennet, *Inorg. Chem.*, 1979, 17(3), 738 – 747.
- [17] A. Rauf Khan , Steven M. Zoclo , Devon W. Meek, R. Ehana Yasmeen, *Inor. Chim. Acta.*, 1995, 234, 109 -113.
- [18] Kwolang D. Tau. , Devon, W. Meek, *Inorg. Chem.* 1979, 18(12), 3574 – 3580.
- [19] G.G. Christoph, P. Blum, W.-C. Liu, A. Elia, y W. Meek *Inorg. Chem.* 1979, 18(3), 894 – 896.
- [20] W. Hewertson, H.R. Watson. *J. Chem. Soc.*, 1962, 1490.
- [21] C. Bianellini, A. Meli, M Peruzzini, F. Vizza, *Organometallics*, 1990, 9, 2283.

[22] (a)R.J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.*, 1983, 99;(b) B. Chaudret, B. Delavaux, R. Poilblanc, *Coordination. Chem. Rev.* (1988) 86 191; (c) C.A. McAuliffe, W. Levason, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements* Elsevier, Amsterdam.

[23] Jean-Cyrille Hierso, Régine Amardeil, Emmanuelle Bentabet, Roland Broussier, Bernard Gautheron, Philippe Meunier, Philippe Kalck, *Coordination Chemistry Reviews* 236 (2003) 143 – 206.

[24] (a)D. Meek, T. J Mazanec, *Acc. Chem. Res.*, (1981)14 , 266; (b) D. Meek, D.L. Dubois, J. Tiethof, *Inorganic Compounds with Unusual Properties, Advances in Chemistry* 1976, Vol 150, p. 335;(c) L.M.Green, D.W. Meek, *Pholyhedron* (1990) 9, 35;(d) D. Meek, *Homogeneous Catalysis with Metal phosphine Complexes*, L. H. Pignolet ,(Ed.), Plenum, 1983, p. 257;(e) C.A. Mc Auliffe, *Advances in Inorganic a Chemistry and Radiochemistry*, Academic, N Y, 1975 Vol. 17 p. 165;(f) C. A. Mc. Auliffe, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, 1987, Vol. 2 p. 989.; (g) A. L. Crumbliss and R. J. Topping, *Phosphorus –31 RMN Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, 1987, p. 531.

[25] F.A. Cotton, B. Hong, “Polydentate Phosphines: Their Syntheses, Structural Aspects, and Selected Applications” *Progr. Inorg. Chem.* (1992) 40 179.

[26] (a)L.Sacconi, F. Mani, *Transition Met. Chem. (NY)*, (1982)179, 8; (b) C. Biachini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds I*. Bernal (Ed), Elsevier, Amsterdam, 1986, Vol. 1, p. 146.

[27] R. B. King, *J. Coord. Chem. L*, (1971)67.

[28] (a)R. R . Guimerans, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am, Chem Soc.*,(1983); 105, 1677 ;(b) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, (1981) 20, 3430;(c)A. L. Balch, R. R. Guimeran, J. Linehan, *Inorg. Chem.* (1985),24, 290.

[29] (a)M. Antberg, L. Dahlenburg, N. Höck, C. Prengel, *Phosphorus Sulfur*,(1986), 143;  
(b) T. E. Nappier, Jr., D. W. Meek, R. M. Kirchner, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*,  
(1973),111, 2115.

[30] L. Dahlenburg, N. Höck, H. Berke *Chem Ber.* (1988)121, 2083.

[31] (a)D. L. Dubois, D. W. Meek *Inorg. Chem.*, (1976)15, 3076; (b) G. Jila, D. W. Meek,  
J. Gallucci, *Organometallics*, (1987)109, 113;(c) B. Pietsch, Dahlenburg *Inorg. Chim. Acta*,  
(1988)145, 195.

[32] (a)L. Dahlenburg, B. Pietsch *Z. Naturforsch*, (1986) 41b, 70;(b) L. Dahlenburg, B.  
Pietsch *Chem. Ber.*, (1989)122, 2085;(c) G. Jia, D. W. Meek, J. C. Gallucci, *Inorg Chem.*,  
(1991)30, 403;(d)G. Jia, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.*,(1990), 757, 92549;(f)G. Jia, D.  
W. Meek, *J. Am Chem. Soc.*,(1989), 111,757.

[33] (a)F. A. Cotton, M. Matusz, *Inorg. Chem.*, (1987)26, 984 ;(b)M. Di Vaira, S.  
Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, (1979)18, 3466.

[34] (a)M. M. Olmstead, R. R. Guimerans, A. L. Balch, *Inorg Chem.*, (1983)22, 2473;(b)A.  
L. Balch, M. M Olmstead, R. R. Guimerans, *Inorg. Chim. Acta*, (1984)84, L21;(c)A. L.  
Balch, L. A. Fossett, R. R. Guimerans, M. M. Olmstead, *Organometallics*, (1985)4,  
781;(d)D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer,O.Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, (1985)  
296,411;(e)A.L. Balch, R.R. Guimerans, M.M Olmstead, *J.Organomet. Chem.*  
(1984),,C38, 268.

[35] (a) A.L. Balch, V.J. Catalano, B.C. Noll, M.M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* ,(1990),  
7558;(b) S.A. Westcott, G. Stringer, S. Anderson, N.J. Taylor, T.B. Marder, *Inorg. Chem.*  
(1994)33, 4589.

[36] (a)S. A. Westcott, G. Stringer,S. Anderson, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 4589-4594;(b)Christopher M. Beck, Scout E. Rathmill, You Jung Park, Junyi Chen, Roberth H. Crabtree *Organometallics* ,1999, 18, 5311 – 5317.

[37] (a)King, R. B., Kapoor, P. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 4158;(b) King. R.B., Kapoor, P. N., Kapoor R. N. *Inorg. Chem.* (1971) 10, 1841.

[38]Giuliano Annibale, Paola Bergamini, Valerio Bertolasi, Elena Besco, Michela Cattabriga, Roberto Rossi *Inorg. Chim. Acta* 2002, 333, 116 – 123.

[39] G. Annibale, P. Bergamini, V. Bertolasi, M. Cattabriga, V. Ferretti, *Inorg. Chem. Communications*, 2000,3 303–306, (b)G. Annibale, P. Bergamini, M. Cattabriga *Inorg. Chim. Acta*, 2001, 316, 25–32.

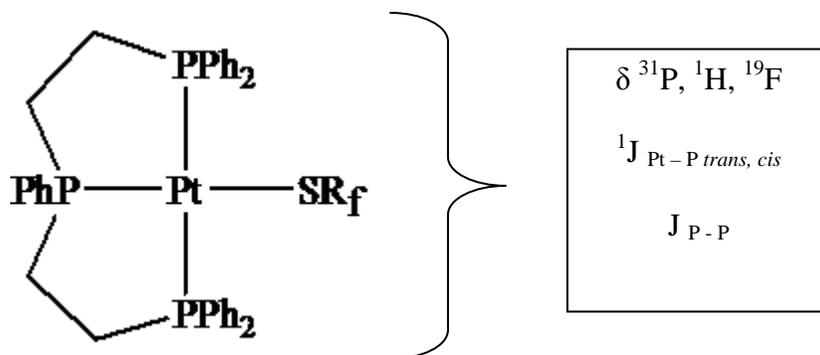
[40]Nathan A. Eckert, William G. Dougherty, Glenn P. A. Yap, Charles G. Riordan *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129(30), 9286 – 9287.

[41] (a) Mackay K. M. y Mackay R. Ann., *Introducción a la Química Inorgánica Moderna*, Ed. Reverté.; (b)Cotton F. A., Wilkinson G., *Química Inorgánica*, 3era. Reimpresión, 1986, Ed. Limusa.

[42] Torrens, H. *Coord. Chem. Rev.* 2000,196, 331.

### 3. Objetivos

1. Sintetizar una nueva serie de compuestos de Pt(II) con fórmula general  $[\text{Pt}(\text{SR}_f)(\text{triphos})]\text{OTf}$  donde  $\text{SR}_f$ :  $[\text{SC}_6\text{H}_5]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-4,2]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{F}_5]^-$ ,  $[\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3-4]^-$ ,  $\text{triphos} = \text{PPh}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ , y llevar a cabo su caracterización por medio de espectroscopia de IR, espectrometría de masas, espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , análisis elemental y rayos  $-X$ .
2. Estudiar los parámetros electrónicos de los compuestos sintetizados, y con estos evaluar la influencia que tiene en el enlace Pt – P la coordinación de una serie de tiolatos a los cuales se les varía su electronegatividad grupal.



### 3. Parte experimental

#### 3.1 Reactivos e instrumentación

El acetato de talio, tiofenol, pentafluorotiofenol y tetracloroplatinato(II) de potasio fueron comprados a Aldrich.

El triflato de plata, el bis (2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina y el 2,3,5,6-tetrafluorotiofenol fueron comprados a Strem Chemicals.

El 2,4-difluorotiofenol, el 4 - trifluorometil - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorotiofenol, el 4 - fluorotiofenol, el 2 - flurotiofenol y el 4 - trifluorometiltiofenol fueron comprados a Oakwood Products, Inc.

Los disolventes empleados son de la marca J.T Baker grado reactivo y fueron utilizados sin previa purificación.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo 1605 con Transformada de Fourier, en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , empleando pastillas de KBr.

Para la espectrometría de masas se utilizó un aparato Jeol modelo SX-102 A.

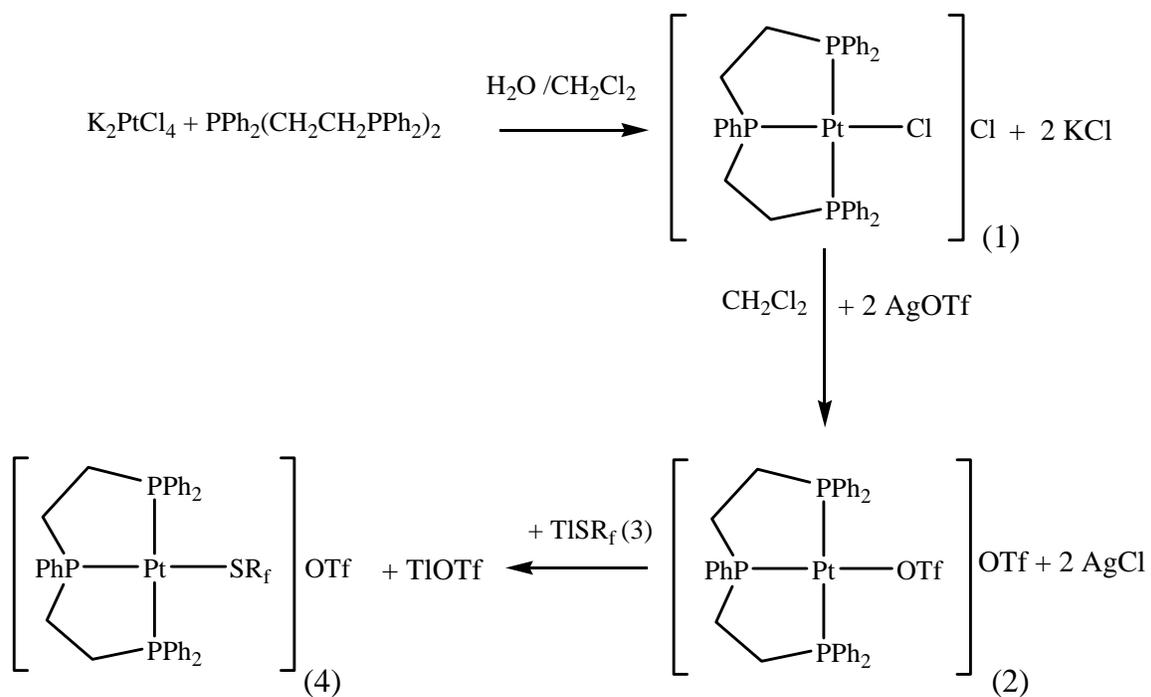
Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron a temperatura ambiente en espectrómetros VARIAN modelo Unity Inova (299.6 MHz).

Los datos correspondientes al análisis elemental se obtuvieron de un analizador Fissons Instruments modelo EA-1108.

Los puntos de fusión se determinaron en el intervalo de 20- 250 °C, en un aparato Fisher-Jones.

### 3.2 Síntesis

Para la síntesis de los compuestos  $[\text{Pt}(\text{SR}_f)(\text{triphos})]\text{OTf}$  se siguió la siguiente ruta sintética:



### **3.2.1 Reacción $K_2[PtCl_4] + triphos \rightarrow [PtCl(triphos)]Cl + 2 KCl$ (1).**

Esta reacción se lleva a cabo en dos fases debido a que el  $K_2[PtCl_4]$  es totalmente soluble en agua y el ligante triphos es totalmente soluble en diclorometano.

La adición moderada de la solución del ligante a la solución acuosa bajo agitación vigorosa, nos da como único producto el compuesto  $[PtCl(triphos)]Cl$ , el cual es sólido de color blanco y es muy soluble en diclorometano. Es preciso mencionar que esta síntesis ya ha sido descrita en la literatura<sup>1</sup>.

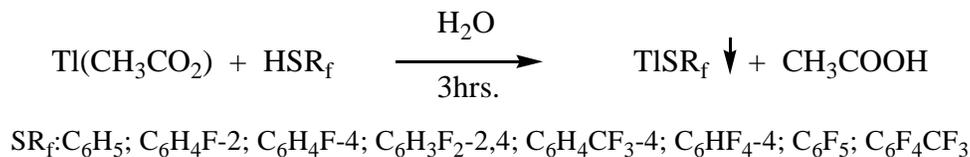
### **3.2.2 Reacción $[PtCl(triphos)]Cl + 2AgOTf \rightarrow [Pt OTf(triphos)]OTf + 2AgCl$ (2).**

En esta reacción se sustituyen los dos cloruros del  $[PtCl(triphos)]Cl$  adicionando dos equivalentes de triflato de plata ( $AgOTf$ ).

A una solución de  $[PtCl(triphos)]Cl$  en diclorometano se añaden dos equivalentes de  $AgOTf$  bajo agitación vigorosa. Pasados quince minutos se separa de la solución el sólido  $AgCl$  por medio de filtración a través de celita y se evapora el diclorometano obteniéndose como único compuesto  $[PtOTf(triphos)]OTf$ , el cual es un sólido de color blanco. Esta reacción ya está en la literatura<sup>2</sup>

### 3.2.3 Tiolatos de talio TISR<sub>f</sub> (3).

La síntesis de las sales de talio se lleva a cabo mediante la reacción ácido-base:



En un matraz bola de 50mL se vierten 20 ml de agua destilada y se adiciona un equivalente de tiolfluorado (HSR<sub>f</sub>), cabe mencionar que los tioles HSR<sub>f</sub> no son solubles en agua por lo que se tienen dos fases en el matraz.

Bajo agitación magnética se adiciona un equivalente de acetato de talio, al agregar el acetato de talio se forma inmediatamente un precipitado amarillo o blanco según el HSR<sub>f</sub> empleado.

Se deja en agitación por 3 horas y se filtra el compuesto TISR<sub>f</sub> correspondiente.

Para la caracterización de estos compuestos se hicieron varias pruebas de solubilidad, sin embargo, estos compuestos son insolubles o poco solubles en casi todos los disolventes utilizados: diclorometano, etanol, acetona, tolueno y DMSO.

Los compuestos TISC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub> - 2,4, TISC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4 y TISC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> son solubles en DMSO por lo cual se pudo realizar su caracterización por RMN <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F.

Tabla 1. Muestra los rendimientos obtenidos para los TISR<sub>f</sub> así como su apariencia física.

TISR <sub>f</sub>	Rendimiento %	Apariencia del compuesto TISR <sub>f</sub>
SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	52.7	Amarillo
SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F – 2	67.9	Blanco
SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F – 4	48.63	Amarillo
SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> – 2,4	58.27	Amarillo
SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> – 4	48.09	Amarillo
SC <sub>6</sub> HF <sub>4</sub> – 4	83.7	Blanco
SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	66.6	Blanco
SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> – 4	72.5	Blanco

### 3.2.3.1 Datos Espectroscópicos de los compuestos TISR<sub>t</sub>.

#### *Compuesto TlSC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>*

IR(KBr):  $\nu = 3054, 2996, 1631, 1566, 1468, 1453, 1427, 1080, 1021, 741, 695, 481, 416 \text{ cm}^{-1}$ .

#### *Compuesto TlSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F - 4*

IR(KBr):  $\nu = 3077, 3025, 1883, 1638, 1587, 1479, 1441, 1389, 1249, 1233, 1079, 1008, 826, 625, 510 \text{ cm}^{-1}$ .

#### *Compuesto TlSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F - 2*

IR(KBr):  $\nu = 3056, 1635, 1584, 1460, 1436, 1246, 1207, 1065, 1026, 811, 750, 671, 494 \text{ cm}^{-1}$ .

#### *Compuesto TlSC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub> - 2,4*

IR(KBr):  $\nu = 1591, 1472, 1413, 1272, 1257, 1133, 1110, 1060, 957, 841, 792, 727, 634 \text{ cm}^{-1}$ .  
<sup>1</sup>RMN {<sup>1</sup>H} (299.69 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta = 7.2$  (dt, *o* - H, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H - <sup>1</sup>H) = 6.9 MHz.; <sup>4</sup>J (<sup>1</sup>H - <sup>19</sup>F) = 8.7 MHz.), 6.8 y 6.7 (m, *m* - H). RMN <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} (281.96 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta = 102.27$  (m F2), 120.19 (m F4).

#### *Compuesto TlSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4*

IR(KBr):  $\nu = 3031, 1601, 1487, 1398, 1328, 1272, 1156, 1102, 1087, 1062, 1009, 938, 816, 776, 699 \text{ cm}^{-1}$ . RMN {<sup>1</sup>H} (299.69 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta = 7.3$  (m, *o* - H y *m* - H). RMN <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} (281.96 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta = -59.88$  (m, CF<sub>3</sub>).

#### *Compuesto TlSC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub> - 4*

IR (KBr):  $\nu = 3101, 1622, 1582, 1480, 1423, 1368, 1279, 1239, 1215, 1167, 1113, 1101, 969, 947, 906, 888, 820, 710, 698, 428 \text{ cm}^{-1}$ .

#### *Compuesto TSC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>*

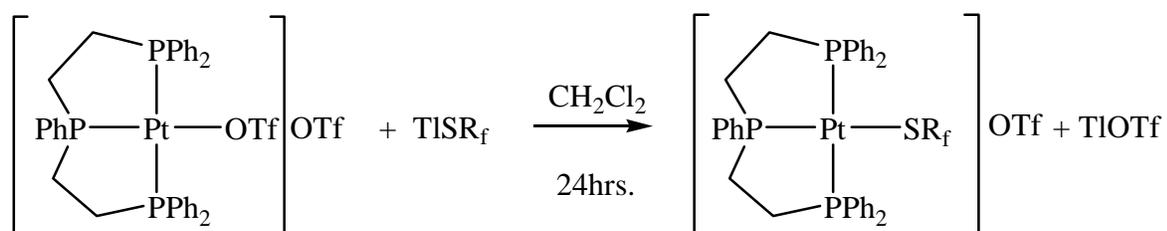
IR (KBr):  $\nu = 1620, 1574, 1507, 1473, 1388, 1349, 1327, 1263, 1131, 1080, 966, 856 \text{ cm}^{-1}$ .  
RMN <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} (281.96 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta = -136.7$  (m, *o*-F), - 168.1 (m, *m* - F), - 172.8 (m, *p* - F).

Compuesto  $TlSC_6F_4CF_3-4$

IR (KBr):  $\nu=1641, 1622, 1472, 1381, 1326, 1170, 1116, 968, 833, 712, 478 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3. 2.4 Síntesis de los compuestos $[Pt(SR_f)(triphos)]OTf(4)$ .

La síntesis de los compuestos  $[Pt(SR_f)(triphos)]OTf$  se llevo a cabo partiendo del  $[Pt(OTf)(triphos)]OTf^2$  intercambiándose el ligante  $OTf^-$  por el tiolato fluorado ( $SR_f^-$ ) mediante una reacción de metátesis con  $TlSR_f$ .



En un matraz bola de 50 mL se adiciona un equivalente de  $[Pt(OTf)(triphos)]OTf$  en 25 mL de diclorometano. El compuesto  $[Pt(OTf)(triphos)]OTf$  es soluble en el diclorometano teniéndose así una solución homogénea incolora. Posteriormente se adicionan un equivalente de  $TlSR_f$ .

Estos compuestos no son solubles en diclorometano por lo cual se forma una suspensión de color del tiolato de talio correspondiente.

Es importante mencionar que para las reacciones de obtención de  $[Pt(SR_f)(triphos)]OTf$  con ligantes  $SR_f$  con número de átomos de flúor en el anillo mayor a 4 ( $SC_6HF_4$ ,  $SC_6F_5$  y  $SC_6F_4CF_3$ ), conforme va pasando el tiempo se va observando un cambio de coloración en la solución, la cual se torna un poco amarilla con un precipitado blanco en el seno del matraz .

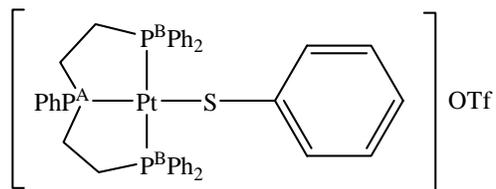
Para los compuestos  $[Pt(SR_f)(triphos)]OTf$  con ligantes  $SR_f$  con número de átomos de flúor en el anillo menor a 4 ( $SC_6H_5^-$ ,  $SC_6H_4F^-$ ,  $SC_6H_3F_2^-$ ,  $SC_6H_4CF_3^-$ ), la solución se torna aún más amarilla con un precipitado en el seno del matraz color blanco.

Pasadas 24 horas se filtra del seno del matraz el solidó a través de celita. Se deja evaporar el disolvente y se obtiene el compuesto  $[\text{Pt}(\text{SR}_f)(\text{triphos})]\text{OTf}$  correspondiente.

Tabla 2 Muestra los rendimientos obtenidos para cada  $[\text{Pt}(\text{SR}_f)(\text{triphos})]\text{OTf}$  y su apariencia física.

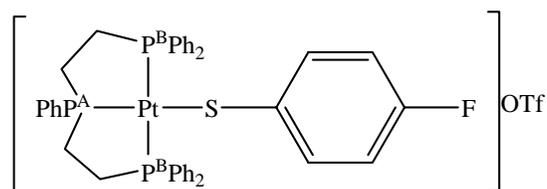
Compuesto $[\text{Pt}(\text{SR}_f)(\text{triphos})]\text{OTf}$	Rendimiento %	Apariencia
$\text{SC}_6\text{H}_5$	97.37	Amarillo
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F} - 2$	75.25	Amarillo
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F} - 4$	89.97	Amarillo
$\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2 - 2,4$	82.45	Amarillo
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3 - 4$	62.01	Amarillo
$\text{SC}_6\text{HF}_4 - 4$	74.5	Blanco
$\text{SC}_6\text{F}_5$	98.3	Blanco
$\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3 - 4$	95.7	Blanco

### 3.2.4.1 Datos Espectroscópicos



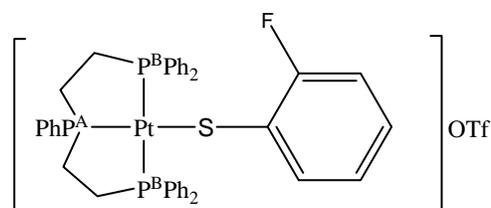
*Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(triphos)]OTf.*

Punto de fusión: 234 – 235 °C. Análisis elemental C: 48.7, H: 3.5, S: 6.0 Análisis calculado C: 49.8, H: 3.9, S: 6.5. IR(KBr):  $\nu = 3052, 2922, 1575, 1471, 1435, 1271, 1147, 1029 \text{ cm}^{-1}$ ; EM – FAB<sup>+</sup>:  $m/z = 838 [M]^+$  (100), 729  $[M]^+$  - SR<sub>f</sub> (20). RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (121.317 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 87.5$  (d, P<sup>A</sup>, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>195</sup>Pt) = 2313.52 MHz), 41.61 (d, P<sup>B</sup>, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>195</sup>Pt) = 2608.78 MHz; <sup>2</sup>J(P<sup>A</sup> – P<sup>B</sup>) = 5.22 Hz). RMN <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} (281.96 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -78.78$  (s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>). RMN <sup>1</sup>H (299.69 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.80$  (m, *o* – H), 6.59 (m, *p* – H), 6.46 (m, *m* – H), 2.1 – 3.2 (m, CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> (triphos)), 7.3 – 8.1 (m, SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (triphos)).



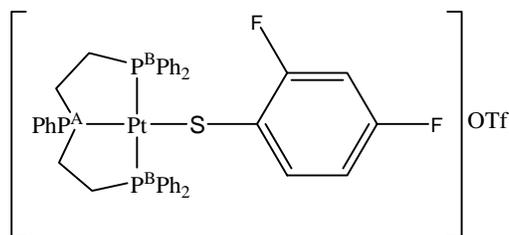
*Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F – 4)(triphos)]OTf.*

Punto de fusión: 105 – 108 °C. Análisis elemental C: 48.9, H: 3.7, S: 6.3 Análisis calculado C: 49.0, H: 3.7, S: 6.4. IR (KBr):  $\nu = 3053, 2917, 1629, 1584, 1481, 1436, 1263, 1151, 1029, 829 \text{ cm}^{-1}$ . EM – FAB<sup>+</sup>:  $m/z = 856 [M]^+$  (100), 728  $[M]^+$  - SR<sub>f</sub> (20). RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (121.317 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 87.66$  (d, P<sup>A</sup>, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>195</sup>Pt) = 2306.36 Hz), 41.83 (d, P<sup>B</sup>, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 2613.17 MHz; <sup>2</sup>J(P<sup>A</sup> – P<sup>B</sup>) = 5.34 Hz). RMN <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} (281.96 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -82.0$  (s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), -108.3 (m, *p* – F). RMN <sup>1</sup>H (299.69 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.73$  (m, *o* – H), 6.12 (m, *m* – H), 2.1 – 3.9 (m, CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> (triphos)), 7.2 – 8.1 (m, SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (triphos)).



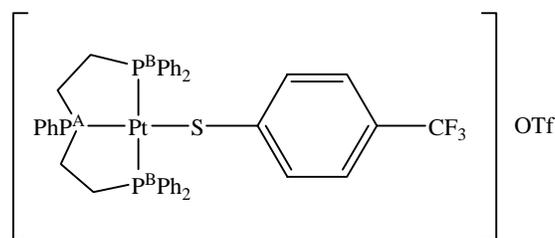
*Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-2)]OTf*

Punto de fusión: d-198 °C. Análisis elemental C: 48.1, H: 3.4, S: 6.4 Análisis calculado C: 49.0, H: 3.7, S: 6.4. IR(KBr):  $\nu=3051, 2917, 1571, 1467, 1436, 1278, 1255, 1221, 1151, 1106, 1027, 998, 732, 750, 722, 706, 693, 636, 519$ . EM – FAB<sup>+</sup>:  $m/z= 856 [M]^+$  (100), 407 ( $M^+ - SR_f - (PPh_2)_2 - (CH_2)_2$ ). RMN<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (121.317 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 86.5$  (d, P<sup>A</sup>, <sup>1</sup>J (<sup>31</sup>P – <sup>195</sup>Pt) = 2353.55 MHz), 39.7 (d, P<sup>B</sup>, <sup>1</sup>J (<sup>31</sup>P – <sup>195</sup>Pt) = 2591.3 MHz; <sup>2</sup>J, (P<sup>A</sup> – P<sup>B</sup>) = 4.7 MHz). RMN <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} (281.96 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -82.0$  (s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), -108.32 (m, *o* – F). RMN <sup>1</sup>H (229.69 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta= 6.9$  (m, *o* – H), 6.5 (m, *p* – H) 6.2, 6.34 (m, *m* – H), 2.1 – 3.9 (m, CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> (triphos)), 7.2 – 8.1 (m, SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (triphos)).



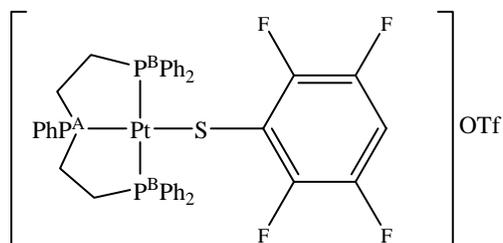
*Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,4)(triphos)]OTf.*

Punto de fusión: 108 – 109 °C. Análisis elemental C: 47.6, H: 3.5, S: 6.4. Análisis calculado C: 49.0, H: 3.7, S: 6.4. IR (KBr):  $\nu= 3053, 2916, 1587, 1476, 1436, 1260, 1151, 1029, 961 \text{ cm}^{-1}$ . EM – FAB<sup>+</sup>:  $m/z = 874 [M]^+$  (100). RMN<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (121.317 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 88.05$  (d, P<sup>A</sup>, <sup>1</sup>J (<sup>31</sup>P – <sup>195</sup>Pt) = 2353.55 MHz), 41.45 (d, P<sup>B</sup>, <sup>1</sup>J (<sup>31</sup>P – <sup>195</sup>Pt) = 2598.49 MHz; <sup>2</sup>J, (P<sup>A</sup> – P<sup>B</sup>) = 4.85 MHz). RMN <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} (281.96 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -78.75$ (s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), -100.42 (m, *o* – F), -114.69 (m, *p* – F). RMN<sup>1</sup>H (229.69 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta= 6.84$  (m, *o* – H), 6.1 y 5.9 (m, *m* – H), 2.1 – 3.9 (m, CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> (triphos)), 7.2 – 8.1 (m, SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (triphos)).



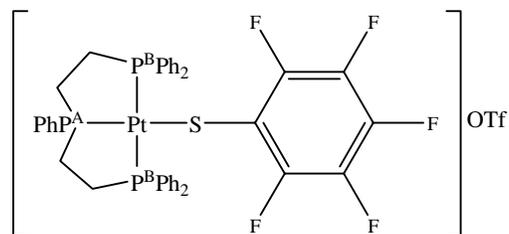
*Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-4)(triphos)]OTf.*

Punto de fusión: 90 – 91 °C. Análisis elemental C: 48.9, H: 3.8, S: 6.0. Análisis calculado C: 47.8, H: 3.5, S: 6.1. IR (KBr):  $\nu = 3054, 2920, 1598, 1436, 1323, 1262, 1154, 1102, 1029, 831 \text{ cm}^{-1}$ . EM – FAB<sup>+</sup>:  $m/z = 907 [M]^+$  (100). RMN<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (121.317 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 89.07$  (d, P<sup>A</sup>,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{195}\text{Pt}) = 2369.93 \text{ MHz}$ ),  $40.98$  (d, P<sup>B</sup>,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{195}\text{Pt}) = 2565.49 \text{ MHz}$ ;  $^2J(\text{P}^{\text{A}} - \text{P}^{\text{B}}) = 4.37 \text{ MHz}$ ). RMN<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} (281.96 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -78.66$  (s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>),  $-62.20$  (s, CF<sub>3</sub>). RMN<sup>1</sup>H (299.69.36 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.84$  (d, *o*-H),  $6.6$  (d, *m*-H) y  $^3J(\text{H} - \text{H}) = 8.1 \text{ MHz}$ ),  $2.1 - 3.9$  (m, CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> (triphos)),  $7.2 - 8.1$  (m, SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (triphos)).



