



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
DE Pt(II) CON EL LIGANTE HÍBRIDO P-N [C₆H₄(PPh₂)-2-
(CH₂NMe₂)] Y BENCETIOLATOS FLUORADOS.
EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE
HIDRATACIÓN DE NITRÍLOS.

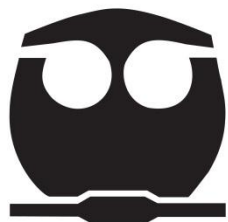
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

P R E S E N T A

MARCO ANTONIO VILLAFÁN ENRÍQUEZ



MÉXICO, D.F.

2012



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: Profesora Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

VOCAL: Profesor Armando Daniel Cabrera Ortiz

SECRETARIO: Profesor David Morales Morales

1er. SUPLENTE: Profesor José Manuel Méndez Stivalet

2° SUPLENTE: Profesora Carmela Crisóstomo Lucas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 3, Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. David Morales Morales

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Carmela Crisóstomo Lucas

SUSTENTANTE:

Marco Antonio Villafán Enríquez

Índice General.

Índice General	I
Índice de Figuras	IV
Índice de Tablas	VI
Índice de Reacciones	VII
Abreviaturas	VIII

Capítulo I. Introducción.

1. Introducción	2
1.1 Objetivos	3
1.2 Hipótesis	4

Capítulo II. Antecedentes.

2.1 Ligante Híbrido P – N	6
2.1.1 Complejos de Pt con ligante híbrido P-N	8
2.2 Ligantes con azufre	9
2.3 Hidratación de nitrilos	11

Capítulo III. Parte Experimental.

3.1 Reactivos e instrumentación	17
3.2 Síntesis de ligante híbrido P-N [Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂)]	18
3.3 Síntesis del complejo de Pt(II) [Pt(C ₆ H ₅ CN) ₂ Cl ₂]	18
3.4 Síntesis de [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(Cl) ₂]	(1) 18
3.5 Síntesis de [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₅) ₂]	(2) 19
3.6 Síntesis de [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂]	(3) 19
3.7 Síntesis de [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ H ₃ -3,4-F ₂) ₂]	(4) 20
3.8 Síntesis de [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ H ₄ -2-F) ₂]	(5) 20
3.9 Catálisis	21

Capítulo IV. Análisis de Resultados y Discusión.

4.1 Ligante Híbrido P-N [Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂)]		24
4.1.1 Espectrometría de Masas FAB ⁺ del ligante híbrido P-N		24
4.1.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón del ligante híbrido P-N		28
4.1.3 Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo del ligante híbrido P-N		28
4.2 Síntesis de [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(Cl) ₂]	(1)	29
4.2.1 Espectrometría de Masas FAB ⁺ del compuesto	(1)	29
4.2.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón del compuesto	(1)	33
4.2.3 Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo { ¹ H} del compuesto	(1)	33
4.2.4 Análisis Elemental del compuesto	(1)	34
4.2.5 Difracción de Rayos X de Monocristal del compuesto	(1)	34
4.3 Síntesis de [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₅) ₂]	(2)	36
4.3.1 Espectrometría de Masas FAB ⁺ del compuesto	(2)	36
4.3.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón del compuesto	(2)	40
4.3.3 Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo { ¹ H} del compuesto	(2)	40
4.3.4 Resonancia Magnética Nuclear de Flúor del compuesto	(2)	42
4.3.4.1 Ampliación de RMN ¹⁹ F para la zona de -133.8 a -135.2 ppm	(2)	43
4.3.4.2 Ampliación de RMN ¹⁹ F para la zona de -162 a -163.2 ppm	(2)	44
4.3.4.3 Ampliación de RMN ¹⁹ F para la zona de -165.10 a -165.70 ppm	(2)	45
4.3.5 Análisis Elemental del compuesto	(2)	46
4.3.6 Difracción de Rayos X de Monocristal del compuesto	(2)	46
4.4 Síntesis de [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂]	(3)	48
4.4.1 Espectrometría de Masas FAB ⁺ del compuesto	(3)	48
4.4.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón del compuesto	(3)	52
4.4.3 Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo { ¹ H} del compuesto	(3)	52
4.4.4 Resonancia Magnética Nuclear de Flúor del compuesto	(3)	54
4.4.4.1 Ampliación de RMN ¹⁹ F para la zona de -134.1 a -135.3 ppm	(3)	55
4.4.4.2 Ampliación de RMN ¹⁹ F para la zona de -142.3 a -142.8 ppm	(3)	56
4.4.5 Análisis Elemental del compuesto	(3)	57

4.4.6 Difracción de Rayos X de Monocristal del compuesto	(3)	57
4.5 Síntesis [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ H ₃ -3,4-F ₂) ₂]	(4)	59
4.5.1 Espectrometría de Masas FAB ⁺ del compuesto	(4)	59
4.5.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón del compuesto	(4)	63
4.5.3 Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo { ¹ H} del compuesto	(4)	63
4.5.4 Resonancia Magnética Nuclear de Flúor del compuesto	(4)	65
4.5.4.1 Ampliación de RMN ¹⁹ F para la zona de -140.54 a -140.96 ppm	(4)	66
4.5.4.2 Ampliación de RMN ¹⁹ F para la zona de -146.56 a -146.80 ppm	(4)	67
4.5.5 Análisis Elemental del compuesto	(4)	68
4.5.6 Difracción de Rayos X de Monocristal del compuesto	(4)	68
4.6 Síntesis [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ H ₄ -2-F) ₂]	(5)	70
4.6.1 Espectrometría de Masas FAB ⁺ del compuesto	(5)	70
4.6.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón del compuesto	(5)	74
4.6.3 Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo { ¹ H} del compuesto	(5)	74
4.6.4 Resonancia Magnética Nuclear de Flúor del compuesto	(5)	76
4.6.5 Análisis Elemental del compuesto	(5)	77
4.6.6 Difracción de Rayos X de Monocristal del compuesto	(5)	77
4.7 Catálisis		79
4.7.1 Evaluación del por ciento en mol de catalizador		79
4.7.2 Evaluación del tiempo de reacción		81
4.7.3 Espectro de Infrarrojo de la benzamida		83
4.7.4 Espectrometría de Masas de la benzamida		84
4.7.5 Análisis Elemental de la benzamida		85

Capítulo V. Conclusiones.

5. Conclusiones	87
-----------------	----

Capítulo VI. Referencias.

6. Referencias	90
----------------	----

Anexo I. Datos Cristalográficos	92
----------------------------------------	-----------

Índice de Figuras.

Figura 1.1.- Esquema de compuestos nuevos sintetizados.	3
Figura 2.- Ligante Híbrido P-N.	6
Figura 2.1.- Reacción de hidrogenación de alquenos usando como catalizador un compuesto con ligante híbrido.	7
Figura 2.1.1.- Complejo organometálico de paladio con ligante híbrido P-N.	8
Figura 2.1.2.- Compuesto antitumoral de platino (II) con ligante híbrido.	9
Figura 2.2.- Reacción de acoplamiento C-C tipo Heck con ligantes bencetiolatos fluorados en el catalizador.	10
Figura 2.2.1.- Serie de tioles fluorados utilizados.	10
Figura 2.3.- Síntesis de poliacrilamida.	11
Figura 2.3.1.- Mecanismo propuesto para hidratación de nitrilos usando catalizador de platino con fosfinas.	13
Figura 2.3.2.- Mecanismo propuesto para hidratación de nitrilos usando ligantes de tipo fosfinito.	14
Figura 2.3.3.- Formación de óxido de alfa imino fosfina.	14
Figura 2.3.4.- Ataque nucleofílico intramolecular.	15
Figura 3.9.- Esquema general de reacción de hidratación de benzonitrilo.	22
Figura 4.1.1.- Espectro EM FAB ⁺ de [Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂)]	25
Figura 4.1.2.- RMN ¹ H del ligante híbrido P-N [Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂)]	26
Figura 4.1.3.- RMN ³¹ P { ¹ H} del ligante híbrido P-N [Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂)]	27
Figura 4.2.1.- EM FAB ⁺ del compuesto [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(Cl) ₂] (1)	30
Figura 4.2.2.- RMN ¹ H del compuesto [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(Cl) ₂] (1)	31
Figura 4.2.3.- RMN ³¹ P { ¹ H} del compuesto [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(Cl) ₂] (1)	32
Figura 4.2.5.- Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(Cl) ₂] (1)	34
Figura 4.3.1.- EM FAB ⁺ compuesto [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	37
Figura 4.3.2.- RMN ¹ H del compuesto [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	38
Figura 4.3.3.- RMN ³¹ P { ¹ H} del compuesto [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	39

Figura 4.3.4.- RMN ^{19}F del compuesto	
[Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	41
Figura 4.3.5.- Tipos de flúor presentes en el compuesto (2)	42
Figura 4.3.4.1.- Ampliación de -133.8 a -135.2 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F del Compuesto [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	43
Figura 4.3.4.2.- Ampliación de -162 a -163.2 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F del Compuesto [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	44
Figura 4.3.4.3.- Ampliación de -165.10 a -165.70 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F del Compuesto [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	45
Figura 4.3.6.- Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto	
[Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	47
Figura 4.4.1.- EM FAB ⁺ del compuesto	
[Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂] (3)	49
Figura 4.4.2.- RMN ^1H del compuesto	
[Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂] (3)	50
Figura 4.4.3.- RMN ^{31}P { ^1H } del compuesto	
[Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂] (3)	51
Figura 4.4.4.- RMN ^{19}F del compuesto	
[Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂] (3)	53
Figura 4.4.5.- Tipos de flúor presentes en el compuesto (3)	54
Figura 4.4.4.1.- Ampliación de -134.1 a -135.3 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F de [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂] (3)	55
Figura 4.4.4.2.- Ampliación de -142.3 a -142.8 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F de [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂] (3)	56
Figura 4.4.6.- Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto	
[Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂] (3)	58
Figura 4.5.1.- EM FAB ⁺ de [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ H ₃ -3,4-F ₂) ₂] (4)	60
Figura 4.5.2.- RMN ^1H de [Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ H ₃ -3,4-F ₂) ₂] (4)	61
Figura 4.5.3.- RMN ^{31}P { ^1H } de compuesto	
[Pt(Ph ₂ PC ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂))(SC ₆ H ₃ -3,4-F ₂) ₂] (4)	62

	VI
Figura 4.5.4.- RMN de ^{19}F del compuesto	
$[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)_2]$ (4)	64
Figura 4.5.5.- Tipos de flúor presentes en el compuesto (4)	65
Figura 4.5.4.1.- Ampliación de -140.54 a -140.96 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)_2]$ (4)	66
Figura 4.5.4.2.- Ampliación de -146.56 a -146.80 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)_2]$ (4)	67
Figura 4.5.6.- Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto	
$[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)_2]$ (4)	69
Figura 4.6.1.- EM FAB $^+$ de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F}_2)]$ (5)	71
Figura 4.6.2.- RMN ^1H de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F}_2)]$ (5)	72
Figura 4.6.3.- RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de compuesto	
$[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F}_2)]$ (5)	73
Figura 4.6.4.- RMN ^{19}F del compuesto	
$[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F}_2)]$ (5)	75
Figura 4.6.5.- Tipos de flúor presentes en el compuesto (5)	76
Figura 4.6.6.- Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto	
$[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F}_2)]$ (5)	78
Figura 4.7.- Reacción general de la reacción de hidratación de benzonitrilo	79
Figura 4.7.1.- Estructura y punto de fusión de la benzamida	82
Figura 4.7.3.- Espectro de IR de la benzamida	83
Figura 4.7.4.- EM FAB $^+$ de la benzamida	84

Índice de Tablas.

Tabla 4.1.1.- Fragmentos detectados en EM FAB $^+$ del ligante P-N	24
Tabla 4.2.1.- Fragmentos detectados en EM FAB $^+$ del compuesto (1)	29
Tabla 4.2.4.- Comparación entre Análisis Elemental teórico y Análisis Elemental experimental del compuesto (1)	34
Tabla 4.2.5.- Ángulos y distancia de enlace para el compuesto (1)	35
Tabla 4.3.1.- Fragmentos detectados en EM FAB $^+$ del compuesto (2)	36

Tabla 4.3.5.- Comparación entre Análisis Elemental teórico y Análisis Elemental experimental del compuesto (2)	46
Tabla 4.3.6.- Ángulos y distancias de enlace para el compuesto (2)	46
Tabla 4.4.1.- Fragmentos detectados en EM FAB ⁺ del compuesto (3)	48
Tabla 4.4.5.- Comparación entre Análisis Elemental teórico y Análisis Elemental experimental del compuesto (3)	57
Tabla 4.4.6.- Ángulos y distancias de enlace para el compuesto (3)	57
Tabla 4.5.1.- Fragmentos detectados en EM FAB ⁺ del compuesto (4)	59
Tabla 4.5.5.- Comparación entre Análisis Elemental teórico y Análisis Elemental experimental del compuesto (4)	68
Tabla 4.5.6.- Ángulos y distancias de enlace para el compuesto (4)	68
Tabla 4.6.1.- Fragmentos detectados en EM FAB ⁺ del compuesto (5)	70
Tabla 4.6.5.- Comparación entre Análisis Elemental teórico y Análisis Elemental experimental del compuesto (5)	77
Tabla 4.6.6.- Ángulos y distancias de enlace para el compuesto (5)	77
Tabla 4.7.1.- Resultados obtenidos en la catálisis al variar proporción de catalizador	80
Tabla 4.7.2.- Resultados obtenidos en la catálisis al variar tiempo de reacción	81
Tabla 4.7.3.- Fragmentos detectados en EM FAB ⁺ de la benzamida	84
Tabla 4.7.4.- Comparación entre Análisis Elemental teórico y Análisis Elemental experimental de la benzamida	85
Tabla A1.- Datos Cristalográficos del compuesto (1)	93
Tabla A2.- Datos Cristalográficos del compuesto (2)	94
Tabla A3.- Datos Cristalográficos del compuesto (3)	95
Tabla A4.- Datos Cristalográficos del compuesto (4)	96
Tabla A5.- Datos Cristalográficos del compuesto (5)	97

Índice de Reacciones.

Reacción 1.- Síntesis de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{Cl})_2]$	(1)	29
Reacción 2.- Síntesis de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$	(2)	36
Reacción 3.- Síntesis de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$	(3)	48
Reacción 4.- Síntesis de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)_2]$	(4)	59
Reacción 5.- Síntesis de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$	(5)	70

Abreviaturas.

Å	Amstrong
P-N	2-difenilfosfino-N,N'-dimetilbencilamina
SR _f	Bencetiolato Fluorado
°C	Grados Celsius
°	Grados
m/Z	Relación masa/carga
⁻ OH	Ión hidroxilo
H ₂ O	Agua
R—C≡N	Grupo nitrilo
Ph	Anillo aromático de benceno
Me	Grupo metilo
N, S, O, C, H, P	Nitrógeno, Azufre, Oxígeno, Carbono, Hidrógeno, Fósforo
Py	Piridina
ADN	Ácido desoxirribonucleico
FAB+	Bombardeo Rápido de Átomos (Fast Atomic Bombardiment)
Hz	Hertz
MHz	Mega Hertz
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
Pt, Cl, F	Platino, Cloro, Flúor
mL	mililitros
CH ₂ Cl ₂	diclorometano
g	gramos
e ⁻	electrón

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ppm	Partes por millón
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program
J	Constante de acoplamiento
AE	Análisis Elemental
EM	Espectrometría de Masas
IE	Impacto electrónico
IR	Infrarojo
RX	Rayos X
cm	centímetro
M ⁺	ión molecular
T. a.	temperatura ambiente
T	temperatura
t	tiempo
mg	miligramo
PM	peso molecular
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN ³¹ P	Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo
RMN ¹⁹ F	Resonancia Magnética Nuclear de Flúor
δ	desplazamiento químico

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

La catálisis homogénea es un área que se utiliza tanto a nivel laboratorio como en la industria para la formación de diferentes productos de interés. Este tipo de catálisis involucra un catalizador y un sustrato que deben estar en la misma fase, siendo una de las mayores ventajas de la misma el menor grado de envenenamiento del catalizador en comparación con la catálisis heterogénea.

Dentro de los catalizadores ampliamente usados se encuentran compuestos que contienen un metal de transición, debido a que éstos confieren propiedades electrónicas y estéricas dependiendo del entorno químico que tengan, de esta forma disminuyen la energía de activación de las reacciones, favoreciendo tiempos de reacción y selectividad hacia un producto específico de interés.

Una de las reacciones que se llevan a cabo en fase homogénea y que es catalizada por metales de transición es la hidratación de nitrilos, es una reacción de interés a nivel industrial ya que se obtienen productos como amidas o ácidos carboxílicos, ambos con una gran variedad de aplicaciones.¹

La hidrólisis de nitrilos se puede efectuar con catálisis ácida o alcalina, pero tiene ciertas limitantes como que la velocidad de reacción de hidrólisis de la amida al ácido carboxílico es más rápida que la de nitrilo a la amida, por lo que esta reacción por métodos convencionales orgánicos es utilizada principalmente para la obtención de ácidos carboxílicos.¹

Debido a esto se continúa en la búsqueda de compuestos con metales de transición, capaces de activar el enlace $C\equiv N$ frente a un ataque nucleofílico por $^-\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$, de esta forma quitar las complicaciones del método tradicional y que las reacciones sean más selectivas.

Por otro lado los ligantes híbridos P-N ofrecen estabilidad por la coordinación fuerte de un átomo donador así como la labilidad del otro enlace lo cuál favorece

la reactividad de éste tipo de compuestos al actuar como ligantes potencialmente activos para ser empleados como catalizadores junto con el uso de ligantes bencetiolatos fluorados que ofrecen la modulación de propiedades electrónicas del centro metálico que de igual forma se ve reflejado en la reactividad de dichos compuestos.

En este trabajo se estudia la reacción de hidratación de benzonitrilo usando como catalizador para la misma, los compuestos de platino (II) con ligante híbrido P-N y bencetiolatos fluorados.

1.1 Objetivos

1. Sintetizar y caracterizar los compuestos de Pt(II) con el ligante híbrido P-N [C₆H₄(PPh₂)-2-(CH₂NMe₂)] y bencetiolatos fluorados.
2. Evaluar actividad catalítica de los compuestos de Pt(II) sintetizados, en la reacción de hidratación de benzonitrilo.

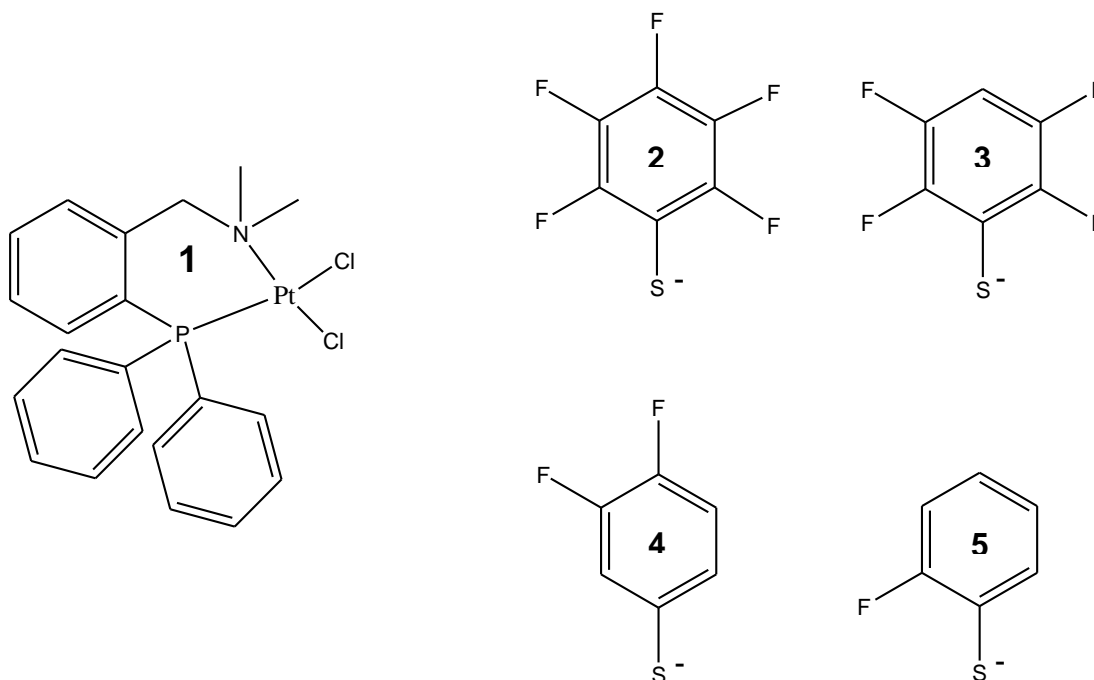
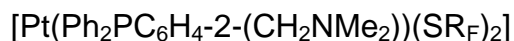


Figura 1.1.- Esquema de los compuestos nuevos sintetizados.

1.2 Hipótesis

- El ligante híbrido P-N podrá coordinarse al platino, permitiendo formar los compuestos deseados.
- Los compuestos sintetizados tendrán actividad catalítica para la hidratación del benzonitrilo.
- El número de átomos de flúor en el anillo aromático hará que la actividad catalítica de los compuestos examinados sea diferente.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES.

2.1 Ligante Híbrido P-N.

Los ligantes hemilábiles basados en fosfinas con algún heteroátomo se introdujeron desde 1970. Estos ligantes híbridos tienen dos átomos donadores, uno con fósforo y otro con heteroátomo (N, O, S), que ofrecen diferentes propiedades al donar densidad electrónica al centro metálico, el átomo de fósforo ofrece un sitio de coordinación suave que se enlaza fuertemente al metal; en contraste el heteroátomo actúa como sitio de coordinación duro y se enlaza con menor fuerza al metal, por lo que adquiere cierta labilidad. Este equilibrio que existe entre las formas abiertas y cerradas del ciclo del ligante con el metal proporciona un sitio de coordinación libre en el metal, que podría ser esencial durante un ciclo catalítico.²

El ligante híbrido utilizado P-N es un ligante bidentado de nombre *orto*-difenilfosfino-N,N-dimetilbenzilamina, el cual principalmente se coordina al metal por el átomo de fósforo, a través de su par libre de electrones; se coordina por el nitrógeno también con el par de electrones disponible en éste, pero con una fuerza de enlace menor a la presente con fósforo.

Lo anterior es para casos en los que se tiene metal en número de oxidación 0; para el caso de estudio en este trabajo, el metal se encuentra en estado de oxidación 2+ y se encuentra unido fuertemente a nitrógeno, comparado con el átomo de fósforo.

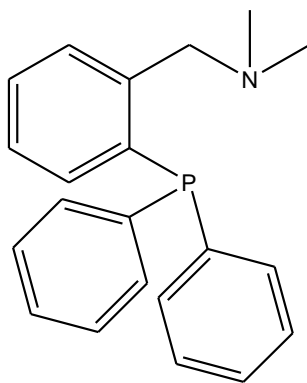


Figura 2.- Ligante híbrido P-N.

Un aspecto de interés en este ligante es poder combinar un donador duro y otro blando en un mismo compuesto, permitiendo no solamente formar compuestos bidentados en los que se enlaza el metal a ambos átomos donadores en el ligante, si no también se podría llegar a obtener compuestos únicamente coordinados a un grupo donador y el otro libre, como un resultado de una decoordinación durante el ciclo catalítico.

La naturaleza del enlace de coordinación Pt-N estará principalmente influenciada por el estado de oxidación del metal, ya que si el platino está como Pt(0) la coordinación a fósforo sería favorable, pero si éste mismo se encuentra en un número de oxidación mayor, como Pt(II) que es el caso de estudio en este trabajo, la dureza de la amina podría estabilizar estados de oxidación mayores en el platino, así como en los intermediarios de reacción que se pudieran formar.³

Estos ligantes son particularmente utilizados en catálisis homogénea enantioselectiva como, hidrogenación, hidroaminación, sulfonación alílica e hidrovilación. Esto debido a que tenemos varios sitios en el ligante que se pueden cambiar para modificar el entorno electrónico o estérico del metal, haciendo de esta forma más selectiva la reacción.⁴

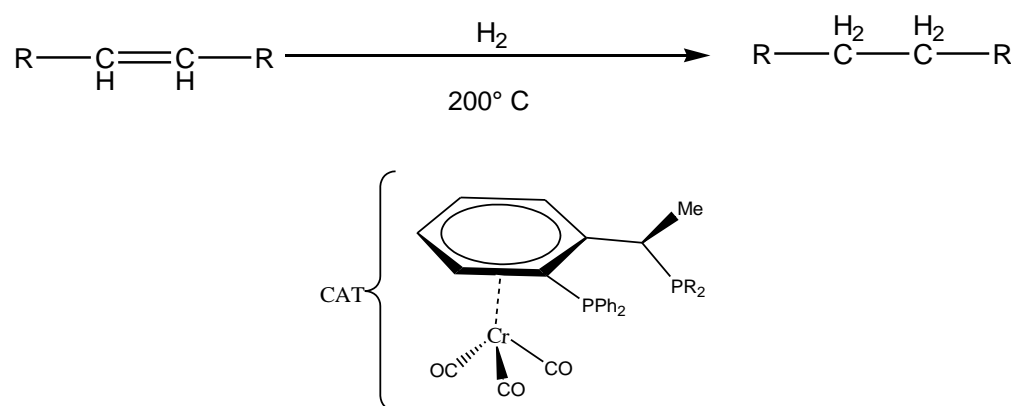


Figura 2.1.- Reacción de hidrogenación de alquenos, usando como catalizador un compuesto con ligante híbrido.⁴

Para una reacción de transferencia de protón, se reporta que utilizando un ligante P-N (PPh_2Py) se tiene un mayor control cinético de la misma en comparación con el uso de la fosfina sola (PPh_3).⁵

2.1.1 Complejos de Platino con ligante híbrido P-N.

En este trabajo se tiene un compuesto con enlaces de coordinación entre el ligante P-N y el centro metálico, aunque también se han reportado en la literatura compuestos con enlace organometálico que forman un anillo de seis miembros con el metal, M-N-C-C-C-P; esto le da una mayor estabilidad al compuesto formado y favorece, como ya se ha mencionado antes, estados de oxidación mayores si es que se requirieran en el ciclo catalítico.⁶ (Figura 2.1.1)

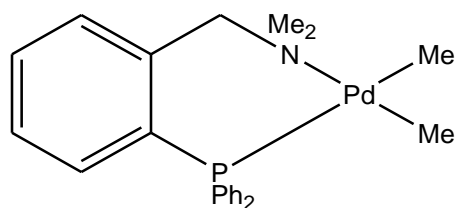


Figura 2.1.1.- Complejo organometálico de paladio con ligante híbrido P-N

Al analizar las propiedades de coordinación que tiene el ligante también debemos observar el número de coordinación que tiene el metal, para Pt (II) generalmente es 4, lo que nos permite tener un ligante bidentado (P-N) y tener otros dos ligantes, los cuáles van a tener diferente ambiente químico debido al efecto *trans*; Uno es *trans* a nitrógeno y el otro *trans* a fósforo.⁷

Otro ejemplo reportado de este tipo de compuestos es actuando como anticancerígeno; se conoce la actividad del *Cisplatino* actuando como agente que daña el ADN perturbando el ciclo celular en la fase de distribución e induciendo la apoptosis, siendo ésta la razón de que se utilice como compuesto antitumoral. Actualmente se han realizado estudios y se han encontrado compuestos de platino

(II) con actividad citotóxica equivalente a la del *Cisplatino* generando apoptosis celular, que se prefiere como método de muerte celular.⁸

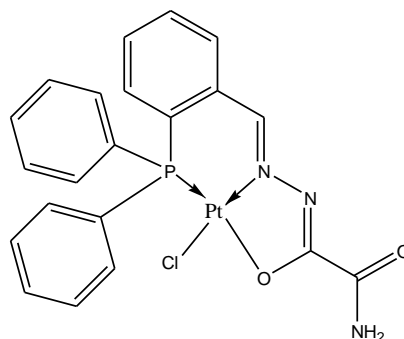


Figura 2.1.2.- Compuesto antitumoral de platino (II) con ligante híbrido.

2.2 Ligantes con azufre.

Los compuestos con azufre no se habían utilizado ampliamente en catálisis debido a la tendencia que presenta el mismo a actuar como veneno para el catalizador. Este no es el caso y actualmente es conocido que las especies que contienen azufre poseen una buena actividad catalítica en reacciones de alquilación alílica, hidroformilación, etc.⁹

Los ligantes bidentados se utilizan por su efecto quelato, que da una mayor estabilidad térmica a los catalizadores sintetizados.

