



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA  
DE COMPLEJOS TIPO [(2,2' BIPIRIDINA) PLATINO (II)]  
CON LIGANTES TIOLATO MONODENTADOS .**

**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**

**MARCO CÉSAR CORONA RODRÍGUEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2009**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



## **Jurado asignado:**

<b>Presidente</b>	M. en C. Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez
<b>Vocal</b>	M. en C. Graciela Edith Müller Carrera
<b>Secretario</b>	Dr. David Morales Morales
<b>Primer suplente</b>	M. en C. José Manuel Méndez Stivalet
<b>Segundo suplente</b>	M. en C. Margarita Chavez Martinez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 3, Departamento de Química Inorgánica  
Instituto de Química, UNAM

Asesor del tema:

---

**Dr. David Morales Morales**

Sustentante:

---

**Marco C. Corona Rodríguez**



## Agradecimientos

**A Cecilia y Sergio, mis padres**, pues este trabajo es de ustedes, por ustedes y para ustedes, cada una de sus letras es un “gracias”, gracias a su esfuerzo diario, gracias por ser el mejor apoyo, la mejor instrucción, los mejores amigos, los mejores ejemplos a seguir, las mejores decisiones, en suma, los mejores padres. A ti mamá, por ser la amiga, la escucha, el consejo, la cómplice, la madre, por siempre tener la mejor actitud frente a mis errores y aciertos, frente a mis sonrisas y enojos, frente a mis fracasos y triunfos, gracias por buscar lo mejor para mí todos los días de mi vida, por darme todo con la única intención de que sea feliz. A ti papá por estar siempre ahí para mí, te debo enseñanzas de vida invaluable, desde templeza en situaciones difíciles, hasta la felicidad sencilla con la cual te conduces en la vida, encontrando así un objetivo constante en todas las actividades de cada uno de tus días. Gracias por tu esfuerzo diario para progresar, sé que las condiciones en tu vida no siempre han sido las idóneas y por eso te agradezco que tu hayas procurado y logrado que en la mía sí lo sean. Ambos son el arquetipo de unos excelentes padres siempre comprometidos, siempre presentes, siempre amorosos. Gracias por los excelentes momentos de felicidad que hemos tenido juntos, en verdad han sido muchos y muy buenos... los quiero mucho.

**A Carlos**, pues tu hermano me has apoyado a lo largo de mi vida, cómo olvidarlo, desde los días de la infancia, fuera jugando soccer, fuera en peleas triviales de niños, o en días tan recientes como las reuniones de los fines de semana, ya sea comiendo, riendo, opinando o discutiendo. Tú eres para mí un ejemplo a seguir, tu fortaleza, tu estabilidad emocional, tus decisiones maduras, tu amabilidad en el trato, ojalá yo alcance alguna de tus virtudes. Gracias por siempre estar ahí conmigo, sé que así seguiremos y por eso una vez más, gracias.

**A Maru**, en estos once años que llevamos de conocernos, tú me has visto crecer como pocos, cambiar, mejorar en algunos aspectos y empeorar en otros, pero siempre has estado ahí, siempre respetuosa de mi actuar y al mismo tiempo, afable para un consejo, dispuesta a escuchar, siempre apoyándome. Gracias por permitirme acercarme a ti en estos últimos meses para seguir mejorando nuestra relación pero más agradecido estoy contigo por haber sido un factor vital de unión y acercamiento entre Carlos y yo.

A las cuatro personas anteriores, mi familia, sé que lo que he escrito no expresa totalmente lo que siento pero lo siguiente sí lo hace: MUCHAS GRACIAS POR TODO, LOS AMO.

**A Juan Carlos**, pues tu me has acompañado desde segundo de secundaria, juntos hemos vivido grandes experiencias, grandes decepciones, excelentes momentos de felicidad y alegría, viajes, hemos compartido ilusiones y desdichas, fiestas y penas, bromas, anécdotas y lagrimas. Gracias por ser un excelente amigo, una gran persona, por tu complicidad y tus regaños, por los consejos, por la compañía. Gracias por todo. Gracias también, a tu familia pues en ellos he encontrado en más de una ocasión un consejo, una ayuda, una broma, la compañía familiar que a veces me hacía falta.

**A Oscar**, gracias por tu apoyo incondicional durante toda mi carrera, no sólo en lo académico, también, estuviste ahí para apoyarme en asuntos personales, fueran en verdad difíciles o triviales, a ti te debo en gran parte haber continuado con esta carrera que me ha permitido obtener experiencias maravillosas y conocer personas increíbles, como tú. Gracias por el viaje que hicimos juntos, esas experiencias han marcado mi vida, gracias por los consejos, gracias por las interminables pláticas en distintos bares y cafés, gracias por haberme hecho perder ese camión por tus caprichos, pues hoy nos reímos de eso y tenemos por anécdota el regreso en tren -no cualquiera-, gracias por compartir muchas alegrías conmigo, gracias por compartir las tristezas también, gracias por enseñarme a perseguir nuestros sueños de superación académica y personal, eso me incentiva a superarme. El que no estés aquí en la culminación de esta etapa me ha permitido valorar -aun más- nuestra amistad, y como te lo dije un día lo importante no es estar ahí sentado el día de mi examen sino haber estado conmigo durante todo el camino, y tu Oscar, sin lugar a dudas ni cuestionamientos, estuviste ahí durante todo ese camino, siempre caminándolo a mi lado, por eso y porque sé que no necesito escribirte todo por lo cual te aprecio, muchas gracias

**A Laura, Roger, y Adrian**, ustedes son excelentes amigos, los mejores compañeros que pude tener en la facultad, no he de olvidar las comidas en el Arriero, los desvelos haciendo tarea, la vez que fuimos los últimos alumnos en salir de la facultad por hacer una serie de problemas que no terminamos, los interminables reportes que escribimos, las horas de laboratorio, los exámenes, los bostezos que anunciaban que serías el siguiente en dormirte, los ronquidos de Adrian, las participaciones abrumadoras de Roger, la voz de Laura durante las explicaciones, las salidas a la tienda por un pequeño entremés que nos permitiera continuar en clase unos minutos más; gracias por tantas anécdotas, gracias por haber sido el club de la coladera, gracias por las caídas que tuvimos en las escaleras, nos llenaron de risa cuando no éramos nosotros los que se habían caído y de dolor cuando sí habíamos sido, gracias, a Roger y a Adrian, por haber sido compañeros en los torneos de soccer, a Laura, por ser la animadora en ellos, gracias por el apoyo para hacer los reportes cuando no podía, gracias por las experiencias que tuvimos fuera de la facultad, los partidos de Pumas, las fiestas, los juegos de mesa, los videojuegos, gracias por aguantarme, gracias por aconsejarme, por apoyarme, gracias por ser ustedes, gracias porque nuestras diferencias nos unieron...gracias Lau, gracias Roger, gracias Kiwi.

**A David Morales**, gracias por el apoyo a lo largo de estos casi 5 años, por haberme tratado como un alumno más cuando llegue al laboratorio y aunque no tenía el conocimiento químico suficiente para desarrollar un proyecto de investigación, tú confiaste en mi y éste es el resultado de esa confianza, gracias por tolerar mi derroche con el platino, gracias en verdad por todos los asuntos académicos en los que me apoyaste, pero mas allá de eso, gracias David, gracias, por brindarme tu amistad, por tu apoyo y consejo en momentos difíciles, por tu interés en mi bienestar personal, por nunca haber aceptado el estereotipo de la relación doctor-alumno que tanto insistían en imponerte, por tu capacidad para compartir conmigo la comida y una cerveza mientras hablamos como amigos y al siguiente día, platicar de cualquier tema académico con el justo respeto pero sin dejar de sentirte un amigo, gracias por las relajantes tardes de café y las no menos interesantes pláticas en las que discurrimos acerca de la vida, el dinero, los amigos, las parejas, etcétera, muchas gracias en verdad.

A las personas que conocí en el Laboratorio de Inorgánica 3, personas que en verdad aprecio, grandes amigos como: **Juan Manuel (Toluquin), Valente, Oscar, Alma, Gerardo (Jimbo), Zaragoza, Fabi, Carmela, Ponchito, Baldovino, Viviana, Alejandra, Basauri, Moy, César, Daniel, Hector, Yunuem, Paty, Ana, Alcives, Jorge** ; a ustedes debo haber encontrado en ese laboratorio un refugio a las dificultades que se me presentaban diariamente, les debo muchas risas y alegrías, siempre amenizaron el ambiente del laboratorio, engrasando así un mecanismo que nos permitió además de avanzar en los temas académicos, tener un acercamiento tal que nos convirtió en algo más que compañeros, nos convertimos en amigos. Nuestras circunstancias han cambiado y nuestros caminos nos han llevado a diferentes lugares, seguro estoy que a todos ustedes la vida les depara mucho éxito y espero seguir a su lado como un amigo para levantarlos en sus tropiezos y aplaudirles cuando estén en la cima.

A un excelente amigo y mejor persona, **Alfonso Vallejos (Poncho)** aunque poco tiempo tenemos de conocernos, he encontrado en ti un apoyo incondicional, excelentes consejos, excelentes bromas y anécdotas, eres un verdadero amigo, espero seguir cultivando nuestra amistad, gracias.

A **Ulises y a Daniel**, ustedes cambiaron de manera radical el curso de mi vida, gracias por haber confiado en mí, por su apoyo en distintos momentos, por compartirme su experiencia en tantos temas, por darme consejos tan acertados, por haberme llenado de experiencias que nunca imagine tener, son dos grandes amigos.

A distintas amistades de la facultad, sé que no compartimos tantos momentos debido a que no todos estudiábamos la misma carrera o el mismo horario de clases, pero siempre encontrábamos un pequeño momento para saludarnos con el mayor de los gustos, ustedes son, sin lugar a duda, muy buenos amigos, espero seguirlos viendo pues saben que tienen mi sincera amistad: **Alonso, Martha, Daniela, Valeria, Dennise, Diana, Maty, Aarón, Bea, Sarita, Sam, Eric, Luisa, Eddy, Isa.**

A **Paulina**, por haber compartido conmigo la mayor parte de la carrera, gracias por haberme permitido conocerte, fuiste un verdadero apoyo en momentos difíciles y fuiste también motivo de muchas alegrías, gracias por los buenos recuerdos y a ti, lo mejor, mucho éxito.

**Al resto de mi familia**, mis abuelitas, mis tíos, tías y primos, no he de mencionarlos a cada uno de ustedes pues la lista es larga, pero todos han sido pieza fundamental en mi desarrollo personal y profesional, gracias por su apoyo constante en mi vida.

**Al Dr. Jesús Valdés Martínez** por su invaluable contribución a esta tesis, en particular, por haber prestado sus conocimientos y experiencia para un trabajo que culminó con la publicación del artículo.

A **la M. en C. Nieves Zavala** por su actitud afable al apoyarme en todos los espectros de Resonancia Nuclear Magnética.

**Al Dr. Simón Hernández Ortega** y al **Dr. Alfredo Toscano** por su ayuda en las difracciones de Rayos X.

**Al proyecto PAPIIT** con clave IN-227008 por el apoyo económico recibido.



**Al I.Q. Luis Velasco** y al **M. en C. Javier Pérez** por su ayuda en espectrometría de masas

A la UNAM, mi *alma mater*, por ser la maravillosa institución que es, porque su espíritu revolucionario es el motor que impulsa la tarea cotidiana de los universitarios, porque “habrá quienes la quieran como yo, pero seguro estoy, que no hay quien la quiera más que yo”, por su pluralidad, por su solidez, por su tranquilidad, por su historia, porque es un honor y un orgullo decir “Yo estudio en la UNAM”, por haberme permitido conocer un ápice de lo que es a través de las experiencias del Consejo Universitario; por la intensidad desbordante y contagiosa de un “Goya”, por la luminosidad de su azul y oro, por las discusiones en sus aulas, por sus museos, sus deportes, sus muestras de arte, de danza, de música, por la investigación, por la academia, porque "Por mi raza hablará el espíritu", por ser la Universidad Nacional Autónoma de México.

A todas aquellas personas que contribuyen al presupuesto de la Universidad, a través del pago de sus impuestos, de manera directa o indirecta, gracias, **desde los campesinos más humildes hasta los empresarios más exitosos**, a ustedes debo mi educación profesional, sepan que me siento altamente comprometido con la sociedad que me ha instruido, la sociedad mexicana, a ustedes muchas, en verdad muchas gracias.

**A la vida, por tener tanto que agradecer y por darme la oportunidad para hacerlo.**



Índice:

---

Símbolos y Abreviaturas	I
Índice de figuras	II
Índice de tablas	III
Índice de esquemas de reacción	III
Introducción	1
Hipótesis	2
Objetivos	2
Capítulo 1. Antecedentes	4
Capítulo 2. Resultados y Análisis	9
2.1 Generalidades	9
2.2 Caracterización	10
2.2.1. Compuesto (1), [bis-(pentafluoro tiofenolato )-(κ <sup>2</sup> - 2,2' bipyridina)- Platino (II)]. [(bpy)Pt (SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	11
2.2.1.1 Espectrometría de masas	11
2.2.1.2 RMN	12
2.2.1.3 Difracción de Rayos X	15
2.2.2. Compuesto (2), [bis-(-2,3,5,6 -tetrafluoro tiofenolato )-(κ <sup>2</sup> - 2,2' bipyridina)- Platino (II)]. [(bpy)Pt (SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -H) <sub>2</sub> ].	18
2.2.2.1 Espectrometría de masas	18
2.2.2.2 RMN	19
2.2.2.3 Difracción de Rayos X	23
2.2.3. Compuesto (3), [bis-(-2,4-difluoro tiofenolato )-(κ <sup>2</sup> -2,2' bipyridina)- Platino (II)]. [(bpy)Pt (SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,4-F <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].	25
2.2.3.1 Espectrometría de masas	25
2.2.3.2 RMN	27
2.2.3.3 Difracción de Rayos X	29
2.2.4. Compuesto (4), [bis-(-2-fluoro tiofenolato )-(κ <sup>2</sup> -2,2' bipyridina)- Platino (II)]. [(bpy)Pt (SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F) <sub>2</sub> ].	31
2.2.4.1 Espectrometría de masas	31
2.2.4.2 RMN	32
2.2.5. Compuesto (5), [bis-(-3-fluoro tiofenolato )-(κ <sup>2</sup> -2,2' bipyridina)- Platino (II)]. [(bpy)Pt (SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F) <sub>2</sub> ].	34
2.2.4.1 Espectrometría de masas	34
2.2.4.2 RMN	35
2.2.6. Compuesto (6), [bis-(-4-fluoro tiofenolato )-(κ <sup>2</sup> -2,2' bipyridina)- Platino (II)]. [(bpy)Pt (SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F) <sub>2</sub> ].	36
2.2.4.1 Espectrometría de masas	37
2.2.4.2 RMN	37
2.3 Estudio Catalítico	38
2.4 Análisis de resultados	38
2.4.1 Análisis estructural	38
2.4.2 Estudio de reactividad catalítica	43
Capítulo 3. Conclusiones	43
Capítulo 4. Procedimiento Experimental	
Referencias	51

---

---

---

Anexo 1. Artículo	55
Anexo 2. Constancia de participación en el 43° Congreso Mexicano de Química, 27° Congreso Nacional de Educación Química	63
Anexo 3. Datos de estructuras cristalinas	65

---

---

## Símbolos y Abreviaturas

Reactivos	
<i>bpy</i>	2-2´Bipiridina
SR <sub>F</sub>	Bencentiolato fluorado
Pb(SR <sub>F</sub> ) <sub>2</sub>	Fluorobencentiolato de plomo
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Tetracloro platinato de potasio
TMS	Tetrametil Silano
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
Técnicas de caracterización	
RMN	Resonancia Nuclear Magnética
<sup>1</sup> H	Protón
<sup>13</sup> C	Carbono
<sup>19</sup> F	Flúor desacoplado de protón
EM	Espectrometría de masas
δ	Desplazamiento químico
FAB <sup>+</sup>	Bombardeo Rápido de Átomos (Fast Atomic Bombardiment )
IM	Ion molecular
PB	Pico base
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Unidades	
°	Grados
°C	Grado Celsius
Å	Amstrong
g	gramos
hr	Horas
Hz	Hertz
mL	mililitros
mmol	milimoles
m/z	Relación masa carga
ppm	Partes por millón
Otros	
J <sup>n</sup> <sub>X-Y</sub>	Constante de acoplamiento entre el átomo X y el átomo Y a n enlaces de distancia
FTA	Alineamiento facial total
PD	Desfasamiento paralelo
SR <sub>F</sub>	Bencentiolato fluorado

## Índice de figuras

Figuras	Tema	Página
1.1	Arreglos estructurales de los anillos aromáticos	5
1.2	Parámetros a partir de los cuales se hablara de interacciones $\pi$ - $\pi$	6
2.1.1	Compuestos de coordinación sintetizados	9
2.2.1.1.1	Espectro de EM para el compuesto (1)	11
2.2.1.2.1.1	Espectro de RMN- $^1\text{H}$ para el compuesto (1).	13
2.2.1.2.2.1	Espectro de RMN- $^{19}\text{F}$ para el compuesto (1)	14
2.2.1.3.1	Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para la molécula uno del compuesto (1)	16
2.2.1.3.2	Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para la molécula dos del compuesto (1).	17
2.2.2.1.1	Espectro de EM para el compuesto (2)	18
2.2.2.2.1.1	Espectro de RMN- $^1\text{H}$ para el compuesto (2)	20
2.2.2.2.2.1	Espectro de RMN- $^{19}\text{F}$ para el compuesto (2).	21
2.2.2.2.2.2	Ampliación de zonas en espectro de RMN $^{19}\text{F}$ para compuesto (2)	22
2.2.2.2.2.3	Diagrama de árbol para explicar multiplicidad de las señales en el espectro de RMN $^{19}\text{F}$ de compuesto (2)	22
2.2.2.3.1	Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad de compuesto (2).	23
2.2.2.3.2	Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad de compuesto (2) después de catálisis	24
2.2.3.1.1	Espectro de EM para el compuesto (3)	26
2.2.3.2.1.1	Espectro de RMN- $^1\text{H}$ para el compuesto (3)	27
2.2.3.2.2.1	Espectro de RMN- $^{19}\text{F}$ para el compuesto (3)	28
2.2.3.2.2.2	Ampliación de zona en espectro de RMN- $^{19}\text{F}$ de compuesto (3)	29
2.2.3.3.1	Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto (3).	30
2.2.4.1.1	Espectro de EM para el compuesto (4)	31
2.2.4.2.1.1	Espectro de RMN- $^1\text{H}$ para el compuesto (4)	33
2.2.4.2.2.1	Espectro de RMN- $^{19}\text{F}$ para el compuesto (4)	34
2.2.5.2.1.1	Espectro de RMN- $^1\text{H}$ para el compuesto (5)	35
2.2.5.2.2.1	Espectro de RMN- $^{19}\text{F}$ para el compuesto (5)	36
2.2.6.2.2.1	Espectro de RMN- $^{19}\text{F}$ para el compuesto (6)	38
2.4.1.1	Arreglo espacial de Pt1 y Pt2 en la estructura cristalina del compuesto (1)	40
2.4.1.2	Arreglo espacial en la estructura cristalina del compuesto (2)	42

## Índice de tablas

Tabla	Tema	Página
2.2.1.1.1	Fragmentos más abundantes detectados en EM para el compuesto (1)	12
2.2.1.3.1	Distancias de enlace [Å] de estructura en la figura 2.2.1.3.1	16
2.2.1.3.2	Ángulos de enlace [°] de estructura en la figura 2.2.1.3.1	16
2.2.1.3.3	Distancias de enlace [Å] de estructura en la figura 2.2.1.3.2	17
2.2.1.3.4	Ángulos de enlace [°] de estructura en la figura 2.2.1.3.2	17
2.2.2.1.1	Fragmentos más abundantes detectados en EM para el compuesto (2)	19
2.2.2.3.1	Distancias de enlace [Å] de estructura en la figura 2.2.2.3.1	23
2.2.2.3.2	Ángulos de enlace [°] de estructura en la figura 2.2.2.3.1	24
2.2.2.3.3	Distancias de enlace [Å] de estructura en la figura 2.2.2.3.2	25
2.2.2.3.4	Ángulos de enlace [°] de estructura en la figura 2.2.2.3.2	25
2.2.3.1.1	Fragmentos más abundantes detectados en EM para el compuesto (3)	26
2.2.3.3.1	Distancias de enlace [Å] de estructura en la figura 2.2.3.3.1	30
2.2.3.3.2	Ángulos de enlace [°] de estructura en la figura 2.2.3.3.1	30
2.2.4.1.1	Fragmentos más abundantes detectados en EM para el compuesto (4)	32
2.4.1.1	Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] entre centros de anillos y normal de la figura 2.4.1.1	40
2.4.1.2	Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] entre centros de anillos y normal de la figura 2.4.1.2.	42
2.4.2.1	Comparación de distancias de enlace [Å] para compuestos 1 a 3	44

## Índice de esquemas de reacción

Esquema	Tema	Página
2.1.1.	Reacción para obtener compuesto precursor [Pt( <i>bpy</i> )Cl <sub>2</sub> ]	10, 47
2.1.2	Reacción general de metátesis mediante la cual se obtuvieron los compuestos de coordinación sintetizados.	10
2.9.2.1	Reacción catalítica de hidroaminación intramolecular	38

## INTRODUCCIÓN

La 2,2'-bipiridina, *bpy*, se ha posicionado como uno de los compuestos de mayor uso en la química, debido a que es un ligante con una estabilidad característica, pero susceptible de una amplia variación en sus propiedades estéricas y electrónicas mediante la funcionalización de sus posiciones.

Por su parte, los compuestos fluorados y su injerencia en áreas diversas del conocimiento, como los materiales y las ciencias de la vida, han aumentado, al tiempo que, en algunos de los diversos estudios de los cuales son objeto se les ha llegado a señalar como una herramienta importante para la obtención de monocristales. Aunado a esto, los bencentiolatos fluorados son de los tiolatos estéricamente impedidos más utilizados pues cada uno de ellos presenta características estéricas y electrónicas muy particulares, lo cual permite, estabilizar compuestos de coordinación en geometrías inusuales, estados de oxidación atípicos, mientras presentan interacciones intra o intermoleculares únicas.

Sin embargo, los compuestos de platino coordinados a di-iminas, como *bpy*, y a bencentiolatos fluorados han sido poco estudiados, debido en parte a su baja solubilidad y a su conocida tendencia a polimerizar, a pesar de que sus aplicaciones son muy diversas, *v.gr.* son aceptados como intercaladores de estructuras helicoidales, como el ADN, también son ocupados en estudios de óptica no lineal, ya que se han convertido en referentes al funcionar como excelentes cromóforos, mejores incluso que sus análogos de paladio o níquel ya que sus transición de carga óptica son más eficientes.

En la actualidad, no existen numerosos estudios acerca de la actividad catalítica de compuestos de Pt, ya que como se sabe, éstos presentan una cinética lenta comparada con otros metales del



mismo grupo,  $d^{10}$ , además del considerable aumento en el costo de las materias primas de este metal, en comparación con los metales de ese mismo grupo, paladio y particularmente níquel.

## Hipótesis

Los compuestos de coordinación que desarrollaremos en este trabajo, servirán como un buen modelo para realizar un estudio de las interacciones aromáticas tipo  $\pi$ - $\pi$ , intra e intermoleculares, que se presentan en estado sólido, gracias a la estabilidad conferida por el ligante *bpy* y a la fácil modulación de las propiedades estéricas y electrónicas de los distintos fluorobencenotiolatos ocupados para coordinar al centro metálico de platino.

La estabilidad presentada por estos compuestos será el factor prioritario para realizar un estudio de su potencial actividad catalítica.

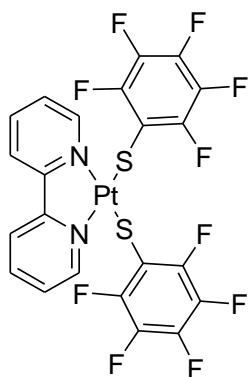
## Objetivos

1. Sintetizar los compuestos del tipo  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SR}_F)_2]$ ; éstos son:

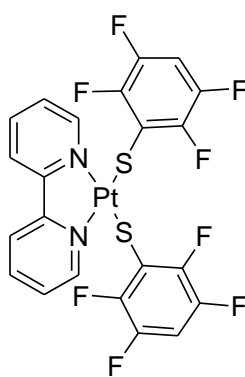
- [bis-(pentafluoro tiofenolato )-( $\kappa^2$ - 2,2' bipiridina)- platino (II)] (1)
- [bis-(-2,3,5,6 -tetrafluoro tiofenolato )-( $\kappa^2$ - 2,2' bipiridina)- platino (II)] (2)
- [bis-(-2,4-difluoro tiofenolato )-( $\kappa^2$ -2,2' bipiridina)- platino (II)] (3)
- [bis-(-2-fluoro tiofenolato )-( $\kappa^2$ -2,2' bipiridina)- platino (II)] (4)
- [bis-(-3-fluoro tiofenolato )-( $\kappa^2$ -2,2' bipiridina)- platino (II)] (5)

- [bis-(4-fluoro tiofenolato )-( $\kappa^2$ -2,2' biperidina)- platino (II)]

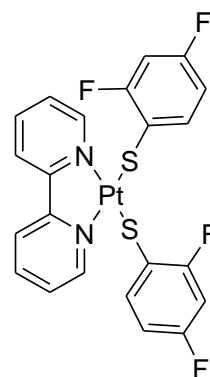
(6)



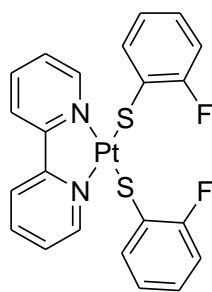
(1)



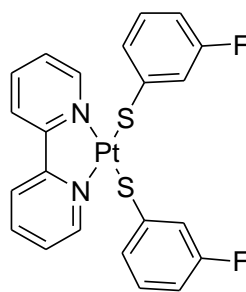
(2)



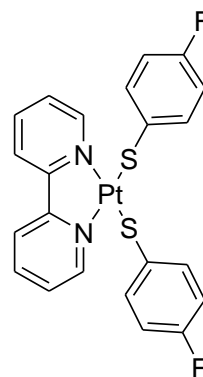
(3)



(4)



(5)



(6)

2. Obtener los parámetros necesarios a partir de los datos obtenidos por difracción de Rayos X de monocristal de estos compuestos para realizar un estudio de las interacciones aromáticas tipo  $\pi$ - $\pi$ , intra e intermoleculares.
3. Realizar un estudio de la actividad catalítica de los compuestos sintetizados en este trabajo.

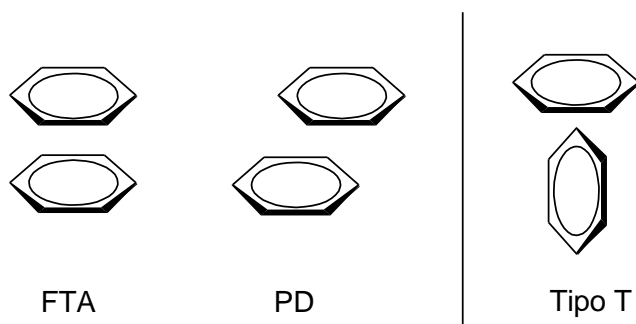
## CAPITULO 1. ANTECEDENTES

Definitivamente, la 2-2' bipyridina, *bpy*, es uno de los ligantes quelato más empleado y estudiado en la química de coordinación [1], descubierta a finales del siglo XIX [2], su uso se ha popularizado gracias a su capacidad para coordinarse a diversos cationes metálicos, al tiempo que, presenta una gran estabilidad, por ser un ligante eléctricamente neutro, aromático y de estructura rígida, estabilidad que es matizada con sus propiedades tan características de funcionalización, las cuales, traen por consecuencia una modulación precisa de sus propiedades estéricas y electrónicas. Los usos de este ligante son muy diversos, *v.gr.* como precursores de sistemas que exhiben ensamblaje helicoidal [3], reconocimiento de moléculas quirales [4,5], dispositivos luminiscentes [6,7], actualmente se estudian sus propiedades en fotónica, optoelectrónica [8,9] y en electroquímica [10].

En años recientes, se han desarrollado estudios de química supramolecular a partir de la información obtenida de estructuras cristalinas, ya que además de las obvias longitudes y ángulos de enlace que éstas proporcionan, también se puede conocer cuál es el arreglo de las moléculas en la red cristalina y a partir de esto, deducir el tipo de interacciones (fuertes y débiles), intra e intermoleculares, que existen en estado sólido para un compuesto. Gracias a estos estudios, se han logrado conocer las distancias y los ángulos de enlace para los cuales se tienen interacciones específicas, *v.gr.* puente de hidrogeno, interacciones aromáticas tipo  $\pi$ - $\pi$ , etc.

Para los anillos aromáticos, se pueden distinguir dos arreglos estructurales predominantes, uno, arreglos tipo apilamiento, dos, arreglos tipo "T". Los arreglos tipo apilamientos se pueden clasificar en aquellos arreglos que presentan un alineamiento facial total (FTA) y los que presentan un desfaseamiento paralelo (PD) (figura 1.1.), se sabe también que existen pocas estructuras que presenten un FTA, ya que la repulsión electrónica es tan grande que la estructura debe

compensarla desfasándose un poco, ocasionando que los arreglos de apilamiento más comunes sean los PD, sin embargo, los arreglos estructurales más comunes para los anillos aromáticos en general son los arreglos tipo T, para los cuales, sus interacciones a veces se han descrito en la literatura como interacciones  $\pi$ -  $\pi$ , sin embargo es más coherente describirlos como una interacción C-H con atracción  $\pi$ , ya que la interacción  $\pi$ -  $\pi$  es exclusiva de los arreglos de apilamiento [11].

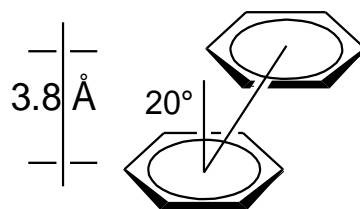


**Figura 1.1.** Arreglos estructurales de los anillos aromáticos

En la literatura actual [11], se asume que las interacciones  $\pi$ -  $\pi$ , fuerzas intermoleculares no covalentes con magnitud semejante al enlace tipo puente de hidrogeno, se presentan en aquellas estructuras con una distancia entre anillos aromáticos cercana a 3.8 Å y con un ángulo de 20° entre los centros de los anillos aromáticos y la vertical (figura 1.2).

La importancia de estas interacciones es todavía sujeto de estudio, pero se sabe que contribuyen a procesos de auto ensamblaje y reconocimiento molecular, ya que estas interacciones se encuentran presentes en sistemas biológicos de moléculas pequeñas [12,13] cuyas interacciones entre grupos aromáticos tienen una importante influencia en la unión y conformación de distintas moléculas que van desde ácidos nucleicos [14-18] hasta proteínas, más aun, este tipo de interacciones no covalentes también se encuentran en arreglos recientemente estudiados de moléculas de pireno, coroneno y benceno [19]. Los anillos aromáticos que contienen nitrógeno

son particularmente útiles pues son base para estudios de química de coordinación y química supramolecular.



**Figura 1.2.** Parámetros a partir de los cuales se habla de interacciones  $\pi$ - $\pi$  [11]

Combinado con lo anterior, se sabe que los compuestos que contienen metales del grupo 10 coordinados a *bpy* producen estructuras cristalinas con un alto nivel de ordenamiento [20-23], pero en contraste, los compuestos de Pt coordinados a *bpy* y a tiolatos monodentados como ligantes son en extremo raros [24-28], debido en parte a la conocida tendencia de estos compuestos de coordinación a polimerizar [29], lo cual produce sólidos de difícil manejo.

Por su parte, los estudios de la química de los tioles aromáticos estéricamente impedidos han tenido un crecimiento casi meteórico en la última década, debido a que, muchos de ellos funcionan como modelo para explicar los sitios activos de diversas metaloproteínas [30-32]. Lo anterior ha sido particularmente útil para el caso de la nitrogenasa, enzima que se piensa es la clave para la reducción de  $N_2$  a amonio [33-37]. Los bencentiolatos fluorados han ocupado un lugar importante sobre otros tioles estéricamente impedidos, debido a la facilidad con la cual se pueden modular sus propiedades estéricas y electrónicas, al cambiar la sustitución de los átomos de flúor en el anillo aromático, ya sea en posición o en número [38-45], y son justamente estos

cambios los que permiten estabilizar compuestos de coordinación en geometrías o estados de oxidación inusuales, mientras presentan interacciones intra o intermoleculares atípicas.

Desde hace varias décadas, existe un interés creciente y un número cada vez mayor de estudios acerca de distintos procesos catalíticos mediados por metales de transición, ya que a través de estos procesos catalíticos, se han podido obtener diversos productos de alto interés económico, así, la búsqueda del mejoramiento de estos procesos se ha vuelto una tarea constante para disminuir los costos de operación y mejorar la utilidad de cada uno de estos productos. Dentro de los productos que son obtenidos a partir de este tipo de procesos podemos mencionar: el proceso *oxo* de carbonilación de olefinas (ácido acético), la polimerización de olefinas (óxido de propileno), la oxidación de alcanos y arenos (ácido adípico) y la polimerización-condensación (fibras de poliéster) [46].

Los procesos catalíticos se clasifican en homogéneos y heterogéneos. Los procesos homogéneos presentan como ventaja que los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea ésta líquida o gaseosa; esto trae por consecuencia inmediata la inexistencia de la disminución de la actividad catalítica, sin embargo, los procesos homogéneos conllevan en su mayoría una gran dificultad para separar el catalizador de la mezcla de reacción y una difícil recuperación del mismo, este par de dificultades son sorteadas de manera eficaz por los procesos heterogéneos, sin embargo para ellos si existe una disminución en la actividad de los catalizadores pues los reactivos y el catalizado se encuentran en distintas fases.