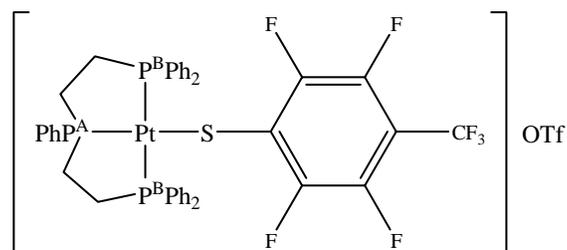
*Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>-4)(triphos)]OTf.*

Punto de fusión: 244 – 245 °C. Análisis elemental C: 46.0, H: 3.3, S: 6.4. Análisis calculado C: 46.5, H: 3.2, S: 6.0. IR (KBr):  $\nu = 3055, 2920, 1625, 1482, 1436, 1262, 1151, 1030, 910 \text{ cm}^{-1}$ . EM – FAB<sup>+</sup>:  $m/z = 910 [M]^+$  (100). RMN<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (121.317MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $88.99$  (d, P<sup>A</sup>,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{195}\text{P}) = 2464.55 \text{ MHz}$ ),  $40.09$  (d, P<sup>B</sup>,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{195}\text{Pt}) = 2549.60 \text{ Hz}$ ;  $^2J(\text{P}^{\text{A}} - \text{P}^{\text{B}}) = 4.00 \text{ Hz}$ ). RMN<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} (281.96 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $-78.77$  (s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>),  $-132.9$  (m, *m*-F),  $-140.4$  (m, *o*-F). RMN<sup>1</sup>H (299.69 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $6.22$  (m, *p*-H),  $2.1 - 3.9$  (m, CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> (triphos)),  $7.2 - 8.1$  (m, SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (triphos)).



*Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(triphos)]OTf.*

Punto de fusión: d – 195 °C, Análisis elemental C: 45.5, H: 3.2, S: 6.3. Análisis calculado: C: 45.7, H: 3.0, S: 5.9. IR (KBr):  $\nu=3055, 2918, 1625, 1573, 1508, 1478, 1274, 1151, 1030, 857$   $\text{cm}^{-1}$ . EM – FAB<sup>+</sup> (m/z): 928 [M]<sup>+</sup>(100), 409 (M<sup>+</sup> – SR<sub>f</sub> – (PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). RMN<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (121.317MHz, CDCl<sub>3</sub>): 88.92(d, P<sup>A</sup>, <sup>1</sup>J (<sup>31</sup>P – <sup>195</sup>Pt) = 2454.85Hz), 41.18 (d, P<sup>B</sup>, <sup>1</sup>J (<sup>31</sup>P – <sup>195</sup>Pt)= 2551.05 MHz; <sup>2</sup>J (P<sup>A</sup> – P<sup>B</sup>)= 4.00 MHz). RMN <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} (281.96 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -78.67 (s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), -132.34 (m, *o* – F), -163.1 (m, *m* – F), -159.7 (m, *p* – F). RMN <sup>1</sup>H (299.69 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.1 – 3.9 (m, CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> (triphos)), 7.2 – 8.1 (m, SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (triphos)).



*Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-4)(triphos)]OTf.*

Punto de fusión: 110 – 111°C, Análisis elemental C: 48.5, H: 3.4, S: 6.1. Análisis calculado: C: 44.7, H: 2.9, S: 5.7. IR (KBr):  $\nu= 3056, 2920, 1641, 1473, 1437, 1324, 1260, 1141, 1029, 972$   $\text{cm}^{-1}$ . EM-FAB<sup>+</sup> (m/z): 978 [Pt SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-4 (triphos)]<sup>+</sup> (100). RMN<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (121.317MHz, CDCl<sub>3</sub>): 98.96 (d, P<sup>A</sup>, <sup>1</sup>J (<sup>31</sup>P – <sup>195</sup>Pt)= 2523.76 Hz), 40.37 (d, P<sup>B</sup>, <sup>1</sup>J (<sup>31</sup>P – <sup>195</sup>Pt)= 2519.27Hz, <sup>2</sup>J (P<sup>A</sup> – P<sup>B</sup>)= 2.91Hz). RMN <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} (281.96 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -82.94(s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), -136.30 (m, *o* – F), 147.28 (m, *m* – F), -60.4 (t, CF<sub>3</sub>) <sup>4</sup>J(<sup>19</sup>F – <sup>19</sup>F)= 21.1 MHz. RMN <sup>1</sup>H (299.69 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.1 – 3.9 (m, CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> (triphos)), 7.2 – 8.1 (m, SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (triphos)).

## Referencias

[1] M. Inés García – Seijo, Alfonso Castiñeiras, Bernard Mahieu, László Jánosi, Zoltán Berente, László Kollár, M. Ester García – Fernández, *Polyhedron* (2000)20, 855 – 868.

[2] G. Annibale, P. Bergamini, V. Bertolasi, M. Cattabriga, V. Ferretti, *Inorg. Chem. Communications*, 2000,3 303–306, (b)G. Annibale, P. Bergamini, M. Cattabriga *Inorg. Chim. Acta*, 2001, 316, 25–32.

## 5. Resultados y discusión.

En este capítulo se describen y se analizan fundamentalmente las evidencias experimentales obtenidas en la caracterización de la familia de compuestos de Tl(I), la serie TISR<sub>f</sub>, los cuales son imprescindibles para la síntesis de los [Pt(SR<sub>f</sub>)(triphos)]OTf.

La caracterización de los compuestos TISR<sub>f</sub> se llevó a cabo por IR y en solo tres casos por espectroscopia RMN de <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F.

Por otro lado y como parte fundamental del trabajo se describen y se analizan las evidencias experimentales obtenidas en la caracterización de la familia de compuestos de platino (II) con el ligante azufrado: SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>, con los ligantes fluoro-azufrados: SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F – 4<sup>-</sup>, SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F – 2<sup>-</sup>, SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub> – 2,4<sup>-</sup>, SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> – 4<sup>-</sup>, SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub> – 4<sup>-</sup>, SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>-</sup>, SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> – 4<sup>-</sup> y con el ligante “triphos”.

En la caracterización de esta nueva familia de compuestos de platino se utilizaron las técnicas espectroscópicas y analíticas: infrarrojo (IR); resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H; <sup>19</sup>F; <sup>31</sup>P; rayos – X; espectroscopia de masas, análisis elemental.

Con base a estas técnicas se discutirá cada uno de los resultados y se llevara a cabo el análisis de los parámetros electrónicos <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub>, los cuales tienen una relación directa con las propiedades del enlace Pt – P, esto con el fin de encontrar alguna tendencia que nos indique la relación que existe entre la electronegatividad grupal del ligante tiolato y el enlace Pt – P principalmente en la posición *trans*.

## 5.1 Espectros de IR de los compuestos TISR<sub>f</sub>

Debido a que estos compuestos son insolubles en casi todos los disolventes presentes en el laboratorio ( diclorometano, etanol, acetona, acetonitrilo, acetato de etilo, tolueno, benceno y DMSO), el único medio espectroscópico que se empleó para la caracterización de todos los compuestos fue el de infrarrojo IR.

Los compuestos TISC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub> – 2,4, TISC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> – 4 y TISC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> son solubles en DMSO por lo tanto se pudo realizar su caracterización por RMN, la cual se muestra en el capítulo 5.2.

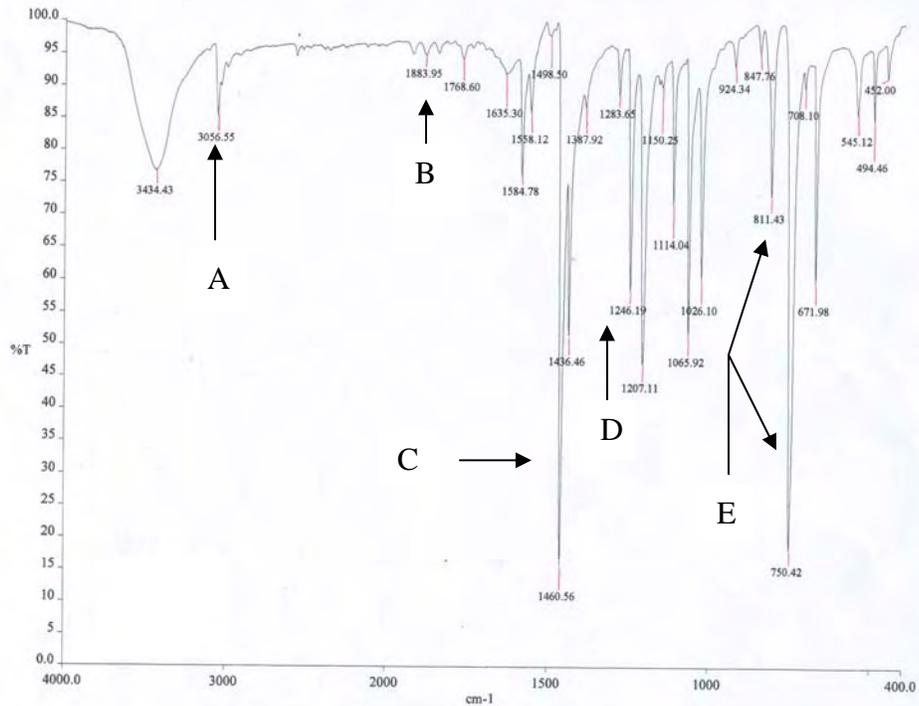
En esta serie de espectros se observa que para los TISR<sub>f</sub> que contienen hidrogeno en el anillo aromático presentan una banda arriba de 3000 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración C – H del anillo aromático del tiolato.

En el espectro del compuesto TISC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> se observa que en la zona alrededor de 1935 – 1631 cm<sup>-1</sup> presenta una combinación de bandas de intensidad débil correspondiente a la reportada para un anillo mono sustituido<sup>1</sup>. Las bandas muy intensas en 741 y 695 cm<sup>-1</sup> nos confirman la mono sustitución (ver apéndice A)

En el espectro del compuesto TISC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F – 4 la zona entre 2000 – 1600 cm<sup>-1</sup> presenta una combinación de bandas de intensidad débil acorde al patrón conocido de disustitución<sup>1</sup>. La banda de 1233 cm<sup>-1</sup> con intensidad media corresponde a la vibración C – F (ver apéndice A).

En el espectro del compuesto TISC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F – 2 la zona entre 2000 – 1600 cm<sup>-1</sup> presenta una combinación de bandas con intensidad débil acorde al patrón de disustitución en posición *orto*<sup>1</sup>. La banda de 1207 cm<sup>-1</sup> con intensidad media corresponde a la vibración C – F.

A continuación se muestra como ejemplo el espectro del compuesto TI(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F – 2 donde se marcan las señales mencionadas anteriormente. Figura 1.



**Figura 1. Espectro correspondiente al compuesto  $TlSC_6H_4F - 2$  donde la asignación de las señales es la siguiente: A) Corresponde a la vibración C – H insaturado; B) Patrón de bandas del anillo aromático el cual es correspondiente a la sustitución del anillo; C) Vibración C – C del anillo; D) Vibración correspondiente al C – F; E) Bandas correspondientes a la disustitución del anillo.**

En el espectro correspondiente al compuesto  $TlSC_6H_3F_2 - 2,4$  se encuentran dos bandas muy parecidas una en  $1257$  y la otra en  $1272\text{ cm}^{-1}$  las cuales están presentes en la región donde aparece la vibración C – F.(ver apéndice A)

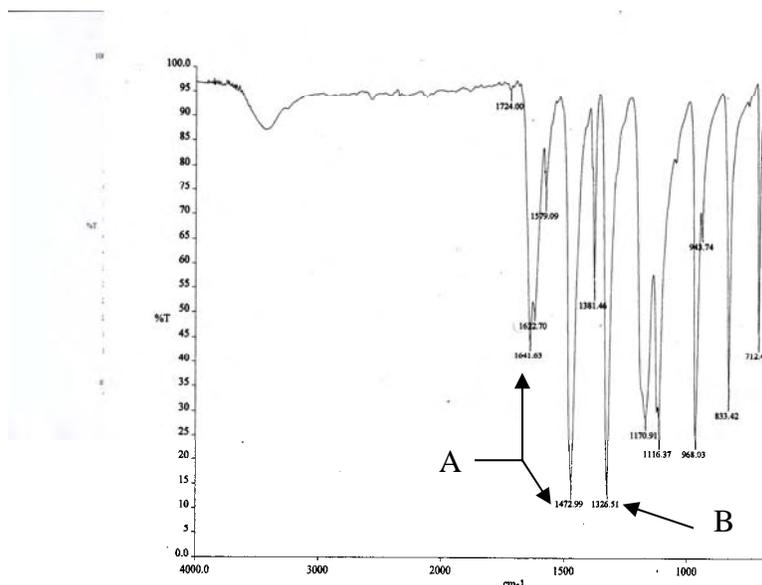
En el espectro del compuesto  $TlSC_6H_4CF_3 - 4$  se encuentra una combinación de señales entre  $2000 - 1600\text{ cm}^{-1}$  acorde al patrón conocido de disustitución muy parecido al del compuesto  $TlSC_6H_4F - 4$ .La banda con intensidad muy grande de  $1328\text{ cm}^{-1}$  es correspondiente al  $CF_3$  y la banda de  $816\text{ cm}^{-1}$  es debida a la sustitución del anillo aromático.(ver apéndice A)

En el espectro del compuesto  $\text{TlSC}_6\text{HF}_4 - 4$  la banda de  $1116 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de C – F tiene una intensidad media y se ve muy bien definida.

En el espectro del compuesto  $\text{TlSC}_6\text{F}_5$  la región de  $2000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  presenta una banda con intensidad media, esta banda es debida la hexasustitución del anillo. En este espectro se observan dos bandas en  $1507$  y  $1473 \text{ cm}^{-1}$  las cuales pertenecen a la vibración de C = C del anillo y la vibración C – F se encuentra en  $1263 \text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro del compuesto  $\text{TlSC}_6\text{F}_4\text{CF}_3 - 4$  se observa una banda de intensidad grande en la región de  $2000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  debida a la hexasustitución del anillo. La banda de  $1326 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración C – F.

A continuación se presenta el espectro de IR del compuesto  $\text{TlSC}_6\text{F}_4\text{CF}_3 - 4$  como ejemplo de este tipo de compuestos donde se señalan las regiones antes mencionadas.



**Figura 2. Muestra el espectro de IR del compuesto  $\text{TlSC}_6\text{F}_4\text{CF}_3 - 4$  solo se señalan dos bandas, las A corresponden a la vibración C = C aromático y la B corresponde a C – F.**

## 5.2 Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{19}\text{F}$ de los compuestos $\text{TISC}_6\text{F}_5$ , $\text{TISC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4$ y $\text{TISC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4$ .

Se llevo a cabo la resonancia magnética de  $^1\text{H}$  y de  $^{19}\text{F}$  a estos compuestos debido a que son solubles en DMSO.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $\text{TISC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4$  (figura 3) se observan tres tipos de señales que integran para uno pertenecientes a los tres átomos de hidrogeno en el anillo del tiolato.

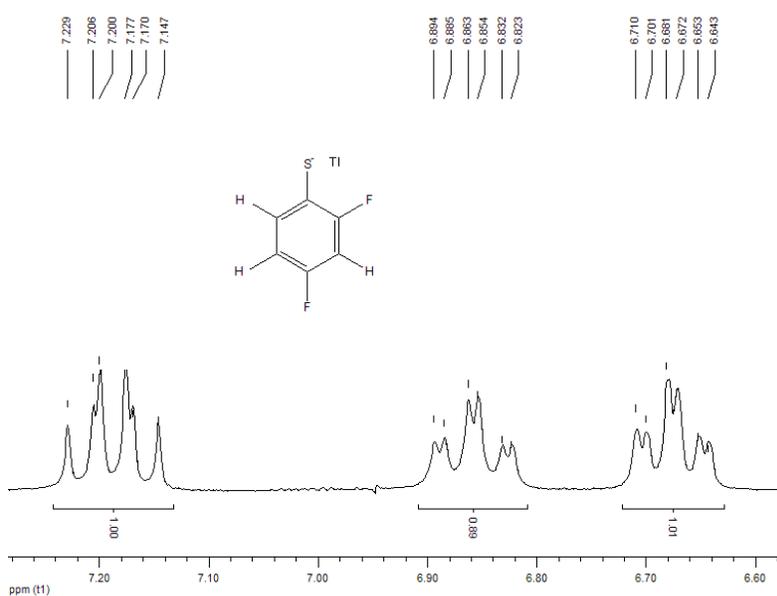
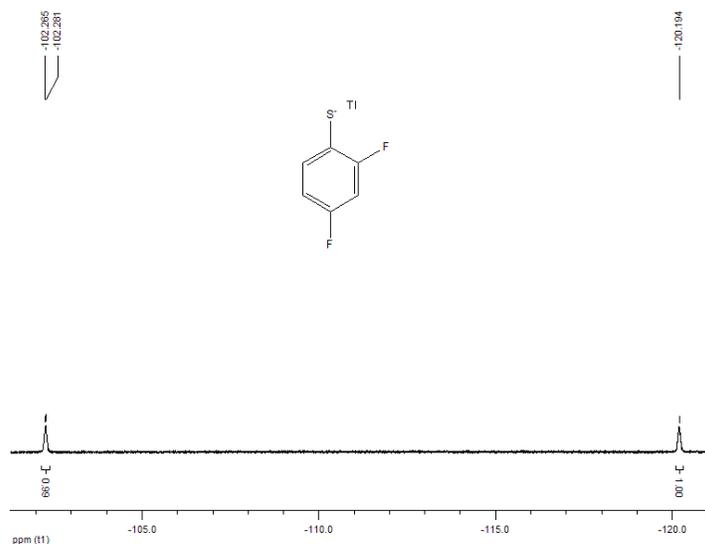


Figura 3 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $\text{TISC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4$

La señal presente en 7.18 ppm es un doblete tripletado el cual corresponde al hidrogeno en posición orto con  $^3\text{J}_{\text{H-H}}=6.9$ , y  $^4\text{J}_{\text{H-F}}=8.7$  Hz.

Las señales en 6.85 y  $\delta=6.67$  ppm corresponde a los hidrógeno en posición meta<sup>2</sup>.

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (figura 4) se observan solo dos señales que integran para un átomo las cuales correspondientes a los átomos de flúor en el anillo del tiolato.



**Figura 4** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto  $\text{TlSC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4}$ .

La señal múltiple en -102.27 ppm pertenece al átomo de flúor en posición *orto*.

La señal múltiple en -120.19 ppm corresponde al átomo de flúor en posición *para*<sup>2</sup>.

#### *Compuesto TlSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-4*

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  solo se observa una señal ancha, esta señal se encuentra en 7.3 ppm y corresponde a los átomos de hidrógeno presentes en el anillo del tiolato (ver apéndice A).

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  solo se observa una señal ancha en -59.9 ppm y corresponde a los átomos de flúor en el  $\text{CF}_3$  (ver apéndice A).

#### *Compuesto TlSC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>*

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  se observan tres multipletes diferentes, uno en -136.7 ppm correspondiente a los átomos de flúor en posiciones *orto*, el segundo en -168.1 correspondiente a los átomos de flúor *meta* y el último en -172.8 ppm correspondiente a el átomo en posición *para* (ver apéndice A).

### 5.3 Análisis de los espectros de IR de los compuestos $[\text{Pt}(\text{SRf}_n)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .

Si se analizan todos los espectros de esta serie se encuentra que existe un patrón de bandas muy parecido para todos ellos.

Esto es debido a que se tiene en común la unidad  $[\text{Pt}(\text{II})(\text{triphos})]^{2+}$  y las bandas características de esta unidad están presentes en todos los espectros.

Las regiones en donde aparecen las bandas son las siguientes. Figura 5

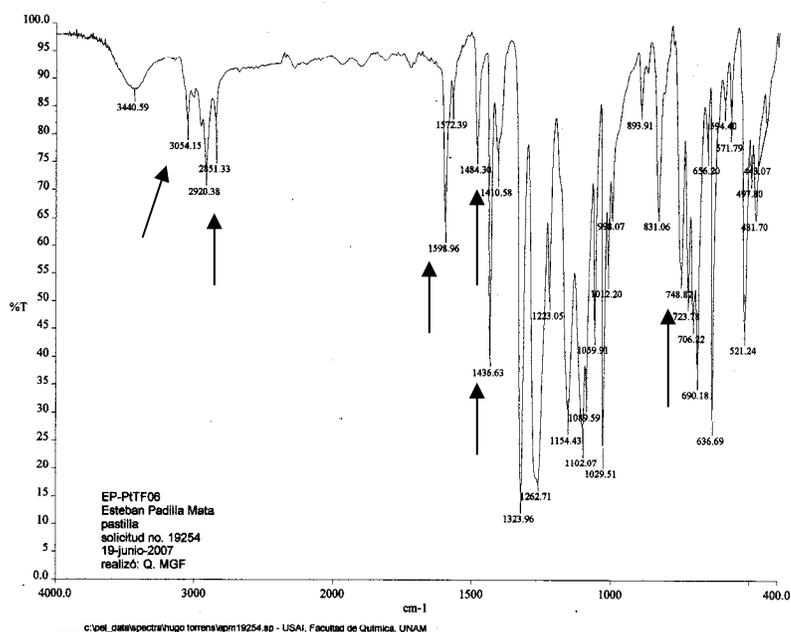


Figura 5. Muestra como ejemplo el espectro del  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3 - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$  donde se indican las señales que se repiten en todos los espectros.

A continuación en la tabla 1 se muestran las asignaciones de las bandas y el tipo de vibración presente del ligante triphos coordinado al platino.

Tabla 1. Asignación de las bandas señaladas anteriormente en la figura 5.

Banda ( $\nu$ $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración
3049 – 3056	C – H Aromático
2916 – 2925	C – H Alifático
1638 – 1583	C=C Aromático
1482 – 1471	CH <sub>2</sub>
1431 – 1436	P – CH <sub>2</sub> –
746 – 728	=C – H Aromático mono sust.

En esta serie de espectros se encuentran dos bandas de intensidad fuerte y algunas veces traslapadas al rededor de la región de  $1260 - 1270 \text{ cm}^{-1}$ , estas bandas corresponden a la vibración C – F y a la vibración del contra ión OTf<sup>3</sup>.

Sí estuviera el ión triflato coordinado al platino aparecería una banda alrededor de  $1339 \text{ cm}^{-1}$  la cual no se observa en ningún espectro<sup>3</sup>. Esto corrobora la sustitución del ligante OTf por el tiolatofluorado. Figura 6.

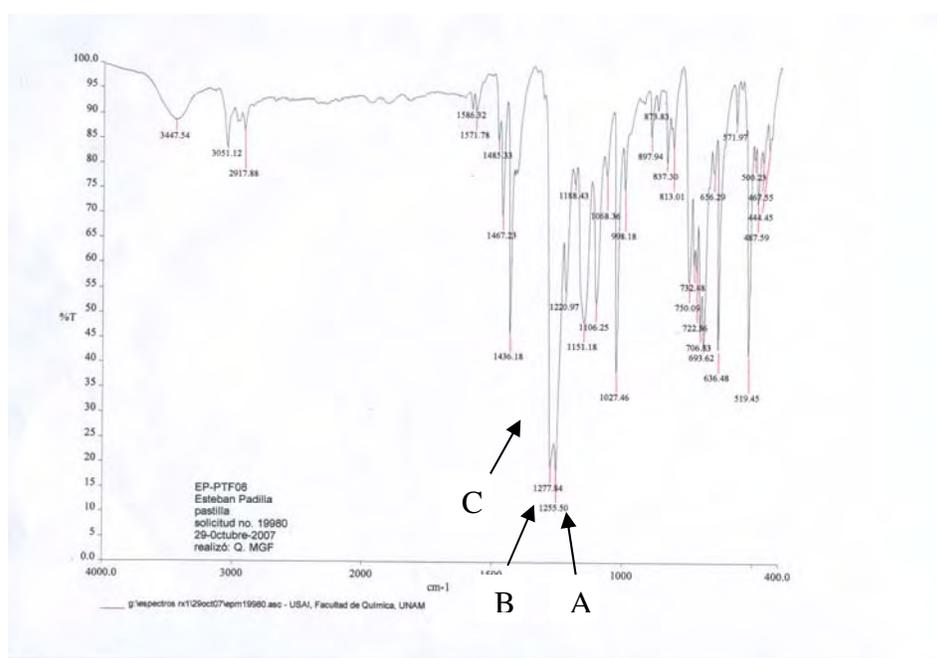
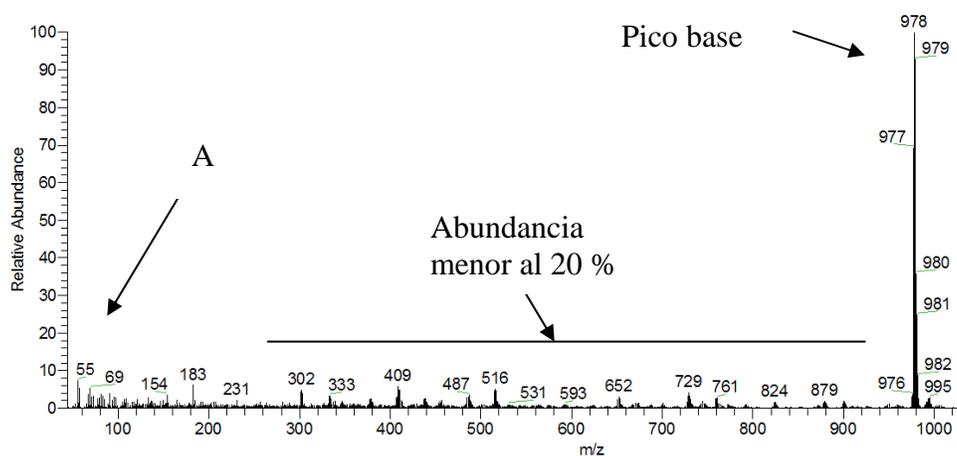


Figura 6. Espectro del  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F} - 2)]\text{OTf}$  donde se señalan las dos bandas casi traslapadas de la vibración C – F y la del OTf sin coordinar (A y B). La flecha C aproximadamente en  $1339 \text{ cm}^{-1}$  nos indica donde aparece la señal correspondiente al OTf coordinado al platino.

#### 5.4 Espectroscopia de masas (FAB)<sup>+</sup> compuestos [Pt(SRf<sub>n</sub><sup>-</sup>)(triphos)]OTf.

Al igual que en los espectros de IR se encontró que estos espectros también son muy parecidos entre si (ver apéndice A).

La serie [Pt(SRf<sub>n</sub><sup>-</sup>)(triphos)]OTf presenta un patrón de fragmentación muy similar y en los ocho se observa que el pico base consiste en el ión [Pt(SRf<sub>f</sub><sup>-</sup>)(triphos)]<sup>+</sup>, también se encontró que las señales de fragmentación son menores al 20% .Figura 7



**Figura 7.** Espectro de masas del compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4)(triphos)]OTf donde se observa que todos los fragmentos son menores al 20% y el pico base resulta ser el ion [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4)(triphos)]<sup>+</sup>, en la parte A del espectro si existe una diferencia significativa en todos los espectros la cual corresponde a la fragmentación de los anillos aromáticos de la triphos.

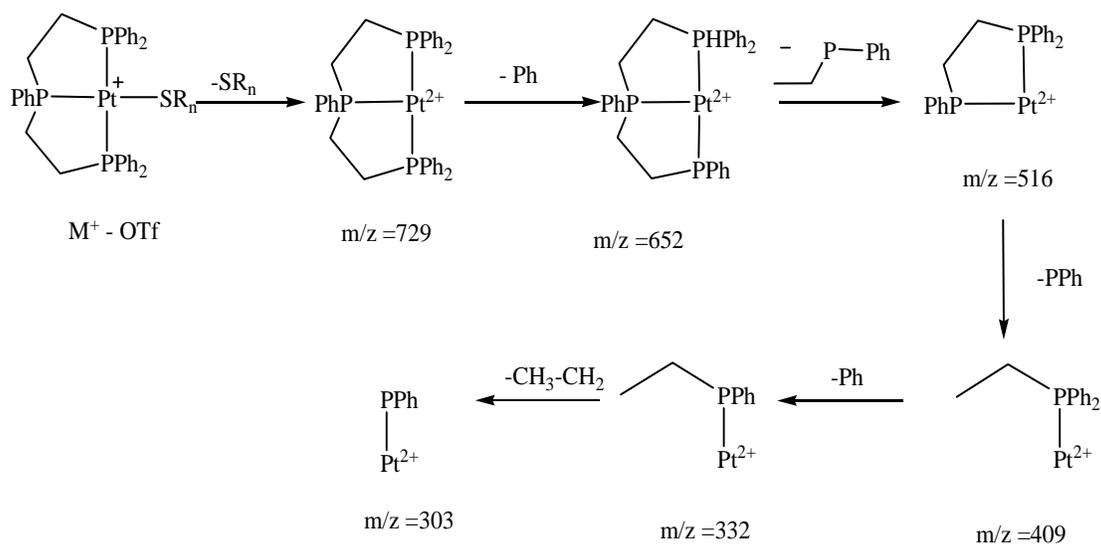
Haciendo un análisis teórico del pico base en el programa mass\_win con el obtenido experimentalmente se observa que son muy parecidos. Figura 8



Es importante mencionar que las masas de los fragmentos difieren en una unidad mayor o menor  $[M^+ - 1]$ ,  $[M^+]$  y  $[M^+ + 1]$ . Esto es debido al método de ionización química empleado (FAB<sup>+</sup>)<sup>4</sup>.

Con estas señales se propone un patrón de fragmentación de la siguiente manera.

Esquema 1.



**Esquema 1. Patrón de fragmentación de los compuestos  $[Pt(SR_f)(triphos)]OTf$ .**

## 5.5 Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$ de los $[\text{Pt}(\text{SR}_f)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .

En los espectros de toda la serie de compuestos se encuentran presentes las señales de los átomos de hidrógeno de la fosfina triphos.

Las señales de las cadenas hidrocarbonadas del ligante están desplazadas a campos altos entre 3.18 y 2.21 ppm y la suma de las integrales es de 8.

Estas señales son de segundo orden debido a la interacción con los demás núcleos tanto de fósforo como de los mismos hidrógenos, además de que estos hidrógenos se encuentran rígidos formando un anillo de cinco miembros.

Las señales múltiples por arriba de 7.1 ppm corresponden a los fenilos del ligante las cuales integran para 25.

Por otro lado las señales de los hidrógenos de los tiolatos se desplazan a campos más altos (entre 6.8 y 6.4ppm) a los que comúnmente se encuentran las señales de los anillos aromáticos<sup>4</sup> (alrededor de 7). Figura 10.

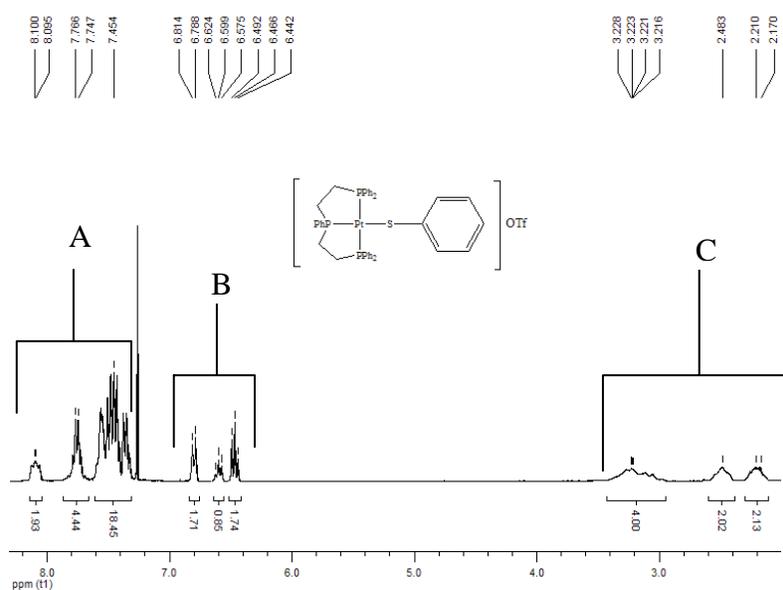


Figura 10. Espectro del  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{triphos})]\text{OTf}$  en el cual se indican las señales de los protones tanto del ligante triphos como del tiolato. Los hidrógenos de la región A corresponden a los de los fenilos; los

**de la región B a los del ligante tiolato y los de la región de C corresponden a los de las cadenas hidrocarbonadas.**

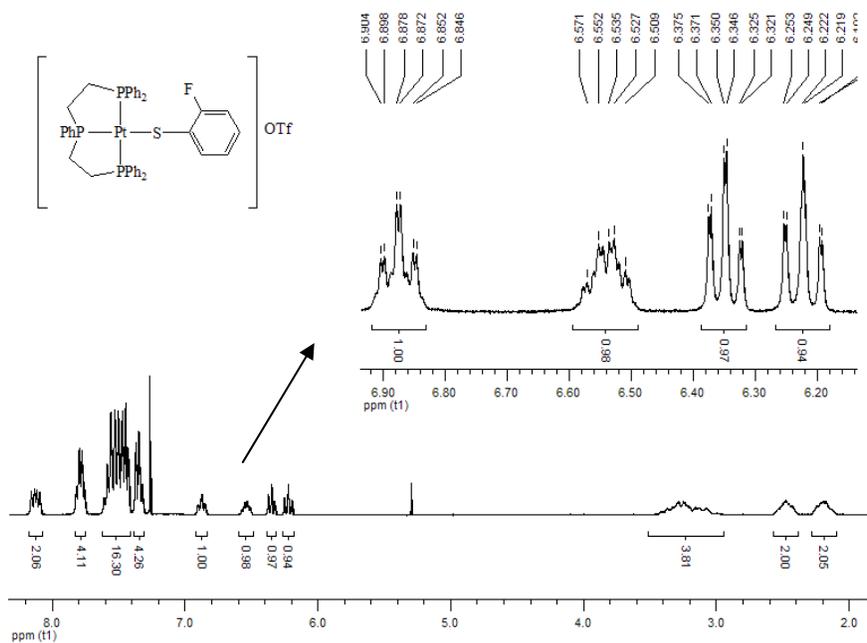
El desplazamiento de los protones del tiolato hacia campos más altos nos indica que la parte de la molécula  $[\text{Pt}(\text{triphos})]^{2+}$  provee de densidad electrónica al los protones del ligante tiolato, esto es congruente con lo señalado por Meek quien menciona que este tipo de ligantes son altamente nucleófilos<sup>5</sup> y esta densidad electrónica donada hacia el metal se distribuye hacia el tiolato.