Últimamente los ligantes híbridos han tomado mucho interés debido a la capacidad de controlar la reactividad con efectos electrónicos. Los tipos de ligante híbrido P-N y P-O, se han probado en diferentes procesos catalíticos y han tenido buena actividad, sin embargo, los del tipo P-S no han sido tan utilizados en catálisis.⁹

Actualmente se reporta el uso de tioles fluorados como ligantes en compuestos que servirán como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C debido a la capacidad de los mismos de regular la densidad electrónica que se confiere al metal; este control de la densidad electrónica modifica la reactividad del

compuesto formado, cambiando así el porcentaje de conversión y la efectividad del catalizador, así como las características físicas y químicas del mismo.

Se ha reportado que los ligantes que contienen tioles fluorados atraen la densidad electrónica del centro metálico favoreciendo mayores porcentajes de conversión para la reacción de acoplamiento C-C tipo Heck, con paladio como centro metálico.¹⁰

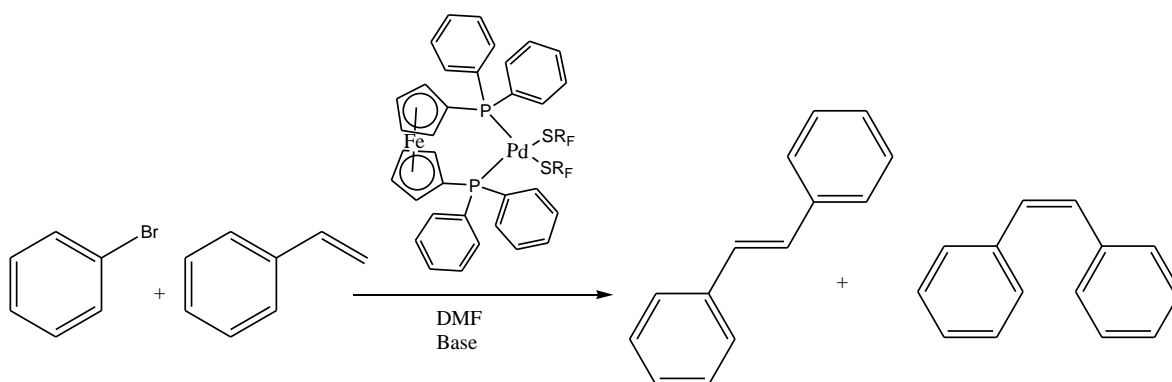


Figura 2.2.- Reacción de acoplamiento C-C tipo Heck con ligantes bencetiolatos fluorados en el catalizador.

Los complejos con tioles se han usado ampliamente por la importancia que este tipo de ligantes han tenido en el diseño de compuestos capaces de mimetizar funciones biológicas de centros activos de diferentes metaloenzimas como la nitrogenasa. Adicionalmente dada la facilidad con la que dichos tioles pueden modificarse tanto electrónicamente como estéricamente, se han utilizado como ligantes auxiliares en el diseño de catalizadores.

La presencia de compuestos que contienen tioles fluorados (Figura 2.2.1) que atraen densidad electrónica favorece la formación del complejo mononuclear más que el oligómero puentado por tiol.¹¹

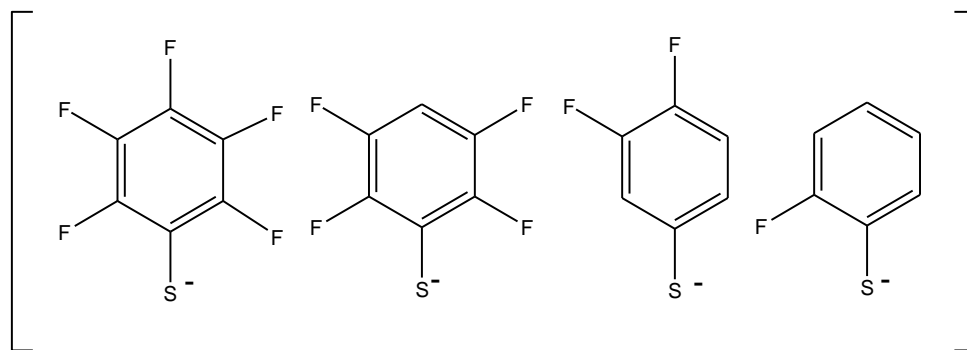


Figura 2.2.1.- Serie de tioles fluorados utilizados.

2.3 Hidratación de nitrilos.

La hidratación catalítica de nitrilos es una ruta eficiente con una alta economía atómica para la obtención de amidas. Es una transformación importante en las actuales y futuras técnicas de química sustentable.

Tal vez el mayor impacto de la hidratación de nitrilos es la síntesis de acrilamidas, ésteres y ácidos, los cuáles son utilizados para hacer una gama impresionante de productos poliméricos con alto nivel de consumo; Uno de esos productos es la poliacrilamida la cuál es preparada a partir de la polimerización de la acrilamida y se utiliza en tratamiento de agua, electroforesis en gel, adhesivos y para el fortalecimiento del papel (Figura 2.3).

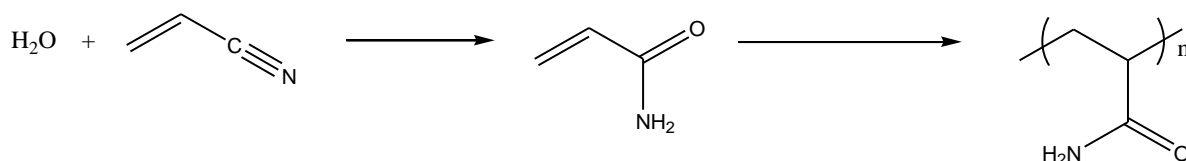


Figura 2.3.- Síntesis de poliacrilamida.

Los métodos tradicionales para convertir nitrilos a amidas presentan grandes desventajas, como: condiciones drásticas de reacción, altas demandas de energía y la baja selectividad generando así productos no deseados. Por ejemplo, en condiciones ácidas o básicas, es energéticamente menos favorable la hidratación del nitrilo que la hidrólisis de la amida resultante, por lo que se obtienen el ácido carboxílico en lugar de la amida; obtener el ácido baja el rendimiento respecto a la formación de la amida, además requiere de pasos extras de purificación los cuáles demandan tiempo y energía.

En la producción industrial de amidas se utiliza ácido sulfúrico concentrado, en este medio la amida no se hidroliza al ácido carboxílico, sin embargo, un medio tan ácido lleva la reacción a la formación del sulfato de la amida. Subsecuentemente se neutraliza el sulfato de la amida con amoníaco, obteniendo así la amida y sulfato de amonio, el cuál se vende como fertilizante.

El descubrimiento del uso eficiente del cobre como catalizador en el proceso de hidratación de nitrilos dejó de lado las condiciones fuertemente ácidas y el procedimiento para purificar la amida del ácido ya que éste generaba como resultado únicamente la amida; sin embargo conllevaba varias desventajas, como la separación de los productos de reacción y la sal de cobre junto con el nitrilo que no reaccionó, se requerían pasos extras para la regeneración del catalizador de cobre lo cuál representaba costos innecesarios.

Esto forzó a buscar métodos más eficientes, amigables con la naturaleza y de menor costo para obtener los productos deseados y se comenzó la búsqueda de otros metales de transición que tuvieran las características buscadas al actuar como catalizadores de dicho proceso.¹²

Actualmente se utilizan para la hidratación de nitrilos, metales como: Mo, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Au y Zn, aunque aún no todos se utilizan en la industria, varios se encuentran todavía en estudio.¹²

Otro método utilizado es la bioconversión de acrilonitrilo para obtener acrilamida, en el cuál se tienen enzimas nitrilo hidratasas que tienen centros metálicos de Fe(III) o Co(III) y son usadas por microorganismos para hidratar nitrilos exudados de la biomasa de las plantas, de los cuáles ellos obtienen metabolitos carbonílicos. Los beneficios de usar este proceso son la selectividad de las enzimas, así como la baja energía requerida en el proceso, sin embargo, el aislar las enzimas es un proceso caro y se requiere inmovilizar las enzimas en una base de polímero para garantizar la eficiencia de las mismas, hasta el año 2002 seis plantas a nivel mundial ya utilizaban la bioconversión como método eficiente de obtención de amidas.¹²

Uno de los metales usados en hidratación de nitrilos es el platino, diferentes compuestos de Pt (II) han sido probados como catalizadores para hidratar algunos nitrilos, siendo favorables para dicha reacción, generalmente con ligantes fosfinas (Figura 2.3.1).

El ciclo propuesto en la literatura para la catálisis usando platino como centro metálico es el siguiente:

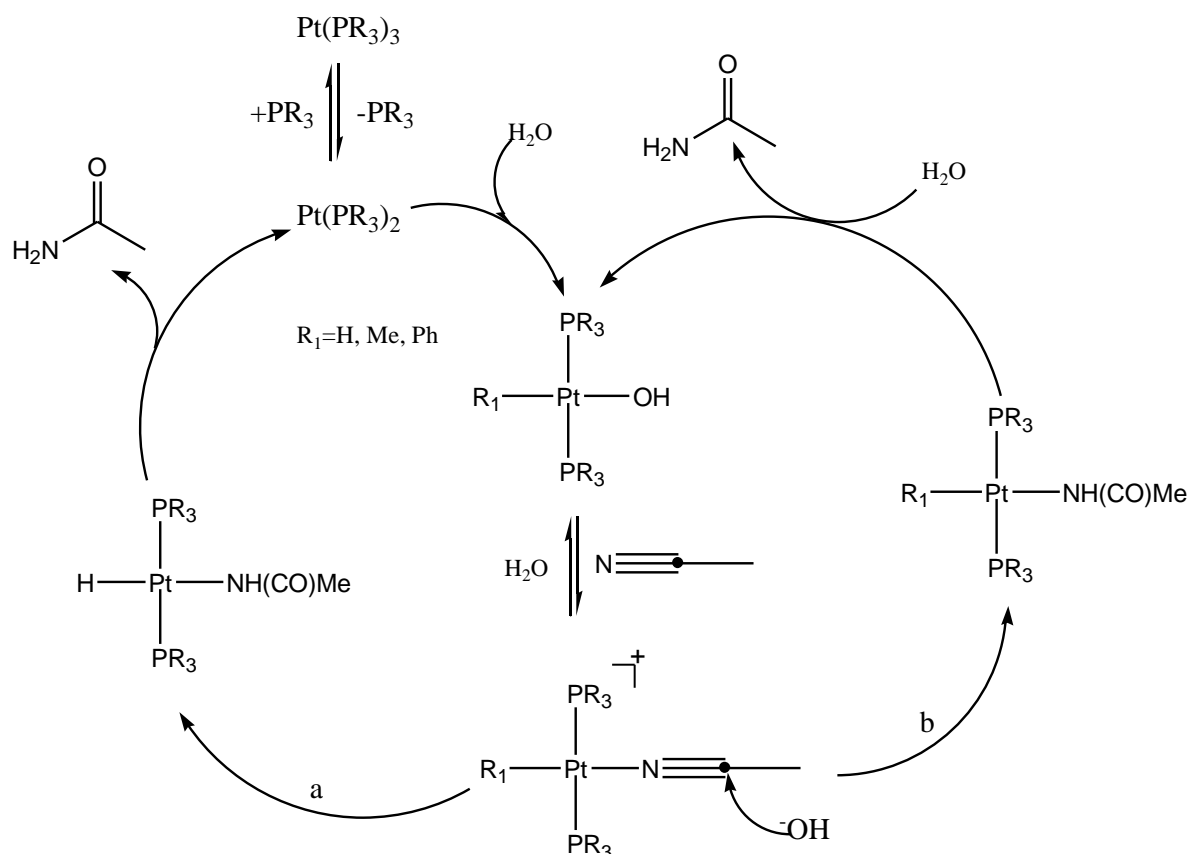


Figura 2.3.1.- Mecanismo propuesto para hidratación de nitrilos, usando catalizador de platino con fosfinas.

Se puede decir que los mejores catalizadores para la hidratación de nitrilos son aquellos capaces de activar un nitrilo y un nucleófilo simultáneamente, favoreciendo una adición entre ellos.¹²

El diseño actual de ligantes consiste en tener un compuesto capaz de activar catalíticamente el agua para tener un enlace metal-hidroxilo y a su vez en el mismo centro metálico, coordinar el nitrilo, para lograr un ataque intramolecular.

Esto se ha logrado usando platino con ligandos fosfinito, con una alta velocidad de conversión y gran selectividad (>99.7%) para el caso de convertir acrilonitrilo a acrilamida.

Es necesario estudiar los ligandos presentes en el catalizador y tener especial cuidado en la influencia *trans* al sitio en el que se coordina el grupo nitrilo ya que esto facilitará la disociación de la amida como producto de la reacción.^{13, 14}

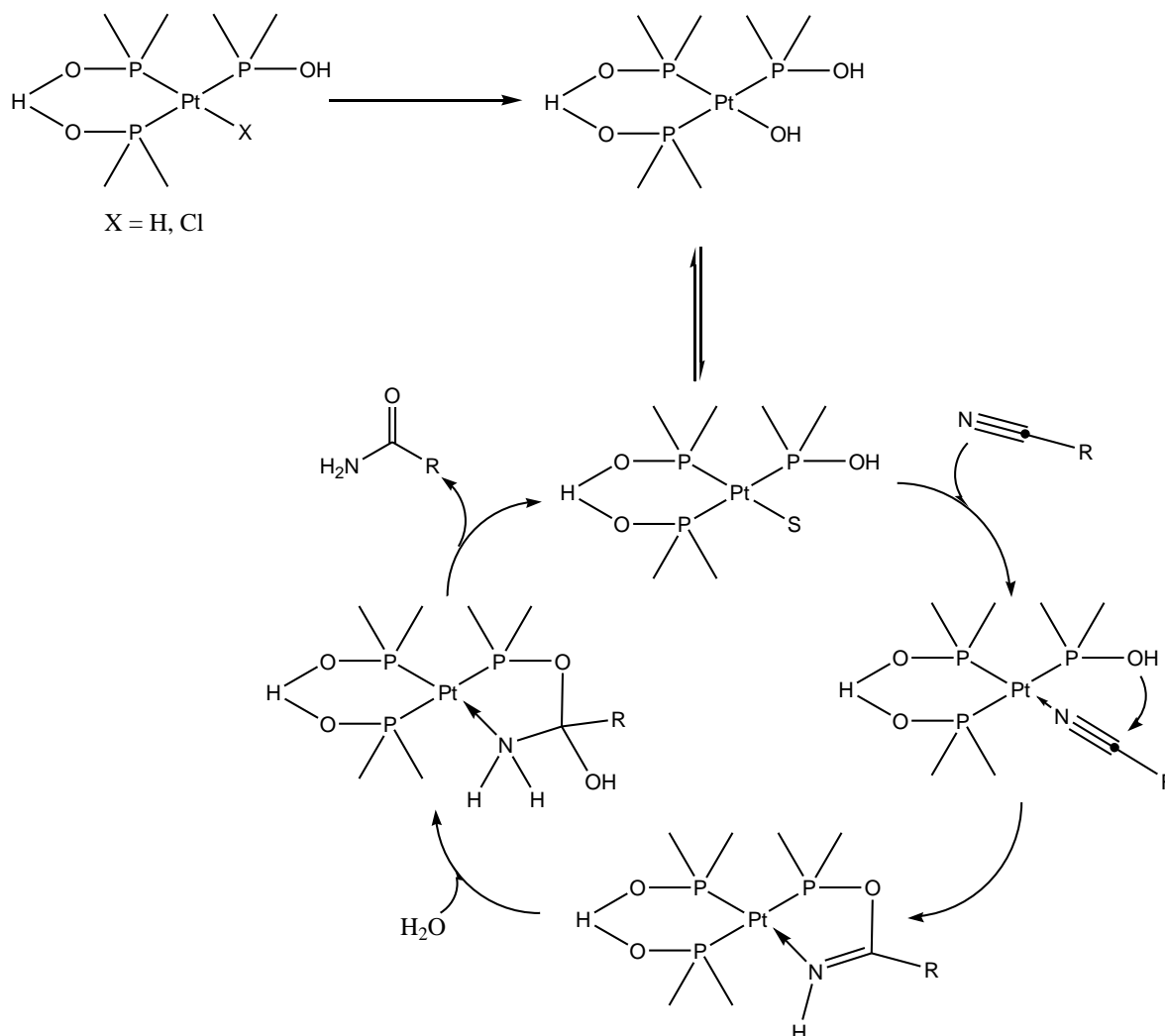


Figura 2.3.2.- Mecanismo propuesto para hidratación de nitrilos, usando catalizador con ligandos de tipo fosfito.

Con el ligante fosfito se logra un ataque nucleofílico al nitrilo formando un óxido de alfa imino fosfina.

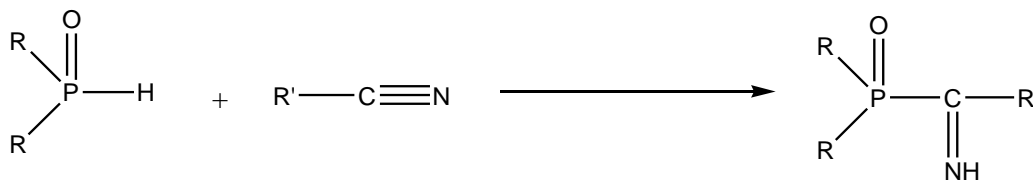


Figura 2.3.3.- Formación de óxido de alfa imino fosfina.

Sin embargo, las fosfinas secundarias coordinadas al metal se convierten en hidroxifosfinas, adquiriendo el poder nucleofílico necesario para lograr el ataque.¹⁵

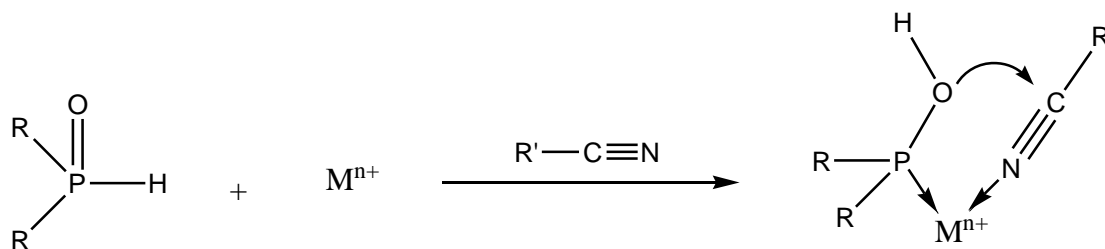


Figura 2.3.4.- Ataque nucleofílico intramolecular.

Actualmente la búsqueda de un catalizador capaz de promover un ataque nucleofílico sobre el nitrilo es una tarea de interés tanto para la industria como la investigación, por lo que se diseñan nuevos compuestos capaces de catalizar la reacción de hidratación de nitrilos y tener a su vez selectividad como un alto porcentaje de conversión en la misma, por lo que en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de 5 compuestos de Pt(II) así como su evaluación catalítica en hidratación de benzonitrilo.

CAPÍTULO III
PARTE
EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL:

3.1 Reactivos e instrumentación.

Este capítulo describe los procedimientos usados en la síntesis de los compuestos, así como el equipo utilizado en la caracterización de los mismos.

Los disolventes para las reacciones de síntesis de los compuestos, así como para la recristalización de los mismos, diclorometano, acetona, etanol, hexano e isopropanol son comprados en J. T. Baker y se utilizan sin previa purificación.

Los bencetiolatos fluorados utilizados fueron sintetizados de acuerdo a la literatura.

Las reacciones, tanto de síntesis de los catalizadores como de hidratación de benzonitrilo, se realizaron al aire sin necesidad de atmósfera inerte.

Los puntos de fusión se determinaron mediante el uso de un equipo para tubos capilares MEL-TEMP, que registra temperaturas hasta los 400° C.

Para los espectros de masas en la modalidad FAB⁺ se utilizó un espectrómetro JEOL JMS-SX 102^a.

La resonancia magnética nuclear se corrió en un espectrómetro Bruker-Avance a 300 MHz para ¹H, 121.64 MHz para ³¹P {¹H} y 282.74 MHz para ¹⁹F.

El disolvente utilizado para los análisis de resonancia fue CDCl₃ marca Aldrich, 99.8% Deuterio.

La difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker SMART APEX.

3.2 Síntesis del ligante híbrido P-N.

Ligante híbrido P-N $[\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2)]$

Se sintetizó con base en la literatura.¹⁶

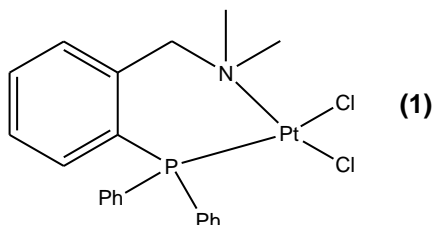
3.3 Síntesis del complejo de Pt(II).

[bis(benzonitrilo)dicloroplatino(II)] $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$

Se sintetizó de acuerdo a la literatura.¹⁷

Se colocó benzonitrilo (0.1398 g, 1.356×10^{-3} mol) a 100° C por 30 minutos, se retiró del calentamiento y se agregó lentamente cloruro de platino (II) (0.1802 g, 6.775×10^{-4} mol), se dejó la mezcla en agitación por una hora. Posteriormente se precipitó con hexano el compuesto formado para filtrarlo por gravedad. Se obtuvo un sólido amarillo pálido con un rendimiento de 83.48%.

3.4 Síntesis de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{Cl})_2]$ (1)

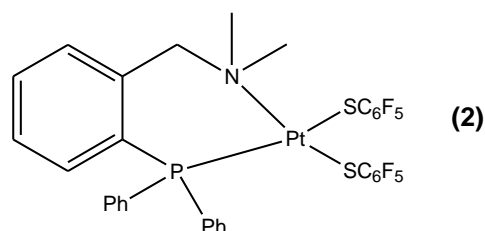


[bis(cloro)-2-difenilfosfino-N,N-dimetilbencilaminaplatino(II).]

Se colocó el compuesto [bis(benzonitrilo)dicloroplatino(II)] (0.2078 g, 4.4×10^{-4} mol) en un matraz Erlenmeyer de 50 mL y se disolvieron en CH_2Cl_2 , se agregó una disolución de $[\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2)]$ (0.1705 g, 5.3×10^{-4} mol) previamente disuelto en CH_2Cl_2 , se dejó la mezcla de reacción en agitación por 24 horas a temperatura ambiente.

Se evaporó el exceso de CH_2Cl_2 presente en la mezcla de reacción, se dejó enfriar y se agregó hexano para precipitar el compuesto formado. Se filtró al vacío y se obtuvo un sólido color crema (0.2422 g, 4.14×10^{-4} mol) 94.1 % de rendimiento.

3.5 Síntesis de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2)

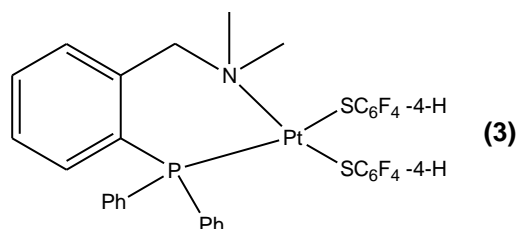


[2-difenilfosfino-N,N-dimetilbencilaminabis(2,3,4,5,6-pentafluorofeniltiolato)platino(II)].

Se colocó el ligante bencetiolato fluorado $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ (0.0534 g, 8.81×10^{-5} mol) en un matraz Erlenmeyer de 50 mL y se disolvió en CH_2Cl_2 , posteriormente se agregó a la mezcla de reacción, una solución de [bis(cloro)-2-difenilfosfino-N,N-dimetilbencilaminaplatino (II)] (0.0505 g, 8.6×10^{-5} mol) se dejó la mezcla de reacción en agitación por un tiempo de 24 horas a temperatura ambiente.

Se filtró en columna con celita y al filtrado se le agregó hexano para precipitar el compuesto formado, obteniendo un sólido cristalino color amarillo (0.040 g, 4.39×10^{-5} mol) 50.8% de rendimiento.

3.6 Síntesis de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (3)

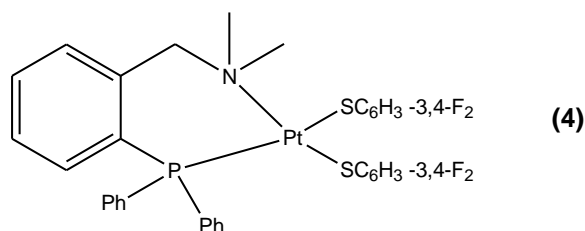


[2-difenilfosfino-N,N-dimetilbencilaminabis(2,3,5,6-tetrafluoro feniltiolato)platino(II)].

Se pesó el ligante bencetiolato fluorado $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2$ (0.1634 g, 2.86×10^{-4} mol) en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, se disolvió en CH_2Cl_2 , posteriormente se agregó una solución que contenía [bis(cloro)-2-difenilfosfino-N,N-dimetilbencilaminaplatino (II)] (0.1668 g, 2.85×10^{-4} mol).

Se dejó la mezcla de reacción en agitación por 24 horas a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de reacción, se filtró en columna con celita, al filtrado se le agregó hexano para precipitar el compuesto formado y se obtuvo un sólido cristalino amarillo-naranja (0.1674 g, 1.91×10^{-4} mol) un rendimiento del 67.34%

3.7 Síntesis de $[Pt(Ph_2PC_6H_4-2-(CH_2NMe_2))(SC_6H_3-3,4-F_2)_2]$ (4)

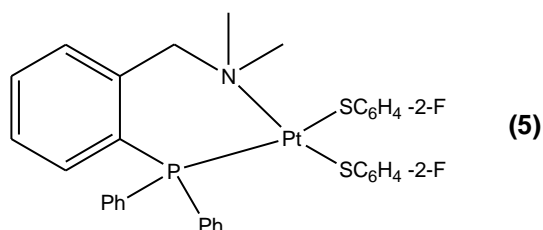


[2-difenilfosfino-N,N-dimetilbencilaminabis(3,4-difluorofeniltiolato) platino(II)].

Se pesó el ligante bencetiolato fluorado $Pb(SC_6H_3-3,4-F_2)_2$ (0.0455 g, 9.15×10^{-5} mol) en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, posteriormente se agregó una solución de [bis(cloro)-2-difenilfosfino-N,N-dimetilbencilaminaplatino (II)] (0.0529 g, 9.04×10^{-5} mol) se dejó la mezcla de reacción en agitación constante por 24 horas, a temperatura ambiente.

Se filtró en columna con celita, al filtrado se le agregó hexano para precipitar el compuesto formado y se obtuvo un sólido cristalino amarillo claro (0.0389 g, 4.84×10^{-5} mol) con rendimiento de 55.09%.

3.8 Síntesis de $[Pt(Ph_2PC_6H_4-2-(CH_2NMe_2))(SC_6H_4-2-F)_2]$ (5)



[2-difenilfosfino-N,N-dimetilbencilaminabis(2-monofluoro feniltiolato) platino (II)].

Se pesó el ligante bencetiolato fluorado $Pb(SC_6H_4-2-F)_2$ (0.0395 g, 8.56×10^{-5} mol) en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, posteriormente se agregó una solución de [bis(cloro)-2-difenilfosfino-N,N-dimetilbencilaminaplatino (II)] (0.0503 g, 8.6×10^{-5} mol) y se dejó en agitación constante a temperatura ambiente por 24 horas.

Se filtró en columna con celita, al filtrado se le agregó hexano para precipitar el compuesto formado y se obtuvo un sólido amarillo pálido (0.0361 g, 4.7×10^{-5} mol) con un rendimiento de 59.37%.

3.9 Catálisis.

Hidratación de Benzonitrilo.

Se realizó la reacción de hidratación de benzonitrilo (Figura 3.9) con dos diferentes proporciones de catalizador, 0.1 y 1% mol.

Se ejemplifica con el procedimiento realizado para el compuesto (2).

0.1 %

Se pesaron 3.0 mg (3.2887×10^{-6} mol) de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2) en un tubo Schlenk para catálisis, posteriormente se agregaron 335 μl (3.2887×10^{-3} mol) de benzonitrilo y 10 ml de agua destilada. Se dejó la mezcla de reacción por 24 horas a 180° C en un baño de aceite con temperatura controlada y agitación constante.