Con base en lo anterior, sabemos que es de vital importancia el estudio y diseño de mejores catalizadores, y por supuesto procesos catalíticos, que permitan obtener productos de manera selectiva, con buenos rendimientos, cuyo curso de reacción pueda ser controlado, que el medio de reacción sea sujeto de una separación adecuada y sencilla. Además, la producción del catalizador

debe ser económicamente redituable para ser consistente con la relación costo-beneficio, al tiempo que, el proceso debe ser cada vez más amigable con el medio ambiente para adecuarse a los principios, de la hoy tan en boga, química sustentable.

Por su parte, los compuestos de platino son históricamente considerados como protagonistas en el descubrimiento de la funcionalización de alcanos catalizada por metales de transición, *v.gr.* la reacción de Shilov es utilizada para oxidar el metano a productos como metanol o clorometano utilizando como catalizador un compuesto de Pt(II); también, diversos compuestos de platino han sido probados de manera exitosa en reacciones de hidrosililación de olefinas, dienos y alquinos, reacciones aldólicas de isocianoacetatos o utilizados como ácidos Lewis en reacciones de Michael y Diels-Alder en presencia de nitrilos funcionalizados; asimismo, pueden actuar como catalizadores en la reacción de Stille, en la adición catalítica de aldehídos e iminas con estanos y en hidroaminaciones intermoleculares. [47].

En particular, las hidroaminaciones intermoleculares a un alqueno no reactivo representan, además de un proceso de economía atómica, un recurso que puede derivar en la síntesis de heterociclos nitrogenados, y sabemos que, las aminas y sus derivados son importantes para la investigación y desarrollo de fármacos.

A partir de la literatura consultada [48-51] sabemos que compuestos de Pt con estructura similar a los sintetizados en este trabajo han sido probados con éxito en reacciones catalíticas de hidroaminación intermolecular, de ahí que, este será el estudio catalítico [52] que se llevara a cabo con los compuestos de coordinación presentados en este trabajo.

## CAPITULO 2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 2.1 Generalidades

Se sintetizaron los compuestos de coordinación ilustrados en la siguiente figura:

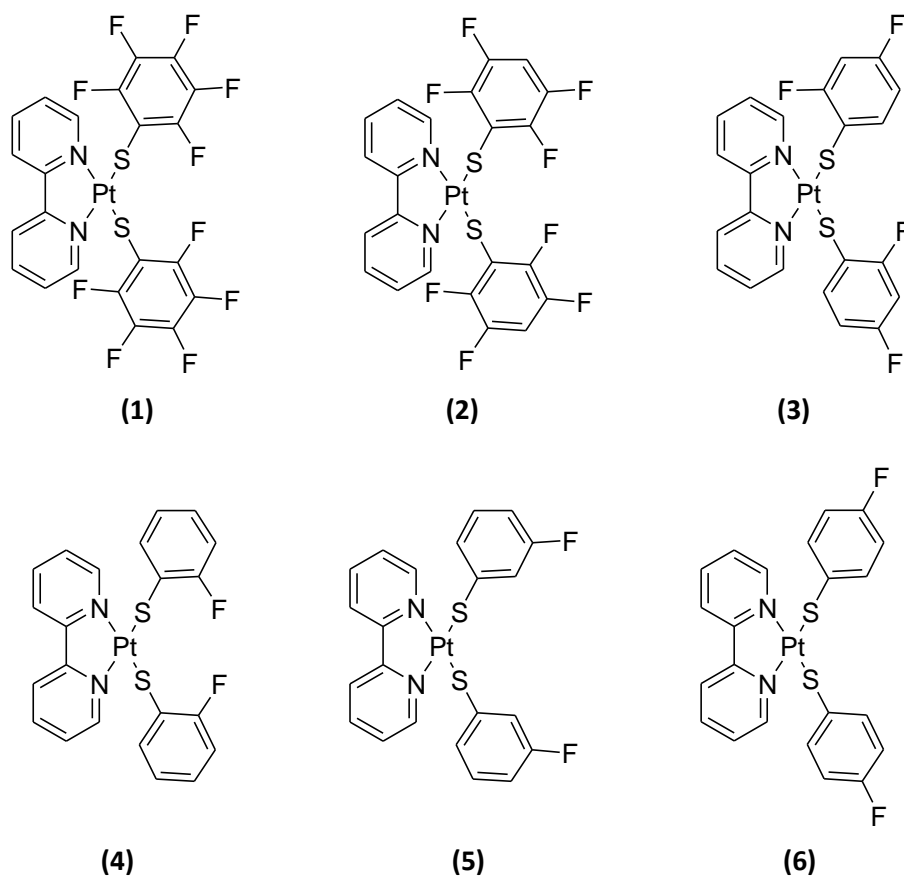
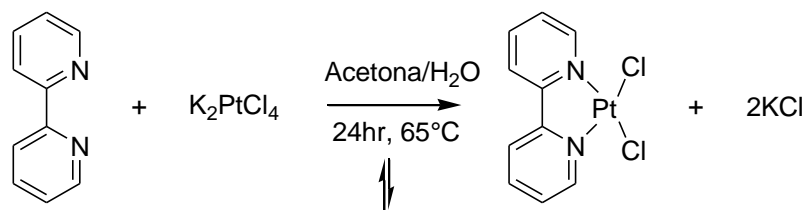


Figura 2.1.1 Compuestos de coordinación sintetizados.

Estos compuestos (figura 2.1.1.) fueron sintetizados a partir de un compuesto de coordinación precursor,  $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ , la síntesis de este compuesto precursor se ilustra en la siguiente figura[53]:

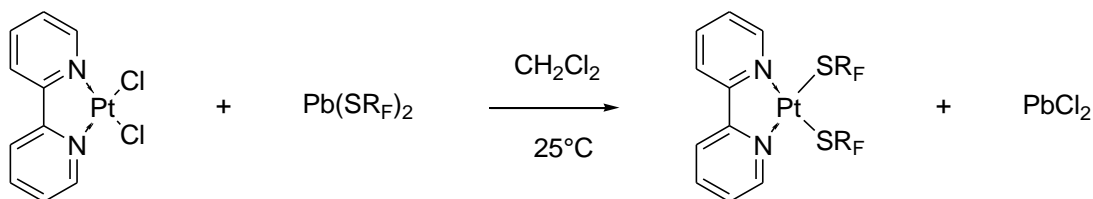




Esquema de reacción 2.1.1. Reacción para obtener compuesto precursor  $[Pt(bpy)Cl_2]$ .

Después, mediante reacciones de metátesis se obtuvieron los compuestos ilustrados en la figura

2.1.1, el esquema general de reacción se muestra a continuación:



Esquema de reacción 2.1.2 Reacción general de metátesis mediante la cual se obtuvieron los compuestos de coordinación sintetizados.

## 2.2 Caracterización

Todos los compuestos del tipo  $[Pt(bpy)(SR_F)_2]$  (compuestos 1-6), fueron caracterizados por:

1. Espectrometría de masas, EM, en su modalidad de  $FAB^+$
2. Resonancia Nuclear Magnética, RMN, de  $^1H$  y  $^{19}F$ .
3. Difracción de Rayos X de monocristal para aquellos compuestos en los que fue posible obtener cristales con las características adecuadas para este estudio. (compuestos 1, 2 y 3).

## 2.2.1 Compuesto (1), [bis-(pentafluoro tiofenolato )-( $\kappa^2$ - 2,2' bipyridina)- platino (II)]. $[(bpy)Pt(SC_6F_5)_2]$ .

El compuesto (1) fue obtenido como un sólido de color rojo, es soluble en varios disolventes orgánicos comunes, tales como diclorometano y acetona. Su masa molecular es de 749.50 g/mol.

### 2.2.1.1 Espectrometría de masas

El espectro de masas que se obtuvo, presenta el siguiente patrón de fragmentación:

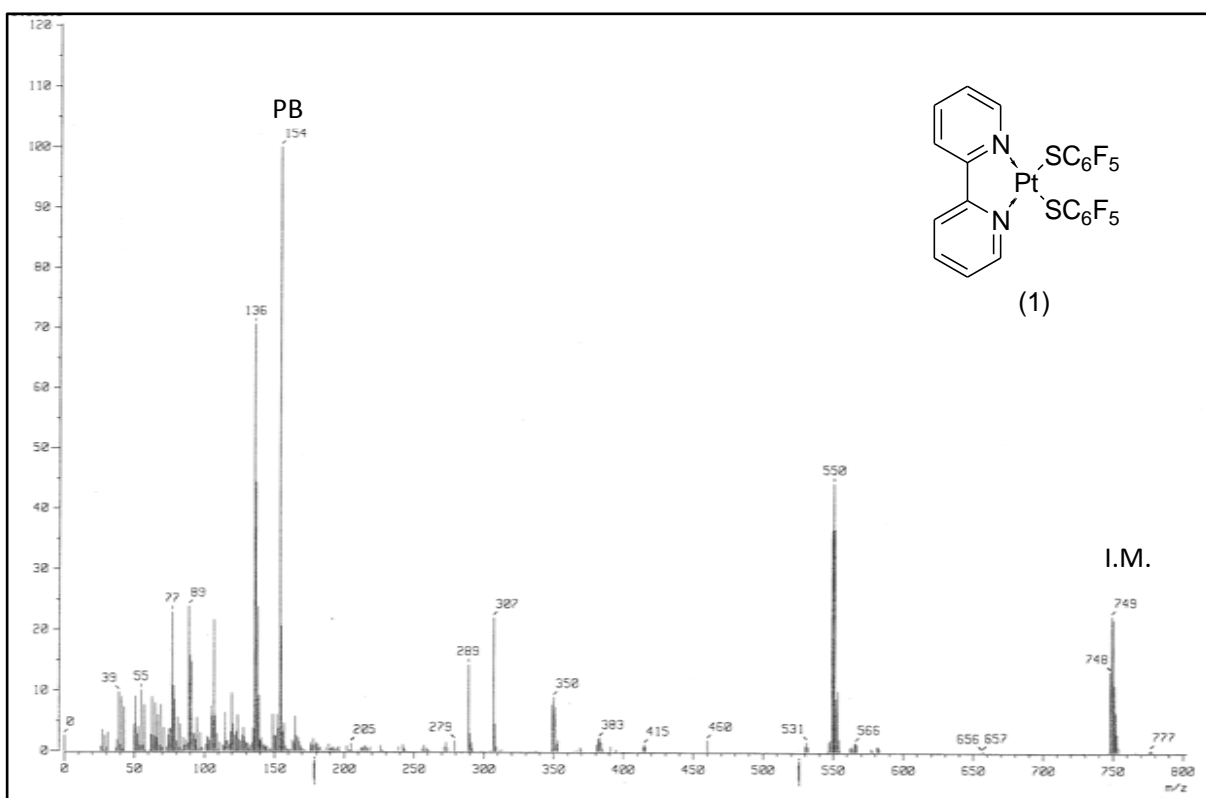


Figura 2.2.1.1.1. Espectro de EM para el compuesto (1)

Gracias al análisis del espectro de masas que se presenta en la figura 2.2.1.1.1 se puede hacer la siguiente asignación:

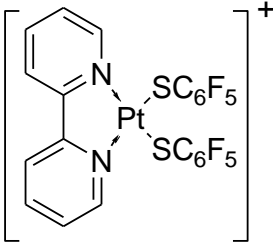
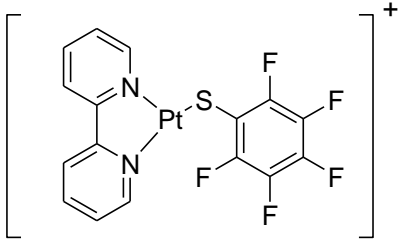
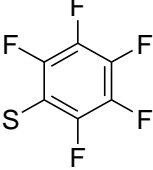
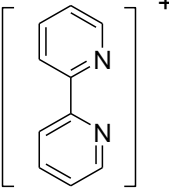
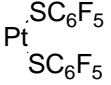
m/z (% abundancia)	Fragmento detectado	Fragmento perdido
749 (25 %)	Ión molecular (IM) 	é
550 (47 %)		
154 (100 %)	Pico base (PB) 	

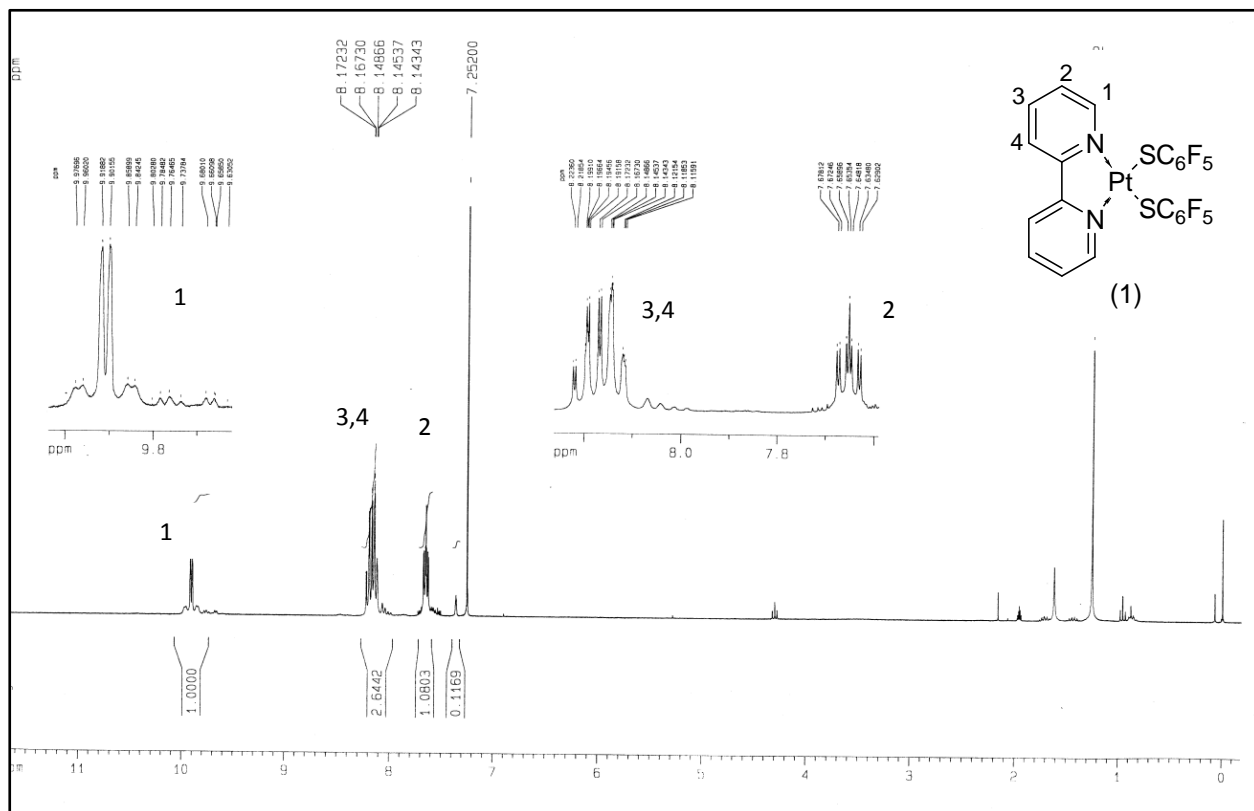
Tabla 2.2.1.1.1. Fragmentos más abundantes detectados en EM para el compuesto (1)

De acuerdo a la EM, podemos asegurar que se obtuvo el producto buscado, compuesto (1), ya que el patrón de fragmentación es consistente con la estructura.

## 2.2.1.2 Resonancia Nuclear Magnética RMN

### 2.2.1.2.1 RMN-<sup>1</sup>H

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H obtenido para el compuesto (1) se muestra a continuación:



**Figura 2.2.1.2.1.1.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el compuesto (1).

En este espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto (1), figura 2.2.1.2.1.1, se observan tres señales pero si recordamos que en la estructura tenemos cuatro tipos de protones la asignación se vuelve sencilla, para referirnos a cada uno de ellos se diferenciaron con la notación que aparece en la estructura que esta sobre la figura, todos las señales que nos interesan se encuentran en la zona de los protones aromáticos, las señales que no están en esta zona corresponden a disolvente residual, notemos pues que el multiplete que aparece en aproximadamente  $\delta = 10$  ppm corresponde al hidrogeno cuya notación es 1; el protón número 2 es el que aparece aproximadamente en  $\delta = 7.6$  ppm y tiene un multiplicidad característica de un triplete dobleteado; el multiplete que aparece en aproximadamente  $\delta = 8.2$  ppm corresponde a las señales de los

protones 3 y 4, los cuales al pertenecer a ambientes electrónicos muy parecidos tienen también desplazamientos químicos muy parecidos.

La integración que se muestra en el espectro es consistente para la estructura, ya que, las señales individuales tienen una integración de una unidad, señales de protones 1 y 2, mientras que el multiplete que ha sido asignado a los protones 3 y 4 presenta una integración de aproximadamente dos unidades.

### 2.2.1.2.2 RMN-<sup>19</sup>F

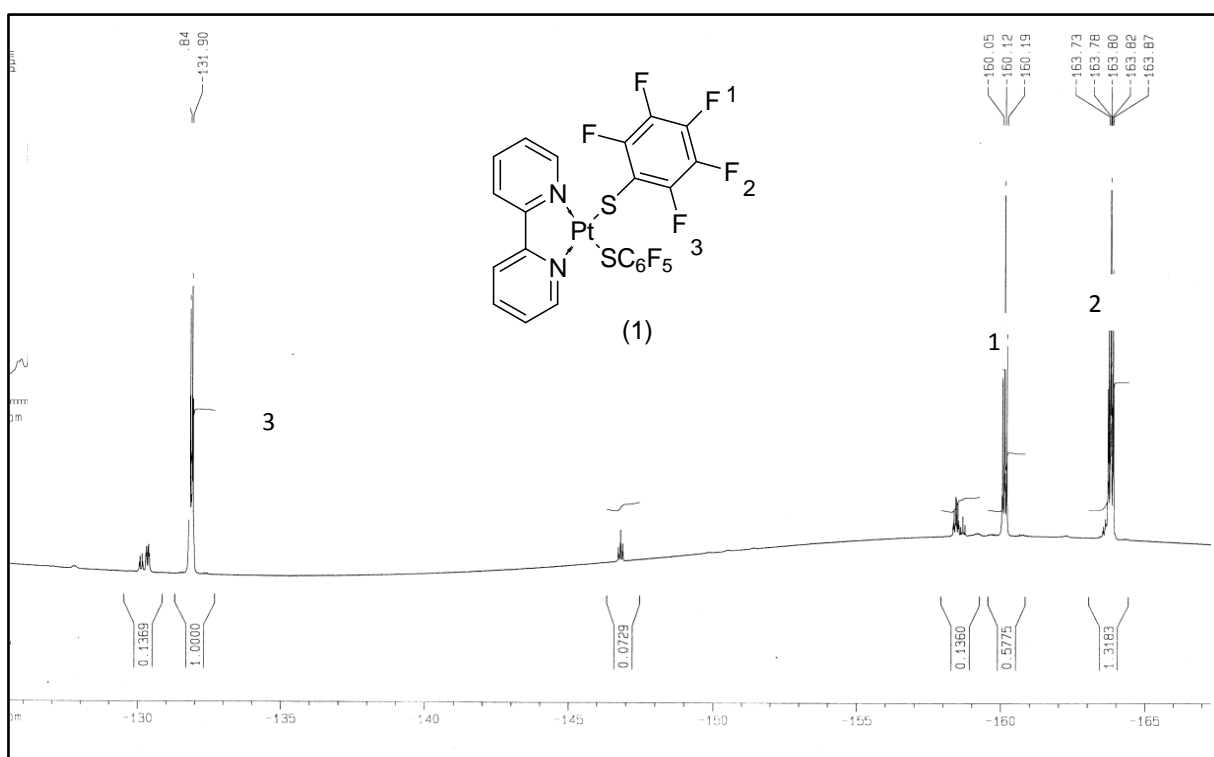


Figura 2.2.1.2.2.1. Espectro de RMN-<sup>19</sup>F para el compuesto (1).

En el espectro de RMN-<sup>19</sup>F (figura 2.2.1.2.2.1), notemos que sólo existen tres átomos de flúor con ambientes electrónicos diferentes, ahora bien, sabemos a partir de la literatura [45], que los desplazamientos químicos en los que aparecen los átomos de flúor de un benciltiolato pentafluorado son: a menor frecuencia de campo magnético (campo alto) el átomo en posición tres del anillo (aquel que hemos denotado como con el número dos) aproximadamente en  $\delta = -164$

ppm; el átomo en posición dos del anillo (aquel que ha sido etiquetado con el número tres) es la señal que aparece a frecuencias de campo mayores (campo bajo), es decir en  $\delta = -132$  ppm, dejando al flúor en posición cuatro del anillo a la mitad de ambas señales (aquel que hemos etiquetado como número uno) en  $\delta = -160$  ppm. Las señales que carecen de asignación se consideran impurezas o isómeros en disolución. Además la integración de las señales muestra un patrón consistente con lo propuesto, pues, las señales de los átomos de flúor en posiciones dos y tres del anillo aromático integran para dos unidades mientras que la señal del átomo de flúor en posición cuatro presenta una integral con valor igual a uno.

Lo anterior es corroborado al realizar un estudio detallado para obtener la multiplicidad de cada uno de los átomos del flúor de la molécula, veamos, la multiplicidad del átomo de flúor que hemos denotado con el número uno es un triplete ya que tiene una constante de acoplamiento fuerte  $J^3_{F-F} = 21$  Hz, con los átomos de flúor vecinos, este átomo de flúor no presenta acoplamientos con átomos a 4 enlaces de distancia, al mismo tiempo, el átomo de flúor distinguido por el número tres presenta un doblete con una constante de acoplamiento fuerte  $J^3_{F-F} = 18$  Hz, con el átomo de flúor situado a 3 enlaces de distancia y de manera análoga al átomo de flúor anterior no presenta acoplamiento a 4 enlaces de distancia; por su parte el átomo de flúor situado en posición tres del anillo, es decir, el átomo de flúor número 2, se presenta como un multiplete de difícil resolución.

### 2.2.1.3 Difracción de Rayos X

Para el caso del compuesto (1) fue posible obtener monocristales adecuados para su análisis por este método de caracterización a partir de una recristalización bifásica de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , se encontró que en estado sólido, se obtenían dos estructuras estables, a continuación se muestran los diagramas ORTEP correspondientes.

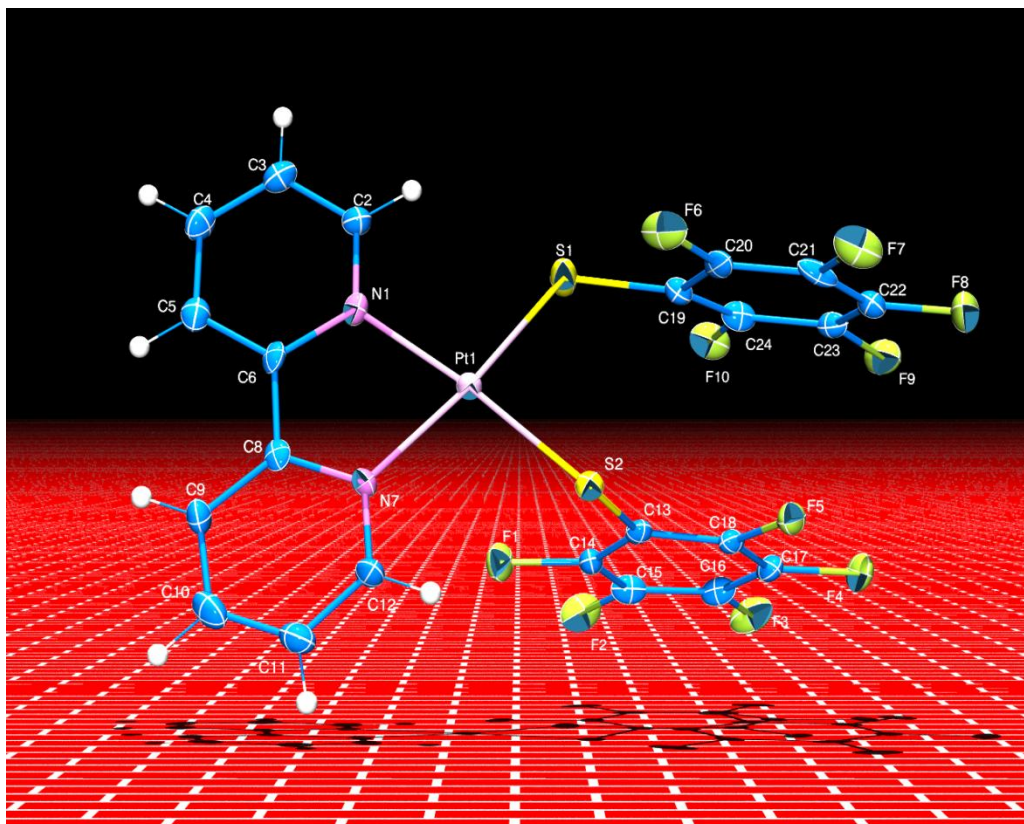


Figura 2.2.1.3.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para la molécula uno del compuesto (1).

A partir del diagrama ORTEP presentado en la figura 2.2.1.3.1 es posible conocer los valores de la distancia y ángulos de enlace de la molécula presentada.

Distancias de enlace [Å]	
Pt(1)-N(1)	2.050(7)
Pt(1)-N(7)	2.046(7)
Pt(1)-S(2)	2.294(2)
Pt(1)-S(1)	2.315(5)

Tabla 2.2.1.3.1. Distancias de enlace [Å] de estructura en la figura 2.2.1.3.1

Ángulos de enlace [°]			
N(7)-Pt(1)-N(1)	78.5(3)	N(1)-Pt(1)-S(1)	89.8(2)
S(2)-Pt(1)-S(1)	95.90(13)	N(1)-Pt(1)-S(2)	172.3(2)
N(7)-Pt(1)-S(2)	95.2(2)	N(7)-Pt(1)-S(1)	166.0(2)

Tabla 2.2.1.3.2 Ángulos de enlace [°] de estructura en la figura 2.2.1.3.1

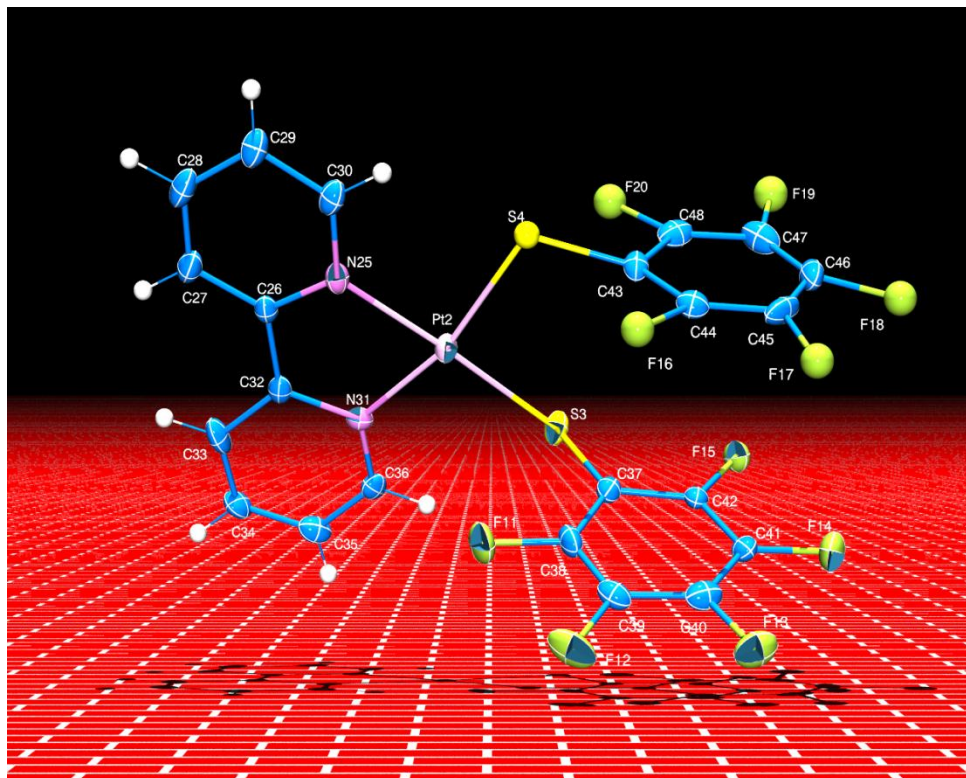


Figura 2.2.1.3.2 Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para la molécula dos del compuesto (1).

De igual manera, a partir del diagrama ORTEP presentado en la figura 2.2.1.3.2 es posible conocer los valores de la distancia y ángulos de enlace de la molécula presentada.

Distancias de enlace [Å]	
Pt(2)-N(25)	2.052(7)
Pt(2)-N(31)	2.047(6)
Pt(2)-S(3)	2.270(3)
Pt(2)-S(4)	2.300(2)

Tabla 2.2.1.3.3. Distancias de enlace [Å] de estructura en la figura 2.2.1.3.2

Ángulos de enlace [°]			
N(31)-Pt(2)-N(25)	79.7(3)	N(31)-Pt(2)-S(4)	94.3(2)
S(3)-Pt(2)-S(4)	94.64(9)	N(25)-Pt(2)-S(4)	173.9(2)
N(25)-Pt(2)-S(3)	91.5(2)	N(31)-Pt(2)-S(3)	169.0(2)

Tabla 2.2.1.3.4. Ángulos de enlace [°] de estructura en la figura 2.2.1.3.2



En las figuras 2.2.1.3.1 y 2.2.1.3.2 se observa claramente que el centro metálico de platino tiene una geometría cuadrada ligeramente distorsionada, con la *bpy* coordinada de manera bidentada y los tiolatos completando la esfera de coordinación, lo anterior queda demostrado con las longitudes y ángulos de enlace (tablas 2.2.1.3.1 a 2.2.1.3.4) de las dos moléculas presentes en la red cristalina.

## 2.2.2 Compuesto (2), [bis-(-2,3,5,6 -tetrafluoro tiofenolato )-( $\kappa^2$ - 2,2' bipyridina)-platino (II)]. $[(bpy)Pt(SC_6F_4-4-H)_2]$ .

El compuesto (2) se obtuvo como un sólido de color amarillo, es soluble en varios disolventes orgánicos comunes tales como diclorometano y acetona. Su masa molecular es de 713.52 g/mol.

### 2.2.2.1 Espectrometría de masas

El espectro de masas que se obtuvo, presenta el siguiente patrón de fragmentación:

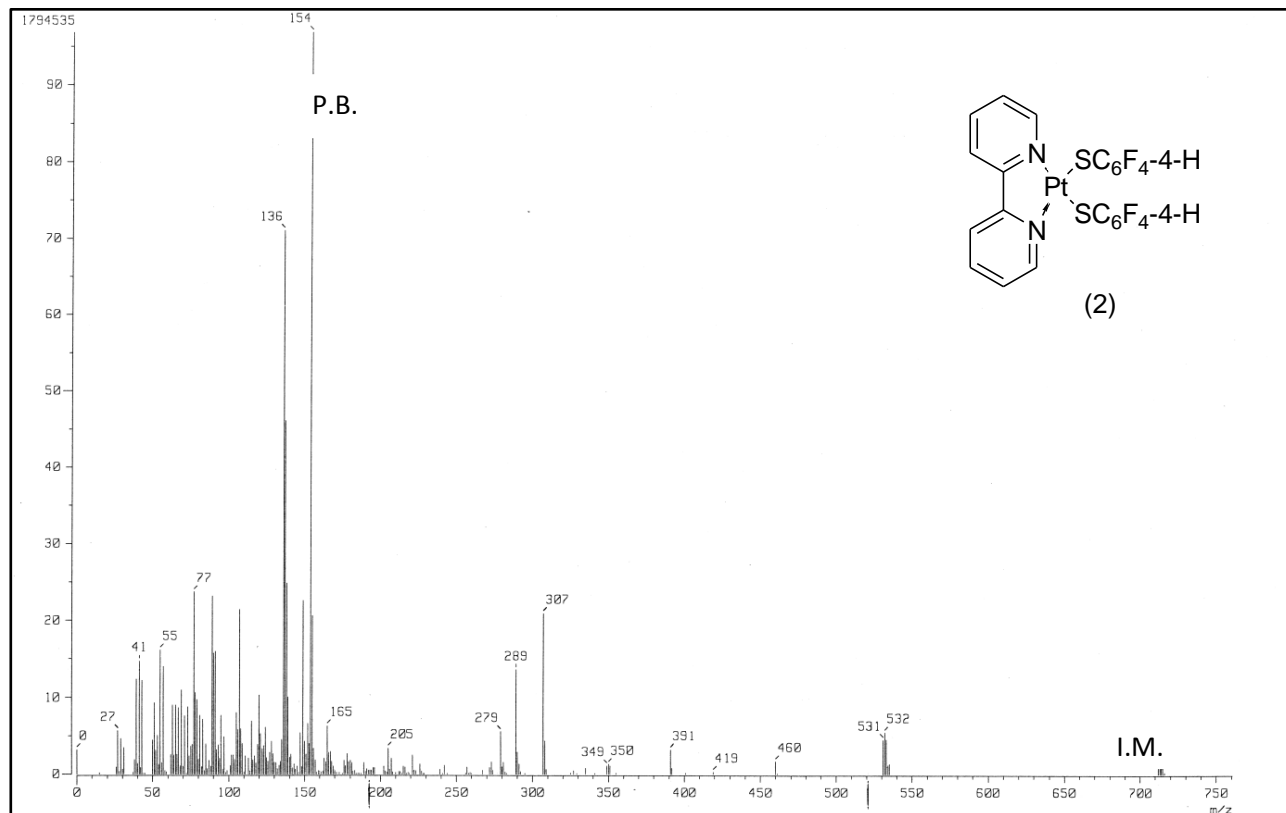


Figura 2.2.2.1.1. Espectro de EM para el compuesto (2)

Gracias al análisis del espectro de masas que se presenta en la figura 2.2.2.1.1 se puede hacer la siguiente asignación:

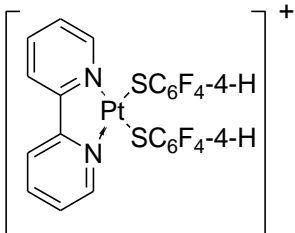
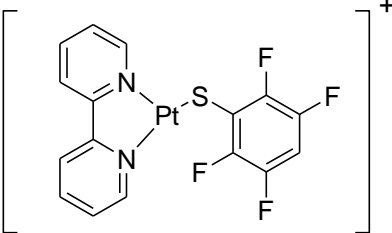
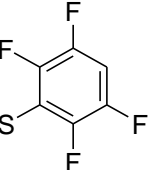
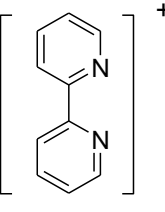
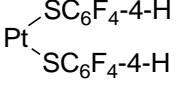
m/z (% abundancia)	Fragmento detectado	Fragmento perdido
713 (5 %)	Ión molecular (I.M.) 	é
532 (10 %)		
154 (100 %)	Pico base (P.B.) 	