En la figura 10 la señales correspondientes a los hidrógenos del tiolato integran para 2,1,2 debido a que los dos protones *orto* están presentes en el mismo ambiente químico, del mismo modo los protones en posición *meta*.

Conforme a las integrales se puede asignar al multiplete en 6.5 ppm que corresponde al hidrogeno en posición *para* y sabiendo que el protón *orto* para en el compuesto  $\text{TlSC}_6\text{H}_3\text{F}_2 - 2,4$  se encuentra a menores campos se intuye que el multiplete en 6.7 corresponde a los hidrógenos en *orto* y el de 6.4 corresponde a los hidrógenos en *meta*.

Para el espectro del compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F} - 2)(\text{tripos})]\text{OTf}$  las señales de los hidrógenos del tiolato se encuentran de 6.8 a 6.2 ppm y todas integran para 1.

Estas señales son multipletes de segundo orden debido a las interacciones tanto con átomos de hidrogeno como con el átomo de flúor. Figura 11.



**Figura 11. Espectro de RMN del compuesto  $[Pt(SC_6H_4F - 2)(triphos)]OTf$  en el cual se observa que las señales de los hidrógenos del tiolato fluorado son multipletes de segundo orden.**

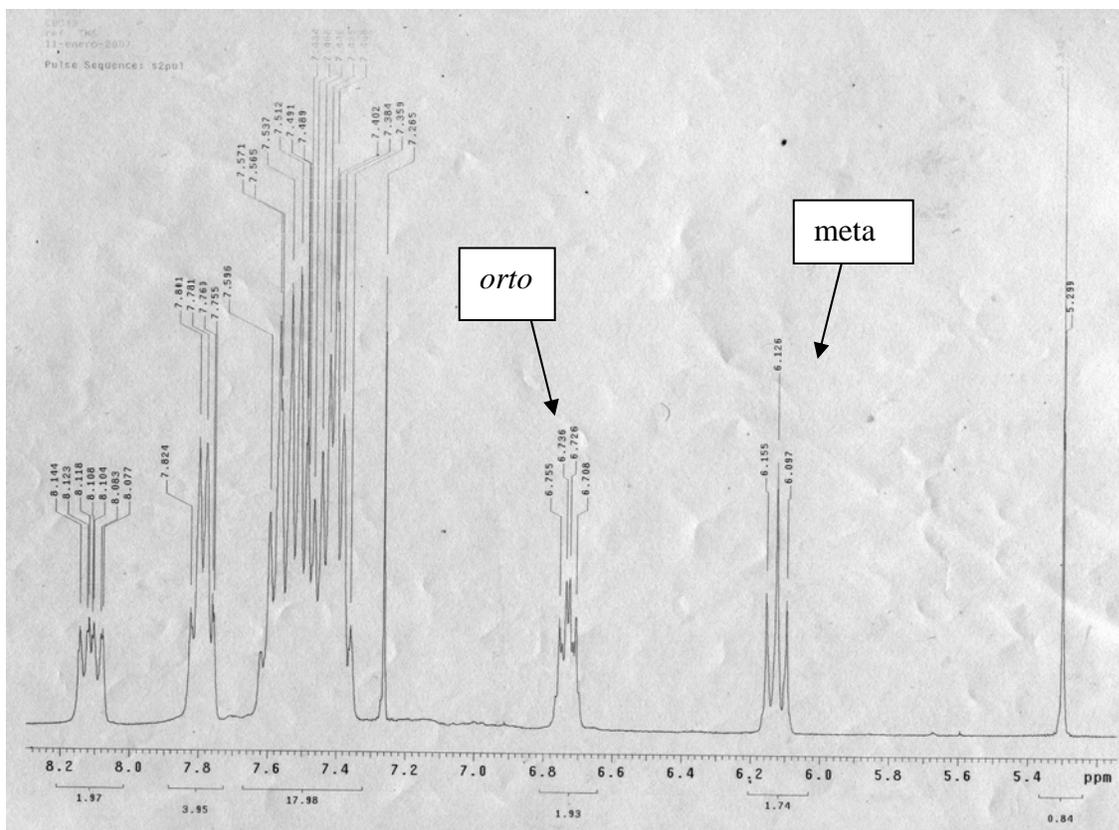
Con la información previa de la región en donde se encuentran localizadas las señales de los hidrógenos del tiolato (espectro  $[Pt(SC_6H_5)(triphos)]OTf$ ) se puede intuir que señal le corresponde a cada hidrógeno en el tiolato por lo tanto:

El multiplete en 6.5 ppm corresponde al átomo de hidrógeno en posición *para*.

El multiplete en 6.9 ppm corresponde al átomo de hidrógeno en posición *orto*.

Las dos señales en 6.2 y 6.34 ppm corresponden a los átomos de hidrógeno en posición *meta*.

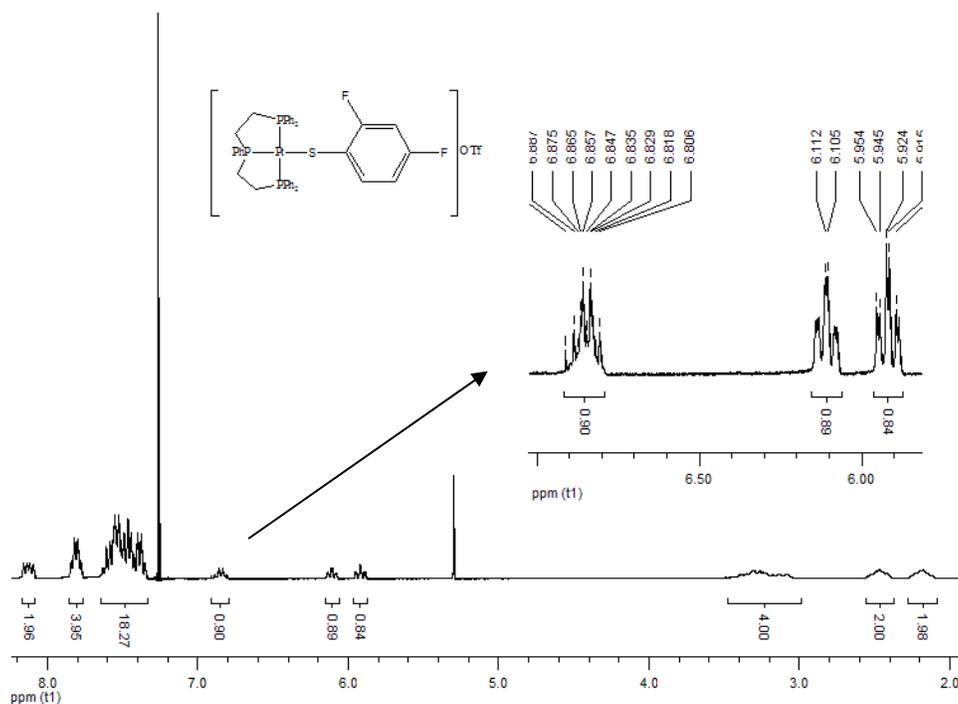
En el espectro del compuesto  $[Pt(SC_6H_4F - 4)(triphos)]OTf$  se observan solo dos señales en la región donde se han encontrado las señales de los ligantes tiolato fluorado. Estas dos señales integran para dos átomos y presentan multiplicidad de segundo orden. Figura 12.



**Figura 12. Ampliación del espectro correspondiente al  $[Pt(SC_6H_4F - 4)(triphos)]OTf$  en la cual se indican las señales correspondientes a los átomos de hidrogeno del anillo.**

La señal de los hidrógenos en *orto* es claro que presenta acoplamiento de segundo orden, sin embargo la señal de los hidrógenos en posición *meta* se podría pensar que es una señal tipo triplete pero es de segundo orden ya que si fuera de primer orden debería ser doble de dobles. Con el átomo de flúor tendría un acoplamiento y con el átomo de hidrogeno otro acoplamiento y las constantes serian  $^1J_{H-F} > ^1J_{H-H}$  lo cual no se observa.

Para el espectro del compuesto  $[Pt(SC_6H_3F_2 - 2,4)(tripos)]OTf$  las señales de los hidrógenos del tiolato se encuentran de 6.8 a 5.9 ppm y todas integran para 1. Figura 13



**Figura 13** Espectro de RMN del [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub> – 2,4)(triphos)]OTf en el cual se observa que las señales de los hidrógenos del tiolato fluorado son multipletes de segundo orden.

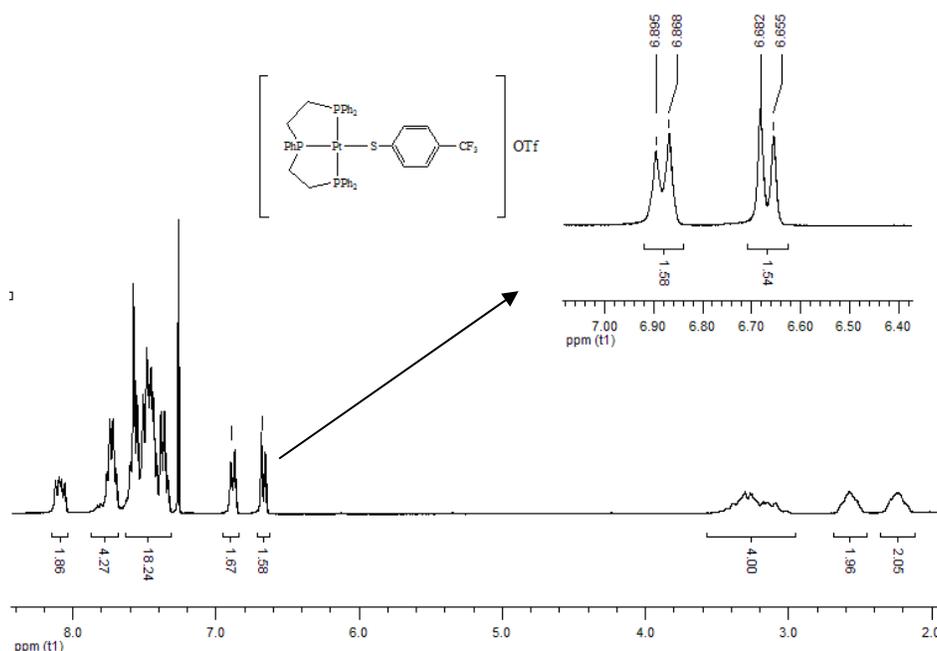
Conforme a los análisis anteriores de las asignaciones de los hidrógenos de los tiolatos se intuye que la señal de 6.8 ppm corresponde al hidrogeno en posición *orto* la cual presenta un acoplamiento de segundo orden.

Las dos señales restantes en 6.1 y 5.9 ppm corresponden a los hidrógenos en posición *meta*.

Analizando este espectro y comparándolo con los anteriores se observa que las señales de los hidrógenos *meta* se encuentran a campos todavía más altos que en los compuestos anteriores.

Esto me indico que la densidad electrónica donada por el metal hacia el tiolato está distribuida en mayor porción en los hidrógenos en posición *meta* a pesar de tener dos átomos de flúor a tres enlaces de distancia.

Para el espectro del compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3 - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$  se observan solo dos señales que integran para dos correspondientes a los protones *orto* y *meta* del tiolato. Figura 14.



**Figura 14. Espectro del  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3 - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$  en el cual se observan solo dos señales tipo doblete para los protones del anillo tiolato.**

Debido a que este tiolato es simétrico tanto los dos hidrógenos *meta* tienen el mismo ambiente químico como los *orto* y estas señales son tipo doblete ya que cada uno tiene un hidrogeno adjunto.

El doblete de 6.6 ppm corresponde a los hidrógenos en posición *meta* con una constante de acoplamiento  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1\text{MHz}$ .

El doblete de 6.8 ppm corresponde a los hidrógenos en posición *orto* con la misma constante de acoplamiento.

El espectro del compuesto  $[\text{Pt}(\text{S}_6\text{HF}_4 - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$  como es de esperarse solo presenta una señal en la región donde aparecen las señales del ligante tiolato, esta señal es tipo multiplete de segundo orden y se encuentra en 6.2 ppm (ver apéndice A).

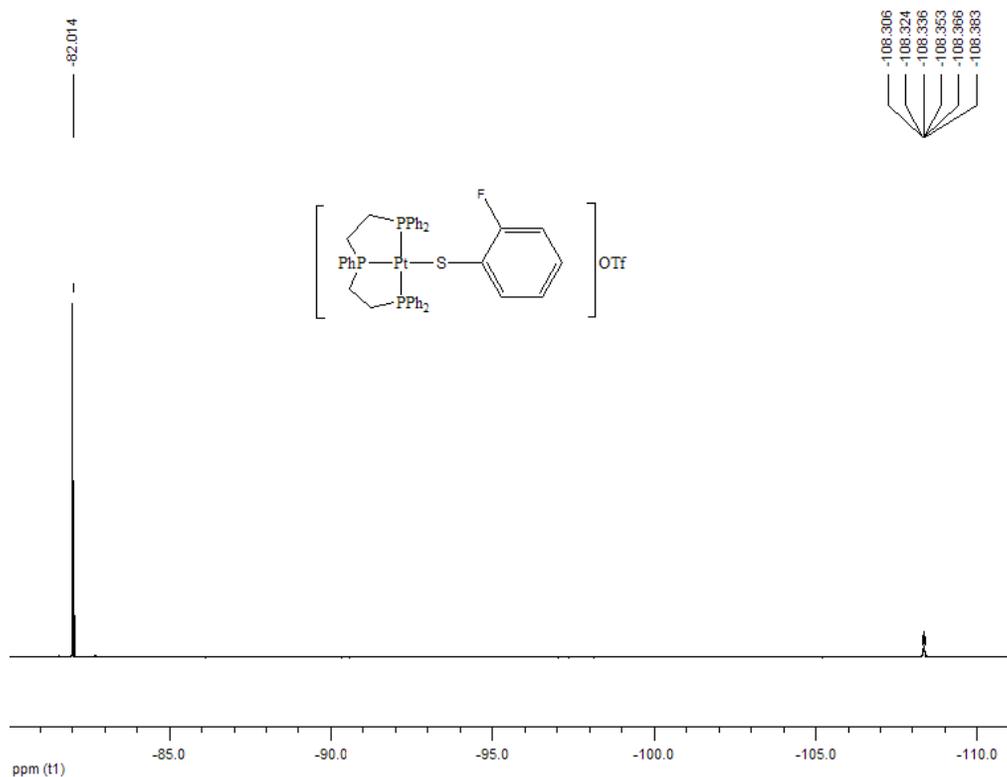
Por último se tienen los espectros de los compuestos  $[\text{Pt}(\text{S}_6\text{F}_5)(\text{triphos})]\text{OTf}$  y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3 - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$  los cuales solo presentan las señales del ligante triphos en la región ya establecida (ver apéndice A).

## 5.6 Espectroscopia de RMN $^{19}\text{F}$ de los $[\text{Pt}(\text{SR}_f)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .

Para esta serie de espectros se observa que está presente una señal tipo singlete alrededor de -78 a 82 ppm en todos los espectros. Esta señal integra para tres átomos aproximadamente y corresponde a los tres átomos de flúor contenidos en el contra ión triflato.

En el espectro del compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F} - 2)(\text{triphos})]\text{OTf}$  solo se observa un señal tipo singlete en -120 ppm correspondiente el átomo de flúor del tiolato (ver anexo A).

En el espectro del compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F} - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$  solo se observa una señal en -108.3 ppm correspondiente al átomo de flúor en el tiolato.

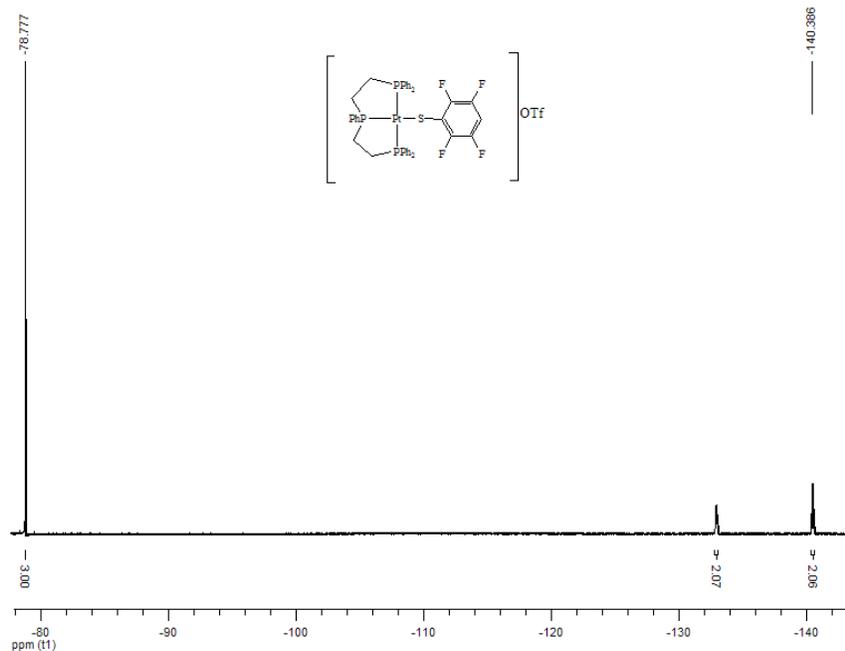


**Figura 15.** Espectro del  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F} - 2)(\text{triphos})]\text{OTf}$  en el cual se observan dos señales, la del ión triflato en -82.01 ppm y la del flúor en posición *para* en -108.3 ppm.

En el espectro del compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)(\text{triphos})]\text{OTf}$  se observan dos multipletes, uno en  $-100.4$  ppm correspondiente a la señal de flúor en posición *orto* y otro en  $-114.7$  ppm correspondiente a la señal *para* (ver apéndice A).

En el espectro correspondiente al compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)(\text{triphos})]\text{OTf}$  solo se observan dos señales la correspondiente al triflato y la correspondiente al  $\text{CF}_3$  la cual se encuentra en  $-62.6$  ppm(ver anexo A).

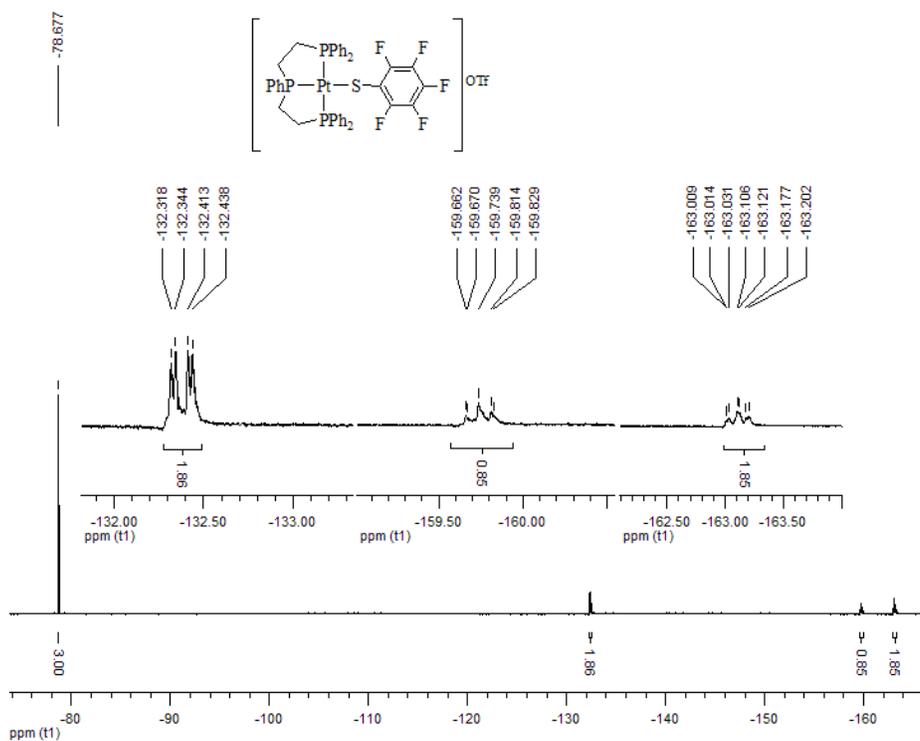
En el espectro del compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4-4)(\text{triphos})]\text{OTf}$  se observan dos tipos de señales correspondientes a los átomos de flúor del tiolato. Figura 17



**Figura 17. Espectro del  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4-4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .**

La señal de  $-132.9$  ppm es un multiplete y pertenece a los átomos de flúor en posición *meta*. La señal de  $-140.4$  es un multiplete y corresponde a los átomos de flúor en posición *orto*.

Para el compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{triphos})]\text{OTf}$  se observan tres tipos de señales que integran para 2, 1 y 2 correspondientes a los átomos de flúor en *orto para* y *meta* Figura 19.



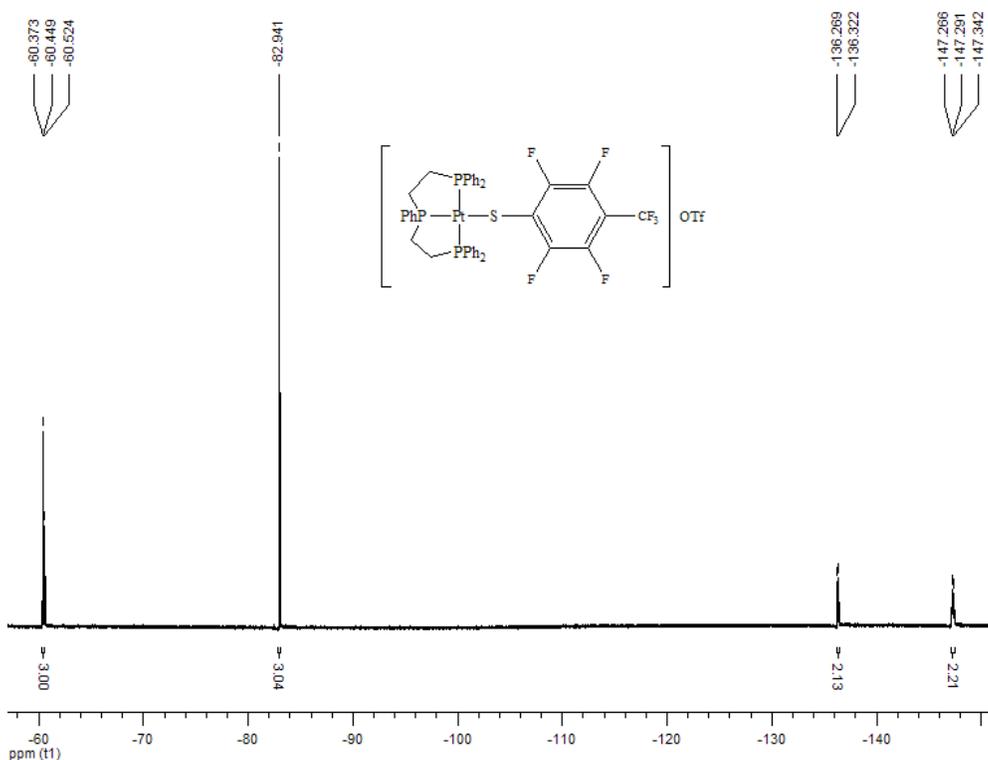
**Figura 19. Espectro del compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .**

El multiplete de -159.7 ppm integra para uno y corresponde al átomo de flúor en posición *para*.

La señal que se encuentra en -163.1 ppm integra para dos y corresponde a los átomos de flúor en posición *meta*.

Por último la señal a -132.17 ppm integra para dos corresponde a los átomos de flúor en posición *orto*.

En el compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3 - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$  se observan tres tipos de señales correspondientes a los átomos en *orto*, *meta* y a los átomos de flúor del  $\text{CF}_3$  Figura 20.



**Figura 20. Espectro del compuesto  $[Pt(SC_6F_4CF_3 - 4)(triphos)]OTf$ .**

El triplete que integra para tres en -60.4ppm corresponde al trifluorometilo con  $^4J_{F-F} = 21.1$  MHz. Los átomos de flúor en posiciones *orto* y *meta* presentan multipletes en -136.3 ppm y -147.3 ppm e integran para dos.

## 5.7 Espectroscopia de RMN $^{31}\text{P}$ de los $[\text{Pt}(\text{SR}_f)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .

En todos los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  se observan solo dos tipos de señales con intensidad 1:2 y con acoplamiento al átomo de platino 195 (llamados comúnmente satélites de platino). Figura 21.

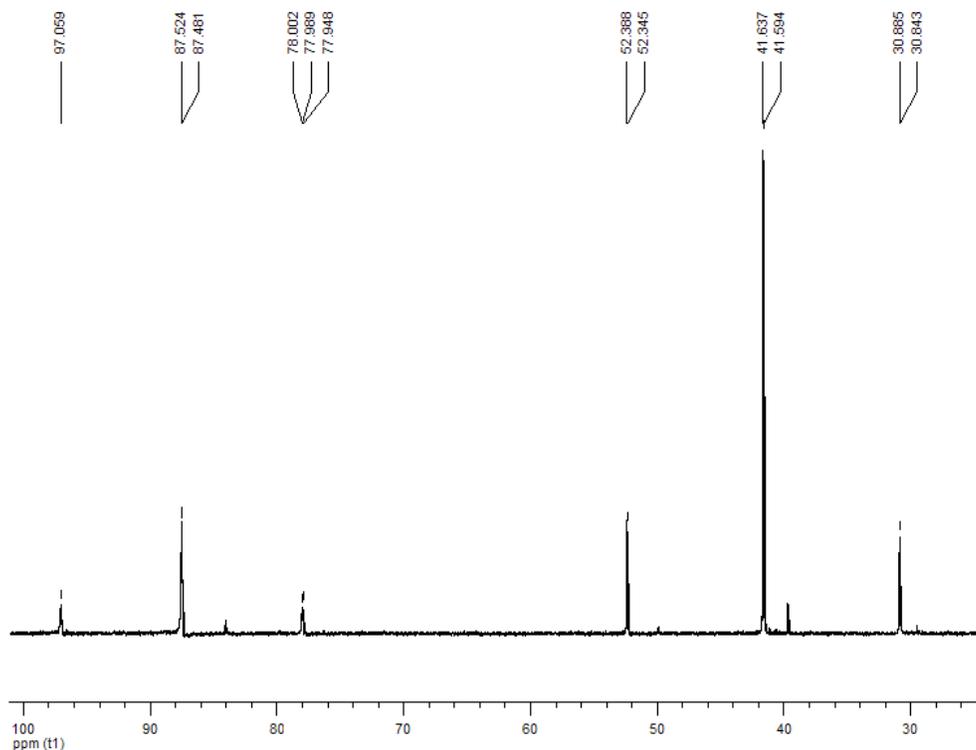


Figura 21. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .

El acoplamiento a platino 195 es de intensidad de 1/3 con respecto a la señal que no está acoplada, esto es debido a la proporción que tiene el platino 195 (33.8 %) <sup>7</sup> al demás platino que no es activo en RMN.

El hecho de que solo estén presentes dos señales con intensidad 1:2, indica que el ligante triphos se encuentra coordinado al platino de forma tridentada.

La señal más grande de 41.5 ppm con satélites en 52.3 y 30.8 ppm, corresponde a los átomos de fósforo del ligante triphos en posición *cis*.

La señal de menor intensidad en 87.5 ppm con satélites en 79.1 y 77.9 ppm, corresponde al átomo en posición *trans*.

En estas dos señales se puede apreciar un ligero acoplamiento de los fósforos.

Las señales de los átomos de fósforo en posición *cis* se encuentran a mayor campo que la señal del fósforo *trans*.

El hecho de que las señales de los fósforos en *cis* se encuentran a mayores campos es debido al incremento de densidad electrónica por enlace  $\pi$  entre los dos átomos de fósforo y el platino, en este caso el metal puede usar los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  para llevar a cabo el enlace  $\pi$ <sup>8</sup>.

En el caso del fósforo en posición *trans*, el platino solo puede usar el orbital  $d_{xz}$ <sup>8</sup> para llevar a cabo el enlace  $\pi$ .

A continuación se presentan los datos obtenidos del espectro 21

Tabla 2. Datos obtenidos del compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(triphos)]OTf.

Fósforo	$\delta$ ppm	$^1J(^{195}\text{Pt} - ^{31}\text{P}_1)$ MHz.	J (P <sub>1</sub> - P <sub>2</sub> ) MHz.
<i>Trans</i>	87.5	2313.5	5.2
<i>Cis</i>	41.5	2608.7	

Conforme a estos datos se observa que la constante de acoplamiento *cis* es de mayor magnitud que la *trans*.

Esto indica que el argumento de que está presente más densidad electrónica en esta parte de la molécula debido al enlace  $\pi$  de las dos fosfinas es correcto.

Siguiendo con el análisis se tiene el espectro del  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F} - 2)(\text{triphos})]\text{OTf}$  el cual es idéntico al anterior solo que los parámetros electrónicos si cambiaron (ver apéndice A).

Tabla 3. Datos obtenidos del compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F} - 2)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .

Fósforo	$\delta$ ppm	$^1J (^{195}\text{Pt} - ^{31}\text{P}_1)$ MHz.	J (P <sub>1</sub> -P <sub>2</sub> ) MHz.
<i>Trans</i>	86.5	2353.5	4.7
<i>Cis</i>	39.7	2591.3	

Las señales de los fósforos *cis* y la del *trans* se desplazaron a campos más altos y las tres constantes cambiaron significativamente. La constante *trans* aumentó, la *cis* y la constante fósforo disminuyeron.

Siguiendo con el análisis se presentan continuación los datos obtenidos de los espectros restantes de esta serie de compuestos.

Tabla 4. Datos obtenidos del compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F} - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .

Fósforo	$\delta$ ppm	$^1J (^{195}\text{Pt} - ^{31}\text{P}_1)$ MHz.	J (P <sub>1</sub> - P <sub>2</sub> ) MHz.
<i>Trans</i>	87.6	2306.3	5.3
<i>Cis</i>	41.8	2612.9	

Tabla 5. Datos obtenidos del compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2 - 2,4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .

Fósforo	$\delta$ ppm	$^1J (^{195}\text{Pt} - ^{31}\text{P}_1)$ MHz.	J (P <sub>1</sub> -P <sub>2</sub> ) MHz.
<i>Cis</i>	88	2353.5	4.8
<i>Trans</i>	41.4	2598.4	

Tabla 6. Datos obtenidos del compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4)(triphos)]OTf.