1%

Se pesaron 12.9 mg (1.4142×10^{-5} mol) de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2) en un tubo Schlenk para catálisis, posteriormente se agregaron 140 μl (1.3712×10^{-3} mol) de benzonitrilo y 10 ml de agua destilada. Se dejó la mezcla de reacción por 24 horas a 180° C en un baño de aceite con temperatura controlada y agitación constante.

La mezcla de la hidratación de benzonitrilo fue tratada al terminar el tiempo de reacción de la siguiente manera:

Inicialmente se evaporó el benzonitrilo que no reaccionó, así como el agua restante en la mezcla de reacción, dejando así la benzamida y el catalizador de platino.

Posteriormente se disolvió la mezcla de sólidos en diclorometano CH_2Cl_2 , para agregar carbón activado y adsorber el catalizador presente en la mezcla, se filtró en celita seca para eliminar el carbón de la solución y de esa forma obtener la benzamida pura en CH_2Cl_2 .

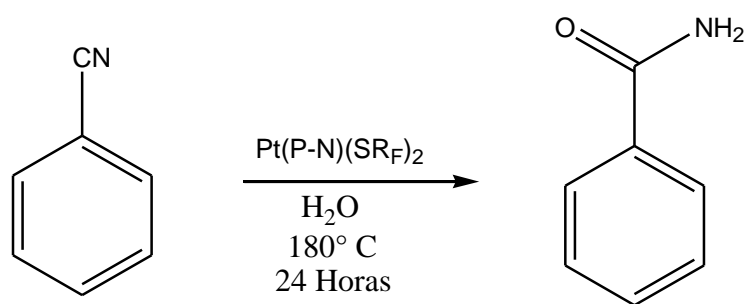


Figura 3.9.- Esquema general de reacción de hidratación de benzonitrilo.

CAPÍTULO IV ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan resultados obtenidos al utilizar técnicas como Espectrometría de Masas, Resonancia Magnética Nuclear, Análisis Elemental y Difracción de Rayos X de monocristal, con el fin de caracterizar los compuestos sintetizados.

4.1 Ligante Híbrido P-N [$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)}$].

4.1.1 Espectrometría de masas del ligante híbrido P-N.

En la espectrometría de masas realizada a este compuesto se detectaron los fragmentos mostrados en la tabla 4.1.1, ayudándonos a identificar que se trata del compuesto esperado.

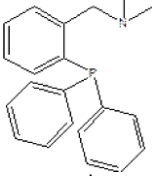
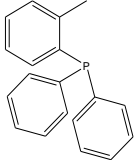
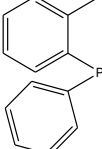
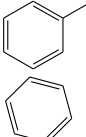
Fragmento detectado	Peso molecular (m/z)	Fragmento perdido
 M ⁺	319	e ⁻
	275	NMe ₂
	197	Ph
	165	P

Tabla 4.1.1.- Fragmentos identificados del ligante P-N [$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)}$].

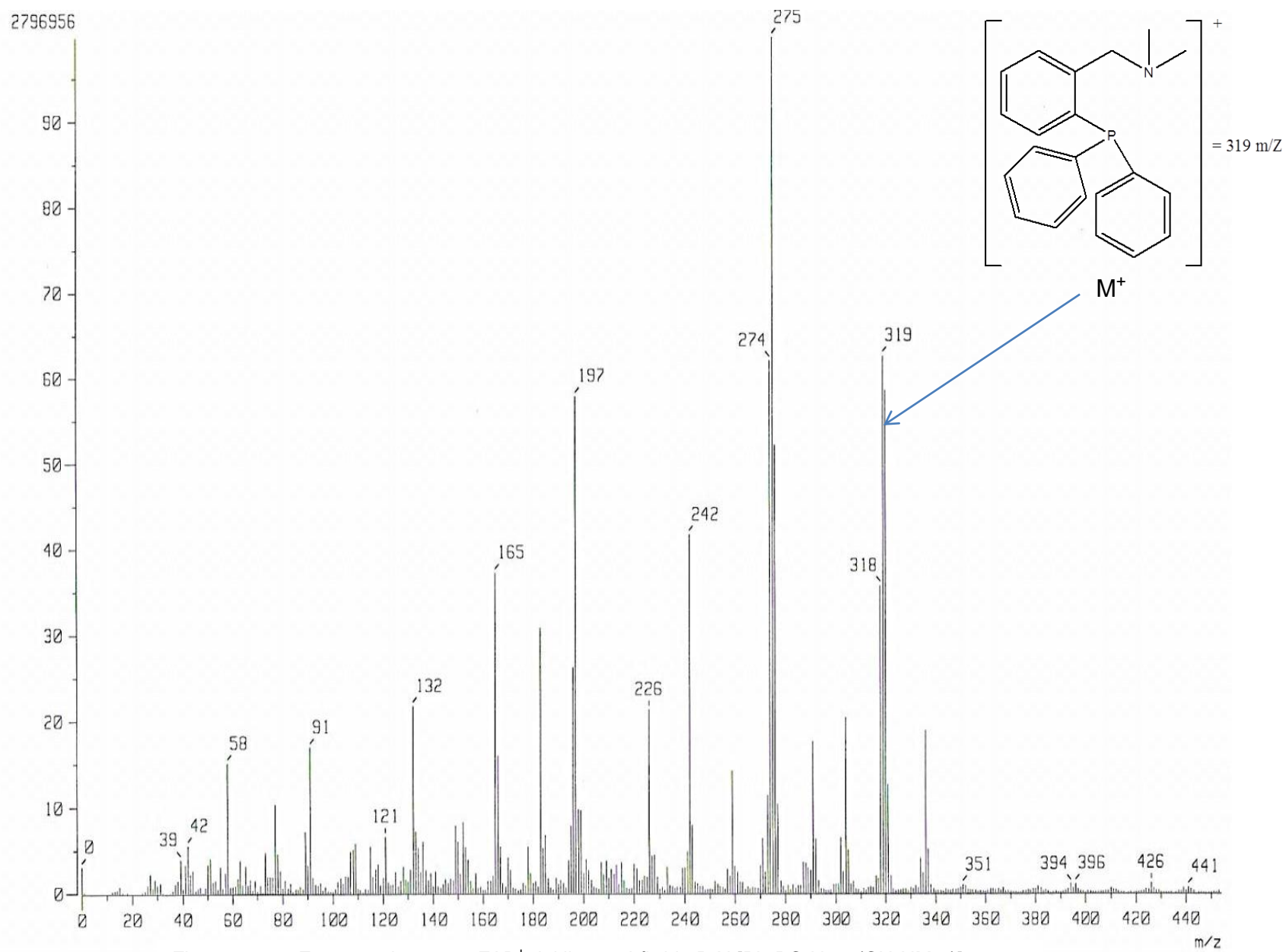


Figura 4.1.1.- Espectro de masas FAB⁺ del ligante híbrido P-N [$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)]$].

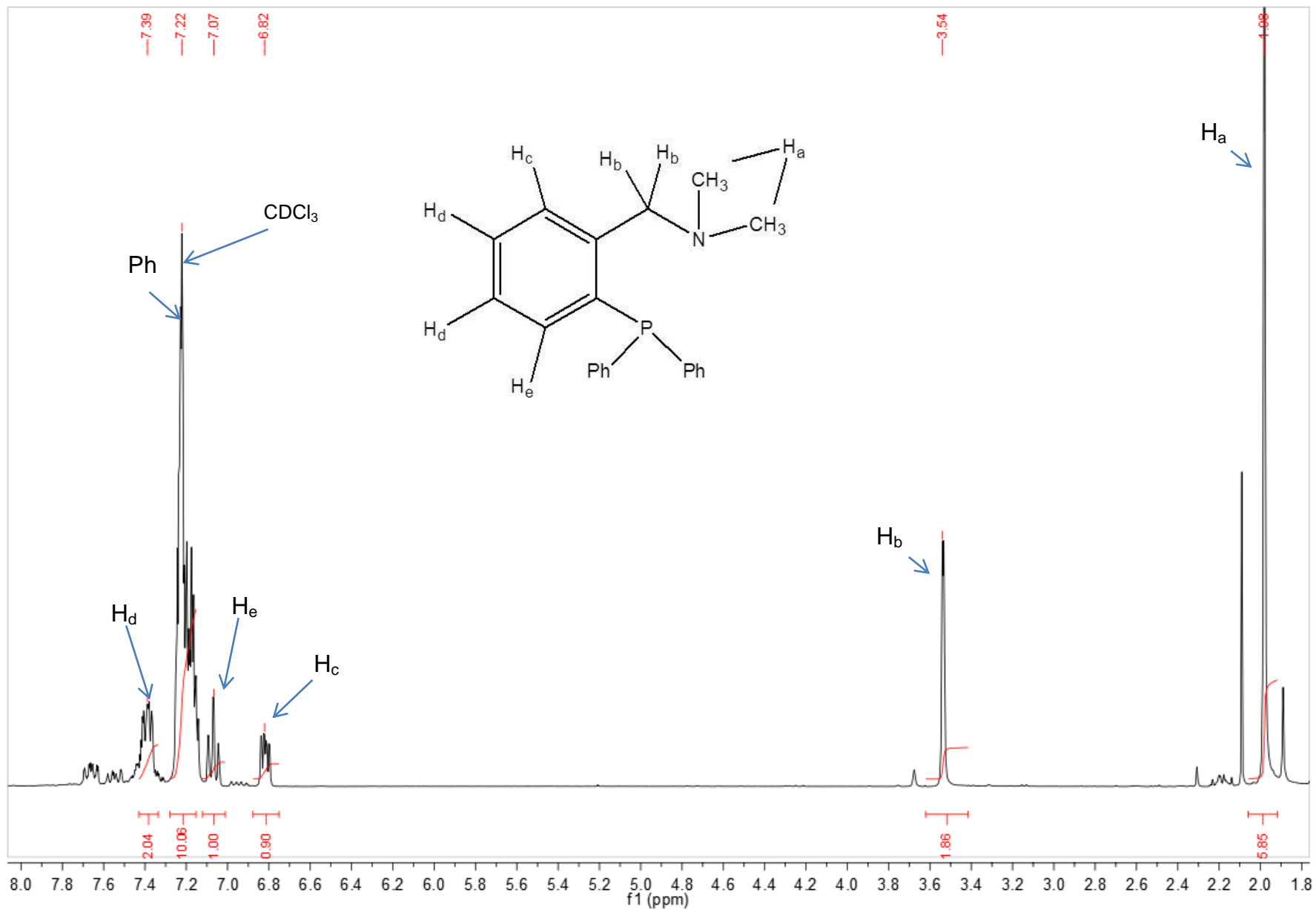


Figura 4.1.2.- Espectro de RMN ^1H del ligante híbrido P-N $[\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-(CH}_2\text{NMe}_2)]$ en CDCl_3 a 300MHz y T.a.

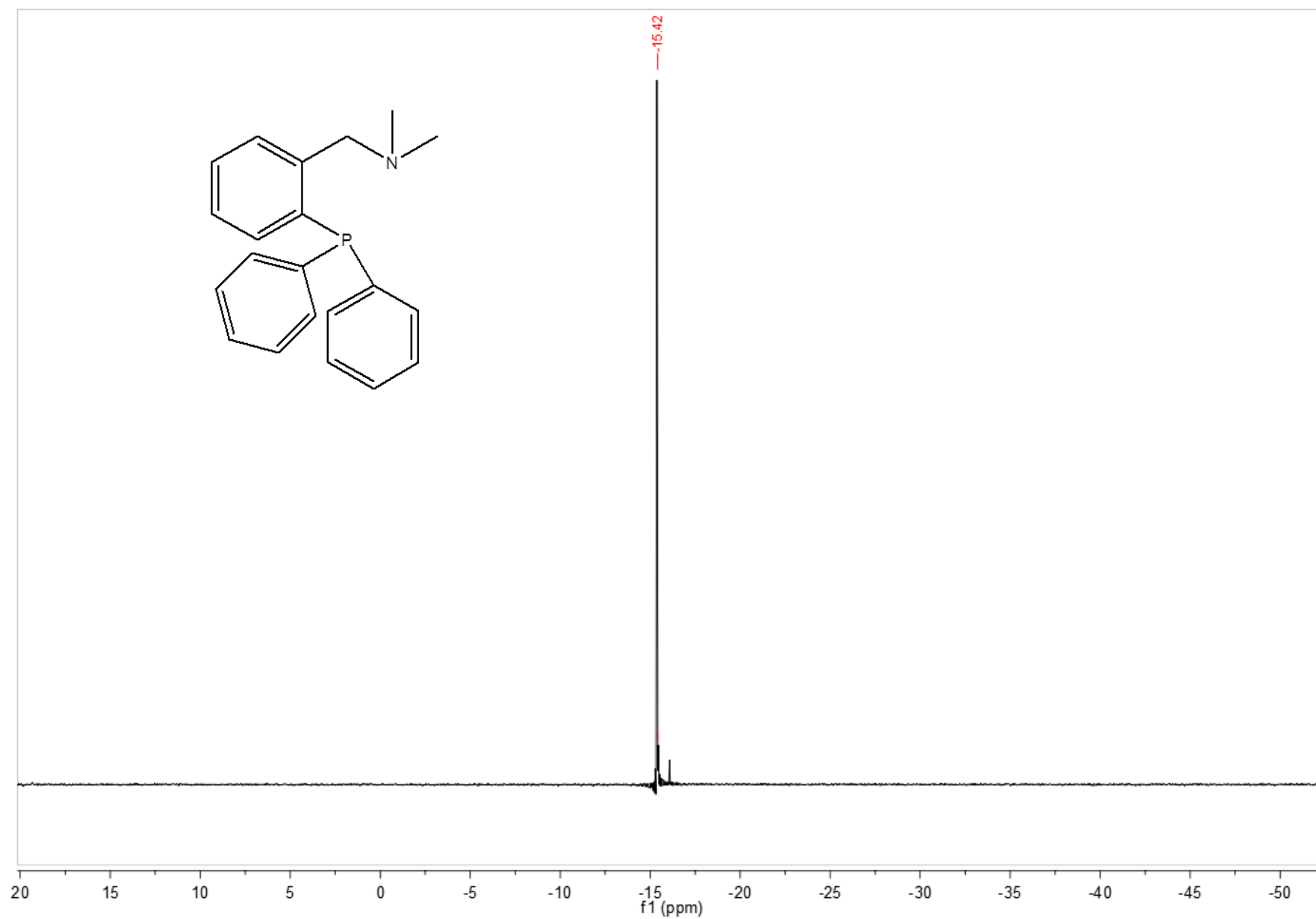


Figura 4.1.3.- Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ del ligante híbrido P-N [$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2)$] en CDCl_3 a 121.64 MHz y T.a.

4.1.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón del ligante híbrido P-N.

En el espectro de RMN ^1H (Figura 4.1.2) hay señales que indican que tenemos el compuesto esperado en la muestra, las señales de interés son las siguientes:

La señal de δ 1.90 ppm integra para 6 y pertenece a los protones de los metilos enlazados al nitrógeno.

En δ 3.54 ppm tenemos la señal de los protones del metileno que une al nitrógeno con el anillo de la fosfina, ésta integra para 2.

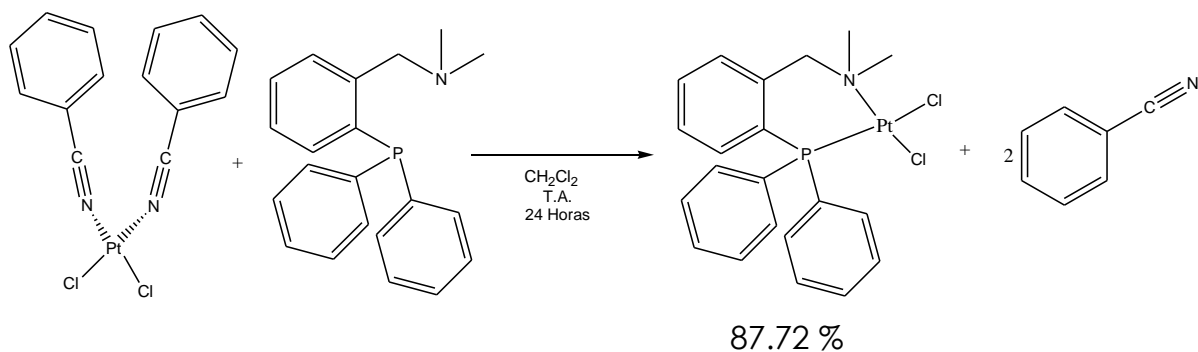
Las señales en la zona de aromáticos se encuentran entre δ 6.5 y 8 ppm, donde la señal de δ 7.22 ppm que integra para 10 pertenece a los protones de los anillos de la fosfina, que únicamente están enlazados al fósforo.

Las señales de δ 6.82, 7.07 y 7.39 ppm, integran para 1, 1 y 2 respectivamente y pertenecen a los protones del anillo de la fosfina que se encuentra enlazado con el metileno de la amina.

4.1.3 Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo $\{^1\text{H}\}$ del ligante híbrido P-N.

En el espectro de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ (Figura 4.1.3) se puede observar un singulete en δ -15 ppm, que pertenece al único tipo de fósforo presente en la muestra, indicando también que se tiene puro el compuesto.

4.2 Compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2)\text{)}(\text{Cl})_2]$ (1).



Reacción 1.- Síntesis de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2)\text{)}(\text{Cl})_2]$ (1)

4.2.1 Espectrometría de Masas realizada al compuesto (1).

Fragmento detectado	Peso molecular (m/z)	Fragmento perdido
 M^+	586	e^-
	550	Cl^-
	512	Cl^-
	483	2 Me
	471	N

Tabla 4.2.1.- Fragmentos detectados de EM FAB⁺ de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2)\text{)}(\text{Cl})_2]$ (1).

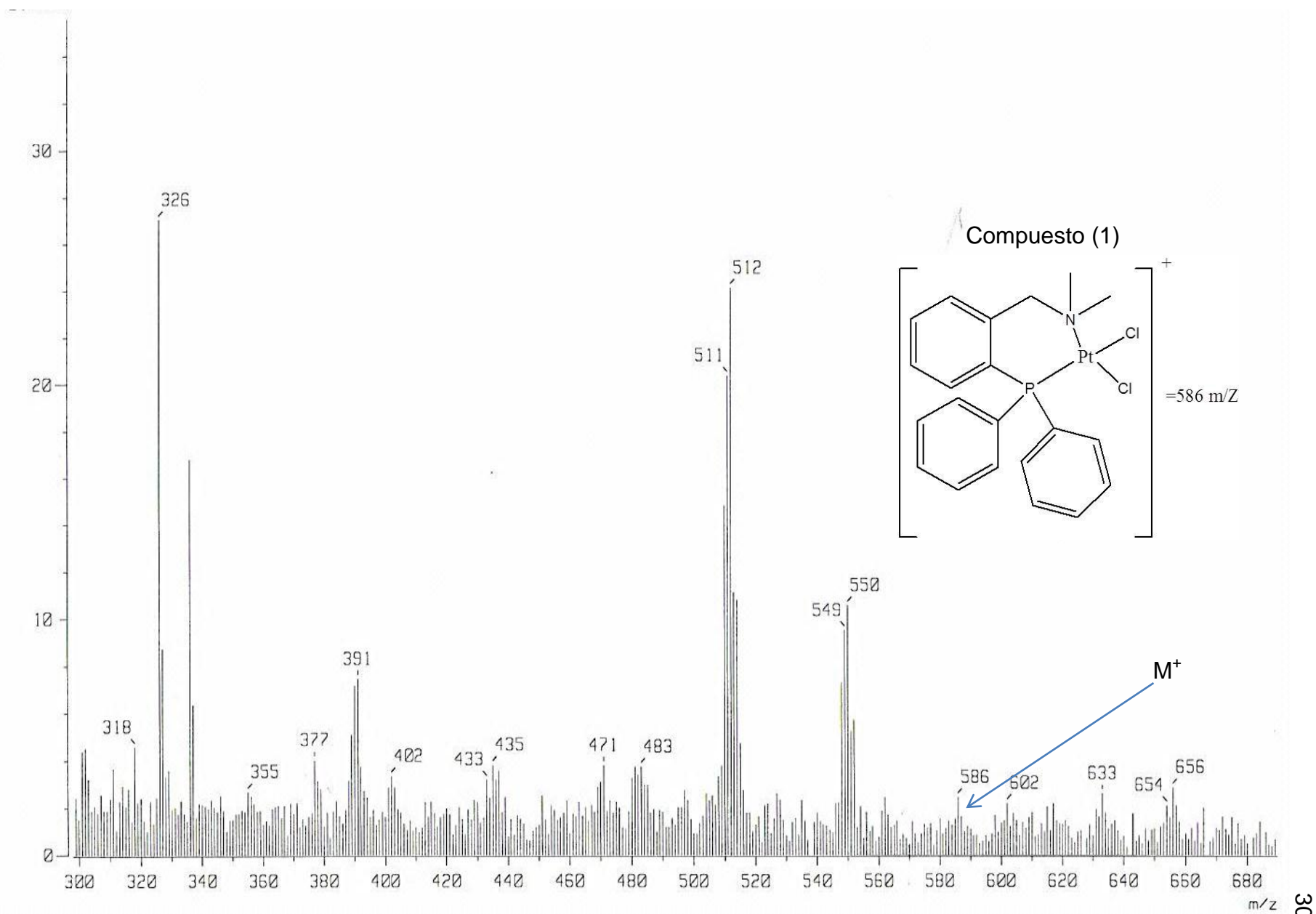


Figura 4.2.1.- Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(Cl)₂] (1) .

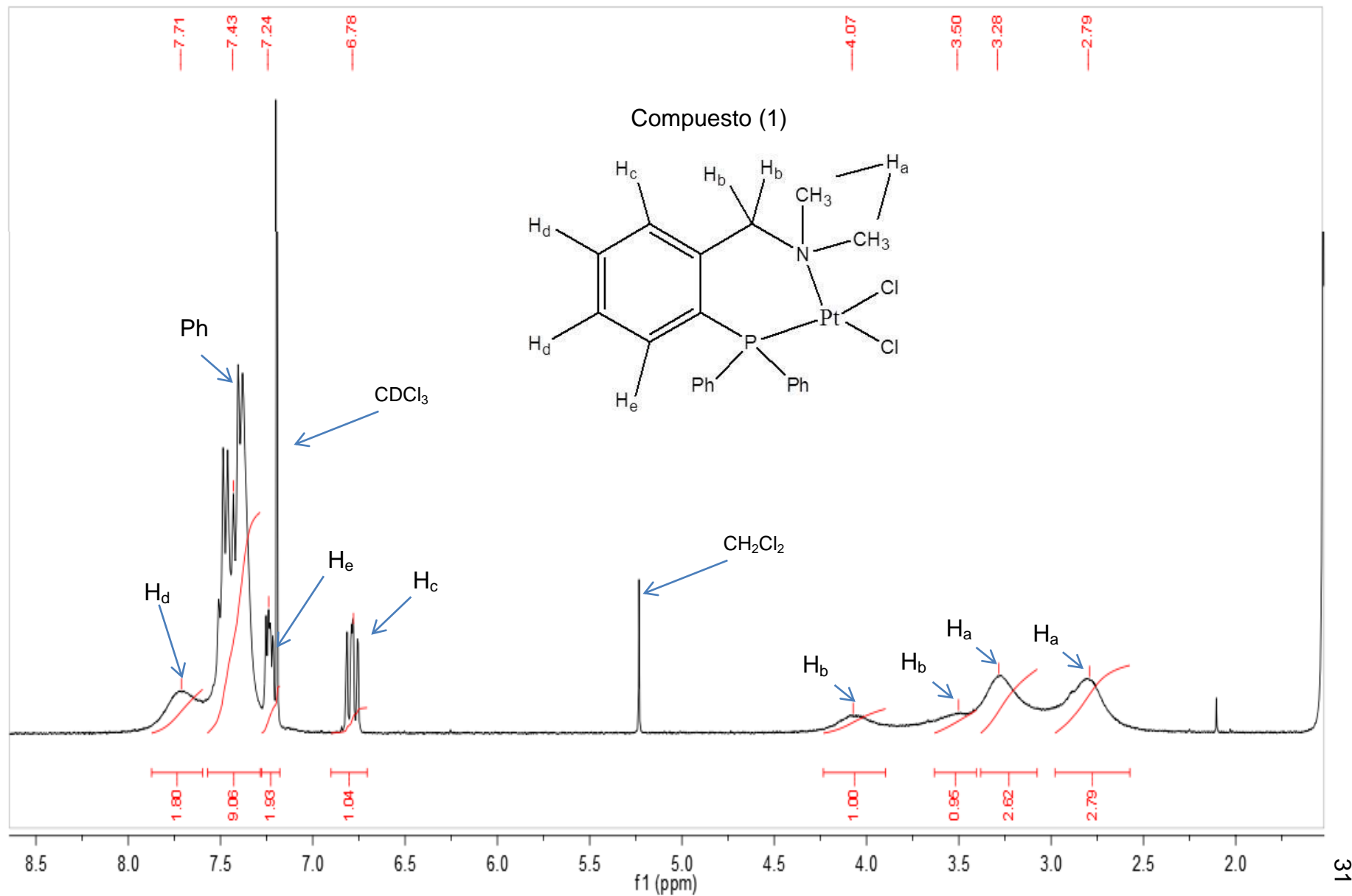


Figura 4.2.2.- Espectro de RMN ¹H del compuesto [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(Cl)₂] (1) en CDCl₃ a 300 MHz y T.a.

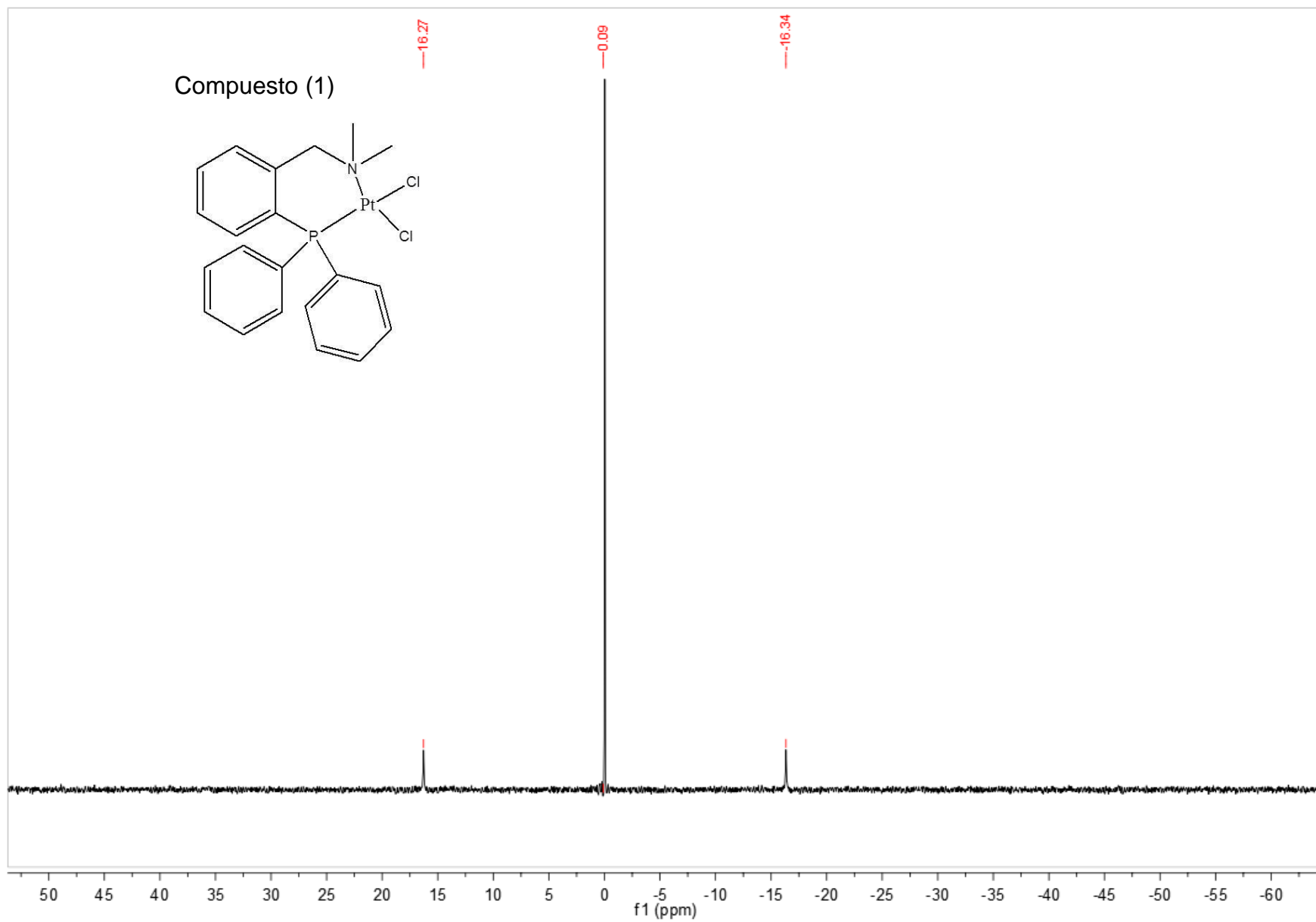


Figura 4.2.3.- Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{Cl})_2]$ (1) en CDCl_3 a 121.64 MHz y T.a.