Tabla 2.2.2.1.1. Fragmentos más abundantes detectados en EM para el compuesto (2)

Gracias a la EM podemos asegurar que el producto obtenido que fue enviado a caracterizar mediante esta técnica corresponde al compuesto (2).

## 2.2.2.2 RMN

### 2.2.2.2.1 RMN-<sup>1</sup>H

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H obtenido para el compuesto (2) se muestra a continuación:

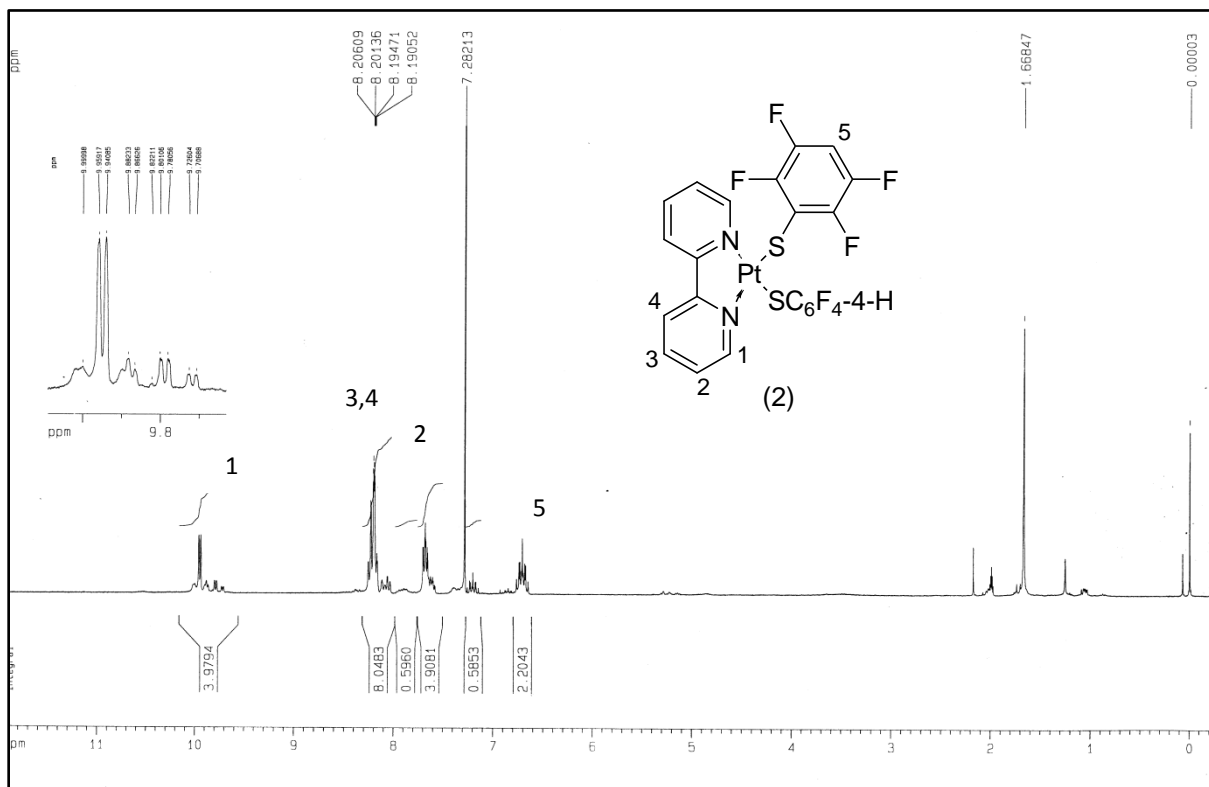


Figura 2.2.2.2.1.1. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H para el compuesto .

De manera análoga al compuesto (1) aparecen las señales que corresponden al anillo piridínico; se observa la aparición de una nueva señal en aproximadamente  $\delta = 6.6$  ppm que corresponde al protón del fluoro tiofenolato, el cual se presenta como un multiplete.

### 2.2.2.2.2 RMN-<sup>19</sup>F

El espectro de RMN-<sup>19</sup>F obtenido para el compuesto (2) es el siguiente:

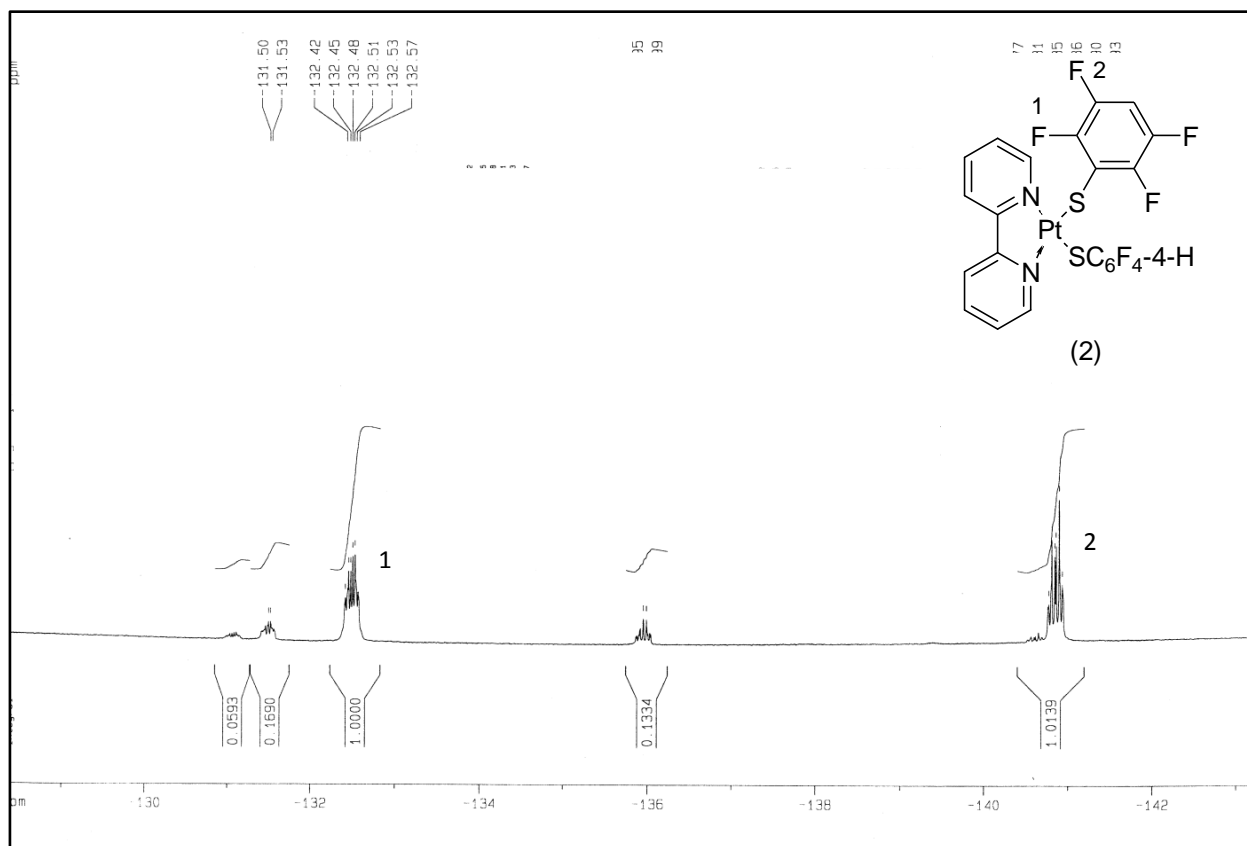


Figura 2.2.2.2.1. Espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  para el compuesto (2).

En el espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  del compuesto (2), figura 2.2.2.2.1, se distinguen dos tipos de átomos de flúor, debido a sus ambientes electrónicos no equivalentes, y por coincidencia con la literatura [45], sabemos que la señal que aparece aproximadamente en  $\delta = -132$  ppm corresponde al flúor en la posición dos del anillo; mientras que la señal que aparece en  $\delta = -140$  ppm corresponde al flúor en la posición tres del anillo. Las señales que carecen de asignación se consideran impurezas o isómeros en disolución.

Al reconocer la multiplicidad de las señales en este espectro, podríamos fácilmente asumir que ambas presentan un doblete tripleteado, sin embargo al realizar un examen detallado de las constantes de acoplamiento, se puede notar que realmente la multiplicidad de las señales

corresponde a un doble de doble de doble con un par de señales traslapadas, ya que hay dos constantes de acoplamiento con valores muy parecidos. En la siguiente figura aparece la ampliación de las zonas que utilizaremos para detallar lo anterior.

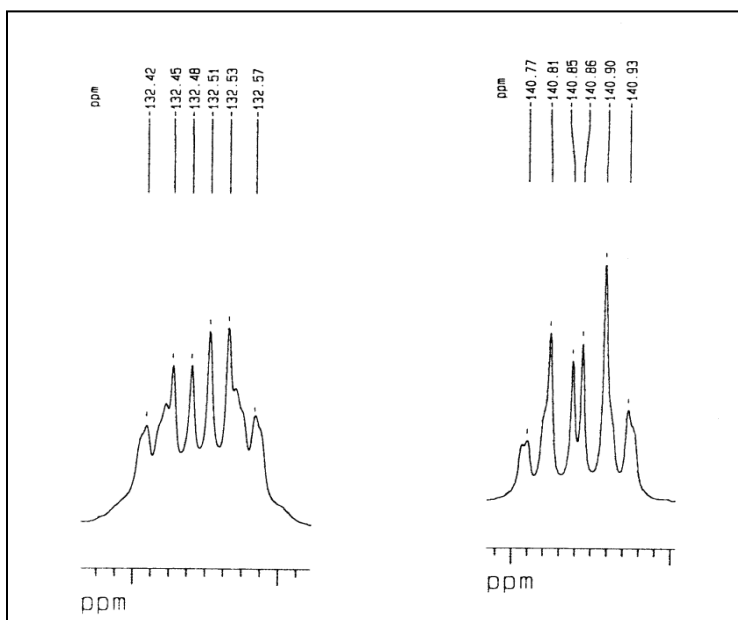


Figura 2.2.2.2.2. Ampliación de zonas en espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  para el compuesto (2)

Al calcular las constantes de acoplamiento, a partir de los desplazamientos químicos, tenemos que,  $J^3_{\text{F-F}}=22.8$  Hz,  $J^4_{\text{F-F}}=10.5$  Hz y  $J^4_{\text{F-F}}=7.5$  Hz ( $J_1$ ,  $J_2$  y  $J_3$  respectivamente), notemos que  $J_1$  presenta un acoplamiento fuerte, mientras que  $J_2$  y  $J_3$  son acoplamientos débiles, esto, además de explicar de manera clara la multiplicidad es coincidente con las señales centrales las cuales presentan pequeños hombros, ya que las señales sólo tienen constantes de acoplamiento parecidas pero no iguales. Lo anterior se muestra con claridad en el siguiente diagrama de árbol.

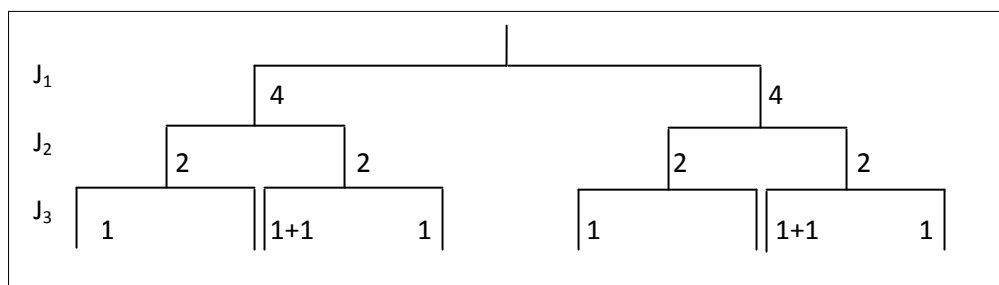


Figura 2.2.2.2.3. Diagrama de árbol para explicar multiplicidad de las señales en el espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  de compuesto (2)

### 2.2.2.3 Difracción de Rayos X

Para el compuesto (2) fue posible obtener monocristales con las características adecuadas a partir de una recristalación bifásica de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , el diagrama ORTEP que se obtuvo se muestra a continuación:

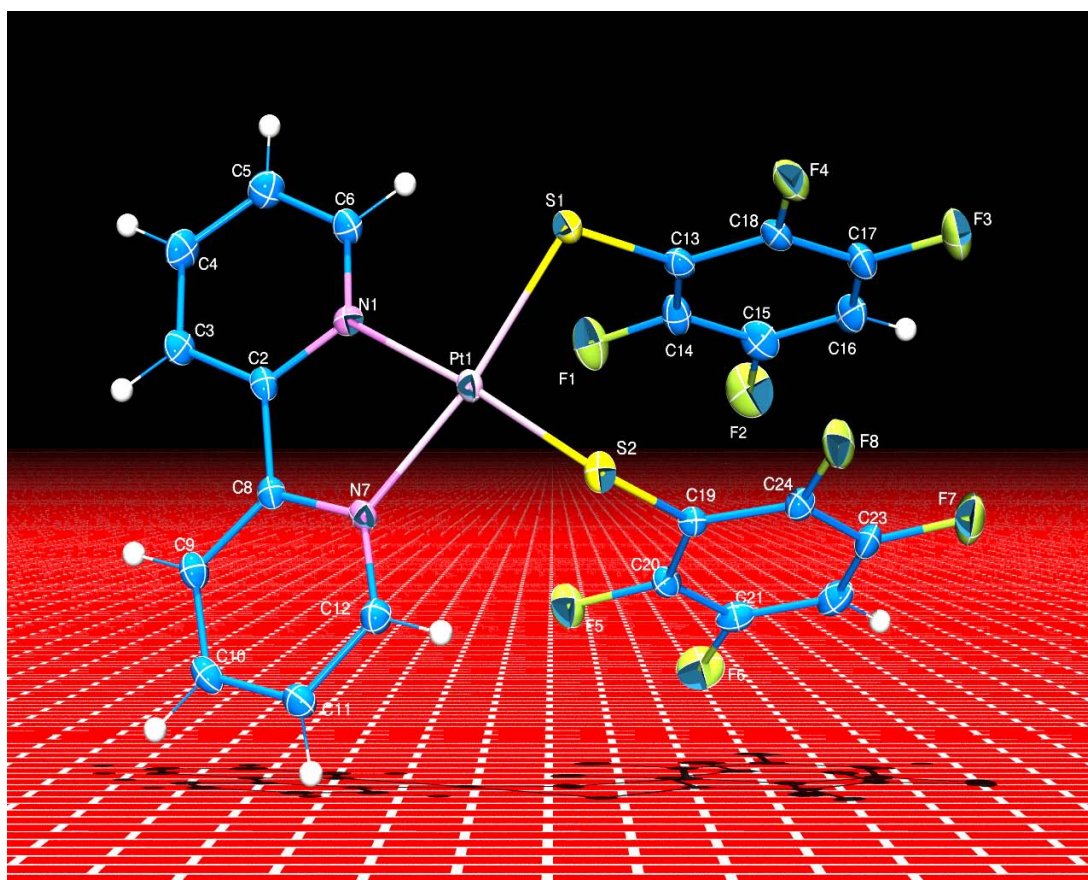


Figura 2.2.2.3.1 Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad de compuesto (2).

De la estructura presentada en la figura 2.2.2.3.1 fue posible obtener las distancias y ángulos de enlace de la molécula:

Distancias de enlace [Å]	
Pt(1)-N(7)	2.064(4)
Pt(1)-N(1)	2.066(3)
Pt(1)-S(2)	2.282(1)
Pt(1)-S(1)	2.295(1)

Tabla 2.2.2.3.1. Distancias de enlace [Å] de estructura en la figura 2.2.2.3.1

Ángulos de enlace [°]			
N(1)-Pt(1)-N(7)	78.9(1)	N(1)-Pt(1)-S(1)	96.1(1)
S(2)-Pt(1)-S(1)	89.81(5)	N(7)-Pt(1)-S(1)	174.2(1)
N(7)-Pt(1)-S(2)	94.8(1)	N(1)-Pt(1)-S(2)	171.9(1)

Tabla 2.2.2.3.2. Ángulos de enlace [°] de estructura en la figura 2.2.2.3.1

Por deducción de los ángulos y distancias de enlace podemos asegurar que el centro metálico del compuesto (2) presenta una geometría cuadrada ligeramente distorsionada.

Para el compuesto (2) se encontró que después de haber realizado el estudio catalítico correspondiente -esto se discutirá más adelante- se obtenían monocristales adecuados para ser enviados a Difracción de Rayos X, se encontró un diagrama ORTEP correspondiente a un polimorfo de la estructura que se presenta en la figura 2.2.2.3.1., éste el siguiente:

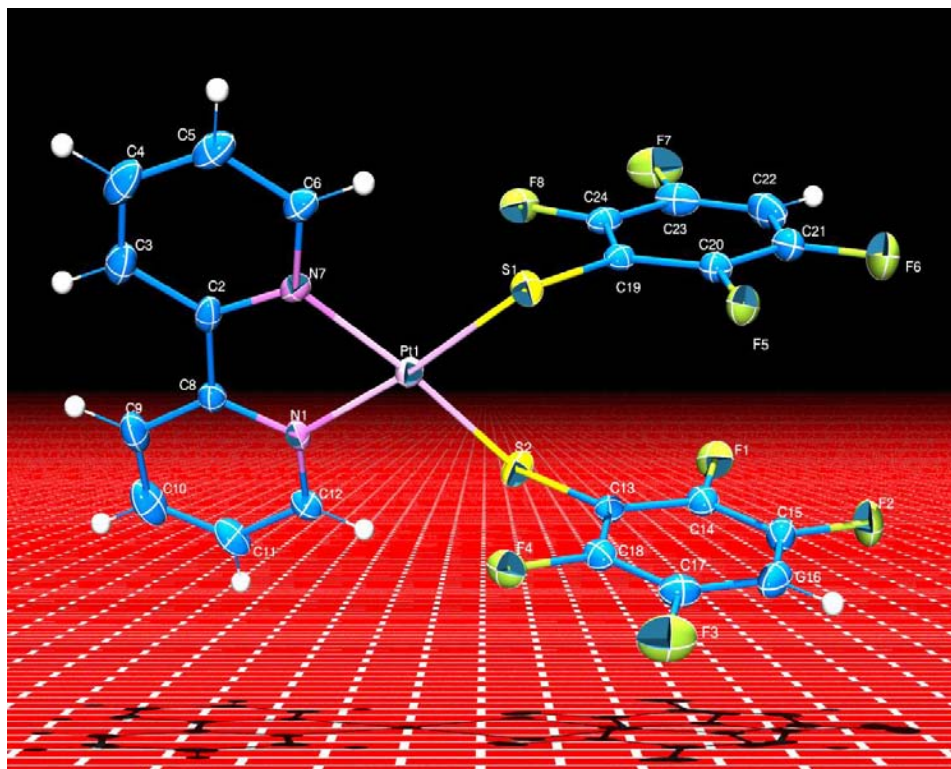


Figura 2.2.2.3.2. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad de compuesto (2) después de catálisis

De la estructura presentada en la figura 2.2.2.3.2 fue posible obtener las distancias y ángulos de enlace de la molécula:

Distancias de enlace [Å]	
Pt(1)-N(7)	2.053(4)
Pt(1)-N(1)	2.039(3)
Pt(1)-S(2)	2.284(1)
Pt(1)-S(1)	2.277(1)

Tabla 2.2.2.3.3. Distancias de enlace [Å] de estructura en la figura 2.2.2.3.2

Ángulos de enlace [°]			
N(1)-Pt(1)-N(7)	79.01(1)	N(1)-Pt(1)-S(1)	187.04(1)
S(2)-Pt(1)-S(1)	92.59(5)	N(7)-Pt(1)-S(1)	94.02(1)
N(7)-Pt(1)-S(2)	173.46(1)	N(1)-Pt(1)-S(2)	94.45(1)

Tabla 2.2.2.3.4. Ángulos de enlace [°] de estructura en la figura 2.2.2.3.2

A partir de los datos de las tablas 2.2.2.3.3 y 2.2.2.3.4 sabemos que el centro metálico de la figura 2.2.2.3.2 presenta una geometría cuadrada ligeramente distorsionada, con longitudes de enlace consistentes para esta geometría.

### 2.2.3 Compuesto (3) [bis-(-2,4-difluoro tiofenolato )-(κ<sup>2</sup>-2,2' bipyridina)- platino (II)]. [(bpy)Pt (SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,4-F<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

El compuesto (3) fue obtenido como un sólido rojo, es soluble en varios disolventes orgánicos comunes tales como diclorometano y acetona. Su masa molecular es de 641.56 g/mol.

#### 2.2.3.1 Espectrometría de Masas

El espectro de masas que se obtuvo, presenta el siguiente patrón de fragmentación:



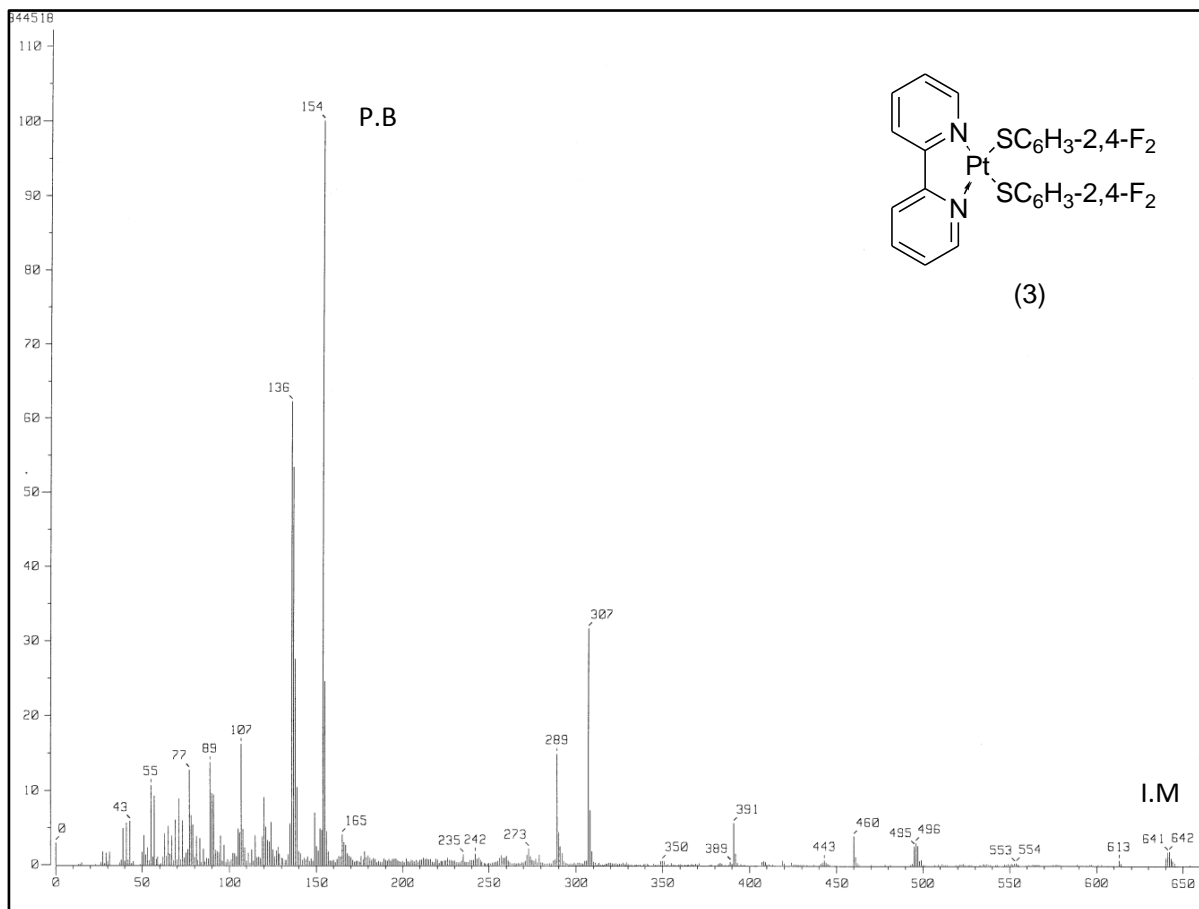
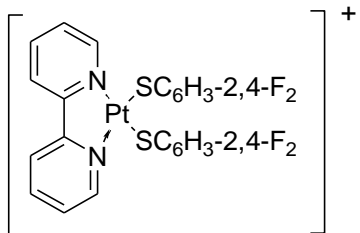
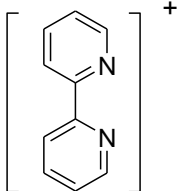
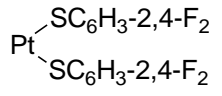


Figura 2.2.3.1.1. Espectro de EM para el compuesto (3)

Gracias a la figura 2.2.3.1.1, se pueden identificar las siguientes señales de fragmentación:

m/z (% abundancia)	Fragmento detectado	Fragmento perdido
641 (5 %)	ión molecular (I.M) 	é
154	Pico base (P.B)	

(100 %)		
---------	---	---

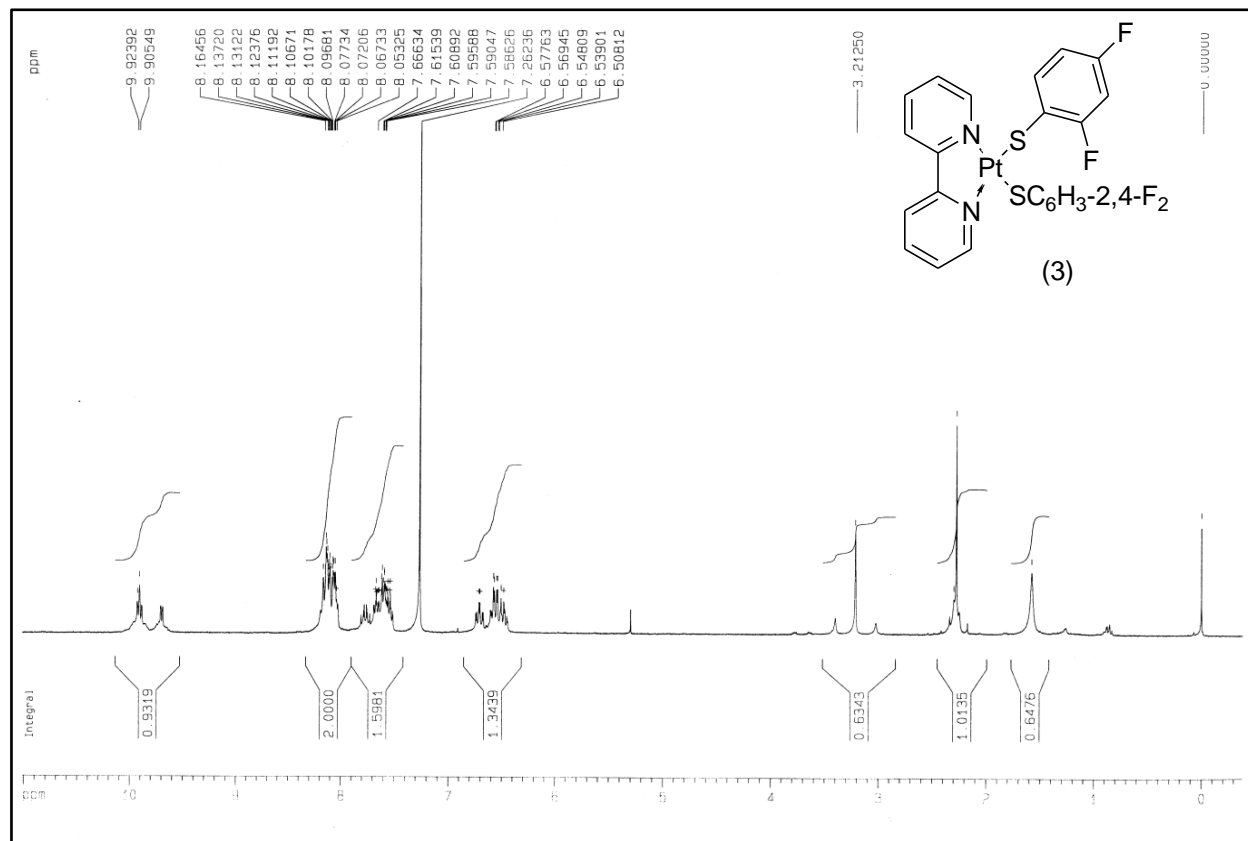
**Tabla 2.2.3.1.1.** Fragmentos más abundantes detectados en EM para el compuesto (3)

El patrón de difracción encontrado en la figura 2.2.3.1.1 corresponde al esperado para el compuesto (3).

## 2.2.3.2 RMN

### 2.2.3.2.1 RMN-<sup>1</sup>H

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H se obtenido para el compuesto (3) se muestra a continuación:



**Figura 2.2.3.2.1.1.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H para el compuesto (3)

En la figura anterior se observan distintos multipletes en la zona de aromáticos, lo cual es coincidente con la estructura, las señales por debajo de  $\delta=7.4$  ppm pertenecen a los protones del anillo bencénico, los multipletes que se presentan por encima de este valor de desplazamiento químico pertenecen al anillo piridinico.

