



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE

MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudio de absorción y
emisión en el UV-visible de
los compuestos de Pt(II) y
Pt(IV) con bencimidazoles ”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C A

P R E S E N T A

Daniela Franco Bodek



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente Noráh Yolanda Barba Behrens

Vocal Silvia Elena Castillo Blum

Secretario Rosa Isela del Villar Morales

1er suplente Marcos Flores Álamo

2do suplente J. Jesús Rencillas Mota

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 214, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

División de Estudios de Postgrado

Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesora

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Sustentante

Daniela Franco Bodek

A mi oma, mi opa y a mi abuela Elvira

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a

- La Universidad Nacional Autónoma de México.
- La Facultad de Química.
- Mi asesora, la Dra. Silvia Elena Castillo Blum, por el apoyo y la confianza.
- Al proyecto DGAPA PAPIIT IN206707 y al proyecto CONACyT VI-060894 CB-2006-1 por el apoyo económico necesario para el proyecto.
- La fundación Franco-Bodek por la beca de manutención, la paciencia, el apoyo y el cariño.
- Mis compañeros del Laboratorio 214, por hacer tan ameno el trabajo.
- Mis vecinos del Laboratorio 211 y 100, por su ayuda y comentarios.
- Los técnicos que hicieron el trabajo posible: Q. Marisela Gutiérrez Franco, M. en C. Nayeli López Balbiaux, QFB. Víctor Hugo Lemus Neri, M. en C. Rosa Isela del Villar Morales, M. en C. Nuria Esturau Escocés, Dr. Marcos Flores Álamo.
- A la Dra. América Vázquez Olmos, Dr. Rafael Moreno Esparza, Dra. Martha Sosa Torres, Dra. Noráh Barba Behrens.y el Dr. Ernesto Sánchez Mendoza.

ÍNDICE

1. Abreviaturas	1
2. Introducción	3
3. Antecedentes	4
3.1 Platino	4
3.2 Bencimidazoles	6
3.3 Espectroscopía de UV-Vis	8
3.3.1 Absorción	10
3.3.2 Emisión: Fluorescencia	13
3.3.3 Reglas de selección	15
3.4 Otras espectroscopías	17
3.4.1 Infrarrojo	17
3.4.2 Resonancia Magnética Nuclear	18
3.4.3 Difracción de rayos X de monocristal	19
4. Objetivos	21
5. Desarrollo experimental	22
5.1 Reactivos e instrumentación	22
5.2 Síntesis de los compuestos de platino(II)	23
5.3 Síntesis de los compuestos de platino(IV)	24
5.4 Mediciones espectroscópicas	25
6. Resultados y discusión	26
6.1 Reacciones de síntesis	26
6.2 Espectroscopía de IR	27
6.3 Resonancia Magnética Nuclear	28
6.4 Difracción de rayos X	33
6.5 Espectroscopía de absorción	39
6.6 Espectroscopía de emisión	51
7. Conclusiones	57
8. Referencias	58
9. Apéndice A: Datos de difracción de rayos X [Pt(bbimpy)Cl]PF ₆	62

1. ABREVIATURAS

2pb	2-(2'-piridil)bencimidazol
4tb	2-(4-tiazolil)bencimidazol
δ	Desplazamiento químico
bbimpy	2,6-bis(2'-piridil)bencimidazol
DMF	N,N.-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
h	Constante de Planck ($h = 6.62618 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía
IR	Infrarrojo
LUMO	Orbital molecular desocupado de más baja energía
Ph	Fenilo
pK_a	$-\log K_a$, donde K_a es la constante de acidez
R.M.N.	Resonancia Magnética Nuclear
TC	Transferencia de carga
TCLM	Transferencia de carga ligante-metal
TCML	Transferencia de carga metal-ligante
TIL	Transiciones intraligante
trpy	terpiridil

Abreviaturas

UV	Ultravioleta
Vis	Luz visible
Z	Número de moléculas en la celda unitaria

2. INTRODUCCIÓN

La fluorescencia es un tema que genera mucho interés, puesto que la manipulación de tiempos de vida así como la sintonización de la emisión en longitudes de onda específicas, la convierte en una herramienta útil. Uno de los retos de actual investigación es la síntesis de quimiosensores: compuestos que experimenten cambios sensibles en sus propiedades emisivas en presencia de analitos de interés (Rogers y Wolf 2002) y (Valeur y Leray 2003).

Debido a las propiedades luminiscentes de los compuestos de coordinación de platino, ha sido un objetivo conocer las variables que definen los cambios en éstas, con el fin de poder manipularlas. Han sido informados en la literatura, diversos compuestos de platino que forman excímeros (Bailey, *et al* 1995) por apilamiento π en disolución permitiendo interacciones Pt-Pt. También se han informado compuestos diméricos (Rice y Gray 1983) y monoméricos (Wong y Yam 2007) con propiedades luminiscentes de diferentes índoles.

Los bencimidazoles son biciclos aromáticos que contienen un átomo de nitrógeno enlazante. Han sido estudiados por su utilidad en la industria farmacéutica, y para mayor entendimiento del enlace que se forma entre el imidazol y los metales en estudios bioquímicos. Su estudio como ligantes ha sido extenso. Existen compuestos bencimidazólicos que exhiben luminiscencia (Itabashi y Obara 2006), y en particular han sido estudiados en coordinación con platino (Shavaleev, *et al* 2004).

Por los puntos aquí expuestos, es de nuestro interés estudiar las propiedades de emisión de compuestos de coordinación de platino(II) y platino(IV) con ligantes bencimidazólicos.

3. ANTECEDENTES

3.1 PLATINO

El platino es un metal de los denominados nobles, ya que es resistente a ataques químicos, es resistente a los ácidos minerales y solamente se disuelve en una mezcla de ácido nítrico y clorhídrico caliente.

Se localiza en el bloque de los metales de transición en la tabla periódica, su símbolo es Pt, y presenta las siguientes características:

Tabla 3.1 Propiedades del platino

PROPIEDAD	VALOR
Número atómico	78
Masa atómica	195.078 uma
Configuración electrónica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Estado de agregación	Sólido
Estados de oxidación más comunes	2,4
Isótopos abundantes (% abundancia natural)	¹⁹² Pt 0.782%
	¹⁹⁴ Pt 32.967%
	¹⁹⁵ Pt 33.832%
	¹⁹⁶ Pt 25.242%
	¹⁹⁸ Pt 7.163%
Isótopos activos en R.M.N.	¹⁹⁵ Pt
Punto de fusión	1768.3 °C
Densidad	21.45 g/cm ³

Es utilizado en la industria de la joyería, como catalizador en reacciones químicas para la activación del hidrógeno, como catalizador en los automóviles para que la combustión de la gasolina sea completa dando como únicos productos dióxido de carbono y agua, y en la industria farmacéutica. Uno de los compuestos de platino que ha sido ampliamente estudiado es el cisplatino (cis-diamindicloroplatino(II)), un anticancerígeno que ha sido empleado desde 1979. Se utiliza para el tratamiento de cáncer de testículo (con una efectividad del

70%), ovarios, cabeza y cuello. Debido a su toxicidad y los efectos secundarios, se han desarrollado diferentes compuestos que mantengan las propiedades anticancerígenas de éste pero con ligantes menos lábiles, como es el caso del *carboplatino* (*cis*-diamino-1,1-ciclobutanodicarboxilatoplatino(II)), medicamento de segunda generación. Se han seguido desarrollando compuestos de platino como medicamentos, a pesar de su baja solubilidad (Brown 1995).

El $K_2[PtCl_4]$ es un compuesto cristalino rojo, utilizado como materia prima de las sales de platino. Al disolverse en agua, el cloro puede ser sustituido por moléculas de disolvente, formando $[PtCl_{4-n}(OH_2)_n]^{(2-n)+}$ (Crabtree 1995).

El platino en forma iónica, forma comúnmente compuestos de coordinación. Su forma divalente es un ión blando y forma fácilmente enlaces con halógenos y nitrógeno.

La geometría plano cuadrado es favorable energéticamente para compuestos $4d^8$ y $5d^8$, como es el caso del Pt^{II} , siendo el desdoblamiento de los orbitales d el siguiente:

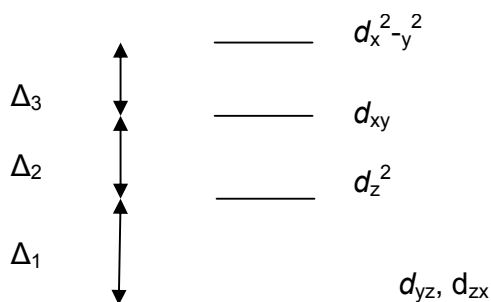


Figura 3.1 Diagrama del desdoblamiento de los orbitales d para un complejo plano cuadrado. Estos compuestos tetracoordinados son comúnmente de dieciséis electrones, presentan un fuerte efecto trans (Crabtree 1995).

Para los compuestos de Pt^{IV} $5d^6$, en cambio, se favorece el arreglo octaédrico generalmente de bajo espín y de dieciocho electrones (Crabtree 1995), cuyo desdoblamiento de orbitales d es el siguiente:

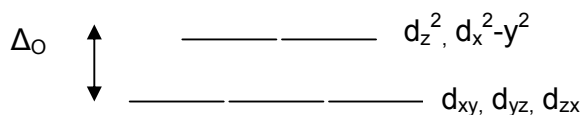


Figura 3.2 Diagrama del desdoblamiento de los orbitales d para un complejo octaédrico. Los complejos planos cuadrados de platino(II) tienen una posición de coordinación libre en el eje z, por lo que han recibido mucho interés dado que tienen la capacidad de mostrar interacciones metal-metal.

Desde la preparación de la sal de Magnus $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, en 1828, se dio pie a la investigación de las propiedades ópticas de los compuestos de este estilo, dado el inesperado color verde que presentan, debido a las interacciones $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ existentes. Algunos compuestos análogos, han mostrado un comportamiento interesante en cuanto al fenómeno vapocrómico (es decir, que cambia sus propiedades ópticas por exposición a vapor de ciertos disolventes) y vapoluminiscente (un fenómeno análogo en las propiedades luminiscentes), en el que posiblemente existe un cambio en las interacciones $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$, por la sorción del vapor.

El complejo informado $[\text{Pt}(\text{trpy})\text{Cl}]^+$ (Wong y Yam 2007) no emite en disolución, sin embargo, cuando se sustituye el cloro por grupos alquilil, ($\text{C}\equiv\text{CR}$) se presenta una luminiscencia entre 560 y 665 nm debido a la transferencia de carga interligantes $\pi^*(\text{trpy}) \leftarrow \pi(\text{C}\equiv\text{C})$. También se han sintetizado compuestos con esta naturaleza en agregados lineales con conectores organometálicos de iridio (Moussa y otros, 2007).

3.2 BENCIMIDAZOLES

La fusión de un anillo bencénico y un anillo imidazólico se conoce como *bencimidazol*, un biciclo de alta aromaticidad, en donde se espera observar transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$, que son transiciones intraligante (TIL), y que suelen superponerse a las transiciones $\sigma^* \leftarrow \sigma$ y $\sigma^* \leftarrow n$. Los bencimidazoles se encuentran en la naturaleza, por ejemplo como parte de la estructura de la vitamina B₁₂. La unión de imidazoles a iones metálicos es de interés por la importancia de la unión de la histidina, que es un aminoácido imidazólico, en metaloproteínas a los centros metálicos de las mismas.

Se encuentran de manera comercial algunos derivados, por su uso farmacéutico, en particular para tratamiento de úlceras, productos veterinarios y fungicidas (Gilchrist 1992).

El bencimidazol es una base de fuerza alta, siendo su ácido conjugado débil ($pK_a = 5.5$), y es difícilmente oxidable.

Los bencimidazoles elegidos como ligantes en este trabajo, están sustituidos en el carbono número dos, y tienen las siguientes estructuras:

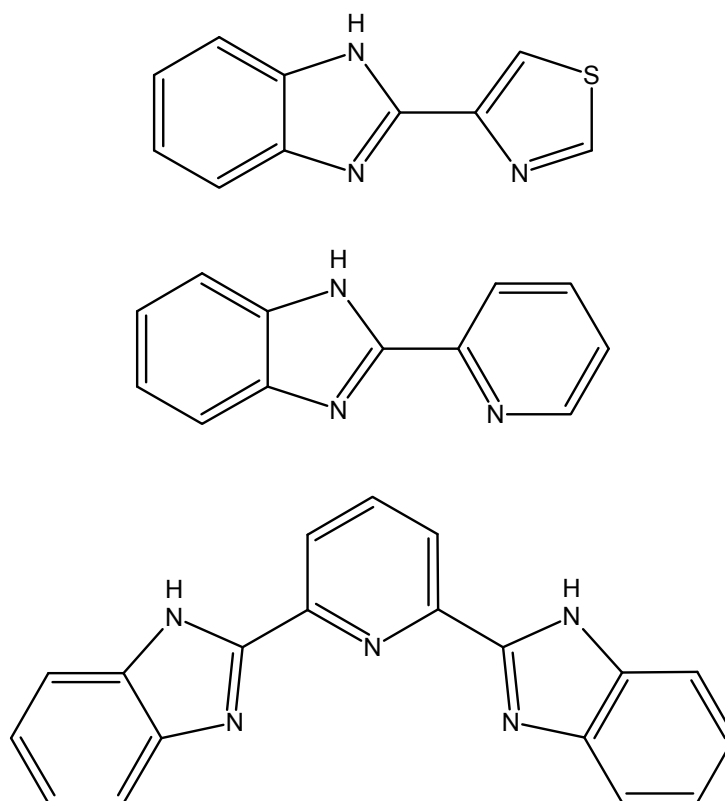


Figura 3.3 En orden descendente: Estructuras del 2-(4-tiazolil)benzimidazol (4tb), 2-(2'-piridil)benzimidazol (2pb) y 2,6-bis(2'-piridil)benzimidazol (bbimpy).

De esta manera, los ligantes 2pb y 4tb son bidentados, mientras que el bbimpy es tridentado. En todos los casos, los anillos son aromáticos.

Se han informado (Shavaleev, *et al* 2004) complejos con el ligante 2pb y platino(II), con un nitrógeno imidazólico sustituido por grupos R (R=fenilo, metilo y 2-naftilo), que presentan propiedades de luminiscencia.

También han sido informados (Liu, Jia y Wang 2005) compuestos $[\text{Pt}(\text{Ph})_2\text{L}]$ donde L es un 2pb sustituido, así como compuestos diméricos y triméricos de platino(II) con derivados de este mismo ligante.

Ambas publicaciones detallan datos estructurales, y propiedades de luminiscencia en un intervalo de 550 a 600 nm.

3.3 ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS

La luz se puede describir en términos tanto de partículas como de ondas, y a esta propiedad se le conoce como dualidad. Las ondas de la luz constan de campos eléctricos y magnéticos que oscilan en planos perpendiculares entre sí, como se ilustra a continuación:

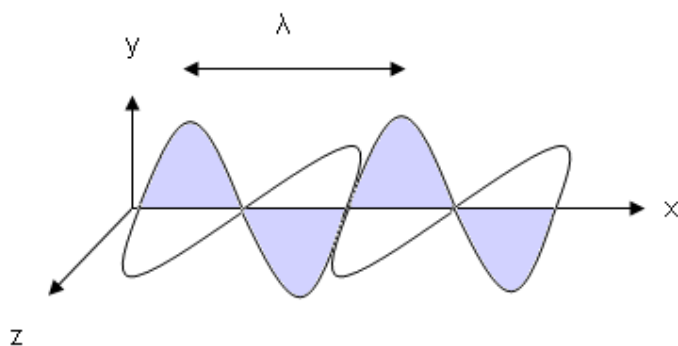


Figura 3.4 Onda polarizada en el plano: La onda coloreada (plano xy) es el campo eléctrico, mientras que la perpendicular (plano xz) es el campo magnético.

La longitud de onda, λ , es la distancia entre dos crestas contiguas, y la frecuencia ν es el número de oscilaciones completas de una onda en un segundo. La relación entre éstas dos, es:

$$\nu\lambda = c$$

Ecuación 3.1 Relación entre frecuencia y longitud de onda.

donde c es la constante de la velocidad de la luz (2.998×10^8 m/s) en el vacío.

Por otro lado, si se considera a la luz como partículas (fotones), donde cada una de estas partículas transporta energía E , se describe como:

$$E = h\nu$$

Ecuación 3.2 Relación de la frecuencia y la energía.

donde h es la constante de Planck ($h= 6.62618 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$).

Dependiendo de la naturaleza de la colisión entre un fotón y una molécula, puede existir la dispersión de Rayleigh o la de Raman. En la primera, la colisión es elástica: se induce un momento dipolar, y los electrones oscilan con la misma frecuencia que la radiación, de manera que se irradia la energía en todas direcciones. Por otro lado, en la dispersión Raman existe una colisión inelástica, en el cual la molécula en estado vibracional basal acepta la energía del fotón, excitándose a un estado vibracional mayor (Drago 1977).

El espectro electromagnético se presenta a continuación, con una ampliación de la zona del espectro visible, y la escala tanto en frecuencia como en longitud de onda (Harris 2001).

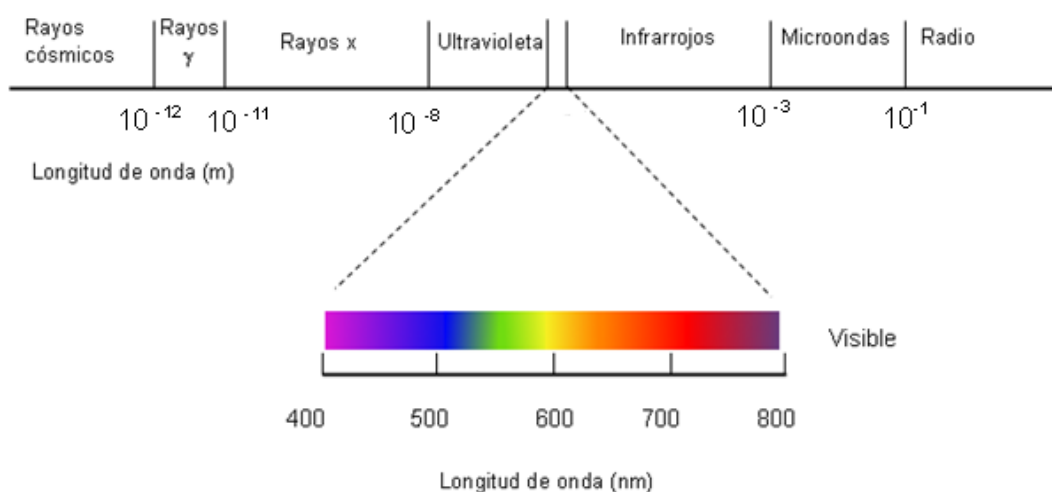


Figura 3.5 El espectro electromagnético

Un espectrofotómetro es el instrumento que detecta las características de la luz dispersada, absorbida o emitida por átomos y moléculas.