4.2.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón del compuesto (1).

En el espectro de RMN ^1H (Figura 4.2.2) se pueden encontrar señales que nos ayudan a confirmar que se trata del compuesto esperado.

Las señales de δ 2.79 y 3.28 ppm, ambas integran para 3 y corresponden cada una a un metilo de la amina; se ven dos señales diferentes porque cada metilo tiene un entorno químico distinto.

Las señales de δ 3.50 y 4.07 ppm corresponden a cada uno de los protones del metileno de la amina, ya que estos se encuentran en un equilibrio dinámico, son protones diasterotópicos, por lo que cada protón tiene su señal; cada una de ellas integra para 1.

Las señales de δ 6.5 a 8 ppm corresponden a los protones de los anillos aromáticos; La señal de δ 7.43 ppm es un multiplete que integra para 9 y corresponde a los protones de los anillos de la fosfina que no se encuentran enlazados a la amina.

Las señales de δ 7.24 y 7.71 ppm, integran cada una para 2 protones y corresponden a los del anillo enlazado al metileno de la amina y al fósforo.

La señal de δ 6.78 integra para uno y corresponde al protón restante de los 10 presentes en los anillos libres de la fosfina.

4.2.3 Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo del compuesto (1).

En el espectro de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ (Figura 4.2.3) se observa un singulete en δ 0.09 ppm, indicando que sólo tenemos un tipo de fósforo en la muestra a bajo campo, como era esperado por la coordinación del centro metálico. También se observan los satélites característicos por acoplamiento del platino con el fósforo, los cuáles presentan una constante de acoplamiento $J_{\text{Pt-P}} = 1979.9$ Hz.

4.2.4 Análisis Elemental de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{Cl})_2]$ (1).

Observar la tabla 4.2.4.

Teórico			Experimental	
% C	43.09			% C
% H	3.79		% H	3.83
% N	2.39		% N	2.36
% P	5.29	% R 50.73	% R	51.81
% Cl	12.11			
% Pt	33.33			

Tabla 4.2.4.- Comparación entre análisis elemental teórico y análisis elemental experimental del compuesto 1.

Se puede observar que el análisis elemental que se obtuvo experimentalmente es semejante al teórico, lo que indica que se trata del compuesto esperado.

4.2.5 Fue posible obtener un monocristal del compuesto (1) (Figura 4.2.5).

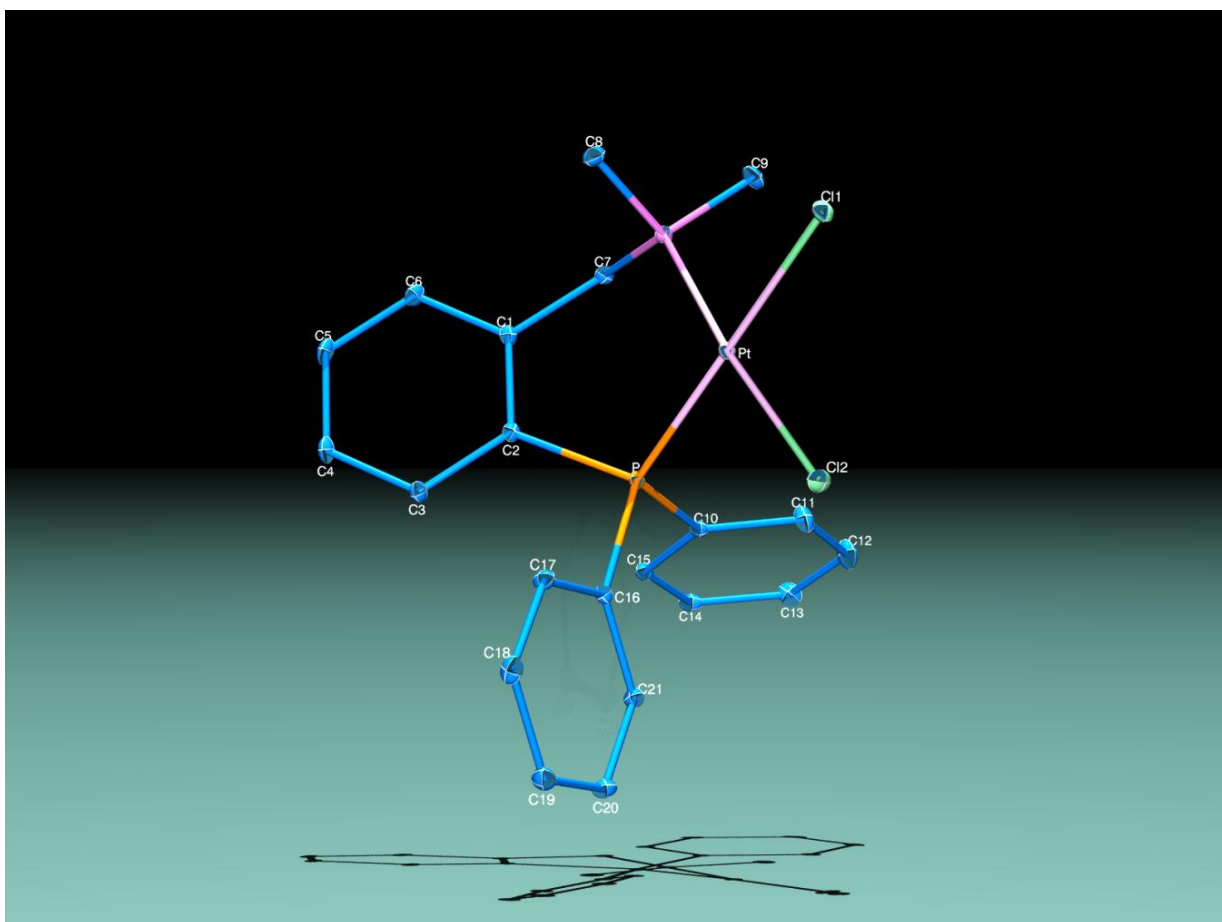


Figura 4.2.5.- Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto (1).

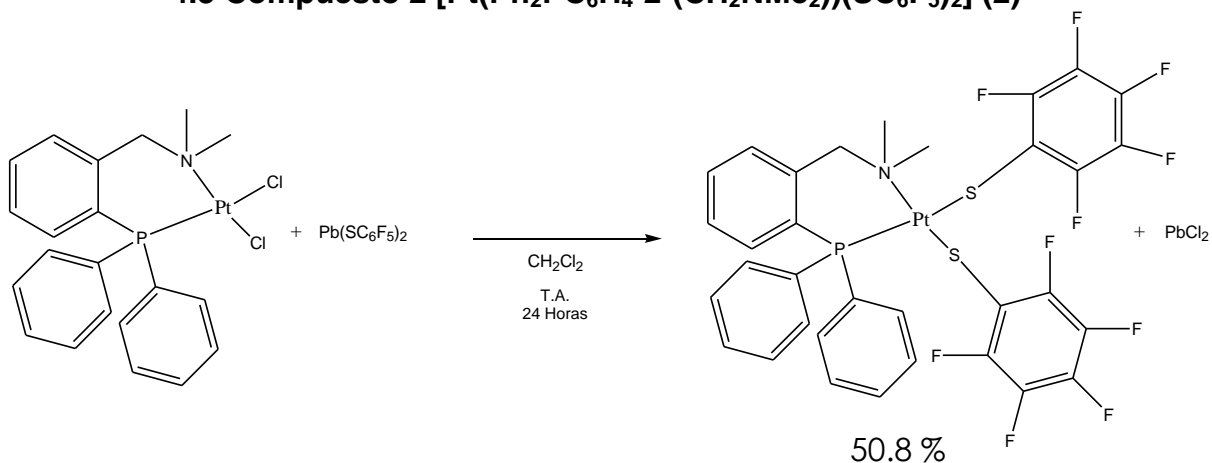
Ángulo	Medida (°)	Enlace	Medida (Å)
N-Pt-P	93.88	Pt-N	2.097
N-Pt-Cl(2)	173.77	Pt-P	2.2085
P-Pt-Cl(2)	88.70	Pt-Cl(1)	2.3733
N-Pt-Cl(1)	90.05	Pt-Cl(2)	2.2903
P-Pt-Cl(1)	174.00		
Cl(2)-Pt-Cl(1)	87.85		

Tabla 4.2.5.- Ángulos y distancias de enlace para el Compuesto 1.

Las medidas de los ángulos en la estructura nos indican una geometría cuadrada plana distorsionada con el platino en el centro de la misma; se encuentra ligeramente distorsionada ya que los ángulos están cercanos a los 90°.

Podemos ver que la distancia de enlace entre el platino y el cloro no es la misma en los dos cloros presentes en la molécula, la distancia de enlace con el cloro que se encuentra *trans* a fósforo es mayor (2.37 Å) a la que existe entre el platino y el cloro que se encuentra *trans* a nitrógeno (2.29 Å) debido a la influencia *trans* del átomo de P; De igual manera la distancia de enlace entre platino y fósforo es mayor que entre platino y nitrógeno, el átomo de nitrógeno se enlaza con mayor fuerza a Pt(II) favoreciendo las especies duro-duro.

4.3 Compuesto 2 [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆F₅)₂] (2)



Reacción 2.- Síntesis de [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆F₅)₂] (2)

4.3.1 Espectrometría de masas del compuesto (2).

Fragmento detectado	Peso molecular (m/z)	Fragmento perdido
	713	SC ₆ F ₅
	511	SC ₆ F ₅
	318	Pt
	236	Ph, 5 H ⁺

Tabla 4.3.1.- Fragmentos detectados del Compuesto 2.

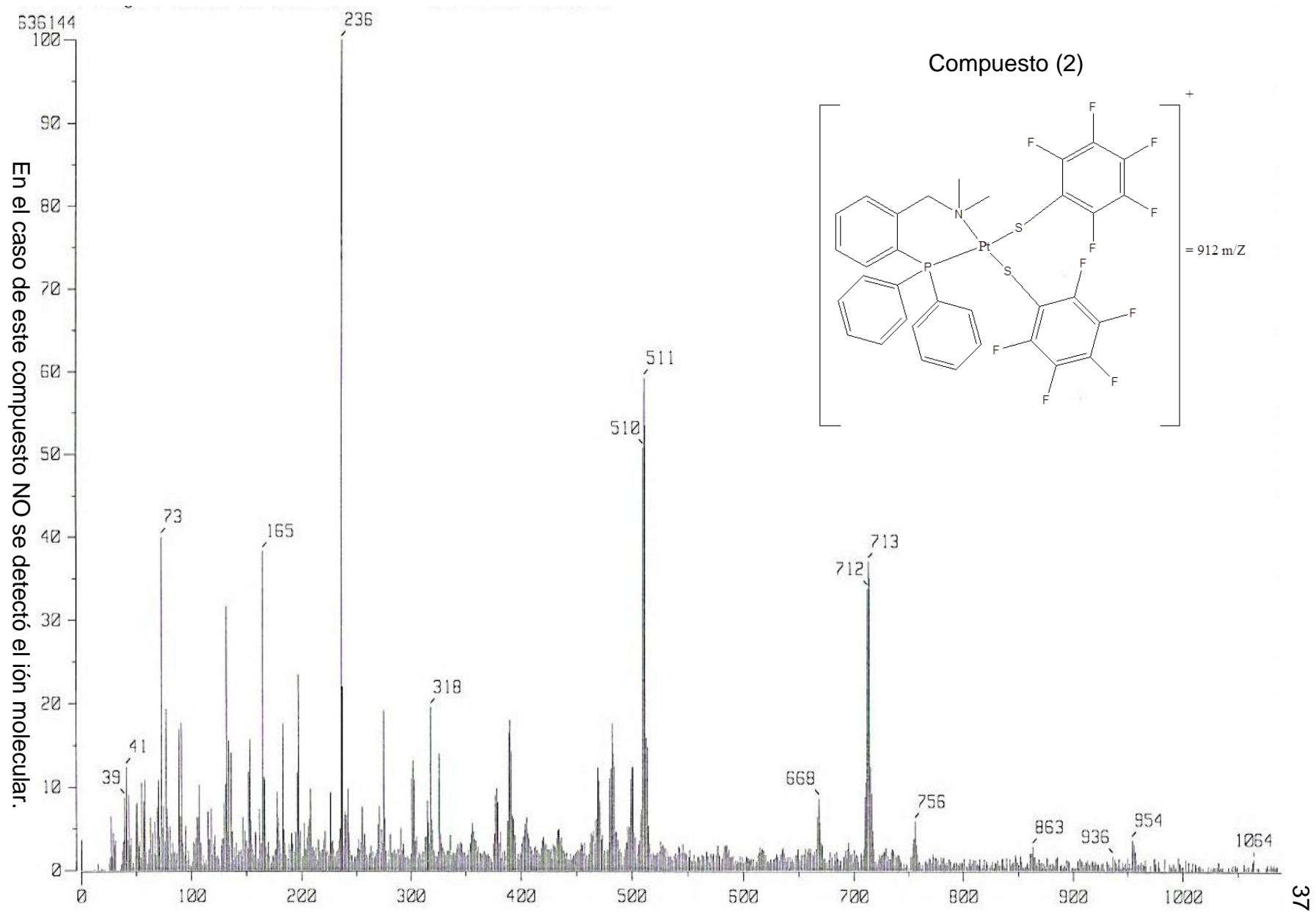


Figura 4.3.1.- Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆F₅)₂] (2).

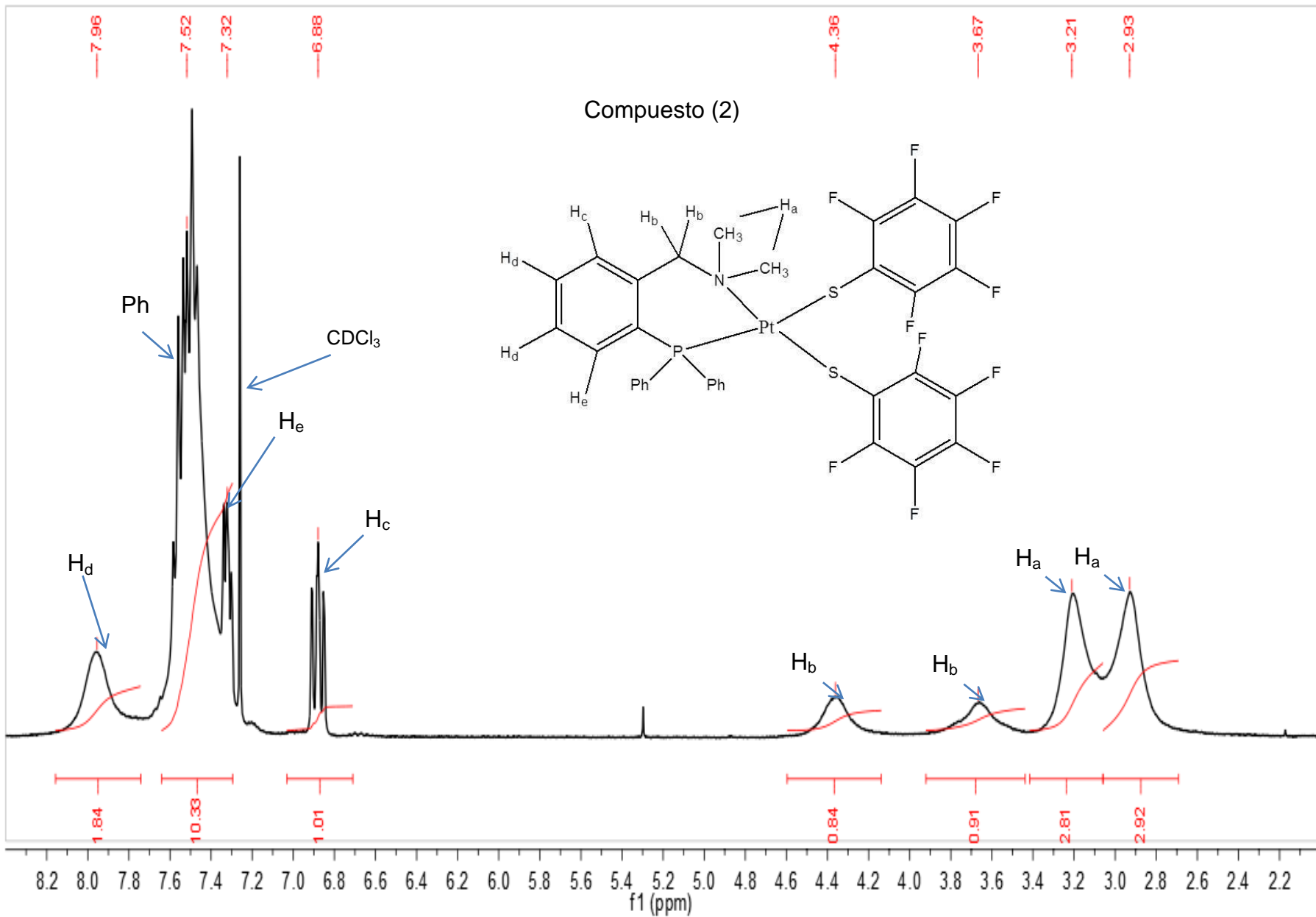


Figura 4.3.2.- Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2) en CDCl_3 a 300 MHz y T.a.

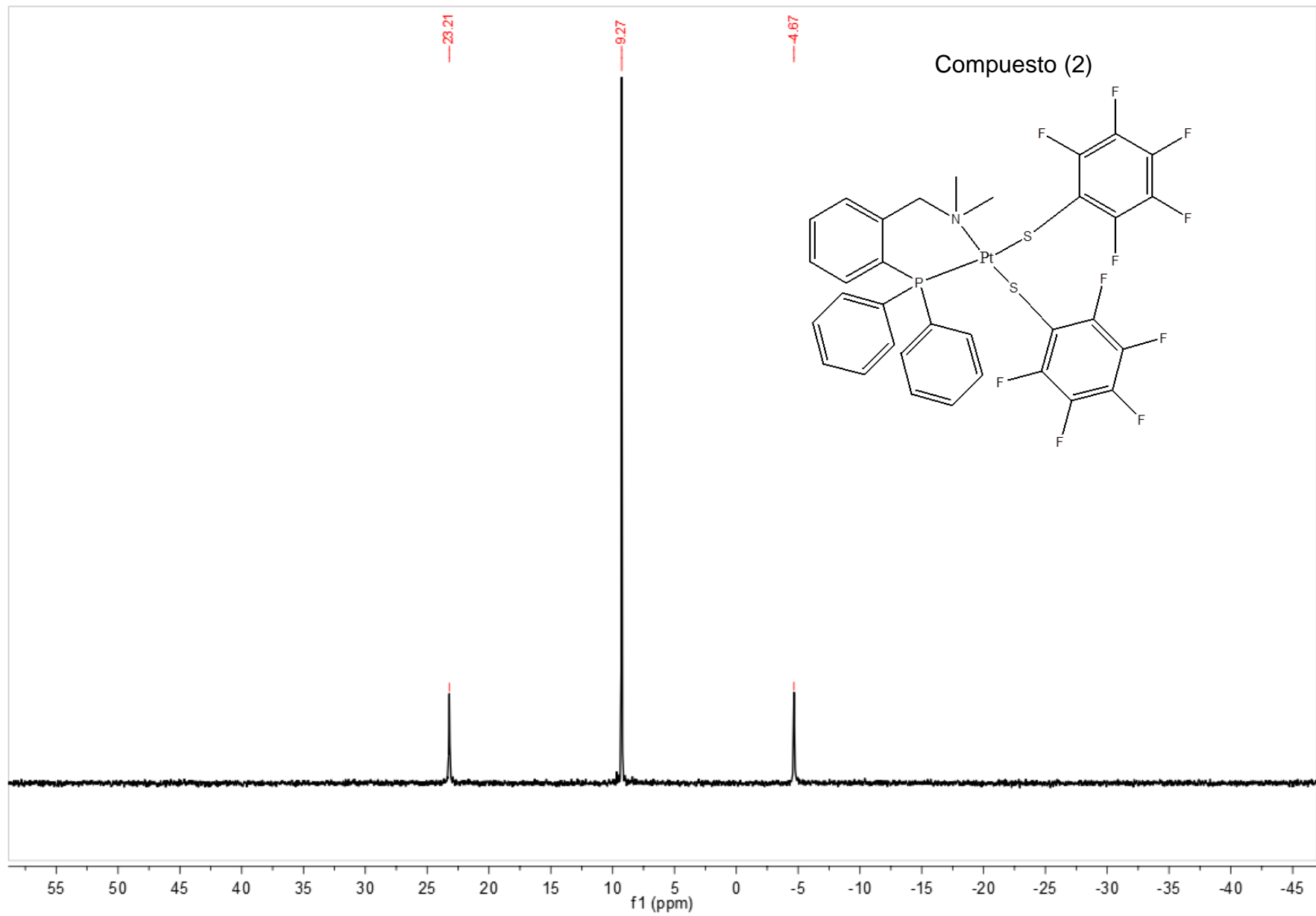


Figura 4.3.3.- Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2) en CDCl_3 a 121.64 MHz y T.a.

4.3.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón del Compuesto 2.

Se pueden identificar en el espectro de RMN ^1H (Figura 4.3.2), las señales correspondientes a los protones aromáticos en el intervalo de δ 6.8 a 7.9 ppm, donde la señal de δ 7.49 ppm, integra para 6 y corresponde a los hidrógenos de los anillos de la fosfina, los que se encuentran más alejados del fósforo.

La señal de δ 7.32 ppm corresponde a los 4 hidrógenos de los anillos de la fosfina, cercanos al fósforo.

Las señales de δ 6.88 y 7.96 ppm corresponden a los hidrógenos del tercer anillo de la fosfina, el que tiene en posición 2 al grupo con la amina.

Las señales de δ 3.66 y 4.37 ppm corresponden cada una de los dos hidrógenos del metileno, los cuáles al tener diferente entorno, no son equivalentes y no producen la misma señal.

Las señales de δ 3.21 y 2.92 ppm corresponden a cada uno de los metilos de la amina, que de igual forma que los hidrógenos del metileno, tienen un entorno diferente y presentan dos señales separadas.

4.3.3 Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo del compuesto (2).

El espectro de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ (Figura 4.3.3) muestra un singulete en δ 9.27 ppm, que comparado con la materia prima se desplaza a bajo campo debido a la desprotección ocasionada por los tioles fluorados. El singulete indica la presencia de un solo compuesto, las señales de δ 23.21 y -4.67 ppm son satélites presentes por el acoplamiento del fósforo con el platino, con una constante $J_{\text{Pt-P}} = 1698.45$ Hz.

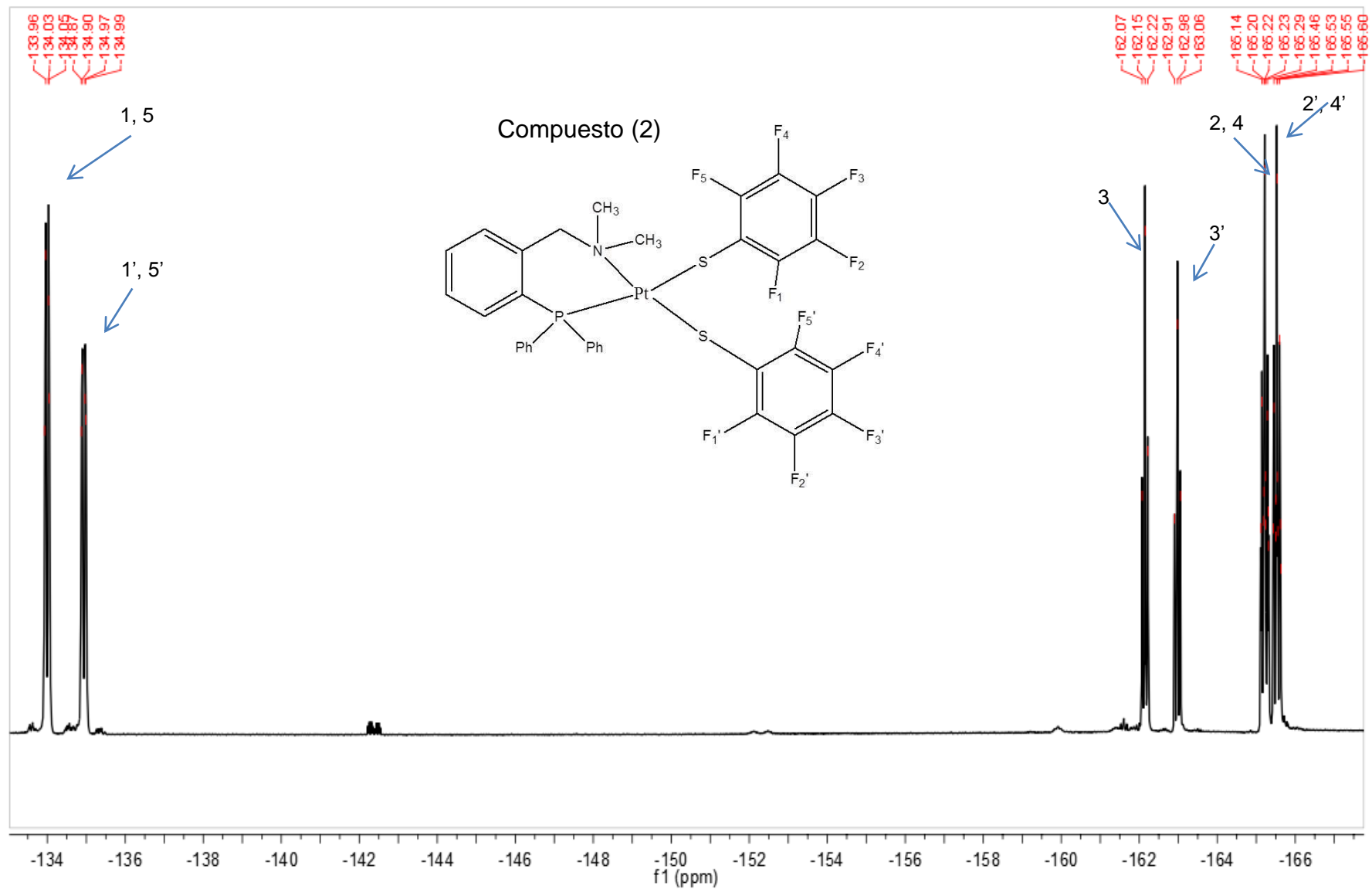


Figura 4.3.4.- Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2) en CDCl_3 . A 282.74 MHz y T.a.

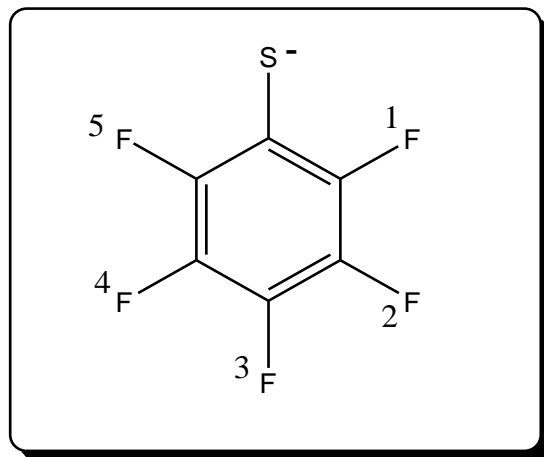


Figura 4.3.5.- Tipos de flúor presentes en el anillo aromático del compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2).

4.3.4 Resonancia Magnética Nuclear de Flúor del compuesto (2).

En el espectro de RMN ^{19}F (Figura 4.3.4) se pueden observar las tres señales esperadas para cada uno de los tres tipos de flúor en la molécula, tenemos doble cada señal porque los grupos tiolato son diferentes; Uno es *trans* a nitrógeno y otro es *trans* a fósforo; los *trans* a nitrógeno se encuentran mas protegidos que los *trans* a fósforo, por eso la señal a mas alto campo, de cada par, corresponde a los átomos de flúor en el anillo que se encuentra *trans* a N.