### 2.2.3.2.2 RMN-<sup>19</sup>F

El espectro de RMN-<sup>19</sup>F obtenido para el compuesto (3) es el siguiente:

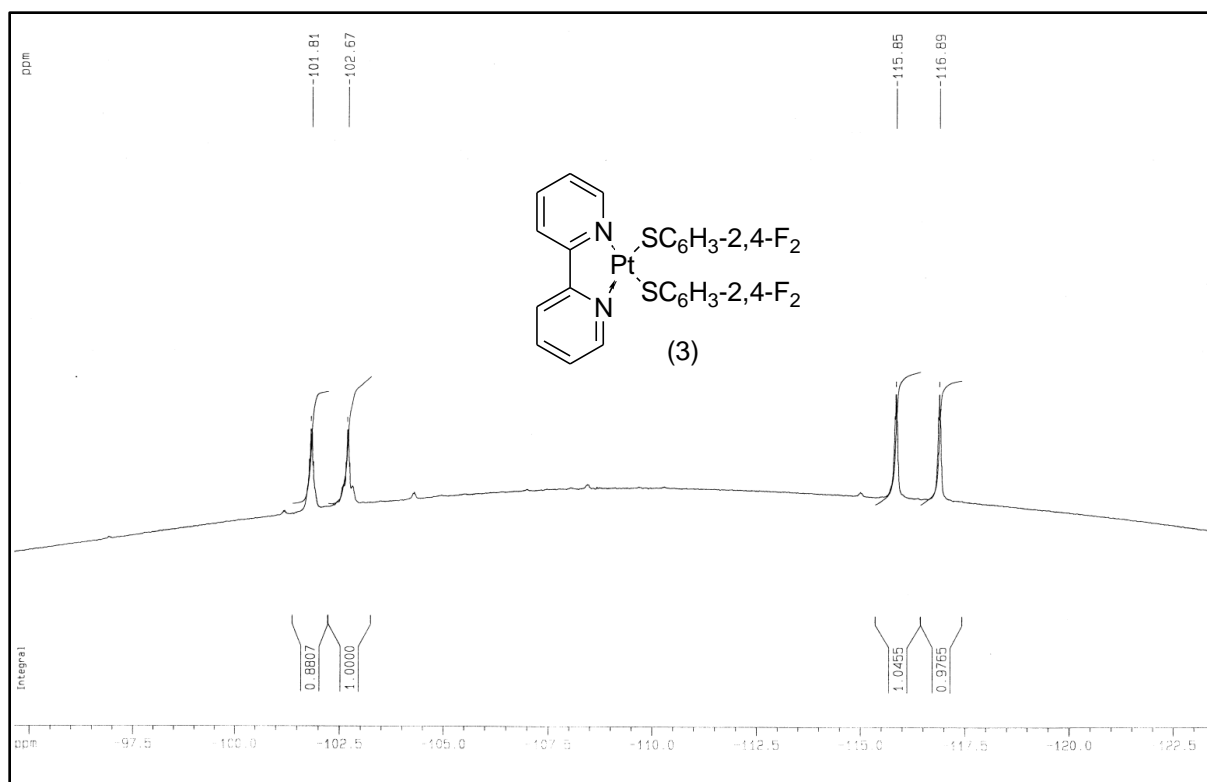


Figura 2.2.3.2.2.1 Espectro de RMN-<sup>19</sup>F para el compuesto (3)

En el espectro que se presenta en la figura 2.2.3.2.2.1 se observa la presencia de 2 señales, las cuales son coherentes con la estructura del compuesto (3), es posible por comparación con la literatura [45] saber que el multiplete que se encuentra en aproximadamente  $\delta= -102$  ppm corresponde al átomo de flúor en posición dos del anillos bencénico y el doblete tripleteado que

aparece en aproximadamente  $\delta = -116$  ppm corresponde al átomo de flúor en posición cuatro del mismo anillo aromático, para la segunda señal sabemos que es un doblete tripleteado gracias a la ampliación de esa zona que se presenta en la siguiente figura:

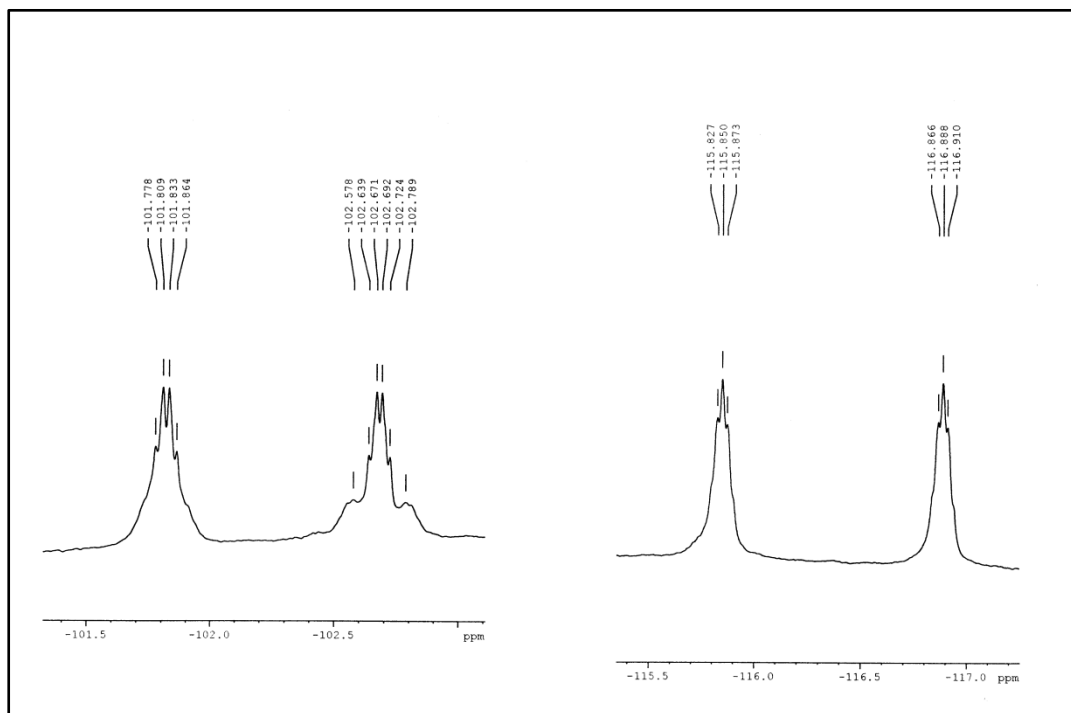


Figura 2.2.3.2.2. Ampliación de zona en espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  de compuesto (3)

Gracias a los datos obtenidos a partir de la figura anterior, podemos calcular las distintas constantes de acoplamiento  $J^4_{\text{F-F}}=311.4$  Hz y  $J^3_{\text{F-H}}=J^4_{\text{F-H}}=6.6$  Hz, y una vez obtenidas las constantes de acoplamiento queda demostrada la multiplicidad de esta señal.

### 2.2.3.3 Difracción de Rayos X

Para el compuesto (3) fue posible obtener un monocristal apto para este método de caracterización, el diagrama ORTEP obtenido se muestra a continuación:

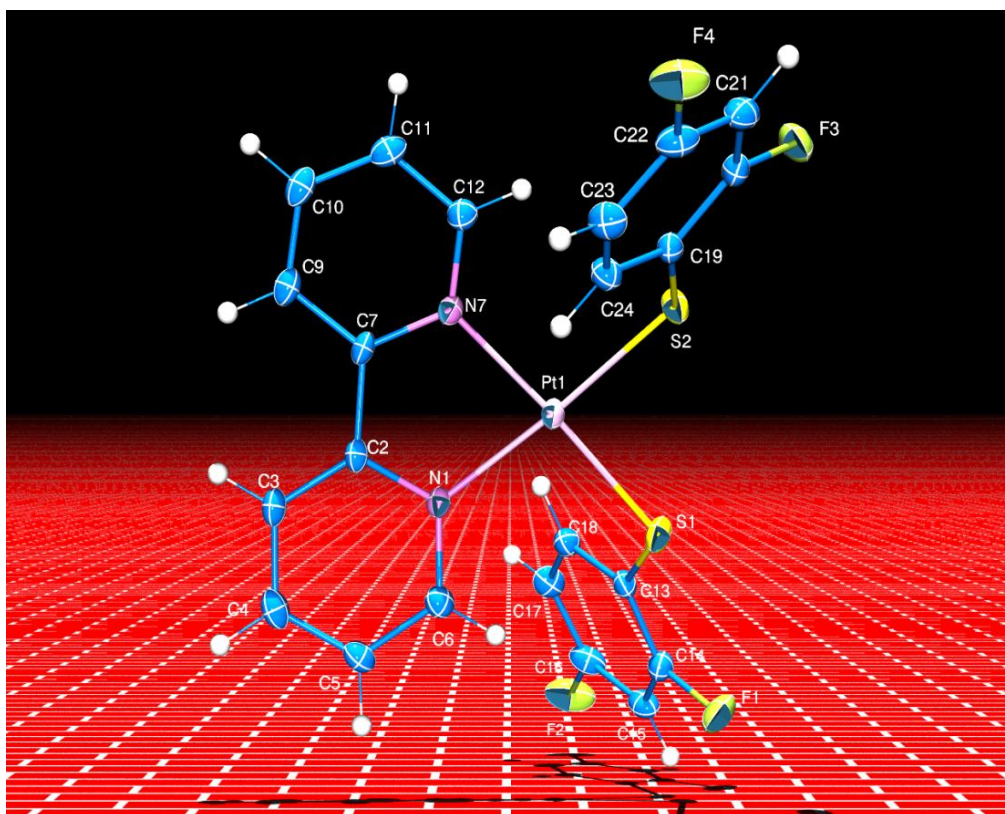


Figura 2.2.3.3.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto (3).

Distancias de enlace [Å]	
Pt(1)-N(7)	2.052(4)
Pt(1)-N(1)	2.055(3)
Pt(1)-S(2)	2.302(1)
Pt(1)-S(1)	2.291(1)

Tabla 2.2.3.3.1. Distancias de enlace [Å] de estructura en la figura 2.2.3.3.1

Ángulos de enlace [°]			
N(1)-Pt(1)-N(7)	79.50(1)	N(1)-Pt(1)-S(1)	96.98(1)
S(2)-Pt(1)-S(1)	87.29(5)	N(7)-Pt(1)-S(1)	183.85(1)
N(7)-Pt(1)-S(2)	96.56(1)	N(1)-Pt(1)-S(2)	176.06(1)

Tabla 2.2.3.3.2. Ángulos de enlace [°] de estructura en la figura 2.2.3.3.1

Al igual que en los compuestos anteriores, en la figura 2.2.3.3.1 se observa claramente que el centro metálico de platino tiene una geometría cuadrada ligeramente distorsionada, con la *bpy*

coordinada de manera bidentada y los tiolatos completando la esfera de coordinación, lo anterior queda demostrado con las longitudes y ángulos de enlace (tablas 2.2.3.3.1 y 2.2.3.3.2).

## 2.2.4 Compuesto (4). [bis-(-2-fluoro tiolenolato)-(κ<sup>2</sup>-2,2' biperidina)- platino (II)]. [[bpy)Pt (SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-F)<sub>2</sub>].

El compuesto (4) fue obtenido como un sólido rojo, es soluble en varios disolventes orgánicos como diclorometano y acetona. Su masa molecular es de 605.58 g/mol.

### 2.2.4.1 Espectrometría de Masas

El espectro de masas que se obtuvo, presenta el siguiente patrón de fragmentación:

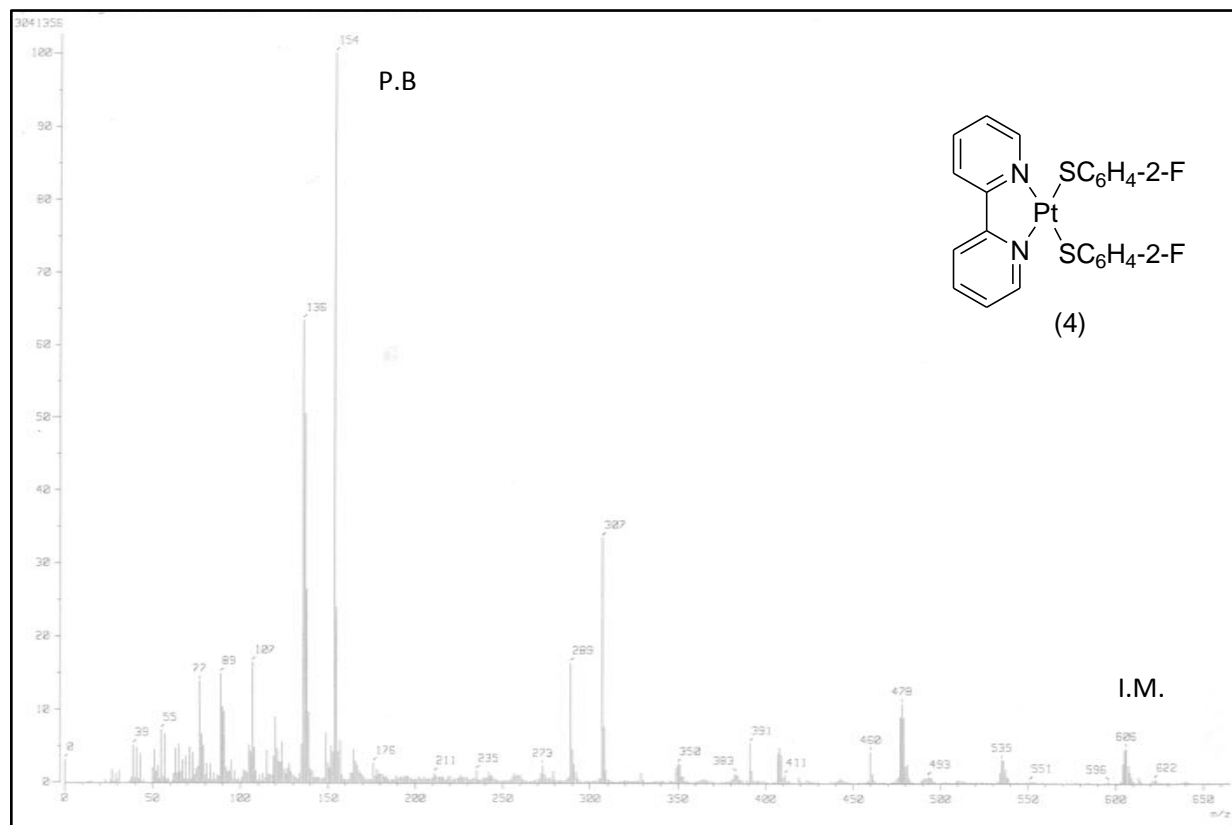


Figura 2.2.4.1.1. Espectro de EM para el compuesto (4)

Gracias a la figura 2.2.4.1.1, se puede hacer la siguiente asignación:

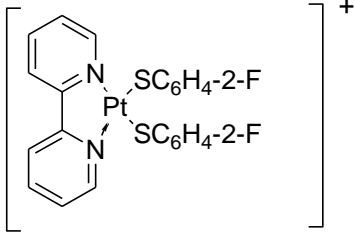
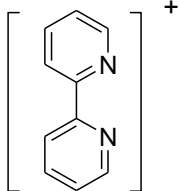
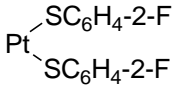
m/z (% abundancia)	Fragmento detectado	Fragmento perdido
606 (5 %)	Ión molecular (I.M) 	é
154 (100 %)	Pico base (P.B) 	

Tabla 2.2.4.1.1. Fragmentos más abundantes detectados en EM para el compuesto (4).

## 2.2.4.2 RMN

### 2.2.4.2.1 RMN-<sup>1</sup>H

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H obtenido fue el siguiente:



Figura 2.2.4.2.1.1. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el compuesto (4).

En la figura 2.2.4.2.1.1 se observan distintos multipletes, todos en la zona de aromáticos, lo cual es coincidente con la estructura, las señales que no están en esta zona son señales de disolvente residual.

#### 2.2.4.2.2 RMN- $^{19}\text{F}$

El espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  para el compuesto (4) es el siguiente:



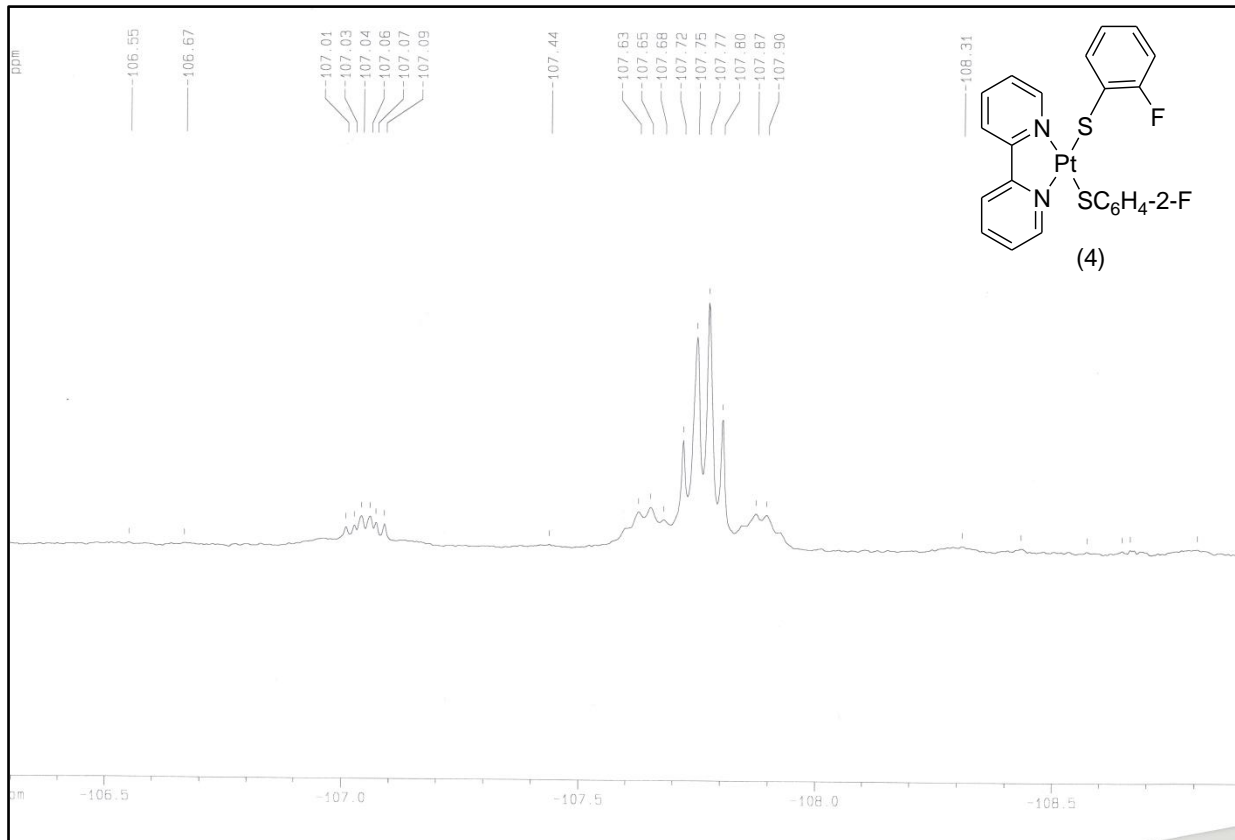


Figura 2.2.4.2.2.1. Espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  para el compuesto (4).

En la figura 2.2.4.2.2.1., se observan distintos multipletes, no deben ser confundidos por cuadrupletes, debido a la presencia de distintos isómeros en disolución.

## 2.2.5 Compuesto (5). [bis-(3-fluoro tiofenolato )-( $\kappa^2$ -2,2' bipiridina)- platino (II)].



El compuesto (5) fue obtenido como un sólido rojo, es soluble en varios disolventes orgánicos comunes tales como diclorometano y acetona. Su masa molecular es de 605.58 g/mol.

### 2.2.5.1 Espectrometría de Masas

El espectro de masas obtenido para el compuesto (5), presenta el mismo patrón de fragmentación que el compuesto (4), esto es de inmediata suposición pues son isómeros estructurales, debido a esto no se repetirá el espectro en esta sección ni las asignaciones correspondientes, en las cuales, basta con reemplazar la isomería estructural para tener los fragmentos detectados.

## 2.2.5.2 RMN

### 2.2.5.2.1 RMN-<sup>1</sup>H

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H obtenido fue el siguiente:

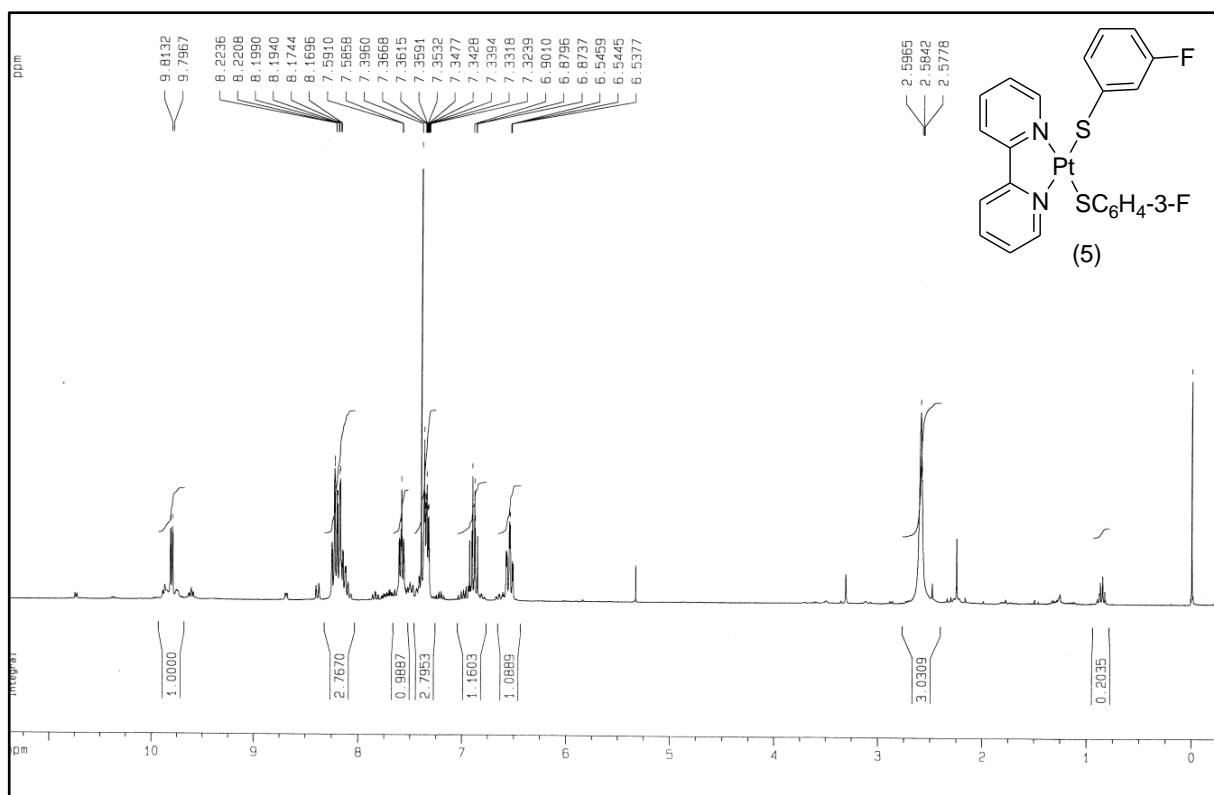


Figura 2.2.5.2.1.1. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H para el compuesto (5).

En la figura 2.2.5.2.1.1. se observan distintos multipletes, todos en la zona de aromáticos, lo cual, es coincidente con la estructura, se sabe que las señales que están por encima de  $\delta=7.2$  ppm

pertencen a las señales del anillo piridinico y las señales que están a menores ppm pertenecen a las señales del anillo bencénico. De nueva cuenta las señales que no se encuentran en esta zona pertenecen a impurezas de disolvente residual.

### 2.2.5.2.2 RMN-<sup>19</sup>F

El espectro de RMN-<sup>19</sup>F para el compuesto (5) es el siguiente:

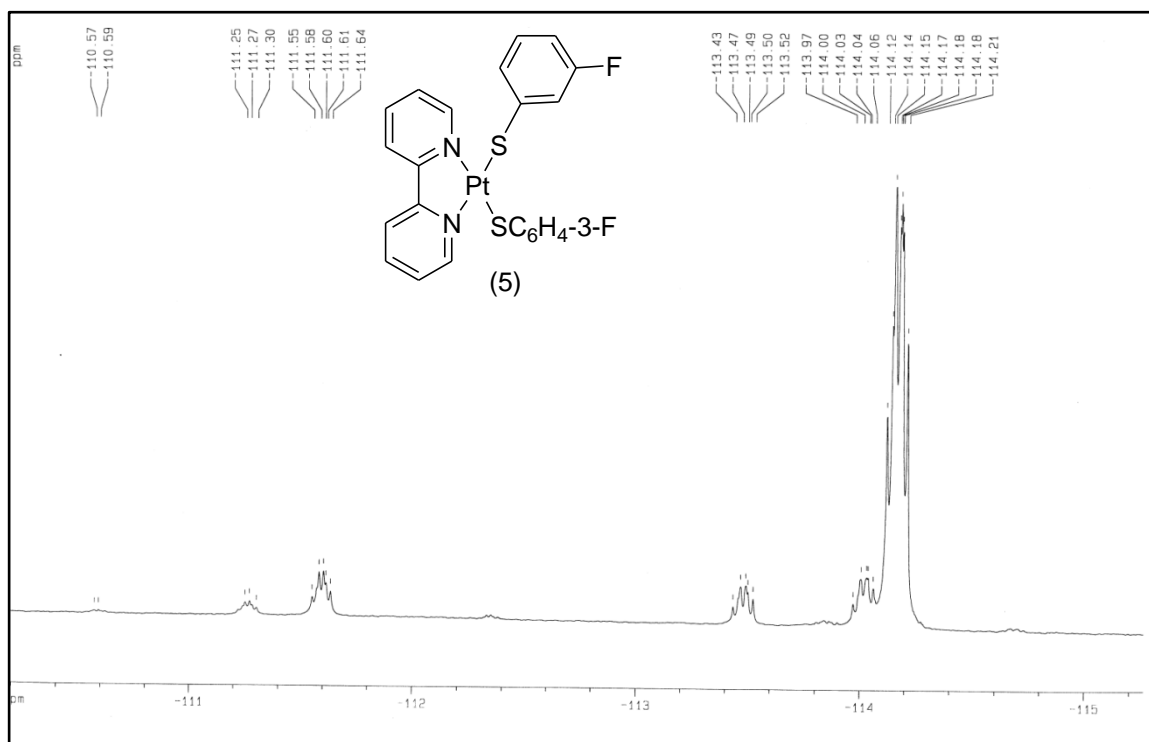


Figura 2.2.5.2.2.1. Espectro de RMN-<sup>19</sup>F para el compuesto (5).

Otra vez, en la figura 2.2.5.2.2.1., se observan varios multipletes en distintos desplazamientos químicos, debido a la presencia de isómeros en disolución, sin embargo, se aprecia claramente que se tiene un isómero más estable en disolución y es el que presenta una señal en aproximadamente  $\delta = -114.2$  ppm.

## 2.2.6 Compuesto (6). [bis-(-4-fluoro tiofenolato )-( $\kappa^2$ -2,2' bipyridina)- platino (II)].



El compuesto (6) fue obtenido como un sólido rojo, es soluble en varios disolventes orgánicos comunes tales como diclorometano y acetona. Su masa molecular es de 605.58 g/mol.

### 2.2.6.1 Espectrometría de Masas

El espectro de masas obtenido para el compuesto (6) presenta el mismo patrón de fragmentación que el compuesto (4), esto es de inmediata suposición pues son isómeros estructurales, debido a esto no se repetirá el espectro en esta sección ni las asignaciones correspondientes, en las cuales, basta con reemplazar la isomería estructural para tener los fragmentos detectados.

### 2.2.6.2 RMN

#### 2.2.6.2.1 RMN-<sup>1</sup>H

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H muestra multipletes en la zona de aromáticos, de semejanza considerable con los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los compuestos (4) y (5).

#### 2.2.6.2.2 RMN-<sup>19</sup>F

El espectro de RMN-<sup>19</sup>F para el compuesto (6) es el siguiente:

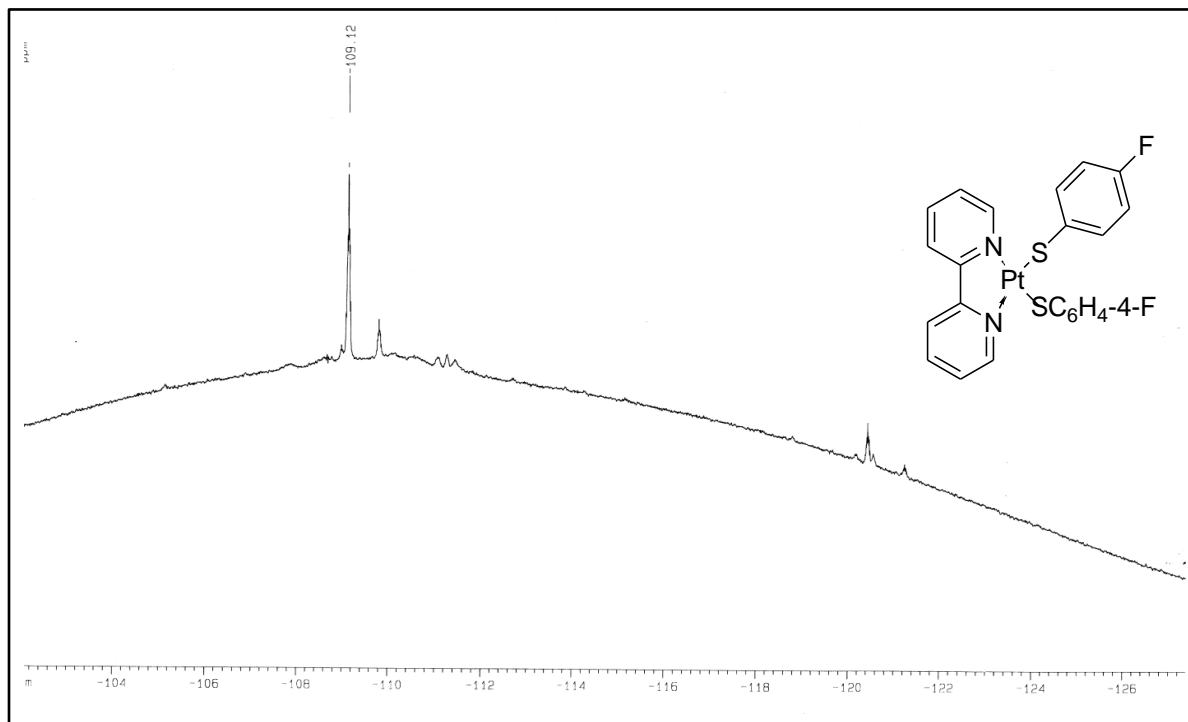
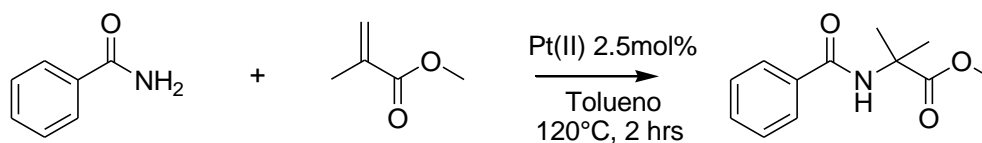


Figura 2.2.6.2.2.1. Espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  para el compuesto (6).

En la figura 2.2.6.2.2.1., se observa un multiplete en  $\delta = -109.12$  ppm, que corresponde al flúor en la posición cuatro del anillo bencílico.

### 2.3 Estudio catalítico

Los compuestos de coordinación sintetizados en este trabajo (figura 2.1.1) fueron probados como catalizadores en la siguiente reacción de hidroaminación:



Esquema de reacción 2.3.1. Reacción catalítica de hidroaminación intramolecular

Sin embargo, se encontró que la reacción catalítica mostrada en el esquema de reacción anterior no procedía eficientemente en las condiciones mencionadas para los compuestos de coordinación sintetizados en este trabajo.

## 2.4 Análisis de resultados

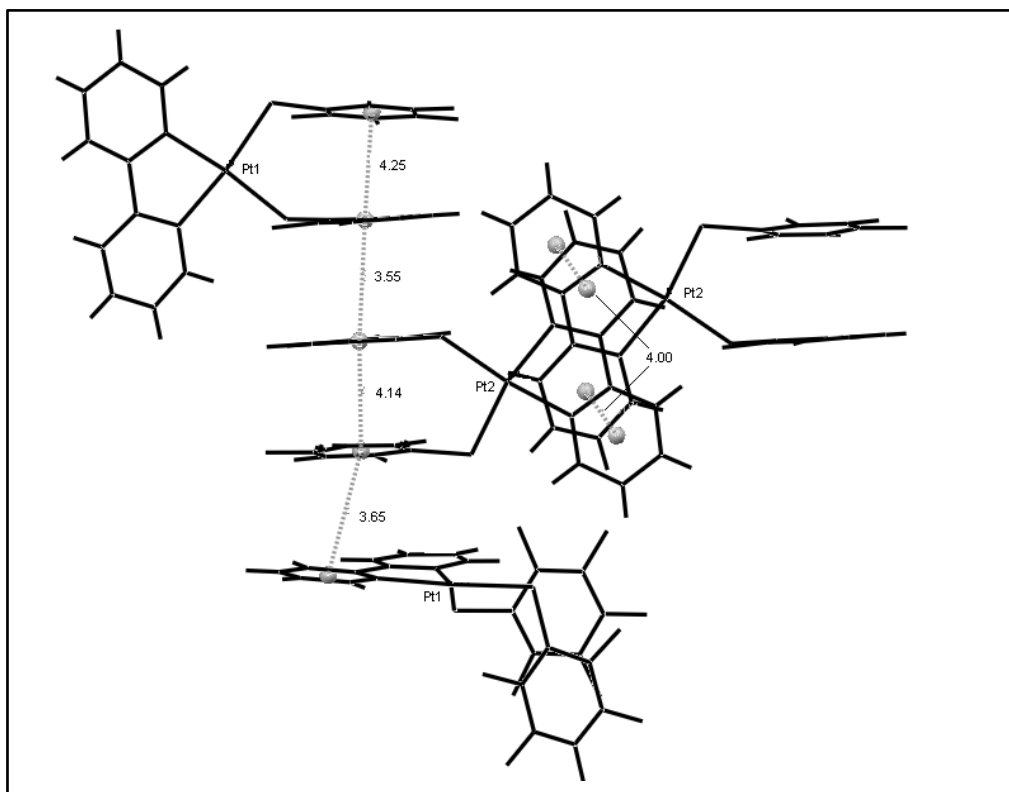
Una vez que se ha expuesto la caracterización de los compuestos y el resultado de los estudios catalíticos para cada uno de los compuestos, se procederá a discutirlos detalladamente.

### 2.4.1 Análisis Estructural

Para esta discusión debemos recordar que los valores de distancias y ángulos para los cuales se acepta, en este trabajo, una interacción  $\pi$ - $\pi$  son aquellos que han sido reportados previamente en la literatura [11], y son: distancia entre los anillos aromáticos de 3.8 Å y con un ángulo de 20° entre los centros de los anillos aromáticos y la vertical.

A partir de los resultados obtenidos para el compuesto (1), se encontró que la molécula presenta en estado sólido dos arreglos espaciales, figura 2.2.1.3.1 y figura 2.2.1.3.2 (para esta discusión las llamaremos Pt1 y Pt2 respectivamente), entre las cuales no existen diferencias geométricas significativas, ya que las distancias y ángulos del enlace con respecto al centro metálico son muy parecidos para ambos arreglos, tablas 2.2.1.3.1. a 2.2.1.3.4. Sabemos también que los anillos aromáticos de los tioles no son coplanares, ya que el ángulo entre los planos de los anillos es de 9.288° y 7.088° respectivamente para Pt1 y Pt2 respectivamente.