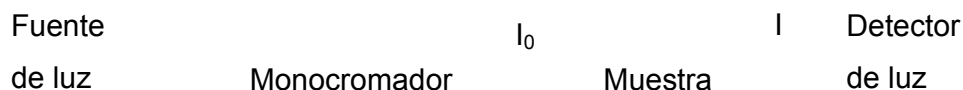


Figura 3.6 Diagrama general de un espectrofotómetro. I es la intensidad de la luz antes y I_0 después de pasar por la muestra.

La celda en que se coloca la muestra debe ser transparente a la radiación con la que se trabaje. Por ejemplo, en la espectroscopía de visible (Vis), las celdas

pueden ser de vidrio, pero para ultravioleta-visible (UV-Vis) ya no es apropiado porque este material absorbe en la región de UV, y por tanto es más adecuado usar cuarzo (Harris 2001).

Las diversas espectroscopías aquí discutidas, (Infrarrojo, UV-Vis de absorción y emisión, R.M.N., Difracción de rayos X) tienen una gran importancia tanto en la investigación básica –dilucidación de estructuras moleculares y comportamiento electromagnético de éstas- hasta en procedimientos estándar de control de calidad – para conocer concentraciones y pureza.

3.3.1 ABSORCIÓN

Dicho método espectroscópico se basa en la absorción neta¹ de la radiación electromagnética de una especie química a una frecuencia característica, la cual corresponde a la energía de transición entre diferentes niveles de energía vibracional o electrónica. La espectroscopía de absorción en la región de UV-Vis, también es conocida como *espectroscopía electrónica* debido a que la energía que es absorbida por una molécula o material en este intervalo de frecuencias, se utiliza para excitar a dichas especies a niveles de energía electrónica más altos (Atkins y Overton 2008).

La absorbancia (A), se define como el logaritmo de la transmitancia (T), la cual es la respuesta que se mide con un espectrofotómetro UV-Vis de absorción, y se define de la siguiente manera:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log T$$

Ecuación 3.3: Absorbancia.

donde I_0 es la intensidad incidente del haz de luz e I es la intensidad medida después de que ha pasado a través de la muestra en disolución, es decir, de que parte ha sido absorbido por dicha muestra. Al cociente de estas intensidades se le conoce como transmitancia. (Atkins y Paula 2006).

¹ Se usa el término absorción neta, dado que cuando se irradia una molécula, se llevan a cabo tanto el fenómeno de absorción como el de emisión a una frecuencia dada, y el detector mide esta diferencia, es decir, la absorción neta (Atkins y Paula 2006).

De manera empírica se demuestra que la absorbancia varía con el paso óptico (l) y la concentración de la muestra (C). A esta relación se le conoce como *la ley de Lambert-Beer*, y se expresa matemáticamente:

$$A = \varepsilon Cl$$

Ecuación 3.4: Ley de Lambert-Beer.

donde ε es el coeficiente de absorción molar. Los valores de ε varían enormemente, según la intensidad de la transición, siendo las transiciones *totalmente permitidas* las más intensas con valores mayores a $10^5 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mientras que las *prohibidas* presentan valores menores a $1 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$, (Atkins y Overton 2008) las reglas que definen si una transición es permitida se discuten en la sección 3.3.3. La proporción entre la absorbancia y la concentración, permite medir propiedades que dependen de ésta, como puede ser la rapidez de reacción.

La ley de Lambert-Beer es válida para disoluciones diluidas ($<0.01 \text{ M}$) radiadas con luz monocromática. Si la disolución está concentrada, las interacciones entre las moléculas del soluto no son despreciables, lo cual ocasiona cambios en sus propiedades (como la absorción molar), y esto lleva al incumplimiento de dicha ley (Harris 2001).

La sección de la molécula responsable de la absorción de la luz se llama *cromóforo*. La luz blanca contiene todos las longitudes de onda del espectro visible; una sustancia presenta color cuando absorbe ciertas de éstas longitudes de onda, y nuestros ojos detectan las longitudes de onda que no fueron absorbidas. De esta manera, el color observado es el complementario del color absorbido.

Por otro lado, la absorbancia también puede ser medida en estado sólido como polvo fino, particularmente por la técnica de reflectancia difusa. Cuando el haz de luz (en la región del ultravioleta al infrarrojo) interacciona con una muestra sólida, parte de la luz es absorbida y el otro tanto es reflejada en diversas direcciones. Ésta a su vez es colectada en un espejo esférico que concentra el haz de luz en un detector.

Tabla 3.2 Relación entre color absorbido y observado (Harris 2001).

LONGITUD DE ONDA DE MÁXIMA ABSORBANCIA (NM)	COLOR ABSORBIDO	COLOR OBSERVADO
380-420	Violeta	Amarillo verdoso
420-440	Azul violáceo	Amarillo
440-470	Azul	Naranja
470-500	Verde azulado	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-550	Verde amarillento	Violeta
550-580	Amarillo	Azul violáceo
580-620	Naranja	Azul
620-680	Rojo	Verde azulado
680-780	Púrpura	Verde

Para un sistema de dos núcleos (A y B), se muestra un diagrama de la energía total del sistema en función de la distancia entre éstos. Se denota como r_e a la distancia donde la energía del sistema es mínima, y que en el estado vibracional basal v_0 es más probable que se encuentre el sistema a temperatura ambiente (Drago 1977).

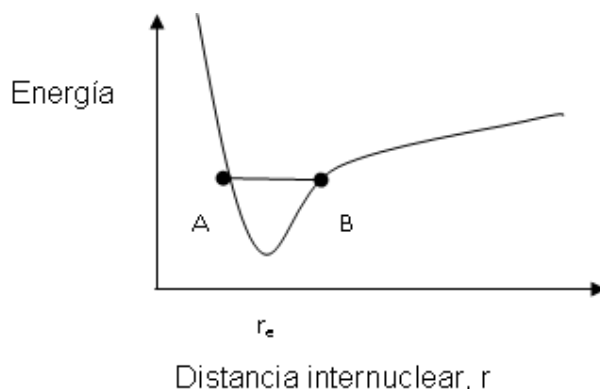


Figura 3.7 Curva de energía de Morse, para una molécula diatómica

El principio de Franck-Condon establece que durante una transición electrónica, los átomos no cambian de posición en una molécula de manera apreciable. Dado el poco tiempo necesario para este fenómeno, la molécula se encontrará con la misma configuración molecular y energía cinética vibracional en el estado excitado que en el estado basal (Drago 1977).

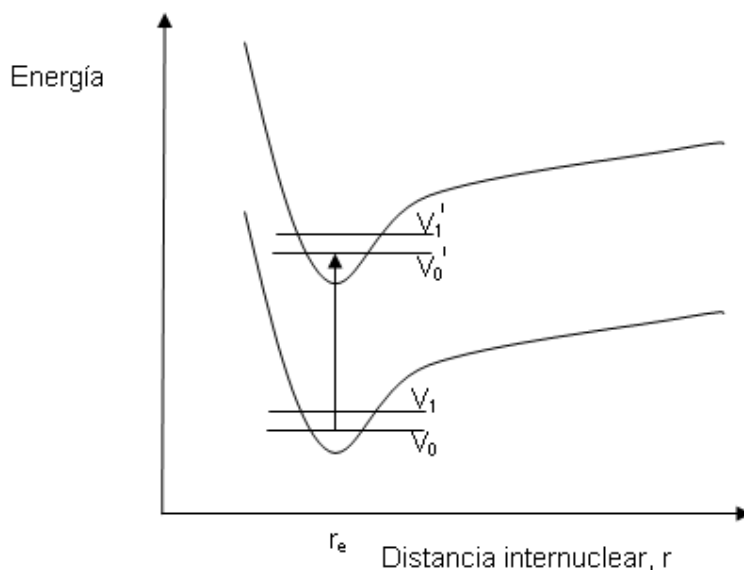


Figura 3.8 Diagrama de una transición electrónica de V_0 a V_0'

Las señales que se observan en el espectro, corresponden a transiciones electrónicas de diversa naturaleza. Para los compuestos orgánicos que contienen electrones deslocalizados, como es el caso de los aromáticos, se esperan las transiciones que corresponden a $\pi^* \leftarrow \pi$, y generalmente tienen un máximo de absorción en la zona ultravioleta. Para los metales de transición, se esperan transiciones d-d, de muy baja intensidad en la zona del visible. Por otro lado, existen bandas asociadas a transferencias de carga (TC): esto ocurre cuando un electrón migra entre orbitales de carácter mayoritariamente metálicos a orbitales de carácter de ligante, o viceversa. Al ser transiciones permitidas, las bandas suelen ser muy intensas. Pueden además distinguirse por el fenómeno conocido como solvatochromismo: existe una variación en la frecuencia debido a la permitividad del medio.

3.3.2 EMISIÓN: FLUORESCENCIA

La luminiscencia se define como la emisión de luz de una sustancia, y es producida por los estados electrónicamente excitados. Se divide en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia, según sea el estado de excitación singlete o triplete correspondientemente.

En el estado singlete el electrón en el orbital excitado presenta espín antiparalelo con respecto al electrón en estado basal ($S=0$), mientras que en el

estado triplete el electrón en estado excitado tiene la misma orientación de espín que el electrón en el estado basal ($S=1$). Dependiendo del caso, la relajación del electrón puede ser rápida (transición permitida) o lenta (transición prohibida) y los tiempos de vida media (τ) varían.

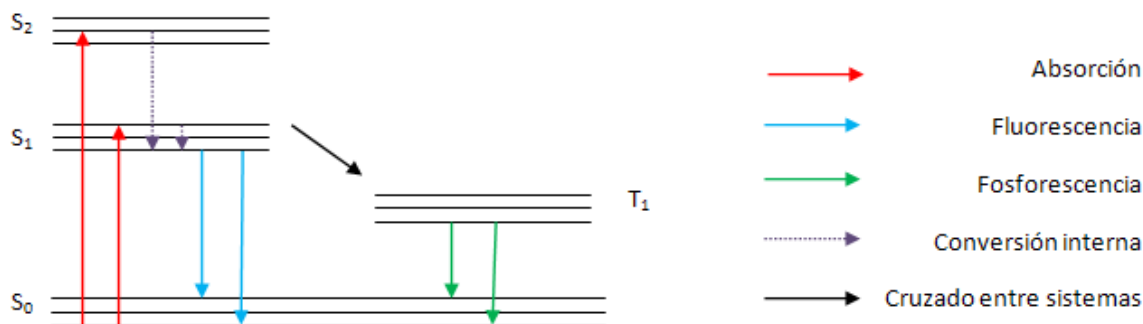


Figura 3.9 Diagrama de Jabloński típico

En el diagrama de Jabloński, se representan los estados electrónicos (S_0, S_1, \dots) que se dividen a su vez en niveles de energía vibracional. No se encuentran representados el apagado, las transferencias de energía ni las interacciones con el disolvente (Lakowics 1999).

Generalmente, después de la absorción de luz ocurren varios procesos. El *fluoróforo*, que es la sección de la molécula responsable de la fluorescencia, se excita a niveles vibracionales altos, sea de S_1 o S_2 , y las moléculas en estado condensado se relajan rápidamente (10^{-12} s o más rápido) al estado vibracional más bajo de S_1 , a este proceso se le conoce como conversión interna. Los tiempos de fluorescencia se encuentran alrededor de 10^{-8} s, por lo que este proceso se completa antes de la emisión, por lo que usualmente la emisión en fluorescencia se da del estado vibracional más bajo de S_1 .

El espectro de emisión es típicamente un espejo del espectro de absorción de la transición $S_0 \rightarrow S_1$. Esto se debe a que la excitación electrónica no altera significativamente la geometría nuclear (según el principio de Franck-Condon que se discutió en la sección 3.3.1), y por lo mismo el espaciamiento entre los niveles de energía vibracional es similar.

La energía de emisión del fotón es generalmente menor a la de absorción, por lo que ocurre a mayores longitudes de onda. Esto explica que podamos observar la fluorescencia de la quinina a simple vista (un ligero resplandor azul) pero que en sí, a la solución de dicha sustancia la veamos incolora.

Sin embargo, existen mecanismos que apagan la fluorescencia (*quenching* en inglés) y que son de naturaleza muy diversa.

La transferencia electrónica fotoinducida (PET por sus siglas en inglés), se refiere a la promoción de un electrón del orbital molecular ocupado más alto en energía (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo en energía (LUMO) del mismo fluoróforo, en presencia de un receptor libre cuyo HOMO sea de mayor energía que el primero, de manera que puede transferirle un segundo electrón cerrando la capa: esto significa que el electrón en el LUMO no puede regresar al HOMO y ya no se observa fluorescencia (Valeur y Leray 2003). Esto se ejemplifica en la siguiente figura:

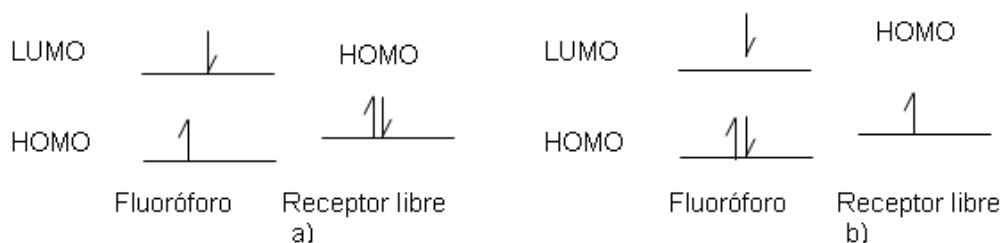


Figura 3.10 Esquema de apagado de luminiscencia por PET. En a) el electrón que fue promocionado a LUMO durante la absorción en el fluoróforo, puede regresar al HOMO de manera que hay luminiscencia. En b) un electrón del HOMO del receptor libre, llena el HOMO de manera que el electrón en LUMO no puede regresar y no se observa luminiscencia.

La fluorescencia es de gran interés, pues tiene aplicaciones muy importantes. Se utiliza para monitorear diversas sustancias, entre ellas ADN y enzimas de interés para diagnosticar enfermedades. Esta propiedad también ha sido explotada para estudiar la cinética de algunas reacciones, midiendo el avance de reacción en función de la aparición o desaparición de fluorescencia. Además, se ha propuesto utilizar compuestos de coordinación como quimiosensores: sustancias que experimentan un cambio físico (en este caso, cambios en la luminiscencia) en presencia o ausencia de ciertos analitos, como pueden ser los cationes metálicos.

3.3.3 REGLAS DE SELECCIÓN

La intensidad de las bandas presentes en un espectro, está relacionada con la probabilidad de que la transición electrónica ocurra, y esto a su vez está definido por las reglas de selección.

Las reglas de selección pueden dividirse en dos categorías: según se relacionen con el espín electrónico o las propiedades de orbital.

Para las relacionadas con espín, deben cumplirse dos principios:

1. Para una transición, sólo hay un electrón involucrado.
2. No debe haber cambio de espín.

$$\Delta S=0$$

Esto significa, que las transiciones permitidas son aquéllas que tengan la misma multiplicidad de espín, y que por lo tanto las transiciones de singulete a triplete son prohibidas. En el diagrama de Jabłoński (figura 3.9), se aprecia que la fosforescencia ocurre por este proceso, lo cual explica que la emisión sea lenta.

Sin embargo, debido a la creciente importancia del acoplamiento espín-órbita para los compuestos de mayor tamaño puede relajarse esta regla. A este efecto se le conoce como el efecto del metal pesado, y se da en particular para los metales de la tercera serie de transición.

La regla de selección de orbital (de Laporte) puede escribirse de dos maneras:

3. Las transiciones permitidas deben tener un cambio en el momento angular de orbital. Por lo tanto, las transiciones del mismo nivel, como por ejemplo, $p \rightarrow p$ y $d \rightarrow d$ son prohibidas.

Las transiciones de g a g y de u a u son prohibidas, sólo son permitidas las transiciones $g \rightarrow u$ y $u \rightarrow g$.

$$\Delta L=\pm 1$$

Esta regla puede incumplirse por diferentes factores: si el compuesto de interés no tiene centro de inversión, es posible que se mezclen los orbitales d y p , y los

orbitales resultantes pueden favorecer dichas transiciones. Por otro lado, si la transición electrónica prohibida (g a g) está acoplada a una transición vibracional de la simetría contraria (u), puede observarse la transición. A este fenómeno se le conoce como acoplamiento vibrónico.

El valor de coeficiente de extinción molar es indicativo de las transiciones que son o no permitidas en un sistema

Tabla 3.3 Valor del coeficiente de extinción molar en función de las reglas de selección.

LOG₁₀ DEL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN MOLAR	TRANSICIONES
-3 a 0	Prohibidas por espín Prohibidas por Laporte
0 a 2	Permitidas por espín Prohibidas por Laporte
2 a 3	Permitidas por espín y prohibidas por Laporte Complejos tetraédricos
3 a 6	Transferencias de carga Permitidas por espín y por Laporte

3.4 OTRAS ESPECTROSCOPIAS

3.4.1 INFRARROJO

La espectroscopía de infrarrojo, que es conocida como espectroscopía vibracional junto con la espectroscopía Raman, es una herramienta útil en el análisis de un compuesto.

Para explicar las transiciones vibracionales en una molécula, se puede considerar la unión química entre dos átomos como un resorte. Cuando hay un desplazamiento con respecto a la posición de equilibrio, actuará una fuerza para restablecer el equilibrio en el sistema, y dicho movimiento se explica con

el modelo de oscilador armónico simple. La diferencia de energía entre un estado vibracional y el siguiente, está dado por:

$$\Delta E = \left(\frac{h}{2\pi}\right) \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$$

Ecuación 3.5 Relación de la energía

Donde k es la constante de fuerza y μ es la masa reducida para los átomos participantes.

La unión química entre los átomos involucra atracciones electroestáticas entre los núcleos y los electrones. El cambio de posición de los átomos durante la vibración molecular, conlleva a un cambio en la distribución de la carga eléctrica. Un dipolo eléctrico oscilante, puede interactuar directamente con el vector eléctrico oscilante de la radiación electromagnética de la misma frecuencia, lo cual se traduce en la absorción resonante de la radiación.

El número de modos vibracionales en una molécula está dado por la regla “3N-6”, donde N es el número de átomos de la misma, a excepción de las moléculas lineales cuyo sistema se describe con “3N-5”. No todas las vibraciones son activas en la espectroscopía de infrarrojo, hay restricciones de simetría (Ebswoth, Rankin y Cradock 1991).