Las señales se reconocen primero por su desplazamiento químico, se sitúa a los F en *orto* con un δ -134 y -134.9 ppm. Los F en posición *para* tienen un δ -162.1 y -163 ppm. Por último los F en *meta* presentan un δ -165.2 y -165.55 ppm.

4.3.4.1 En la ampliación del espectro de RMN ^{19}F (Figura 4.3.4.1) para la zona de δ -133.8 a -135.2 ppm se muestra a los F en posición *orto* en el anillo y el acoplamiento de los mismos con el resto de átomos de flúor en el tiol.

Presentan una multiplicidad doble de doble, F_1 y F_5 al acoplarse con una constante de acoplamiento intensa $^3J_{\text{F-F}} = 19.8$ Hz con el F_2 y F_4 , esto genera un doblete.

F_1 y F_5 se acoplan con F_4 y F_2 también con una constante de acoplamiento a cuatro enlaces de distancia, menor a la anterior $^4J_{\text{F-F}} = 8.48$ Hz.

El acoplamiento de F_1 y F_5 con F_3 es tan pequeño que no se puede apreciar con claridad en el espectro, por esto sólo se ve un doble de doble.

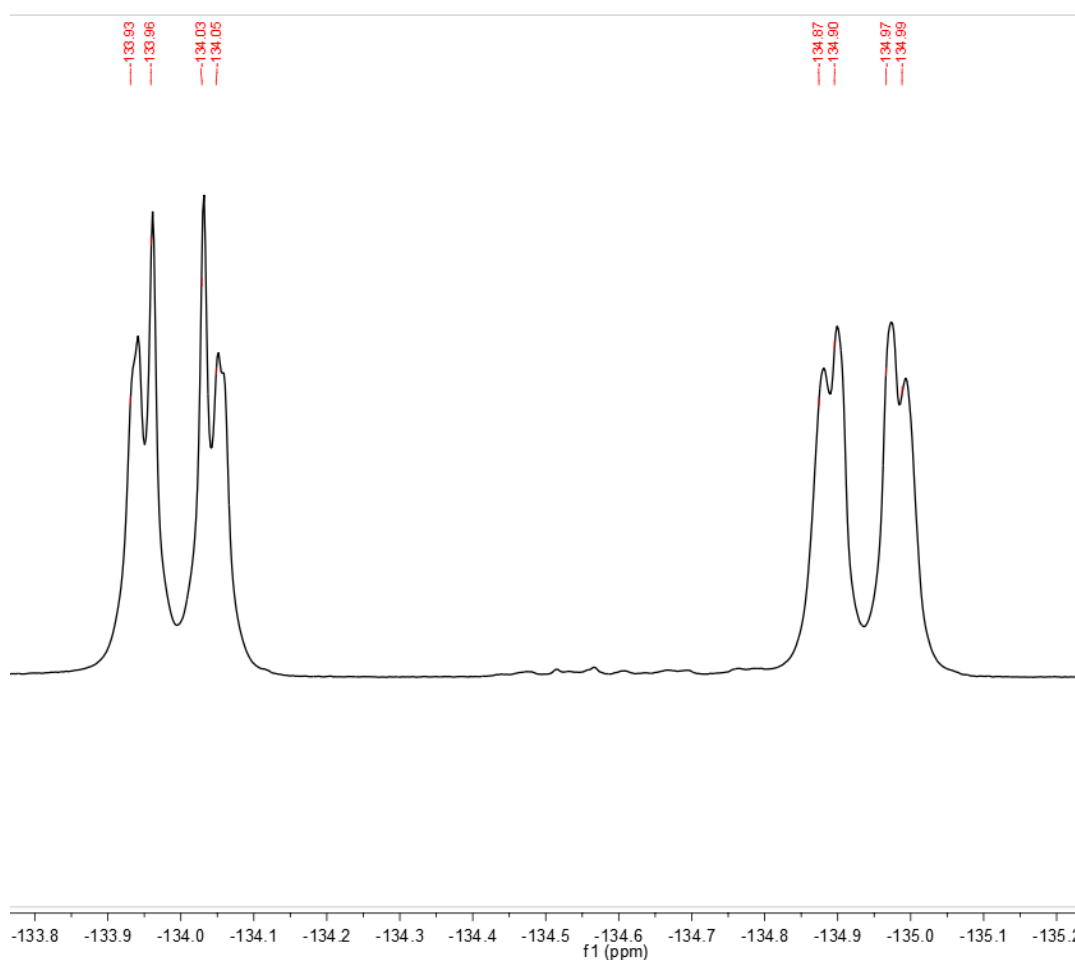


Figura 4.3.4.1.- Ampliación de δ -133.8 a -135.2 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F del Compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2).

4.3.4.2 En la ampliación del espectro de RMN ^{19}F (Figura 4.3.4.2) para la zona de δ -162 a -163.2 ppm se muestran las señales correspondientes a los F en posición *para* del anillo y su acoplamiento con el resto de flúors en el anillo de tiol.

Se puede ver un triplete que se explica de la siguiente manera.

El F_3 se acopla con la misma constante de acoplamiento $^3J_{\text{F-F}} = 19.8 \text{ Hz}$ con F_2 y F_4 , este acoplamiento es fuerte y genera un triplete.

El acoplamiento que podría darse entre F_3 y los núcleos de F_1 y F_5 es tan pequeño que no se aprecia en el espectro.

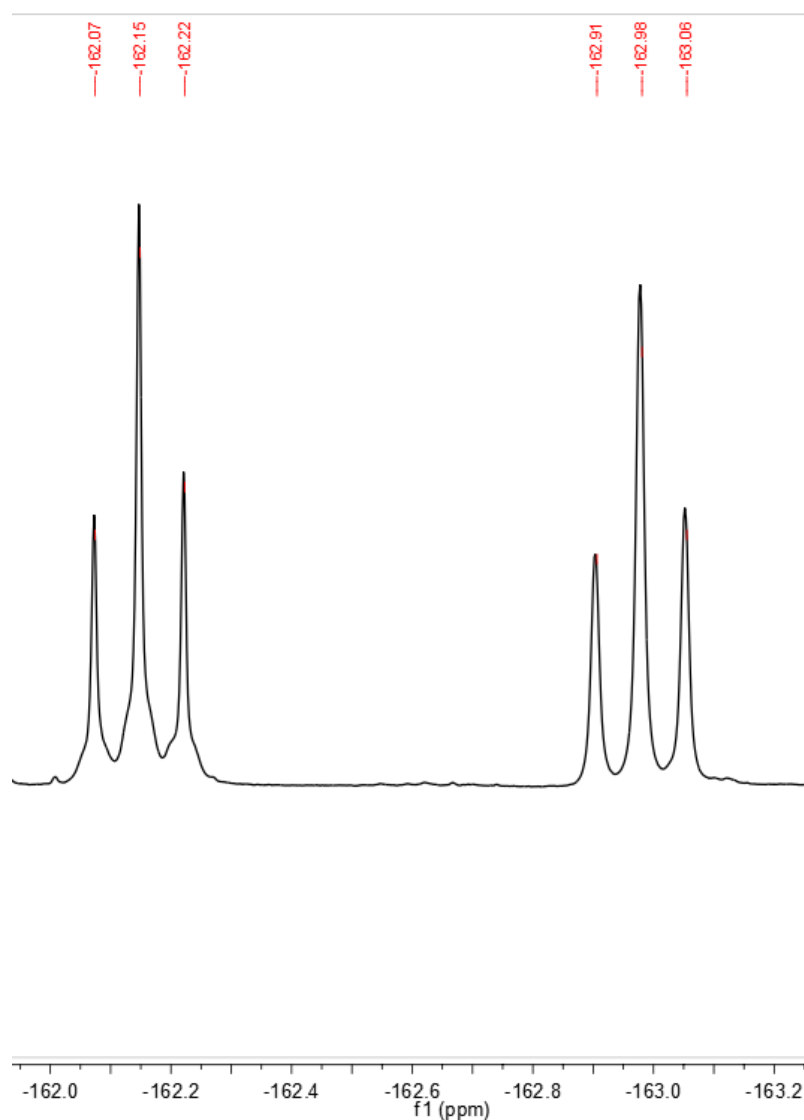


Figura 4.3.4.2.- Ampliación de δ -162 a -163.2 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F del Compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4-2-(\text{CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2).

4.3.4.3 En la ampliación del espectro de RMN ^{19}F (Figura 4.3.4.3) para la zona de δ -165.10 a -165.70 ppm se muestran las señales correspondientes a los F en posición *meta* del anillo, así como sus interacciones con el resto de núcleos de flúor presentes en el tiol.

Se observa un multiplete, debido a que F_2 y F_4 se acoplan con la misma constante de acoplamiento J_1 a F_1 , F_5 y F_3 , generando así un triplete. F_2 y F_4 se acopla con una constante diferente J_2 a F_1 y F_5 siendo menor ésta a J_1 , esto dobletea la otra señal, por eso se forma el triplete dobleteado.

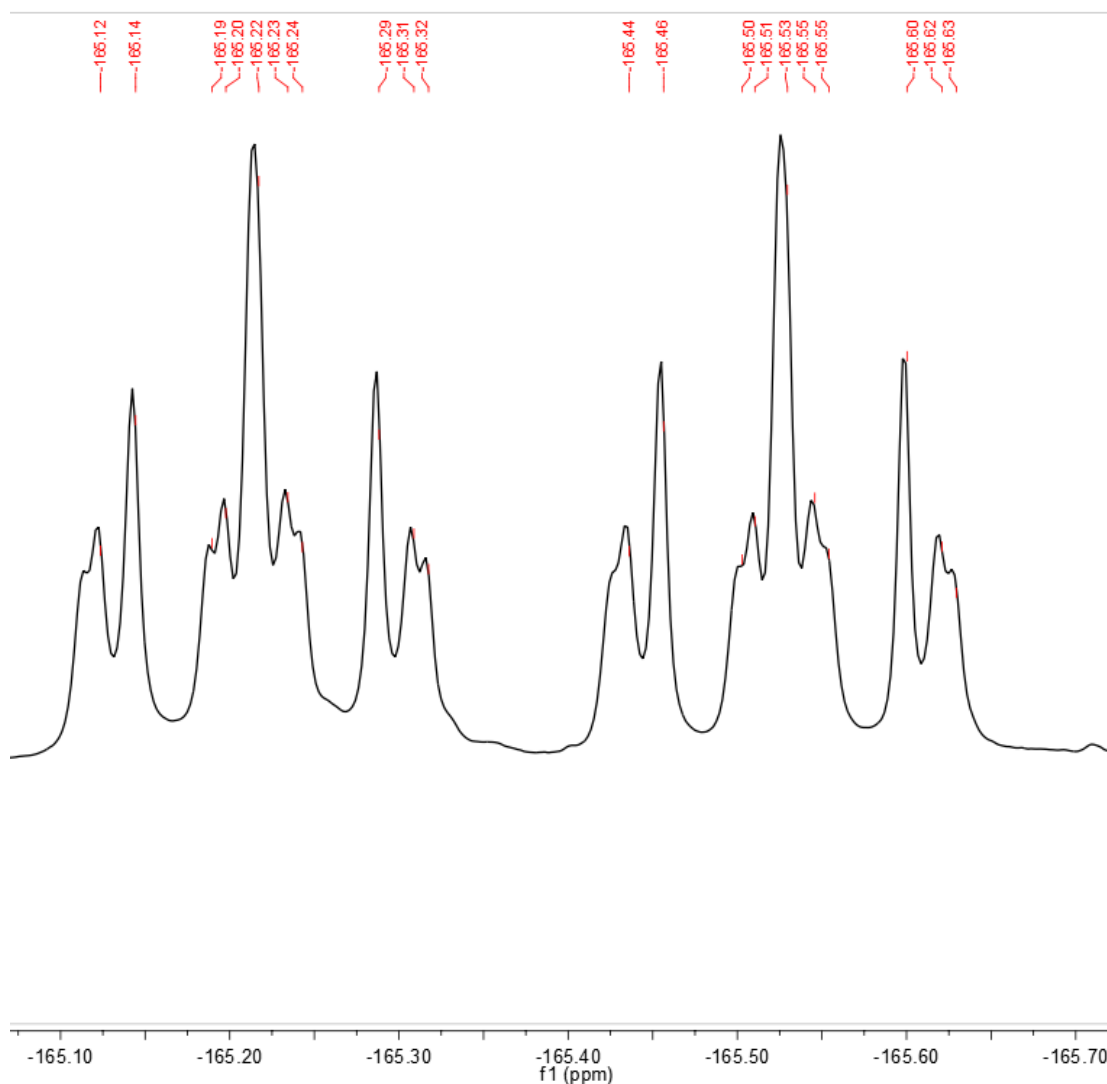


Figura 4.3.4.3.- Ampliación de δ -165.10 a -165.70 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F del Compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2).

4.3.5 Análisis Elemental del compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2).

Teórico		52.61	Experimental	
%C	43.43		%C	41.34
%H	2.43		%H	2.46
%N	1.53		%N	1.52
%F	20.82		%R	54.68
%P	3.39			
%S	7.03			
%Pt	21.37			

Tabla 4.3.5.- Comparación entre AE teórico y AE experimental para el compuesto 2.

Se observa semejanza entre el análisis elemental teórico y el experimental.

4.3.6 Fue posible la obtención de un monocristal del compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2).

Ángulo	Medida (°)	Enlace	Medida (Å)
N-Pt-P	91.39	Pt-N	2.177
N-Pt-S(1)	176.70	Pt-P	2.2461
P-Pt-S(1)	86.84	Pt-S(1)	2.3008
N-Pt-S(2)	88.15	Pt-S(2)	2.3604
P-Pt-S(2)	177.42		
S(1)-Pt-S(2)	93.73		

Tabla 4.3.6.- Ángulos y distancias de enlace para el Compuesto (2).

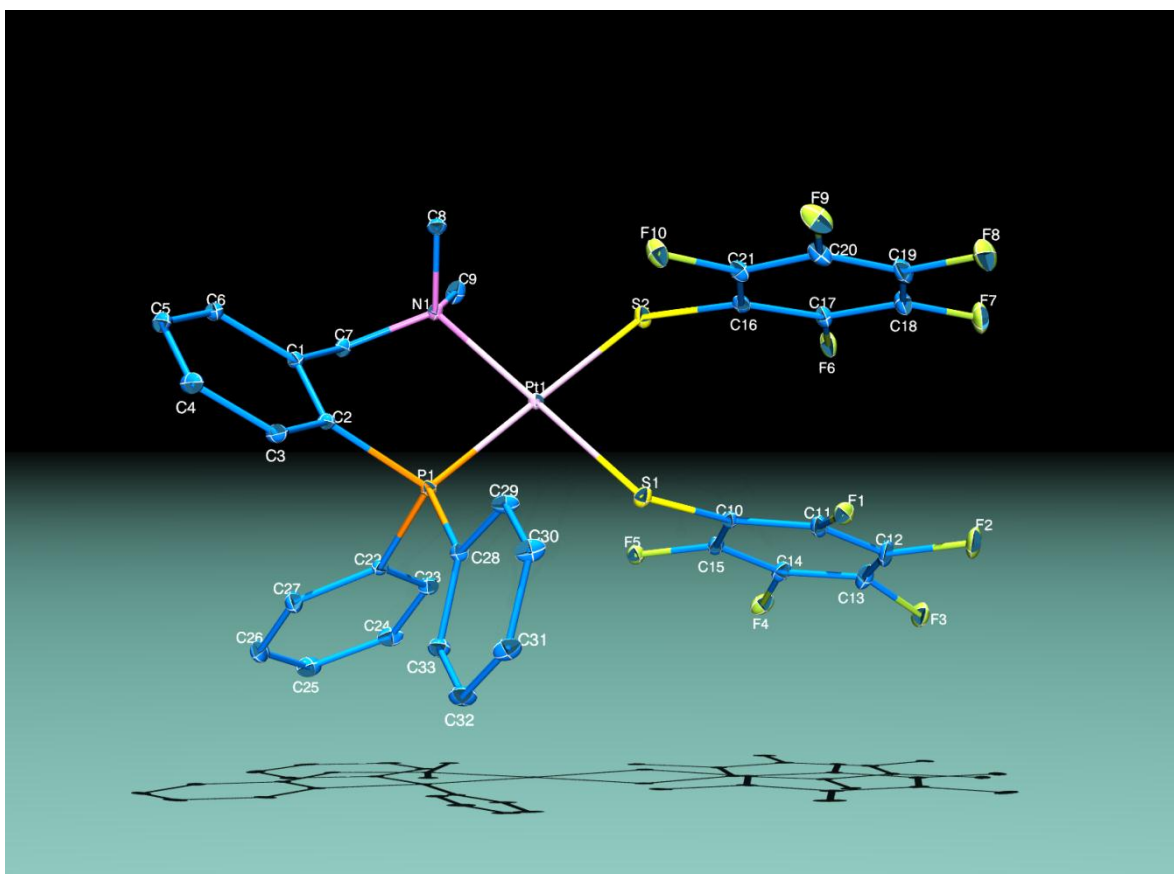


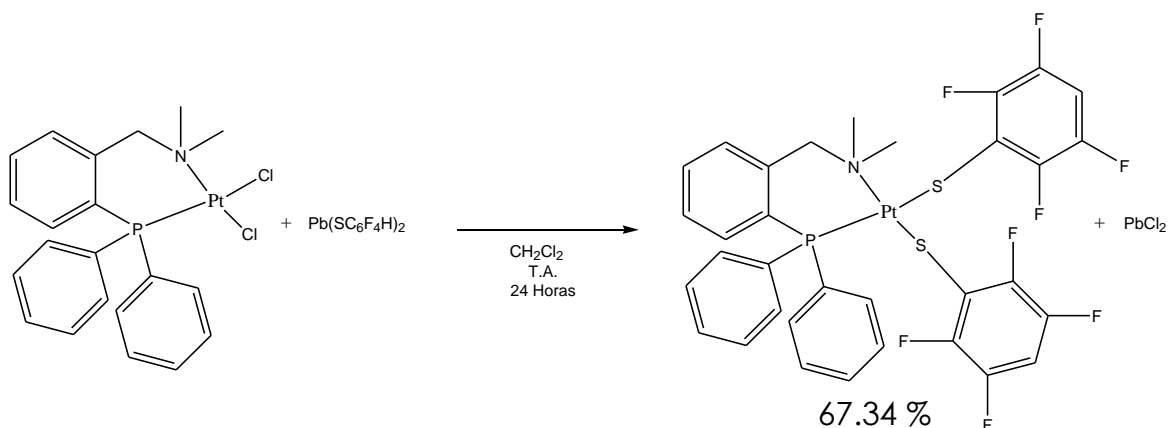
Figura 4.3.6.- Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-(CH}_2\text{NMe}_2\text{))}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2).

La medida de los ángulos en la estructura nos confirman una estructura cuadrada plana ligeramente distorsionada, con el platino en el centro, se encuentra distorsionada ya que los ángulos están cercanos a 90° .

Podemos ver que la distancia de enlace entre el platino y el azufre es diferente para cada uno de los grupos tiolato, nuevamente se observa la mayor influencia *trans* del átomo de fósforo provocando la elongación del enlace Pt-S que es *trans* al fósforo.

Al igual que en el compuesto (1) se observa que la distancia Pt-N es mas corta que el enlace Pt-P debido al mejor traslape de orbitales.

4.4 Compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (3).



Reacción 3.- Síntesis de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (3).

4.4.1 Espectrometría de masas del compuesto (3).

Se detectaron los siguientes fragmentos en el espectro de masas por FAB⁺.

Fragmento detectado	Peso molecular (m/z)	Fragmento perdido
 M ⁺	876	e ⁻
	695	SC ₆ F ₄ H
	650	NMe ₂
	617	Ph (C ₆ H ₅)
	511	SC ₆ F ₄ H

Tabla 4.4.1.- Fragmentos detectados para $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (3).

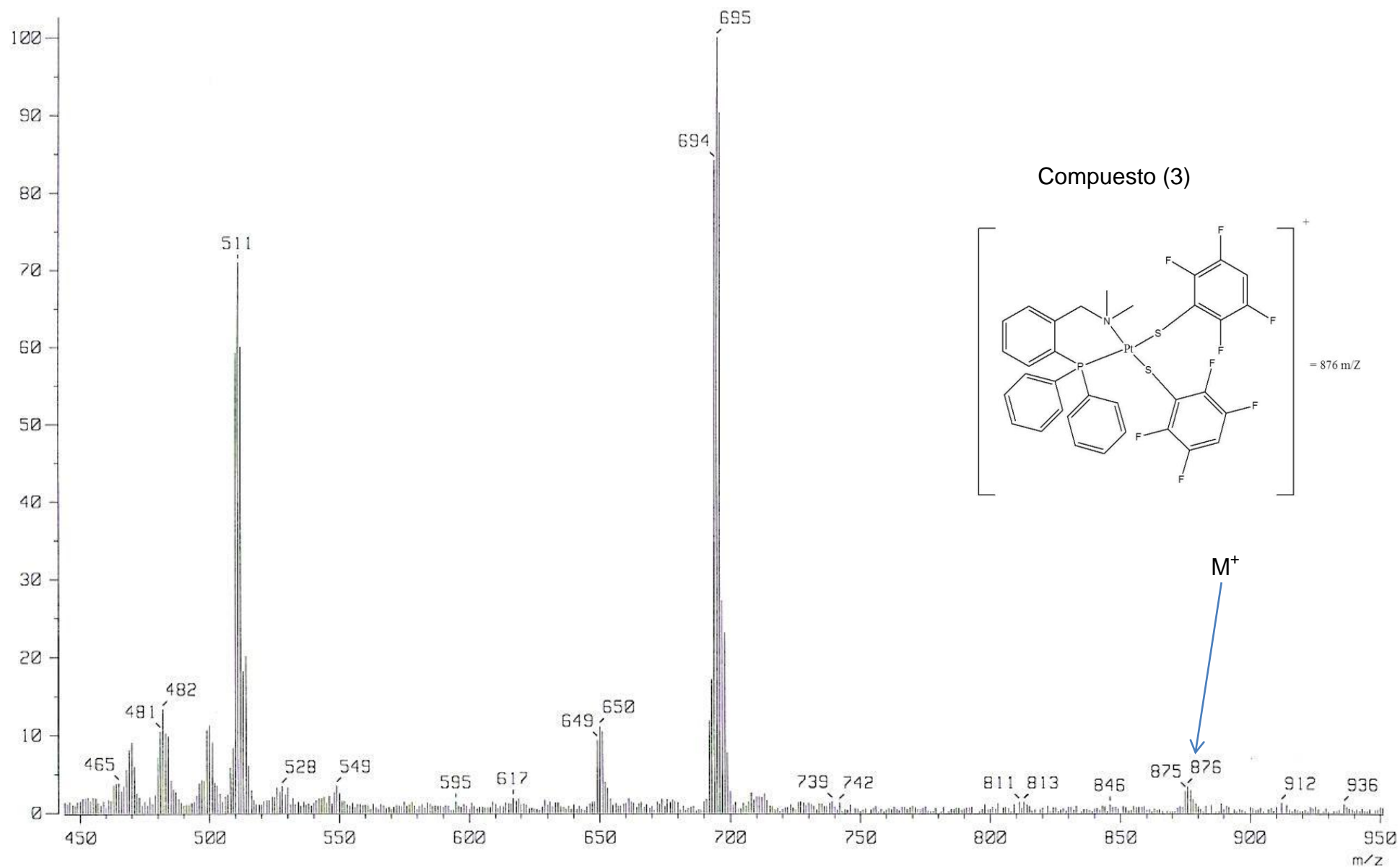


Figura 4.4.1.- Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆F₄-4-H)₂] (3).

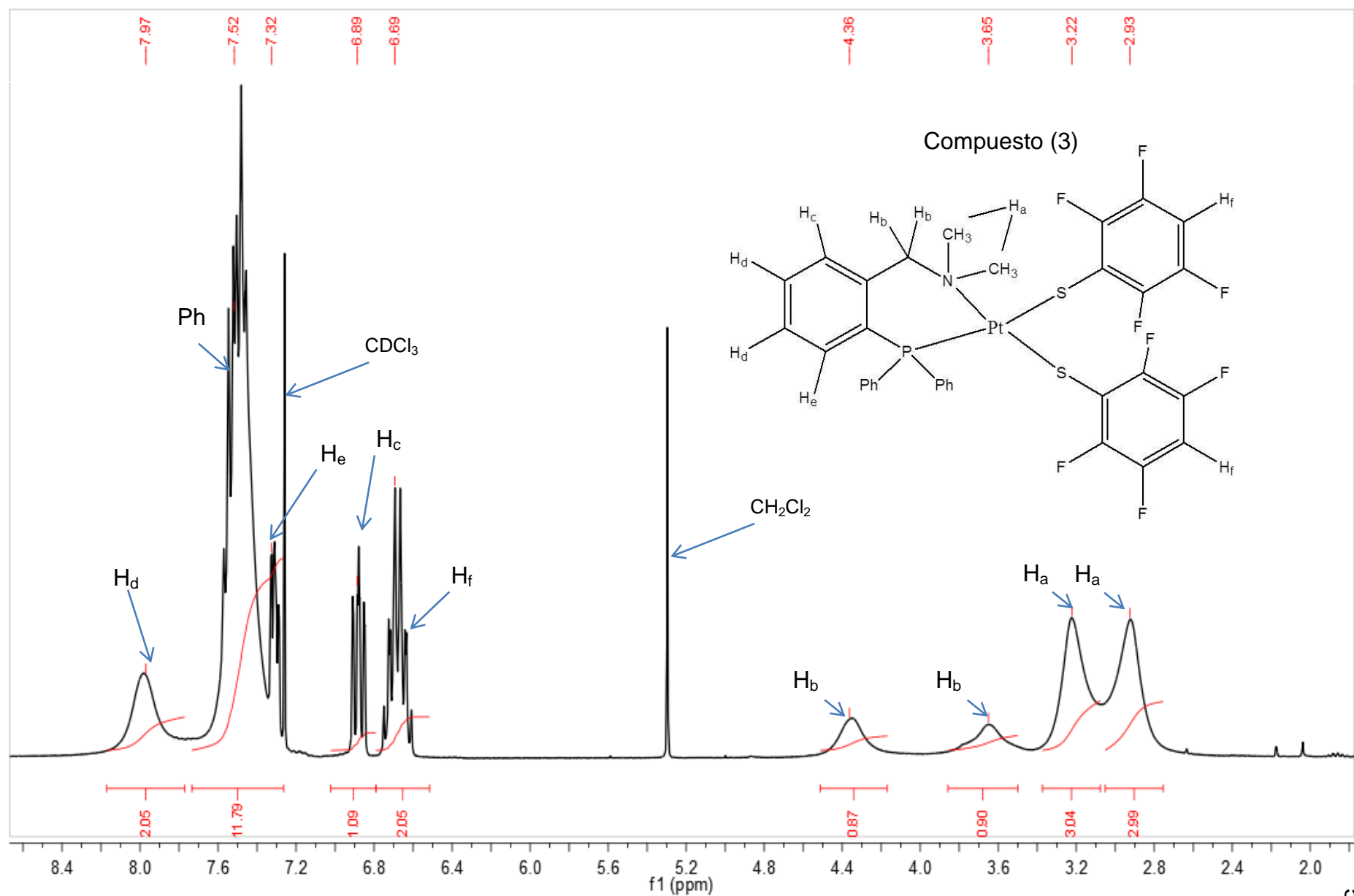


Figura 4.4.2.- Espectro de RMN ¹H del compuesto [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆F₄-4-H)₂] (3) en CDCl₃ a 300 MHz y T.a.