Sin embargo, lo anterior no resuelve el empaquetamiento cristalino, ya que no se ha explicado hasta el momento cómo se acomodan dos estructuras en estado sólido para proporcionar un monocristal estable. Para responder lo anterior es necesario considerar el arreglo espacial de los anillos aromáticos para cada una de las estructuras, observemos la siguiente figura:



**Figura 2.4.1.1.** Arreglo espacial de Pt1 y Pt2 en la estructura cristalina del compuesto (1).

En la figura 2.4.1.1., se observa que un anillo de *bpy* de Pt1 interactúa con uno de los bencenotolatos de Pt2, mientras que el otro bencenotolato de esa misma molécula de Pt2 tiene una interacción con otro bencenotolato de otra molécula de Pt1, al mismo tiempo, los anillos de *bpy* de la molécula de Pt2 que hemos mencionado tienen a 4 Å otros anillos de *bpy* de otra molécula de Pt2 de manera lateral. Además, sabemos que los ángulos entre el centro de los anillos y la normal son los que se presentan en la siguiente tabla acompañados de la distancia entre los anillos aromáticos (notación de las figuras 2.2.1.3.1 y 2.2.1.3.2):

Anillos aromáticos (Cg-Cg)	Distancia entre anillos (Å)	Ángulo entre centro de anillos y normal (°)
Cg(C37–C42)–Cg(C13–C18)	3.552(6)	0.58
Cg(C19–C24)–Cg(N25/C26–C30)	3.648(9)	6.67
Cg(C13–C18)–Cg(C19–C24)	4.143(10)	7.24
Cg(C37–C42)–Cg(C43–C48)	4.253(6)	9.34
Cg(N1/C2–C6)–Cg(N7/C8–C12)	4.004(6)	4.26

**Tabla 2.4.1.1.** Distancias [Å] y ángulos [°] entre centros de anillos y normal de la figura 2.4.1.1

Es claro a partir del diagrama anterior y los valores de la tabla 2.4.1.1 que las estructuras no presentan interacciones  $\pi$ - $\pi$  intramoleculares, ya que las distancias que presentan los benceniolatos de la misma molécula son 4.25 Å y 4.14 Å, respectivamente para Pt1 y Pt2, sin embargo, se pudo determinar que los benceniolatos fluorados sí presentan interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares, ya que un benceniolato fluorado de una molécula interactúa con un benceniolato de otra molécula vecina, esto, sólo es posible ya que los átomos de azufre se encuentran posicionados de tal forma que permiten la existencia de un dipolo, es decir, al estar apuntando en direcciones contrarias permiten que el dipolo positivo de una molécula interactúe con el dipolo negativo de la otra molécula. Para los anillos piridinicos, es claro que no pueden presentar interacciones intramoleculares y tampoco presentan interacciones intermoleculares, ya que presentan una distancia de 4.00 Å,

Para el compuesto (2), el diagrama ORTEP que se presentó en la figura 2.2.2.3.1.<sup>1</sup>, presenta interacciones más sencillas que el compuesto (1), ya que los anillos de los tioles presentan interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre ellos, esto se aprecia en la siguiente figura:

---

<sup>1</sup> Para esta discusión solamente se tomará en cuenta el diagrama ORTEP presentado en esta figura pues fue obtenido en las mismas condiciones que el diagrama presentado en la figura 2.2.1.3.1., y se omitirá la figura 2.2.2.3.2 pues el monocristal fue obtenido a partir de otro disolvente y en condiciones de reacción distintas.



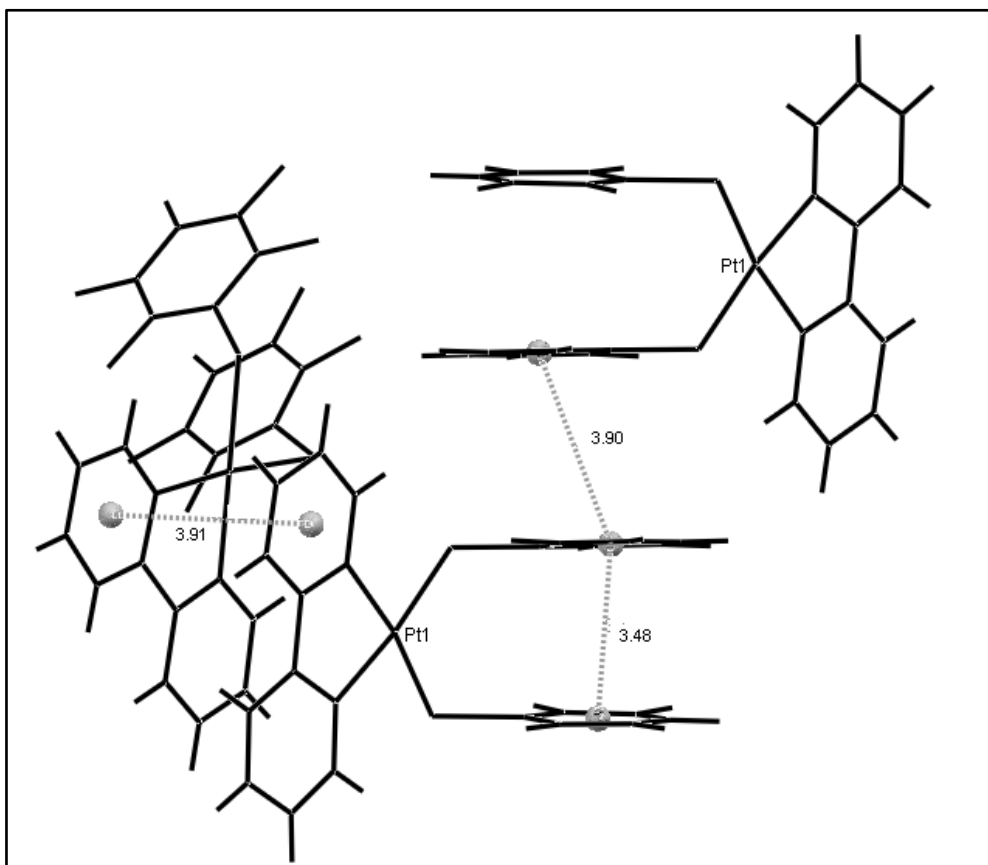


Figura 2.4.1.2. Arreglo espacial en la estructura cristalina del compuesto (2)

De la figura 2.4.1.2 sabemos los ángulos entre el centro de los anillos y la normal son los que se presentan en la siguiente tabla acompañados de la distancia entre los anillos aromáticos (notación de las figuras 2.2.2.3.1):

Anillos aromáticos (Cg-Cg)	Distancia entre anillos (Å)	Ángulo entre centro de anillos y normal (°)
Cg(19–24)- Cg(C13–C18)	3.478(3)	7.08
Cg(N7/C8–C12)- Cg(N1/C2–C6)	3.905(3)	3.68
Cg(C19-C18)–Cg(C19–C24)	3.899(3)	19.84

Tabla 2.4.1.2. Distancias [Å] y ángulos [°] entre centros de anillos y normal de la figura 2.4.1.2.

Para el compuesto (3) no fue posible encontrar interacciones  $\pi$ - $\pi$  en estado sólido.

A partir de los resultados, es posible determinar que la diferencia esencial entre los anillos aromáticos de los compuestos (1) y (2), la presencia de un átomo de hidrogeno en el anillo aromático del tiol, es el factor principal para suponer que al estar presente, en el compuesto (2), permite a la molécula encontrar una geometría en la cual la interacción atractiva tipo  $\pi$ - $\pi$  se puede llevar a cabo de manera inter e intramolecular, en contraste cuando la molécula carece de este átomo de hidrogeno, no es posible que la molécula alcance una geometría en la cual esta interacción sea totalmente satisfecha y por tanto sólo se presenta entre distintas moléculas para así alcanzar estabilidad; lo anterior es coincidente con la literatura revisada [48] ya que se sabe que los bencenotiolatos pentafluorados del compuesto  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ , no presentan interacciones intramoleculares  $\pi$ - $\pi$  en estado sólido. Consistentemente, una mayoría de átomos de hidrogeno sobre el anillo aromático ocasiona que la estructura pueda encontrar un mayor número de arreglos en estado sólido en los cuales se obtienen las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , lo anterior confiere una mayor importancia a la sustitución de los átomos de flúor en los anillos aromáticos, ya que su carácter electro atractor es el responsable de la avidéz electrónica de los anillos aromáticos, la cual compensan al encontrar una geometría en la cual las interacciones  $\pi$ - $\pi$  se vuelven el factor de estabilidad, pero al mismo tiempo estos átomos de flúor se vuelven un factor determinante en la obtención de monocristales.

#### **2.4.2 Estudio de actividad catalítica**

Para ninguno de los ensayos catalíticos realizados, la reacción (figura 2.3.1) procedió de manera adecuada en las condiciones empleadas, se cree que esto se debe [48] a que el mecanismo de reacción procede al haber un sitio de coordinación vacante para coordinar del enlace C=C al metal, sin embargo los tioles aromáticos presentan un enlace de coordinación muy poco labil, lo cual

impide que sean expulsados de la esfera de coordinación del metal y por tanto no se presenta la coordinación, ni la posterior activación, del enlace C=C.

Lo anterior fue probado experimentalmente poniendo un ligero exceso del catalizador en una reacción catalítica control y se encontró que el catalizador era capaz de cristalizar de manera eficaz a partir de tolueno como disolvente y después de una temperatura de reacción de 120°C durante 2 horas (figura 2.2.2.3.2). Este hecho sólo señala que el compuesto en disolución no sufre ninguna alteración y que presenta una estabilidad que no es útil para activar el enlace C=C.

Además, al analizar con detalle las distancias de enlace de los ligantes al centro metálico para cada uno de los compuestos, se observa que, no existe un efecto *trans* significativo, por parte los tioles o por parte de la *bpy* (tabla 2.4.2.1), recordemos además que existe un importante efecto quelato por parte de la *bpy* al centro metálico, lo cual disminuye aun más un ya reducido efecto *trans* por parte de los tioles; esto es consistente con el hecho de que no se presenten sitios vacantes de coordinación al centro metálico para el enlace C=C.

Distancias de enlace[Å]					
Compuesto 1		Compuesto 2		Compuesto 3	
<b>Pt(1)-N(1)</b>	2.050(7)	<b>Pt(1)-N(7)</b>	2.064(4)	<b>Pt(1)-N(7)</b>	2.052(4)
<b>Pt(1)-N(7)</b>	2.046(7)	<b>Pt(1)-N(1)</b>	2.066(3)	<b>Pt(1)-N(1)</b>	2.055(3)
<b>Pt(1)-S(2)</b>	2.294(2)	<b>Pt(1)-S(2)</b>	2.282(1)	<b>Pt(1)-S(2)</b>	2.302(1)
<b>Pt(1)-S(1)</b>	2.315(5)	<b>Pt(1)-S(1)</b>	2.295(1)	<b>Pt(1)-S(1)</b>	2.291(1)
<b>Pt(1)-N(1)</b>	2.050(7)	<b>Pt(1)-N(7)</b>	2.064(4)	<b>Pt(1)-N(7)</b>	2.052(4)

Tabla 2.4.2.1. Comparación de distancias de enlace [Å] para compuestos 1 a 3

### CAPITULO 3. CONCLUSIONES

Se sintetizó, purificó y caracterizó cada uno de los compuestos de coordinación mencionados en la figura 2.1.1, gracias a las reacciones de metátesis satisfactorias que siguen el modelo presentado por el esquema de reacción 2.1.2.

Se comprobó la importancia de la presencia de los átomos de flúor en la molécula, al ser reconocidos como herramienta fundamental para la obtención de monocristales, ya que sólo se logró obtener monocristales para aquellos compuestos que tenían un número mayor a dos de átomos de flúor en su estructura, compuestos (1)-(3), en contraste y coincidencia con el argumento, para aquellos compuestos que tenían solamente un átomo de flúor, compuestos (4)-(6), no fue posible obtener estructuras cristalinas adecuadas, gracias a esto podemos deducir que para compuestos de coordinación semejantes a los que se presentaron en este estudio es de vital importancia contar con al menos dos átomos de flúor para obtener un monocristal.

Para los compuestos en los que se obtuvieron monocristales, fue posible obtener los parámetros necesarios para realizar un estudio estructural de ellos en estado sólido. Este estudio muestra interacciones  $\pi$ - $\pi$  para los compuestos (1) y (2), sin embargo, las interacciones exhibidas por el compuesto (1) son intermoleculares, mientras que el compuesto (2) muestra interacciones inter e intramoleculares. Esta diferencia nos permite asegurar que los átomos de hidrogeno presentes en los anillos aromáticos ayudan a encontrar una geometría adecuada para la existencia de este tipo de interacciones.

Es importante mencionar que los átomos de flúor presentan un carácter estabilizador para las estructuras en estado sólido, pero al mismo tiempo son los responsables de pequeñas distorsiones en las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , lo anterior podría ser sujeto de estudio para encontrar una media entre

las propiedades estabilizadoras del flúor y las alteraciones que sufren las interacciones que pueden presentar las moléculas, al mismo tiempo que podría ser mediado por un número adecuado de átomos de hidrogeno en los anillos aromáticos que contrarresten el efecto de las distorsiones sin alterar la obtención del monocristal.

También se comprobó, para aquellos compuestos que se hizo el estudio estructural, que el alineamiento facial total, FTA, en el cual el apilamiento produce un apilamiento casi total del plano del anillo es un fenómeno raro y que la manera más común en la que interaccionan los compuestos aromáticos, bencílicos y piridínicos, de nuestros compuestos es a través de un apilamiento desfasado paralelamente (PD).

La estabilidad que presentan nuestros compuestos es la responsable de los resultados en los estudios catalíticos, los cuales no fueron positivos para este proceso en particular.

## CAPITULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo tiene como finalidad la de realizar una descripción detallada de los procedimientos y reactivos utilizados en la síntesis de los compuestos de coordinación, al tiempo que, se describirán las especificaciones técnicas de los equipos utilizados para su caracterización.

Los reactivos del tipo  $Pb(SR_F)_2$  fueron sintetizados a partir de procedimientos que han sido reportados en la literatura [54]. Los reactivos  $K_2PtCl_4$ ,  $HSC_6F_5$ ,  $HSC_6F_4-4-H$  y 2-2' bipyridina (*bpy*) fueron comprados a Aldrich Chem. Co.

### 4.1. Equipo

Las reacciones de catálisis se llevaron a cabo en un equipo de microondas marca CEM modelo Discover.

Los espectros de RMN de  $^1H$  y se obtuvieron en un equipo de marca JEOL modelo GX300 a 300, MHz utilizando TMS como estándar interno. Los espectros de  $^{19}F$  se obtuvieron en el mismo espectrómetro a 282 MHz, utilizando  $C_6H_6$  como estándar externo. En todas las muestras se ocupó  $CDCl_3$ . Los análisis de espectrometría de masas se llevaron a cabo en un espectrómetro marca JEOL modelo JMS-SX102 A funcionando con bombardeo atómico en modalidad FAB<sup>+</sup>. Los patrones de difracción de monocristal se llevaron a cabo en un difractómetro de marca Bruker modelo SMART APEX CCD. Para caracterizar los productos de catálisis se ocupó un equipo de cromatografía de gases modelo 6890N acoplado a un detector de masas, modelo 5973, ambos de marca Agilent Technologies con una columna capilar de 0.25 HP-1, 30 m . Todo el equipo mencionado se encuentra en el Instituto de Química de la UNAM.

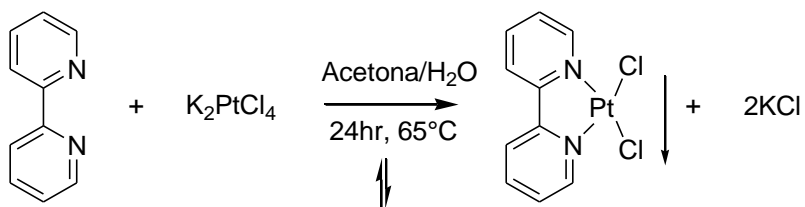
### 4.2. Reacciones

Ninguna de las reacciones fue realizada en atmosfera inerte, ya que los reactivos y productos eran estables a la luz y al aire.

Las reacciones de catálisis se realizaron en un equipo de microondas, con una rampa de condiciones programada por el usuario.

#### 4.2.1. Síntesis de bis-(cloro)-(2,2' bipiridina)- platino (II). [Pt(bpy)Cl<sub>2</sub>]

La síntesis del compuesto de coordinación precursor se realizo según la literatura [53], su esquema de reacción y condiciones se ejemplifican a continuación:



Esquema de reacción 2.1.1. Reacción para obtener compuesto precursor [Pt(bpy)Cl<sub>2</sub>].

A una disolución acuosa (15 mL), que presentaba un color rojo claro ya que contenía 300 mg (0.722 mmol) de  $K_2PtCl_4$ , se le adicionó, con ayuda de una pipeta Pasteur y de manera lenta, una disolución incolora 112.87 mg (0.722 mmol) de *bpy* disueltos en acetona, aproximadamente 10 mL. No hubo reacción inmediata. La reacción se colocó en reflujo a 65°C, con agitación constante, por 24 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, apareció un precipitado de color amarillo, se dejó enfriar el matraz a temperatura ambiente y para recuperar el precipitado se filtró al vacío y se secó con acetona.

#### 4.2.2. Síntesis de [bis-(pentafluoro tiofenolato )-(κ<sup>2</sup>- 2,2' bipiridina)- Platino (II)]

A una disolución de diclorometano que contenía 169 mg (0.4 mmol) de [Pt(bpy)Cl<sub>2</sub>] se le adicionó, con ayuda de una pipeta Pasteur y de manera lenta, una suspensión de diclorometano que contenía 300 mg (0.4 mmol) de la sal Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. La reacción se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente.

Transcurrido el tiempo de reacción, se procedió a filtrar el precipitado blanco, PbCl<sub>2</sub>, utilizando Celita<sup>®</sup>, para después evaporar el disolvente residual en el rotavapor, después, se obtuvo el producto como un polvo de color rojo a partir de una recristalización de diclorometano-hexano.

Los monocristales se obtuvieron a partir de una recristalización bifásica de diclorometano isopropanol.

#### **4.2.3. Síntesis de [bis-(-2,3,5,6 -tetrafluoro tiofenolato )-(κ<sup>2</sup>- 2,2' bipyridina)- Platino (II)]**

A una disolución de diclorometano que contenía 177.52 mg (0.420 mmol) de [Pt(bpy)Cl<sub>2</sub>] se le adicionó, con ayuda de una pipeta Pasteur y de manera lenta, una suspensión de diclorometano que contenía 300 mg (0.420 mmol) de la sal Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>. La reacción se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente.

Transcurrido el tiempo de reacción, se procedió a filtrar el precipitado blanco, PbCl<sub>2</sub>, utilizando Celita<sup>®</sup>, para después evaporar el disolvente residual en el rotavapor, después, se obtuvo el producto como un polvo de color amarillo a partir de una recristalización de diclorometano-hexano.

Los monocristales se obtuvieron a partir de una recristalización bifásica de diclorometano isopropanol.

#### **4.2.4. Síntesis de [bis-(-2,4-difluoro tiofenolato )-(κ<sup>2</sup>-2,2' bipyridina)- Platino (II)]**



A una disolución de diclorometano que contenía 197.50 mg (0.467 mmol) de [Pt(bpy)Cl<sub>2</sub>] se le adicionó, con ayuda de una pipeta Pasteur y de manera lenta, una suspensión de diclorometano que contenía 300 mg (0.467 mmol) de la sal Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,4-H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. La reacción se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente.

Transcurrido el tiempo de reacción, se procedió a filtrar el precipitado blanco, PbCl<sub>2</sub>, utilizando Celita<sup>®</sup>, para después evaporar el disolvente residual en el rotavapor, después, se obtuvo el producto como un polvo de color rojo a partir de una recristalización de diclorometano-hexano.

Los monocristales se obtuvieron a partir de una recristalización bifásica de diclorometano isopropanol.

#### **4.2.5. Síntesis de [bis-(-2-fluoro tiofenolato )-(κ<sup>2</sup>-2,2' bipyridina)- Platino (II)]**

A una disolución de diclorometano que contenía 209 mg (0.495 mmol) de [Pt(bpy)Cl<sub>2</sub>] se le adicionó, con ayuda de una pipeta Pasteur y de manera lenta, una suspensión de diclorometano que contenía 300 mg (0.495 mmol) de la sal Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-F)<sub>2</sub>. La reacción se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente.

Transcurrido el tiempo de reacción, se procedió a filtrar el precipitado blanco, PbCl<sub>2</sub>, utilizando Celita<sup>®</sup>, para después evaporar el disolvente residual en el rotavapor, después, se obtuvo el producto como un polvo de color rojo a partir de una recristalización de diclorometano-hexano.

#### **4.2.6. Síntesis de [bis-(-3-fluoro tiofenolato )-(κ<sup>2</sup>-2,2' bipyridina)- Platino (II)]**

A una disolución de diclorometano que contenía 209 mg (0.495 mmol) de [Pt(bpy)Cl<sub>2</sub>] se le adicionó, con ayuda de una pipeta Pasteur y de manera lenta, una suspensión de diclorometano que contenía 300 mg (0.495 mmol) de la sal Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-F)<sub>2</sub>. La reacción se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente.

Transcurrido el tiempo de reacción, se procedió a filtrar el precipitado blanco,  $\text{PbCl}_2$ , utilizando Celita<sup>®</sup>, para después evaporar el disolvente residual en el rotavapor, después, se obtuvo el producto como un polvo de color rojo a partir de una recristalización de diclorometano-hexano.

#### **4.2.7. Síntesis de [bis-(4-fluoro tiofenolato )-( $\kappa^2$ -2,2' bipyridina)- Platino (II)]**

A una disolución de diclorometano que contenía 209 mg (0.495 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$  se le adicionó, con ayuda de una pipeta Pasteur y de manera lenta, una suspensión de diclorometano que contenía 300 mg (0.495 mmol) de la sal  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2$ . La reacción se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente.

Transcurrido el tiempo de reacción, se procedió a filtrar el precipitado blanco,  $\text{PbCl}_2$ , utilizando Celita<sup>®</sup>, para después evaporar el disolvente residual en el rotavapor, después, se obtuvo el producto como un polvo de color rojo a partir de una recristalización de diclorometano-hexano.

## Referencias

- [1]Kaes, C.; Katz, A.; Hosseini, W. ;*Chem. Rev.* **2000**, 100, 3553.
- [2] Blau, F. *Monatsh. Chem.* **1889**, 10, 375.
- [3] Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Hopfgartner, G. *Chem. Rev.* **1997**,97, 2005.
- [4]Knof, U.; von Zelewsky, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**,38, 303.
- [5] Belser, P.; Bernhard, S.; Jandrasics, E.; von Zelewsky, A.; De Cola, L.; Balzani, V. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 159, 8.
- [6] Ward, M. D.; White, C. M.; Barigelletti, F.; Armaroli, N.; Calogero, G.; Flamigni, L. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 481.
- [7] Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S.*Chem. Rev.* **1996**, 96, 759-.
- [8] Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 347.
- [9] Baxter, S. M.; Jones, W. E., Jr.; Danielson, E.; Worl, L.; Strouse, G.; Younathan, J.; Meyer, T. J. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 47.
- [10] Venturi, M.; Credi, A.; Balzani, V. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 186, 233.
- [11] Janiak C.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885.
- [12]. Amabilino, D. B.; Stoddart, J.F.; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2725.
- [13] Hirsch, K.A.; Wilson S.R.; Moore, J.S.; *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3,765.
- [14] Burley, S. K.; Petsko, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7995.
- [15] Hunter, C. A. ; Singh J.; Thornton, J.M.; *J. Mol. Biol.*, **1991**, 218, 837.
- [16] Serrano, L.; Bycroft M.; Fersht, A. R.; *J. Mol. Biol.*, **1991**, 218, 465.
- [17] Burley S. K. ; Petsko, G. A.; *Science*, **1985**, 229, 23.
- [18] Guckian, K. M. ; Schweitzer, B. A. ; Ren, R. X; Sheils, C. J.; Tahmassebi D. C.; Kool, E. T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2213.
- [19] Müller-Dethlefs, K.; Hobza, P.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 143.
- [20] Kaes, C.; Katz, A.; Hosseini, M.W.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3553.
- [21] Fallahpour, R. A.; *Curr. Org. Synth.*, **2006**, 3, 19.
- [22] Suzaki, Y.; Osakada, K.; *Chem. Asian J.* **2006**, 1, 331.
- [23] Sliwa, W.; Deska, M.; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1999**,64, 435.
- [24] Cummings, S. D.; Cheng, L.-T.; Eisenberg, R.; *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 440.

- [25] Weinstein, J. A.; Zheligovskaya, N. N.; Mel'nikov, M. Y.; Hartl, F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2459.
- [26] Weinstein, J. A.; Blake, A. J.; Davies, E. S.; Davis, A. L.; George, M. W.; Grills, D. C.; Lileev, I. V.; Maksimov, A. M.; Matousek, P.; Mel'nikov, M. Y.; Parker, A. W.; Platonov, V. E.; Towrie, M.; Wilson, C.; Zheligovskaya, N. N.; *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7077.
- [27] Kato, M.; Okamura, T.-A.; Yamamoto, H.; Ueyama, N.; *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1966.
- [28] Weinstein, J. A.; Tierney, M. T.; Davies, E. S.; Base, K.; Robeiro, A. A.; Grinstaff, M. W.; *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4544.
- [29] Dilworth, J. R.; Hu, J.; *Adv. Inorg. Chem.*, **1993**, 40, 411.
- [30] Bertini, I.; Gray, H. B.; Lippard, S. J.; Valentine, J. S. *Bioinorganic Chemistry*; cap. 7 University Science Books, USA, 1994.
- [31] Nguyen, D. H.; Hsu, H.-F.; Millar, M.; Koch, S. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8963.
- [32] Niemoth-Anderson, J. D.; Clark, K. A.; George, T. A.; Ross, C. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3977.
- [33] Maisela, L. L.; Crouch, A. M.; Darkwa, J.; Guzei, I. A.; *Polyhedron*, **2001**, 20, 3189.
- [34] Crespo, O.; Canales, F.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; *Organometallics*, **1999**, 18, 3142.
- [35] Noh, D.-Y.; Seo, E.-M.; Lee, H.-J.; Jang, H.-Y.; Choi, M.-G.; Kim, Y. H.; Hong, J.; *Polyhedron*, **2001**, 20, 1939.
- [36] de Castro, V. D.; de Lima, G. M.; Porto, A. O.; Siebald, H. G. L.; de Souza Filho, J. D.; Ardisson, J. D.; Ayala, J. D.; Bombieri, G.; *Polyhedron*, **2004**, 23, 63.
- [37] Baumann, T. F.; Sibert, J. W.; Olmstead, M. M.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2639.
- [38] Herrera-Álvarez, C.; Gómez-Benítez, V.; Redón, R.; García, J. J.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D.; *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2464.
- [39] Redón, R.; Torrens, H.; Wang, Z.; Morales-Morales, D.; *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 654, 16.
- [40] Fierro-Arias, J. G.; Redón, R.; García, J. J.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. J.; *Mol. Cat. A Chem.*, **2005**, 233, 17.
- [41] Redón, R.; Cramer, R.; Bernès, S.; Morales, D.; Torrens, H.; *Polyhedron*, **2001**, 20, 3119.
- [42] Redón, R.; Torrens, H.; Hahn, F. E.; Lügger, T.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D.; *J. Mol. Struct.*, **2003**, 655, 423.
- [43] Morales-Morales, D.; Zheng, Y.; Dilworth, J. R.; Redón, R.; Torrens, H.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2001**, 314, 37.
- [44] García, J.; Martín, E.; Morales, D.; Torrens, H.; *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 207, 93.

- [45] Olivos Suarez, Alma Itzel (2006). Síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de ligantes potencialmente quelatos tipo  $SCR_F$  con metales del grupo 10, (Tesis de licenciatura, UNAM), impresa.
- [46] Fierro Arias Jaime Gerardo (2004). Compuestos de Pd(II) con el ligante híbrido P-N[Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)] y ligantes bencentiolato fluorados, (Tesis de licenciatura, UNAM), impresa.
- [47] Baldovino Pantaleon Oscar (2007). Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de complejos de metales del grupo 10 con ligantes pinza del tipo Ar<sup>f</sup>N-D-NAr<sup>f</sup>, (Tesis de doctorado, UNAM), impresa.
- [48] Qian H.; Widenhoefer R.A.; *Org. Lett.*, **2005**, 7 (13), 2635-2638
- [49] Brunet J.J.; Cadena M.; Chau Chu N.; Diallo O.; Jacob K.; Mothes E.; *Organometallics*, **2004**, 23 (6), 1264-1268
- [50] Bender C.; Hudson W.; Widenhoefer R.A.; *Organometallics*, **2008**, 27 (10), 2356-2358
- [51] Wang X.; Widenhoefer R.A.; *Organometallics*, **2004**, 23 (8), 1649-1651
- [52] Garcés-Rodríguez, A.; Morales-Morales, D.; Hernández-Ortega, S.; *Acta Cryst.*, **2007**, E63, m479.
- [53] Newkome, G. R.; Theriot, K. J.; Fronczek, F. R.; Villar, B. *Organometallics* **1989**, 8, 2513.
- [54] Peach, M. E. *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 2699.

## **ANEXO 1. Artículo**

Avances preliminares de este trabajo fueron publicados en el año 2007 bajo el título:

**[2,2'-Bipyridyl]platinum(II) Complexes with Fluorinated Benzenethiolate Ligands:  
Synthesis and Structural Elucidation.**

A continuación se presenta este artículo, el cual puede ser encontrado bajo la siguiente referencia:

Corona-Rodríguez, M.; Hernández-Ortega, S.; Valdés-Martínez, J.; Morales-Morales, D.;  
*Supramolecular Chemistry*, **2007**, 19:8, 579.

This article was downloaded by:[morales-morales, David]  
On: 10 December 2007  
Access Details: [subscription number 788302807]  
Publisher: Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954  
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK

## Supramolecular Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713649759>

### [2,2'-Bipyridyl]platinum(II) Complexes with Fluorinated Benzenethiolate Ligands: Synthesis and Structural Elucidation

M. Corona-Rodríguez <sup>a</sup>; S. Hernández-Ortega <sup>a</sup>; J. Valdés-Martínez <sup>a</sup>; D. Morales-Morales <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, México D.F., México

Online Publication Date: 01 December 2007

To cite this Article: Corona-Rodríguez, M., Hernández-Ortega, S., Valdés-Martínez, J. and Morales-Morales, D. (2007) '[2,2'-Bipyridyl]platinum(II) Complexes with Fluorinated Benzenethiolate Ligands: Synthesis and Structural Elucidation', *Supramolecular Chemistry*, 19:8, 579 - 585

To link to this article: DOI: 10.1080/10610270701432460

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10610270701432460>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article maybe used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# [2,2'-Bipyridyl]platinum(II) Complexes with Fluorinated Benzenethiolate Ligands: Synthesis and Structural Elucidation

M. CORONA-RODRÍGUEZ, S. HERNÁNDEZ-ORTEGA, J. VALDÉS-MARTÍNEZ and D. MORALES-MORALES\*

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán 04510, México D.F., México

(Received 28 February 2007; Accepted 3 May 2007)

A series of platinum thiolate complexes of the type  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SR}_F)_2]$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridyl and  $\text{SR}_F = ^-\text{SC}_6\text{F}_5$  (1),  $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$  (2)) have been synthesized in good yields by metathetical reactions of  $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$  with  $[\text{Pb}(\text{SR}_F)_2]$ , ( $\text{SR}_F = ^-\text{SC}_6\text{F}_5$ ,  $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ ) and their crystal structures determined. The effect of the different thiolates in the structural properties of the complexes both in the solid state and in solution have been analyzed. The analyses in solid state suggests that the difference in  $\pi$ - $\pi$  interactions among the aromatic rings may cause the different arrangements of the molecules in the crystal structures.

**Keywords:** 2,2'-Bipyridyl (*bpy*); Fluorinated thiolate complexes; Platinum complexes; Crystal engineering;  $\pi$ - $\pi$  Stacking

## INTRODUCTION

2,2'-Bipyridyl (*bpy*) is probably one of the most widely employed ligands in different areas of chemistry including coordination and organometallics [1]. In general this compound coordinates in a N–N chelate fashion, a fact that has attracted the attention of catalytic chemists due to the potential stability that this ligand may confer to the transition metal complexes that are formed [2]. Moreover, *bpy* can be easily functionalized, thus providing a tunable framework both in sterics and electronics [1,3]. The virtues that this ligand and their analogs have shown in these areas have become fundamental on its employment in the relatively new areas of chemistry such as supramolecular chemistry, self assembly and molecular recognition [1,4,5]. This is due to the fact that *bpy* may act as a blocking ligand thus reducing the degrees of freedom and enabling chemists to attain predictable structures that,

in combination with transition metals of group 10 (in particular Pd and Pt), may afford highly ordered structures in the solid state [1,3,6,7].

Also the interest and significance that fluoro-compounds and the study of their interactions in the life sciences and solid state materials has increased steadily in the last decade, turning out to be a useful tool in crystal engineering [8–12].