Fósforo	δ ppm	<sup>1</sup> J ( <sup>195</sup> Pt - <sup>31</sup> P <sub>1</sub> ) MHz.	J (P <sub>1</sub> - P <sub>2</sub> ) MHz.
<i>Trans</i>	88	2369.9	4.4
<i>Cis</i>	41.4	2565.5	

Tabla 7. Datos obtenidos del compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub> - 4)(triphos)]OTf.

Fósforo	δ ppm	<sup>1</sup> J ( <sup>195</sup> Pt - <sup>31</sup> P <sub>1</sub> ) MHz.	J (P <sub>1</sub> - P <sub>2</sub> ) MHz.
<i>Trans</i>	89	2464.5	4.0
<i>Cis</i>	41	2550.2	

Tabla 8. Datos obtenidos del compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(triphos)]OTf.

Fósforo	δ ppm	<sup>1</sup> J ( <sup>195</sup> Pt - <sup>31</sup> P <sub>1</sub> ) MHz.	J (P <sub>1</sub> - P <sub>2</sub> ) MHz.
<i>Trans</i>	88.9	2454.8	4.0
<i>Cis</i>	41	2551.0	

Tabla 9. Datos obtenidos del compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4)(triphos)]OTf.

Fósforo	δ ppm	<sup>1</sup> J ( <sup>195</sup> Pt - <sup>31</sup> P <sub>1</sub> ) MHz.	J (P <sub>1</sub> - P <sub>2</sub> ) MHz.
<i>Trans</i>	89.9	2523.7	2.9
<i>Cis</i>	40.4	2519.3	

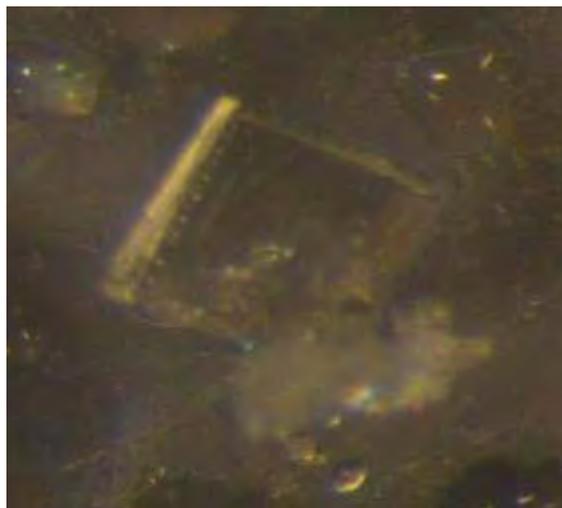
Analizando todos estos datos se observa que existe una disminución considerable de la constante en posición *cis* mientras que la constante en posición *trans* aumenta.

Por otro lado se observa que existe una disminución de la constante entre los dos fósforos.

En el capítulo 5.9 se discutirán estos datos tratando de encontrar una relación que indique como es este fenómeno y como afecta el variar la electronegatividad grupal de los tiolatos en la fuerza de enlace Pt – P principalmente en posición *trans*.

## 5.8 Difracción de rayos – X del compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4)(triphos)]OTf.

Después de llevar a cabo varias recritalizaciones con diclorometano acetona y cloroformo se lograron crecer cristales de una disolución etanólica. Figura 22.



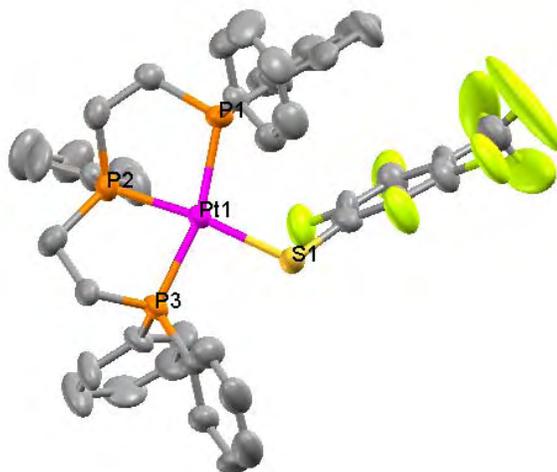
**Figura 22.** Monocristal del compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4)(triphos)]OTf el cual es de forma ortorrómbica y de apariencia traslúcida.

Después de llevar a cabo su difracción se obtuvieron las dimensiones y los ángulos del sistema cristalino.

Tabla 10. Dimensiones de la celda unitaria.

<b>Dimensiones de la celda unitaria</b>	
a	11.1223(4) Å
b	13.6579(6) Å
c	16.7386(7) Å
$\alpha$	67.229(3) °
$\beta$	81.640(2)°
$\gamma$	71.075(2) °

A continuación se presenta la estructura de rayos – X de este compuesto



**Figura 23. Estructura cristalina del [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-4)(triphos)]OTf**

Las dimensiones y los ángulos del sistema cristalino corresponden a un sistema cristalino triclinico<sup>9</sup>.

De esta estructura cristalina se determinaron las distancias y los ángulos de enlace entre P – Pt y Pt – S.

Tabla 11. Distancias y ángulos de enlace seleccionados de la estructura cristalina

Distancia de enlace (Å)		Ángulo de enlace (°)	
Pt1 – S1	2.355(4)	P1 – Pt – S1	102.92
Pt1 – P1	2.325(3)	P1 – Pt1 – P2	84.36
Pt1 – P2	2.239(4)	P2 – Pt1 – P3	82.58
Pt1 – P3	2.291(3)	P3 – Pt – S1	90.2

Las distancias Pt – P encontradas en este compuesto se encuentran en el rango establecido para compuestos de platino con fosfinas polidentadas el cual es de 2.7 Å<sup>10</sup>.

Analizando la estructura cristalina se observa que las tres distancias de enlace P – Pt son un poco diferentes sin embargo las distancias Pt1 – P2 y Pt – P3 son de magnitudes más similares.

Por otro lado los ángulos que se forman entre P1 – Pt – S, y P3 – Pt – S son mayores que los otros dos ángulos P1 – Pt – P2, y P2 – Pt – P3.

Esta distorsión angular es debida a que al momento de ir evaporando el disolvente, el empaquetamiento de las moléculas en la red cristalina ocasiona interacciones intermoleculares, las cuales provocan una distorsión en los enlaces y en los ángulos de la molécula (acortamiento o alargamiento) ocasionando una distorsión en la geometría cuadrada correspondiente a compuestos de Pt (II).

## 5.9 Análisis de la influencia *cis* y *trans* de los tiolatos SR<sub>f</sub>.

Estudios con RMN han demostrado que el aumento de grupos electroattractores disminuyen considerablemente la basicidad de los ligantes del tipo SR<sub>f</sub> que cuando se tiene solo SR<sup>11</sup>.

Por otro lado se han llevado a cabo estudios teóricos de la electronegatividad de Mulliken de la serie de ligantes tiolato, los cuales indican que el número de átomos de flúor es proporcional a la electronegatividad grupal del tiolato<sup>2</sup>.

A continuación se presentan los valores obtenidos de este estudio.

Tabla 11. Datos tomados de la referencia 2

Tiol	# átomos de flúor	X
2,4 – C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> SH	2	4.55
4 – CF <sub>3</sub> – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SH	3	4.78
4 – C <sub>6</sub> HF <sub>4</sub> SH	4	5.07
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> SH	5	5.27
4 – CF <sub>3</sub> – C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> SH	7	5.63

De estos resultados se obtuvo una grafica de la electronegatividad grupal vs el número de átomos de flúor encontrándose que esta tendencia es lineal con un coeficiente r de 0.9954

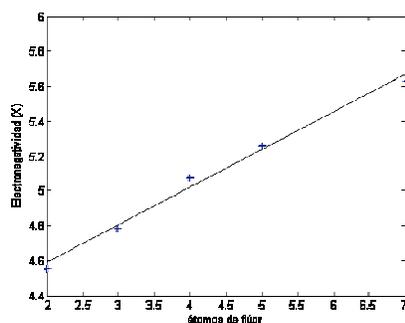


Gráfico 1. Electronegatividad (X) vs. Número de átomos de flúor en el compuesto.

En el caso de la constatación de acoplamiento J se ha asumido que en un enlace covalente la magnitud de la constante de acoplamiento por ejemplo  $^1J_{Pt-P}$  está dominada por el término de contacto de Fermi<sup>12</sup> el cual es sensible en compuestos de este tipo al cambio en la densidad electrónica del enlace Pt – P<sup>13</sup>.

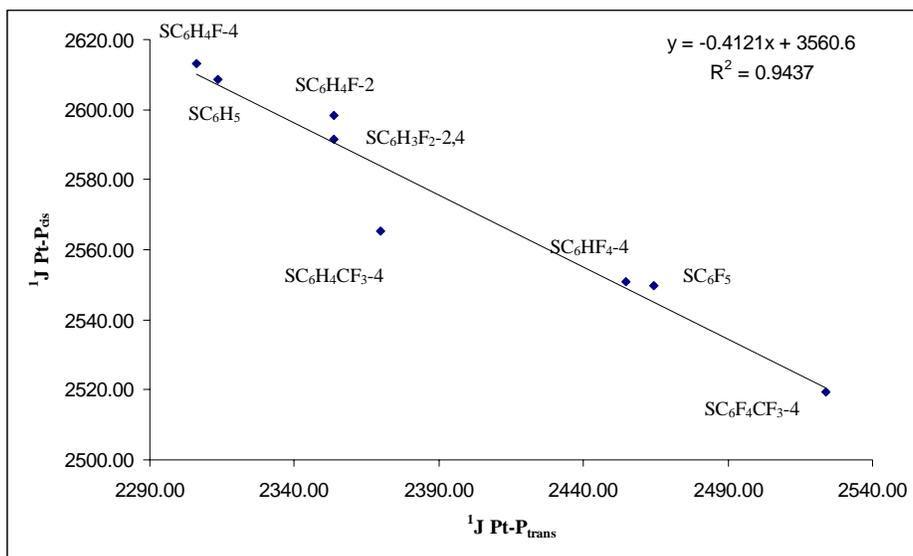
Teniendo en cuenta estos aspectos se analizarán las magnitudes de las constantes de acoplamiento  $^1J_{Pt-P\ cis}$ ,  $^1J_{Pt-P\ trans}$  y  $J_{P-P}$  con el fin de encontrar una relación que indique como repercute en la fuerza del enlace Pt – P *trans* el ir variando la electronegatividad grupal del tiolato en la serie de compuestos [Pt(SR<sub>f</sub>)(triphos)]OTf.

Comparando las magnitudes de las  $^1J_{Pt-P\ cis}$  y  $^1J_{Pt-P\ trans}$  obtenidas en el capítulo 5.7, se observa que al aumentar la electronegatividad grupal del tiolato existe una disminución en la magnitud de las  $^1J_{Pt-P\ cis}$ , y un aumento en la magnitud de  $^1J_{Pt-P\ trans}$ .

Tabla 12. Muestra las constantes  $^1J_{Pt-P\ cis}$ , vs  $^1J_{Pt-P\ trans}$ .

Tiolato	$^1J_{P-Pt\ trans}$	$^1J_{P-Pt\ cis}$
SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	2313.52	2608.78
SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F – 4 <sup>-</sup>	2306.36	2612.93
SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F – 2 <sup>-</sup>	2353.55	2591.33
SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> – 2,4 <sup>-</sup>	2353.55	2598.49
SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> – 4 <sup>-</sup>	2369.93	2565.49
SC <sub>6</sub> HF <sub>4</sub> – 4	2464.55	2550.20
SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> <sup>-</sup>	2454.85	2551.05
SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> – 4 <sup>-</sup>	2523.76	2519.27

Con los datos de la tabla 12 se construyó la gráfica 1 para observar como es este comportamiento. Gráfica 1

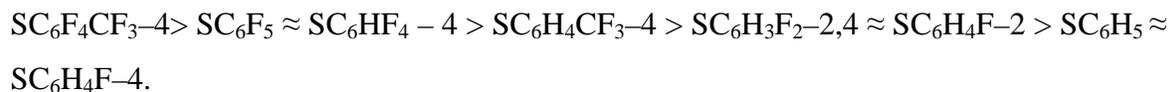


**Gráfica 2. Valores de las  $^1J_{Pt-P_{cis}}$  vs las  $trans$ .**

Conforme a la gráfica 2 se infiere que al ir aumentando la electronegatividad grupal del tiolato el enlace Pt – P *trans* se fortalece y el enlace Pt – P *cis* se debilita.

En los extremos de la recta se encuentran los compuestos con los tiolatos SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup> y SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub><sup>-</sup> siendo el compuesto con SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup> el que presenta cero átomos de flúor en su estructura y el compuesto SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub><sup>-</sup> el que tiene la mayor cantidad de átomos de flúor.

La gráfica muestra que el la fuerza de enlace Pt – P *trans* decrece dependiendo del ligante tiolato de la siguiente manera:



Los compuestos con SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F – 4 ejercen influencias *cis* y *trans* muy similares lo cual indica que la influencia que ejerce un átomo de flúor en posición *para* en la capacidad donadora  $\sigma$  del tiolato es nula.

Esto puede ser debido a que el átomo de flúor se encuentra lejos del azufre que es el átomo que se coordina al platino.

Por otro lado los compuestos con  $SC_6H_4F^-$  y  $SC_6H_3F_2^-$  ejercen influencias *trans* muy similares.

La razón por la cual estos dos tiolatos ejercen influencias *trans* muy similares es debido a que estos ligantes tienen en su estructura un átomo de flúor en posición *orto* es decir, el átomo de flúor se encuentra a tres enlaces de distancia del azufre y el efecto electroatractor del flúor juega un papel importante en la capacidad donadora  $\sigma$  del tiolato.

Por lo anterior se propone que la capacidad donadora  $\sigma$  del tiolato es mejor cuando no se tiene átomos de flúor en el anillo ó solo un átomo de flúor en posición *para*, que cuando se tiene un átomo de flúor en posición *orto*.

También la grafica 1 nos indica que los compuestos con los tiolatos  $SC_6F_5^-$  y  $SC_6HF_4^-$  ejercen influencias *trans* similares.

Por lo tanto la contribución que tiene un hidrogeno en posición *para* en la capacidad donadora  $\sigma$  del azufre es nula.

Sin embargo si tenemos en lugar de hidrógeno un grupo  $CF_3$  como en el tiolato  $SC_6F_4CF_3^-$ , si se observa un cambio muy notorio en la capacidad donadora  $\sigma$  del azufre ya que este compuesto presenta la mayor fuerza de enlace Pt – P *trans* y es muy diferenciable de los  $SC_6F_5^-$  y  $SC_6HF_4^-$ .

Conforme a lo anterior se propone que la influencia *trans* ejercida por el tiolato es función de la electronegatividad grupal y en casos más específicos a la posición del átomo de flúor en el tiolato.

Este fenómeno no puede ser explicado por la competencia del orbital  $d_{\pi}$ , ya que el debilitamiento del enlace *trans* es debido a la capacidad donadora  $\sigma$  de los tiolatos (efecto inductivo), si se debiera a la competencia por los orbitales  $d_{\pi}$  del metal (retrodonación), el aumento de la electronegatividad grupal favorecería la acidez  $\pi$ <sup>14</sup> del azufre ocasionando un posible enlace  $\pi$  y por lo tanto una competencia con el fósforo *trans* por los orbitales  $d_{\pi}$  del metal.

Por otro lado los resultados se pueden explicar con el modelo de traslape angular (AOM)<sup>15</sup> el cual propone que fuertes donadores  $\sigma$  presentan influencias *trans* grandes, que es lo que se encontró experimentalmente.

Sin embargo el aumento en la donación  $\sigma$  del tiolato aumenta la fuerza de enlace entre los dos fósforos en posición *cis*.

Esto se puede explicar por dos modelos.

Retomando el modelo de hibridación de los orbitales como lo indica Syrkin<sup>16</sup> podemos explicar que existe una interconexión entre los orbitales  $d$  y  $s$  del metal.

Por lo cual cualquier cambio magnético en algún orbital híbrido se verá reflejado en los demás orbitales híbridos también.

Sin embargo el modelo de Syrkin predice que el debilitamiento del enlace en posición *trans* es casi de la misma magnitud que el *cis*. Esto no ocurre experimentalmente.

Basándonos en términos de hibridación y sabiendo que el carácter  $s$  en un orbital híbrido indica la fuerza de el enlace<sup>17</sup>, se puede proponer que posiblemente la hibridación de los orbitales  $d$  y  $s$  del metal no es igual para todos los orbitales debido al quelato triphos.

Esto ocasionaría que algunos orbitales del metal tuvieran carácter  $d$  ó  $s$  más grande que otros y cuando se coordina el ligante tiolato induce aun más esta desigualdad.

Cuando se tienen tiolatos con enlaces Pt – S más fuertes (influencias *trans* mayores) provocan que los orbitales híbridos s – d en posiciones *cis* adquieran un carácter s mayor por lo tanto el enlace Pt – P *cis* se fortalece.

Por el contrario tiolatos con enlaces Pt – S más débiles (influencias *trans* débiles) el enlace Pt – P en posición *trans* es el que presenta un mayor carácter s por lo tanto el enlace Pt – P *cis* es más débil.

El otro modelo que explicaría los resultados experimentales sería el de la transferencia de carga al CA (metal)<sup>18</sup>, el cual menciona que cuando un ligante presenta enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  la transferencia de carga hacia el metal es función de las propiedades donadoras  $\sigma$  y receptoras  $\pi$  del ligante y debido a que la transferencia de carga hacia el metal es limitada, todos los ligantes compiten en este proceso.

Por lo tanto cuando el enlace Pt – P *trans* es débil ocasionado por el tiolato, las propiedades  $\sigma$  y receptoras  $\pi$  del P *trans* disminuyen incrementando las propiedades  $\sigma$  y receptoras  $\pi$  de los P en posición *cis* y viceversa.

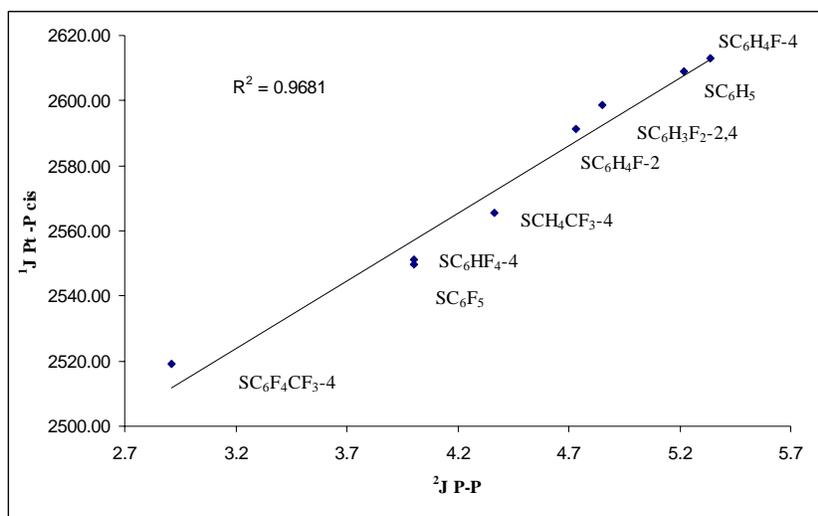
Por otro lado en los espectros de RMN <sup>31</sup>P se observa la presencia de un acoplamiento entre los dos átomos de fósforo.

Haciendo un análisis de las constantes de acoplamiento  $J_{P-P}$  se encontró que también existe una disminución en su magnitud al ir aumentando la electronegatividad grupal.

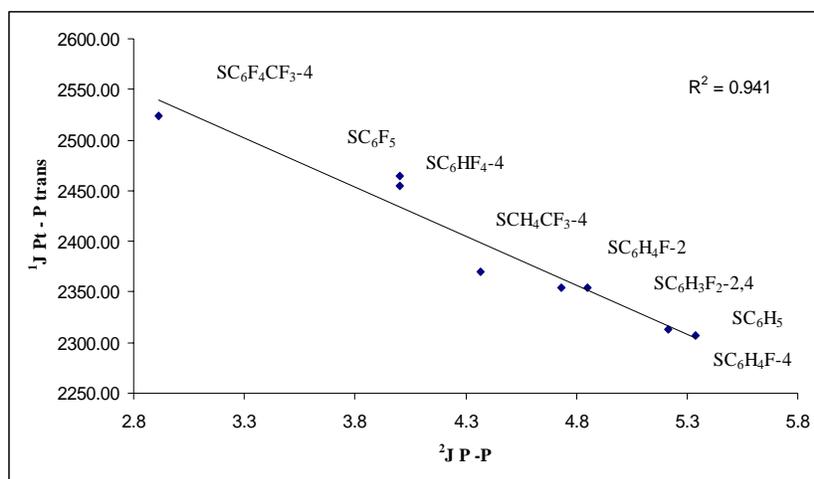
Tabla 8 Valores de las constantes  $J_{p-p}$  vs los tipos de tiolatos.

Tiolato	$J_{P-P}$
$SC_6H_5$	5.21
$SC_6H_4F-4$	5.33
$SC_6H_4F-2$	4.73
$SC_6H_3F_2-2,4$	4.85
$SC_6H_4CF_3-4$	4.85
$SC_6HF_4$	4.00
$SC_6F_5$	4.00
$SC_6F_4CF_3$	2.91

Si se grafican los datos de las constantes  $^1J_{Pt-P}$  *cis* y *trans* contra las de las constantes  $^2J_{P-P}$  se observa que estos datos siguen una tendencia lineal (gráficas 2 y 3)



Gráfica 3. Valores de  $^1J_{Pt-P}$  *cis* vs.  $J_{P-P}$



Gráfica 4. Valores de  $^1J_{Pt-P \text{ trans}}$  vs.  $J_{P-P}$

Las magnitudes de las constantes de acoplamiento  $J_{P-P}$  se encuentran en el intervalo de valores para los compuestos reportados con fosfinas polidentadas que forman anillos de cinco miembros, las cuales van de 3.6 - 7.3 Hz.<sup>19</sup>

Grim y colaboradores<sup>20</sup> propusieron que la constante  $J_{P-P}$  está dividida en dos; una que es a través del enlace hidrocarbonado “backbone” y la otra a través del metal:

$$J_{P-P} = {}^B J_{P-P} + {}^M J_{P-P}$$

Donde la constante  ${}^B J_{P-P}$  es igual a  $J_{P-P}$  cuando el ligante no está coordinado y la constante  ${}^M J_{P-P}$  es la correspondiente a cuando está coordinado.

Los signos de estas dos constantes son diferentes por lo tanto cuando se tienen anillos formados por quelatos de cinco miembros estas dos constantes son de magnitud muy similar por lo tanto las  $J_{P-P}$  son pequeñas<sup>19</sup>.

En las gráficas obtenidas se observa que el aumento de la constante  $^1J_{Pt-P \text{ cis}}$  es linealmente proporcional con el aumento de la constante  $J_{P-P}$  y la constante  $^1J_{Pt-P \text{ trans}}$  decrece linealmente al ir en aumento la constante  $J_{P-P}$ .

La contribución de la  ${}^B J_{P-P}$  en la  $J_{P-P}$  en todos la serie de compuestos  $[Pt(SR_f)(triphos)]OTf$  es constante mientras que la  ${}^M J_{P-P}$  varia debido a la coordinación del tiolato fluorado.

La disminución de la  $J_{P-P}$  indica que la contribución de la  ${}^M J_{P-P}$  es casi igual que la  ${}^B J_{P-P}$  y esto es cuando se coordinan los tiolatos con electronegatividades grupales grandes (por ejemplo  $SC_6F_5$ ).

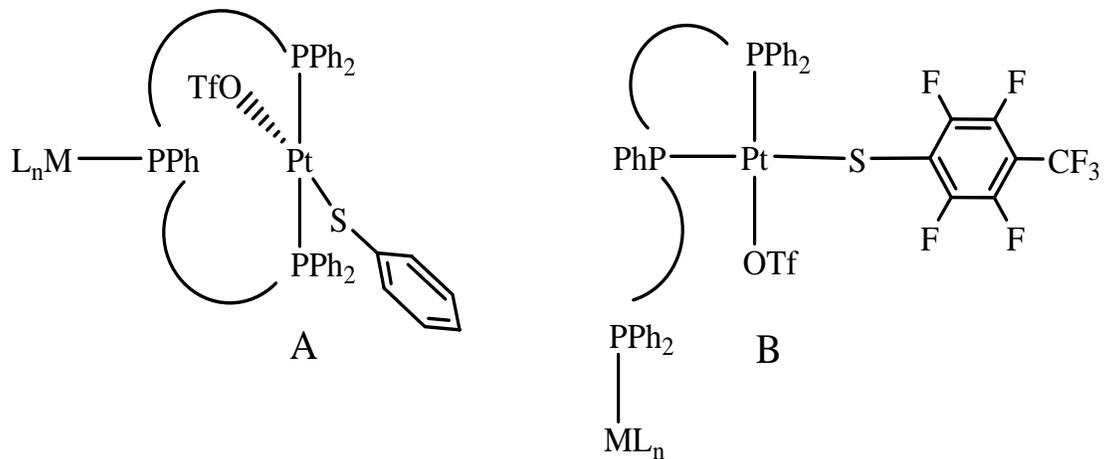
Cuando tiolatos con electronegatividades grupales grandes se coordinan al platino el enlace  $Pt-P$  *trans* se fortalece y el fortalecimiento del enlace hace que la contribución de la  ${}^M J_{P-P}$  sea mayor.

Por otro lado cuando la  $J_{P-P}$  aumenta la contribución de la  ${}^M J_{P-P}$  es menor, caso cuando se coordinan los tiolatos con electronegatividades menores ( $SC_6H_5$ ).

La coordinación de tiolatos con buena donación  $\sigma$  provoca que el enlace  $Pt-P$  *trans* (se alargue) este alargamiento en el enlace *trans* hace que las interacciones magnéticas entre los dos átomos de fósforo sean transmitidas por la cadena y no través del metal.

Contrariamente cuando la donación  $\sigma$  de los tiolatos es menor la constante  $J_{P-P}$  es más pequeña lo cual hace que el ambiente y las interacciones magnéticas sean transmitidas tanto por la cadena como por el metal.

Por último el hecho de que el enlace  $Pt-P$  *trans* se debilite puede ser de gran utilidad para el modelamiento de futuras moléculas con el ligante tridentado tiphos, ya que si nosotros podemos controlar la fuerza del enlace  $P-Pt$  variando la electronegatividad grupal del cuarto ligante en cuestión, este compuesto puede ser precursor de complejos heteronucleares del tipo  $[PtM(SR_f)OTf(triphos - P - P')]$  ó  $[PtM(SR_f)OTf(triphos - P' - P)]$  por ejemplo:



**Figura 10.** Posibles compuestos heteronucleares donde la coordinación del tilato con electronegatividad grupal baja provocaría un posible rompimiento del enlace *trans* y la coordinación de la fosfina a otro metal caso A.

Por otro lado la coordinación del tiolato con electronegatividades grupales altas provocaría el rompimiento del enlace *cis* y la coordinación de la fosfina con otro metal caso B.

## Referencias

- [1] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds Tables of spectral Data*. (Springer 1<sup>st</sup> Edition Germany 2000).
- [2] Juan L. Bautista “Obtención de compuestos 5 – (fluorofeniltiolatos) derivados de la 2 – furfural tiosemicarbazona. Estudio de sus compuestos de coordinación con níquel y paladio” [Tesis Doctoral] Universidad Nacional Autónoma de México UNAM. 2007.
- [3] G. Annibale, P. Bergamini, V. Bertolasi, M. Cattabriga, V. Ferretti, *Inorg. Chem. Communications*, 2000,3 303–306, (b)G. Annibale, P. Bergamini, M. Cattabriga *Inorg. Chim. Acta*, 2001, 316, 25–32.
- [4] Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz *Introduction to spectroscopy a guide for students of organic chemistry* Thomson Learning USA 3<sup>rd</sup> Edition cap. 8.
- [5] (a)D. Meek, T. J Mazanec, *Acc. Chem. Res.*, (1981)14 , 266; (b) D. Meek, D.L. Dubois, J. Tiethof, *Inorganic Compounds with Unusual Properties, Advances in Chemistry* 1976, Vol 150, p. 335;(c) L.M.Green, D.W. Meek, *Pholyhedron* (1990) 9, 35;(d) D. Meek, *Homogeneous Catalysis with Metal phosphine Complexes*, L. H. Pignolet ,(Ed.), Plenum, 1983, p. 257;(e) C.A. Mc Auliffe, *Advances in Inorganic a Chemistry and Radiochemistry*, Academic, N Y, 1975 Vol. 17 p. 165;(f) C. A. Mc. Auliffe, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, 1987, Vol. 2 p. 989.; (g) A. L. Crumbliss and R. J. Topping, *Phosphorus –31 RMN Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, 1987, p. 531.
- [6] Daniel Talancón – Sanchez “Síntesis y caracterización de compuestos catiónicos ciclopaladados con ligantes pinza (CSC) fluorados y cianopiridina.[Tesis de licenciatura] Universidad Nacional Autónoma de México UNAM. 2007.
- [7] <http://es.wikipedia.org/wiki/Platino>

- [8] Samuel O. Grim, Richard L. Keiter, William Mc. Farlane, *Inorg. Chem.*, (1967)6, 6, 1133 – 1136.
- [9] [http://dec.fq.edu.uy/ecampos/catedra\\_inorganica/inorganica/practica2.pdf](http://dec.fq.edu.uy/ecampos/catedra_inorganica/inorganica/practica2.pdf)
- [10] F.A. Cotton, B. Hong, “Polydentate Phosphines: Their Syntheses, Structural Aspects, and Selected Applications” *Progr. Inorg. Chem.* (1992) 40 179.
- [11] Cruz – Garritz, J. A. Chamizo, M. Cruz, H. Torrens, *Rev. Soc. Quím. Méx.* (1989)33, 1, 18 – 23.
- [12] Joan Mason *Multinuclear NMR* (Plenum Press New York and London, 1987) cap.4.
- [13] A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* (1966) 1707;(b) L.M. Venanzi *Chem. Brit.*, (1968) 162.
- [14] Jim D. Atwood *Inorganic and organometallic reaction mechanism*, (Wiley – VCH Canada 1997 2<sup>nd</sup> ed.) pag. 96 -97.
- [15] J.K. Burdett T.A. Albright, *Inorg. Chem.*, 1979, 18, 2112 – 2120.
- [16] Y. K. Syrkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 1948, 69.
- [17] T. G. Appleton, M.A. Bennet, *Inorg. Chem.*, 1978, 17(3), 738 – 747.
- [18] (a) J. Chatt, L. A., Duncanson, L. M., Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1955, 4456 – 4469; (b) L. E. Orgel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1956, 2, 137 – 140.
- [19] Kwoliang D. Tau, Richard Uriate, Ferry J. Mazanec, Devon W. Meek, *J. Amer. Chem. Soc.* (1979), 101, 6614 – 6619.

[20](a)S.O. Grim, R.Barth, J. Mitchell, J. DelGaudio, *Inorg. Chem.* (1977) 16, 1776; (b)  
S. O. Grim, W. Briggs, R.Barth, C.A. Tolman, J. P. Jesson, *ibid.*, (1974), 13, 1095.

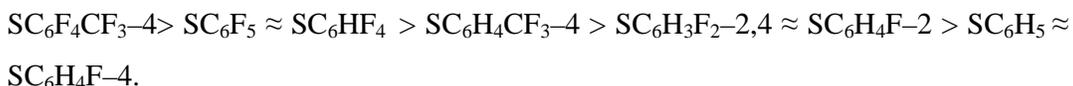
## Conclusiones.

Se sintetizó y caracterizó una nueva familia de tiolatos fluorados de talio TISR<sub>f</sub>. Estos compuestos fueron caracterizados por IR y sólo en tres casos por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F.