3.4.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas de mayor impacto en el estudio estructural de las moléculas. Se basa en la propiedad de espín de un núcleo (I), cuyo valor sea distinto de cero. Algunos de los núcleos más estudiados son ^1H , ^{13}C y ^{19}F . En presencia de un campo magnético fuerte la orientación del eje de espín se cuantiza, el número magnético cuántico m toma valores de I a $-I$. Al irradiarse con la frecuencia apropiada existen transiciones ($\Delta m = -1$), que son las observadas en esta espectroscopía.

Dado el apantallamiento que existe en el núcleo por parte de los electrones, el efecto neto del campo magnético sobre un núcleo determinado es específico para cada núcleo químicamente distinto. El resultado de los distintos apantallamientos que puedan existir, es el desplazamiento químico (δ) entre

ellos. Normalmente, se informa de manera relativa contra un estándar específico según el núcleo que se estudie.

La intensidad de una señal es proporcional al número de núcleos equivalentes que contribuyen al mismo; el valor se obtiene integrando el área de las señales.

Existen interacciones mutuas entre los núcleos dentro de la misma molécula, y dichos acoplamientos proveen información espacial. El fenómeno se observa como la aparición de un multiplete en lugar de un singulete para una señal dada. Para un espectro sencillo, dichos multipletes tienen una intensidad dada por coeficientes binomiales (Triángulo de Pascal), y el número de líneas corresponderá al número de núcleos acoplados al núcleo observado menos uno; por ejemplo, un doblete indica que el núcleo está acoplado con un segundo núcleo. Sin embargo hay fenómenos que vuelven difícil interpretar un multiplete – las intensidades y el número de líneas cambian. Cuando dos señales aparecen muy cercanas la una de la otra y llegan a encimarse; es posible que en el espectro del compuesto, estas señales se puedan resolver. Otra posible complicación es la existencia de núcleos químicamente equivalentes pero magnéticamente no equivalentes (Ebswoth, Rankin y Cradock 1991).

3.4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL

En un cristal, existen arreglos regulares de átomos que pueden difractar los rayos X. El patrón de difracción producido por un cristal muestra el efecto cooperativo por un arreglo regular de centros y las distancias repetidas se pueden determinar. Cuando la interferencia es constructiva, se cumple la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \text{ Sen}\theta$$

Ecuación 3.6 Ley de Bragg

Donde d es la distancia entre los planos, n un número entero, θ el ángulo de reflexión, y λ la longitud de onda. La fuente comúnmente empleada es un ánodo de molibdeno y un monocromador selectivo a 0.711 Å.

La simetría del cristal tiene un impacto en el patrón de difracción, a continuación se muestran los sistemas cristalinos posibles:

Tabla 3.4 Sistemas cristalinos

SISTEMA	EJES Y ÁNGULOS
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrómico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

4. OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio de las propiedades de absorción y emisión de compuestos de coordinación de Pt(II) y Pt(IV) con ligantes que contienen α -diiminas.

Objetivos particulares:

- Sintetizar las sales de platino(II) y platino(IV) con los ligantes 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb), 2-(2'-piridil)bencimidazol (2pb), 2,6-bis-(2'-piridil)bencimidazol (bbimpy) en relación estequiométrica 1:1.
- Caracterizar química y espectroscópicamente los compuestos de coordinación sintetizados, mediante análisis elemental y técnicas espectroscópicas: infrarrojo; resonancia magnética nuclear; difracción de rayos x.
- Llevar a cabo un estudio sistemático por espectroscopia electrónica de absorción y emisión, tanto en estado sólido como en disolución de los compuestos sintetizados y caracterizados.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 REACTIVOS E INSTRUMENTACIÓN

Los reactivos utilizados tienen las siguientes especificaciones:

COMPUESTO	PUREZA	MARCA
Tetracloroplatinato de potasio	98%	Aldrich
2-(4-tiazolil)bencimidazol	98%	Aldrich
2-(2'-piridil)bencimidazol	100%	Aldrich
2,6-bis(2'-piridil)bencimidazol	97%	Aldrich
Ácido clorhídrico	36.5-38%	J.T. Baker
Acetona	99.77%	Aldrich
Dimetilsulfóxido	99.6%	Aldrich
Etilamina	70%	Aldrich
N,N.-Dimetilformamida	99.9%	J.T. Baker
Peróxido de hidrógeno	30%	Reproquifin
Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio	98%	Aldrich

Los instrumentos utilizados para las mediciones espectroscópicas tienen las siguientes especificaciones:

MEDICIÓN	EQUIPO
UV-Vis (disolución)*	Hewlett Packard 8453 de diodos equipado con control de temperatura Peltier Hewlett Packard 89090A
UV-Vis (edo. sólido)*	Cary 5000, UV-Vis-NIR spectrophotometer de Varian en una ventana de 40000 a 4000 cm^{-1}
Emisión (disolución)*	Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer de Varian con ventana de 190-1100 nm

MEDICIÓN	EQUIPO
Emisión (edo. sólido) ^{***}	FluoroMax-3 de Jobin Yven Horiba con una ventana de 200-700 nm
Análisis Elemental ^{**}	Instruments EA1108 (CHNS-O), utilizando sulfanilamida como estándar
IR ^{**}	Perkin Elmer FTIR 1605 en una ventana de 4000 a 400 cm ⁻¹
Resonancia Magnética Nuclear ^{**}	UNITY-Inova de Varian de 300 MHz y VNMRS de Varian de 400 MHz a temperatura ambiente.
Difracción de rayos X ^{**}	Oxford Diffraction Gemini "A" con rayos X de molibdeno, monocromador de grafito Mo κ_{α} con detector CCD-Atlas a temperatura ambiente, la estructura se resolvió con SHELXLS-97.

*Estudios realizados en equipo del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química

**Estudios realizados por la Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación (USAI)

*** Estudios realizados en equipo Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET)

5.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE PLATINO(II)

Se llevó a cabo la síntesis de los complejos bencimidazólicos para platino(II) según informado (Trigos Jiménez, 2005) de la siguiente manera: Se pesaron 200 mg de K₂[PtCl₄] (0.482 mmol) y se disolvieron en 10 mL de agua destilada. Se pesó la cantidad correspondiente de ligante para tener una relación estequiométrica 1 a 1 (2pb: 94.06 mg, 4tb: 96.96 mg, bbimpy: 150.00 mg; 0.482 mmol) y se disolvió en 10 mL de acetona. Se mezclaron ambas disoluciones y se calentaron bajo reflujo durante 24 horas. Terminado este periodo, se filtró el precipitado del medio y se lavó repetidas veces, primero con agua y después con acetona. Se secó a vacío.

[Pt(2pb)Cl₂] 1/4(CH₃COCH₃): Se obtuvo un sólido amarillo insoluble en la disolución acuosa, pero soluble en DMSO y DMF. Rendimiento: 60.68%.

Análisis elemental calculado para $\text{Pt}_4\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{Cl}_8(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$ %C: 32.19, %H: 2.22, %N: 8.8 Encontrado %C: 33.29, %H: 2.41, %N: 8.7.

$[\text{Pt}(4\text{tb})\text{Cl}_2] \cdot 1/4(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$: Se obtuvo un sólido amarillo pálido insoluble en la disolución acuosa, pero soluble en DMSO y DMF. Rendimiento: 83.27%. Análisis elemental calculado para $\text{Pt}_4\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Cl}_8(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$ %C: 26.8, %H: 1.78, %N: 8.65, %S: 6.66. Encontrado %C: 26.49, %H: 1.89, %N: 8.65, %S: 6.57.

$[\text{Pt}(\text{bbimpy})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Se obtuvo un sólido rojo insoluble en la disolución acuosa, pero soluble en DMSO y DMF. Rendimiento: 78.60%. Análisis elemental calculado para $\text{PtC}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{O}_2$ %C:37.2, %H:2.79, %N: 11.41. Encontrado %C: 36.28, %H: 2.62, %N: 10.95.

5.3 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE PLATINO(IV)

La síntesis de los compuestos análogos de platino(IV), se llevó a cabo según lo informado (Trigos Jiménez, 2005). Se pesaron 70 mg del compuesto del derivado bencimidazólico de Pt(II), y se suspendió en 10 mL de ácido clorhídrico 2M. Se calentó a reflujo durante 48 horas, y se fue inyectando H_2O_2 al 30% v/v en fracciones de medio mililitro cada dos horas hasta alcanzar 2.5 mL en un día, y tener un total de 5mL.

$[\text{Pt}(2\text{pb})\text{Cl}_4]$: Se obtuvo un sólido amarillo insoluble en la disolución acuosa, pero soluble en DMSO y DMF. Rendimiento: 70.41%. Análisis elemental calculado para $\text{PtC}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{Cl}_4$ %C: 27.1, %H: 1.7,%N:7.89. Encontrado %C: 28.85,%H: 2.33, %N: 7.5.

$[\text{Pt}(4\text{tb})\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Se obtuvo un sólido amarillo pálido insoluble en la disolución acuosa, pero soluble en DMSO y DMF. Rendimiento: 84.32%. Análisis elemental calculado para $\text{PtC}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{SCl}_4\text{O}$ %C: 21.59, %H: 1.63, %N: 7.55, %S: 5.76. Encontrado %C: 21.72, %H: 1.67, %N: 7.15, %S: 5.59.

$[\text{Pt}(\text{bbimpy})\text{Cl}_3]\text{Cl}$: Se obtuvo un sólido anaranjado insoluble en la disolución acuosa, pero soluble en DMSO y etilamina. Rendimiento: 73.08%. Análisis elemental calculado para $\text{PtC}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{Cl}_4$ %C: 35.2, %H: 2.02, %N: 10.8. Encontrado %C: 35.06, %H: 2.44, %N: 10.54.

5.4 MEDICIONES ESPECTROSCÓPICAS

Absorción, UV-Vis (disolución): Se preparó una disolución madre de concentración 10^{-4} M de cada uno de los compuestos, y de la que se prepararon diluciones de 10^{-6} M a 10^{-5} M, con las cuales se tomaron al menos cinco mediciones para obtener la curva de calibración, en DMSO y en DMF.

Absorción, UV-Vis (edo. Sólido por la técnica de reflectancia difusa): Se molieron previamente las muestras en un mortero de ágata, y se colocaron en una placa de cerámica con la protección de un cubreobjetos para su medición.

Emisión, UV-Vis (disolución): Se preparó una disolución madre 10^{-4} M de cada uno de los compuestos, y se midió la fluorescencia al valor de longitud de onda de excitación al que se registró máxima absorción en el disolvente utilizado, ya sea DMSO, DMF. Para los compuestos que presentaron una alta emisión, se diluyó a 10^{-7} M.

Emisión, UV-Vis (edo. sólido): Se molieron previamente las muestras en un mortero de ágata, y se colocó cada una entre dos cubreobjetos, cerrados con cinta adhesiva. Se registró la fluorescencia a distintas longitudes de onda de excitación según el espectro de absorción, y se rotó la muestra con respecto al láser (0° , 15° y 30°) para conseguir una medición óptima.

Rayos X: Se buscó obtener cristales del compuesto iónico [Pt(bbimpy)Cl]Cl, el cual se disolvió en una mezcla de DMSO y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio con el fin de intercambiar el ión cloruro por hexafluorofosfato y de esta manera inducir la cristalización. La disolución se dejó en reposo durante seis meses, hasta obtenerse pequeños cristales de color naranja.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 REACCIONES DE SÍNTESIS Y OBSERVACIONES GENERALES

Al sintetizar los compuestos de platino(II) se parte de una disolución acuosa de tetracoloroplatinato(II) de potasio, y una disolución del ligante correspondiente en acetona. En todos los casos, se logra una homogenización de ambas disoluciones con agitación magnética y calentamiento, y la reacción se lleva a cabo durante 24 horas de calentamiento a reflujo. Dada la formación del compuesto de coordinación, éste precipita -como polvo fino- puesto que es insoluble tanto en agua como en acetona. La materia prima sin reaccionar se queda en las aguas madres al filtrar el producto, y se lavan los posibles remanentes.

Para sintetizar los compuestos de platino(IV), se suspende el compuesto correspondiente de platino(II) en ácido clorhídrico 2 M. El compuesto no se solubiliza, por lo que la reacción se lleva a cabo en la interfase. La materia prima debe encontrarse bien molida. Se observó que el rendimiento de la reacción es mayor si el peróxido de hidrógeno se agrega en pequeñas cantidades, en lugar de agregarlo enteramente desde el principio de la reacción como informado previamente (Trigos Jiménez 2005). Esto se explica por la producción de gas generada por el peróxido de hidrógeno al reaccionar, lo que ocasiona proyección del sólido a las paredes del matraz. Adicionalmente, se evita la pérdida completa del peróxido por descomposición.

La reacción no presenta subproductos: el cloruro del ácido clorhídrico se adiciona al platino, y también da las condiciones de acidez necesaria para la oxidación del platino.

En su mayoría, los compuestos presentaron diferentes gamas de color amarillo, con excepción del compuesto de Pt^{II} con bbimpy que es de color rojo cuando es polvo amorfo, naranja cuando se encuentra en disolución y al cristalizar.

Estas diferencias de color, se explican por las diferentes interacciones presentes en el compuesto que se discuten más adelante en la sección de rayos X.

6.2 ESPECTROSCOPIA DE IR

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo de los compuestos de coordinación, así como de los ligantes libres.

Se presentan a continuación los valores para las bandas más representativas de manera comparativa. Los términos d, m y f se refieren a la intensidad de la banda: débil, media y fuerte respectivamente.

Tabla 6.1 Bandas representativas de manera comparativa.

COMPUESTO	VIBRACIÓN (cm ⁻¹)			
	ν N-H	δ C-H	ν C=N+ ν C=C	δ N-H
LIGANTE 2PB	3436 (d)	744	1594	1442
[PT ^{II} (2PB)Cl ₂]	3436 (f)	752	1603	1460
[PT ^{IV} (2PB)Cl ₄]	3555	759	1610	1461
LIGANTE 4TB	3424	740	1579 (d)	1405
[PT ^{II} (4TB)Cl ₂]	3469	757	1589 (m)	1427
[PT ^{IV} (4TB)Cl ₄]	3562, 3495	763	1590	1437
LIGANTE BBIMPY	3339	738	1574	1430
[PT ^{II} (BBIMPY)Cl]Cl	3445	747	1610	1474
[PT ^{IV} (BBIMPY)Cl ₃]Cl	3328	754	1547	1478

Se observa una tendencia marcada de desplazamiento de las bandas a mayor número de onda, es decir, mayor energía. Esto es contrario a lo que se esperaría comúnmente en una coordinación: según la ecuación 3.5, al coordinarse el metal, la masa reducida de un enlace del ligante cercano a éste

aumentaría, y dado que la energía es inversamente proporcional a la masa reducida, ésta debería disminuir. Sin embargo, en este caso apreciamos lo contrario. Esto se puede explicar de la siguiente manera:

Los ligantes utilizados presentan un equilibrio tautomérico de protón entre los nitrógenos 1 y 3, y el doble enlace entre el carbono y el nitrógeno desprotonado se encuentra deslocalizado. Al ocurrir la coordinación, dicho equilibrio se pierde dado que el platino se enlaza por el nitrógeno no protonado, y el carácter de doble enlace entre éste y el carbono aumenta; la constante de fuerza, que es proporcional a la energía, se incrementa y por lo tanto las bandas se desplazan hacia mayor número de onda.

6.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Se obtuvieron los espectros de resonancia magnética nuclear de los ligantes y de los compuestos de coordinación. Se presentan en forma de tablas los datos obtenidos: desplazamiento químico, multiplicidad e integración.

Los bencimidazoles presentan un equilibrio tautomérico, por lo que el hidrógeno puede encontrarse tanto en el N₁ como en el N₃. Al existir un sustituyente en el C₂ que puede formar un puente de hidrógeno con el protón en equilibrio, una de las estructuras podría encontrarse en mayor proporción aunque sea ligeramente.

El ligante 2pb, forma un puente de hidrógeno entre el H₁ y el N₁₁, por lo que H₅ y H₆ pierden su equivalencia, y se observa un multiplete formado por los dos tripletes correspondientes de cada uno. Lo mismo ocurre para la señal de H₄ y H₇; se esperaría ver dos dobletes por la pérdida de equivalencia, en cambio se observa una sola señal ancha. Este fenómeno se observa también para los ligantes bbimpy y 4tb.

Las multiplicidades se abrevian de la siguiente manera:

m, multiplete

s, singulete

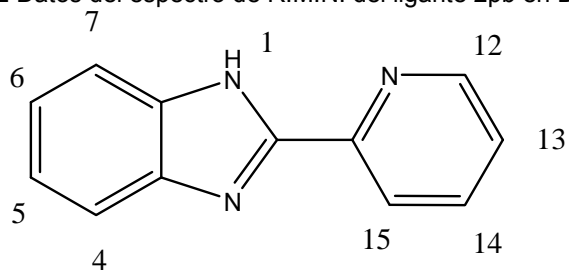
d, doblete

d_t, doblete tripleteado

t_d, triplete dobleteado

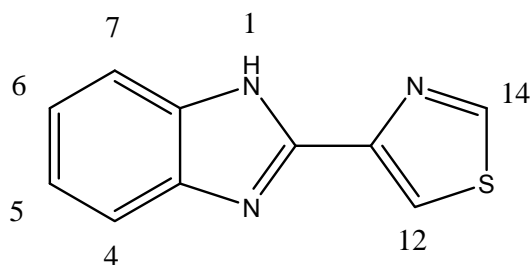
t, triplete

Tabla 6.2 Datos del espectro de R.M.N. del ligante 2pb en DMSO-d₆.



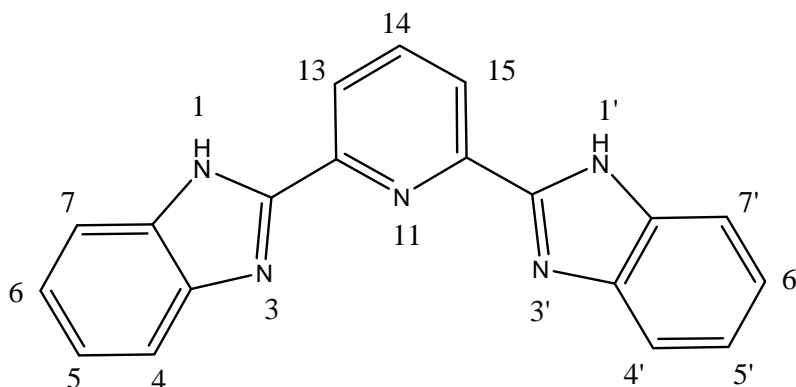
#H	1	5,6	4,7	12	13	14	15
δ (PPM)	13.15	7.26	7.66	8.76	7.55	8.03	8.37
Multiplicidad	s (ancho)	m	s (ancho)	d _t	t _d	t _d	d _t
Integración	1.00	2.02	1.74	1.00	1.1	1.02	0.99

Tabla 6.3 Datos del espectro de R.M.N. del ligante 4tb en DMSO-d₆.