In addition, platinum group metal complexes containing *bpy* and monodentated thiolate ligands on its structure are rare [13–17], due in part to the well known tendency of these complexes to polymerize [18], affording in most of the cases intractable solids. Moreover, the chemistry of aromatic sterically hindered thiols has been extensively studied in recent years due to the importance that some of its complexes may play as models for active sites in metalloproteins [19–21]. This is particularly true in the case of nitrogenase, thought to be the key catalyst in the reduction of dinitrogen to ammonia [22–26]. Some complexes have also been used as highly active catalysts in allylic alkylation and C–C coupling reactions [27–29]. Among the sterically hindered thiolate ligands, fluorinated benzenethiols have occupied an important place over other sterically hindered thiols due to the facility with which steric and electronic properties can be tuned by merely changing the fluorine substitution in the aromatic ring [27–33] thus allowing them to stabilize complexes with unusual geometries, oxidation states and intra- or intermolecular interactions [34–37]. Hence, given our continuous interest in the design and synthesis of transition metal complexes including fluorinated thiolates for the fine tuning

\*Corresponding author. E-mail: damor@servidor.unam.mx



of the electronics and due to the success that we have attained before by using fluorinated anilines [38], we would like to report here the synthesis of complexes of the type  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SR}_F)_2]$  and the potential identification of the electronic effects of the different fluorinated thiolates over the structures of these species in the solid state.

## RESULTS

The reaction of one equivalent of the lead salt of the corresponding thiolate  $[\text{Pb}(\text{SR}_F)_2]$  ( $\text{SR}_F = ^-\text{SC}_6\text{F}_5$ ,  $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ ) with one equivalent of  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{Cl})_2]$  afford complexes  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (**1**) [15,39] and  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**2**) in good yields. Both compounds were obtained as analytically pure products from recrystallization of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  solvent systems. Given the similarity in the structures of these complexes, common features in their spectroscopic properties exist. The information obtained from  $^1\text{H}$  NMR of the series of complexes is not very informative since only common signals due to the presence of the aromatics of the *bpy* ligand are observed between  $\delta$  9.98 ppm and 7.63 ppm. Additionally, for complex **2**, a multiplet due to the presence of the proton of the ligands  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$  is observed between  $\delta$  6.77 ppm and 6.65 ppm.

The  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR experiments of the synthesized complexes reveal the fluorinated thiolates to be present, with typical splitting patterns for the ligands  $^-\text{SC}_6\text{F}_5$  (**1**) and  $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$  (**2**) [27]. The observed patterns are in agreement with the proposed formulations. Additionally, analysis by  $\text{FAB}^+$ -Mass spectrometry shows in both cases the molecular ions with the appropriate isotope distribution [40]. Other

important peaks in the spectra correspond to the consecutive loss of the two thiolate ligands in both cases at 550 and 532  $m/z$  respectively for (**1**) and (**2**) and at 350  $m/z$  for both complexes. Elemental analyses for both complexes are consistent with the proposed formulations.

Crystals suitable for single crystal X-ray diffraction analysis (Table I) were obtained for both complexes, once again these compounds share a number of molecularly common structural features, but also important differences in their crystal structures. The crystal structure of **1** presents two molecules, from now on referred as Pt1 and Pt2, in the asymmetric unit. In Pt2 one of the  $\text{SR}_F$  rings is disordered over two positions. Not considering this disordered ring there are no significant differences in geometry between the two molecules (Table II). In **2** only one molecule is present in the asymmetric unit. The molecular structures of **1** and **2** can be defined as slightly distorted square planar, having the platinum centers with the *bpy* ligand coordinated in a bidentate manner and completing the coordination sphere the two thiolates adopting a *cis* conformation, each *trans* to one nitrogen of the *bpy* ligand (Figs. 1 and 2). All bond distances and angles are within the expected values (Table II).

The aromatic rings of the thiolates are not coplanar, the angle between the planes of the rings is  $9.28^\circ$  and  $7.08^\circ$  for (**1**) and (**2**), respectively. The planes of the rings lie approximately normal to the plane of the *bpy* rings (dihedral angles  $80.70^\circ$  and  $86.84^\circ$  (**1**) and  $81.16^\circ$  and  $87.23^\circ$  (**2**)). The closest intermolecular Pt...Pt distances are 5.692 Å and 4.508 Å for **1** and **2**.

The crystal packing of both molecules **1** and **2** is very different, this difference can be explained

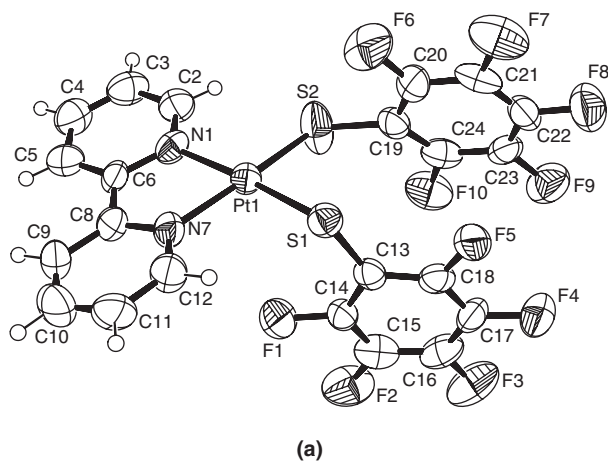
TABLE I Summary of crystal structure data for complexes  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (**1**) and  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**2**)

Empirical formula	$\text{C}_{44}\text{H}_{16}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{Pt}_2\text{S}_4$ ( <b>1</b> )	$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{F}_8\text{N}_2\text{PtS}_2$ ( <b>2</b> )
Formula weight	1499.03	713.53
Temperature, K	291(2)	291(2)
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$\text{P}2_1/\text{n}$	$\text{C}2/\text{c}$
<i>a</i> , Å	13.2912(6)	26.5091(14)
<i>b</i> , Å	17.4189(8)	12.8298(7)
<i>c</i> , Å	19.2070(9)	14.3716(7) Å
$\beta$ o	98.744(1)	118.373(1)
Volume, Å <sup>3</sup>	43.95.1(4)	4300.7(4)
Z	4	8
Density (calc.), g/cm <sup>3</sup>	2.265	2.204
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	6.676	6.803
F(000)	2832	2704
Reflections collected	35641	17324
Independent reflections	7733 [R(int) = 0.1235]	3792 [R(int) = 0.0428]
Max. and Min. Trans.	0.7549 and 0.3601	0.2781 and 0.1402
Absorption correction	Analytical	Integration
Data/restraints/parameters	7733 / 0 / 661	3792 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.683	0.954
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0602	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0434
R indices (all data)	R1 = 0.0842, wR2 = 0.0677	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0450
Largest diff. peak/hole, eÅ <sup>-3</sup>	1.294 / -0.640	0.776 / -0.777

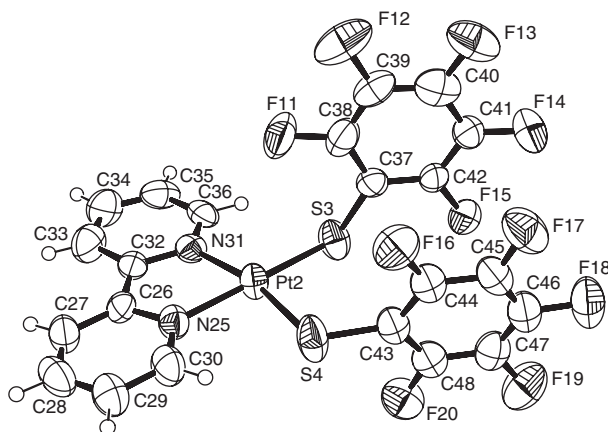
TABLE II Selected bond lengths (Å) and angles (°) for [Pt(*bpy*)(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (1) and [Pt(*bpy*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (2)

1 (Molecule Pt1)		1 (molecule Pt2)		2	
Pt(1)-N(1)	2.052(7)	Pt(2)-N(25)	2.050(7)	Pt(1)-N(1)	2.064(4)
Pt(1)-N(7)	2.047(6)	Pt(2)-N(31)	2.046(7)	Pt(1)-N(7)	2.066(3)
Pt(1)-S(1)	2.270(3)	Pt(2)-S(3)	2.294(2)	Pt(1)-S(1)	2.282(1)
Pt(1)-S(2)	2.300(2)	Pt(2)-S(4)	2.315(5)	Pt(1)-S(2)	2.295(1)
		Pt(2)-S(4A)	2.269(6)		
N(7)-Pt(1)-N(1)	79.7(3)	N(31)-Pt(2)-N(25)	78.5(3)	N(7)-Pt(1)-N(1)	78.9(1)
S(1)-Pt(1)-S(2)	94.64(9)	S(3)-Pt(2)-S(4)	95.90(13)	S(1)-Pt(1)-S(2)	89.81(5)
		S(4A)-Pt(2)-S(3)	93.00(15)		
N(1)-Pt(1)-S(1)	91.5(2)	N(31)-Pt(2)-S(3)	95.2(2)	N(1)-Pt(1)-S(1)	94.8(1)
N(7)-Pt(1)-S(2)	94.3(2)	N(25)-Pt(2)-S(4)	89.8(2)	N(7)-Pt(1)-S(2)	96.1(1)
		N(25)-Pt(2)-S(4A)	94.1(2)		
N(1)-Pt(1)-S(2)	173.9(2)	N(25)-Pt(2)-S(3)	172.3(2)	N(1)-Pt(1)-S(2)	174.2(1)
N(7)-Pt(1)-S(1)	169.0(2)	N(31)-Pt(2)-S(4)	166.0(2)	N(7)-Pt(1)-S(1)	171.9(1)
		N(31)-Pt(2)-S(4A)	165.5(2)		

by considering the organization of the aromatic rings in the crystal structures as shown in Figs. 3 and 4. In **1** the aromatic rings SR<sub>F</sub> of both molecules Pt1 and Pt2 do not present intramolecular interaction between them; as indicated by the long centroid···centroid distances, Cg···Cg, of 4.25 Å and 4.14 Å, respectively.



(a)



(b)

FIGURE 1 An ORTEP representation, showing the atom labeling scheme, of the structure of [Pt(*bpy*)(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) at 50% probability, H atoms are shown as circles of arbitrary radius. In (b) for clarity only the major component of the disordered ring (S4R<sub>F</sub>) is shown.

One of the aromatic rings of Pt2, S3R<sub>F</sub>, is below the ring S10R<sub>F</sub> of a Pt1 molecule at  $(-1/2 + x, 3/2 - y, 1/2 + z)$ , and the ring S4R<sub>F</sub> is on top of the N1-pyridine ring of a Pt1-*bpy* molecule at  $(x, 1 + y, z)$ . On the other side both *bpy* rings of Pt2 are on top the *bpy* rings of another Pt2 molecule at  $(1 - x, 2 - y, 1 - z)$ .

In **2** the relations are more simple, the SR<sub>F</sub> groups present an intramolecular  $\pi$ - $\pi$  interaction between them (Table III). Their crystal packing shows the SR<sub>F</sub> rings of one molecule on top of the SR<sub>F</sub> ring of another molecule at  $(-x, 1 - y, 1 - z)$ . The aromatic rings of the *bpy*'s are on top of the *bpy* rings of another molecule at  $(-x, y, 1/2 - z)$ .

## DISCUSSION

C. Janiak [41] reported a geometrical analysis on  $\pi$ - $\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands based on a Cambridge Structural Database search. He found that a face-to-face  $\pi$ - $\pi$  alignment where most of the ring-plane area overlaps is a rare phenomenon and that the usual  $\pi$  interaction is an offset or slipped stacking, i.e., the rings are parallel

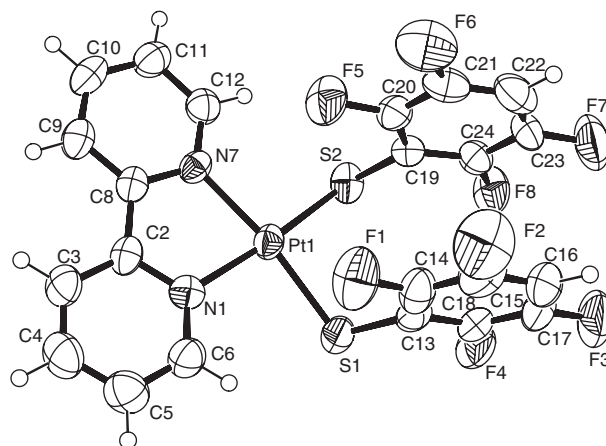


FIGURE 2 An ORTEP representation, showing the atom labeling scheme, of the structure of [Pt(*bpy*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**2**) at 50% probability, H atoms are shown as circles of arbitrary radius.

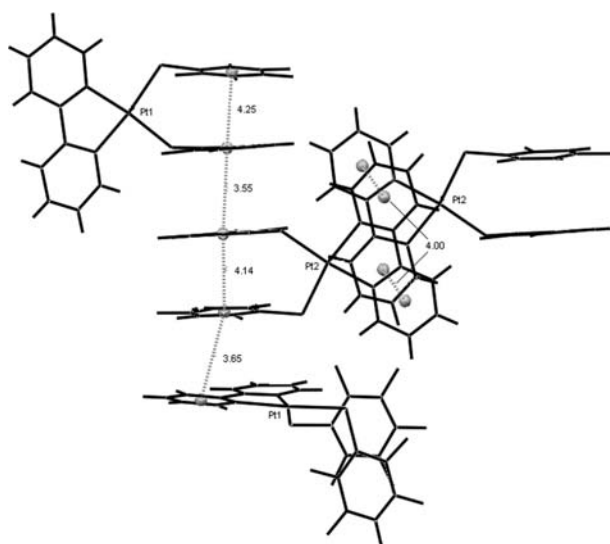


FIGURE 3 Representation of the aromatic rings organization, with centroid-centroid distances (Å), for complex 1.

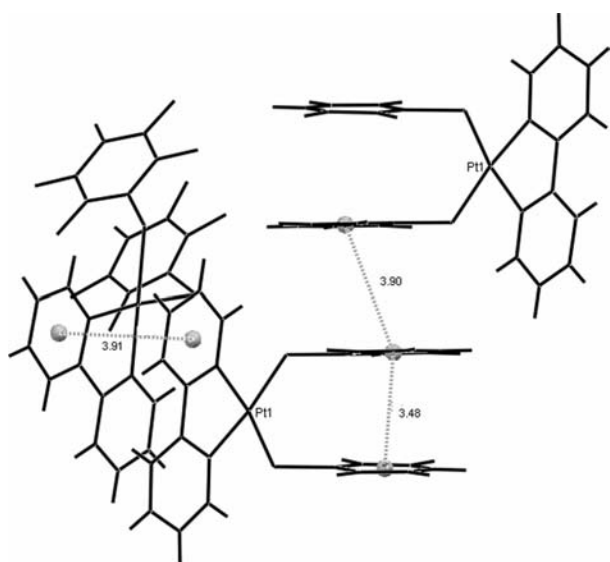


FIGURE 4 Representation of the aromatic ring organization, including centroid-centroid distances (Å), for complex 2.

displaced. The ring normal and the vector between the ring centroids form an angle of about  $20^\circ$  up to centroid-centroid distances of  $3.8 \text{ \AA}$ . The following discussion is based on these values and the consideration that similar distances and angles will indicate  $\pi$ - $\pi$  interactions for the  $\text{SR}_F$  aromatic rings.

From a molecular point of view the main difference between **1** and **2** is that in **2** the  $\text{SR}_F$  rings have a geometry that is in agreement with an intermolecular  $\pi$ - $\pi$  interaction between them (Table III). This suggests that the presence of a H atom in the  $\text{SR}_F$  rings of **2** allows the molecules to find a geometry where an attractive interaction between them is possible, while this is not possible in **1**. It is noteworthy that the fluorinated thiolate rings of the related Pt(II)-dppf (dppf = diphenylphosphineferrocene) complex with perfluorinated thiophenols,  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  [35] also does not show  $\pi$  stacking in the solid state.

The presence of two different molecules in **1** is related to the different interactions they show in the crystal structure. The  $\text{SR}_F$  rings exhibit  $\pi$ - $\pi$  interactions with two different aromatic rings of two other molecules. One of them interacts with an  $\text{SR}_F$  ring of another molecule, but now the S atoms point in the opposite directions allowing a positive dipole of one molecule to interact with the negative dipole of the other. The other  $\text{SR}_F$  rings interact with the pyridine ring of another molecule once more in a geometry that allows the interaction of opposite dipoles (Fig. 5). It is interesting that these important differences are due to the mere presence of an extra fluorine atom in the aromatic ring.

The other possible interactions between the aromatic rings in **1** and **2** can hardly be considered as  $\pi$ - $\pi$  interactions and their presence may be due more to a geometric close packing of the molecules (van der Waals interactions), than significant  $\pi$ - $\pi$  interactions.

Additionally, Janiak and co-workers have recently reported on the importance of C-H...F-C hydrogen bonds [12] and although this kind of interaction does not seem to be relevant in this study (Table IV) their potential relevance can not be ruled out and

TABLE III Geometry of  $\pi$ - $\pi$  interactions

<b>1</b>						
Cg(I)-Cg(J)	Cg-Cg (Å) <sup>†</sup>	$\alpha$ (°) <sup>‡</sup>	$\beta$ (°) <sup>¶</sup>	$\gamma$ (°) <sup>§</sup>	(Å) <sup>  </sup>	(Å) <sup>#</sup>
Cg(C37-C42)-Cg(C13-C18) <sup>††</sup>	3.552(6)	0.58	17.89	17.32	3.390	3.380
Cg(C43-48)-Cg(N1/C2-C6) <sup>†††</sup>	3.648(9)	6.67	24.74	21.16	3.402	3.313
Cg(C13-C18)-Cg(C19-C24)	4.253(6)	9.34	46.77	37.95	3.354	2.914
Cg(C37-C42)-Cg(C43-C48)	4.143(10)	7.24	43.05	35.82	3.361	3.028
Cg(N25/C26-C30)-Cg(N31/C32-C36) <sup>¶¶</sup>	4.004(6)	4.26	28.44	32.70	3.370	3.521
<b>2</b>						
Cg(C13-C18)-Cg(19-24)	3.478(3)	7.08	12.43	19.51	3.278	3.397
Cg(N1/C2-C6)-Cg(N7/C8-C12) <sup>§§</sup>	3.905(3)	3.68	27.90	29.02	3.415	3.451
Cg(C19)-Cg(C19-C24) <sup>   </sup>	3.899(3)	19.84	19.84	3.667	3.667	1.323

<sup>†</sup> Dihedral angle between planes I and J. <sup>‡</sup> Angle between Cg(I)-Cg(J) vector and normal to plane I. <sup>¶</sup> Angle between Cg(I)-Cg(J) vector and normal to plane J. <sup>§</sup> Distance between ring centroids. <sup>||</sup> Perpendicular distance of Cg(I) on ring J. <sup>#</sup> Perpendicular distance of Cg(J) on ring I. <sup>††</sup>  $-1/2 + x, 3/2 - y, 1/2 + z$ . <sup>†††</sup>  $x, 1 + y, z$ . <sup>¶¶</sup>  $1 - x, 2 - y, 1 - z$ . <sup>§§</sup>  $-x, y, 1/2 - z$ . <sup>|||</sup>  $-x, 1 - y, 1 - z$ .

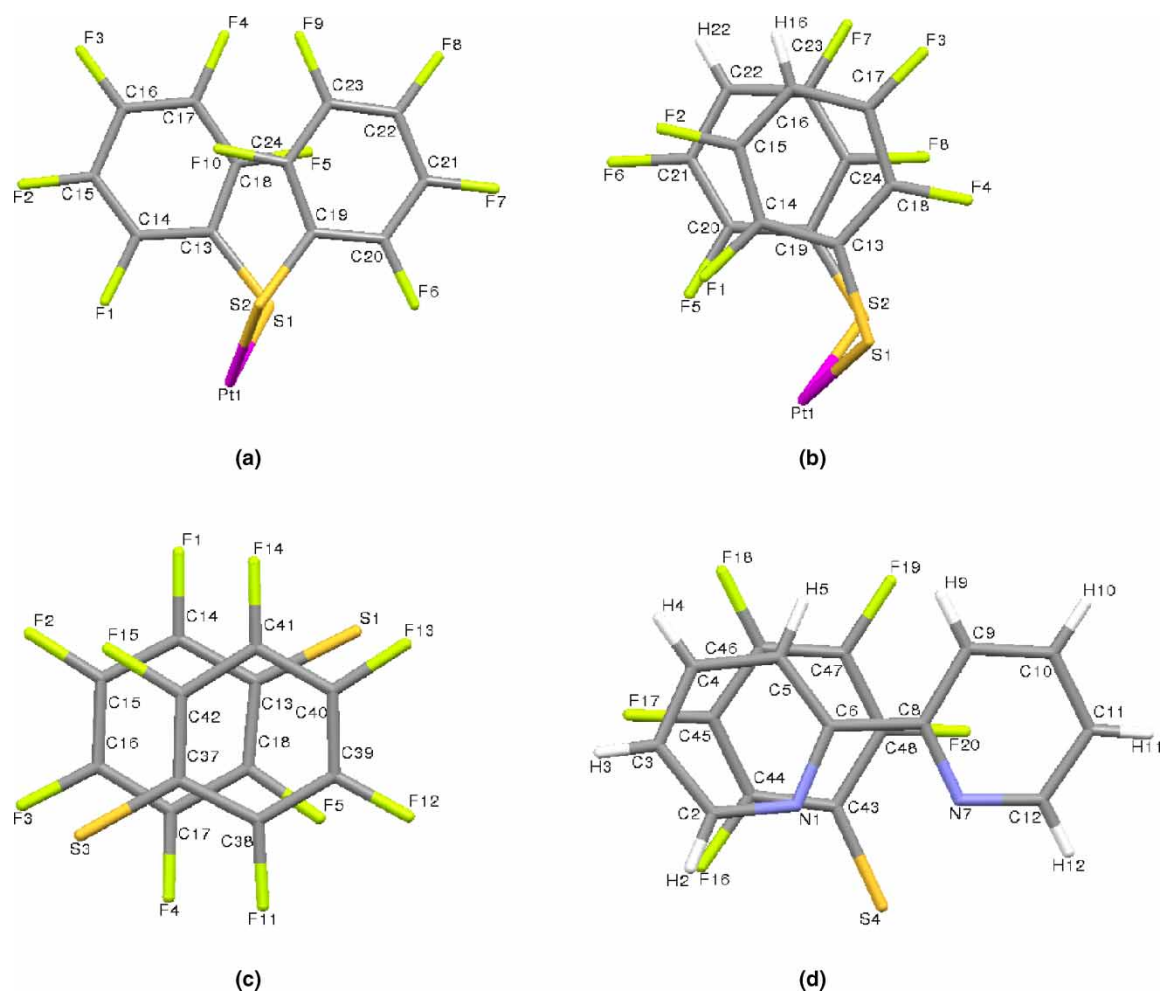


FIGURE 5 Representation of: (a) repulsive intramolecular interaction between  $SR_F$  rings in **1**; (b) intramolecular  $\pi$ - $\pi$  interactions between the  $SR_F$  rings in **2**; (c) intermolecular  $\pi$ - $\pi$  interactions in between  $S1R_F$  and  $S3R_F$  rings in **1**; (d) intermolecular  $\pi$ - $\pi$  interactions in between  $SR_F$ -py rings **1**.

further studies similar to those reported by Janiak have to be performed in order to weigh the real repercussions of these bonds on the solid state structures.

In summary, we have reported an efficient and facile, high yield synthetic procedure for the synthesis of monomeric  $[Pt(bpy)(SR_F)_2]$  complexes and studied the effect of having fluorinated thiophenolates on their structures in the solid state.

The simple presence of one extra F atom in one of the molecules has an important influence in molecular packing that can be explained through  $\pi$ - $\pi$  interactions of the aromatic rings. Due to the importance that palladium compounds have had in metal mediated organic synthesis efforts aimed to employ these compounds in C-C, C-S and C-N cross coupling reactions are currently under investigation.

TABLE IV Hydrogen bonds ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) for: **1** and **2**.

<b>1</b>	D-H...A	D-H/ $\text{\AA}$	H...A/ $\text{\AA}$	D...A/ $\text{\AA}$	D-H...A/ $^\circ$	Symmetry operation for A
	C4-H4...F4	0.9300	2.4400	3.132(12)	131.00	$-1 + x, y, z$
	C5-H5...F11	0.9300	2.5500	3.472(12)	173.00	$-1/2 + x, 3/2 - y, -1/2 + z$
	C9-H9...F11	0.9300	2.3400	3.271(12)	177.00	$-1/2 + x, 3/2 - y, -1/2 + z$
	C36-H36... F4	0.9300	2.5300	3.127(11)	123.00	$-1/2 + x, 3/2 - y, 1/2 + z$
<b>2</b>						
	C3-H3... F5	0.9300	2.3500	3.138(7)	143.00	$-x, -y, 1 - z$
	C9-H9... F5	0.9300	2.4000	3.240(6)	149.00	$-x, -y, 1 - z$



## EXPERIMENTAL

## Materials and Methods

Unless stated otherwise, all reactions were carried out in the open air, solvents were dried using established procedures [42] and distilled under dinitrogen immediately prior to use. The IR spectra were recorded on a Nicolet-Magna 750 FT-IR spectrometer as nujol mulls. The  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz) spectra were recorded on a JEOL GX300 spectrometer. Chemical shifts are reported in ppm down field of TMS using the solvent ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 7.27$ ) as an internal standard.  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were recorded with complete proton decoupling and are reported in ppm using  $\text{C}_6\text{F}_6$  as an external standard. Elemental analyses were determined on a Perkin-Elmer 240. Positive-ion FAB mass spectra were recorded on a JEOL JMS-SX102A mass spectrometer operated at an accelerating voltage of 10 Kv. Samples were desorbed from a nitrobenzyl alcohol (NOBA) matrix using 3 KeV xenon atoms. Mass measurements in FAB are performed at a resolution of 3000 using magnetic field scans and the matrix ions as the reference material or, alternatively, by electric field scans with the sample peak bracketed by two (polyethylene glycol or cesium iodide) reference ions.

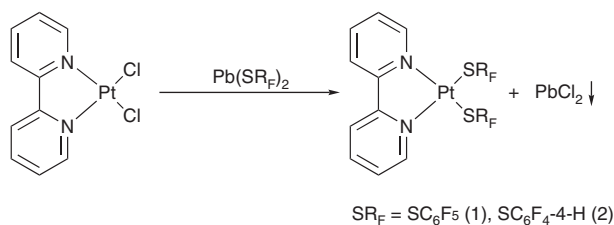
The 2,2'-bipyridyl (*bpy*),  $\text{HSC}_6\text{F}_5$ ,  $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$  and  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  were obtained commercially from Aldrich Chem. Co and Pressure Chemical Co. respectively. Compounds  $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$  [43] and  $[\text{Pb}(\text{SR}_\text{F})_2]$  [44]  $\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{F}_4\text{-4-H}$  were synthesized according to the published procedures.

General Procedure for the Synthesis of the Complexes  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SR}_\text{F})_2]$ 

All the complexes were obtained using the same experimental procedure. As a representative example the synthesis of  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  is described (Scheme 1).

Synthesis of  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (1)

To a solution of  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{Cl})_2]$  (50.0 mg, 0.1184 mmol) in acetone (20 mL), a solution of  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (72 mg, 0.1184 mmol) in acetone (20 mL) was added dropwise under stirring, the resulting red-brick solution was allowed to stir overnight, after which time the



SCHEME 1 Metathesis Reactions for the synthesis of the complexes  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SR}_\text{F})_2]$ .

solution was filtered through a short plug of Celite<sup>®</sup> and the solvent removed under vacuum. The residue was recrystallized from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -hexane, to afford **1** as a deep red microcrystalline powder. Yield 64.5%. M.p. = 251–254°C; NMR- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  9.98–9.84 (*m*, *bpy*, 2H), 8.22–8.16 (*m*, *bpy*, 4H), 7.68–7.63 (*m*, *bpy*, 2H); NMR- $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  –131.87 (*m*,  $^3J_{\text{Fo-Fm}} = 19.74$  Hz, *o-F*), –160.12 (*t*,  $^3J_{\text{Fm-Fp}} = 19.74$  Hz, *p-F*), –166.87 (*m*,  $^4J_{\text{Fo-Fp}} = 5.64$ , *m-F*). Elem. Anal. Calculated for  $[\text{C}_{22}\text{H}_8\text{F}_{10}\text{N}_2\text{Pt}_1\text{S}_2]$  Calc.%: C: 35.25, H: 1.08. Found%: C: 34.92, H: 1.06. MS-FAB<sup>+</sup>  $[\text{M}^+] = 749$  (25%) *m/z*.

Synthesis of  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (2)

$[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{Cl})_2]$  (50.0 mg, 0.1184 mmol) in acetone (20 mL), a solution of  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (67.4 mg, 0.1184 mmol) in acetone (20 mL). M.p. = 255–256°C. Yield 60.7%. NMR- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  10.00–9.87 (*m*, *bpy*, 2H), 8.21–8.19 (*m*, *bpy*, 4H), 7.70–7.65 (*m*, *bpy*, 2H), 6.77–6.65 (*m*,  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ , 2H); NMR- $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  –132.48 (*m*, *o-F*), –140.85 (*m*, *m-F*). Elem. Anal. Calculated for  $[\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{F}_8\text{N}_2\text{Pt}_1\text{S}_2]$  Calc.%: C: 37.03, H: 1.41. Found%: C: 37.06, H: 1.42. MS-FAB<sup>+</sup>  $[\text{M}^+] = 713$  (5%) *m/z*.

Data Collection and Refinement for  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (1) and  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (2)

Crystalline red–orange prisms of **1** and **2** were grown independently by slow evaporation of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH solvent systems, and mounted on glass fibers. In all cases, the X-ray intensity data were measured at room temperature on a Bruker SMART APEX CCD-based X-ray diffractometer system equipped with a Mo-target X-ray tube ( $\lambda = 0.71073$  Å). The detector was placed at a distance of 4.837 cm from the crystals in all cases. A total of 1800 frames were collected with a scan width of  $0.3^\circ$  in  $\omega$  and an exposure time of 10 sec/frame. The frames were integrated with the Bruker SAINT software package [45] using a narrow-frame integration algorithm. The integration of the data was done using a monoclinic unit cell in both cases to yield a total of 35641 and 17324 reflections for **1** and **2** respectively to a maximum  $2\theta$  angle of  $50.00^\circ$  ( $0.93$  Å resolution), of which 7733 (**1**) and 3792 (**2**) were independent. Analysis of the data showed in all cases negligible decays during data collections. The structures were solved by direct methods using the SHELXS-97 [46] program. The remaining atoms were located via a few cycles of least squares refinements and difference Fourier maps, using the space group  $P2_1/n$  with  $Z = 4$  for **1** and  $C2/c$  with  $Z = 8$  for **2**. The  $\text{S}4\text{R}_\text{F}$  in **1** was refined with statistical disorder over two positions with site occupancies of 0.60 ( $\text{S}4\text{C}43\text{--C}48$ ,  $\text{F}16\text{--F}20$ ) and 0.40 ( $\text{S}4\text{A}$ ,  $\text{C}43\text{A--C}48\text{A}$ ,  $\text{F}16\text{A--F}20\text{A}$ ). Hydrogen atoms were input at calculated positions, and allowed to ride on the

atoms to which they are attached. Thermal parameters were refined for hydrogen atoms on the phenyl groups using a  $U_{eq} = 1.2 \text{ \AA}^2$  to the preceding atom in all cases. For all complexes, the final cycle of refinement was carried out on all non-zero data using SHELXL-97 [46] and anisotropic thermal parameters for all non-hydrogen atoms. The details of the structure determinations are given in Table I and selected bond lengths ( $\text{\AA}$ ) and angles ( $^\circ$ ) are given in Table II. The numbering of the atoms is shown in Figs. 1 and 2 respectively (ORTEP) [47]. CCDC 638434 and 638435 contain the supplementary crystallographic data for **1** and **2**. The data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or E-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)

### Acknowledgements

M. C-R would like to thank CONACYT for financial support. The authors would like to thank Chem. Eng. Luis Velasco Ibarra, M. Sc. Francisco Javier Pérez Flores, Eréndira García Ríos and Ma. de las Nieves Zavala for their invaluable help in the running of the  $\text{FAB}^+$ -Mass, IR and  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  spectra respectively. The support of this research by CONACYT (J41206-Q, 40332-Q) and DGAPA-UNAM (IN114605, IN216806) is gratefully acknowledged.