Se realizó la síntesis y caracterización de la serie de compuestos [Pt(SRf<sub>n</sub>)(triphos)]OTf donde SRf<sub>n</sub><sup>-</sup> = SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F - 2, SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F - 4, SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub> - 2,4, SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4, SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub> - 4, SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4. La caracterización de estos compuestos se llevó a cabo por medio de espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P, masas, análisis elemental y punto de fusión y solo en un caso por rayos - X.

En este estudio se encontró que el enlace Pt - P *cis* y *trans* es influenciado por la coordinación de un ligante tiolato fluorado. Tiolatos con electronegatividades grupales grandes incrementan la fuerza de enlace Pt - P *trans* y disminuyen la fuerza del enlace Pt - P *cis*, por el contrario tiolatos con electronegatividades grupales menores disminuyen la fuerza de enlace Pt - P *trans* y aumentan la fuerza de enlace Pt - P *cis*. El incremento en el enlace Pt - P *cis* es linealmente proporcional al decremento del enlace Pt - P *trans*.

La disminución en la fuerza de enlace Pt -P *trans* sigue el siguiente orden:



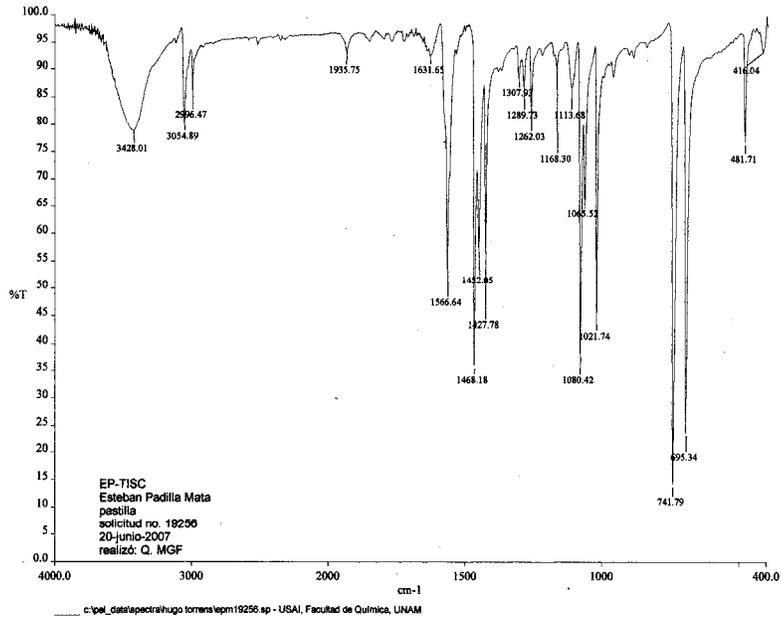
El análisis de las constantes ( $J_{P-P}$ ) proporcionó información de las interacciones magnéticas de los dos núcleos de fósforo, las cuales son modificadas debido a la coordinación de un ligante tiolato fluorado. Cuando ligantes tiolatos fluorados con electronegatividades grupales bajas se coordinan al metal, la interacción magnética entre los dos átomos de fósforo es mayor a través de la cadena hidrocarbonada que a través del metal, sin embargo cuando las electronegatividades grupales del tiolato aumentan, las interacciones magnéticas a través del metal y a través de la cadena hidrocarbonada son casi de la misma magnitud.

## Apéndice A

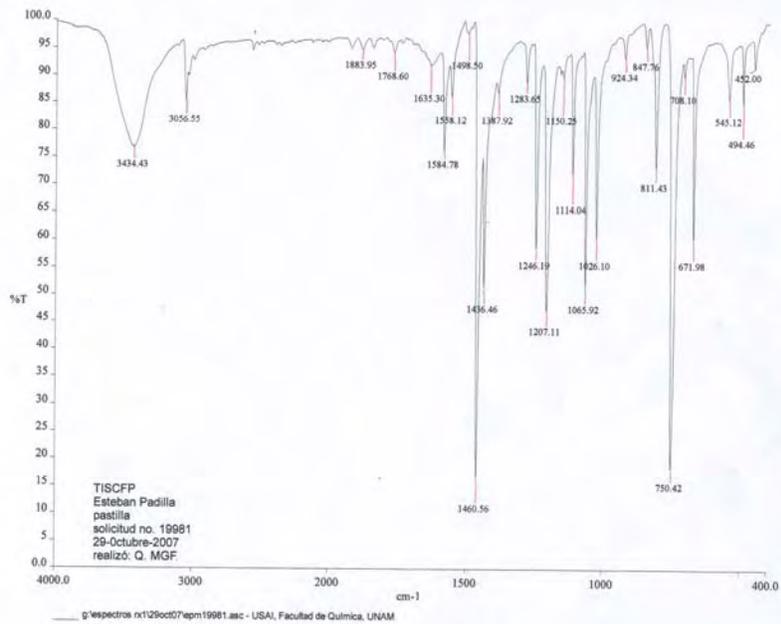
### Espectroscopia de los compuestos reportados

#### Espectros IR compuestos TISR<sub>f</sub>

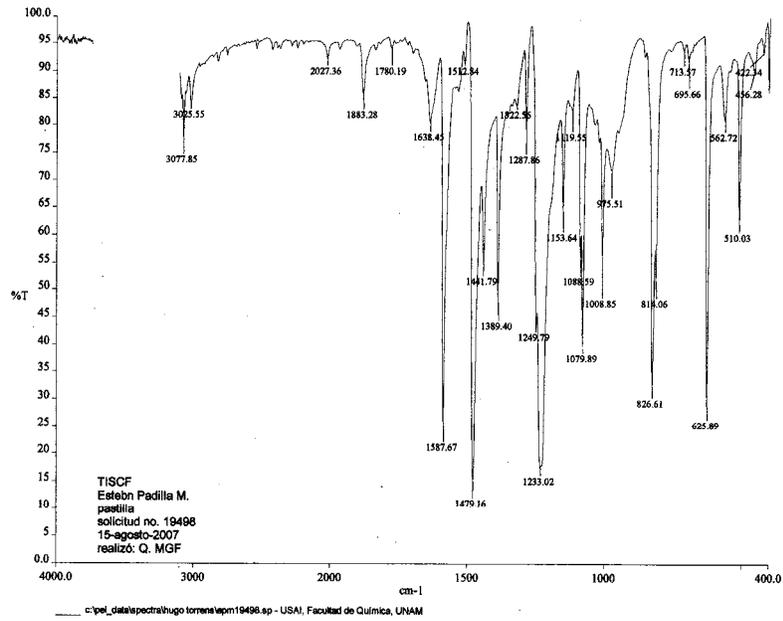
Compuesto TISC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.



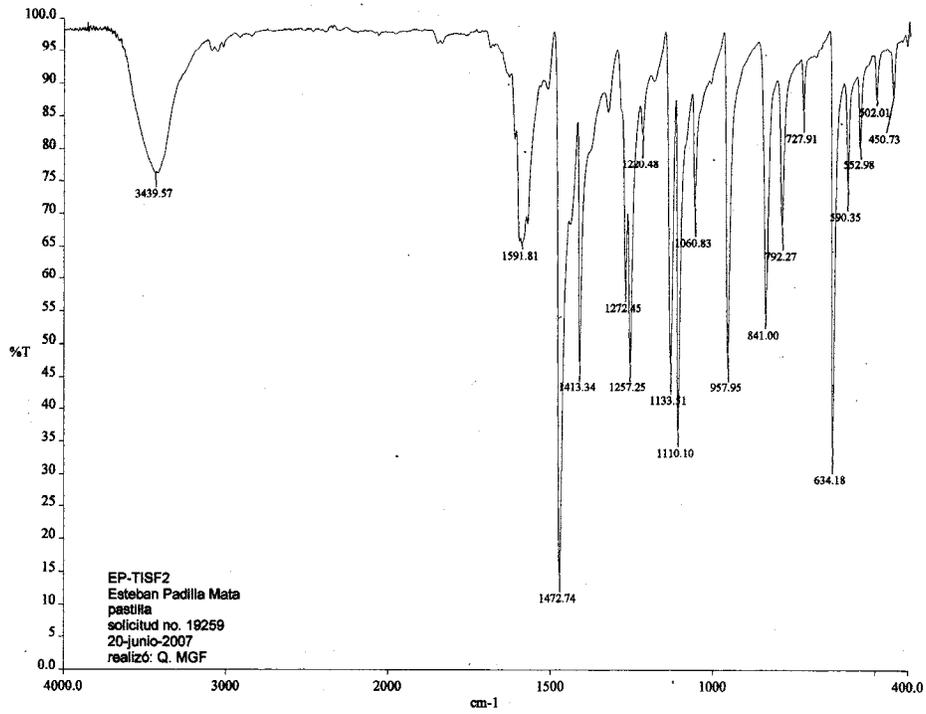
Compuesto TISC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F - 2.



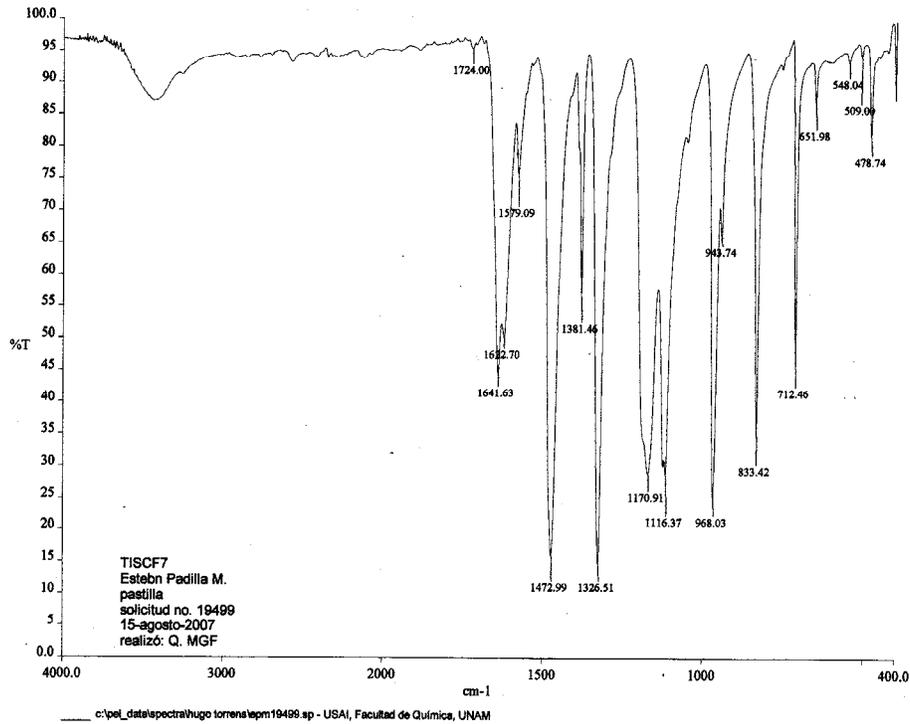
Compuesto TISC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F – 2.



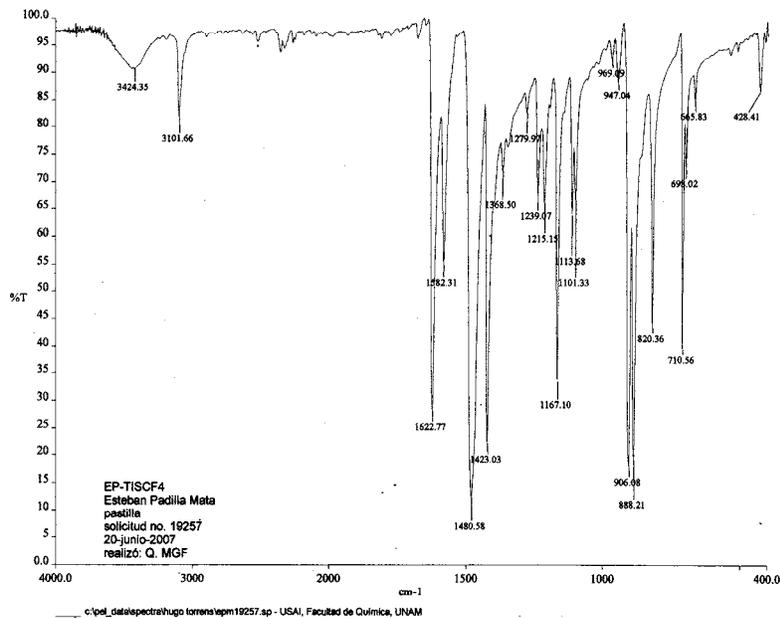
Compuesto TISC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub> – 2,4.



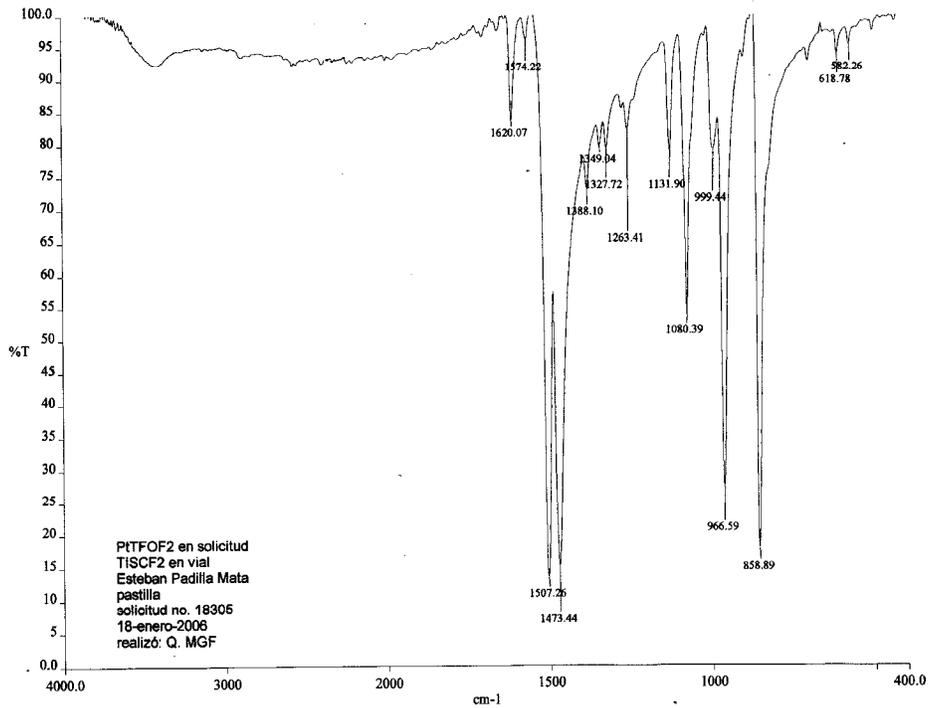
Compuesto TISC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4.



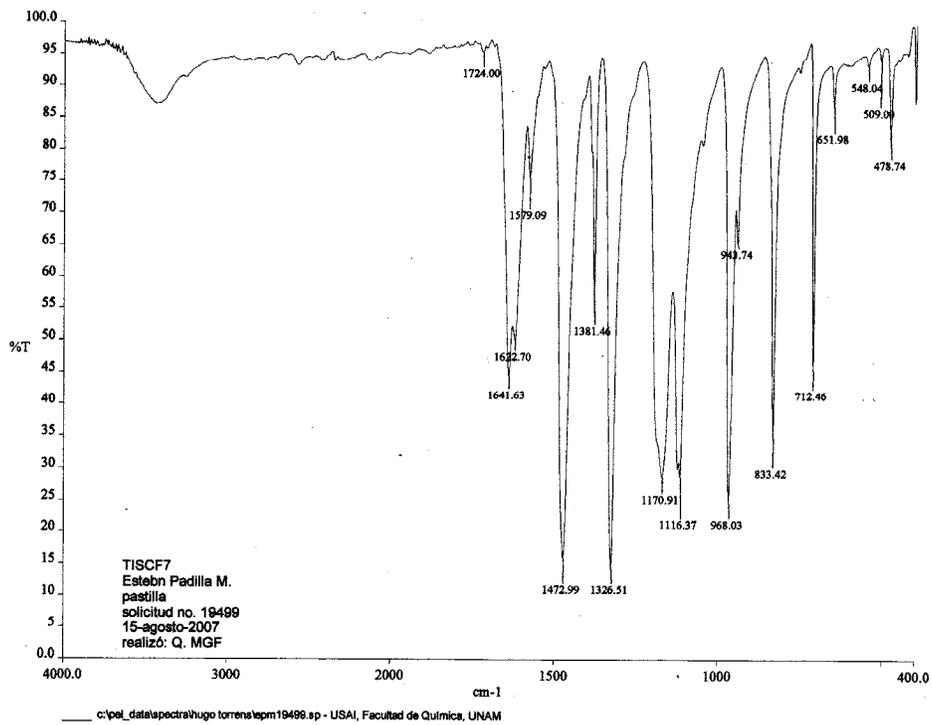
Compuesto TISC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub> - 4.



Compuesto TISC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>.

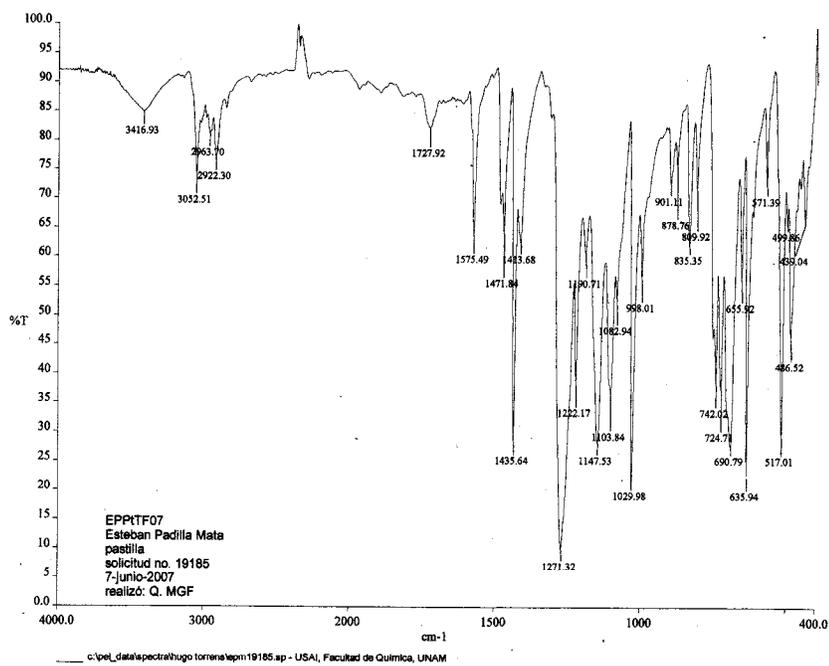


Compuesto TISC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4.

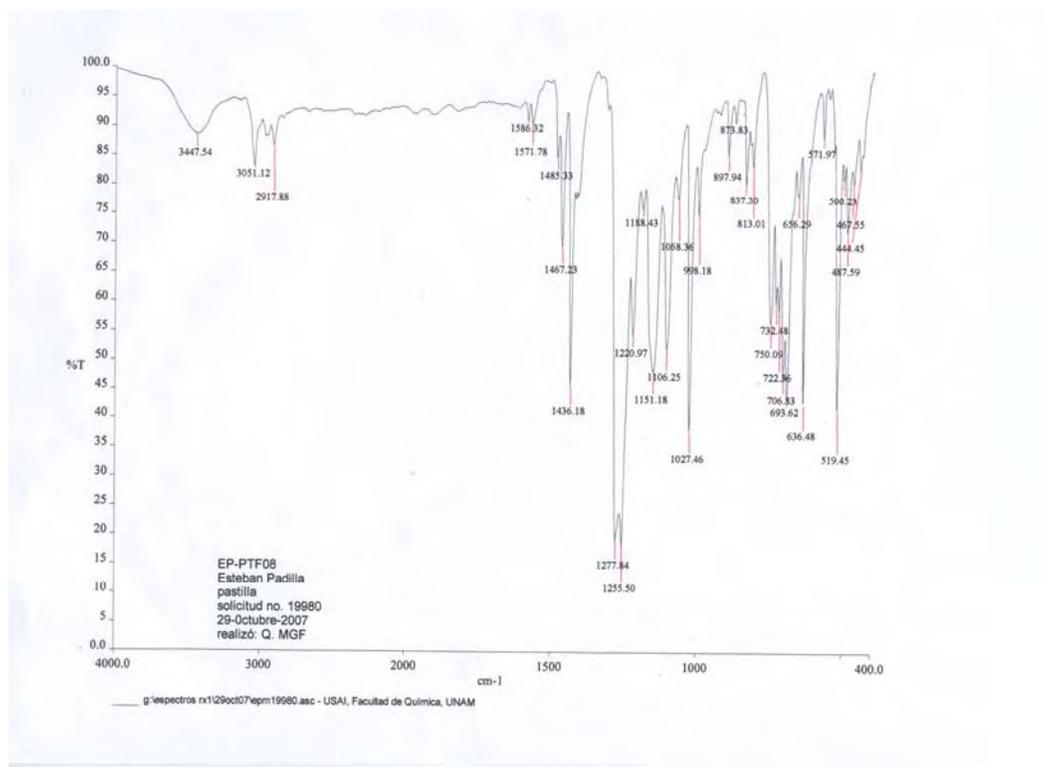


## Espectros IR compuestos $[Pt(SR)_2(triphos)]OTf$ .

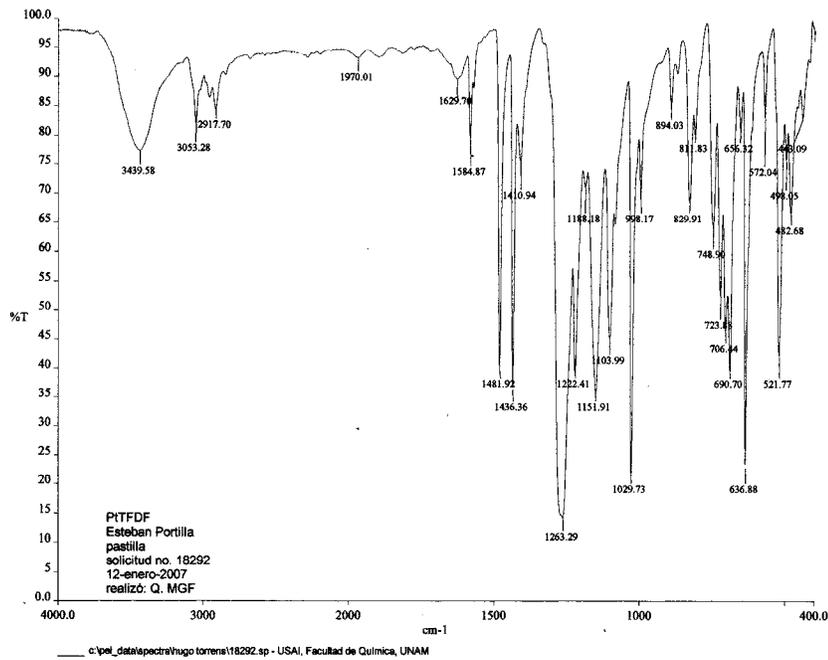
Compuesto  $[Pt(SC_6H_5)(triphos)]OTf$ .



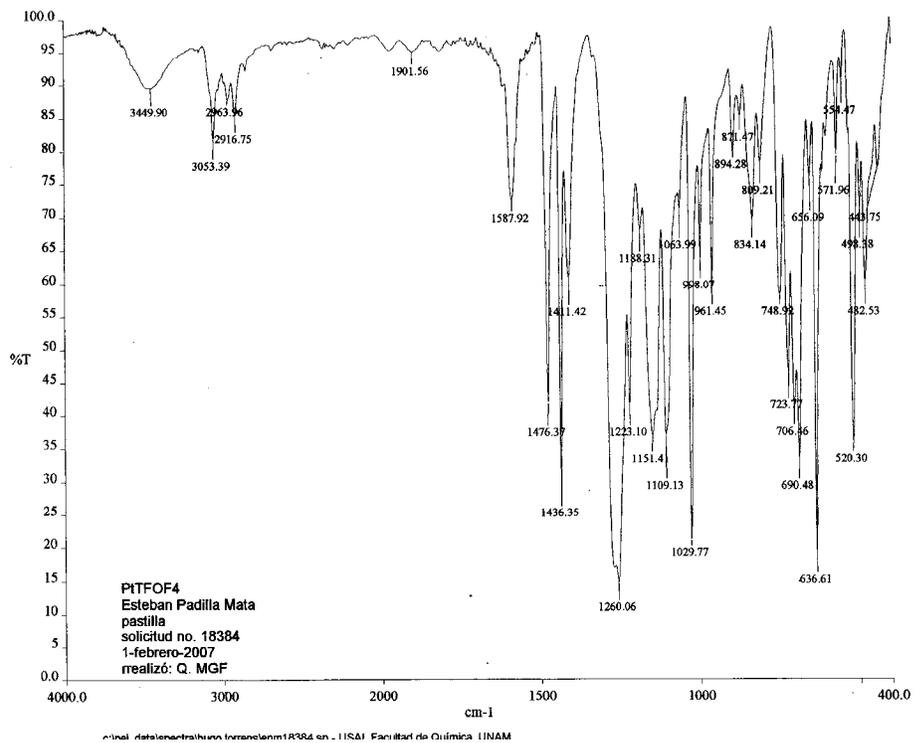
Compuesto  $[Pt(SC_6H_4F - 2)(triphos)]OTf$ .



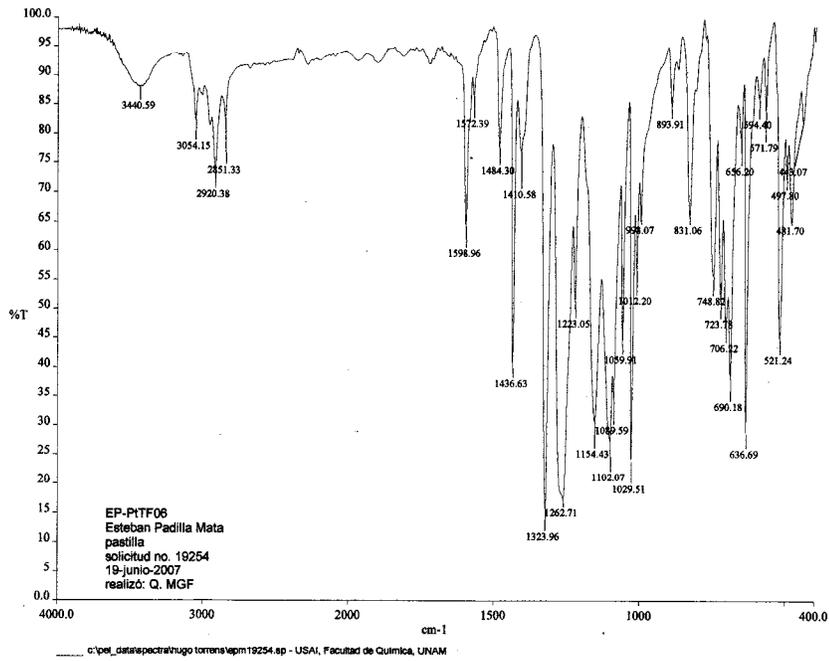
Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F - 4)(triphos)]OTf.



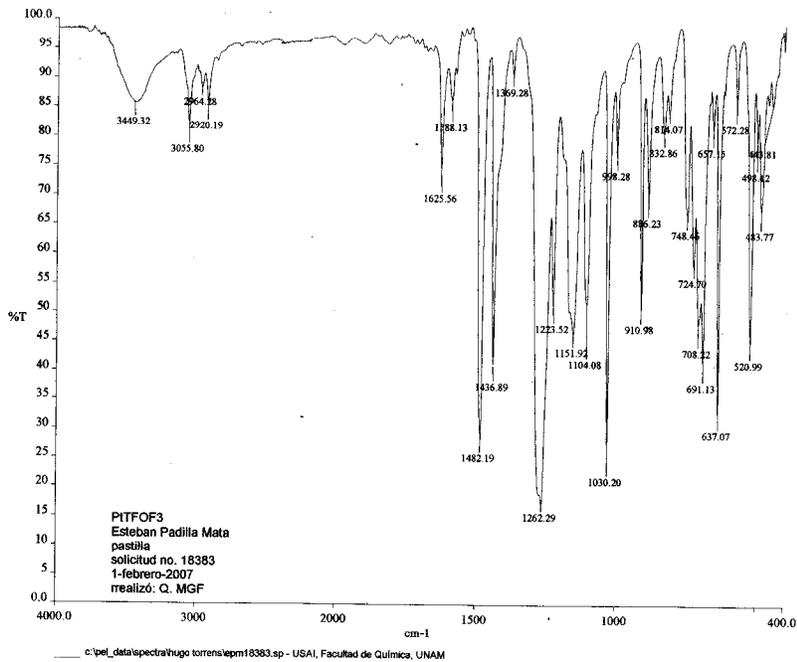
Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)(triphos)]OTf.



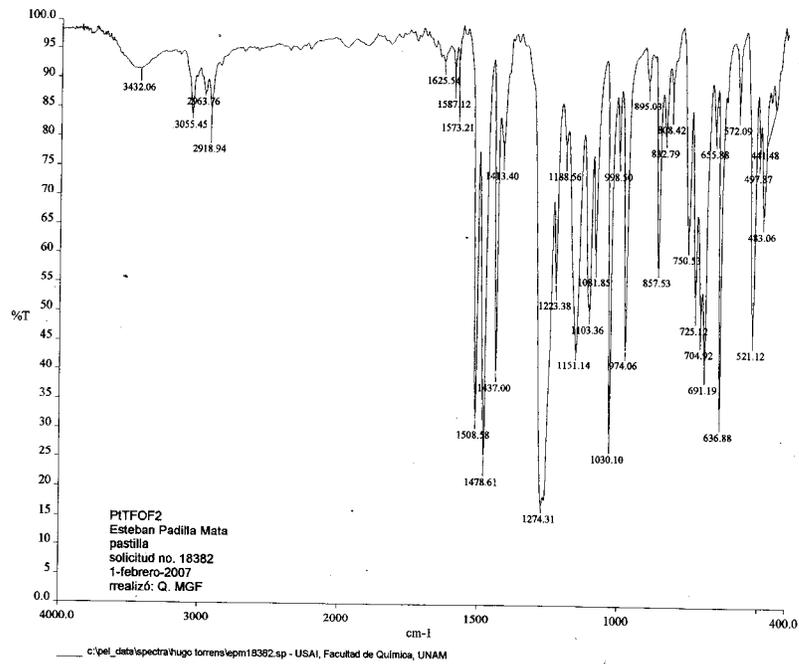
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3 - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



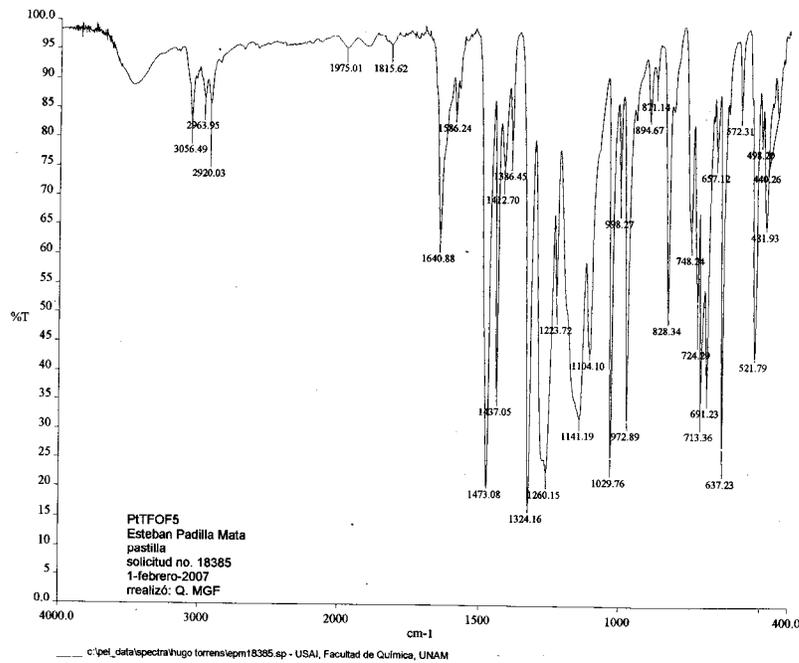
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4 - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .

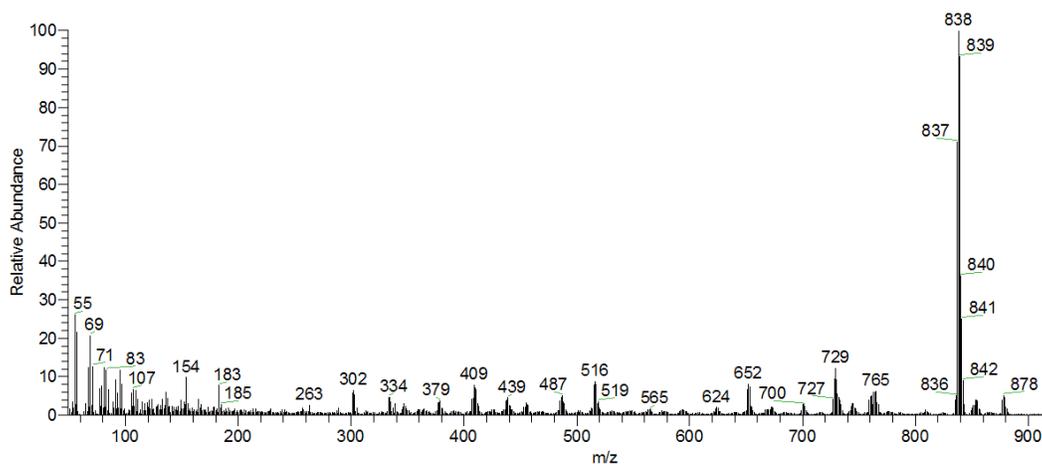


Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3 - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .

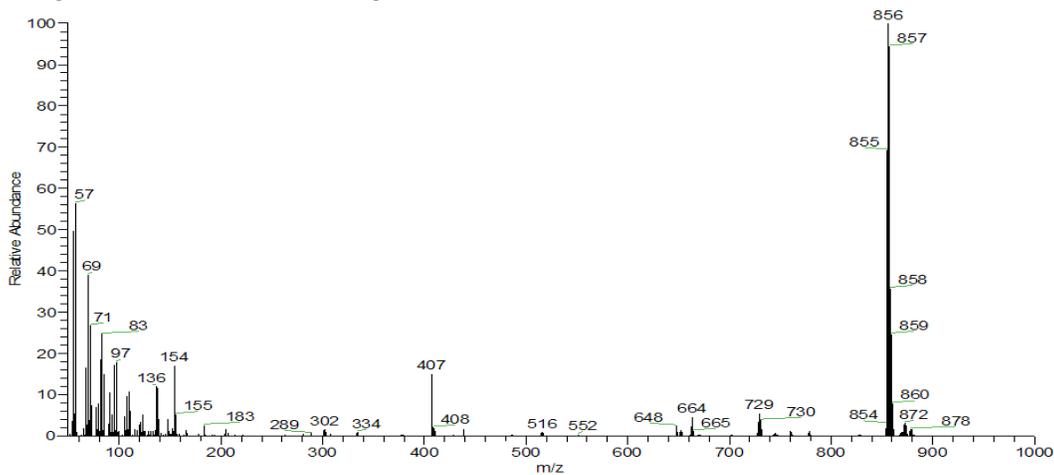


### Espectros de masas [Pt(SR<sub>f</sub>)(triphos)]OTf.

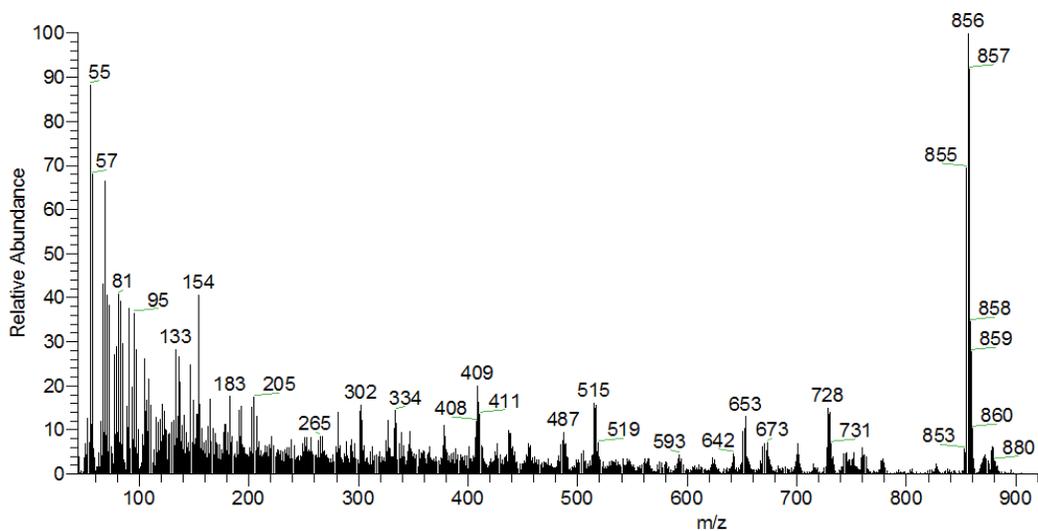
Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(triphos)]OTf.



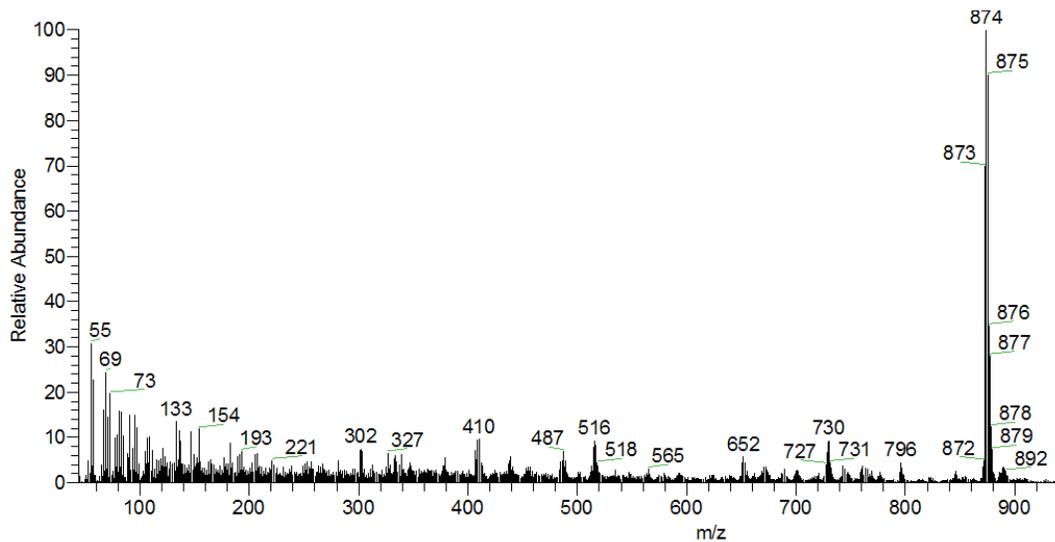
Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F - 2)(triphos)]OTf.



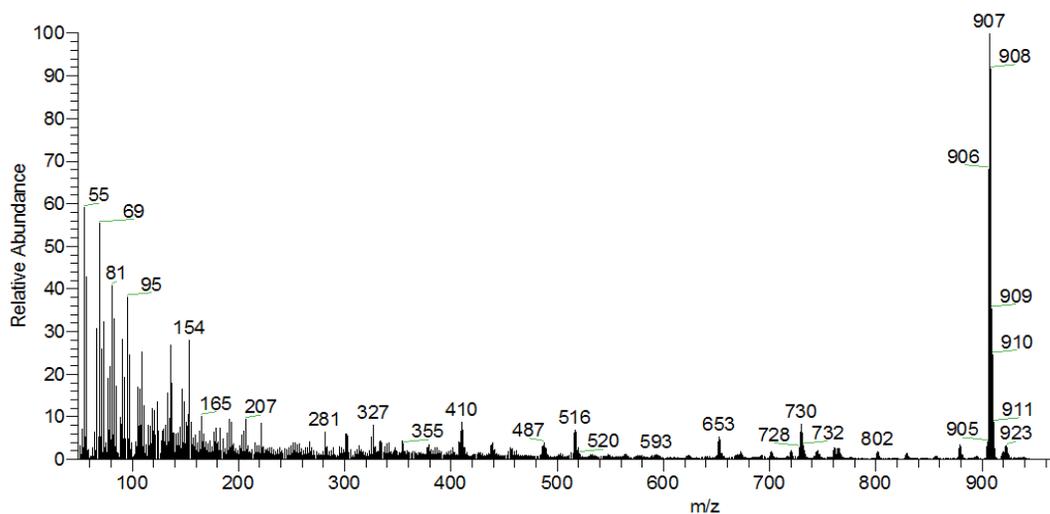
Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F - 4)(triphos)]OTf.



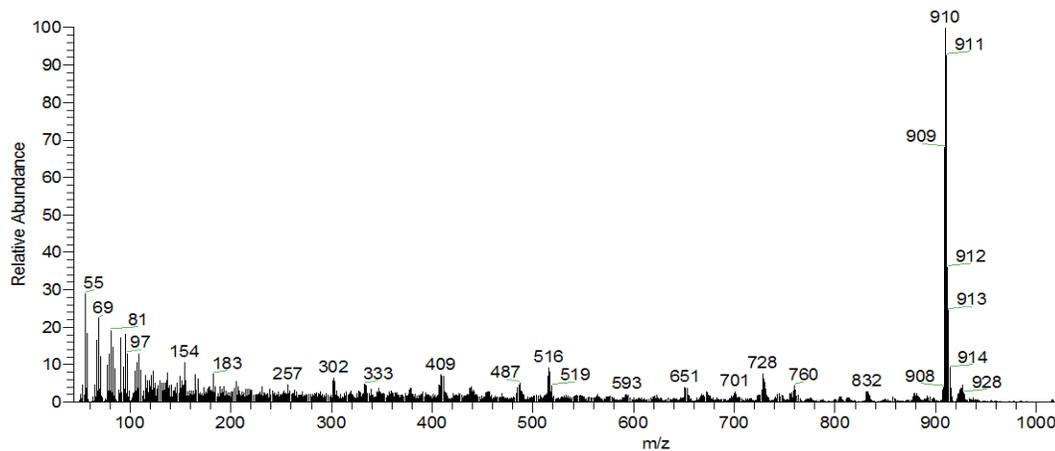
Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub> - 2,4)(triphos)]OTf.



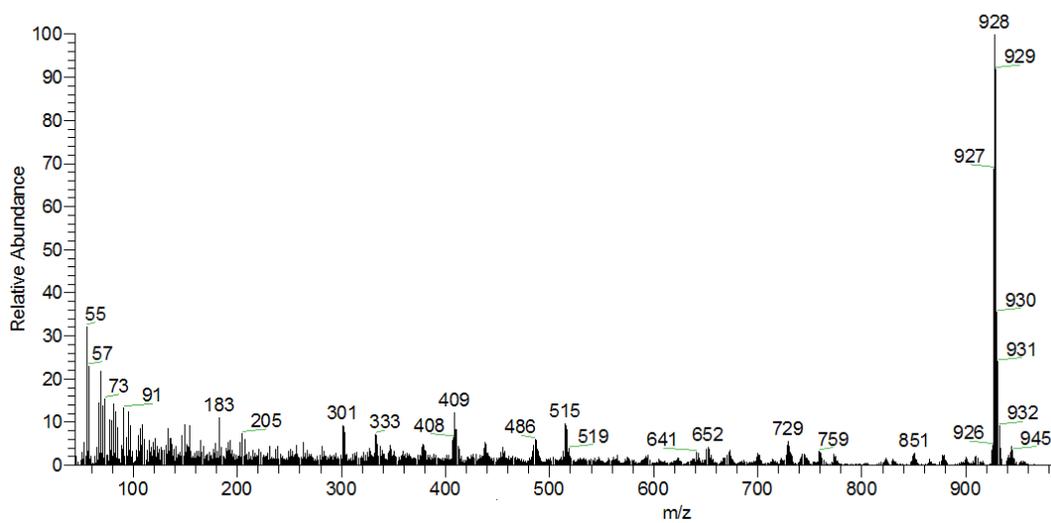
Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4)(triphos)]OTf.



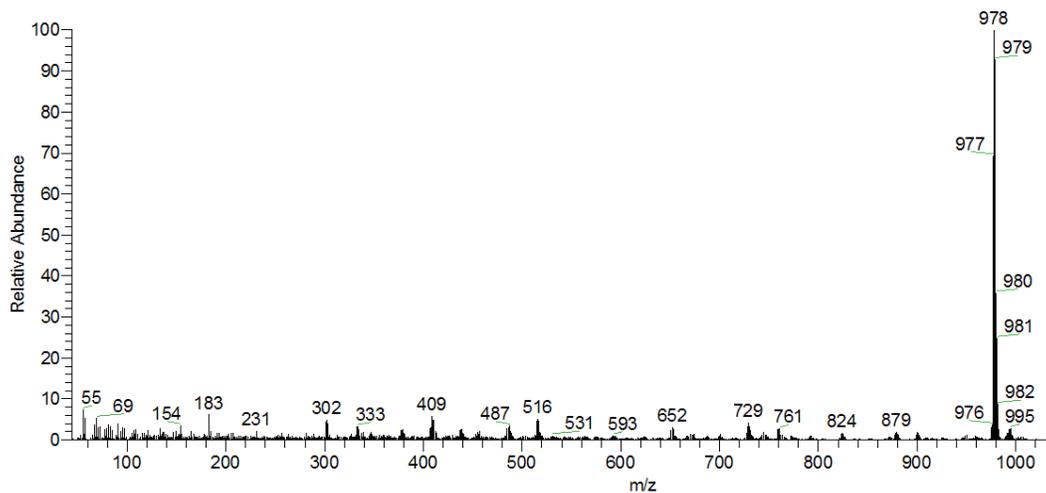
Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub> - 4)(triphos)]OTf.



Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .

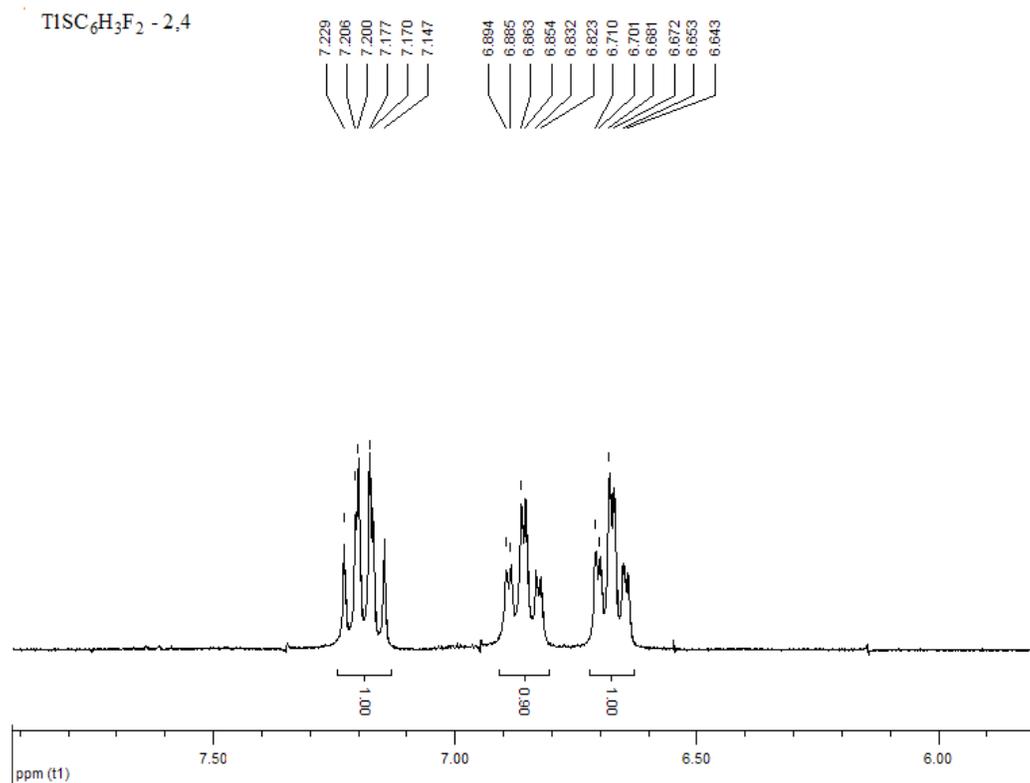


Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3 - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .

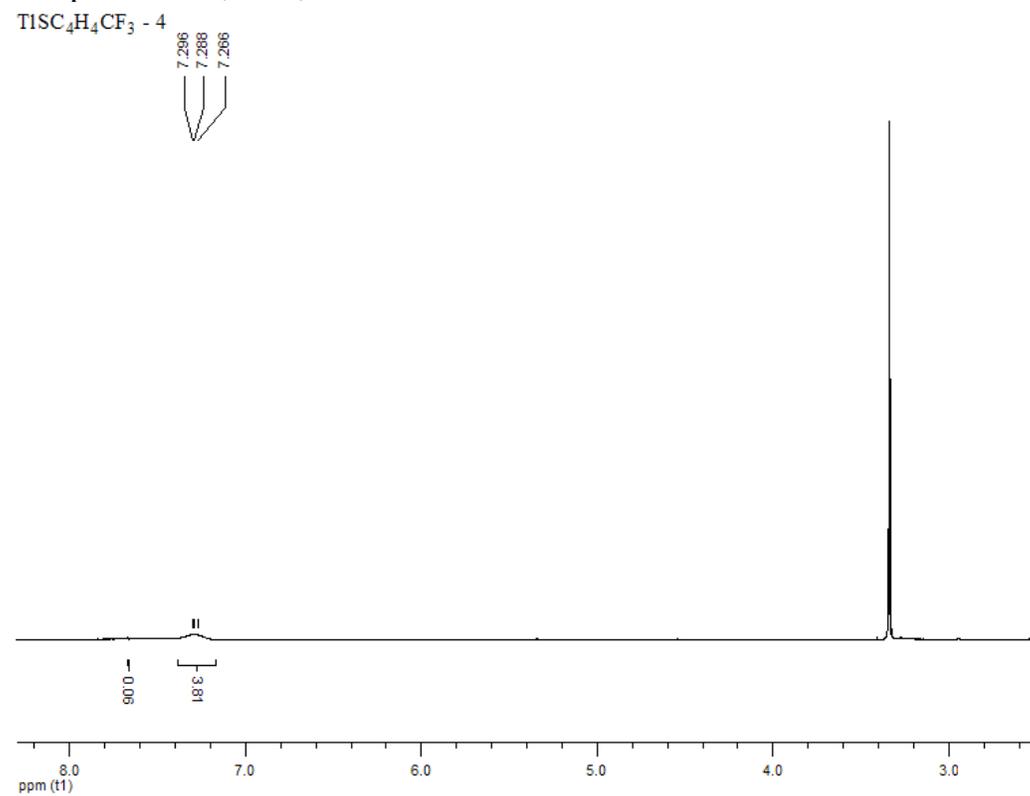


# Espectros de RMN <sup>1</sup>H de los compuestos TISR<sub>t</sub>.

Compuesto TISC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub> - 2,4.



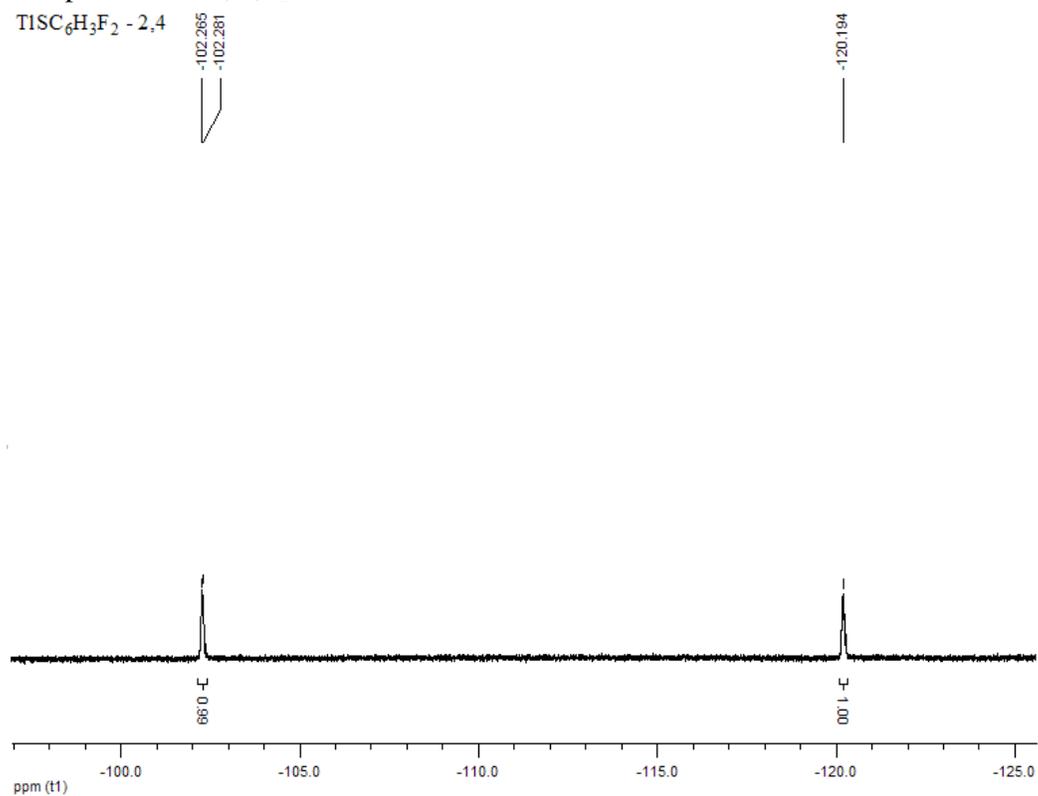
Compuesto TISC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4.



# Espectros de RMN $^{19}\text{F}$ de los compuestos TISR<sub>f</sub>.

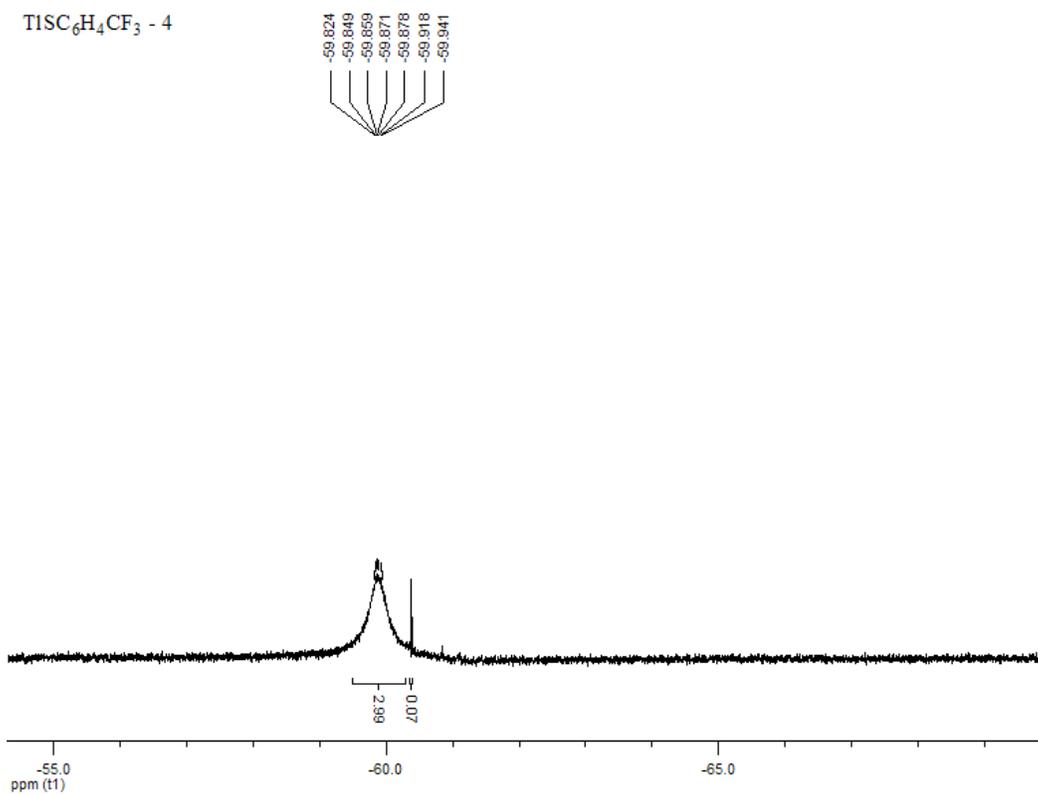
Compuesto TISC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub> - 2,4.

TISC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub> - 2,4

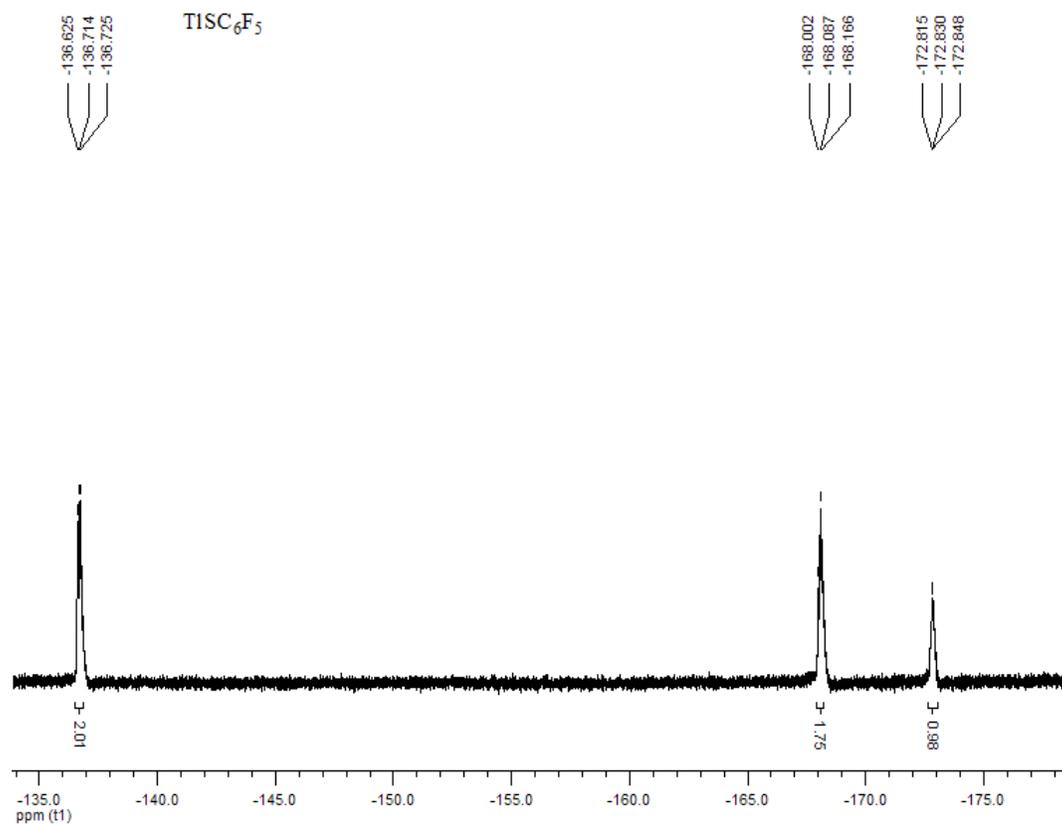


Compuesto TISC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4.