#H	1	5,6	4,7	12	14
δ (PPM)	13.01	7.24	7.62	9.36	8.48
Multiplicidad	s (ancho)	m	s (ancho)	d	d
Integración	0.99	2.14	1.96	1.00	0.91

Tabla 6.4 Datos del espectro de R.M.N. del ligante bbimpy en DMSO-d₆



#H	1,1'	5,6,5',6'	4,7,4',7'	13,15	14
δ (PPM)	12.99	7.75	7.31	8.38	8.15
Multiplicidad	s (ancho)	t (ancho)	d (ancho)	d	t
Integración	0.92	4.02	4.06	2.00	1.00

La caracterización de los compuestos por resonancia magnética nuclear ya está informada (Trigos Jiménez 2005), y dichos resultados son congruentes con los obtenidos en este trabajo.

Los espectros de resonancia magnética nuclear en DMSO-d₆ obtenidos para los compuestos de [Pt^{II}(2pb)Cl₂] y [Pt^{II}(4tb)Cl₂] no corresponden a lo esperado: el número de señales es mayor, así como las integraciones no son las esperadas. Se propone, que existe una labilización del enlace Pt-Cl, por lo que el DMSO entra a la esfera de coordinación. De esta manera, hay una mezcla de compuestos en disolución: el compuesto original, el primer sustituido y posiblemente el segundo. Se tomaron dos espectros comparativos en el tiempo: el primero, se preparó con anticipación y el segundo se preparó unas horas antes de llevar a cabo el experimento.

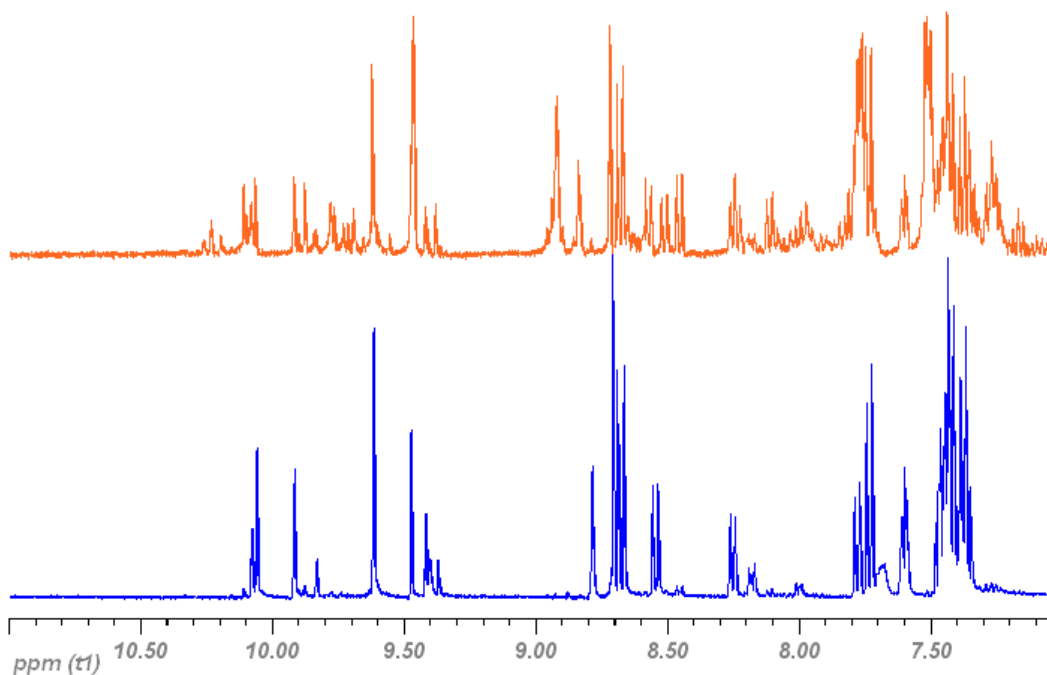


Figura 6.1 Espectros de R.M.N. para el compuesto de $[\text{Pt}^{\text{II}}(4\text{tb})\text{Cl}_2]$. El espectro en color rojo (arriba) se tomó dos semanas después de preparada la muestra, mientras que el azul (abajo) corresponde a la muestra recién preparada.

Se observa, que el espectro del compuesto de 4tb es dramáticamente diferente según el tiempo de preparación de la disolución, pero no así para el 2pb. Esto se explica, por el hecho de que la sustitución del Cl por DMSO en el compuesto de 2pb es muy rápida, como se confirma con los espectros de absorción discutido más adelante.

Además, se observa que las señales se desplazan a mayor frecuencia en el siguiente orden: $\text{Pt}^{\text{II}} > \text{Pt}^{\text{IV}} > \text{Ligante}$. Esto nos muestra el aumento en la densidad electrónica en los anillos del ligante, por lo que hay un mayor carácter aromático. Esto corrobora la transferencia de carga metal-ligante, que es mayor para Pt^{II} que para Pt^{IV} .

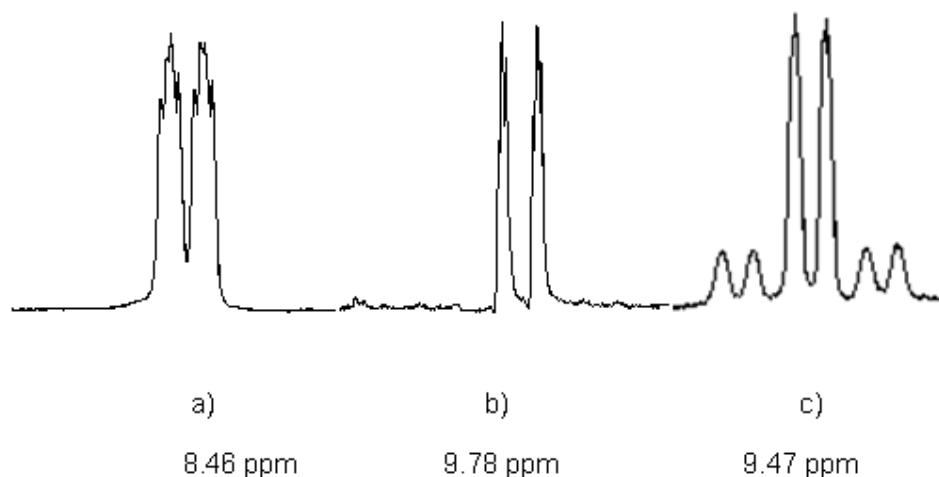


Figura 6.2 Comparación de la señal del hidrógeno 12 en a) 2pb, b) $[\text{Pt}^{\text{II}}(2\text{pb})\text{Cl}_2]$ y c) $[\text{Pt}^{\text{IV}}(2\text{pb})\text{Cl}_4]$

En la figura 6.2 se aprecia la señal del H_{12} para el ligante libre como en los compuestos de coordinación con Pt^{II} y Pt^{IV} . La señal es un doblete (con una segunda multiplicidad indefinida) que aparece en 8.46 ppm, y que se desplaza notablemente hasta 9.78 ppm al coordinarse con Pt^{II} . La intensidad de la señal disminuye por dos razones: la solubilidad en el DMSO-d_6 es menor para el complejo y por lo tanto la concentración es menor, y las señales se vuelven más anchas debido a la presencia del metal. Para el compuesto análogo de Pt^{IV} , se aprecian los satélites de platino, que son los pequeños dobletes que la enmarcan.

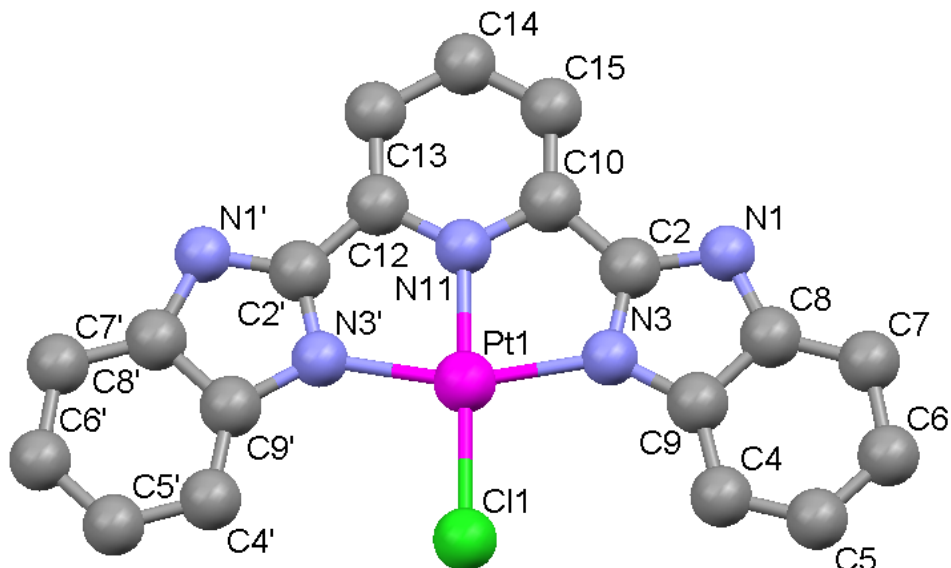
Dado que el platino es activo en resonancia magnética nuclear, existe un acoplamiento $^1\text{H}-^{195}\text{Pt}$ que se observa a manera de “satélites” de platino. Se observan dos señales pequeñas a forma de doblete en la base de la señal. Este fenómeno se aprecia mejor para los compuestos de Pt^{IV} a altas frecuencias.

6.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A continuación se presentan los datos obtenidos por difracción de rayos X del compuesto de Pt^{II} con el ligante bbimpy, cuyo contraión es el hexafluorofostato [Pt(bbimpy)Cl]PF₆. Los datos completos se encuentra en el Anexo A, al final del presente trabajo.

Tabla 6.5 Datos cristalográficos de [Pt(bbimpy)Cl]PF₆.

PROPIEDAD	VALOR
Fórmula empírica	C ₂₃ H ₂₅ Cl F ₆ N ₅ O ₂ P Pt S ₂
Peso fórmula	843.11
Temperatura	293 K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n
Dimensiones de celda unitaria	a= 7.0390 Å α=90° b= 24.4936 Å β=97.216° c= 17.5093 Å γ=90°
Volumen	2994.88 Å ³
Densidad (calculada)	1.870 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.036 mm ⁻¹
F(000)	1640
Z	4
Tamaño del cristal	0.6 x 0.43 x 0.28 mm ³
Intervalo de Θ para toma de datos	3.00-29.47 °
Índices finales de R	R1= 0.0412, wR2=0.1058

Tabla 6.6 Ángulos y distancias de enlace relevantes para $[\text{Pt}(\text{bbimpy})\text{Cl}]^+$.

INTERACCIÓN O ENLACE	DISTANCIA (Å)	ENLACE	ÁNGULO (°)
Pt(1)-Pt(1)	3.587	N(11)-Pt(1)-N(3)	80.6(2)
Pt(1)-N(3)	2.015(5)	N(11)-Pt(1)-N(3')	79.4(2)
Pt(1)-N(11)	1.970(5)	N(3)-Pt(1)-N(3')	160.0(2)
Pt(1)-N(3')	2.020(6)	N(11)-Pt(1)-Cl(1)	179.09(13)
Pt(1)-Cl(1)	2.2924(14)	N(3)-Pt(1)-Cl(1)	99.94(16)

Se aprecia en la tabla 6.6 que la geometría del centro metálico es un plano cuadrado, dado que el ángulo que se forma entre el N(11)-Pt-Cl es casi de 180° , aunque existe una ligera distorsión. El ángulo de mordida del ligante provoca que los ángulos formados entre los nitrógenos y el platino sean agudos, mientras que el entre el N(3)-Pt-Cl sea obtuso. La diferencia entre las distancias de los nitrógenos al platino desde el imidazol y de la piridina es poco significativa.

Además, se calculó la distancia entre los centroides formado por los anillos aromáticos y se encontró que corresponde a 3.598 Å.

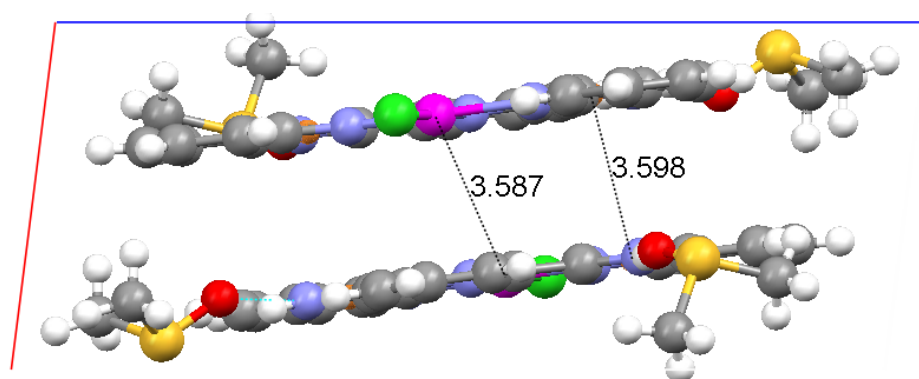


Figura 6.3 Vista perpendicular de la celda unitaria. Se muestran las interacciones Pt-Pt y la distancia entre dos anillos imidazólicos.

En la figura 6.3 se aprecian las distancias Pt-Pt (3.587 Å) y la distancia entre dos centroides imidazólicos (3.598 Å) de dos cationes. La distancia máxima que puede haber entre dos cationes de platino es de 4.5 Å para considerar que hay una interacción significativa (Houlding y Miskowski 1991). La distancia límite para considerar que existe la interacción π - π en especies orgánicas es 3.8 Å (Bailey, Hill, *et al* 1995). Las únicas interacciones de puente de hidrógeno que se observan en el cristal, son del nitrógeno imidazólico y el disolvente (DMSO), por lo tanto no son significativas para la interacción metal-metal. La distancia entre el nitrógeno 1 y el oxígeno del disolvente es 2.66Å, y un ángulo $N_1-H_1-O_1$ de 158.05°. Por lo tanto es posible afirmar que el arreglo se estabiliza por apilamiento π que permite la interacción axial metal-metal.

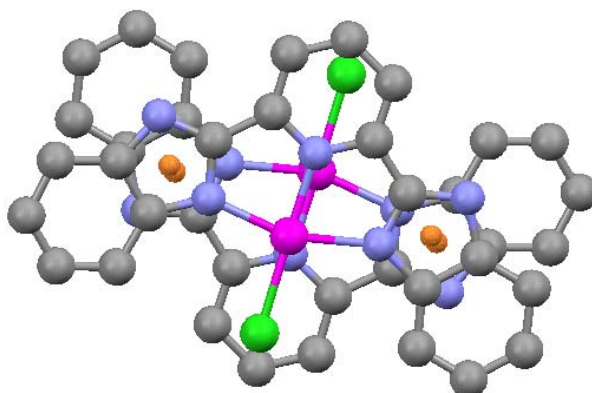


Figura 6.4 Vista de la superposición alternada de dos unidades de $[Pt(bbimpy)Cl]^+$. En color naranja se encuentran los centroides imidazólicos.

Sin embargo la distancia Pt-Pt no es igual intermonoméricamente, dado que en dos unidades de la misma celda la distancia es la mencionada previamente, 3.587 Å, y la distancia entre el monómero de una celda y el siguiente es de 4.4 Å. De esta manera, se define como dímero y no como cadena lineal de acuerdo a lo informado en la literatura (Houlding y Miskowski 1991).

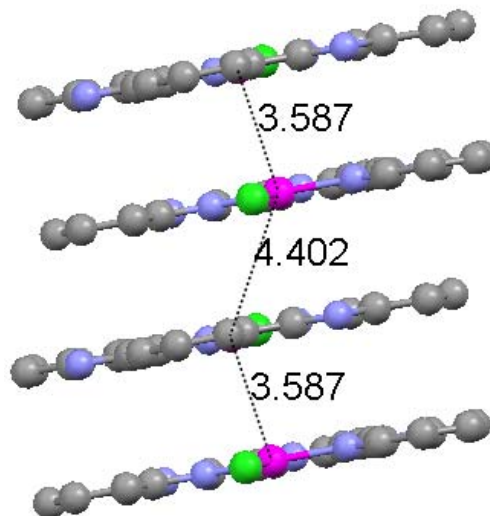


Figura 6.5 Apilamiento de los cationes en un arreglo dimérico

El color del cristal está relacionado con la distancia Pt-Pt, la cual a su vez depende del contraíón (Bailey, Hill, *et al* 1995). Dado que la cristalización se realizó con PF_6^- como contraíón, y no con Cl^- como se trabajó en disolución, no es posible afirmar la distancia a la que se encuentran los átomos de platino en disolución, sin embargo se considera que puede mantenerse en alguna interacción.

Se ha informado en la literatura (Shavaleev, *et al* 2004) la estructura cristalina de dos compuestos análogos al aquí discutido: consta de un centro de Pt^{II} , un ligante 2pb sustituido en el nitrógeno imidazólico, y un segundo ligante.

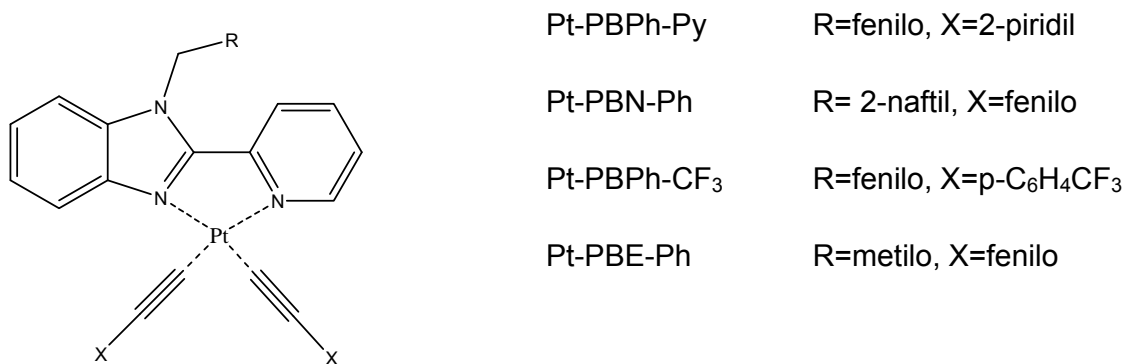


Figura 6.6 Claves para los compuestos sintetizados por Shavaleev *et al* (2004).