### References

- [1] Kaes, C.; Katz, A.; Hosseini, M. W. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553.
- [2] Malkov, A. V.; Kocovsky, P. *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 1737.
- [3] Fallahpour, R. A. *Curr. Org. Synth.* **2006**, *3*, 19.
- [4] Balzani, V.; Bergamini, G.; Marchioni, F.; Ceroni, P. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1254.
- [5] Ye, B. H.; Tong, M. L.; Chem, X. M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 545.
- [6] Suzuki, Y.; Osakada, K. *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 331.
- [7] Sliwa, W.; Deska, M. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, *64*, 435.
- [8] Reichenbacher, K.; Süß, H. I.; Hullinger, J. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 22.
- [9] Deacon, G. B.; Elliott, P. W.; Erven, A. P.; Meyer, G. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 843.
- [10] Ruiz, J.; Martínez, M. T.; Vicente, C.; Rodríguez, V.; López, G.; Pérez, J.; Chaloner, P. A.; Hitchcock, P. B. *Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2227.
- [11] Babai, A.; Deacon, G. B.; Erven, A. P.; Meyer, G. *Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 639.
- [12] Althoff, G.; Ruiz, J.; Rodríguez, V.; López, G.; Pérez, J.; Janiak, C. *Cryst. Eng. Commun.* **2006**, *8*, 662.
- [13] Cummings, S. D.; Cheng, L.-T.; Eisenberg, R. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 440.
- [14] Weinstein, J. A.; Zheligovskaya, N. N.; Mel'nikov, M. Y.; Hartl, F. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2459.
- [15] Weinstein, J. A.; Blake, A. J.; Davies, E. S.; Davis, A. L.; George, M. W.; Grills, D. C.; Lileev, I. V.; Maksimov, A. M.; Matousek, P.; Mel'nikov, M. Y.; Parker, A. W.; Platonov, V. E.; Towrie, M.; Wilson, C.; Zheligovskaya, N. N. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7077.
- [16] Kato, M.; Okamura, T.-A.; Yamamoto, H.; Ueyama, N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1966.
- [17] Weinstein, J. A.; Tierney, M. T.; Davies, E. S.; Base, K.; Robeiro, A. A.; Grinstaff, M. W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4544.
- [18] Dilworth, J. R.; Hu, J. *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, *40*, 411.
- [19] Bertini, I.; Gray, H. B.; Lippard, S. J.; Valentine, J. S. *Bioinorganic Chemistry*; chap 7 University Science Books: USA, 1994.
- [20] Nguyen, D. H.; Hsu, H.-F.; Millar, M.; Koch, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8963.
- [21] Niemoth-Anderson, J. D.; Clark, K. A.; George, T. A.; Ross, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3977.
- [22] Maisela, L. L.; Crouch, A. M.; Darkwa, J.; Guzei, I. A. *Polyhedron* **2001**, *20*, 3189.
- [23] Crespo, O.; Canales, F.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A. *Organometallics* **1999**, *18*, 3142.
- [24] Noh, D.-Y.; Seo, E.-M.; Lee, H.-J.; Jang, H.-Y.; Choi, M.-G.; Kim, Y. H.; Hong, J. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1939.
- [25] de Castro, V. D.; de Lima, G. M.; Porto, A. O.; Siebald, H. G. L.; de Souza Filho, J. D.; Ardisson, J. D.; Ayala, J. D.; Bombieri, G. *Polyhedron* **2004**, *23*, 63.
- [26] Baumann, T. F.; Sibert, J. W.; Olmstead, M. M.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2639.
- [27] Herrera-Álvarez, C.; Gómez-Benítez, V.; Redón, R.; García, J. J.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2464.
- [28] Redón, R.; Torrens, H.; Wang, Z.; Morales-Morales, D. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 16.
- [29] Fierro-Arias, J. G.; Redón, R.; García, J. J.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *J. Mol. Cat. A Chem.* **2005**, *233*, 17.
- [30] Redón, R.; Cramer, R.; Bernès, S.; Morales, D.; Torrens, H. *Polyhedron* **2001**, *20*, 3119.
- [31] Redón, R.; Torrens, H.; Hahn, F. E.; Lügger, T.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *J. Mol. Struct.* **2003**, *655*, 423.
- [32] Morales-Morales, D.; Zheng, Y.; Dilworth, J. R.; Redón, R.; Torrens, H. *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, *314*, 37.
- [33] García, J.; Martín, E.; Morales, D.; Torrens, H. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *207*, 93.
- [34] Estudiante-Negrete, F.; Redón, R.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1651.
- [35] Garcés-Rodríguez, A.; Morales-Morales, D.; Hernández-Ortega, S. *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m479.
- [36] Reddy, L. S.; Nangia, A.; Lynch, V. M. *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 89.
- [37] Fox, D. B.; Liantonio, R.; Metrangolo, P.; Pilati, T.; Resnati, G. *J. Fluor. Chem.* **2004**, *125*, 271.
- [38] Baldovino-Pantaleón, O.; Morales-Morales, D.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A.; Valdés-Martínez, J. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 117.
- [39] The synthesis of complex **1** being reported previously [15] however the procedure showed complicated results since both anhydrous and oxygen free condition are required. The present synthesis avoids this situation and the yields attained are considerable higher in comparison with those reported.
- [40] Manura, J. J.; Manura, D. J. *Isotope Distribution Calculator*; Scientific Instrument Service: London, 1996.
- [41] Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885.
- [42] Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press: Oxford, 1988.
- [43] Newkome, G. R.; Theriot, K. J.; Fronczek, F. R.; Villar, B. *Organometallics* **1989**, *8*, 2513.
- [44] Peach, M. E. *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2699.
- [45] Bruker AXS, *SAINT Software Reference Manual*; Bruker: Madison, WI, 1998.
- [46] Sheldrick, G. M. *SHELXTL NT Version 6.10, Program for Solution and Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen: Germany, 2000.
- [47] Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.

**ANEXO 2. Constancia de participación en el 43° Congreso Mexicano de Química, 27° Congreso Nacional de Educación Química.**

Avances preliminares de este trabajo fueron presentados en el marco de las actividades científicas del **43° Congreso Mexicano de Química, 27° Congreso Nacional de Educación Química**, organizado por la Sociedad Química de México A.C. El cual fue celebrado en Tijuana, Baja California del 27 de septiembre al 1 de octubre de 2008.



# SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

Extiende la presente

*Constancia*

A los autores:

**EST. MARCO CORONA RODRÍGUEZ, DR. DAVID MORALES MORALES**

Del trabajo intitulado:

**SÍNTESIS Y DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS TIPO [(2,2-bpy)PLATINO(II)]  
CON LIGANTES BENCENIOLATO FLUORADOS**

que presentaron en el marco de las actividades científicas del

**43° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA**  
**27° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA**

celebrados en Tijuana, Baja California  
27 de septiembre - 1° de octubre de 2008

Dr. Guillermo Delgado Lamas  
Presidente Nacional - SQM

Dr. Eusebio Juáresti Cosío  
Presidente de Congresos

Presidente de Sesión



## ANEXO 3. Datos cristalográficos.

### Compuesto 1. (figura 2.2.1.3.1)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 078mmd05.

Identification code	078mmd05
Empirical formula	C44 H16 F20 N4 Pt2 S4
Formula weight	1499.03
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 1/n
Unit cell dimensions deg.	a = 13.2912(6) Å    alpha = 90 deg. b = 17.4189(8) Å    beta = 98.744(1) c = 19.2070(9) Å    gamma = 90 deg.
Volume	4395.1(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	2.265 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	6.676 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2832
Crystal size	0.20 x 0.06 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.75 to 25.00 deg.
Index ranges	-15<=h<=15, -20<=k<=20, -22<=l<=22
Reflections collected	35641
Independent reflections	7733 [R(int) = 0.1235]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.7549 and 0.3601
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7733 / 0 / 661

Goodness-of-fit on $F^2$	0.683
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0602
R indices (all data)	R1 = 0.0842, wR2 = 0.0677
Largest diff. peak and hole	1.294 and -0.640 e. $\text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 078mmd05.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	1700(1)	8885(1)	1878(1)	48(1)
S(1)	1007(2)	9916(2)	1259(2)	95(1)
S(2)	159(2)	8377(1)	2052(1)	52(1)
F(1)	1205(4)	9239(3)	3353(2)	80(2)
F(2)	379(5)	10284(4)	4093(3)	100(2)
F(3)	-1605(5)	10653(3)	3778(3)	103(2)
F(4)	-2802(4)	9917(3)	2719(3)	97(2)
F(5)	-2000(3)	8845(3)	1969(2)	67(1)
F(6)	-197(5)	8842(3)	202(3)	95(2)
F(7)	-2219(5)	8806(3)	-182(3)	99(2)
F(8)	-3424(4)	9778(3)	384(3)	97(2)
F(9)	-2608(4)	10805(3)	1360(3)	90(2)
F(10)	-609(4)	10872(3)	1753(3)	89(2)
N(1)	3144(5)	9232(4)	1772(4)	52(2)
C(2)	3395(7)	9807(6)	1356(5)	64(3)
C(3)	4384(8)	10004(6)	1314(5)	71(3)
C(4)	5131(8)	9618(6)	1724(5)	70(3)
C(5)	4895(7)	9033(6)	2169(4)	66(3)
C(6)	3900(7)	8852(5)	2190(4)	52(2)
N(7)	2541(5)	8100(4)	2512(3)	51(2)
C(8)	3566(7)	8223(5)	2612(4)	49(2)
C(9)	4235(7)	7783(6)	3072(5)	66(3)
C(10)	3826(9)	7191(6)	3425(5)	81(3)
C(11)	2805(9)	7058(6)	3309(5)	75(3)
C(12)	2223(7)	7516(5)	2865(5)	63(3)
C(13)	-346(6)	9037(5)	2598(4)	46(2)
C(14)	199(7)	9412(5)	3169(5)	52(2)
C(15)	-204(9)	9936(6)	3560(5)	66(3)
C(16)	-1223(9)	10125(6)	3402(6)	64(3)
C(17)	-1796(7)	9757(6)	2871(5)	57(3)
C(18)	-1363(7)	9212(5)	2497(4)	47(2)
C(19)	-301(6)	9845(5)	1018(4)	47(2)
C(20)	-753(8)	9347(6)	509(5)	60(3)
C(21)	-1813(9)	9327(6)	306(4)	65(3)
C(22)	-2420(7)	9805(6)	584(5)	54(2)
C(23)	-2008(8)	10328(5)	1055(5)	54(2)
C(24)	-948(8)	10362(5)	1262(5)	60(3)
Pt(2)	6080(1)	8624(1)	4810(1)	52(1)
S(3)	7658(2)	9006(1)	4598(1)	65(1)
F(11)	6695(4)	8040(3)	3318(3)	96(2)
F(12)	7621(5)	7010(4)	2606(3)	110(2)
F(13)	9617(5)	6696(3)	3005(3)	100(2)
F(14)	10703(4)	7478(3)	4072(3)	91(2)
F(15)	9809(3)	8532(3)	4778(2)	67(1)
N(25)	4620(5)	8435(4)	4993(4)	53(2)
C(26)	3890(7)	8911(5)	4671(4)	49(2)
C(27)	2896(7)	8848(6)	4768(5)	70(3)

C (28)	2633 (8)	8304 (7)	5211 (6)	79 (3)
C (29)	3347 (8)	7833 (6)	5579 (5)	72 (3)
C (30)	4341 (7)	7901 (6)	5448 (5)	67 (3)
N (31)	5301 (5)	9466 (4)	4212 (3)	48 (2)
C (32)	4272 (7)	9478 (5)	4217 (4)	50 (2)
C (33)	3666 (8)	10009 (6)	3789 (5)	76 (3)
C (34)	4090 (9)	10524 (6)	3395 (5)	76 (3)
C (35)	5114 (9)	10530 (5)	3415 (5)	71 (3)
C (36)	5688 (7)	9987 (5)	3826 (4)	57 (3)
C (37)	8203 (7)	8309 (5)	4111 (4)	50 (2)
C (38)	7700 (7)	7898 (6)	3536 (5)	65 (3)
C (39)	8140 (9)	7365 (6)	3157 (5)	64 (3)
C (40)	9136 (10)	7219 (6)	3355 (6)	72 (3)
C (41)	9697 (7)	7616 (6)	3885 (5)	55 (3)
C (42)	9231 (7)	8154 (5)	4257 (4)	48 (2)
C (43)	7974 (7)	7556 (6)	5689 (5)	56 (3)
C (44)	8534 (9)	7018 (6)	5403 (5)	61 (3)
C (45)	9573 (12)	6942 (7)	5584 (7)	89 (4)
C (46)	10056 (9)	7395 (10)	6078 (8)	95 (5)
C (47)	9566 (13)	7899 (7)	6378 (6)	86 (4)
C (48)	8545 (11)	8020 (6)	6195 (6)	74 (3)
S (4)	6667 (4)	7727 (3)	5665 (3)	52 (1)
F (16)	7790 (10)	6575 (7)	4945 (6)	79 (4)
F (17)	9805 (9)	6300 (7)	5124 (6)	78 (3)
F (18)	11057 (9)	7115 (7)	6067 (6)	83 (4)
F (19)	9841 (11)	8482 (8)	6948 (6)	98 (4)
F (20)	7836 (10)	8538 (8)	6415 (6)	90 (4)
S (4A)	6676 (4)	7492 (3)	5292 (3)	72 (2)
F (16A)	8319 (10)	6514 (7)	4878 (6)	81 (4)
F (17A)	10282 (10)	6502 (7)	5398 (6)	82 (4)
F (18A)	11091 (10)	7458 (7)	6420 (6)	91 (4)
F (19A)	10316 (10)	8228 (8)	6821 (7)	90 (4)
F (20A)	8328 (10)	8577 (7)	6624 (6)	71 (4)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 078mmd05.

---

Pt (1)-N (7)	2.047 (6)
Pt (1)-N (1)	2.052 (7)
Pt (1)-S (1)	2.270 (3)
Pt (1)-S (2)	2.300 (2)
S (1)-C (19)	1.734 (9)
S (2)-C (13)	1.758 (8)
F (1)-C (14)	1.364 (9)
F (2)-C (15)	1.333 (10)
F (3)-C (16)	1.319 (9)
F (4)-C (17)	1.353 (9)
F (5)-C (18)	1.375 (9)
F (6)-C (20)	1.342 (9)
F (7)-C (21)	1.356 (9)
F (8)-C (22)	1.331 (10)
F (9)-C (23)	1.347 (9)
F (10)-C (24)	1.323 (9)
N (1)-C (2)	1.355 (10)
N (1)-C (6)	1.359 (9)
C (2)-C (3)	1.372 (12)
C (3)-C (4)	1.349 (12)
C (4)-C (5)	1.396 (11)
C (5)-C (6)	1.366 (11)
C (6)-C (8)	1.471 (11)
N (7)-C (12)	1.326 (9)
N (7)-C (8)	1.364 (9)
C (8)-C (9)	1.386 (11)
C (9)-C (10)	1.389 (12)
C (10)-C (11)	1.361 (13)
C (11)-C (12)	1.327 (11)
C (13)-C (18)	1.370 (11)
C (13)-C (14)	1.382 (11)
C (14)-C (15)	1.344 (12)
C (15)-C (16)	1.382 (13)
C (16)-C (17)	1.340 (12)
C (17)-C (18)	1.369 (11)
C (19)-C (20)	1.375 (12)
C (19)-C (24)	1.376 (11)
C (20)-C (21)	1.403 (13)
C (21)-C (22)	1.327 (12)
C (22)-C (23)	1.340 (12)
C (23)-C (24)	1.406 (12)
Pt (2)-N (31)	2.046 (7)
Pt (2)-N (25)	2.050 (7)
Pt (2)-S (4A)	2.269 (6)
Pt (2)-S (3)	2.294 (2)
Pt (2)-S (4)	2.315 (5)
S (3)-C (37)	1.755 (8)
F (11)-C (38)	1.361 (10)
F (12)-C (39)	1.326 (10)
F (13)-C (40)	1.351 (10)
F (14)-C (41)	1.353 (9)
F (15)-C (42)	1.338 (9)
N (25)-C (26)	1.353 (9)
N (25)-C (30)	1.366 (10)

C (26) -C (27)	1.366 (11)
C (26) -C (32)	1.459 (11)
C (27) -C (28)	1.354 (12)
C (28) -C (29)	1.366 (12)
C (29) -C (30)	1.387 (11)
N (31) -C (36)	1.323 (10)
N (31) -C (32)	1.370 (10)
C (32) -C (33)	1.406 (11)
C (33) -C (34)	1.351 (12)
C (34) -C (35)	1.356 (12)
C (35) -C (36)	1.384 (11)
C (37) -C (42)	1.378 (11)
C (37) -C (38)	1.397 (11)
C (38) -C (39)	1.366 (12)
C (39) -C (40)	1.344 (13)
C (40) -C (41)	1.356 (12)
C (41) -C (42)	1.382 (11)
C (43) -C (44)	1.363 (12)
C (43) -C (48)	1.396 (13)
C (43) -S (4)	1.756 (10)
C (43) -S (4A)	1.781 (10)
C (44) -F (16A)	1.336 (14)
C (44) -C (45)	1.377 (15)
C (44) -F (16)	1.444 (15)
C (45) -F (17A)	1.307 (15)
C (45) -C (46)	1.323 (17)
C (45) -F (17)	1.487 (16)
C (46) -C (47)	1.281 (16)
C (46) -F (18)	1.420 (16)
C (46) -F (18A)	1.436 (16)
C (47) -F (19A)	1.337 (16)
C (47) -C (48)	1.366 (15)
C (47) -F (19)	1.497 (17)
C (48) -F (20A)	1.331 (14)
C (48) -F (20)	1.414 (16)

N (7) -Pt (1) -N (1)	79.7 (3)
N (7) -Pt (1) -S (1)	169.0 (2)
N (1) -Pt (1) -S (1)	91.5 (2)
N (7) -Pt (1) -S (2)	94.3 (2)
N (1) -Pt (1) -S (2)	173.9 (2)
S (1) -Pt (1) -S (2)	94.64 (9)
C (19) -S (1) -Pt (1)	113.2 (3)
C (13) -S (2) -Pt (1)	105.3 (3)
C (2) -N (1) -C (6)	118.8 (8)
C (2) -N (1) -Pt (1)	126.5 (6)
C (6) -N (1) -Pt (1)	114.6 (6)
N (1) -C (2) -C (3)	122.9 (9)
C (4) -C (3) -C (2)	117.9 (10)
C (3) -C (4) -C (5)	120.5 (10)
C (6) -C (5) -C (4)	119.7 (9)
N (1) -C (6) -C (5)	120.1 (9)
N (1) -C (6) -C (8)	115.5 (8)
C (5) -C (6) -C (8)	124.3 (9)
C (12) -N (7) -C (8)	116.0 (8)
C (12) -N (7) -Pt (1)	129.0 (6)
C (8) -N (7) -Pt (1)	115.0 (6)
N (7) -C (8) -C (9)	122.2 (9)

N(7)-C(8)-C(6)	114.8(8)
C(9)-C(8)-C(6)	123.0(9)
C(8)-C(9)-C(10)	117.4(9)
C(11)-C(10)-C(9)	120.1(10)
C(12)-C(11)-C(10)	118.2(10)
N(7)-C(12)-C(11)	126.1(10)
C(18)-C(13)-C(14)	113.3(8)
C(18)-C(13)-S(2)	121.2(7)
C(14)-C(13)-S(2)	125.5(7)
C(15)-C(14)-F(1)	117.6(9)
C(15)-C(14)-C(13)	123.9(9)
F(1)-C(14)-C(13)	118.5(9)
F(2)-C(15)-C(14)	120.3(11)
F(2)-C(15)-C(16)	119.7(11)
C(14)-C(15)-C(16)	120.0(10)
F(3)-C(16)-C(17)	122.0(11)
F(3)-C(16)-C(15)	119.5(11)
C(17)-C(16)-C(15)	118.5(9)
C(16)-C(17)-F(4)	119.7(10)
C(16)-C(17)-C(18)	119.7(9)
F(4)-C(17)-C(18)	120.7(9)
C(17)-C(18)-C(13)	124.3(9)
C(17)-C(18)-F(5)	116.6(8)
C(13)-C(18)-F(5)	119.0(8)
C(20)-C(19)-C(24)	115.3(8)
C(20)-C(19)-S(1)	123.1(7)
C(24)-C(19)-S(1)	121.1(8)
F(6)-C(20)-C(19)	121.1(9)
F(6)-C(20)-C(21)	117.3(11)
C(19)-C(20)-C(21)	121.6(9)
C(22)-C(21)-F(7)	119.6(11)
C(22)-C(21)-C(20)	121.3(9)
F(7)-C(21)-C(20)	119.1(11)
C(21)-C(22)-F(8)	120.4(10)
C(21)-C(22)-C(23)	119.1(10)
F(8)-C(22)-C(23)	120.5(10)
C(22)-C(23)-F(9)	120.4(10)
C(22)-C(23)-C(24)	120.6(9)
F(9)-C(23)-C(24)	118.9(9)
F(10)-C(24)-C(19)	121.3(10)
F(10)-C(24)-C(23)	116.7(9)
C(19)-C(24)-C(23)	121.8(9)
N(31)-Pt(2)-N(25)	78.5(3)
N(31)-Pt(2)-S(4A)	165.5(2)
N(25)-Pt(2)-S(4A)	94.1(2)
N(31)-Pt(2)-S(3)	95.2(2)
N(25)-Pt(2)-S(3)	172.3(2)
S(4A)-Pt(2)-S(3)	93.00(15)
N(31)-Pt(2)-S(4)	166.0(2)
N(25)-Pt(2)-S(4)	89.8(2)
S(4A)-Pt(2)-S(4)	20.75(15)
S(3)-Pt(2)-S(4)	95.90(13)
C(37)-S(3)-Pt(2)	110.9(3)
C(26)-N(25)-C(30)	117.7(8)
C(26)-N(25)-Pt(2)	117.1(6)
C(30)-N(25)-Pt(2)	125.1(6)
N(25)-C(26)-C(27)	121.9(9)
N(25)-C(26)-C(32)	113.4(8)

C (27) -C (26) -C (32)	124.7 (9)
C (28) -C (27) -C (26)	119.4 (10)
C (27) -C (28) -C (29)	121.2 (10)
C (28) -C (29) -C (30)	117.5 (10)
N (25) -C (30) -C (29)	122.2 (10)
C (36) -N (31) -C (32)	117.8 (8)
C (36) -N (31) -Pt (2)	126.9 (6)
C (32) -N (31) -Pt (2)	115.3 (6)
N (31) -C (32) -C (33)	119.3 (9)
N (31) -C (32) -C (26)	115.7 (8)
C (33) -C (32) -C (26)	125.0 (9)
C (34) -C (33) -C (32)	120.9 (10)
C (33) -C (34) -C (35)	119.5 (10)
C (34) -C (35) -C (36)	118.3 (10)
N (31) -C (36) -C (35)	124.1 (9)
C (42) -C (37) -C (38)	113.7 (8)
C (42) -C (37) -S (3)	120.1 (7)
C (38) -C (37) -S (3)	126.1 (8)
F (11) -C (38) -C (39)	116.1 (10)
F (11) -C (38) -C (37)	118.7 (10)
C (39) -C (38) -C (37)	125.2 (9)
F (12) -C (39) -C (40)	120.6 (11)
F (12) -C (39) -C (38)	122.0 (11)
C (40) -C (39) -C (38)	117.4 (10)
C (39) -C (40) -F (13)	120.4 (11)
C (39) -C (40) -C (41)	121.5 (11)
F (13) -C (40) -C (41)	118.0 (11)
F (14) -C (41) -C (40)	121.2 (10)
F (14) -C (41) -C (42)	119.1 (9)
C (40) -C (41) -C (42)	119.7 (10)
F (15) -C (42) -C (37)	119.7 (8)
F (15) -C (42) -C (41)	118.0 (8)
C (37) -C (42) -C (41)	122.3 (9)
C (44) -C (43) -C (48)	114.0 (9)
C (44) -C (43) -S (4)	134.8 (9)
C (48) -C (43) -S (4)	110.6 (9)
C (44) -C (43) -S (4A)	109.7 (9)
C (48) -C (43) -S (4A)	136.3 (10)
S (4) -C (43) -S (4A)	27.0 (2)
F (16A) -C (44) -C (43)	133.5 (12)
F (16A) -C (44) -C (45)	102.6 (13)
C (43) -C (44) -C (45)	123.5 (10)
F (16A) -C (44) -F (16)	30.6 (7)
C (43) -C (44) -F (16)	104.4 (11)
C (45) -C (44) -F (16)	132.0 (13)
F (17A) -C (45) -C (46)	104.7 (17)
F (17A) -C (45) -C (44)	136.4 (16)
C (46) -C (45) -C (44)	118.8 (12)
F (17A) -C (45) -F (17)	34.1 (7)
C (46) -C (45) -F (17)	138.8 (16)
C (44) -C (45) -F (17)	102.3 (14)
C (47) -C (46) -C (45)	120.4 (14)
C (47) -C (46) -F (18)	141.6 (18)
C (45) -C (46) -F (18)	97.9 (16)
C (47) -C (46) -F (18A)	105.0 (17)
C (45) -C (46) -F (18A)	134.5 (17)
F (18) -C (46) -F (18A)	36.7 (6)
C (46) -C (47) -F (19A)	101.5 (17)



C(46)-C(47)-C(48)	122.9(13)
F(19A)-C(47)-C(48)	135.5(17)
C(46)-C(47)-F(19)	135.2(17)
F(19A)-C(47)-F(19)	33.8(7)
C(48)-C(47)-F(19)	101.9(14)
F(20A)-C(48)-C(47)	104.7(14)
F(20A)-C(48)-C(43)	134.9(14)
C(47)-C(48)-C(43)	120.2(10)
F(20A)-C(48)-F(20)	30.1(7)
C(47)-C(48)-F(20)	134.7(15)
C(43)-C(48)-F(20)	105.1(13)
C(43)-S(4)-Pt(2)	111.0(3)
C(43)-S(4A)-Pt(2)	112.1(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 078mmd05.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pt(1)	44(1)	52(1)	50(1)	9(1)	9(1)	4(1)
S(1)	49(2)	91(2)	141(3)	61(2)	4(2)	-3(2)
S(2)	49(1)	53(2)	55(2)	2(1)	8(1)	-1(1)
F(1)	53(4)	118(5)	64(4)	-13(3)	-8(3)	-3(3)
F(2)	113(5)	112(5)	76(4)	-36(4)	17(4)	-43(4)
F(3)	129(6)	78(4)	116(5)	-17(4)	65(4)	-1(4)
F(4)	54(4)	133(6)	108(5)	21(4)	29(3)	31(4)
F(5)	50(3)	94(4)	55(3)	3(3)	1(2)	-12(3)
F(6)	135(6)	63(4)	97(4)	13(3)	49(4)	40(4)
F(7)	143(6)	69(4)	80(4)	-4(3)	0(4)	-14(4)
F(8)	52(4)	127(5)	104(5)	25(4)	-9(3)	-5(4)
F(9)	98(5)	92(5)	87(4)	6(3)	37(3)	29(4)
F(10)	119(5)	67(4)	77(4)	-9(3)	3(3)	-15(4)
N(1)	40(5)	56(5)	60(5)	-8(4)	11(4)	1(4)
C(2)	61(7)	70(7)	65(7)	15(6)	18(5)	4(6)
C(3)	71(8)	74(8)	75(8)	1(6)	26(6)	-10(6)
C(4)	53(7)	80(8)	76(8)	-8(6)	12(6)	-16(6)
C(5)	57(7)	85(8)	54(6)	-14(6)	5(5)	5(6)
C(6)	39(6)	64(7)	54(6)	-12(5)	17(5)	13(5)
N(7)	47(5)	50(5)	54(5)	14(4)	6(4)	12(4)
C(8)	51(6)	56(6)	41(6)	-16(5)	11(5)	15(5)
C(9)	46(6)	83(8)	66(7)	7(6)	-1(5)	13(6)
C(10)	100(10)	70(9)	72(8)	11(6)	6(7)	34(7)
C(11)	91(9)	72(8)	63(7)	19(6)	14(7)	11(7)
C(12)	59(7)	57(7)	76(7)	29(6)	16(6)	12(5)
C(13)	47(6)	39(5)	53(6)	11(5)	14(5)	-3(5)
C(14)	41(6)	60(7)	53(6)	14(5)	6(5)	1(5)
C(15)	91(9)	56(7)	51(7)	-8(6)	9(7)	-20(7)
C(16)	88(9)	45(7)	66(8)	-6(6)	36(7)	6(6)
C(17)	49(7)	70(7)	59(7)	11(6)	24(6)	11(6)
C(18)	45(6)	54(6)	42(6)	6(5)	7(5)	-11(5)
C(19)	53(6)	46(6)	41(6)	1(5)	2(5)	1(5)
C(20)	58(7)	54(7)	73(8)	34(6)	22(6)	27(6)
C(21)	105(10)	51(7)	30(6)	2(5)	-15(6)	-14(7)
C(22)	54(7)	58(7)	50(7)	13(5)	3(6)	4(6)
C(23)	66(7)	50(6)	51(6)	8(5)	22(6)	11(6)
C(24)	81(8)	51(7)	46(6)	-11(5)	4(6)	-16(6)
Pt(2)	39(1)	49(1)	68(1)	7(1)	7(1)	3(1)
S(3)	48(2)	52(2)	96(2)	7(2)	16(1)	-1(1)
F(11)	54(4)	128(5)	95(4)	3(4)	-21(3)	-9(4)
F(12)	154(7)	99(5)	65(4)	-8(4)	-22(4)	-45(4)
F(13)	131(6)	77(4)	103(5)	-7(4)	52(4)	11(4)
F(14)	61(4)	110(5)	102(5)	5(4)	16(3)	27(3)
F(15)	52(3)	81(4)	63(3)	-4(3)	-1(3)	-11(3)
N(25)	49(5)	47(5)	62(5)	-4(4)	4(4)	8(4)
C(26)	45(6)	57(6)	44(5)	-13(5)	2(5)	7(5)
C(27)	47(6)	93(9)	72(7)	-14(7)	12(5)	-4(6)
C(28)	47(7)	94(9)	100(9)	-35(7)	22(7)	-14(7)

C(29)	54(7)	65(7)	99(9)	-10(6)	14(6)	-5(6)
C(30)	50(7)	71(8)	81(8)	-15(6)	11(6)	-11(5)
N(31)	59(5)	45(5)	42(5)	2(4)	10(4)	-2(4)
C(32)	46(6)	58(7)	44(6)	-22(5)	2(5)	3(5)
C(33)	71(8)	78(8)	71(8)	-8(6)	-19(6)	33(7)
C(34)	82(9)	80(9)	62(7)	30(6)	2(6)	28(7)
C(35)	104(10)	53(7)	57(7)	4(5)	14(7)	16(7)
C(36)	59(6)	62(7)	53(6)	-5(5)	19(5)	17(6)
C(37)	50(6)	48(6)	54(6)	10(5)	11(5)	5(5)
C(38)	43(7)	82(8)	65(7)	15(6)	-10(6)	-9(6)
C(39)	84(9)	54(7)	50(7)	9(6)	-2(7)	-12(6)
C(40)	104(10)	49(7)	68(8)	8(6)	32(8)	9(7)
C(41)	43(6)	74(8)	51(7)	7(6)	13(5)	-7(6)
C(42)	46(6)	57(6)	41(6)	17(5)	9(5)	4(5)
C(43)	46(6)	43(6)	80(8)	24(6)	10(6)	-2(5)
C(44)	77(8)	48(7)	59(7)	8(5)	11(6)	-7(6)
C(45)	112(13)	79(10)	93(10)	28(8)	68(9)	48(9)
C(46)	43(8)	140(16)	103(13)	61(11)	18(8)	8(9)
C(47)	108(12)	74(10)	70(9)	10(7)	-10(9)	-37(9)
C(48)	105(10)	45(7)	81(9)	21(6)	40(8)	10(7)

---

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 078mmd05.

	x	y	z	U (eq)
H(2)	2875	10081	1087	77
H(3)	4535	10390	1012	86
H(4)	5808	9742	1710	83
H(5)	5413	8769	2450	79
H(9)	4931	7880	3142	80
H(10)	4250	6886	3741	98
H(11)	2523	6657	3535	90
H(12)	1527	7418	2794	76
H(27)	2406	9174	4532	84
H(28)	1954	8250	5267	95
H(29)	3172	7481	5904	87
H(30)	4834	7571	5677	81
H(33)	2964	10005	3776	92
H(34)	3683	10871	3112	91
H(35)	5423	10889	3159	85
H(36)	6389	9989	3833	68

### Compuesto 2. (figura 2.2.2.3.1)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 128mmd05.

Identification code	128mmd05	
Empirical formula	C22 H10 F8 N2 Pt S2	
Formula weight	713.53	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 26.5091(14) \AA	alpha = 90 deg.
deg.	b = 12.8298(7) \AA	beta = 118.373(1)
	c = 14.3716(7) \AA	gamma = 90 deg.
Volume	4300.7(4) \AA <sup>3</sup>	

Z	8
Density (calculated)	2.204 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	6.803 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2704
Crystal size	0.32 x 0.30 x 0.23 mm
Theta range for data collection	2.13 to 25.00 deg.
Index ranges	-31<=h<=31, -15<=k<=15, -17<=l<=17
Reflections collected	17324
Independent reflections	3792 [R(int) = 0.0428]
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.2781 and 0.1402
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3792 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.954
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0434
R indices (all data)	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0450
Largest diff. peak and hole	0.776 and -0.777 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 128mmd05.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	772(1)	1873(1)	4120(1)	45(1)
S(1)	1657(1)	2435(1)	4438(1)	69(1)
S(2)	448(1)	3562(1)	3818(1)	54(1)
F(1)	1744(1)	1997(2)	6586(2)	96(1)
F(2)	2134(2)	3252(3)	8245(2)	118(1)
F(3)	2522(2)	5808(2)	6353(3)	111(1)
F(4)	2119(1)	4579(2)	4671(3)	82(1)
F(5)	255(1)	2749(2)	5608(2)	79(1)
F(6)	543(2)	3626(3)	7439(2)	101(1)
F(7)	1292(2)	6492(2)	6464(3)	102(1)
F(8)	1010(1)	5602(2)	4630(2)	74(1)
N(1)	983(2)	311(3)	4270(3)	46(1)
C(2)	535(2)	-352(4)	3984(3)	45(1)
C(3)	614(2)	-1415(4)	3986(4)	58(1)
C(4)	1153(3)	-1799(4)	4298(4)	70(2)
C(5)	1604(2)	-1131(4)	4617(4)	70(2)
C(6)	1498(2)	-81(4)	4579(4)	59(1)
N(7)	-13(2)	1196(3)	3710(2)	41(1)
C(8)	-18(2)	140(3)	3694(3)	43(1)
C(9)	-512(2)	-408(4)	3432(3)	54(1)
C(10)	-1010(2)	119(4)	3175(4)	59(1)
C(11)	-1013(2)	1188(4)	3165(4)	58(1)
C(12)	-502(2)	1692(4)	3437(3)	53(1)
C(13)	1916(2)	3235(4)	5561(4)	53(1)
C(14)	1942(2)	2936(4)	6498(4)	64(1)
C(15)	2140(2)	3586(5)	7357(5)	76(2)
C(16)	2349(2)	4541(5)	7333(5)	76(2)
C(17)	2339(2)	4853(4)	6425(5)	69(2)
C(18)	2125(2)	4216(4)	5544(4)	59(1)
C(19)	637(2)	4125(3)	5058(3)	40(1)
C(20)	524(2)	3683(4)	5813(4)	49(1)
C(21)	667(2)	4143(4)	6761(4)	60(1)
C(22)	924(2)	5093(4)	7005(4)	71(2)
C(23)	1032(2)	5558(4)	6265(4)	61(1)
C(24)	889(2)	5100(3)	5317(4)	47(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 128mmd05.