TISC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4

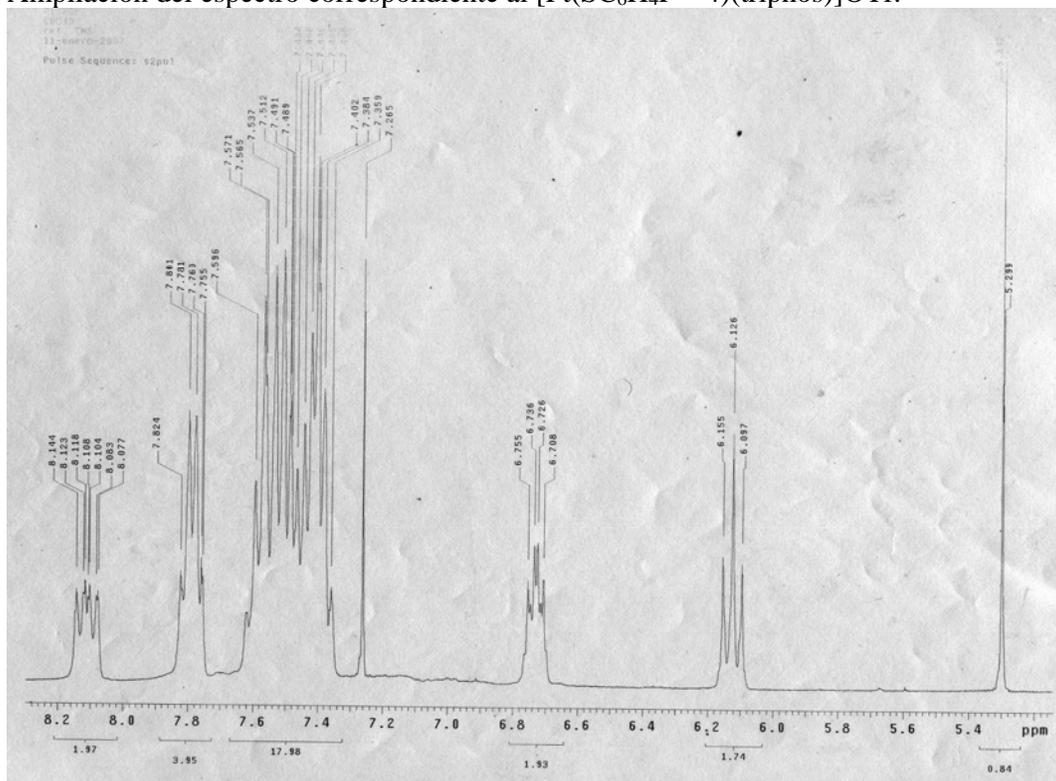


Compuesto  $\text{TlSC}_6\text{F}_5$

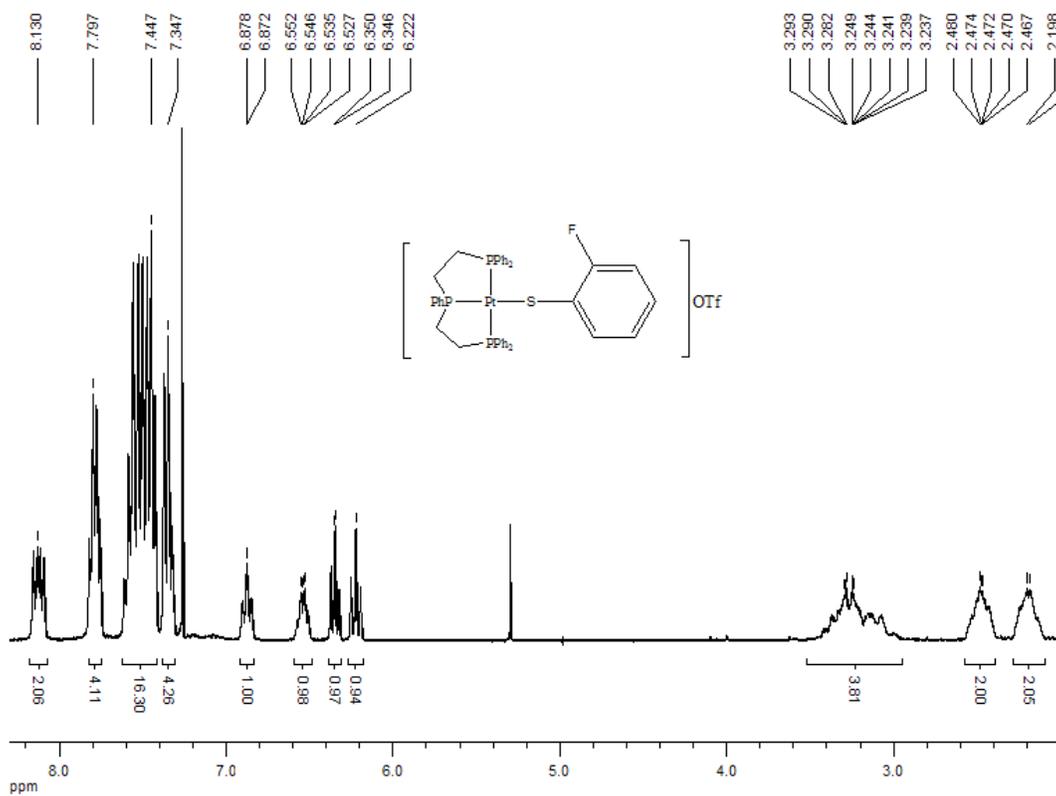




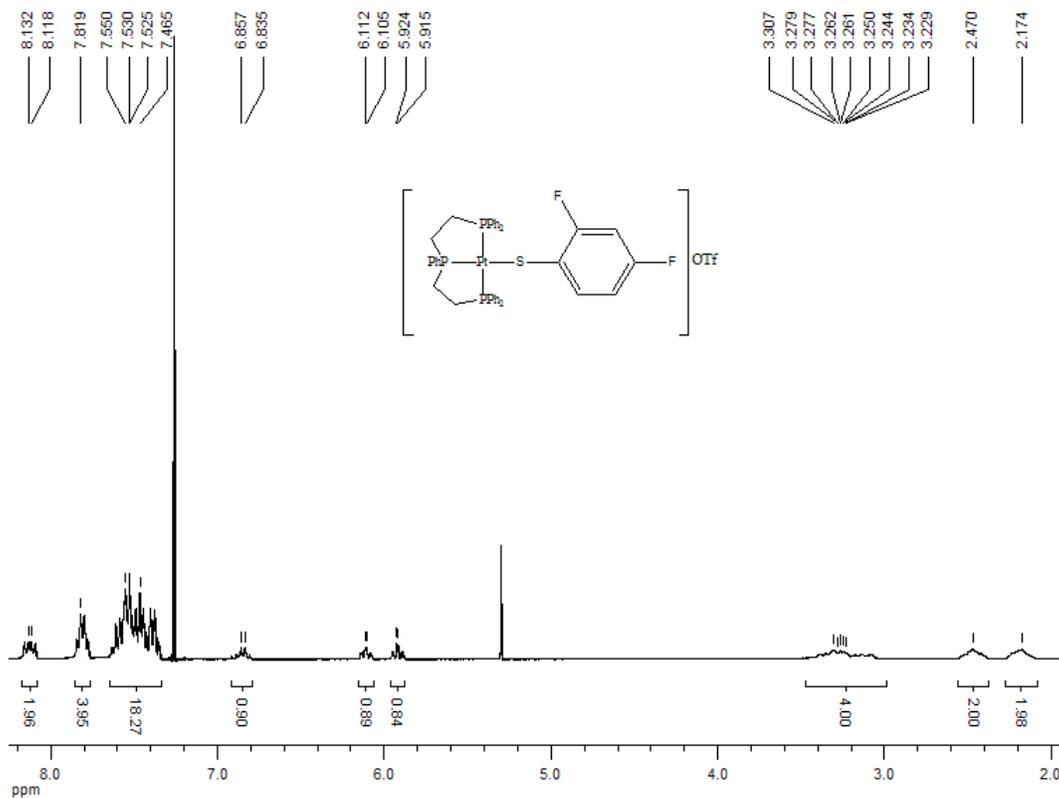
Ampliación del espectro correspondiente al  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



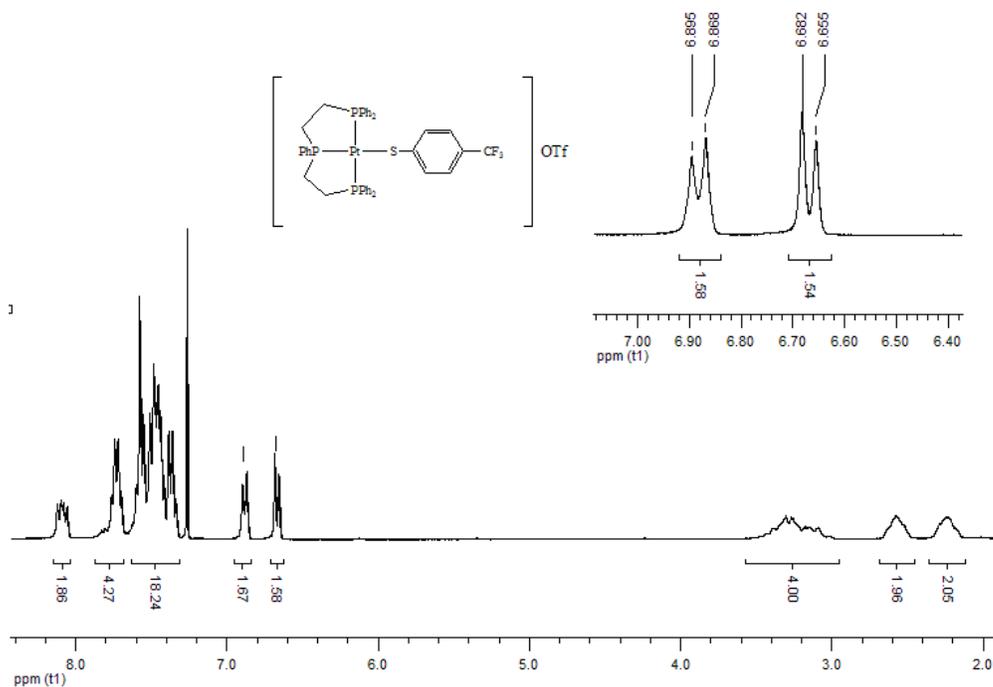
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



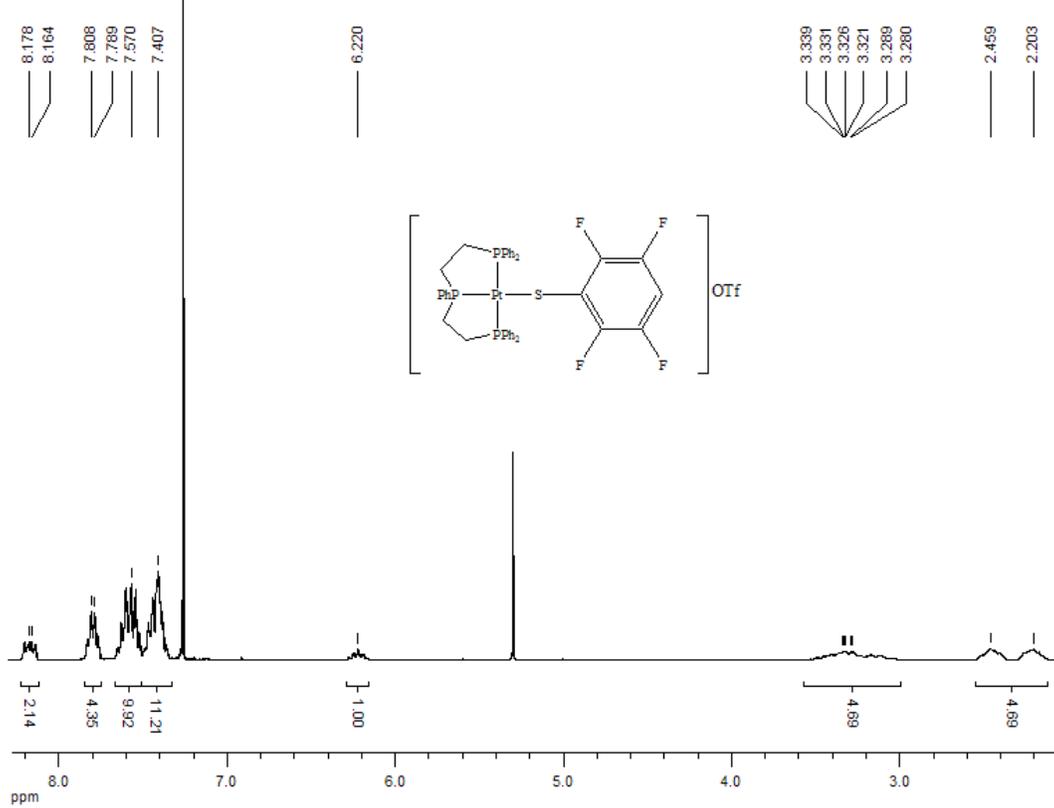
Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub> - 2,4)(triphos)]OTf.



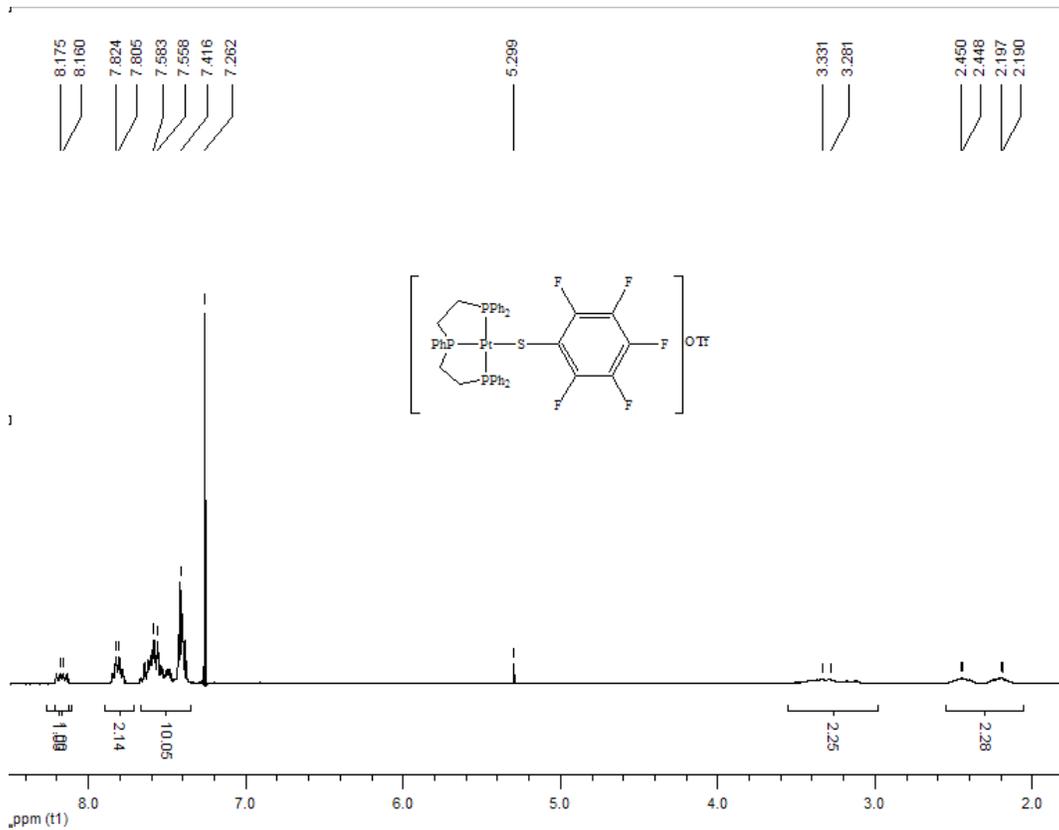
Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4)(triphos)]OTf.



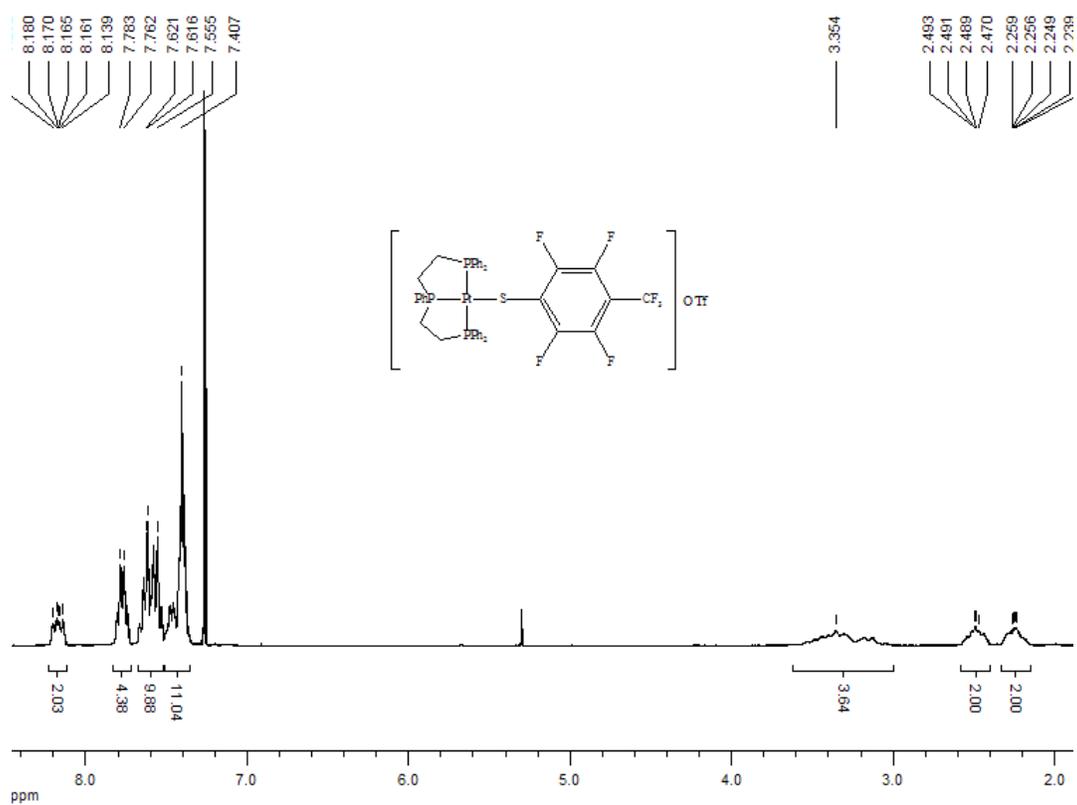
Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub> - 4)(triphos)]OTf.



Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(triphos)]OTf.

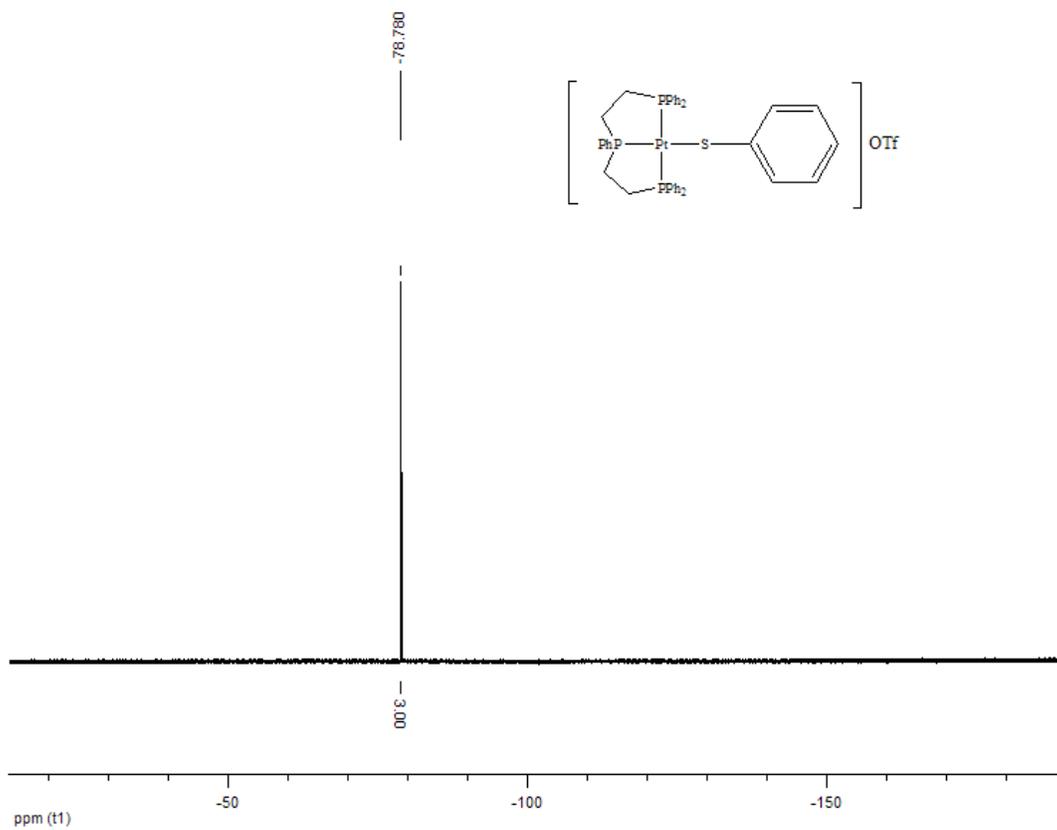


Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4)(triphos)]OTf.

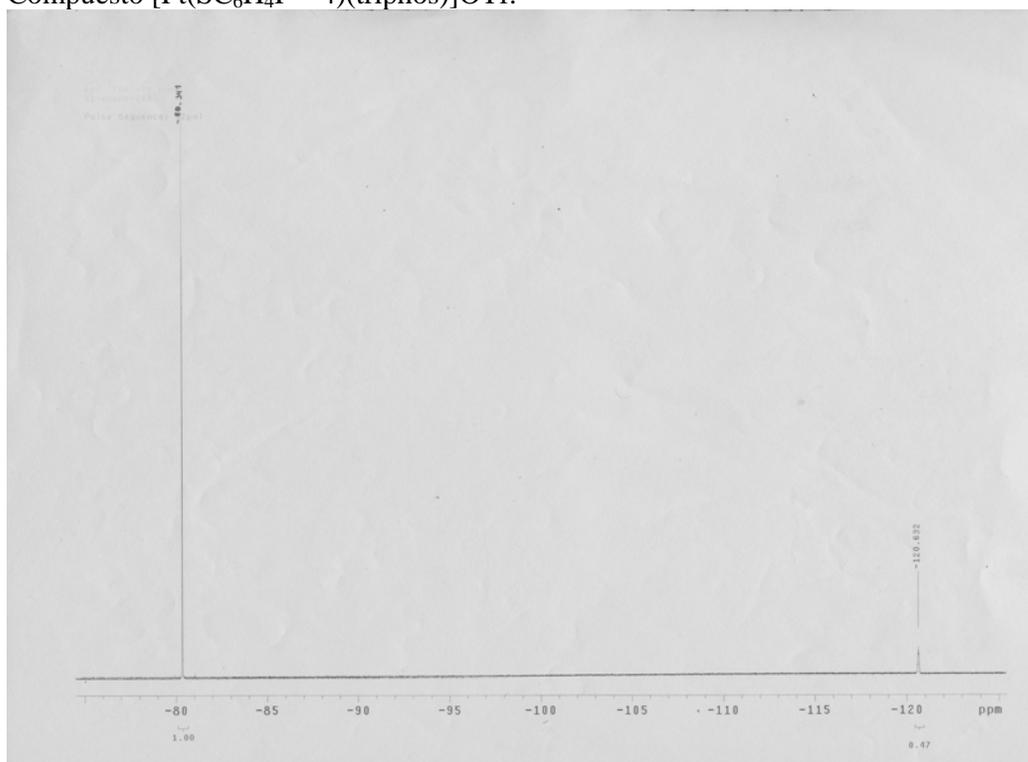


# Espectros RMN $^{19}\text{F}$ compuestos $[\text{Pt}(\text{SR}_f)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .

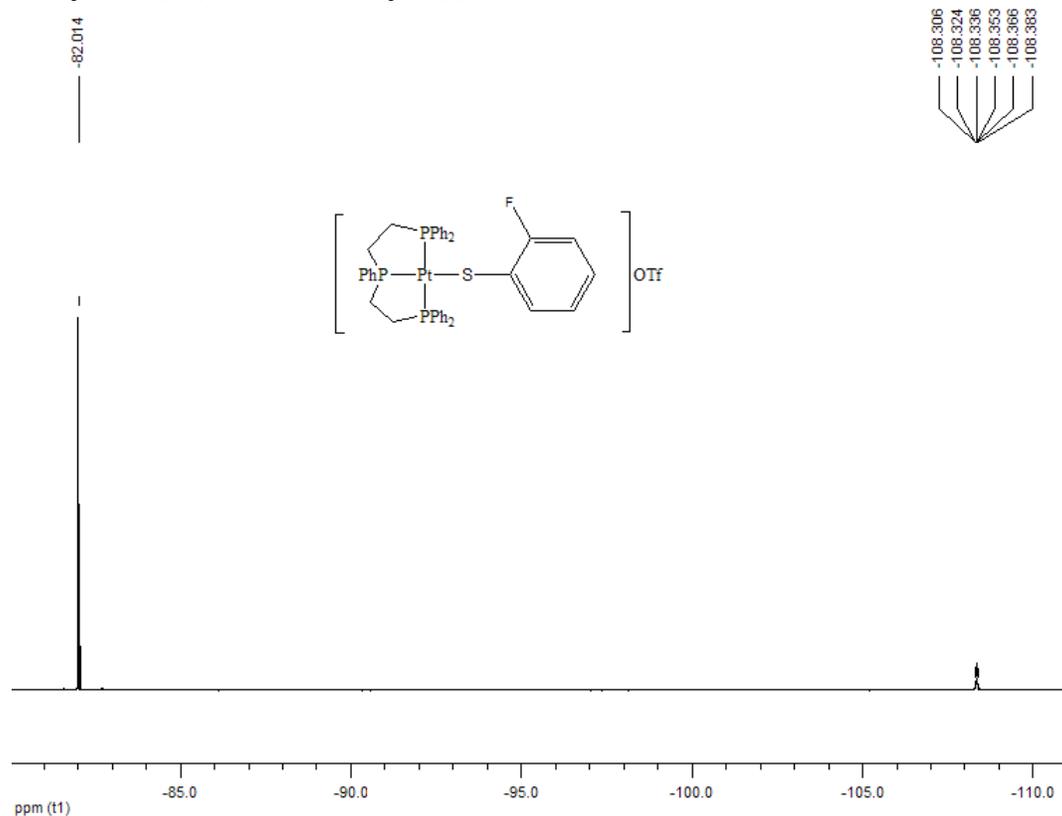
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



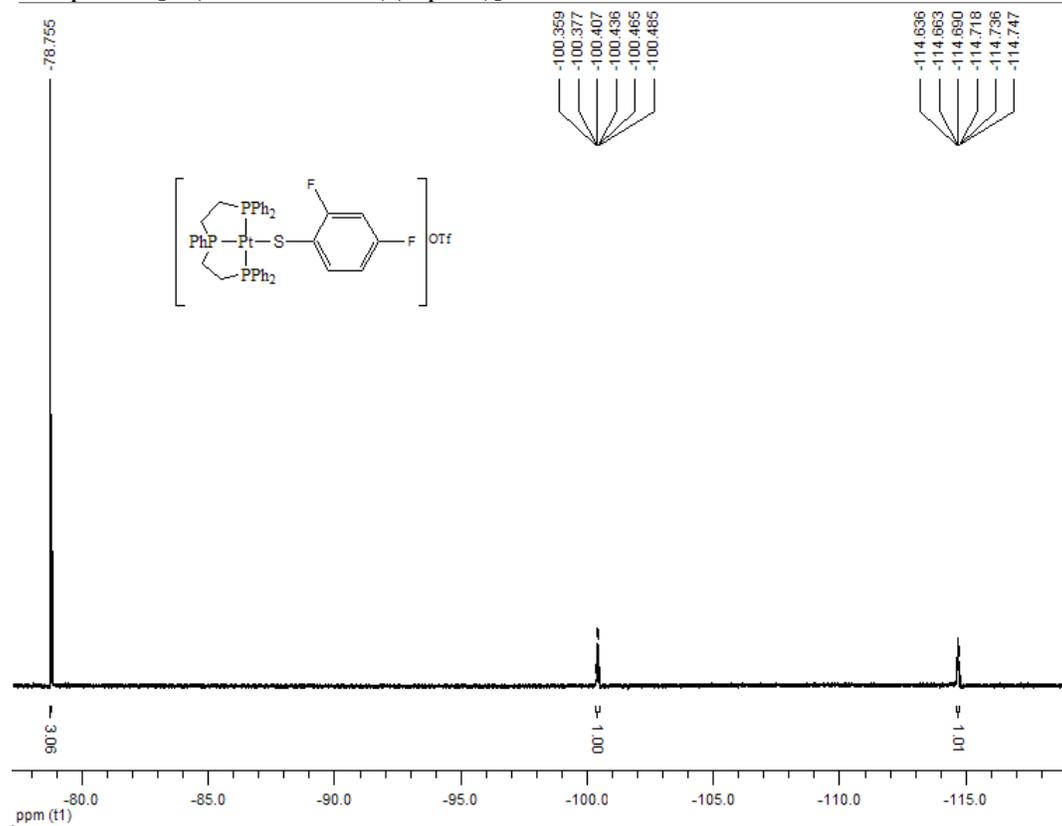
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



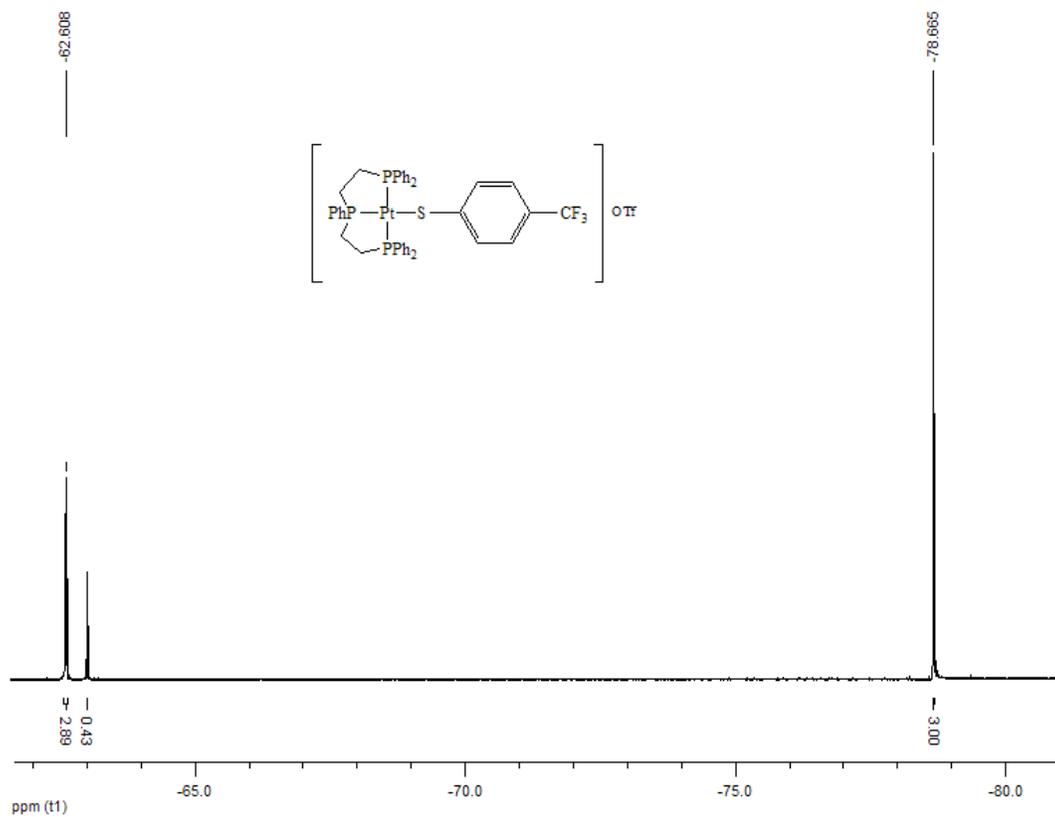
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F} - 2)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



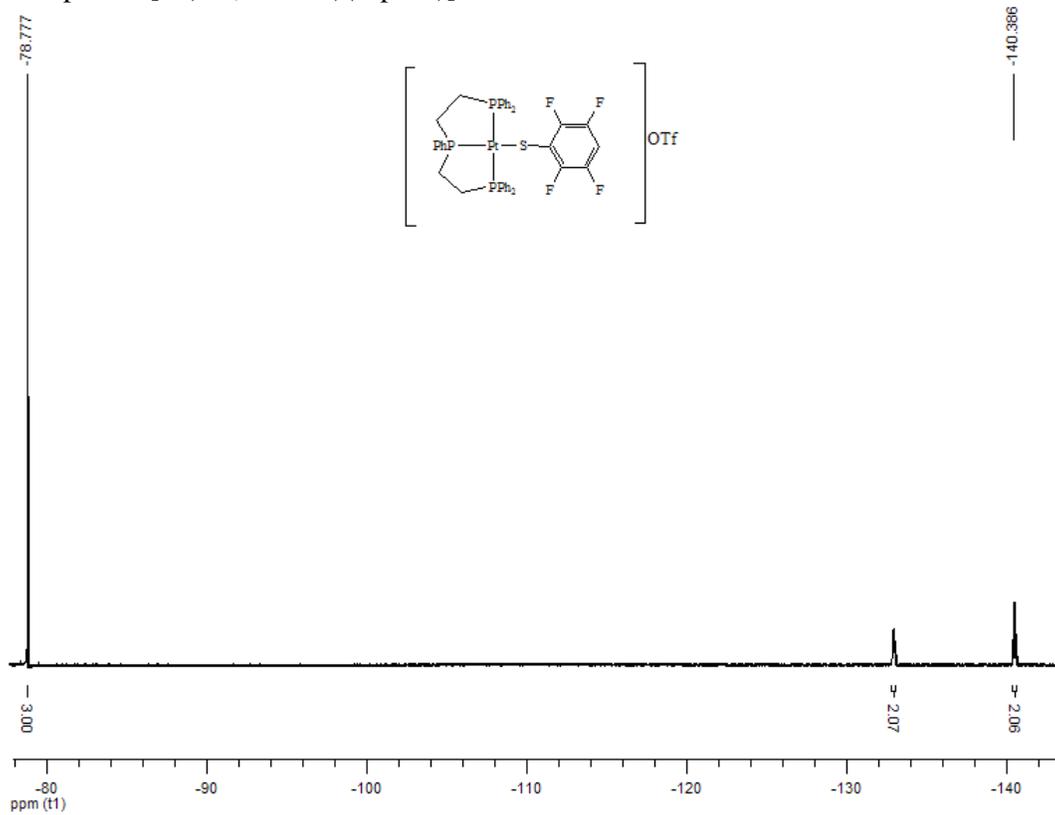
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2 - 2, 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



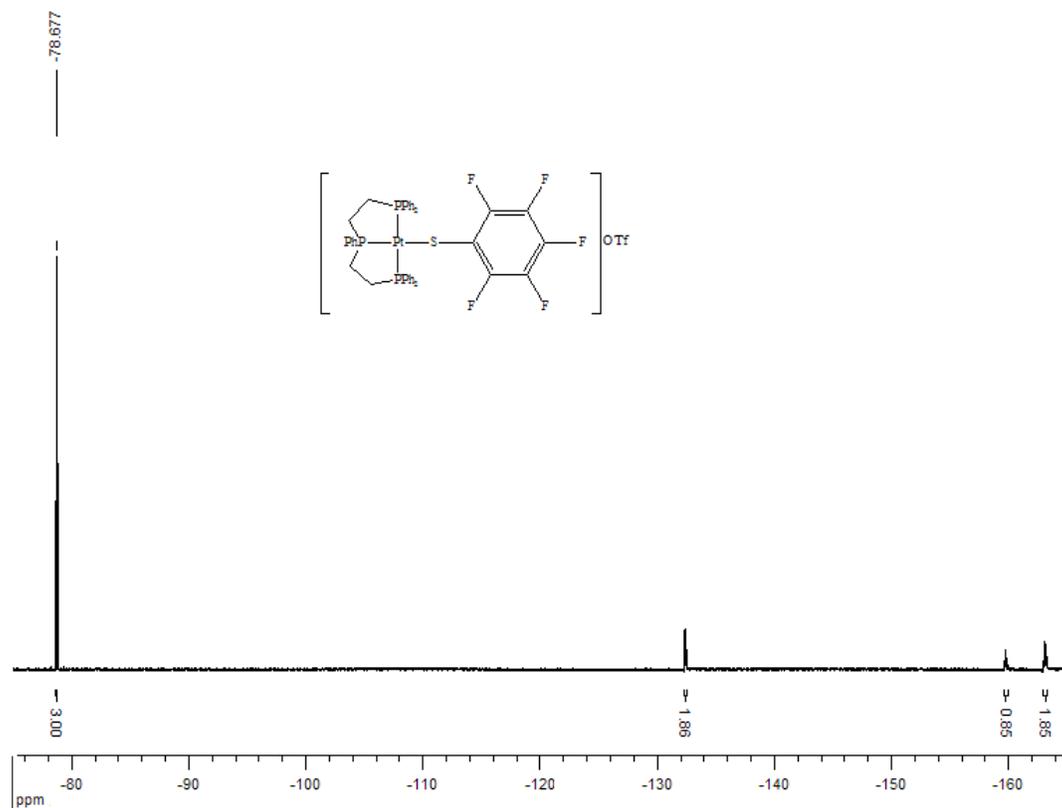
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3 - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