También se ha informado de un complejo polinuclear de platino, sintetizado a partir de derivados del ligante 2pb (Liu, Jia y Wang 2005). El compuesto 3 es el ligante 2pb sustituido en el nitrógeno imidazólico por un bromofenilo, y los complejos compuesto 1 y compuesto 2 presentan dos ligantes 2pb unidos por uno o dos fenilos respectivamente.

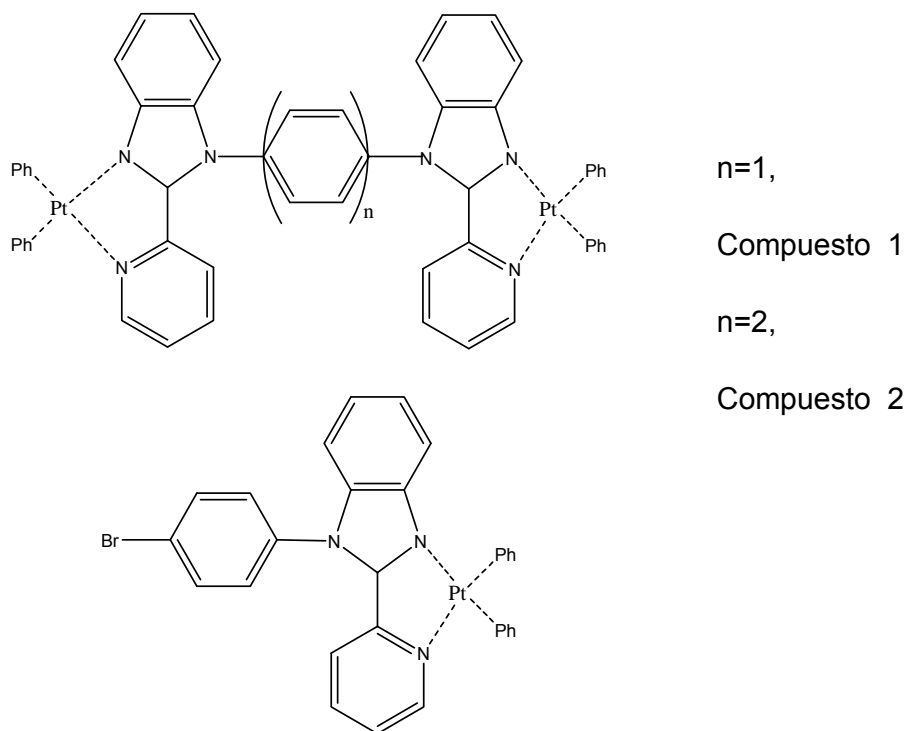


Figura 2.7 Claves para los compuestos sintetizados por Liu *et al* (2005).

Tabla 6.7 Comparación entre las distancias y ángulos. N_p es el nitrógeno de la piridina, N_i es el nitrógeno imidazólico, complejos informados por *Shavaleev (2004) y **Liu (2005).

DISTANCIA O ÁNGULO	Pt ^(II) (BBIMPY)Cl	*Pt-	*Pt-	**COMP.	**COMP.	**COMP.
		PBE-PH	PBPH-PY	1	2	3
Pt-Pt	3.587	3.374	-	-	-	-
Pt-N _p	1.970(5)	2.079(4)	2.075(3)	2.156(8)	2.13(1)	2.132(16)
Pt-N _i	2.020(6), 2.015(5)	2.07(4)	2.062(3)	2.129(8)	2.109(9)	2.088(15)
N _p -Pt-N _i	79.4(2), 80.6(2)	77.77(16)	77.91 (12)	77.4(3)	76.8(3)	76.3(7)

Se observa que los ángulos formados por el platino y los nitrógenos N_p y N_i en los compuestos informados por Liu y Shavaleev son más agudos que el del informado en este trabajo, lo cual se debe a las interacciones de repulsión que existen entre los ligantes que ocupan las otras dos posiciones de coordinación; mientras que en el compuesto [Pt(II)(bbimpy)Cl]PF₆, el ligante es tridentado y la cuarta posición de coordinación la ocupa un cloro, por lo que no existen dichas interacciones.

Además, se observa que no existen interacciones Pt-Pt más que en uno de los compuestos informados por estos autores (Pt-PBE-Ph). Esto se debe al tipo de apilamiento que existe entre ellos, que no permite una superposición axial de los centros metálicos.

La estructura del [Pt(trpy)Cl]ClO₄ informada en la literatura (Bailey, Hill, *et al* 1995) que se muestra en la figura 6.8, presenta algunas similitudes con el compuesto aquí discutido. La distancia Pt-Pt es de 3.269 Å, la distancia del platino al nitrógeno de cada uno de las piridinas es 1.976(16) ,1.952(15), 2.003 (18) Å respectivamente. En dicho compuesto las propiedades emisivas sugieren la existencia del arreglo en disolución lo cual permite observar fluorescencia. Otro aspecto interesante de esta molécula, es que el centro de platino se encuentra enlazado a tres nitrógenos de piridina, que son parte de un

anillo aromático. La estabilización de dicha estructura por apilamiento π es por lo tanto semejante a la estudiada.

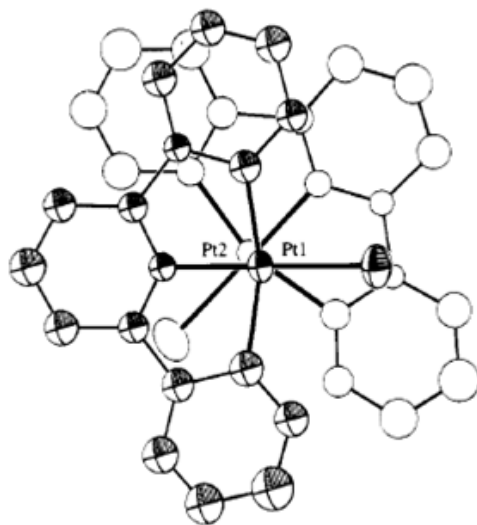


Figura 6.8 Estructura cristalina del cloro(terpidirin)platino(II), imagen tomada del artículo publicado por Bailey y colaboradores 1995.

6.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

A continuación se presentan los espectros de absorción en la región de UV-Vis en estado sólido y en disolución. En estos casos, la línea negra representa el espectro del ligante, la línea morada el espectro del compuesto de coordinación con Pt^{II} y la línea azul el compuesto de coordinación con Pt^{IV} . También se presentan los espectros comparativos en diferentes disolventes. En estos casos, la línea negra denota DMSO y la morada DMF.

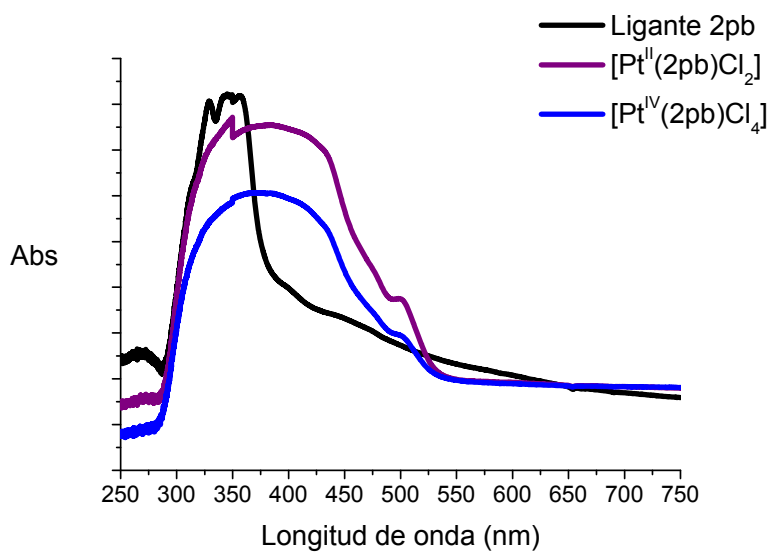


Figura 6.9 Comparación de los espectros de absorción de UV-Vis por el método de reflectancia difusa para los compuestos de 2pb.

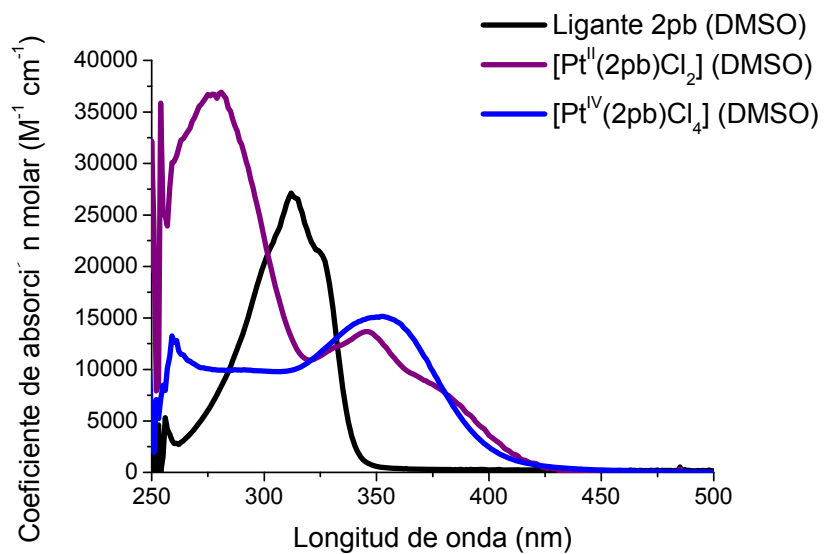


Figura 6.10 Comparación de los espectros de absorción de UV-Vis para los compuestos de 2pb en DMSO.

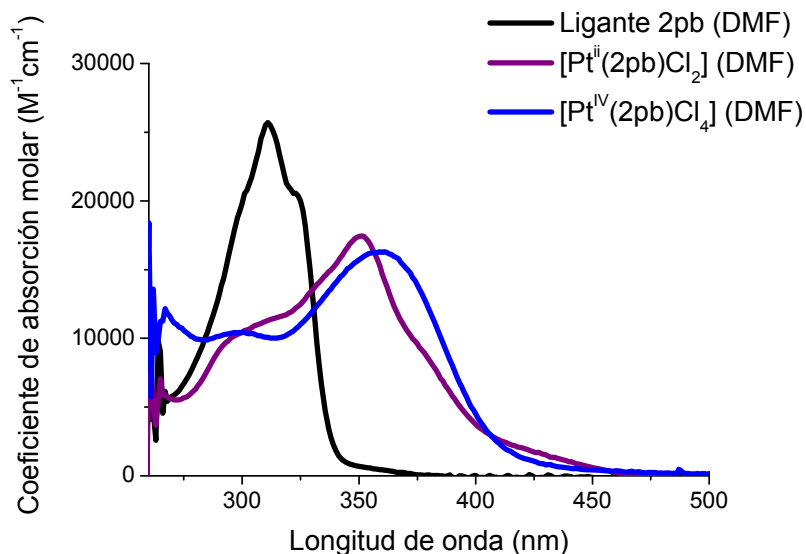


Figura 6.11 Comparación de los espectros de absorción de UV-Vis para los compuestos de 2pb en DMF.

Se aprecia en la Figura 6.9, que los espectros de absorción para los compuestos de coordinación con Pt^{II} y Pt^{IV} no son muy diferentes entre sí en estado sólido, sin embargo esto no se cumple para el espectro de absorción en disolución como se ve en la Figura 6.10. Esto podría sugerir un cambio de estructura al encontrarse en disolución. Aunado a esto, se observa en el espectro de los compuestos en DMF, Figura 6.11, que no hay un cambio notorio más allá del desplazamiento esperado de las longitudes de absorción. Todo esto confirma lo observado a partir del experimento de R.M.N.: al entrar en contacto con el DMSO, el compuesto de [Pt^{II}(2pb)Cl₂] experimenta una sustitución de un cloro o dos por disolvente. Dado que el mecanismo de sustitución para los planos cuadrados es asociativo, es posible que exista también la especie pentacoordinada. No es así para los compuestos de Pt^{IV}, dado que su geometría octaédrica, y esto se explica por la inercia del mismo frente a procesos de sustitución.

El espectro en estado sólido para los compuestos de 4tb, Figura 6.12, muestra el mismo comportamiento que siguen los compuestos de 2pb. Sin embargo, este comportamiento se respeta para los compuestos en disolución tanto en

DMF como en DMSO (Figura 6.13). Esto muestra que no existe una sustitución inmediata de los cloros por el disolvente como ocurre en el caso discutido previamente. Dados los experimentos realizados en R.M.N., se puede afirmar que la sustitución del DMSO ocurre lentamente, en cuestión de días. Sería necesario llevar a cabo un estudio cinético, utilizando espectroscopía de UV-Vis de absorción o por R.M.N., para conocer el tiempo en el que este fenómeno sucede.

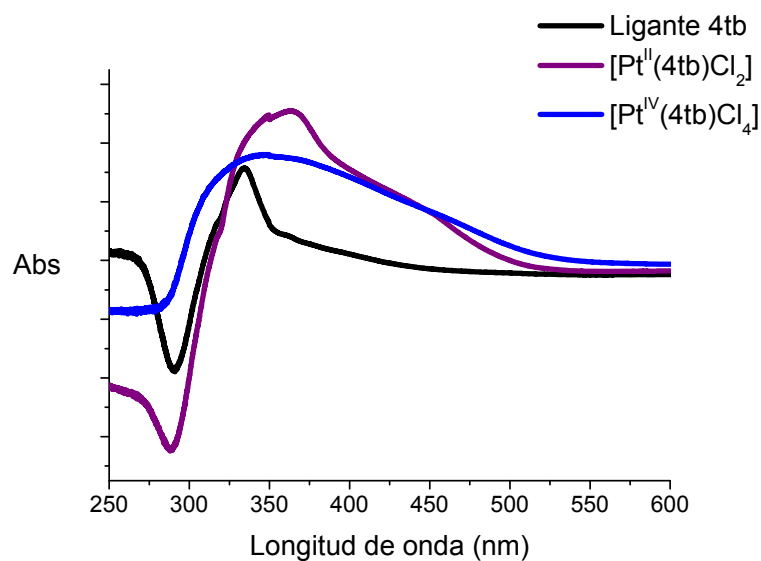


Figura 6.12 Comparación de los espectros de absorción de UV-Vis por el método de reflectancia difusa para los compuestos de 4tb.

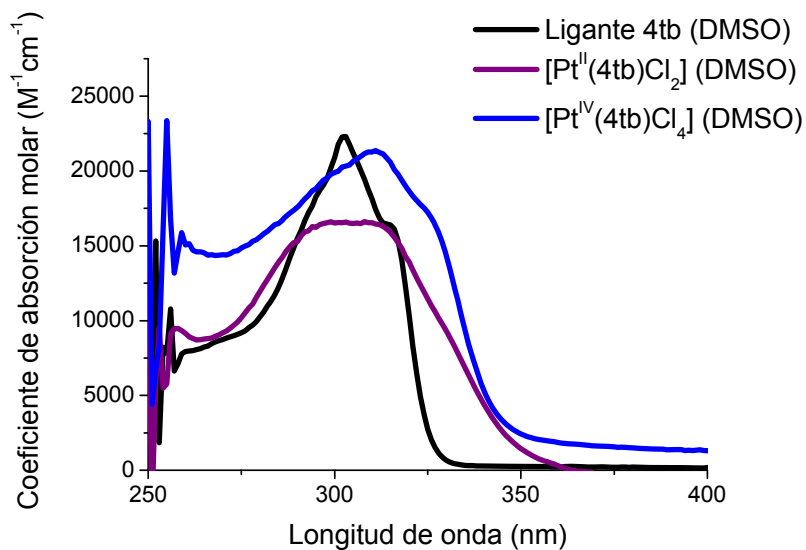


Figura 6.13 Comparación de los espectros de absorción de UV-Vis para los compuestos de 4tb en DMSO.

Por último, se presentan los espectros de bbimpy. Primeramente, se aprecia que los espectros en estado sólido y luego en disolución. Dado que el cristal se obtuvo en una disolución en DMSO, es posible afirmar que no hay una sustitución del disolvente por el cloro, inclusive en un lapso de seis meses.

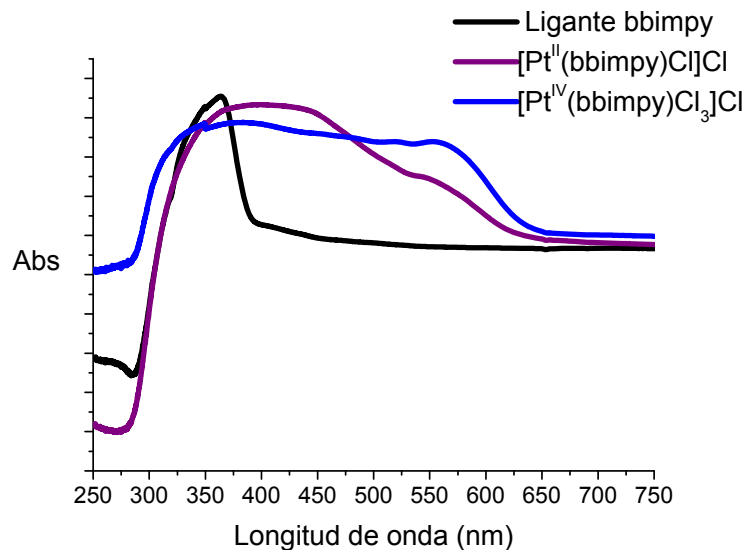


Figura 6.14 Comparación de los espectros de absorción de UV-Vis por el método de reflectancia difusa.

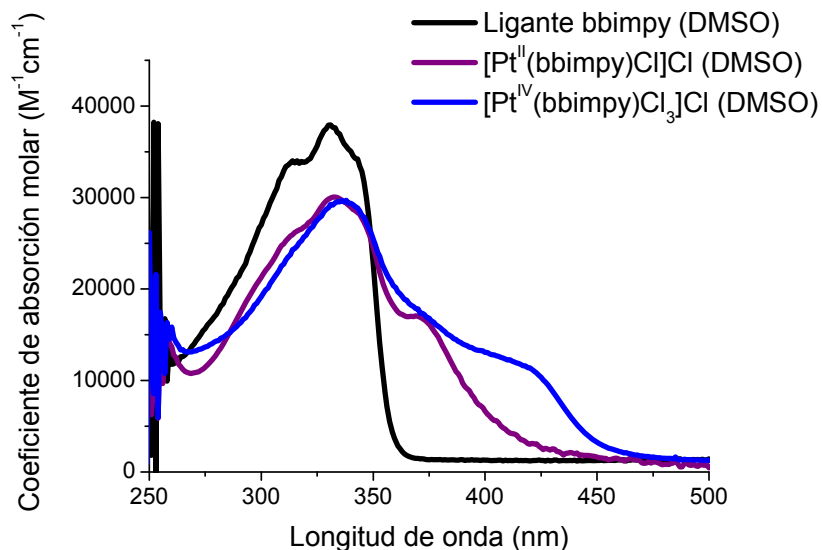


Figura 6.15 Comparación de los espectros de absorción de UV-Vis para los compuestos de bbimpy en DMSO.