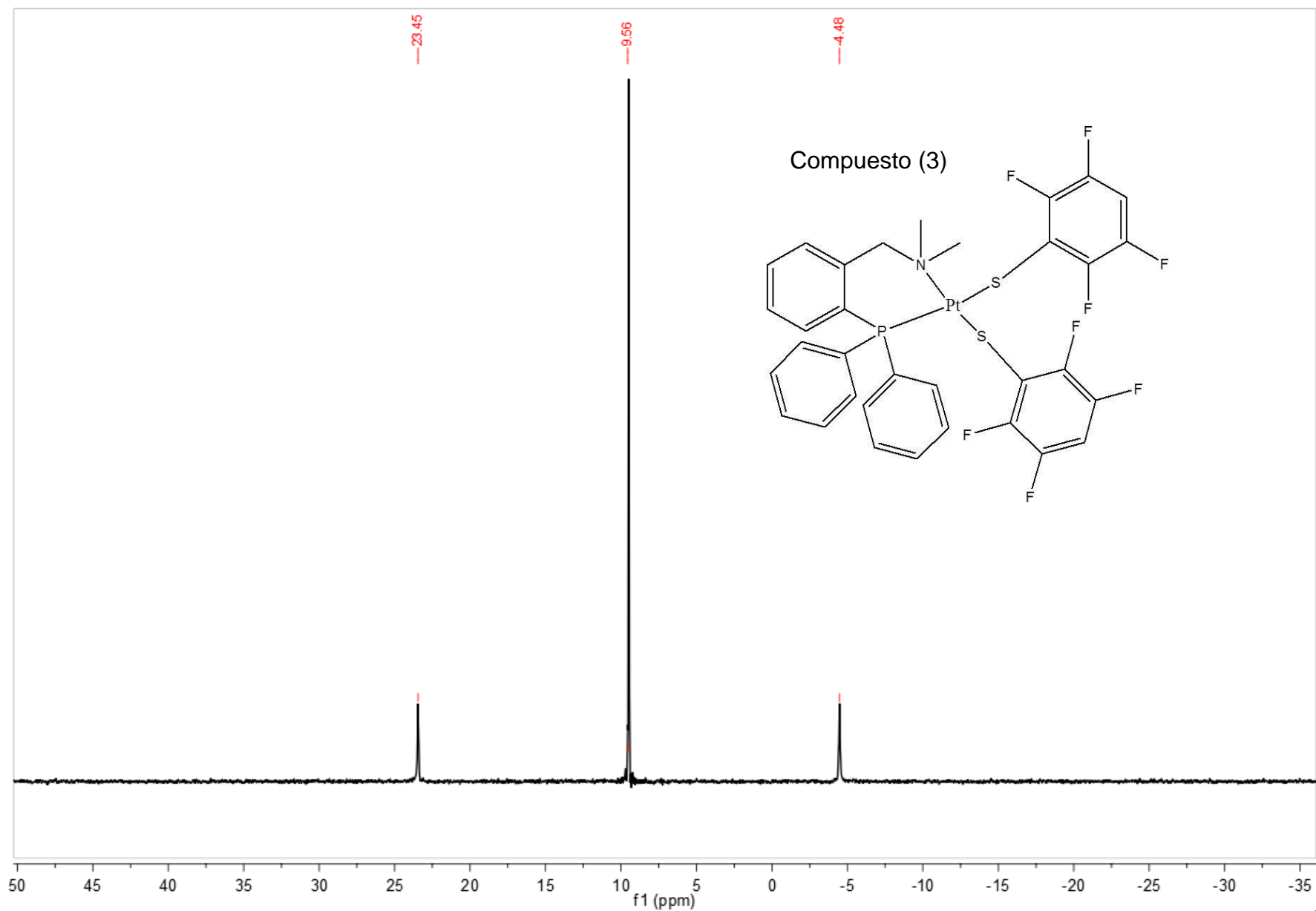


Figura 4.4.3.- Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2}-(\text{CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (3) en CDCl_3 a 121.64 MHz y T.a.

4.4.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón del Compuesto (3).

Se pueden observar en el espectro de RMN ^1H (Figura 4.4.2) las señales de los aromáticos que se encuentran entre δ 6.5 y 8 ppm, las de δ 7.52 y 7.32 ppm integran para 6 y 4 protones respectivamente y corresponden a los hidrógenos de los dos anillos libres de la fosfina.

Las señales de δ 7.97 y 6.89 ppm corresponden a los protones del anillo restante de la fosfina; anillo que tiene enlazado en posición 2 el grupo con la amina.

La señal que aparece en δ 6.69 ppm, integra para dos y corresponde a los protones de los tioles fluorados, aquellos en posición 4 del anillo.

Las señales de δ 4.36 y 3.65 ppm se deben a los dos protones diastereotópicos del metileno, los cuáles al tener entorno diferente presentan cada uno una señal característica; cada una integra para un protón.

Las señales de δ 3.22 y 2.93 ppm corresponden a los metilos de la amina, cada una representa un metilo, que a pesar de estar unidos al mismo átomo, no presentan la misma señal debido a que no tienen el mismo ambiente químico.

4.4.3 Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo del compuesto (3).

En el espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.4.3) se puede ver el singulete en δ 9.56 ppm que nos indica el único tipo de fósforo presente en el compuesto y la muestra; así como los satélites del acoplamiento del mismo con el platino que tiene una constante $J_{\text{Pt-P}} = 1710.63$ Hz.

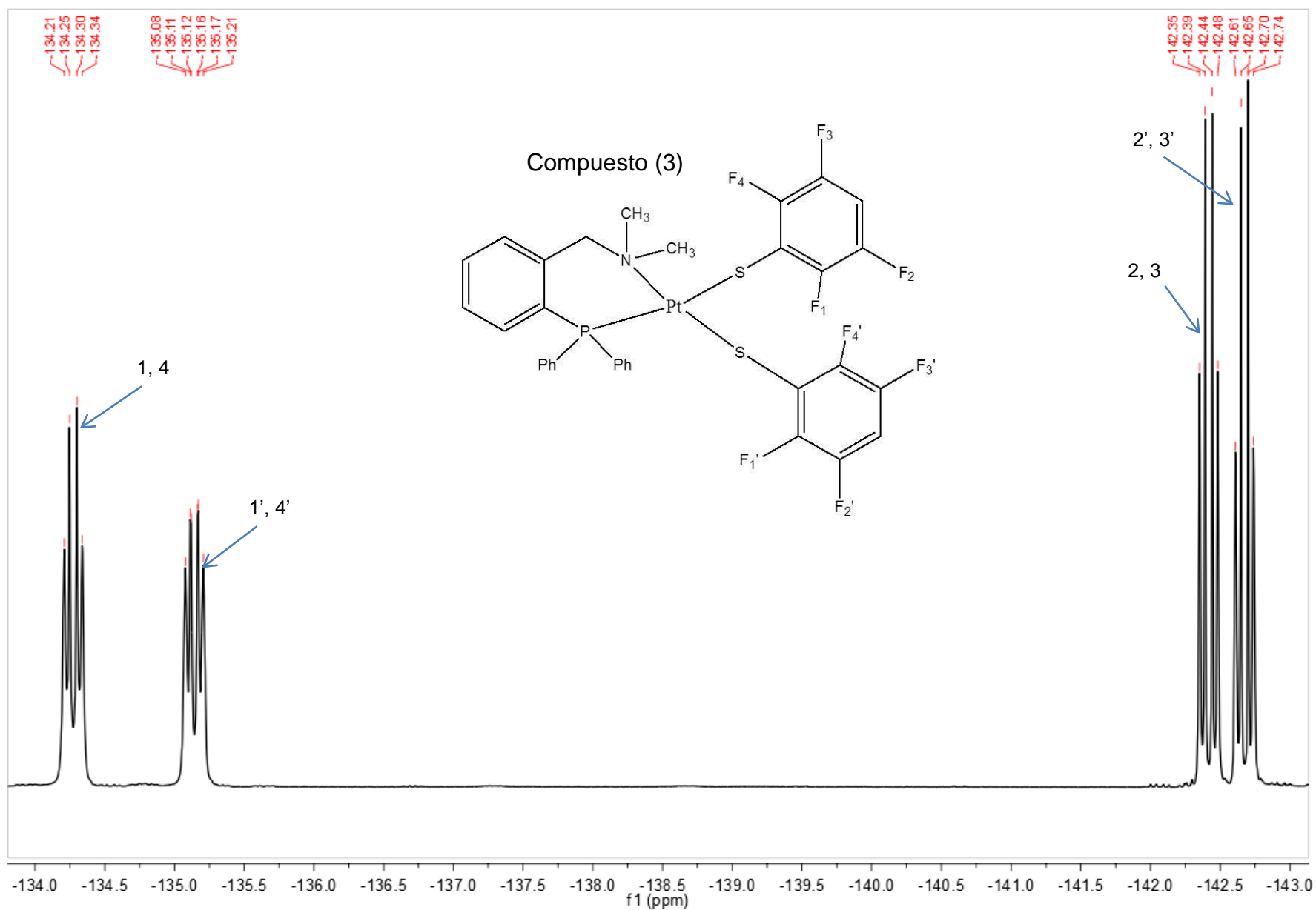


Figura 4.4.4.- Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (3) en CDCl_3 a 282.74 MHz y T.a.

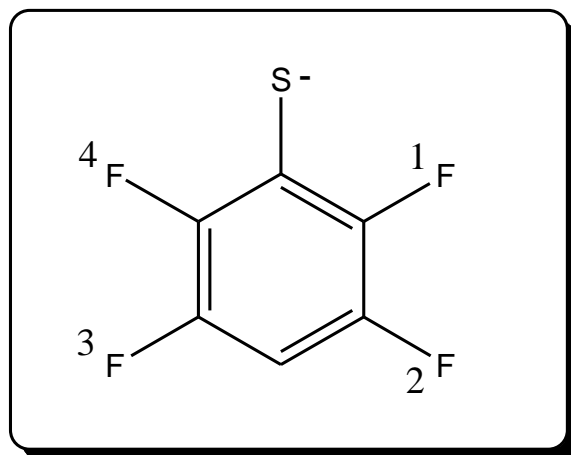


Figura 4.4.5.- Tipos de flúor presentes en el anillo aromático del compuesto 3.

4.4.4 Resonancia Magnética Nuclear de Flúor del compuesto (3).

En el espectro de RMN de ^{19}F (Figura 4.4.4) se puede observar los dos tipos de señales esperadas para el compuesto, esto se debe a que hay 4 átomos de flúor en el anillo de tiol, pero al ser simétrico el anillo, los flúors presentan señales equivalentes. Es posible diferenciar las señales pertenecientes a cada anillo ya que al ser uno de ellos *trans* a fósforo y otro *trans* a nitrógeno tienen diferente desplazamiento químico.

Las señales entre δ -134 y -135.5 ppm pertenecen a los flúor en posición *orto* de anillo, mientras que las que se encuentran entre δ -142 y -143 ppm pertenecen a los flúor en posición *meta* del anillo de tiol.

4.4.4.1 En la ampliación del espectro de RMN ^{19}F (Figura 4.4.4.1) para la zona de δ -134.1 a -135.3 ppm se pueden observar las señales correspondientes a los átomos de flúor en posición *orto* de los anillos de tiol en el compuesto 3, tenemos dos señales porque los anillos tienen diferentes átomos en posición *trans*; uno a fósforo y otro a nitrógeno.

Por la señal de δ -134.3 ppm se podría decir que tenemos un doble de doble, pero la señal de δ -135.1 ppm nos muestra un doble de doble dobleteado, consecuencia del acoplamiento que sufre cada F_{orto} con los otros flúors en el anillo. El F_1 y F_4 se acoplan con una constante $^3J_{F-F} = 14.14$ Hz con el F_2 y F_3 en posición meta, esto genera un doblete. El F_1 y F_4 se acopla también con el F_3 y F_2 con una constante $^5J_{F-F} = 11.3$ Hz un poco menor que la anterior, esto genera otro doblete, hasta aquí existe un doble de doble. El F_1 y F_4 también sufre un acoplamiento muy débil con el F_4 y F_1 con una constante $^4J_{F-F} = 2.83$ Hz muy pequeña, que de hecho en la señal de δ -134.3 ppm no es posible apreciarla en el espectro.

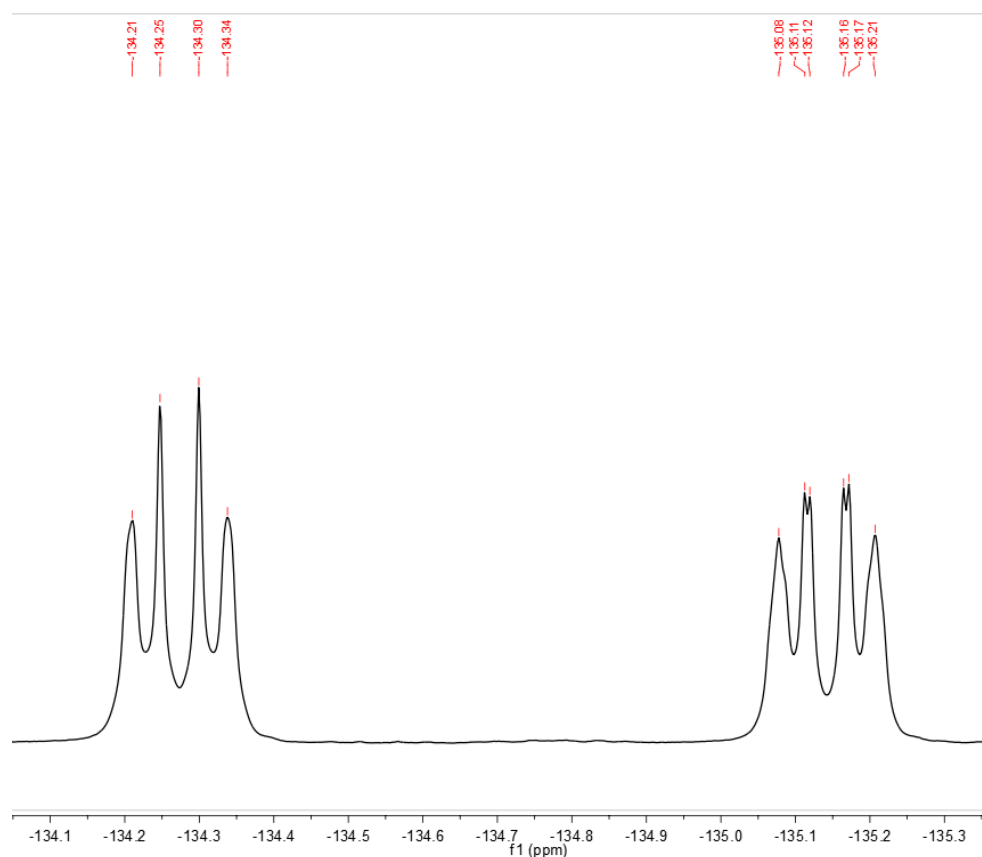


Figura 4.4.4.1.- Ampliación de δ -134.1 a -135.3 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (3).

4.4.4.2 En la ampliación del espectro de RMN ^{19}F (Figura 4.4.4.2) para la zona de δ -142.3 a -142.8 ppm se pueden observar las señales correspondientes a los flúors en posición *meta* del anillo de tiol. Se observan dos señales debido al efecto *trans*.

La multiplicidad que se observa es un doble de doble esto debido a las interacciones entre los átomos de flúor en posición *meta* del anillo y el resto de los F en el mismo.

El F_2 y F_3 se acopla con F_1 y F_4 con una constante $^3J_{\text{F-F}} = 14.14$ Hz que genera un doblete. El F_2 y F_3 también se acopla con F_4 y F_1 con $^5J_{\text{F-F}} = 11.3$ Hz menor a la anterior, esto genera otro doblete, por lo mismo se observa un doble de doble.

El acoplamiento entre F_2 y F_3 con F_3 y F_2 es tan pequeño que no se alcanza a observar en el espectro.

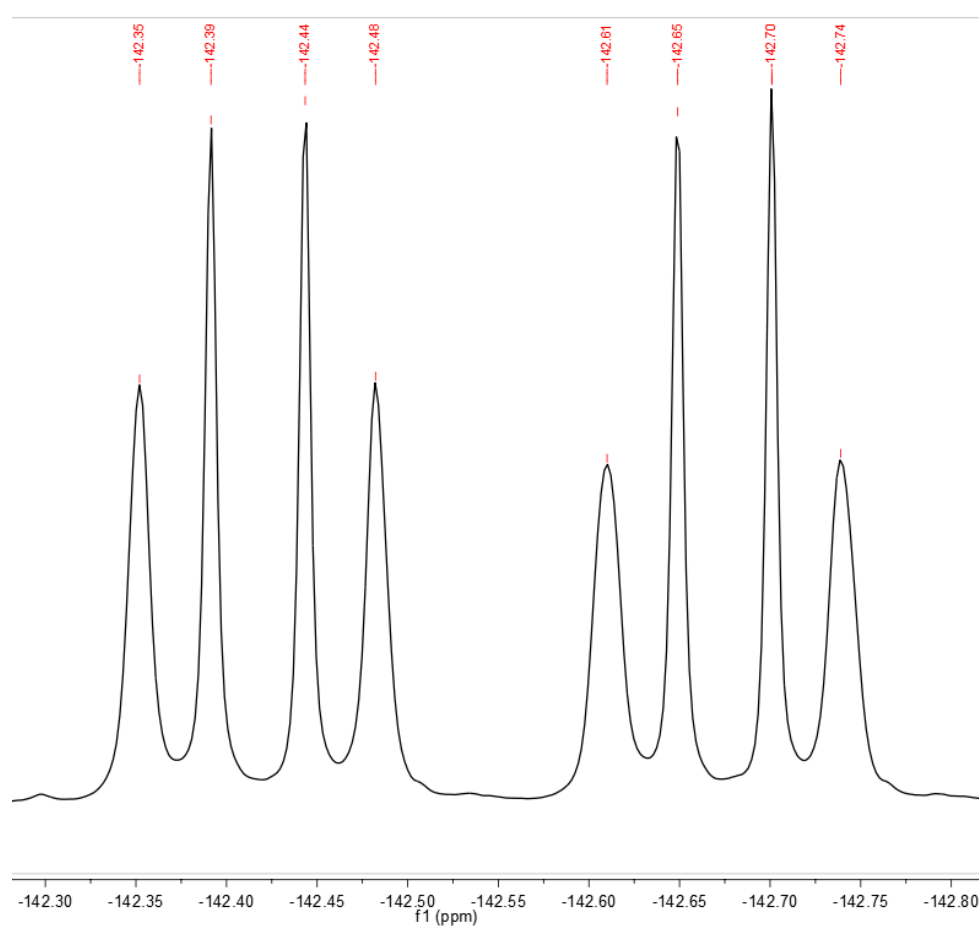


Figura 4.4.4.2.- Ampliación de δ -142.3 a -142.8 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (3).

**4.4.5 Análisis Elemental del Compuesto
[Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆F₄-4-H)₂] (3).**

Teórico		50.43	Experimental	
%C	45.21		%C	42.88
%H	2.76		%H	2.73
%N	1.60		%N	1.58
%F	17.34		%R	52.81
%P	3.53			
%S	7.31			
%Pt	22.25			

Tabla 4.4.5.- Comparación entre AE teórico y AE experimental para el compuesto 3.

Se observa que el análisis elemental experimental del compuesto es muy semejante al teórico.

4.4.6 Fue posible obtener un monocristal del compuesto [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆F₄-4-H)₂] (3).

Ángulo	Medida (°)	Enlace	Medida (Å)
N-Pt-P	92.10	Pt-N	2.148
N-Pt-S(1)	87.22	Pt-P	2.2383
P-Pt-S(1)	175.58	Pt-S(1)	2.3651
N-Pt-S(2)	176.39	Pt-S(2)	2.2938
P-Pt-S(2)	86.70		
S(1)-Pt-S(2)	94.23		

Tabla 4.4.6.- Ángulos y distancias de enlace para [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆F₄-4-H)₂] (3).

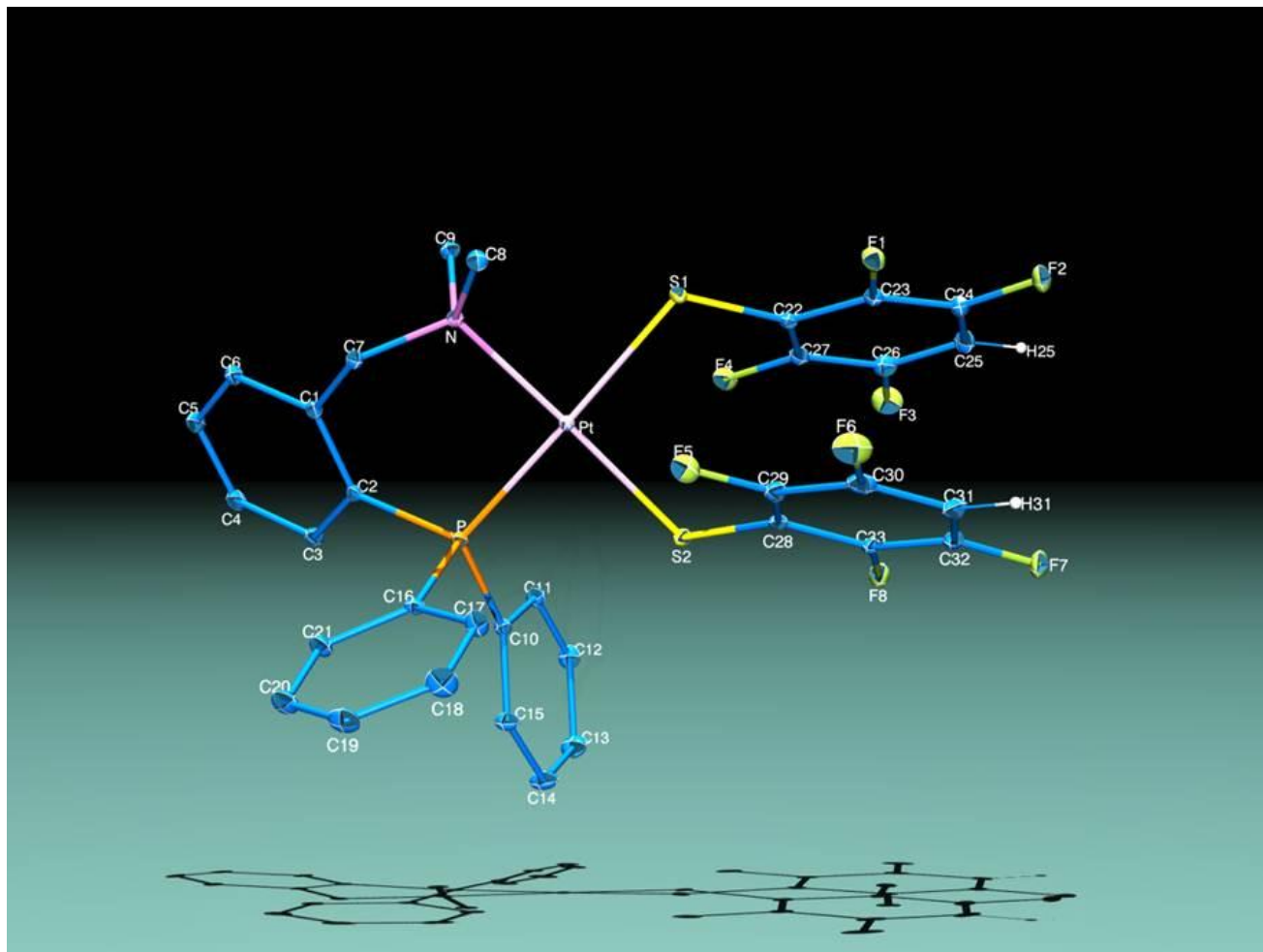
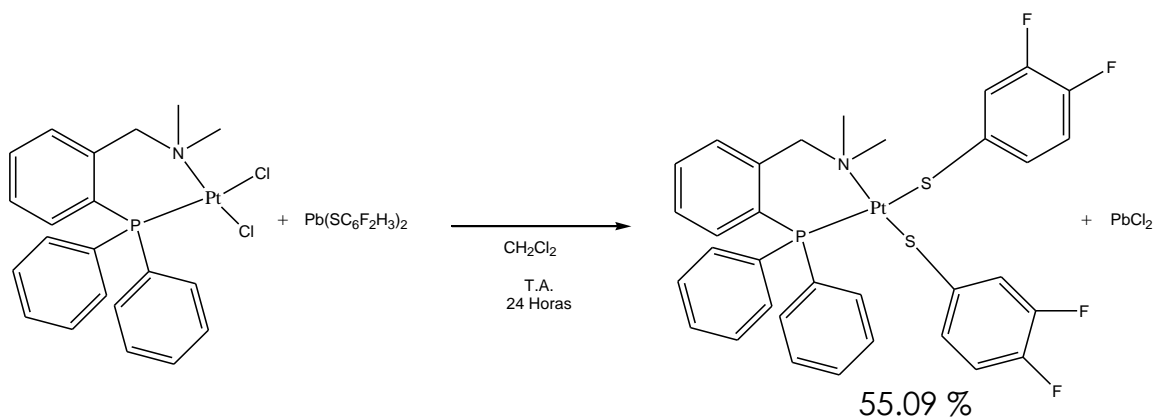


Figura 4.4.6.- Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (3).

La medida de los ángulos en la estructura de Rayos X indica que la geometría que se tiene es cuadrada plana ligeramente distorsionada, esto debido a que los ángulos están cercanos a los 90° y 180° .

La longitud de enlace entre el platino y los átomos donadores presentan la misma tendencia que se observa en los compuestos anteriores; La distancia de enlace entre el platino y el azufre *trans* a fósforo es mayor que la equivalente con el azufre *trans* a nitrógeno. La distancia de enlace entre el platino y el fósforo es mayor a la que existe entre platino y nitrógeno.

4.5 Compuesto [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆H₃-3,4-F₂)₂] (4).



Reacción 4.- Síntesis de [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆H₃-3,4-F₂)₂] (4).

4.5.1 Espectrometría de masas del compuesto (4).

En la tabla 4.5.1 se registran los fragmentos detectados en la espectrometría de masas del compuesto 3, mismos que ayudaron a confirmar si se trataba del compuesto esperado.

Fragmento detectado	Peso molecular (m/z)	Fragmento perdido
 M ⁺	803	e ⁻
	659	SC ₆ F ₂ H ₃
	613	NMe ₂
	581	Ph (C ₆ H ₅)
	511	SC ₆ F ₂ H ₃

Tabla 4.5.1.- Fragmentos detectados para [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆H₃-3,4-F₂)₂] (4).

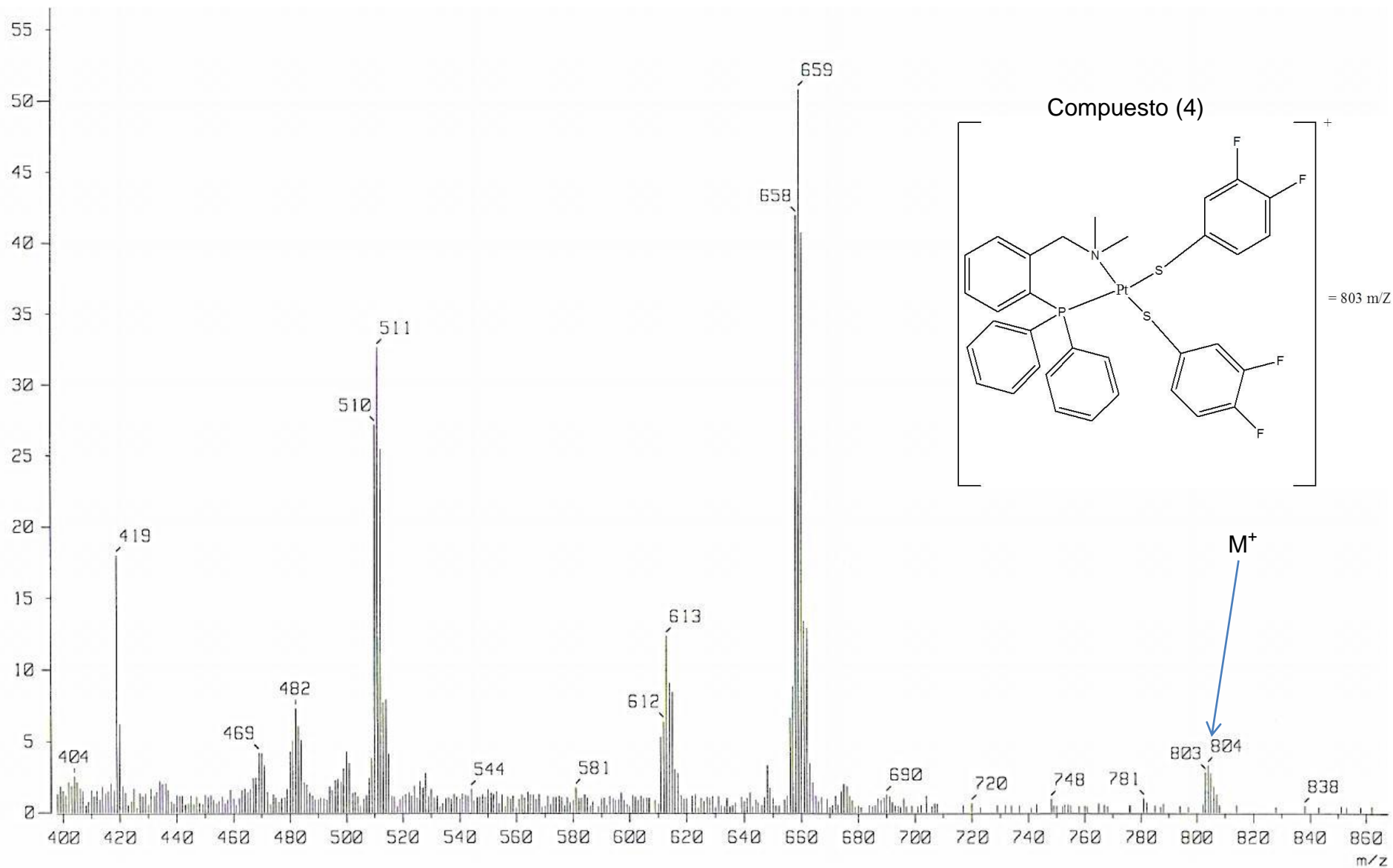


Figura 4.5.1.- Espectro de masas FAB+ de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2\text{)}_2]$ (4).