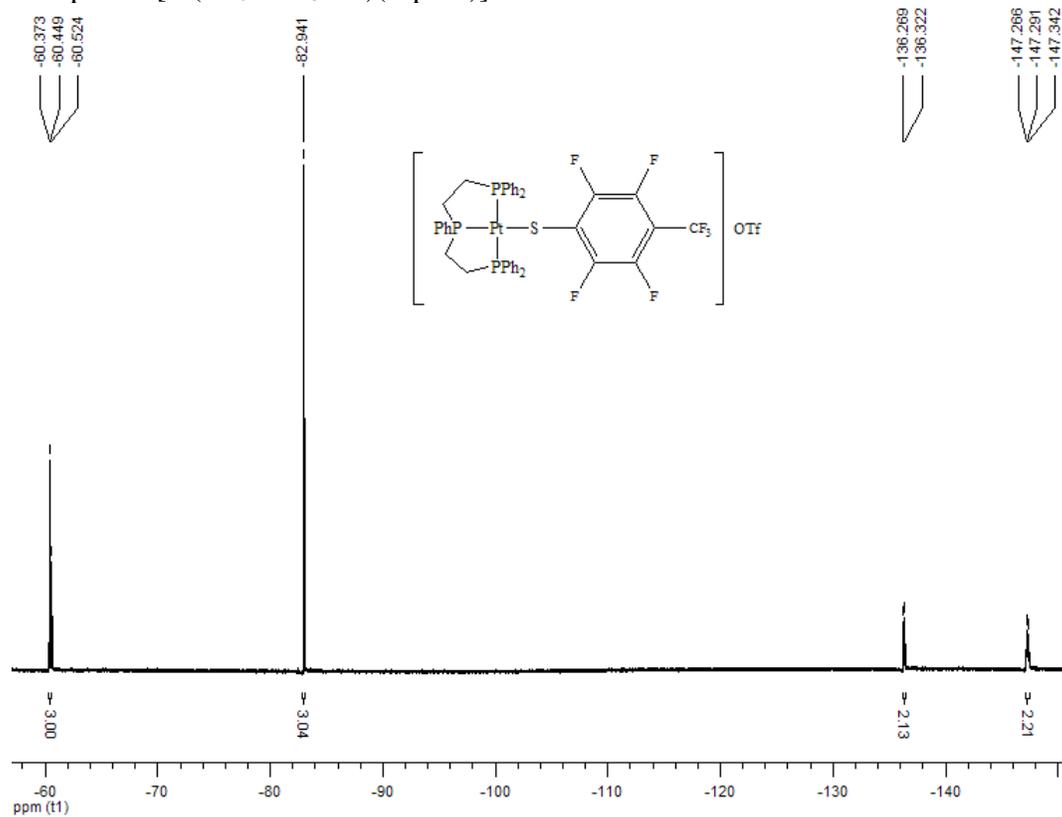
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4 - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



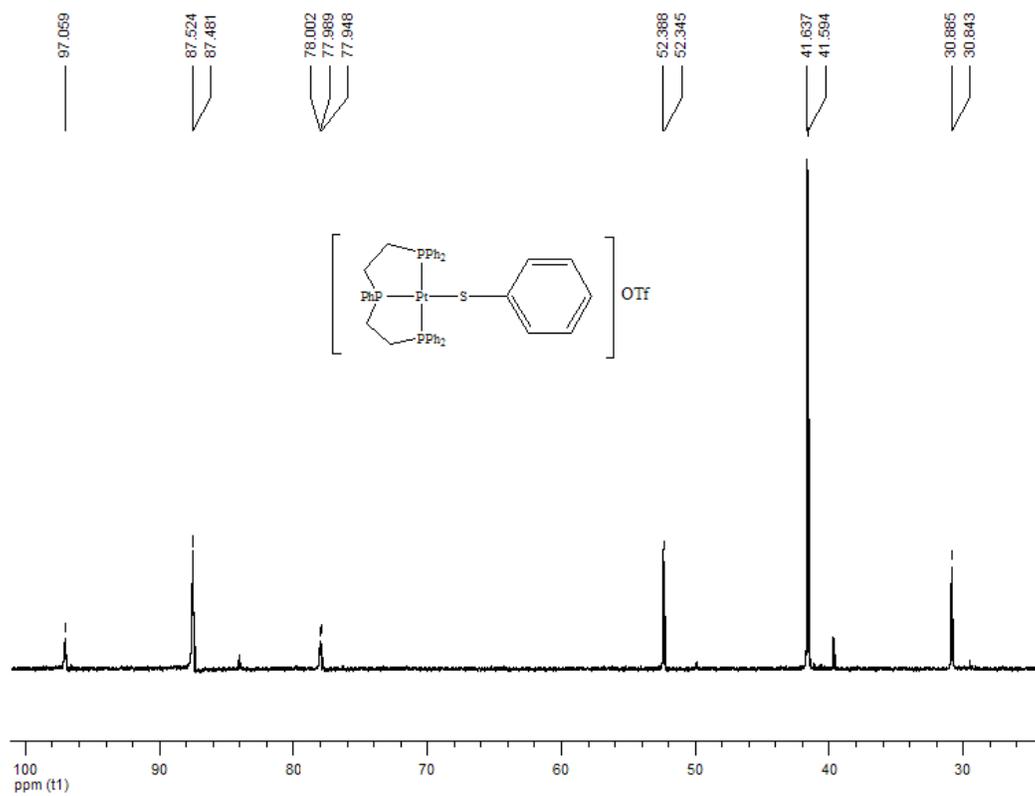
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



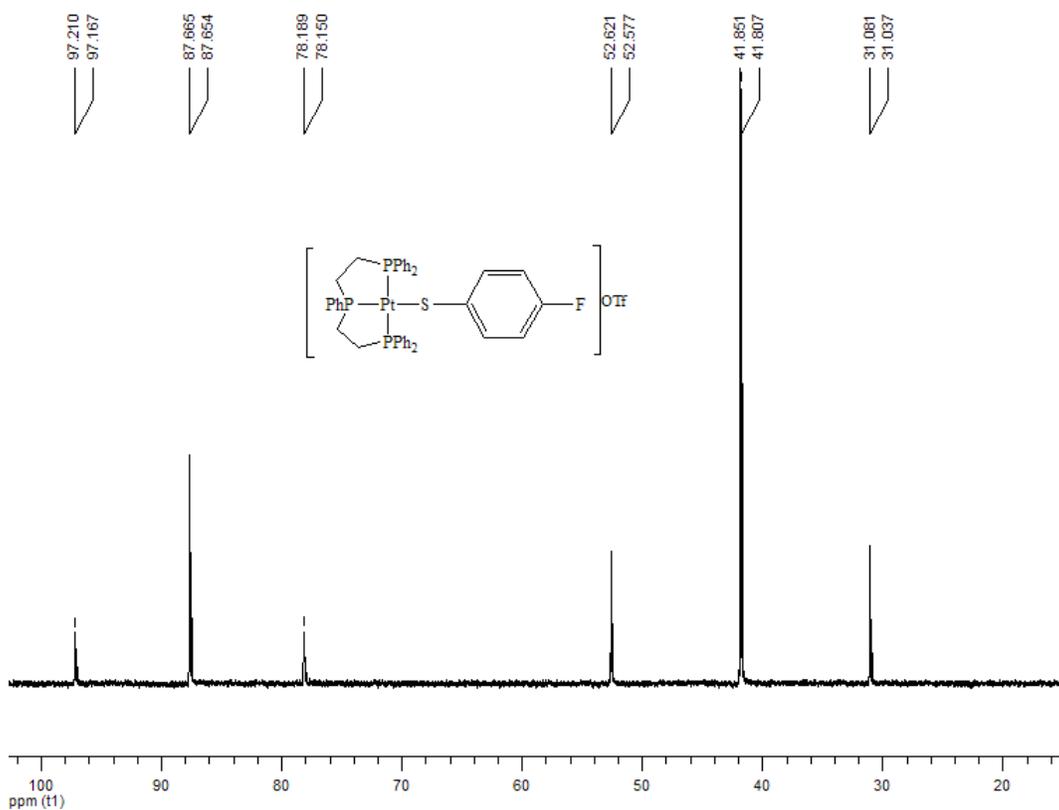
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3 - 4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



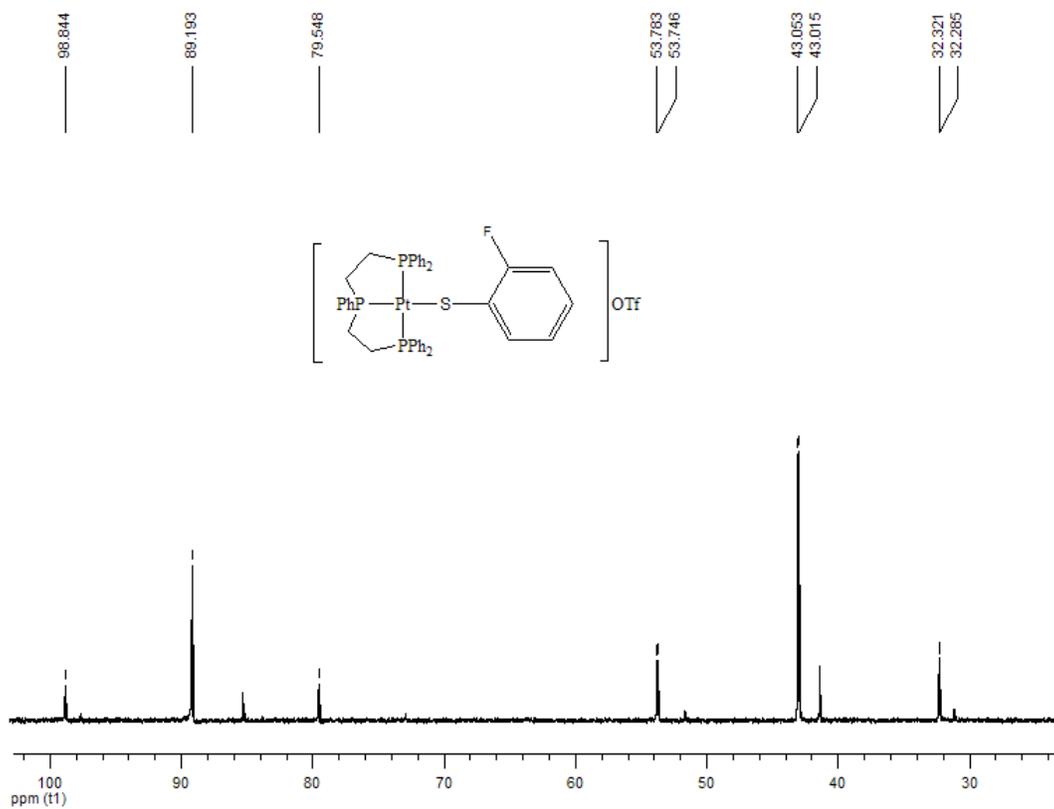
**Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$**   
 Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



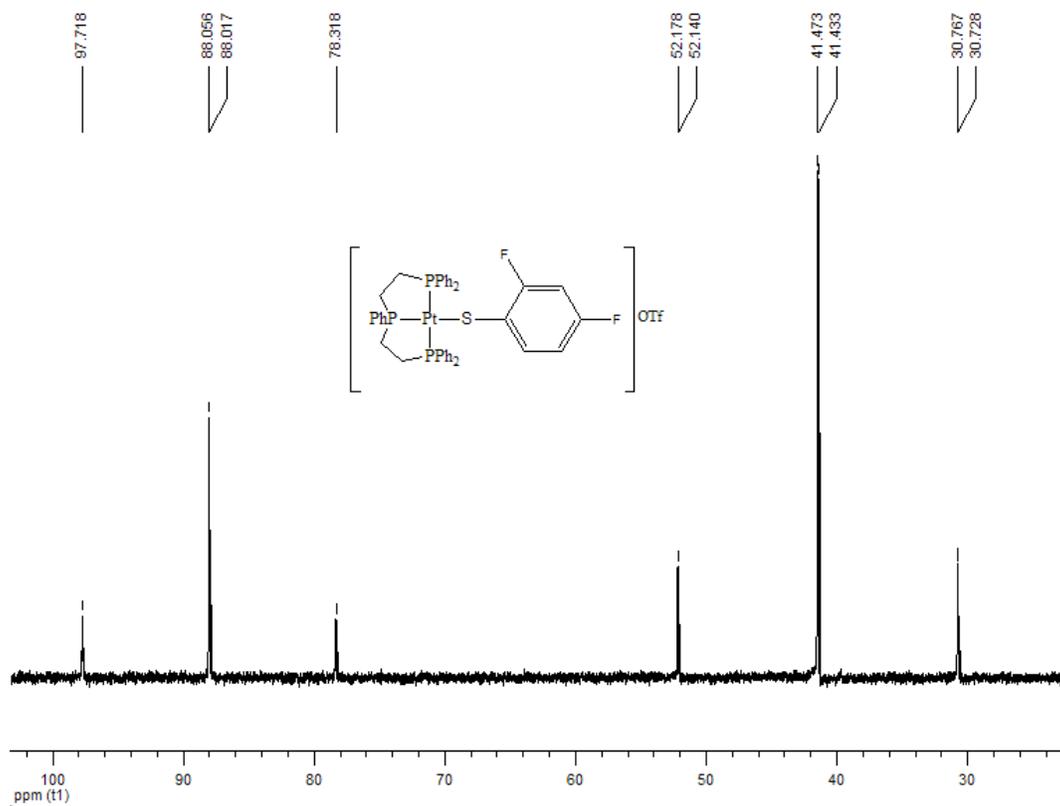
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



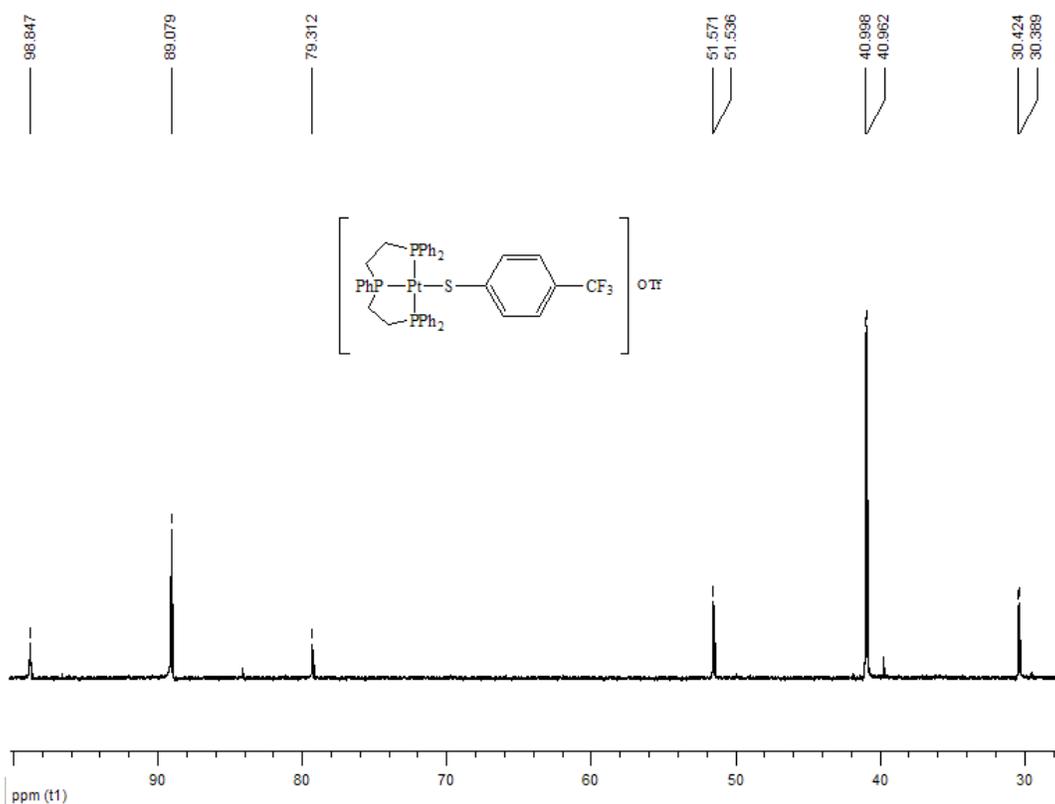
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F} - 2)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



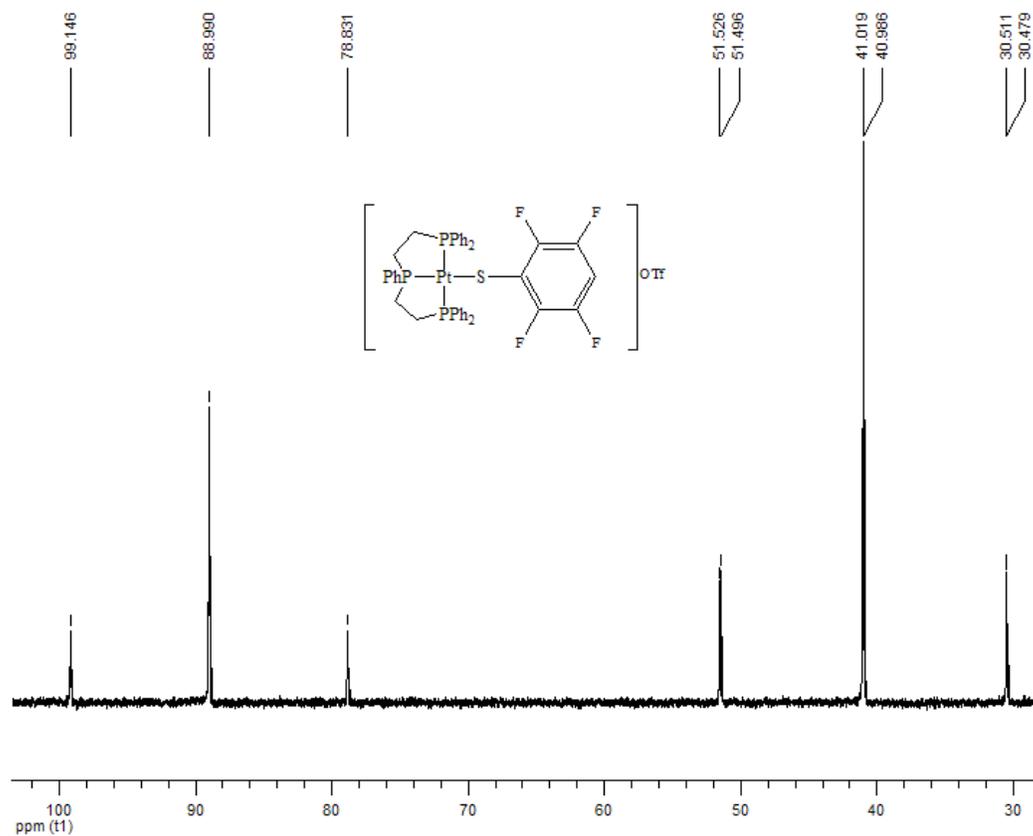
Compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2 - 2,4)(\text{triphos})]\text{OTf}$ .



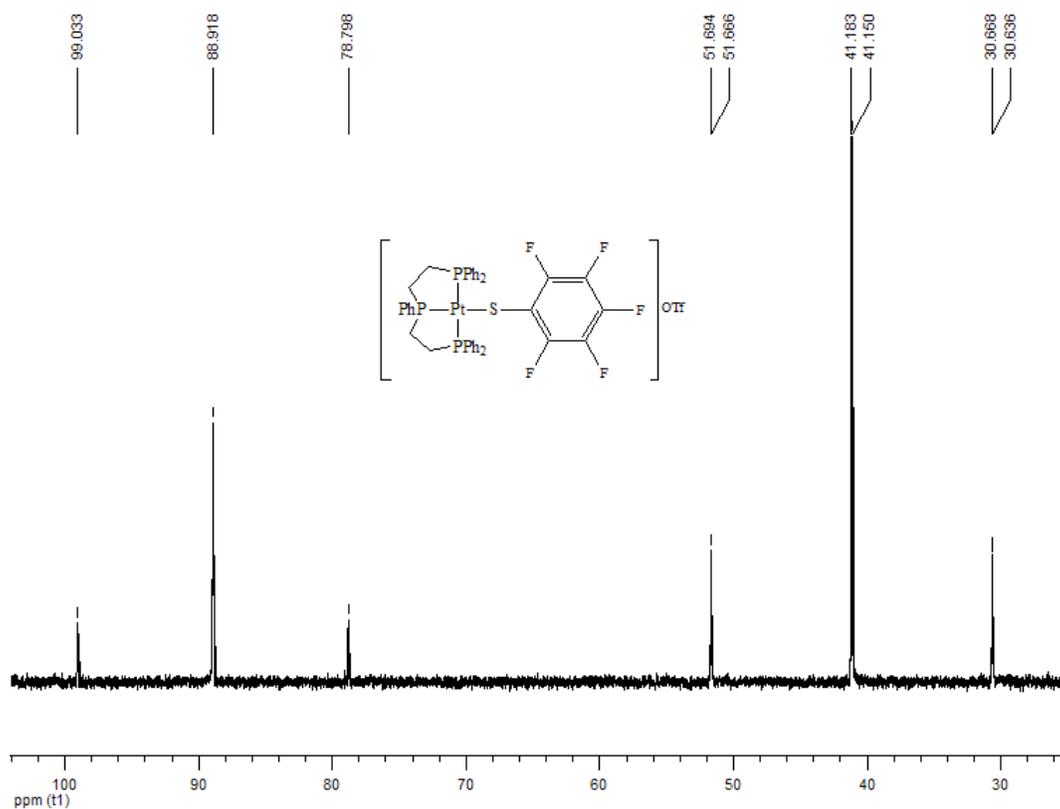
Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4)(triphos)]OTf.



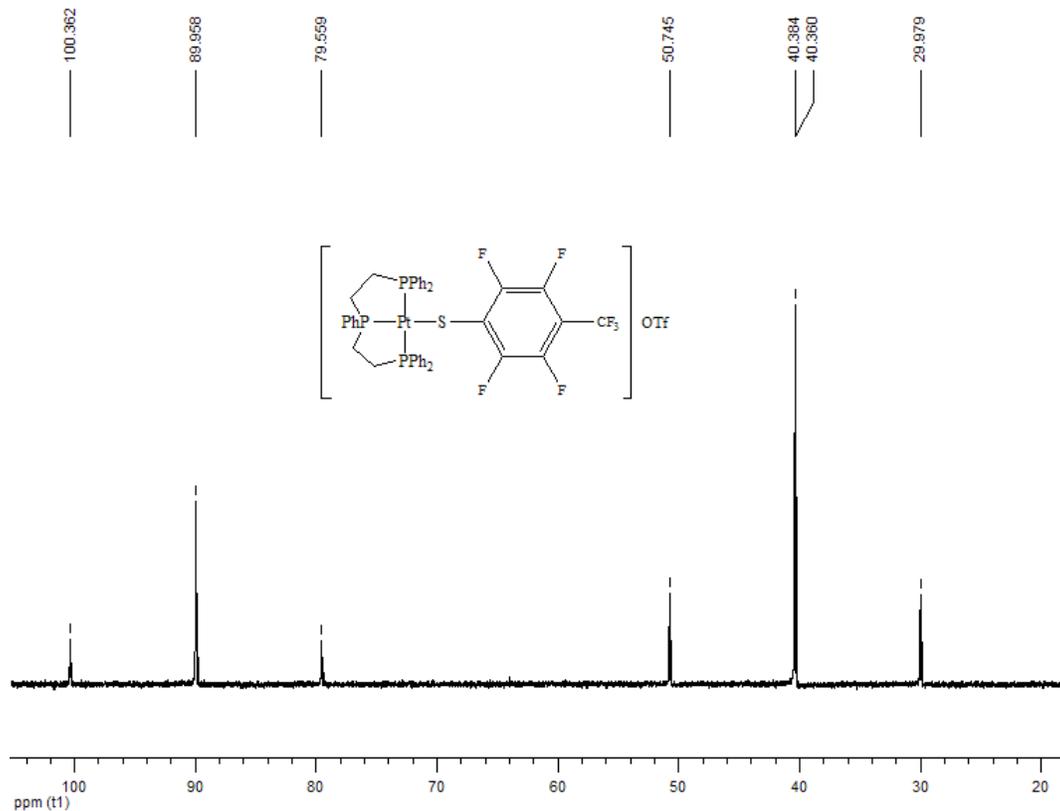
Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)(triphos)]OTf.



Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(triphos)]OTf.

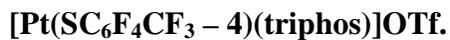


Compuesto [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> - 4)(triphos)]OTf.



## Apéndice B

### Datos de la estructura de difracción de rayos X del compuesto



Distancias (Å)

Pt1	P2	2.239(4)
Pt1	P3	2.291(3)
Pt1	P1	2.325(3)
Pt1	S1	2.355(4)
S1	C1	1.753(16)
S2	O1	1.412(17)
S2	O3	1.414(16)
S2	O2	1.433(16)
S2	C42	1.98(5)
P1	C14	1.795(16)
P1	C8	1.821(17)
P1	C20	1.859(16)
P2	C22	1.829(14)
P2	C28	1.862(18)
P2	C21	1.862(17)
P3	C29	1.774(15)
P3	C36	1.800(16)
P3	C30	1.830(15)
F1	C2	1.363(18)
F2	C3	1.34(2)
F3	C5	1.337(18)
F4	C6	1.361(19)
F5	C7	1.27(3)
F6	C7	1.17(3)
F7	C7	1.25(3)
F8	C42	1.25(3)
F9	C42	1.26(5)
F10	C42	1.35(3)
C1	C2	1.37(2)
C1	C6	1.39(2)
C2	C3	1.39(2)
C3	C4	1.36(3)
C4	C5	1.43(2)
C4	C7	1.49(2)
C5	C6	1.36(2)
C8	C9	1.34(2)
C8	C13	1.41(2)

C9	C10	1.39(3)
C10	C11	1.39(4)
C11	C12	1.32(4)
C12	C13	1.41(3)
C14	C19	1.37(2)
C14	C15	1.42(2)
C15	C16	1.38(2)
C16	C17	1.37(3)
C17	C18	1.31(3)
C18	C19	1.40(3)
C20	C21	1.52(2)
C22	C23	1.35(2)
C22	C27	1.36(2)
C23	C24	1.37(3)
C24	C25	1.36(3)
C25	C26	1.39(3)
C26	C27	1.39(3)
C28	C29	1.55(2)
C30	C31	1.34(3)
C30	C35	1.40(2)
C31	C32	1.41(2)
C32	C33	1.34(4)
C33	C34	1.39(4)
C34	C35	1.43(3)
C36	C41	1.36(2)
C36	C37	1.42(2)
C37	C38	1.40(3)
C38	C39	1.32(3)
C39	C40	1.43(3)
C40	C41	1.40(3)

### Ángulos

P2	Pt1	P3	82.59(14)
P2	Pt1	P1	84.36(14)
P3	Pt1	P1	162.64(15)
P2	Pt1	S1	172.72(13)
P3	Pt1	S1	90.20(13)
P1	Pt1	S1	102.91(13)
C1	S1	Pt1	109.3(6)
O1	S2	O3	117.0(14)
O1	S2	O2	112.7(14)
O3	S2	O2	112.3(12)
O1	S2	C42	107.7(14)

O3	S2	C42	104.5(11)
O2	S2	C42	100.8(13)
C14	P1	C8	106.3(7)
C14	P1	C20	105.1(7)
C8	P1	C20	105.6(7)
C14	P1	Pt1	111.7(5)
C8	P1	Pt1	120.1(6)
C20	P1	Pt1	107.0(5)
C22	P2	C28	108.4(8)
C22	P2	C21	105.9(7)
C28	P2	C21	111.1(8)
C22	P2	Pt1	112.3(5)
C28	P2	Pt1	110.9(5)
C21	P2	Pt1	108.3(5)
C29	P3	C36	107.5(8)
C29	P3	C30	106.1(7)
C36	P3	C30	107.8(8)
C29	P3	Pt1	103.3(5)
C36	P3	Pt1	114.2(5)
C30	P3	Pt1	117.2(5)
C2	C1	C6	114.2(14)
C2	C1	S1	121.5(12)
C6	C1	S1	124.1(13)
F1	C2	C1	119.0(13)
F1	C2	C3	117.9(14)
C1	C2	C3	123.0(15)
F2	C3	C4	120.9(16)
F2	C3	C2	116.0(17)
C4	C3	C2	122.9(15)
C3	C4	C5	114.6(14)
C3	C4	C7	123.6(18)
C5	C4	C7	121.8(17)
F3	C5	C6	118.7(15)
F3	C5	C4	119.8(15)
C6	C5	C4	121.4(15)
C5	C6	F4	116.6(15)
C5	C6	C1	124.0(15)
F4	C6	C1	119.4(14)
F6	C7	F7	112(3)
F6	C7	F5	105(3)
F7	C7	F5	99(3)
F6	C7	C4	115(2)
F7	C7	C4	114(2)
F5	C7	C4	111.3(19)
C9	C8	C13	119.0(17)

C9	C8	P1	122.5(14)
C13	C8	P1	118.4(14)
C8	C9	C10	122(2)
C11	C10	C9	120(2)
C12	C11	C10	120(2)
C11	C12	C13	122(2)
C12	C13	C8	118(2)
C19	C14	C15	117.2(16)
C19	C14	P1	121.9(13)
C15	C14	P1	119.9(13)
C16	C15	C14	120.2(17)
C17	C16	C15	120.3(18)
C18	C17	C16	119.4(18)
C17	C18	C19	123(2)
C14	C19	C18	119.7(18)
C21	C20	P1	109.7(10)
C20	C21	P2	104.6(11)
C23	C22	C27	118.2(14)
C23	C22	P2	121.7(12)
C27	C22	P2	120.1(12)
C22	C23	C24	123.3(19)
C25	C24	C23	119(2)
C24	C25	C26	119(2)
C27	C26	C25	119.9(19)
C22	C27	C26	120.3(17)
C29	C28	P2	108.2(11)
C28	C29	P3	113.1(11)
C31	C30	C35	121.1(16)
C31	C30	P3	120.3(12)
C35	C30	P3	118.6(14)
C30	C31	C32	120(2)
C33	C32	C31	120(2)
C32	C33	C34	121(2)
C33	C34	C35	118(2)
C30	C35	C34	119(2)
C41	C36	C37	118.6(15)
C41	C36	P3	123.2(13)
C37	C36	P3	117.9(12)
C38	C37	C36	121.3(17)
C39	C38	C37	118.1(19)
C38	C39	C40	123.5(18)
C41	C40	C39	116.4(17)
C36	C41	C40	121.4(18)
F8	C42	F9	123(4)
F8	C42	F10	108(3)

F9	C42	F10	116(3)
F8	C42	S2	104(3)
F9	C42	S2	103(2)
F10	C42	S2	100(3)