En todos los espectros comparativos de los compuestos se aprecia el mismo fenómeno: La señal asociada con las transiciones mismas del ligando, o transiciones intraligando, (TIL) se encuentra a bajas longitudes de onda, como es de esperarse para las transiciones de $\pi^* \leftarrow \pi$ propias de los compuestos orgánicos con deslocalización electrónica. En los compuestos correspondientes a Pt^{II} y Pt^{IV}, se aprecia en la misma zona una señal, aunque débil en algunos casos. El ejemplo más claro es la Figura 6.15 donde se observa en todos los espectros una señal alrededor de 330 nm. Podemos decir entonces, que dicha señal corresponde a las TIL.

No se espera encontrar transiciones d-d, dado que tienen un coeficiente de extinción molar tan bajo al ser prohibidas, que quedarían ocultas por las bandas de mayor intensidad. En cambio, se esperan bandas debidas a transferencias de carga metal ligando (TCML): dado que el centro de Pt^{II} es muy rico en electrones (d^8), puede fácilmente donar carga al ligando que al ser aromático puede recibirla. El Pt^{IV} puede presentar dichas transferencias también, pero siendo un d^6 se espera sean distintas. Para corroborar la presencia de dichas transiciones, se presentan a continuación los espectros

comparativos de los compuestos de coordinación tanto en DMSO como en DMF.

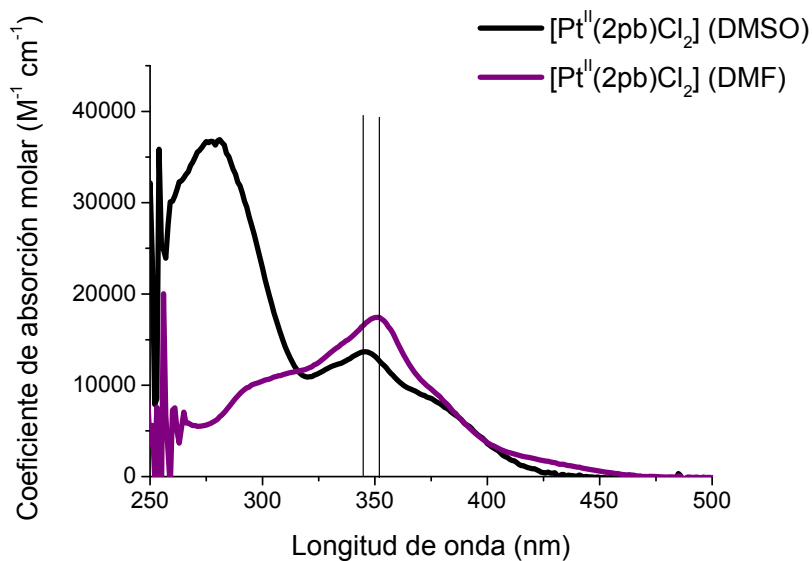


Figura 6.16 Comparación de los espectros en DMF y DMSO de absorción de UV-Vis para el compuesto $[Pt^{II}(2pb)Cl_2]$.

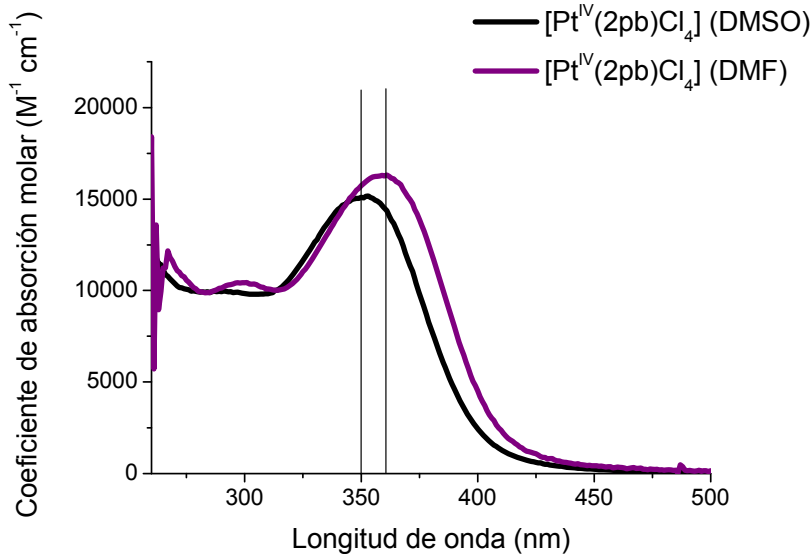


Figura 6.17 Comparación de los espectros en DMF y DMSO de absorción de UV-Vis para el compuesto $[Pt^{IV}(2pb)Cl_2]$.

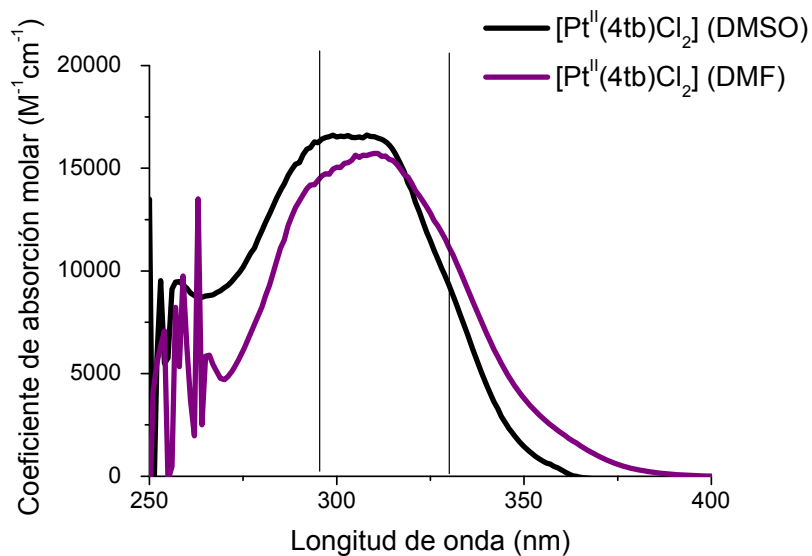


Figura 6.18 Comparación de los espectros en DMF y DMSO de absorción de UV-Vis para el compuesto $[Pt^{II}(4tb)Cl_2]$.

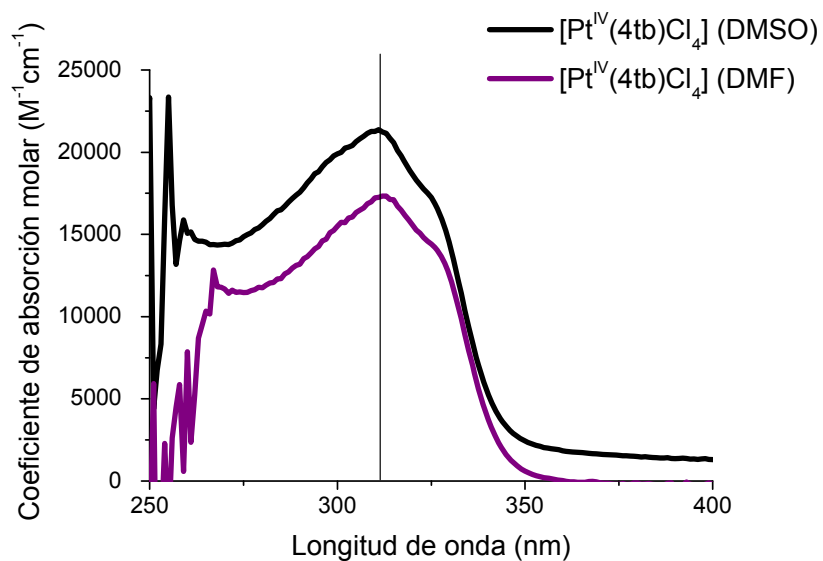


Figura 6.19 Comparación de los espectros en DMF y DMSO de absorción de UV-Vis para el compuesto $[Pt^{IV}(4tb)Cl_4]$.

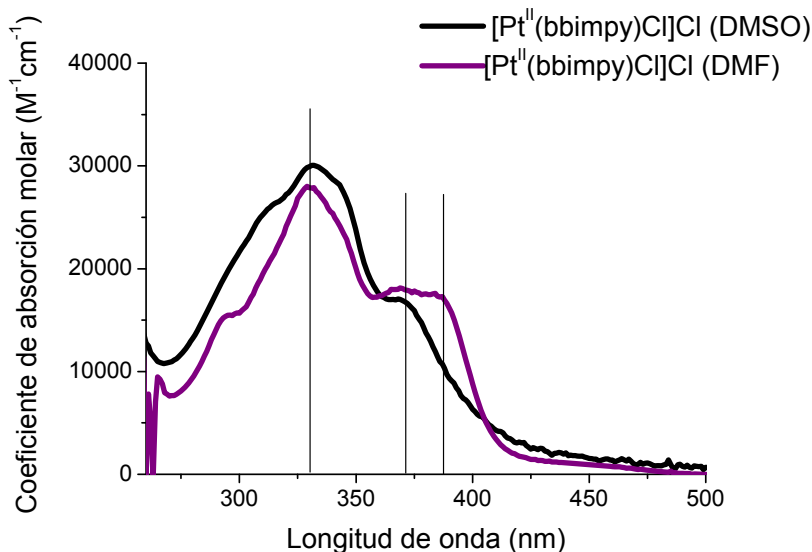


Figura 6.20 Comparación de los espectros en DMF y DMSO de absorción de UV-Vis para el compuesto $[Pt^{II}(bbimpy)Cl]Cl$.

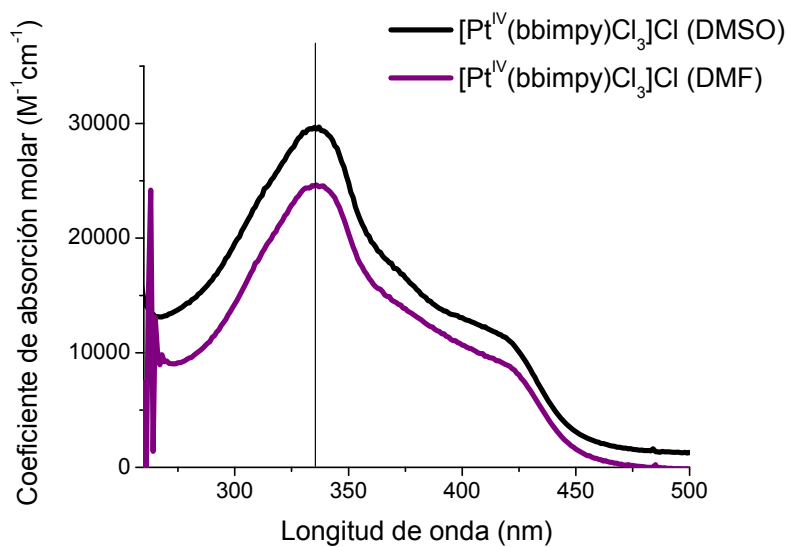


Figura 6.21 Comparación de los espectros en DMF y DMSO de absorción de UV-Vis para el compuesto $[Pt^{IV}(bbimpy)Cl_3]Cl$.

Debido a lo ancho de algunas bandas, no es posible asignar un máximo de absorción de manera inequívoca, dado que la señal de interés se presenta como un hombro, como es el caso de la Figura 6.21.

Las bandas se asignan de la siguiente manera: las transiciones intraligante (TIL) se encuentran en la región del UV dado que corresponden a $\pi^* \leftarrow \pi$ de alta energía. Las transferencias de carga se encuentran en la región azul del espectro visible y explican por lo tanto la coloración amarilla de los complejos, se asignan por el valor de los coeficientes de extinción molar y por el desplazamiento dependiente del disolvente en el que se observa. En el caso de los compuestos marcados con TCML' dicha asignación es imprecisa, dado que la señal se encuentra en un hombro y no es posible asignar un máximo. Sin embargo, por lo discutido previamente y revisado en la literatura se asigna tal transición.

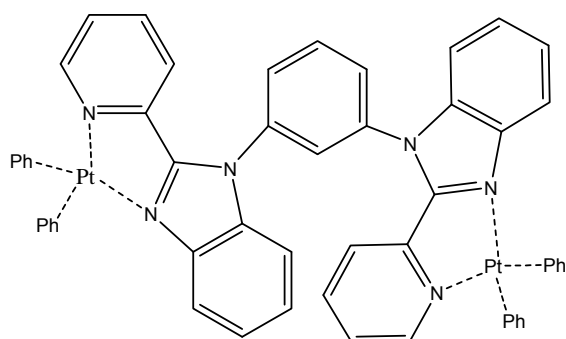
Se informan en la literatura transferencias de carga metal ligante (TCML) para un compuesto de Pt^{II} con un ligante 2pb sustituido (Shavaleev, *et al* 2004), y se encuentran entre 396 y 411 nm en CH_2Cl_2 , pero Pt -PBPh-Py en MeCN baja a 390 nm, que cambia hasta 367 nm al protonarse la piridina.

Tabla 6.8 Resultados comparativos de la longitud de onda de absorción (λ) y el coeficiente de extinción molar (ϵ) asociado en dos disolventes.

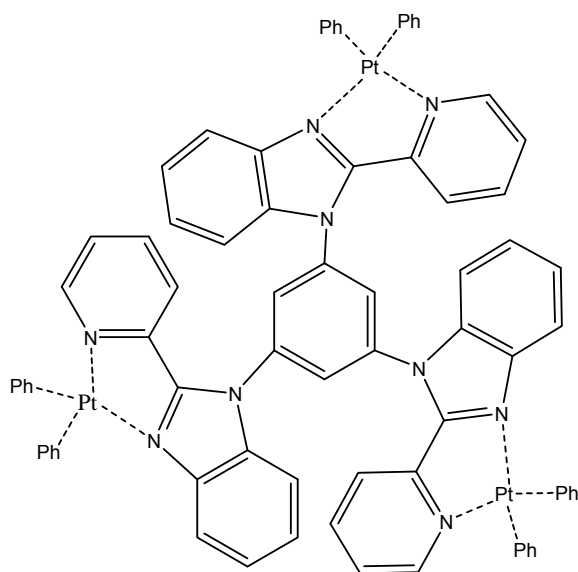
COMPUESTO	DMSO		DMF		TRANSICIÓN
	λ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)	
Ligante 2pb	312	27514			$\pi^* \leftarrow \pi$
	327	20514			$\pi^* \leftarrow \pi$
[Pt ^{II} (2pb)Cl ₂]	-	-	290	9302	$\pi^* \leftarrow \pi$
	-	-	351	17667	TCML
[Pt ^{IV} (2pb)Cl ₄]	290	9302	297	7665	$\pi^* \leftarrow \pi$
	353	15042	359	12402	TCML
Ligante 4tb	302	23352	301	33091	$\pi^* \leftarrow \pi$
	316	hombro	313	hombro	$\pi^* \leftarrow \pi$
[Pt ^{II} (4tb)Cl ₂]	291	18291	290	18275	$\pi^* \leftarrow \pi$
	315	17858	314	17759	TCML'
[Pt ^{IV} (4tb)Cl ₄]	311	18713	312	19005	$\pi^* \leftarrow \pi$
	327	hombro	328	hombro	TCML'
Ligante bbimpy	330	38469			$\pi^* \leftarrow \pi$
	311	34205			$\pi^* \leftarrow \pi$
	345	33103			$\pi^* \leftarrow \pi$

[Pt ^{II} (bbimpy)Cl]Cl	332	30714.3	330	29118.6	$\pi^* \leftarrow \pi$
	371	16549.6	369	18949	TCML
[Pt ^{IV} (bbimpy)Cl ₃]Cl	338	28051.3	336	27219.7	$\pi^* \leftarrow \pi$
	422	9972.9	424	9296.15	TCML'

Se presentan a continuación, algunos otros compuestos de interés informados, que poseen un ligante 2pb sustituido (Liu, Jia y Wang 2005).



Compuesto 4



Compuesto 5

Figura 22 Claves para los compuestos sintetizados por Liu et al (2005).

Resultados y discusión

Tabla 6.9 Comparación de datos de longitud de onda de absorción (λ) para los compuestos sintetizados y los informados por *Shavaleev (2004) y **Liu (2005). Todos los espectros obtenidos a 298 K. h=hombro.

COMPUESTO	DISOLVENTE		λ (nm) / $10^{-3} \epsilon$ ($M^{-1} cm^{-1}$)			
[Pt ^{II} (2pb)Cl ₂]	DMSO		278/37.4		345/15.9	
	DMF		290/9.3		351/17.7	
[Pt ^{IV} (2pb)Cl ₄]	DMSO		290/9.3		353/15	
	DMF		297/7.6		359/12.4	
[Pt ^{II} (4tb)Cl ₂]	DMSO		291/18.3	315/17.9		
	DMF		290/18.3	314/17.8		
[Pt ^{IV} (4tb)Cl ₄]	DMSO			311/18.7	327/h	
	DMF			312/19	328/h	
[Pt ^{II} (bbimpy)Cl]Cl	DMSO				332/30.7	371/16.5
	DMF				330/29.1	369/18.9
[Pt ^{IV} (bbimpy)Cl ₃]Cl	DMSO				338/28	
	DMF				336/27.2	
*Pt-PBPh-Py	CH ₂ Cl ₂	246/34	305/40		332/19	347/17
*Pt-PBPh-CF ₃	CH ₂ Cl ₂	245/29	294/43		330/20	348/20
*Pt-PBE-CF ₃	CH ₂ Cl ₂	244/29	293/43		332/21	348/21
*Pt-PBE-Ph	CH ₂ Cl ₂	248/35	265/35	295/h	331/21	349/19
*Pt-PBF-Ph	CH ₂ Cl ₂	250/34	264/35	295/h	328/h	346/16
*Pt-PBN-Ph	CH ₂ Cl ₂	247/38	267/40		332/20	349/18
*Pt-PBPh-Ph	CH ₂ Cl ₂	248/35	264/35		330/21	348/18
**COMPUESTO 1	CH ₂ Cl ₂	234/66		324/37		456/64
**COMPUESTO 2	CH ₂ Cl ₂	240/73		322/42		444/63
**COMPUESTO 3	CH ₂ Cl ₂	234/38		322/18		440/29
**COMPUESTO 4	CH ₂ Cl ₂	234/73		322/42		458/66
**COMPUESTO 5	CH ₂ Cl ₂	234/94		324/50		478/91

En la tabla 6.9, salta a la vista la presencia de señales de 230-250 nm en los compuestos informados por Shavaleev y Liu que no aparecen en los sintetizados en este trabajo. Se debe a que los disolventes utilizados (DMSO, DMF) presentan una ventana útil de trabajo a partir de 260 nm. Resalta también, que el número de señales es menor a comparación, dado que los compuestos trabajados tienen una mayor simplicidad estructural: no se

presentan transiciones entre dos ligandos distintos. Adicionalmente, las bandas de absorción de los compuestos de interés de este trabajo son muy anchas y sin estructura, por lo que es posible que haya más de una transición involucrada y que se encuentren suficientemente cerca en energía de manera que no se puedan resolver.