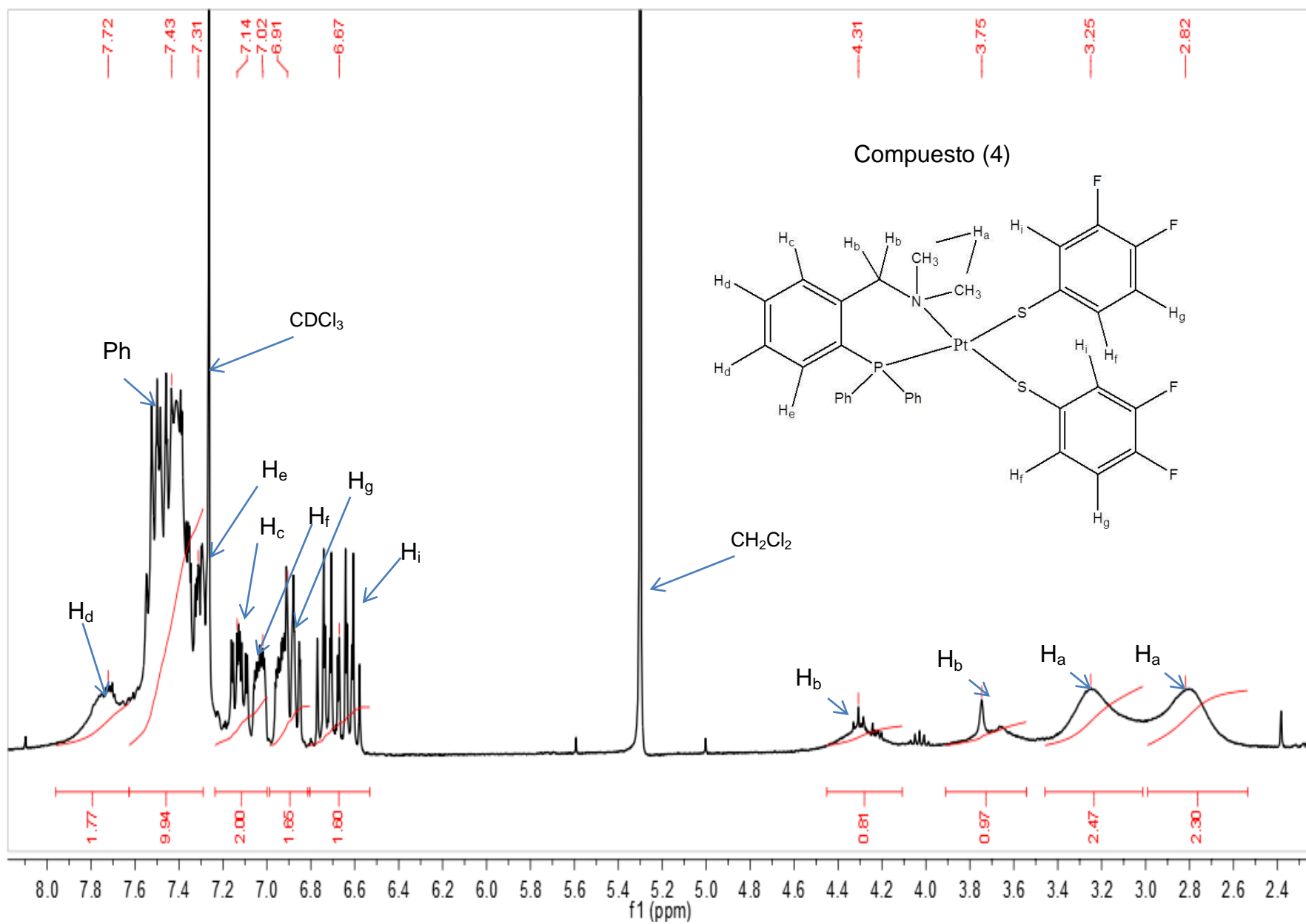


Figura 4.5.2.- Espectro de RMN ^1H de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2\text{)}_2]$ (4) en CDCl_3 a 300 MHz y T.a.

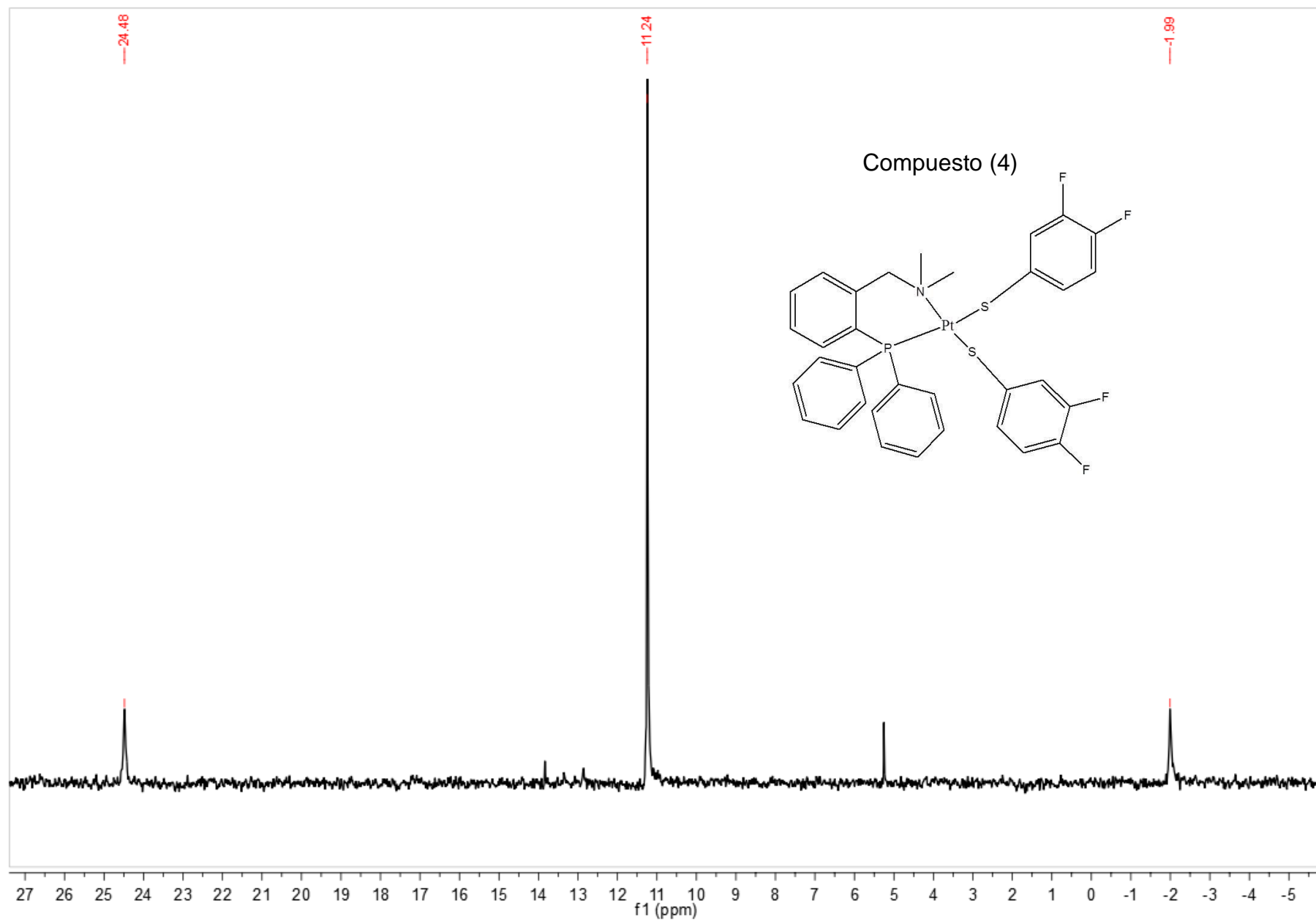


Figura 4.5.3.- Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2\text{)}_2]$ (4) en CDCl_3 a 121.64 MHz y T.a.

4.5.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón del Compuesto (4).

En el espectro de RMN ^1H (Figura 4.5.2) se pueden ver entre δ 6.5 y 8 ppm, las señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos; En δ 7.43 y 7.31 ppm tenemos las señales correspondientes a los hidrógenos de los anillos de la fosfina, mientras que la señal de δ 7.72 ppm corresponde a los hidrógenos del anillo que tiene el grupo con la amina.

Las señales de δ 6.67 y 6.91 ppm corresponden a los hidrógenos de los anillos de los tioles fluorados.

Las señales de δ 4.31 y 3.75 ppm corresponden a los protones del metileno, los cuales tienen cada uno una señal diferente ya que se encuentran en un equilibrio dinámico por ser protones diasterotópicos.

Las señales de δ 3.25 y 2.82 ppm pertenecen a cada uno de los metilos de la amina.

4.5.3 Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo del compuesto (4).

En el espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.5.3) se puede ver el singulete en δ 11.24 ppm, resultado de que sólo hay un tipo de fósforo presente en la muestra, así como los acoplamiento del mismo con el platino teniendo una constante $J_{\text{Pt-P}} = 1611.94$ Hz.

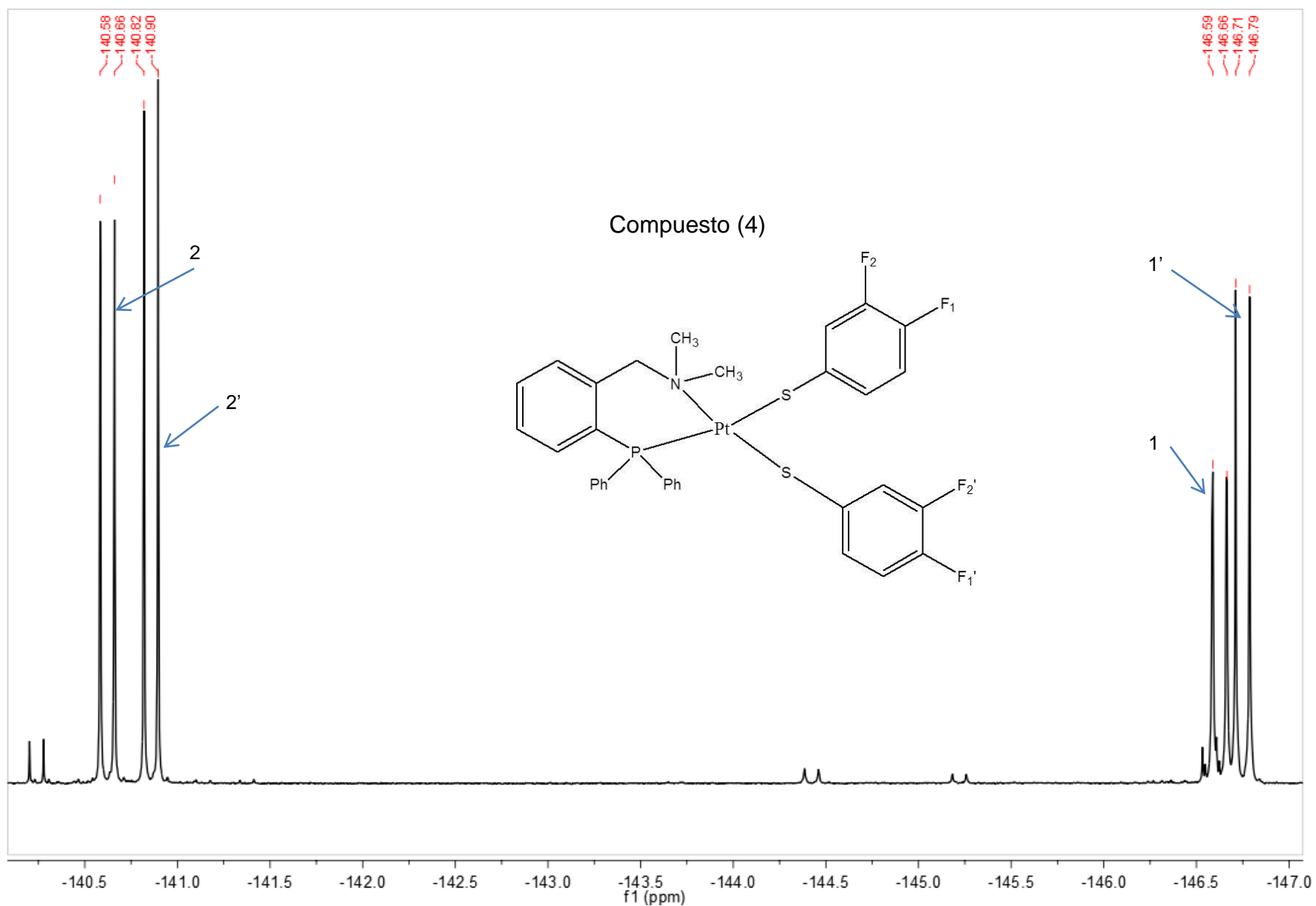


Figura 4.5.4.- Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{F}_2\text{-2,5,6-H})_2]$ (4) en CDCl_3 a 282.74 MHz y T.a.

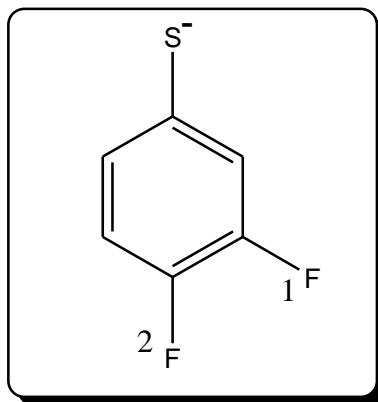


Figura 4.5.5.- Tipos de flúor presentes en el anillo aromático del compuesto 4.

4.5.4 Resonancia Magnética Nuclear de Flúor del compuesto (4).

En el espectro de RMN ¹⁹F (Figura 4.5.4) se pueden observar los dos tipos de señales esperadas en el compuesto, ya que sólo tenemos dos tipos de flúor, se observan duplicadas debido al efecto *trans*, ya que uno de los anillos de tior es *trans* a nitrógeno y otro *trans* a fósforo.

Las señales entre δ -140.5 y -141 ppm pertenecen a los flúors en posición *para* del anillo de tior, mientras que las señales entre δ -146.5 y -147 ppm pertenecen a los núcleos de F en posición *meta* del anillo aromático.

4.5.4.1 En la ampliación del espectro de RMN ^{19}F (Figura 4.5.4.1) que corresponde a la zona de δ -140.54 a -140.96 ppm se pueden observar las señales que presentan los núcleos de flúor en posición *para* del anillo de tiol, se observa una multiplicidad de doblete.

El doblete se debe al acoplamiento de F_2 con F_1 en el cuál se tiene una constante $^3J_{\text{F-F}} = 22.62 \text{ Hz}$.

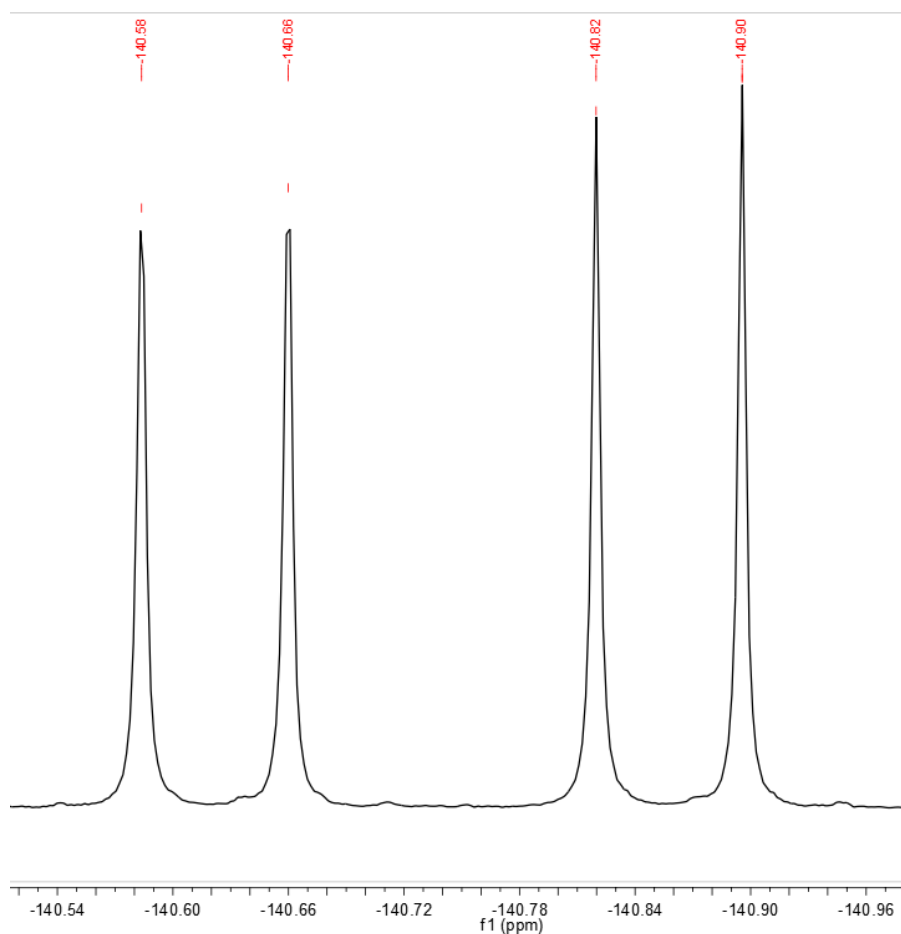


Figura 4.5.4.1.- Ampliación de δ -140.54 a -140.96 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)_2]$ (4).

4.5.4.2 En la ampliación del espectro de RMN ^{19}F (Figura 4.5.4.2) que corresponde a la zona de δ -146.56 a -146.80 ppm se pueden ver las señales que presentan los núcleos de flúor en posición *meta* del anillo aromático.

Se observa un doblete debido al acoplamiento de F_1 con F_2 , presentando un valor de fuerte $^3\text{J}_{\text{F-F}} = 22.62$ Hz. La señal que presenta dos picos, que pareciera ser un doble de doble, tiene el mismo desplazamiento químico para las dos señales, esto nos indica la presencia de impurezas.

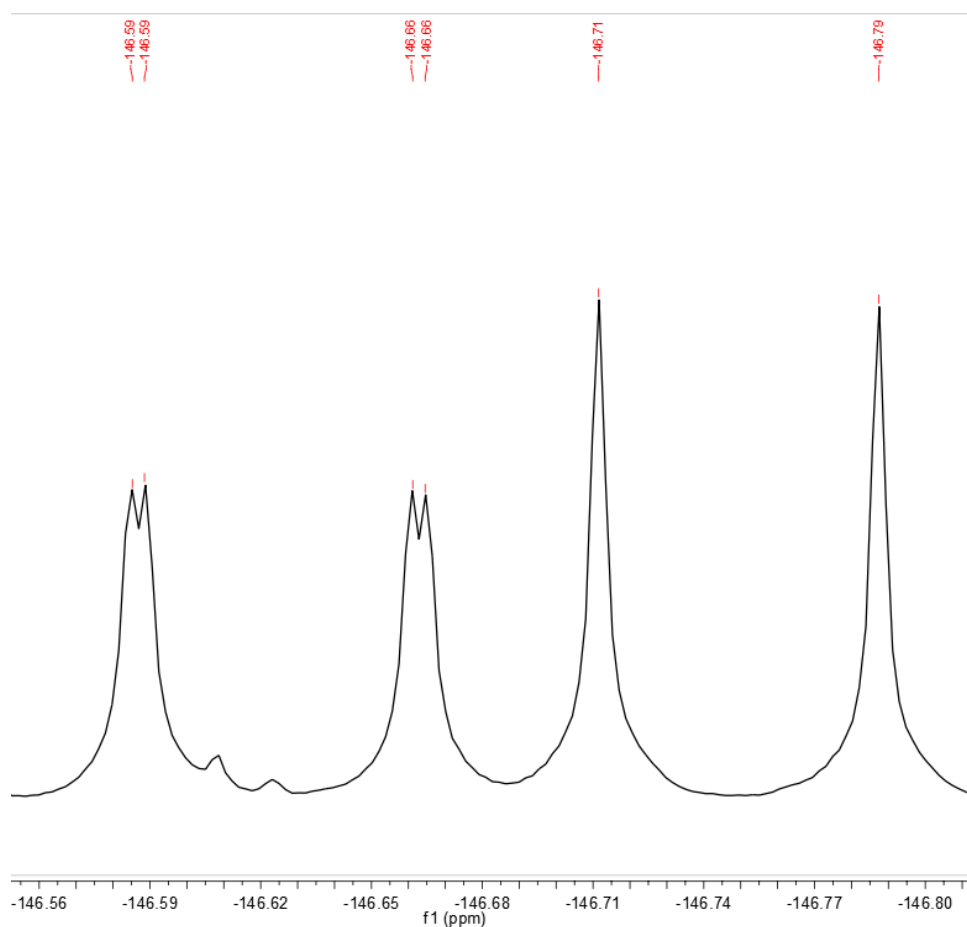


Figura 4.5.4.2.- Ampliación de δ -146.56 a -146.80 ppm para el espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2\text{)}_2]$ (4).

4.5.5 Análisis elemental de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)_2]$ (4).

Teórico		45.5	Experimental	
%C	49.25		%C	49.75
%H	3.51		%H	3.70
%N	1.74		%N	1.77
%F	9.44		%R	44.78
%P	3.85			
%S	7.97			
%Pt	24.24			

Tabla 4.5.5.- Comparación entre AE teórico y AE experimental para el compuesto 4.

Se puede observar que el análisis elemental experimental es muy semejante al teórico, lo que nos ayuda a decir que se tiene el compuesto esperado.

4.5.6 Se logró obtener un monocristal de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)_2]$ (4).

Ángulo	Medida (°)	Enlace	Medida (Å)
N-Pt-P	92.87	Pt-N	2.159
N-Pt-S(1)	89.80	Pt-P	2.2430
P-Pt-S(1)	176.01	Pt-S(1)	2.3660
N-Pt-S(2)	177.78	Pt-S(2)	2.2961
P-Pt-S(2)	88.06		
S(1)-Pt-S(2)	89.38		

Tabla 4.5.6.- Ángulos y distancias de enlace para el Compuesto 4.

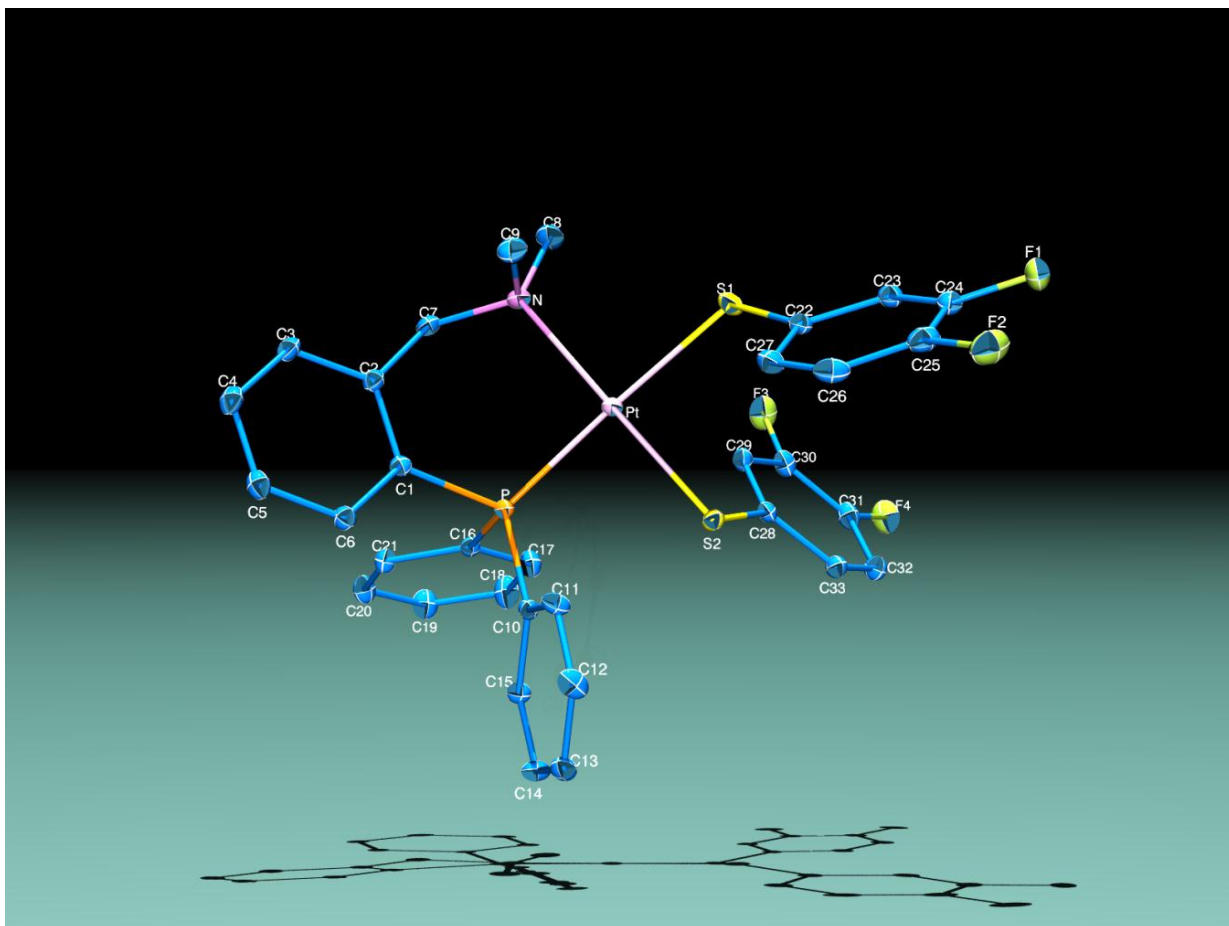
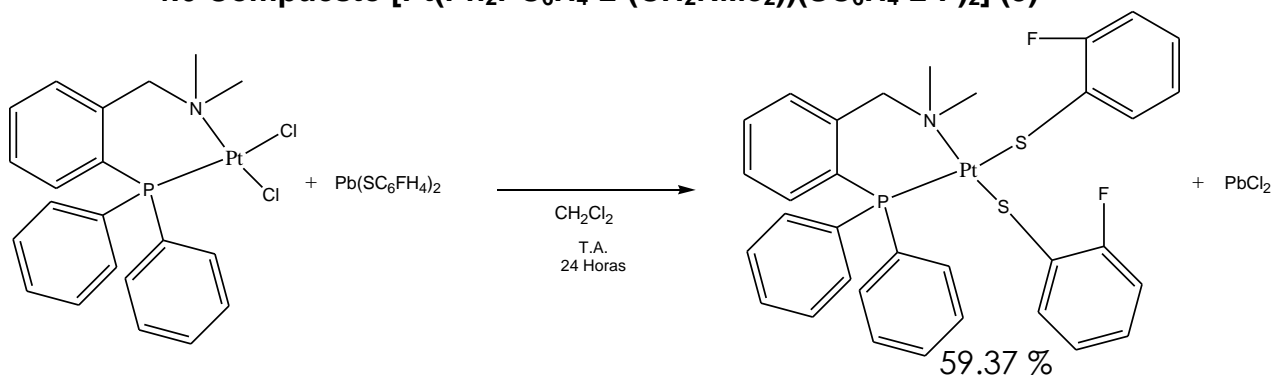


Figura 4.5.6.- Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2))(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)_2]$ (4).