---

Pt (1)-N (1)	2.064 (4)
Pt (1)-N (7)	2.066 (3)
Pt (1)-S (1)	2.2817 (13)
Pt (1)-S (2)	2.2954 (13)
S (1)-C (13)	1.754 (5)
S (2)-C (19)	1.761 (4)
F (1)-C (14)	1.343 (5)
F (2)-C (15)	1.353 (6)
F (3)-C (17)	1.339 (5)
F (4)-C (18)	1.332 (5)
F (5)-C (20)	1.354 (5)
F (6)-C (21)	1.343 (5)
F (7)-C (23)	1.343 (5)
F (8)-C (24)	1.338 (5)
N (1)-C (6)	1.320 (5)
N (1)-C (2)	1.356 (5)
C (2)-C (3)	1.379 (6)
C (2)-C (8)	1.463 (6)
C (3)-C (4)	1.370 (7)
C (4)-C (5)	1.361 (7)
C (5)-C (6)	1.372 (6)
N (7)-C (12)	1.325 (5)
N (7)-C (8)	1.355 (5)
C (8)-C (9)	1.372 (6)
C (9)-C (10)	1.370 (6)
C (10)-C (11)	1.372 (6)
C (11)-C (12)	1.378 (6)
C (13)-C (14)	1.371 (7)
C (13)-C (18)	1.381 (6)
C (14)-C (15)	1.371 (7)
C (15)-C (16)	1.352 (7)
C (16)-C (17)	1.354 (7)
C (17)-C (18)	1.382 (7)
C (19)-C (20)	1.376 (5)
C (19)-C (24)	1.383 (6)
C (20)-C (21)	1.362 (6)
C (21)-C (22)	1.359 (7)
C (22)-C (23)	1.364 (7)
C (23)-C (24)	1.362 (6)
N (1)-Pt (1)-N (7)	78.89 (14)
N (1)-Pt (1)-S (1)	94.84 (11)
N (7)-Pt (1)-S (1)	171.85 (10)
N (1)-Pt (1)-S (2)	174.18 (11)
N (7)-Pt (1)-S (2)	96.14 (11)
S (1)-Pt (1)-S (2)	89.81 (5)
C (13)-S (1)-Pt (1)	106.58 (16)
C (19)-S (2)-Pt (1)	107.16 (14)
C (6)-N (1)-C (2)	118.7 (4)
C (6)-N (1)-Pt (1)	126.2 (3)
C (2)-N (1)-Pt (1)	115.1 (3)
N (1)-C (2)-C (3)	120.7 (4)
N (1)-C (2)-C (8)	115.4 (4)
C (3)-C (2)-C (8)	123.9 (4)

C (4) -C (3) -C (2)	119.3 (5)
C (5) -C (4) -C (3)	119.8 (5)
C (4) -C (5) -C (6)	118.3 (5)
N (1) -C (6) -C (5)	123.2 (5)
C (12) -N (7) -C (8)	118.3 (4)
C (12) -N (7) -Pt (1)	126.4 (3)
C (8) -N (7) -Pt (1)	115.2 (3)
N (7) -C (8) -C (9)	121.2 (4)
N (7) -C (8) -C (2)	115.2 (4)
C (9) -C (8) -C (2)	123.6 (4)
C (10) -C (9) -C (8)	119.5 (5)
C (9) -C (10) -C (11)	119.7 (5)
C (10) -C (11) -C (12)	117.8 (5)
N (7) -C (12) -C (11)	123.4 (4)
C (14) -C (13) -C (18)	116.0 (5)
C (14) -C (13) -S (1)	123.7 (4)
C (18) -C (13) -S (1)	120.2 (4)
F (1) -C (14) -C (15)	117.5 (5)
F (1) -C (14) -C (13)	120.2 (5)
C (15) -C (14) -C (13)	122.2 (5)
C (16) -C (15) -F (2)	120.0 (6)
C (16) -C (15) -C (14)	121.0 (6)
F (2) -C (15) -C (14)	119.0 (6)
C (15) -C (16) -C (17)	118.2 (5)
F (3) -C (17) -C (16)	120.3 (5)
F (3) -C (17) -C (18)	118.4 (6)
C (16) -C (17) -C (18)	121.3 (5)
F (4) -C (18) -C (13)	120.7 (5)
F (4) -C (18) -C (17)	118.2 (5)
C (13) -C (18) -C (17)	121.2 (5)
C (20) -C (19) -C (24)	114.8 (4)
C (20) -C (19) -S (2)	124.4 (3)
C (24) -C (19) -S (2)	120.7 (3)
F (5) -C (20) -C (21)	117.9 (4)
F (5) -C (20) -C (19)	118.9 (4)
C (21) -C (20) -C (19)	123.2 (5)
F (6) -C (21) -C (22)	121.4 (5)
F (6) -C (21) -C (20)	117.7 (5)
C (22) -C (21) -C (20)	121.0 (5)
C (21) -C (22) -C (23)	117.1 (5)
F (7) -C (23) -C (24)	117.9 (5)
F (7) -C (23) -C (22)	120.0 (5)
C (24) -C (23) -C (22)	122.0 (5)
F (8) -C (24) -C (23)	118.7 (4)
F (8) -C (24) -C (19)	119.5 (4)
C (23) -C (24) -C (19)	121.8 (4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:



Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 128mmd05.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pt(1)	49(1)	47(1)	42(1)	-8(1)	23(1)	-12(1)
S(1)	64(1)	69(1)	87(1)	-29(1)	47(1)	-24(1)
S(2)	68(1)	51(1)	40(1)	1(1)	23(1)	-8(1)
F(1)	109(3)	76(2)	80(2)	18(2)	27(2)	-16(2)
F(2)	127(3)	147(3)	55(2)	10(2)	23(2)	-11(3)
F(3)	126(3)	73(2)	143(3)	-38(2)	72(3)	-50(2)
F(4)	85(2)	79(2)	97(2)	-6(2)	56(2)	-29(2)
F(5)	107(2)	72(2)	76(2)	0(2)	60(2)	-28(2)
F(6)	130(3)	131(3)	71(2)	9(2)	72(2)	0(2)
F(7)	132(3)	60(2)	116(3)	-35(2)	61(2)	-24(2)
F(8)	106(2)	48(2)	79(2)	5(2)	52(2)	-18(2)
N(1)	46(2)	49(2)	42(2)	1(2)	21(2)	2(2)
C(2)	55(3)	46(3)	36(3)	1(2)	23(2)	-12(3)
C(3)	70(4)	47(3)	65(3)	7(3)	39(3)	-7(3)
C(4)	87(4)	47(3)	79(4)	12(3)	42(4)	7(3)
C(5)	66(4)	67(4)	69(4)	8(3)	26(3)	12(3)
C(6)	52(3)	62(4)	58(3)	-6(3)	22(3)	-7(3)
N(7)	38(2)	51(2)	34(2)	-3(2)	16(2)	-8(2)
C(8)	51(3)	45(3)	35(2)	-1(2)	22(2)	-8(2)
C(9)	60(3)	48(3)	55(3)	1(2)	28(3)	-12(3)
C(10)	51(3)	72(4)	53(3)	-1(3)	25(3)	-20(3)
C(11)	48(3)	68(4)	57(3)	-5(3)	24(3)	-7(3)
C(12)	57(3)	49(3)	53(3)	-1(2)	28(3)	-2(3)
C(13)	35(3)	55(3)	62(3)	0(3)	18(2)	-1(2)
C(14)	53(3)	52(4)	64(4)	2(3)	9(3)	-4(3)
C(15)	56(4)	93(5)	58(4)	9(4)	9(3)	1(3)
C(16)	54(4)	81(5)	74(4)	-30(4)	15(3)	-12(3)
C(17)	54(3)	60(4)	88(4)	-12(3)	29(3)	-19(3)
C(18)	41(3)	62(4)	74(4)	-10(3)	28(3)	-11(3)
C(19)	41(3)	42(3)	39(2)	5(2)	20(2)	3(2)
C(20)	52(3)	46(3)	52(3)	4(2)	29(3)	-2(2)
C(21)	64(4)	76(4)	51(3)	9(3)	36(3)	16(3)
C(22)	73(4)	77(4)	59(4)	-16(3)	30(3)	13(3)
C(23)	64(4)	42(3)	76(4)	-17(3)	33(3)	2(3)
C(24)	53(3)	41(3)	49(3)	3(2)	25(3)	5(2)

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 128mmd05.

	x	y	z	U (eq)
H(3)	304	-1866	3777	69
H(4)	1211	-2513	4292	84
H(5)	1975	-1379	4854	84
H(6)	1805	377	4782	71
H(9)	-508	-1133	3429	65
H(10)	-1346	-247	3009	70
H(11)	-1348	1561	2980	70
H(12)	-501	2417	3429	63
H(16)	2495	4972	7925	91
H(22)	1022	5412	7650	85

### Compuesto 2. (figura 2.2.2.3.2)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 012MMD09.

Identification code	012mmd09		
Empirical formula	C22 H10 F8 N2 Pt S2		
Formula weight	713.53		
Temperature	298(2) K		
Wavelength	0.71073 \AA		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P 21/c		
Unit cell dimensions	a = 6.6840(13) \AA	alpha = 90 deg.	
deg.	b = 11.966(2) \AA	beta = 94.195(3)	
	c = 27.396(5) \AA	gamma = 90 deg.	
Volume	2185.4(7) \AA <sup>3</sup>		
Z	4		
Density (calculated)	2.169 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorption coefficient	6.694 mm <sup>-1</sup>		

F(000)	1352
Crystal size	0.34 x 0.10 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.86 to 25.36 deg.
Index ranges	-8<=h<=8, -14<=k<=14, -32<=l<=32
Reflections collected	17577
Independent reflections	3990 [R(int) = 0.0899]
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.6912 and 0.2458
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3990 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.948
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0726
R indices (all data)	R1 = 0.0579, wR2 = 0.0769
Largest diff. peak and hole	1.131 and -0.708 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 012MMD09.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	7514(1)	2552(1)	5391(1)	50(1)
S(1)	5440(3)	1869(2)	5944(1)	68(1)
S(2)	9598(3)	3360(2)	5988(1)	61(1)
F(1)	5742(6)	1398(4)	6997(2)	84(1)
F(2)	5260(8)	2774(5)	7737(2)	115(2)
F(3)	4164(8)	5748(4)	6633(2)	123(2)
F(5)	9749(6)	3841(4)	7037(2)	77(1)
F(6)	10510(8)	2494(5)	7793(2)	121(2)
F(7)	11222(8)	-505(4)	6709(2)	129(2)
F(8)	10539(6)	848(4)	5958(2)	84(1)
N(1)	9176(8)	3040(4)	4834(2)	51(1)
C(2)	8438(11)	2766(5)	4383(3)	60(2)
C(3)	9405(14)	3068(7)	3967(3)	81(2)
F(4)	4567(6)	4384(3)	5888(2)	80(1)
C(4)	11140(15)	3671(7)	4025(4)	92(3)
C(5)	11926(13)	3945(7)	4483(4)	83(3)
C(6)	10939(10)	3620(6)	4885(3)	63(2)
N(7)	5816(8)	1933(4)	4797(2)	50(1)
C(8)	6542(11)	2118(6)	4361(3)	56(2)
C(9)	5550(14)	1734(7)	3933(3)	83(3)
C(10)	3810(16)	1110(8)	3960(4)	102(3)
C(11)	3116(13)	931(6)	4399(4)	79(2)
C(12)	4121(10)	1343(5)	4818(3)	62(2)
C(13)	5181(9)	2837(5)	6413(3)	48(2)
C(14)	5330(9)	2476(6)	6898(3)	59(2)
C(15)	5083(11)	3193(8)	7274(3)	69(2)
C(16)	4702(11)	4288(8)	7196(3)	79(3)
C(17)	4531(11)	4661(6)	6722(4)	70(2)
C(18)	4775(9)	3964(6)	6346(3)	59(2)
C(19)	10064(8)	2392(5)	6463(3)	49(2)
C(20)	10122(10)	2759(6)	6940(3)	59(2)
C(21)	10477(11)	2064(9)	7333(3)	79(2)
C(22)	10851(13)	973(9)	7268(4)	94(3)
C(23)	10849(12)	582(7)	6805(4)	84(3)
C(24)	10475(9)	1273(6)	6402(3)	62(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 012MMD09.

---

Pt(1)-N(1)	2.039(5)
Pt(1)-N(7)	2.053(5)
Pt(1)-S(1)	2.2769(18)
Pt(1)-S(2)	2.2835(18)
S(1)-C(13)	1.748(7)
S(2)-C(19)	1.752(7)
F(1)-C(14)	1.342(8)
F(2)-C(15)	1.361(9)
F(3)-C(17)	1.342(8)
F(5)-C(20)	1.348(8)
F(6)-C(21)	1.358(10)
F(7)-C(23)	1.354(9)
F(8)-C(24)	1.322(8)
N(1)-C(2)	1.337(8)
N(1)-C(6)	1.366(8)
C(2)-C(3)	1.399(10)
C(2)-C(8)	1.483(10)
C(3)-C(4)	1.365(11)
C(3)-H(3)	0.9300
F(4)-C(18)	1.351(8)
C(4)-C(5)	1.364(11)
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-C(6)	1.381(10)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-H(6)	0.9300
N(7)-C(12)	1.340(8)
N(7)-C(8)	1.341(8)
C(8)-C(9)	1.383(10)
C(9)-C(10)	1.389(12)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.336(12)
C(10)-H(10)	0.9300
C(11)-C(12)	1.379(10)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(18)	1.385(9)
C(13)-C(14)	1.395(10)
C(14)-C(15)	1.360(10)
C(15)-C(16)	1.350(11)
C(16)-C(17)	1.368(11)
C(16)-H(16)	0.9300
C(17)-C(18)	1.345(10)
C(19)-C(20)	1.377(10)
C(19)-C(24)	1.379(9)
C(20)-C(21)	1.369(11)
C(21)-C(22)	1.343(11)
C(22)-C(23)	1.353(12)
C(22)-H(22)	0.9300
C(23)-C(24)	1.387(11)
N(1)-Pt(1)-N(7)	79.0(2)
N(1)-Pt(1)-S(1)	172.85(17)
N(7)-Pt(1)-S(1)	93.99(17)

N(1)-Pt(1)-S(2)	94.44(17)
N(7)-Pt(1)-S(2)	173.26(17)
S(1)-Pt(1)-S(2)	92.59(7)
C(13)-S(1)-Pt(1)	110.4(2)
C(19)-S(2)-Pt(1)	108.5(2)
C(2)-N(1)-C(6)	118.5(6)
C(2)-N(1)-Pt(1)	115.9(5)
C(6)-N(1)-Pt(1)	125.6(5)
N(1)-C(2)-C(3)	121.9(8)
N(1)-C(2)-C(8)	115.0(6)
C(3)-C(2)-C(8)	123.1(7)
C(4)-C(3)-C(2)	118.8(9)
C(4)-C(3)-H(3)	120.6
C(2)-C(3)-H(3)	120.6
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(9)
C(5)-C(4)-H(4)	120.0
C(3)-C(4)-H(4)	120.0
C(4)-C(5)-C(6)	119.5(9)
C(4)-C(5)-H(5)	120.3
C(6)-C(5)-H(5)	120.3
N(1)-C(6)-C(5)	121.3(8)
N(1)-C(6)-H(6)	119.3
C(5)-C(6)-H(6)	119.3
C(12)-N(7)-C(8)	119.2(6)
C(12)-N(7)-Pt(1)	125.2(5)
C(8)-N(7)-Pt(1)	115.6(5)
N(7)-C(8)-C(9)	121.3(7)
N(7)-C(8)-C(2)	114.4(6)
C(9)-C(8)-C(2)	124.3(8)
C(8)-C(9)-C(10)	118.9(9)
C(8)-C(9)-H(9)	120.5
C(10)-C(9)-H(9)	120.5
C(11)-C(10)-C(9)	118.8(9)
C(11)-C(10)-H(10)	120.6
C(9)-C(10)-H(10)	120.6
C(10)-C(11)-C(12)	120.8(9)
C(10)-C(11)-H(11)	119.6
C(12)-C(11)-H(11)	119.6
N(7)-C(12)-C(11)	120.9(8)
N(7)-C(12)-H(12)	119.5
C(11)-C(12)-H(12)	119.5
C(18)-C(13)-C(14)	115.3(7)
C(18)-C(13)-S(1)	125.3(6)
C(14)-C(13)-S(1)	119.4(5)
F(1)-C(14)-C(15)	119.1(7)
F(1)-C(14)-C(13)	119.3(7)
C(15)-C(14)-C(13)	121.5(8)
C(16)-C(15)-C(14)	121.5(8)
C(16)-C(15)-F(2)	120.6(8)
C(14)-C(15)-F(2)	117.9(8)
C(15)-C(16)-C(17)	118.1(8)
C(15)-C(16)-H(16)	121.0
C(17)-C(16)-H(16)	121.0
F(3)-C(17)-C(18)	119.5(8)
F(3)-C(17)-C(16)	119.3(8)
C(18)-C(17)-C(16)	121.2(8)
C(17)-C(18)-F(4)	118.2(7)
C(17)-C(18)-C(13)	122.4(7)

F(4)-C(18)-C(13)	119.4(7)
C(20)-C(19)-C(24)	115.6(7)
C(20)-C(19)-S(2)	119.0(5)
C(24)-C(19)-S(2)	125.3(6)
F(5)-C(20)-C(21)	116.8(8)
F(5)-C(20)-C(19)	120.1(7)
C(21)-C(20)-C(19)	123.0(8)
C(22)-C(21)-F(6)	120.1(9)
C(22)-C(21)-C(20)	120.6(9)
F(6)-C(21)-C(20)	119.3(9)
C(21)-C(22)-C(23)	118.3(9)
C(21)-C(22)-H(22)	120.8
C(23)-C(22)-H(22)	120.8
C(22)-C(23)-F(7)	121.8(9)
C(22)-C(23)-C(24)	121.9(9)
F(7)-C(23)-C(24)	116.3(10)
F(8)-C(24)-C(19)	120.3(8)
F(8)-C(24)-C(23)	119.1(8)
C(19)-C(24)-C(23)	120.6(8)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 012MMD09.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pt(1)	46(1)	54(1)	50(1)	-1(1)	7(1)	-9(1)
S(1)	68(1)	71(1)	67(1)	-15(1)	23(1)	-31(1)
S(2)	59(1)	62(1)	60(1)	6(1)	0(1)	-21(1)
F(1)	82(3)	83(3)	88(3)	32(3)	20(3)	-1(2)
F(2)	111(4)	180(6)	54(3)	4(3)	4(3)	-6(4)
F(3)	118(4)	68(3)	184(6)	-15(3)	13(4)	16(3)
F(5)	79(3)	83(3)	69(3)	-23(2)	2(2)	4(2)
F(6)	118(4)	182(6)	65(4)	4(4)	11(3)	11(4)
F(7)	112(4)	69(3)	209(7)	30(4)	22(4)	17(3)
F(8)	67(3)	77(3)	107(4)	-31(3)	8(3)	-8(2)
N(1)	48(3)	48(3)	58(4)	7(3)	17(3)	4(3)
C(2)	82(5)	56(5)	43(4)	2(3)	12(4)	29(4)
C(3)	103(7)	81(6)	62(6)	16(5)	24(5)	30(5)
F(4)	66(3)	82(3)	91(4)	30(3)	4(2)	-2(2)
C(4)	110(8)	80(6)	91(8)	33(5)	49(6)	16(6)
C(5)	79(6)	70(6)	104(8)	18(5)	39(6)	6(4)
C(6)	59(4)	60(4)	71(5)	10(4)	20(4)	4(4)
N(7)	56(3)	53(3)	40(3)	-1(3)	-5(3)	7(3)
C(8)	60(5)	57(4)	50(5)	0(3)	2(4)	17(3)
C(9)	104(7)	91(6)	52(5)	-11(5)	-14(5)	33(5)
C(10)	131(9)	79(7)	89(8)	-25(6)	-35(7)	15(6)
C(11)	79(6)	64(5)	89(7)	-9(5)	-28(5)	-14(4)
C(12)	58(4)	55(4)	70(5)	-1(4)	-8(4)	-2(4)
C(13)	35(3)	55(4)	54(4)	1(3)	5(3)	-12(3)
C(14)	47(4)	67(5)	65(5)	6(5)	7(3)	-11(4)
C(15)	57(5)	99(7)	53(5)	-6(5)	9(4)	-12(4)
C(16)	60(5)	102(7)	76(7)	-36(5)	12(5)	-11(5)
C(17)	55(5)	58(5)	98(7)	-8(5)	5(5)	-3(4)
C(18)	45(4)	66(5)	65(5)	14(4)	7(4)	-10(3)
C(19)	36(3)	52(4)	60(4)	-8(4)	3(3)	-10(3)
C(20)	48(4)	61(5)	66(5)	3(4)	5(4)	-2(3)
C(21)	57(5)	110(7)	69(6)	9(5)	3(4)	5(5)
C(22)	74(6)	109(8)	99(8)	45(7)	-8(6)	2(6)
C(23)	62(5)	61(6)	130(9)	26(6)	8(6)	0(4)
C(24)	41(4)	63(5)	83(6)	-16(5)	8(4)	-10(3)



Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 012MMD09.

	x	y	z	U (eq)
H (3)	8876	2862	3657	97
H (4)	11786	3895	3752	110
H (5)	13117	4347	4524	99
H (6)	11486	3800	5197	75
H (9)	6041	1892	3631	100
H (10)	3140	822	3678	122
H (11)	1942	524	4421	95
H (12)	3615	1208	5120	74
H (16)	4560	4775	7455	95
H (22)	11105	499	7534	113

### Compuesto 3. (figura 2.2.3.3.1)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **BPY-F-2,4**.

Sample code	198MMD08	
Project Title	<b>BPY-F-2,4</b>	
Empirical formula	$\text{C}_{22} \text{H}_{14} \text{F}_4 \text{N}_2 \text{Pt S}_2$	
Formula weight	641.56	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P 2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 9.4051(13) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 10.1445(14) \text{ \AA}$	$\beta = 91.459(2)^\circ$ .
	$c = 21.420(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$2043.0(5) \text{ \AA}^3$	

Z	4
Density (calculated)	2.086 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	7.121 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1224
Crystal size / shape / color	0.20 x 0.14 x 0.08 mm / Prism/ Red
Theta range for data collection	1.90 to 25.40°.
Diffractometer used /Scan Mode	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans
Index ranges	-11<= h <=11, -12<= k <=12, -25<= l <=25
Reflections collected	16313
Independent reflections	3746 [R(int) = 0.0501]
Completeness to theta = 25.40°	99.6 %
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.5996 and 0.3301
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3746 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.918
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0774
R indices (all data)	R1 = 0.0526, wR2 = 0.0815
Largest diff. peak and hole	2.887 and -0.429 e.Å <sup>-3</sup>
Solved by	Simon Hernandez-Ortega

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **BPY-F-2,4**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	421(1)	2555(1)	-14(1)	49(1)
S(1)	-1419(2)	1608(2)	504(1)	64(1)
S(2)	-1268(2)	3655(2)	-610(1)	63(1)
F(1)	-2759(5)	388(5)	1568(2)	96(2)
F(2)	-624(8)	2793(5)	3189(2)	117(2)
F(3)	-2716(5)	4652(5)	-1724(2)	88(1)
F(4)	-565(7)	2089(5)	-3239(2)	105(2)
N(1)	2036(5)	1525(5)	429(2)	47(1)
C(2)	3370(7)	1847(7)	256(3)	50(2)
C(3)	4543(7)	1185(7)	497(3)	60(2)
C(4)	4362(8)	122(8)	890(4)	69(2)
C(5)	3006(8)	-250(7)	1036(3)	64(2)
C(6)	1865(8)	467(7)	807(3)	60(2)
N(7)	2161(5)	3432(5)	-397(2)	49(1)
C(7)	3439(7)	2942(6)	-186(3)	47(2)
C(9)	4699(8)	3464(8)	-390(3)	63(2)
C(10)	4657(8)	4515(8)	-795(3)	68(2)
C(11)	3374(9)	5024(7)	-981(3)	71(2)
C(12)	2136(8)	4459(7)	-775(3)	62(2)

C(13)	-1092(7)	1979(7)	1298(3)	50(2)
C(14)	-1842(7)	1351(7)	1755(3)	58(2)
C(15)	-1734(8)	1598(8)	2378(3)	67(2)
C(16)	-783(11)	2528(8)	2563(4)	74(2)
C(17)	24(9)	3220(8)	2154(4)	73(2)
C(18)	-148(8)	2947(7)	1518(4)	59(2)
C(19)	-971(7)	3148(7)	-1383(3)	51(2)
C(20)	-1773(7)	3693(7)	-1867(3)	60(2)
C(21)	-1654(8)	3363(8)	-2486(3)	69(2)
C(22)	-714(10)	2404(8)	-2629(4)	70(2)
C(23)	116(9)	1826(7)	-2185(4)	70(2)
C(24)	-16(8)	2182(7)	-1564(3)	61(2)

---

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for **BPY-F-2,4**.

---

Pt(1)-N(7)	2.052(5)	N(7)-C(7)	1.367(8)
Pt(1)-N(1)	2.056(5)	C(7)-C(9)	1.380(9)
Pt(1)-S(1)	2.2910(18)	C(9)-C(10)	1.374(10)
Pt(1)-S(2)	2.3013(18)	C(10)-C(11)	1.362(10)
S(1)-C(13)	1.762(7)	C(11)-C(12)	1.381(9)
S(2)-C(19)	1.762(7)	C(13)-C(14)	1.376(9)
F(1)-C(14)	1.357(7)	C(13)-C(18)	1.398(9)
F(2)-C(16)	1.371(9)	C(14)-C(15)	1.360(9)
F(3)-C(20)	1.357(8)	C(15)-C(16)	1.353(11)
F(4)-C(22)	1.354(8)	C(16)-C(17)	1.368(11)
N(1)-C(6)	1.356(8)	C(17)-C(18)	1.396(10)
N(1)-C(2)	1.357(7)	C(19)-C(20)	1.382(9)
C(2)-C(3)	1.380(9)	C(19)-C(24)	1.392(9)
C(2)-C(7)	1.462(9)	C(20)-C(21)	1.376(9)
C(3)-C(4)	1.381(9)	C(21)-C(22)	1.355(11)
C(4)-C(5)	1.374(10)	C(22)-C(23)	1.350(11)
C(5)-C(6)	1.376(9)	C(23)-C(24)	1.386(9)
N(7)-C(12)	1.319(8)		
N(7)-Pt(1)-N(1)	79.5(2)	N(7)-Pt(1)-S(2)	96.55(16)
N(7)-Pt(1)-S(1)	174.57(14)	N(1)-Pt(1)-S(2)	173.79(13)
N(1)-Pt(1)-S(1)	96.97(15)	S(1)-Pt(1)-S(2)	87.29(7)

C(13)-S(1)-Pt(1)	105.2(2)	C(18)-C(13)-S(1)	124.6(5)
C(19)-S(2)-Pt(1)	104.8(2)	F(1)-C(14)-C(15)	116.9(7)
C(6)-N(1)-C(2)	118.6(6)	F(1)-C(14)-C(13)	117.2(6)
C(6)-N(1)-Pt(1)	125.5(4)	C(15)-C(14)-C(13)	125.8(7)
C(2)-N(1)-Pt(1)	115.4(4)	C(16)-C(15)-C(14)	116.6(7)
N(1)-C(2)-C(3)	121.1(6)	C(15)-C(16)-C(17)	122.9(7)
N(1)-C(2)-C(7)	114.6(6)	C(15)-C(16)-F(2)	118.5(8)
C(3)-C(2)-C(7)	124.3(6)	C(17)-C(16)-F(2)	118.5(8)
C(2)-C(3)-C(4)	119.9(7)	C(16)-C(17)-C(18)	118.2(7)
C(5)-C(4)-C(3)	118.9(7)	C(17)-C(18)-C(13)	121.6(7)
C(4)-C(5)-C(6)	119.6(7)	C(20)-C(19)-C(24)	114.6(6)
N(1)-C(6)-C(5)	121.8(7)	C(20)-C(19)-S(2)	119.4(6)
C(12)-N(7)-C(7)	119.4(6)	C(24)-C(19)-S(2)	125.9(5)
C(12)-N(7)-Pt(1)	125.9(5)	F(3)-C(20)-C(21)	117.5(7)
C(7)-N(7)-Pt(1)	114.4(4)	F(3)-C(20)-C(19)	117.7(6)
N(7)-C(7)-C(9)	120.8(7)	C(21)-C(20)-C(19)	124.8(7)
N(7)-C(7)-C(2)	115.9(5)	C(22)-C(21)-C(20)	117.6(7)
C(9)-C(7)-C(2)	123.3(7)	C(23)-C(22)-F(4)	120.3(8)
C(10)-C(9)-C(7)	119.1(7)	C(23)-C(22)-C(21)	121.4(7)
C(11)-C(10)-C(9)	119.4(7)	F(4)-C(22)-C(21)	118.1(8)
C(10)-C(11)-C(12)	119.8(8)	C(22)-C(23)-C(24)	119.9(7)
N(7)-C(12)-C(11)	121.5(7)	C(23)-C(24)-C(19)	121.7(7)
C(14)-C(13)-C(18)	114.8(6)		
C(14)-C(13)-S(1)	120.5(6)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **BPY-F-2,4**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt(1)	36(1)	67(1)	45(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
S(1)	45(1)	97(2)	51(1)	-6(1)	0(1)	-18(1)
S(2)	50(1)	88(1)	50(1)	-2(1)	1(1)	16(1)
F(1)	79(3)	130(4)	80(3)	10(3)	0(2)	-50(3)
F(2)	213(7)	94(4)	44(3)	-7(2)	0(3)	2(4)
F(3)	73(3)	115(4)	76(3)	15(3)	2(2)	34(3)
F(4)	173(6)	94(3)	48(3)	-10(2)	14(3)	-13(3)
N(1)	40(3)	62(4)	40(3)	-4(3)	2(2)	-1(3)
C(2)	37(4)	62(4)	49(4)	-10(3)	-4(3)	-1(3)
C(3)	39(4)	77(5)	64(5)	-13(4)	-4(3)	-2(4)
C(4)	60(5)	81(6)	66(5)	-13(4)	-20(4)	12(4)
C(5)	72(5)	61(5)	56(5)	4(3)	-14(4)	8(4)
C(6)	59(4)	65(5)	54(4)	0(4)	-6(3)	0(4)
N(7)	42(3)	62(4)	43(3)	-2(3)	3(2)	-7(3)
C(7)	34(3)	59(4)	49(4)	-12(3)	7(3)	-9(3)
C(9)	50(4)	77(5)	63(5)	-15(4)	12(4)	-7(4)
C(10)	58(5)	87(6)	60(5)	-21(4)	16(4)	-13(5)
C(11)	85(6)	74(5)	54(5)	-3(4)	18(4)	-12(5)

C(12)	60(5)	71(5)	54(5)	2(4)	4(4)	-1(4)
C(13)	42(4)	64(4)	45(4)	7(3)	-1(3)	8(3)
C(14)	51(4)	67(5)	57(5)	3(4)	0(4)	-5(4)
C(15)	75(5)	75(5)	51(5)	11(4)	12(4)	14(5)
C(16)	112(7)	60(5)	50(5)	-3(4)	-6(5)	13(5)
C(17)	86(6)	57(5)	74(6)	-9(4)	-14(5)	-4(5)
C(18)	57(5)	56(4)	63(5)	4(3)	-6(4)	-2(4)
C(19)	42(4)	61(4)	50(4)	4(3)	-1(3)	-2(3)
C(20)	44(4)	74(5)	64(5)	7(4)	4(4)	-3(4)
C(21)	75(5)	86(6)	46(5)	11(4)	-6(4)	-15(5)
C(22)	99(7)	63(5)	50(5)	-1(4)	9(4)	-16(5)
C(23)	83(6)	57(5)	70(6)	-6(4)	12(5)	7(4)
C(24)	61(5)	68(5)	52(4)	3(3)	-2(4)	4(4)

---



Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **BPY-F-2,4**.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	5453	1454	394	72
H(4)	5145	-334	1053	83
H(5)	2859	-981	1288	76
H(6)	951	218	914	72
H(9)	5566	3109	-256	75
H(10)	5495	4875	-940	82
H(11)	3333	5749	-1247	85
H(12)	1265	4811	-905	74
H(15)	-2286	1149	2663	80
H(17)	669	3855	2296	87
H(18)	380	3421	1233	71
H(21)	-2199	3782	-2795	83
H(23)	777	1190	-2295	84
H(24)	548	1764	-1261	73