6.6 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN

Se tomó el espectro de emisión en disolución en DMSO de todos los compuestos, y se excitó a diferentes longitudes de onda, en donde el espectro de absorción presentara un máximo a temperatura ambiente. Los ligandos libres efectivamente presentan emisión, mientras que los compuestos coordinados no, excepto el de Pt^{II} con bbimpy. Dicho espectro se muestra de manera comparativa a continuación.

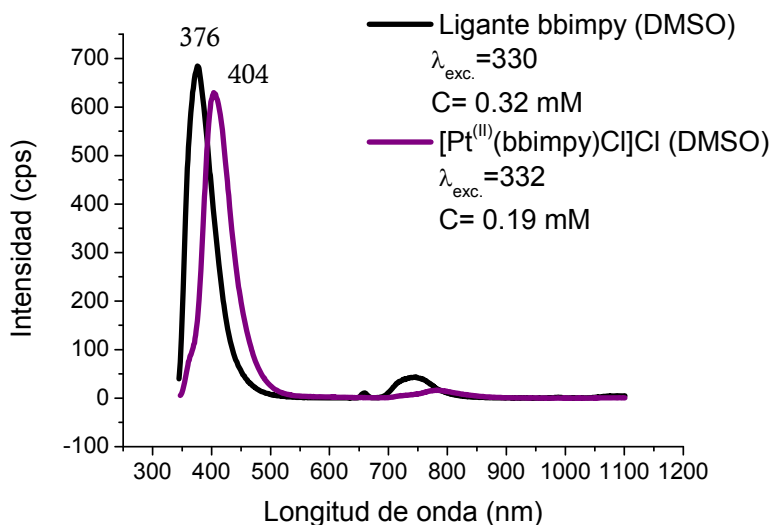


Figura 6.23 Comparación de los espectros en DMSO de emisión de UV-Vis para los compuestos de [Pt^{II}(bbimpy)Cl]Cl.

La emisión de los compuestos de platino puede deberse principalmente a dos razones: al incumplimiento de la regla de selección de espín por el efecto del metal pesado (Lee, *et al* 2004), y por la presencia de interacciones Pt-Pt (Wong y Yam 2007). En este caso, sabemos que el único compuesto que muestra emisión en disolución presenta tales interacciones en estado sólido, y hay

antecedentes en la literatura (Bailey, Hill, *et al* 1995) que sugieren que puede encontrarse de esta manera en disolución. Por otra parte, debido al efecto de repulsión de los cloros en el solapamiento de un anillo de platino coordinado con otro, es posible que no se den las condiciones necesarias de apilamiento π para que esto ocurra en los compuestos con ligantes bidentados. Aún más, esto sería imposible para los compuestos de Pt^{IV} por ser octaédricos.

Se han informado compuestos de platino con terpiridina que no emiten a temperatura ambiente en disolución (Bailey, Miskowski y Gray 1993) que sí muestran emisión en vidrios de disolvente congelado. Los compuestos informados por Liu tampoco son emisivos a temperatura ambiente, y esto se adjudica a un apagamiento térmico por disolvente.

A continuación se presentan los espectros de los compuestos de coordinación en polvo a temperatura ambiente.

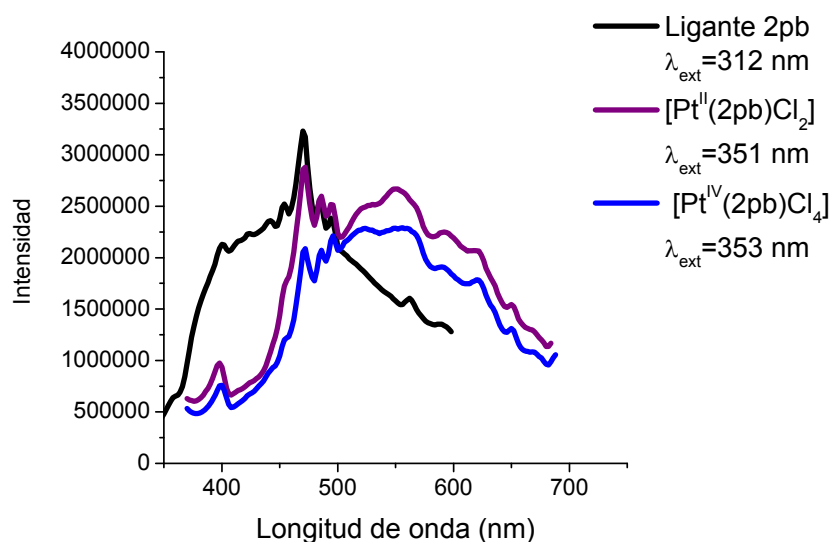


Figura 6.24 Comparación de los espectros de emisión de los compuestos de 2pb en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa.

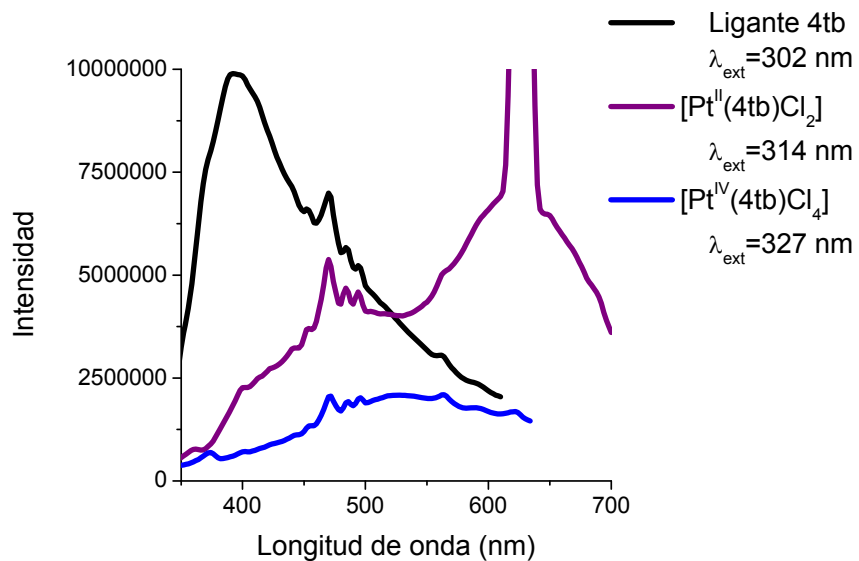


Figura 6.25 Comparación de los espectros de emisión de los compuestos de 4tb en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa.

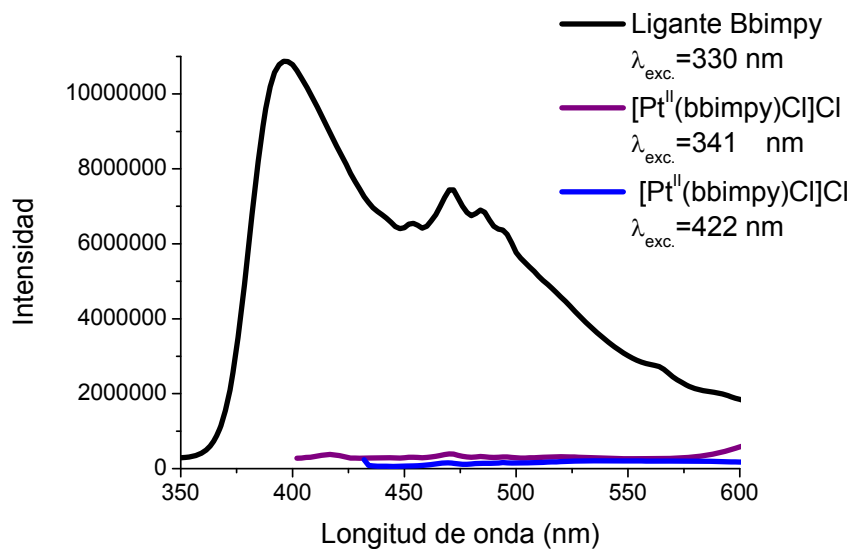


Figura 6.26 Comparación de los espectros de emisión de los compuestos de bbimpy en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa.

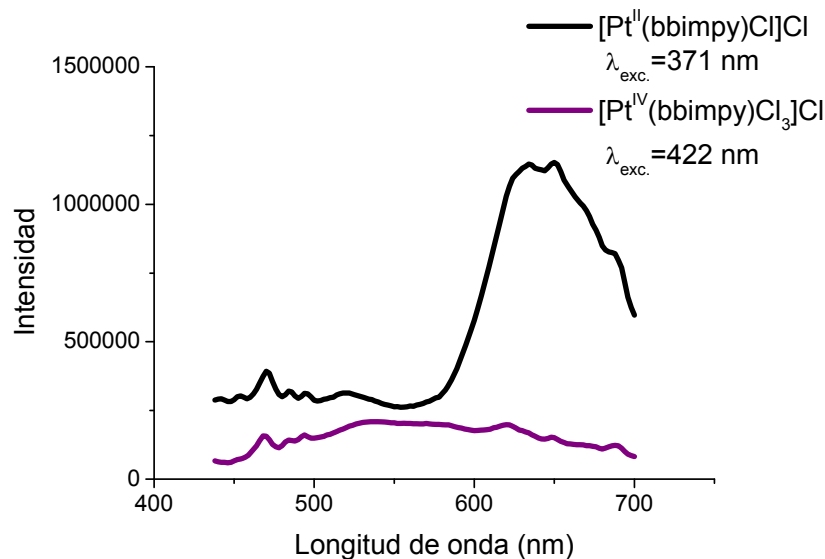


Figura 6.27 Ampliación de los espectros de emisión de los compuestos de bbimpy en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa.

Se observa el ligante en todos los casos emite a menores longitudes de onda, mientras que el compuesto coordinado lo hace a mayores. También se reconoce en todos los casos un patrón de tres señales en todos los ligantes y compuestos de coordinación en 470, 483 y 495 nm. Se asigna este comportamiento a la unidad del bencimidazol presente en todos los casos. En los ligantes existe también una señal alrededor de 400 nm que desaparece al ser coordinado a platino. Se aprecia que para los compuestos de coordinación, la emisión se da a mayores longitudes de onda, y se observan varias señales que no se apreciaban en el espectro de absorción. Esto es consistente con lo encontrado en la literatura.

En todos los casos, la intensidad de la luminiscencia es menor para los complejos coordinados a Pt^{II} y mucho menor para Pt^{IV} . Este contraste es aún mayor para las sales de coordinación de bbimpy, a pesar de que $[Pt^{II}(bbimpy)Cl]Cl$ sí mostró emisión en disolución. Se discutió previamente que existe una interacción metal-metal entre dos cationes de dicha sal en el cristal obtenido, pero es importante notar que en ese caso el contraión es PF_6^- y no Cl^- , y la distancia intermolecular es fuertemente dependiente del contraión.

Debido a que la luminiscencia es sensible a la distancia Pt-Pt, es posible que el cloro apague la emisión en estado sólido. Por otro lado también se sabe que existen compuestos de Pt^{II} con diiminas que presentan polimorfismos, y en los que distintos arreglos afectan directamente el comportamiento luminiscente (Houlding y Miskowski 1991). Esta explicación es congruente con el cambio de color que se observa en el mismo compuesto (el polvo es color rojo, mientras que el cristal y la disolución son naranjas).

En la tabla 6.10 se muestran los datos de emisión de los compuestos de interés y los que han sido ya informados en la literatura. Se aprecia el amplio intervalo de emisión para los compuestos, desde 400 hasta 600 nm, dependiendo del ligante y las condiciones.

Se asocia que a mayor fuerza del campo (el ligante mejor aceptor π), mayor luminiscencia, dado que los orbitales bajan en energía.

Existe también una dependencia entre la luminiscencia y la temperatura, dado que hay compuestos que no emiten en disolución más que en vidrios a muy bajas temperaturas. Por lo tanto, sería adecuado llevar a cabo experimentos de emisión en vidrio.

Tabla 6.10 Datos comparativos de emisión con lo informado en la literatura por *Shavaalev (2004) y **Liu (2005). T.A.=Temperatura ambiente.

COMPUESTO	λ EXCITACIÓN (nm)	λ EMISIÓN (nm)	CONDICIONES
Ligante 2pb	312	443	Sólido, T.A.
[Pt ^{II} (2pb)Cl ₂]	351	551	Sólido, T.A.
[Pt ^{IV} (2pb)Cl ₄]	353	553	Sólido, T.A.
Ligante 4tb	302	393	Sólido, T.A.
[Pt ^{II} (4tb)Cl ₂]	314	625(estimado)	Sólido, T.A.
[Pt ^{IV} (4tb)Cl ₄]	327	525	Sólido, T.A.
Ligante bbimpy	330	397	Sólido, T.A.
[Pt ^{II} (bbimpy)Cl]Cl	332	404	DMSO, T.A.
	371	640	Sólido, T.A.
[Pt ^{IV} (bbimpy)Cl]Cl	422	556	Sólido, T.A.
*Pt-PBPh-Py		553	CH ₂ Cl ₂ , T.A.
*Pt-PBPh-CF ₃		560	CH ₂ Cl ₂ , T.A.
*Pt-PBE-CF ₃		556	CH ₂ Cl ₂ , T.A.
*Pt-PBE-Ph		595	CH ₂ Cl ₂ , T.A.
*Pt-PBF-Ph		605	CH ₂ Cl ₂ , T.A.
*Pt-PBN-Ph		597	CH ₂ Cl ₂ , T.A.
*Pt-PBPh-Ph		600	CH ₂ Cl ₂ , T.A.
**Compuesto 1	466	582	Sólido, 298 K
	424	537, 575 (h)	CH ₂ Cl ₂ , 77 K
**Compuesto 2	466	587	Sólido, 298 K
	420	552, 583 (h)	CH ₂ Cl ₂ , 77 K
**Compuesto 3	466	592	Sólido, 298 K
	420	550,584 (h)	CH ₂ Cl ₂ , 77 K
**Compuesto 4	465	611	Sólido, 298 K
	432	560,600 (h)	CH ₂ Cl ₂ , 77 K
**Compuesto 5	466	621	Sólido, 298 K
	409	601, 631 (h)	CH ₂ Cl ₂ , 77 K

7. CONCLUSIONES

- Los compuestos de Pt^{II} con 2pb y 4tb no son estables en disolución en dimetilsulfóxido ya que existe una labilización del enlace Pt-Cl, y el cloro es sustituido por moléculas del disolvente. Mientras la sustitución en el caso del compuesto con 2pb es muy rápida (menos de un minuto), en el caso del 4tb puede tomar varios días. El compuesto de Pt^{II} con bbimpy y Pt^{IV} con los tres ligantes son inertes a la sustitución.
- Existe una conformación dimérica en el compuesto [Pt^{II}(bbimpy)Cl]PF₆ estabilizada por interacciones π , que permite una distancia Pt-Pt de 3.587 Å. Se considera que esta interacción persiste en alguna proporción en disolución para el catión, y que es la responsable de la luminiscencia manifestada por dicho compuesto. Sin embargo, la emisión en estado sólido para [Pt^{II}(bbimpy)Cl]Cl es poco intensa.
- Al coordinar el platino, se observa un desplazamiento de la emisión propia de los ligantes hacia el rojo, junto con una disminución de intensidad de la misma.
- No se observa emisión en los compuestos de Pt^{II} 2pb y 4tb en disolución, que sí se presenta en estado sólido, posiblemente por apagamiento debido al disolvente.

8. REFERENCIAS

- Al-Soufi, W.; Novo, M. y Mosquera M. "Principal Component Global Analysis of Fluorescence and Absorption Spectra of 2-(2'-Hydroxyphenyl) benzimidazole." *Soc. of Appl. Spectr.* 55 (2001): 630-636.
- Atkins, P., y de Paula, J. *Physical Chemistry*. New York: Oxford University Press, 2006.
- Atkins, P., y Overton, T. *Química inorgánica*. México D.F.: McGraw-Hill Interamericana, 2008.
- Bailey, J. A. ; Hill, M. G. ; Marsh, R. E.; Miskowski, V. M.; Sheaffer, W. P. y Gray, H.B. "Electronic Spectroscopy of Chloro(terpyridine)platinum(II)." *Inorg. Chem.* 34 (1995): 4591-4599.
- Bailey, J. A.; Miskowski, V. M. y Gray, H.B. "Spectroscopic and structural properties of binuclear platinum-terpyridine complexes." *Inorg. Chem. Commun.* 32 (1993).
- Battle, A. R.; Choi, R.; Hibbs, D. E. y Hambley, T. W.. "Platinum(IV) analogues of AMD473 (cis-PtCl₂NH₃ 2-picoline) preparative, structural and electrochemical studies." *Inorg. Chem.* 45 (2006): 6317-6322.
- Brown, S.J; Chow, C.S. y Lippard, S.J. *Platinum-Based Anticancer Drugs*. Editado por Bruce King. Vol. 6. Wiley, 1995.
- Crabtree, R.H. *Platinum: Inorganic & Coordination Chemistry*. Editado por Bruce King. Vol. 6. Wiley, 1995.
- Drago, R. S. *Physical methods in Chemistry*. Orlando: Saunders College Publishing, 1977.

Referencias

- Ebswoth, E.; Rankin, D. y Cradock S. *Structural methods in Inorganic Chemistry*. Boca Raton: CRC Press, 1991.
- Gilchrist, T.L. *Heterocyclic Chemistry*. London: Longman Scientific & Technical, 1992.
- Harris, D. *Análisis Químico Cuantitativo*. Barcelona: Reverté, 2001.
- Houlding, V. H., y Miskowski, V. M.. "The effect of linear chain structure on the electronic structure of the Pt(II) diimine complexes." *Coord. Chem. Rev.* 111 (1991): 145-152.
- Itabashi, M. y Obara S. "Highly phosphorescent iridium complexes containing both tridentate bis(benzimidazolyl)benzene or pyridine and bidentate phenylpyridine: synthesis, photophysical properties, and theoretical study of Ir-bis(benzimidazolyl)benzene complex." *Inorg. Chem.* 45 (2006): 8907-8921.
- Klots, T.D.; Devlin, P.; Collier, W.B., V. "Vibrational spectra of benzimidazole", *Spectrochim. Acta Part A* 53 (1997) 2445–2456
- Komorita, T.; Fujita, M.; Kanamori, K. y Hayashi, S. "Electronic spectra of square-planar bis(biuretato)cobaltato(III) type complexes." *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62 (1989): 2163-2172.
- Kotani, Y.; Matsuda, A.; Tatsumisago, M.; Minamia, T. y Haga, M. "Absorption and emission behavior of Bis-2,2-bipyridine-2,2-pyridyl-benzimidazole-Ru(II) doped in silica gel matrices." *J. Mater. Chem.* **9** (1999): 3041-3044.

Referencias

- Krishnamoorthy, G. y Dogra, S.. "Dual fluorescence of 2-4-dimethylaminophenyl-benzimidazole: effect of β -cyclodextrin and pH." *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **123** (1999): 109-119.
- Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- Lee, S. J.; Kang, S. ; Lee, S. H.; Hwang, K. J.; Park, N. K. y Kim, Y. S. "Synthesis and characterization of phosphorescent platinum complexes containing phenylpyridazine." *Mater. Sci. Eng.*, 2004: 221-224.
- Lee, Y.-A.; Ho Yoo, K. y Jung, O.-S. "Oxidation of Pt(II) to Pt(IV) complex with hydrogen peroxide in glycols." *Inorg. Chem. Commun.*, 6 (2003): 249-251.
- Lee, Y.-A.; Ho Yoo, K. y Jung, O.-S. "Subtle Ligand/media effects. Modulation of cis-trans isomerism in hydrogen peroxide oxidation of Pt(II) to Pt(IV) complexes." *Bull. Chem. Soc. Jpn* 76 (2003): 107-110.
- Liu, Q.-D.; Jia, W.-L. y Wang, S. "Blue luminescent 2-2-pyridylbenzimidazole derivative ligands and their orange luminescent mononuclear organoplatinum(II) complexes." *Inorg. Chem.* 44 (2005): 1332-1343.
- McMillin, D. R. y Moore, J. J. "Luminescence that lasts from Pt(trpy)Cl⁺ derivatives." *Coord. Chem. Rev.* 229 (2002): 113-121.
- Mousa, J.; Wong, K. M.-C.; Chamoreau L.M.; Amour; H. y Yam V. W.-W. "Luminescent 1D chain of platinum(II) terpyridyl units with p-dithiobenzoquinone organometallic linker: self-aggregation imparted from Pt...Pt/ π - π interactions" *Dalton Trans.* (2007) 3526-3530

Referencias

- Onoaa, G.B.; Morenoa, V. ; Freisingerb, E. y Lippert, B. "Pd(II) and Pt(II) cimetidine complexes. Crystal structure of trans-[Pt(N,S cimetidine)₂]Cl₂ 12H₂O." *J. Inorg. Biochem.* 89 (2002): 237-247.
- Rice, S. F. y Gray, H. B. "Electronic Absorption and Emission Spectra of Binuclear Platinum(II) Complexes. Characterization of the Lowest Singlet and Triplet Excited States of Pt₂(H₂P₂O₅)₄⁴⁻." *J. Amer. Chem.Soc.* 105 (1983): 4571-4575.
- Rogers, C. y Wolf, M. "Luminescent molecular sensors based on analyte coordination to transition-metal complexes." *Coord. Chem. Rev.* 233-234 (2002): 341-350.
- Shavaleev, N. M.; Davies, E. S. ; Adams, H.; Best, J. y Weinstein J. A. "Platinum (II) Diimine complexes with catecholate ligands bearing imide electron-acceptor groups: synthesis, crystal structures, spectroelectrochemical and EPR studies and electronic structure." *Inorg.Chem.* 47 (2008): 1532-1547.
- Shavaleev, N. M.; Bell, Z. R. ; Easun, T. L. ; Rutkaite, R. ; Swansonb, L. y Ward, M. D. "Complexes of substituted derivatives of 2-pyridyl benzimidazole with Re(I), Ru(II) and Pt(II): structures, redox and luminescence properties." *Dalton Trans.*, 2004: 3678-3688.
- Shavaleev, N. M.; Adams, H. y Weinstein, J. A. "Platinum(II) imidazo 4,5-phenanthroline chloride and thiolate complexes: synthesis and crystal structures." *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007): 700-704.

Referencias

- Trigos Jiménez, H. *Nuevos compuestos de platino(II) y platino(IV) con ligantes bencimidazólicos*. México, D.F.: Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2005.
- Valeur, B. y Leray I. "Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition." *Coord. Chem. Rev.* 205 (2003): 3-40.
- Vogel, A.I. *Textbook of quantitative chemical analysis*. 5. London: Longman scientific & technical, 1989.
- Wong, K. M.-. y Yam, V. W.-W.. "Luminiscence platinum(II) terpyridyl complexes- From fundamental studies to sensory functions." *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007): 2477-2488.
- Zhang, F.; Broczkowski, M. E.; Jennings, M. C. y Puddephatt, R. J. "Oxidative addition chemistry of dimethyl(dipyridyl ketone)platinum(II)1." *Can. J. of Chem.* 83 (2005): 595-605.

9. APÉNDICE A: DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X [PT(BBIMPY)CL]PF₆

A continuación se presentan los datos obtenidos por difracción de rayos X del compuesto de Pt(II) con bbimpy.

PROPIEDAD	VALOR
Fórmula empírica	C ₂₃ H ₂₅ Cl F ₆ N ₅ O ₂ P Pt S ₂
Peso fórmula	843.11
Temperatura	293 K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n
Dimensiones de celda unitaria	a= 7.0390 Å α=90° b= 24.4936 Å β=97.216° c= 17.5093 Å γ=90°
Volumen	2994.88 Å ³
Z	4
Tamaño del cristal	0.6 x 0.43 x 0.28 mm ³
Intervalo de Θ para toma de datos	3.00-29.47 °
Índices finales de R	R1= 0.0412, wR2=0.1058

Tabla 1 Datos cristalográficos

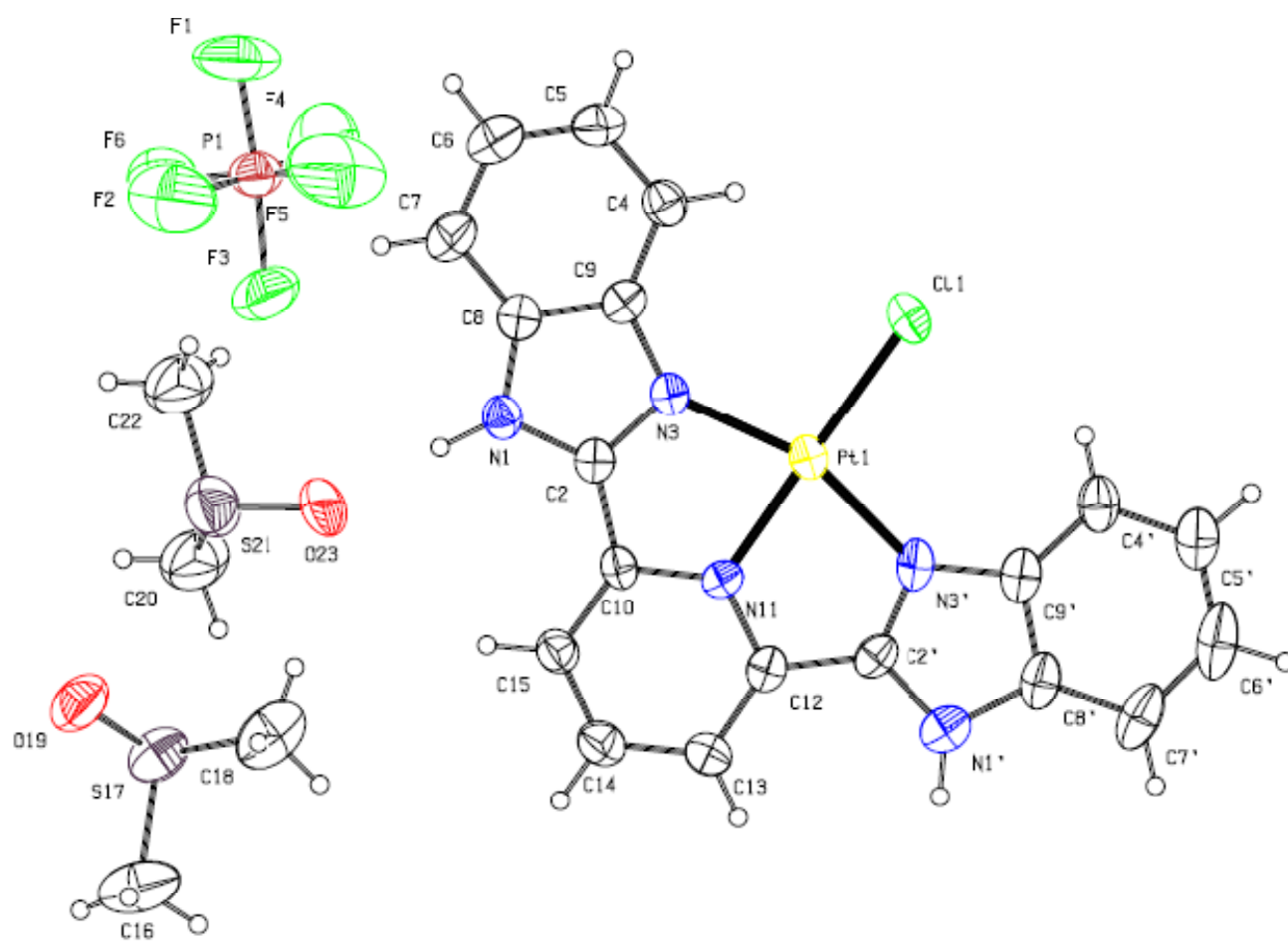


Figura 1 Estructura de [Pt(bbimpy)Cl]PF₆

Apéndice A: Datos de difracción de rayos X

ENLACE	LONGITUD (Å)	ENLACE	LONGITUD (Å)
C(22)-S(21)	1.711(12)	C(14)-C(13)	1.409(11)
C(22)-H(22A)	0.96	C(14)-H(14)	0.93
C(22)-H(22B)	0.96	C(13)-C(12)	1.362(10)
C(22)-H(22C)	0.96	C(13)-H(13)	0.93
C(9')-C(4')	1.394(11)	C(12)-N(11)	1.336(8)
C(9')-N(3')	1.402(9)	C(12)-C(2')	1.442(10)
C(9')-C(8')	1.420(11)	C(2')-N(3')	1.317(10)
C(4')-C(5')	1.373(11)	C(2')-N(1')	1.347(10)
C(4')-H(4')	0.93	N(3)-Pt(1)	2.015(5)
C(5')-C(6')	1.389(13)	N(11)-Pt(1)	1.970(5)
C(5')-H(5')	0.93	N(3')-Pt(1)	2.020(6)
C(6')-C(7')	1.414(14)	N(1')-H(1')	0.9122
C(6')-H(6')	0.93	N(1)-H(1)	0.9117
C(7')-C(8')	1.392(11)	Cl(1)-Pt(1)	2.2923(18)
C(7')-H(7')	0.93	P(1)-F(5)	1.459(8)
C(8')-N(1')	1.400(10)	P(1)-F(4)	1.526(8)
C(9)-N(3)	1.367(9)	P(1)-F(1)	1.542(6)
C(9)-C(8)	1.390(10)	P(1)-F(2)	1.551(7)
C(9)-C(4)	1.409(10)	P(1)-F(3)	1.569(7)
C(8)-N(1)	1.350(9)	P(1)-F(6)	1.611(8)
C(8)-C(7)	1.393(10)	C(20)-S(21)	1.729(10)
C(7)-C(6)	1.397(12)	C(20)-H(20A)	0.96
C(7)-H(7)	0.93	C(20)-H(20B)	0.96
C(6)-C(5)	1.360(13)	C(20)-H(20C)	0.96
C(6)-H(6)	0.93	S(21)-O(23)	1.499(6)
C(5)-C(4)	1.355(11)	C(16)-S(17)	1.779(11)
C(5)-H(5)	0.93	C(16)-H(16A)	0.96
C(4)-H(4)	0.93	C(16)-H(16B)	0.96
C(2)-N(3)	1.335(8)	C(16)-H(16C)	0.96
C(2)-N(1)	1.350(8)	C(18)-S(17)	1.754(10)
C(2)-C(10)	1.456(9)	C(18)-H(18A)	0.96
C(10)-N(11)	1.360(8)	C(18)-H(18B)	0.96
C(10)-C(15)	1.373(10)	C(18)-H(18C)	0.96
C(15)-C(14)	1.357(10)	S(17)-O(19)	1.482(6)
C(15)-H(15)	0.93		

Tabla 2 Longitudes de enlace

Apéndice A: Datos de difracción de rayos X

ENLACE	ÁNGULO (°)	ENLACE	ÁNGULO (°)
S(21)-C(22)-H(22A)	109.5	C(7)-C(6)-H(6)	118.5
S(21)-C(22)-H(22B)	109.5	C(4)-C(5)-C(6)	121.5(8)
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	C(4)-C(5)-H(5)	119.2
S(21)-C(22)-H(22C)	109.5	C(6)-C(5)-H(5)	119.2
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	C(5)-C(4)-C(9)	117.7(8)
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(5)-C(4)-H(4)	121.1
C(4')-C(9')-N(3')	131.2(8)	C(9)-C(4)-H(4)	121.1
C(4')-C(9')-C(8')	122.4(7)	N(3)-C(2)-N(1)	111.2(6)
N(3')-C(9')-C(8')	106.3(7)	N(3)-C(2)-C(10)	119.7(6)
C(5')-C(4')-C(9')	117.1(9)	N(1)-C(2)-C(10)	129.1(6)
C(5')-C(4')-H(4')	121.4	N(11)-C(10)-C(15)	119.3(6)
C(9')-C(4')-H(4')	121.4	N(11)-C(10)-C(2)	109.6(6)
C(4')-C(5')-C(6')	120.9(9)	C(15)-C(10)-C(2)	131.0(6)
C(4')-C(5')-H(5')	119.5	C(14)-C(15)-C(10)	118.7(7)
C(6')-C(5')-H(5')	119.5	C(14)-C(15)-H(15)	120.7
C(5')-C(6')-C(7')	123.5(8)	C(10)-C(15)-H(15)	120.7
C(5')-C(6')-H(6')	118.3	C(15)-C(14)-C(13)	121.5(7)
C(7')-C(6')-H(6')	118.3	C(15)-C(14)-H(14)	119.3
C(8')-C(7')-C(6')	115.5(9)	C(13)-C(14)-H(14)	119.3
C(8')-C(7')-H(7')	122.3	C(12)-C(13)-C(14)	117.8(7)
C(6')-C(7')-H(7')	122.3	C(12)-C(13)-H(13)	121.1
C(7')-C(8')-N(1')	132.9(9)	C(14)-C(13)-H(13)	121.1
C(7')-C(8')-C(9')	120.5(8)	N(11)-C(12)-C(13)	120.0(6)
N(1')-C(8')-C(9')	106.5(6)	N(11)-C(12)-C(2')	109.1(6)
N(3)-C(9)-C(8)	107.6(6)	C(13)-C(12)-C(2')	130.8(7)
N(3)-C(9)-C(4)	131.8(7)	N(3')-C(2')-N(1')	112.3(7)
C(8)-C(9)-C(4)	120.6(7)	N(3')-C(2')-C(12)	120.4(6)
N(1)-C(8)-C(9)	107.8(6)	N(1')-C(2')-C(12)	127.3(7)
N(1)-C(8)-C(7)	131.1(7)	C(2)-N(3)-C(9)	106.6(6)
C(9)-C(8)-C(7)	121.1(7)	C(2)-N(3)-Pt(1)	111.9(5)
C(8)-C(7)-C(6)	115.9(8)	C(9)-N(3)-Pt(1)	141.5(5)
C(8)-C(7)-H(7)	122	C(12)-N(11)-C(10)	122.7(6)
C(6)-C(7)-H(7)	122	C(12)-N(11)-Pt(1)	119.2(4)
C(5)-C(6)-C(7)	122.9(8)	C(10)-N(11)-Pt(1)	118.1(4)
C(5)-C(6)-H(6)	118.5	C(2')-N(3')-C(9')	107.8(6)

Apéndice A: Datos de difracción de rayos X

ENLACE	ÁNGULO (°)	ENLACE	ÁNGULO (°)
C(2')-N(3')-Pt(1)	111.9(5)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(9')-N(3')-Pt(1)	140.3(6)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(2')-N(1')-C(8')	106.9(6)	O(23)-S(21)-C(22)	107.0(5)
C(2')-N(1')-H(1')	131.2	O(23)-S(21)-C(20)	107.0(6)
C(8')-N(1')-H(1')	121.3	C(22)-S(21)-C(20)	101.6(6)
C(8)-N(1)-C(2)	106.9(6)	S(17)-C(16)-H(16A)	109.5
C(8)-N(1)-H(1)	126.2	S(17)-C(16)-H(16B)	109.5
C(2)-N(1)-H(1)	126.8	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
N(11)-Pt(1)-N(3)	80.6(2)	S(17)-C(16)-H(16C)	109.5
N(11)-Pt(1)-N(3')	79.4(2)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
N(3)-Pt(1)-N(3')	160.0(2)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
N(11)-Pt(1)-Cl(1)	179.09(14)	S(17)-C(18)-H(18A)	109.5
N(3)-Pt(1)-Cl(1)	99.93(17)	S(17)-C(18)-H(18B)	109.5
N(3')-Pt(1)-Cl(1)	100.04(19)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
F(5)-P(1)-F(4)	95.2(8)	S(17)-C(18)-H(18C)	109.5
F(5)-P(1)-F(1)	91.5(6)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
F(4)-P(1)-F(1)	87.8(5)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
F(5)-P(1)-F(2)	94.0(7)	O(19)-S(17)-C(18)	103.9(5)
F(4)-P(1)-F(2)	170.9(6)	O(19)-S(17)-C(16)	104.5(5)
F(1)-P(1)-F(2)	91.6(5)	C(18)-S(17)-C(16)	99.8(6)
F(5)-P(1)-F(3)	92.1(5)		
F(4)-P(1)-F(3)	94.8(5)		
F(1)-P(1)-F(3)	175.4(5)		
F(2)-P(1)-F(3)	85.2(5)		
F(5)-P(1)-F(6)	177.0(7)		
F(4)-P(1)-F(6)	87.8(5)		
F(1)-P(1)-F(6)	88.8(5)		
F(2)-P(1)-F(6)	83.1(5)		
F(3)-P(1)-F(6)	87.5(4)		
S(21)-C(20)-H(20A)	109.5		
S(21)-C(20)-H(20B)	109.5		

Tabla 3 Ángulos de enlace