La medida de los ángulos que presenta la estructura obtenida para el compuesto 4 no tiene 90 grados en cada uno de sus ángulos, pero tiene valores cercanos, por lo que se puede decir que se trata de una geometría cuadrada plana ligeramente distorsionada.

La medida de la longitud de enlace entre el platino y los átomos donadores sigue la misma tendencia presente en los demás compuestos, donde el enlace con el nitrógeno tiene una menor longitud de enlace que su equivalente con el fósforo, de igual forma, al comparar, es mayor la longitud de enlace entre el platino con el azufre que tiene *trans* a fósforo que con el azufre que tiene *trans* a nitrógeno.

4.6 Compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$ (5)



Reacción 5.- Síntesis de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$ (5)

4.6.1 Espectrometría de masas del compuesto (5).

En la tabla 4.6.1 se presentan los fragmentos detectados en el espectro de masas FAB^+ del compuesto 5, mismos que ayudaron a identificar que se trataba del esperado.

Fragmento detectado	Peso molecular (m/z)	Fragmento perdido
	768 M^+	e^-
	641	SC_6FH_4
	595	NMe_2
	511	SC_6FH_4

Tabla 4.6.1.- Fragmentos detectados para el Compuesto 5.

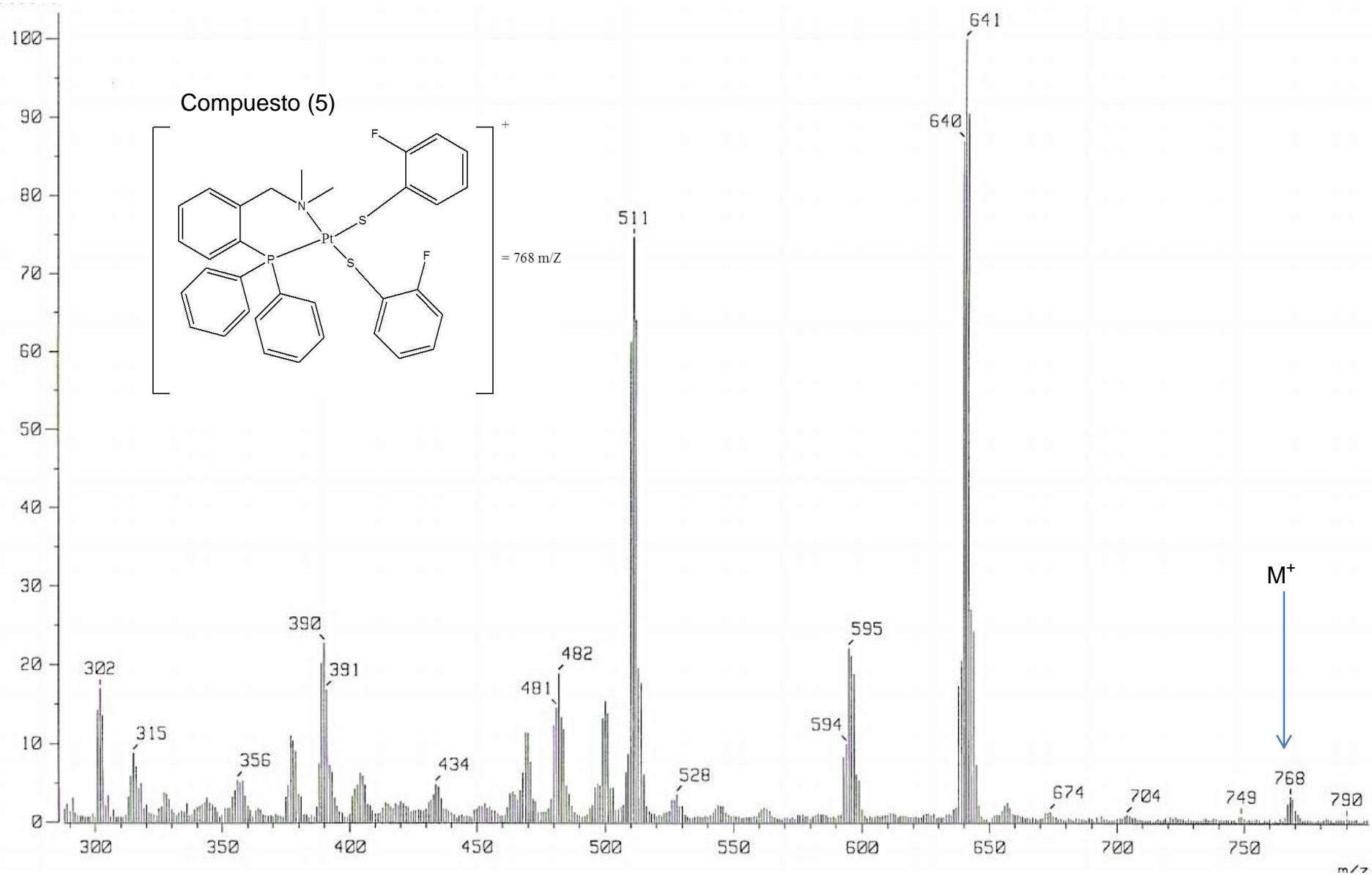


Figura 4.6.1.- Espectro de masas FAB⁺ de [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆H₄-2-F)₂] (5).

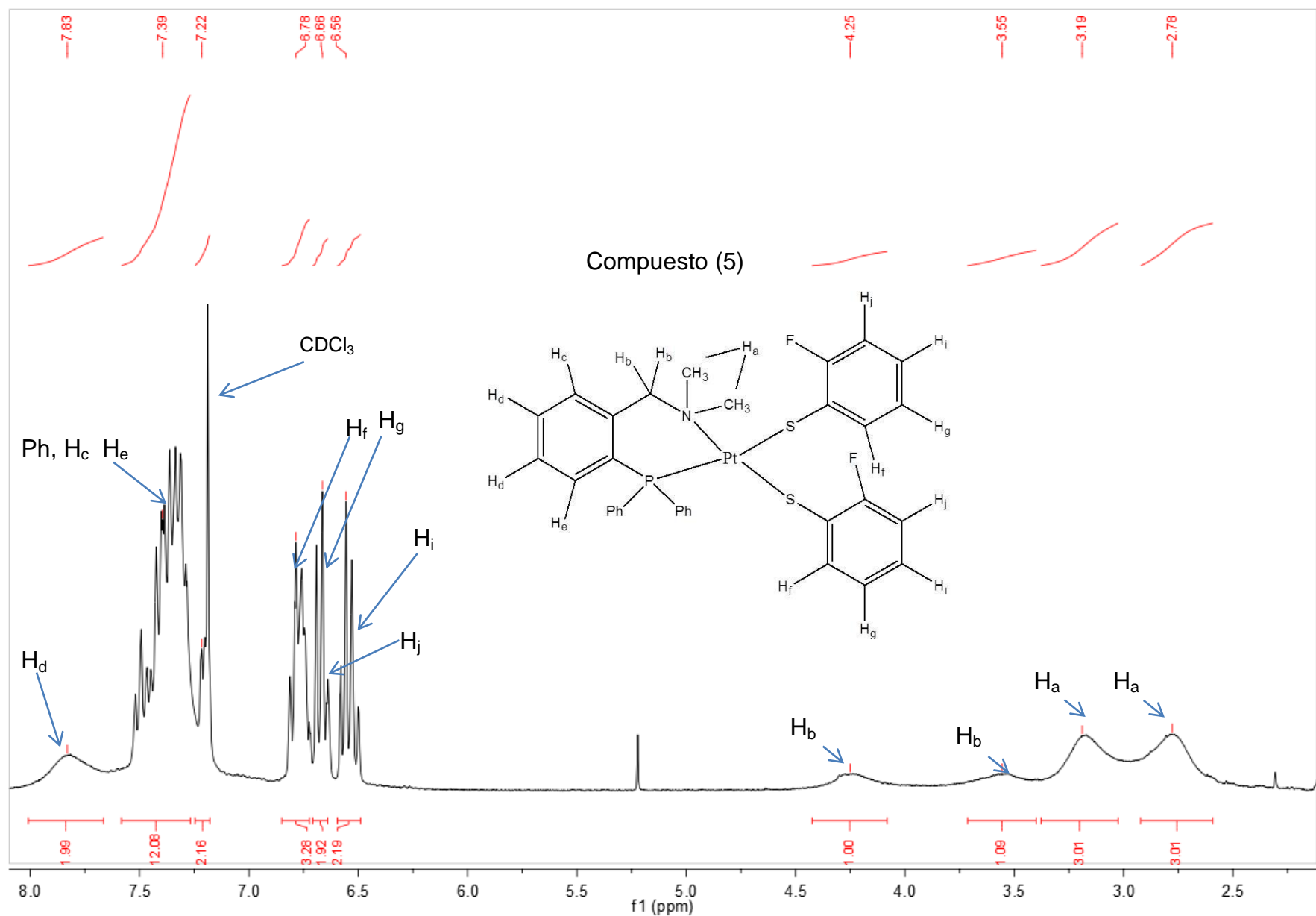


Figura 4.6.2.- Espectro de RMN ¹H de [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆H₄-2-F)₂] (5) en CDCl₃ a 300 MHz y T.a.

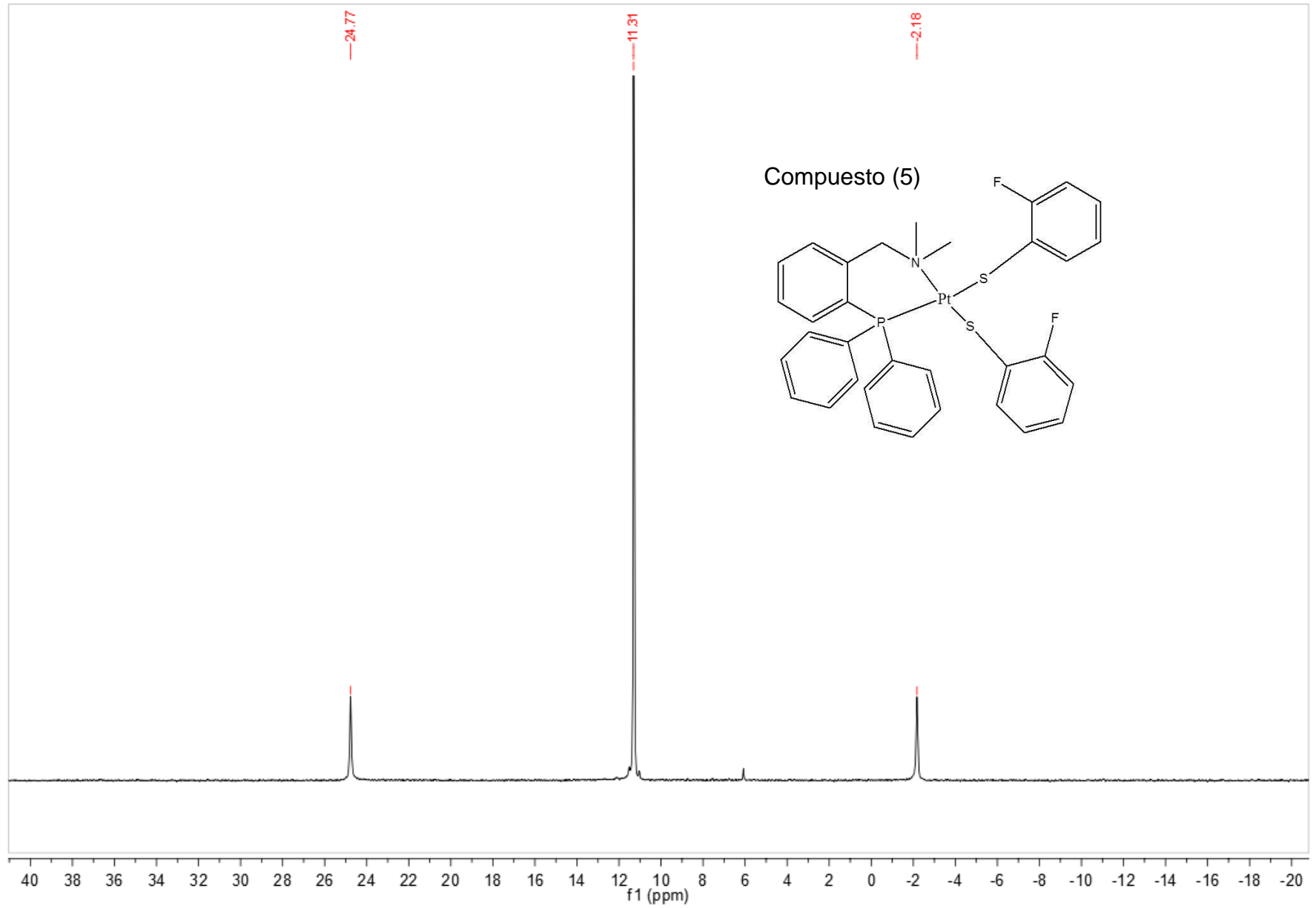


Figura 4.6.3.- Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{))}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$ (5) en CDCl_3 . A 121.64 MHz y T.a.

4.6.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón del Compuesto (5).

En el espectro de RMN ^1H (Figura 4.6.2) se pueden observar las señales correspondientes a los protones aromáticos en el intervalo de δ 6.5 a 8.0 ppm.

Las señales de δ 7.39 y 7.22 ppm pertenecen a los hidrógenos de los anillos aromáticos de la fosfina.

Las señales de δ 6.56, 6.66 y 6.78 ppm pertenecen a los hidrógenos aromáticos de los anillos de tiol.

Las señales de δ 4.25 y 3.55 ppm corresponden a los hidrógenos del metileno de la amina que se encuentra enlazado a la posición 2 del anillo de la fosfina, presentan cada protón del metileno una señal debido al equilibrio dinámico que presentan.

Las señales de δ 3.19 y 2.78 ppm indican la presencia de los metilenos, los cuáles tienen cada uno entorno químico diferente y presentan señales separadas.

4.6.3 Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo del Compuesto (5).

En el espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.6.3) se puede ver un singulete en δ 11.31 que indica la pureza del compuesto por la presencia de un solo tipo de fósforo. Se observan los satélites del acoplamiento del fósforo con el platino que presentan una constante $J_{\text{Pt-P}} = 1639.96$ Hz.

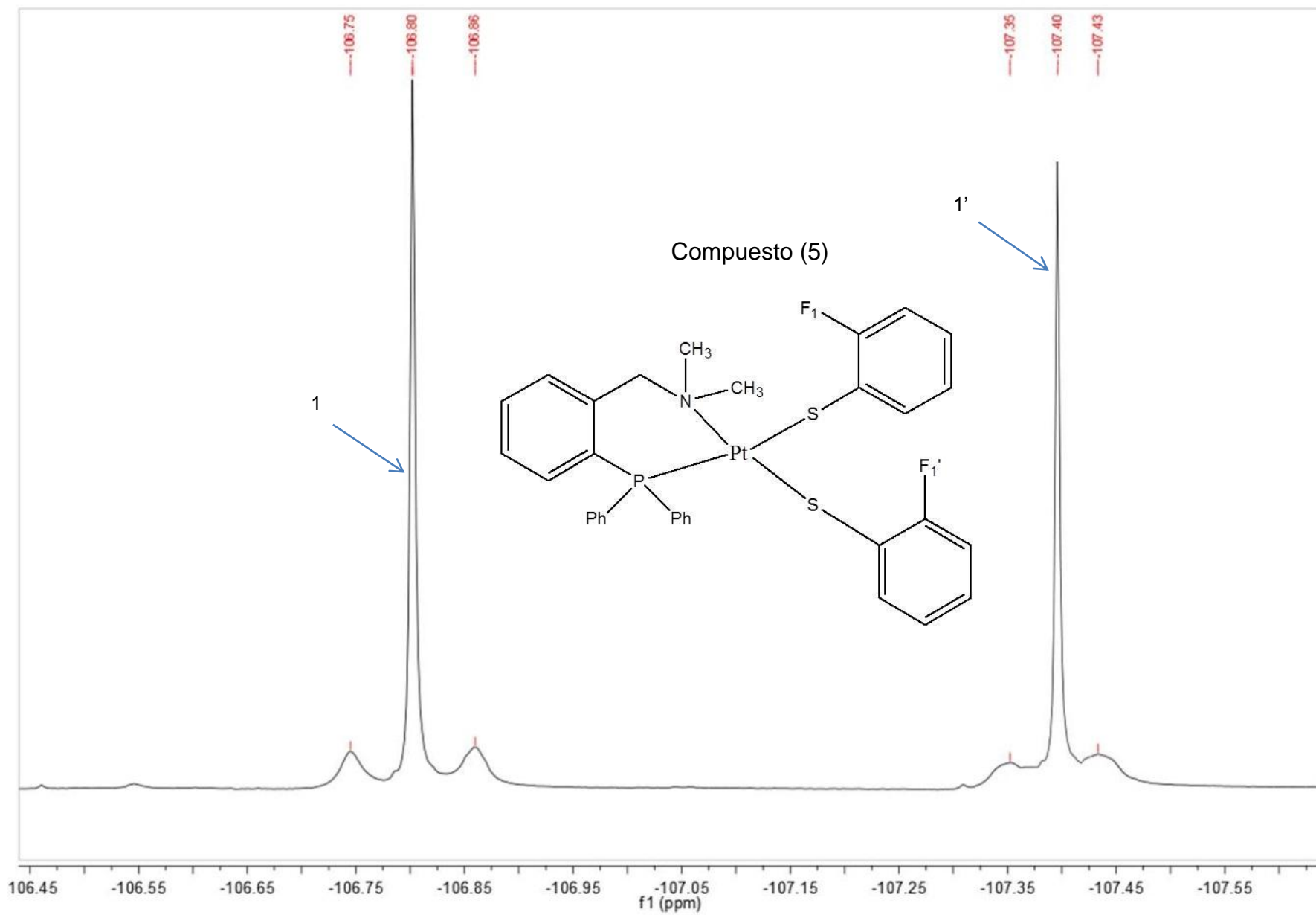


Figura 4.6.4.- Espectro de RMN ^{19}F de $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$ (5) en CDCl_3 a 282.74 MHz y T.a.

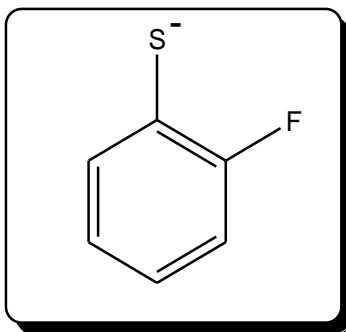


Figura 4.6.5.- Tipos de flúor presentes en el anillo aromático del compuesto 5.

4.6.4 Resonancia Magnética Nuclear de Flúor del Compuesto (5).

En el espectro de RMN ^{19}F (Figura 4.6.4) se pueden ver dos señales que pertenecen al único tipo de flúor presente en el compuesto, se ven dos señales por el efecto *trans*, ya que uno de los grupos tiolato esta *trans* a fósforo y el otro esta *trans* a nitrógeno.

Se observan dos singuletes, uno en δ -106.8 y otro en δ -107.4 ppm, esto nos indica que sólo tenemos un tipo de flúor en el anillo de tior.

4.6.5 Análisis Elemental de [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆H₄-2-F)₂] (5).

Teórico		42.69	Experimental	
%C	51.56		%C	51.34
%H	3.93		%H	4.06
%N	1.82		%N	1.77
%F	4.94		%R	42.83
%P	4.03			
%S	8.34			
%Pt	25.38			

Tabla 4.6.5.- Comparación entre AE teórico y AE experimental para el compuesto 5.

Se observa que el análisis elemental experimental del compuesto 5 es muy semejante al teórico, lo que nos indica que se trata del compuesto esperado.

4.6.6 Se logró obtener un monocristal del compuesto [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆H₄-2-F)₂] (5).

Ángulo	Medida (°)	Enlace	Medida (Å)
N-Pt-P	94.41	Pt-N	2.137
N-Pt-S(1)	87.71	Pt-P	2.2321
P-Pt-S(1)	172.75	Pt-S(1)	2.37
N-Pt-S(2)	173.52	Pt-S(2)	2.31
P-Pt-S(2)	87.43		
S(1)-Pt-S(2)	91.23		

Tabla 4.6.6.- Ángulos y distancias de [Pt(Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂))(SC₆H₄-2-F)₂] (5).

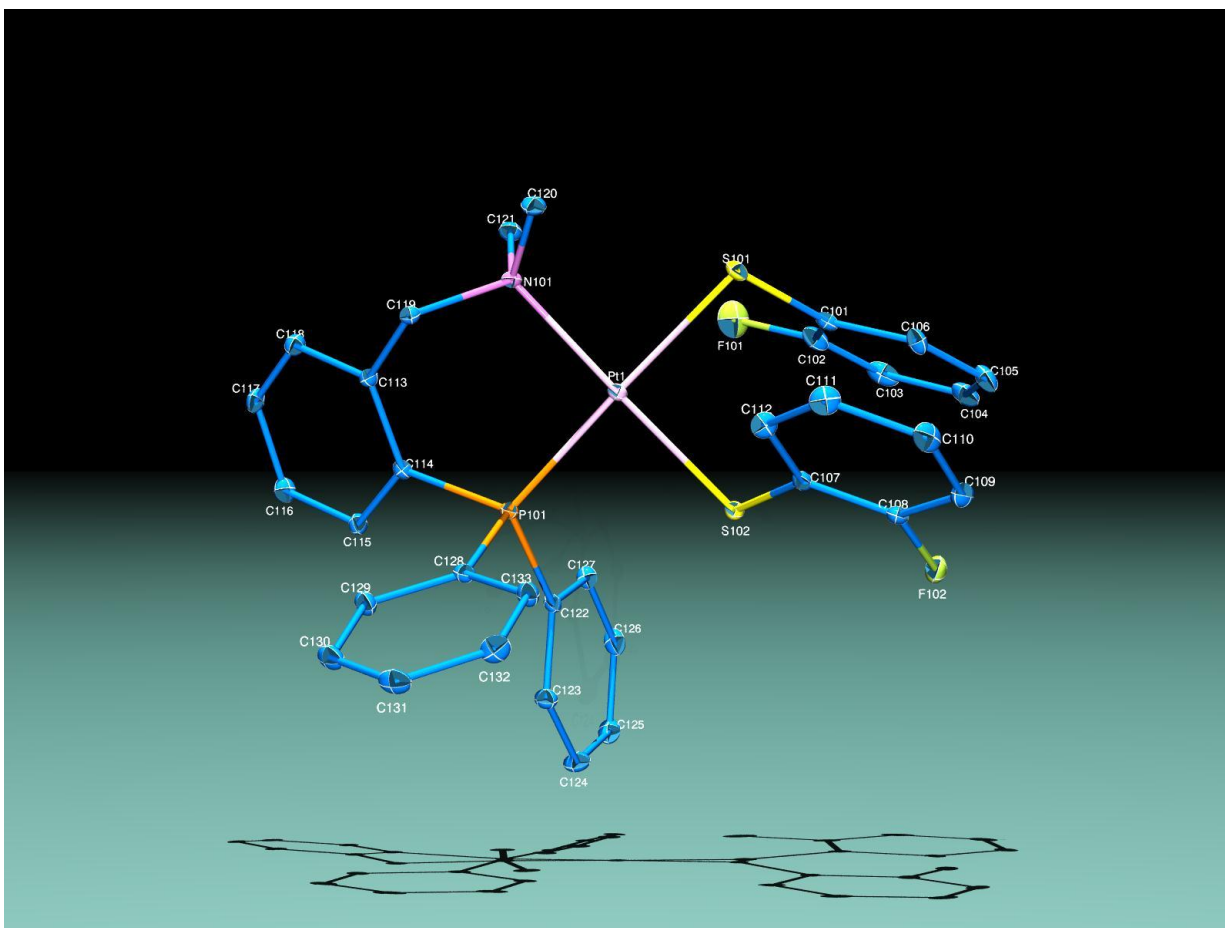


Figura 4.6.6.- Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto (5).

La geometría que se observa de acuerdo a los ángulos es cuadrada plana distorsionada, ya que los ángulos son cercanos a 90° .

La tendencia para las longitudes de enlace entre el platino y los átomos donadores en el compuesto se conserva, el azufre *trans* a fósforo tiene una longitud de enlace con el platino mayor a la del azufre *trans* a nitrógeno y a su vez, el enlace entre el fósforo y el platino es más débil que el que existe entre el nitrógeno y el platino.

4.7 Catálisis.

Se llevó a cabo la reacción de hidratación de benzonitrilo para evaluar la actividad catalítica de los compuestos sintetizados, la reacción se llevó a cabo como se describe en el capítulo 3, Parte Experimental.

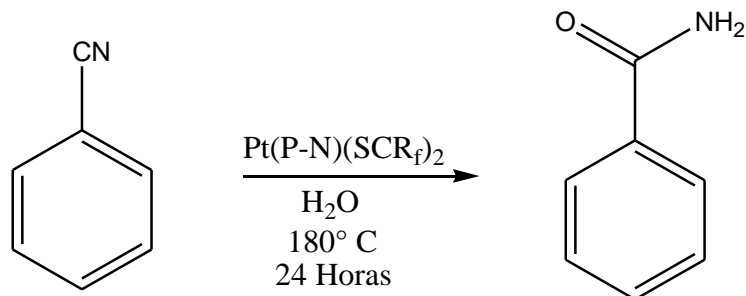


Figura 4.7.- Reacción general de hidratación de benzonitrilo.

Se evaluó el compuesto 1, que fue materia prima para la síntesis de los compuestos con los tioles fluorados, como punto de comparación.

4.7.1 Evaluación del % en mol de catalizador.

Se eligió evaluar porcentajes de 0.1% y 1% mol de catalizador para determinar el adecuado en la hidratación de benzonitrilo (Tabla 4.7.1) manteniendo la temperatura constante a 180°C y un tiempo de reacción de 24 horas.

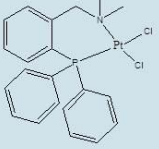
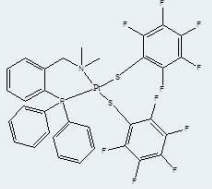
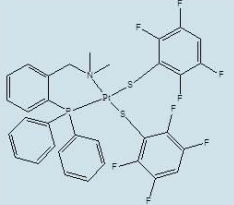
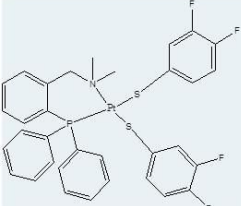
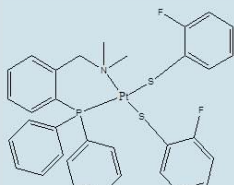
Compuesto		0.1 %	1 %
	1	6.04 %	9.26 %
	2	18.39 %	41.82 %
	3	8.76 %	30.68 %
	4	2.65 %	6.52 %
	5	1.90 %	22.78 %

Tabla 4.7.1.- Resultados obtenidos en la catálisis al variar proporción de catalizador. 24 Horas, 180°

De los resultados obtenidos en la tabla 4.7.1 podemos observar que todos los compuestos funcionaron como catalizadores aunque los porcentajes de rendimiento son muy bajos, sin embargo, el empleo de estos catalizadores de platino favorece la selectividad hacia la amida y no hacia el ácido correspondiente, lo que promueve el uso de estos compuestos en dicha reacción.

Además se puede observar que el empleo de tioles fluorados facilita la reacción ya que comparando los compuestos (2), (3), (4) y (5) dan mayores porcentajes de rendimiento que la materia prima (1).

Determinando que el mejor catalizador es el compuesto (2) por lo que se observa que conforme aumenta el número de átomos de flúor en el compuesto, aumenta de igual forma su actividad catalítica.

También se puede ver que hubo un mayor rendimiento en la catálisis para la proporción de 1% de catalizador en comparación con la de 0.1 %.

4.7.2 Evaluación del tiempo de reacción.

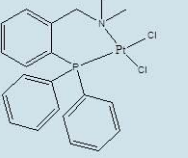
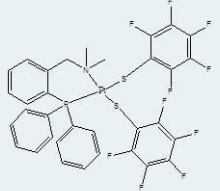
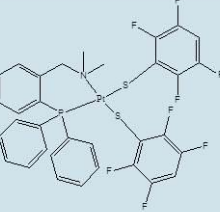
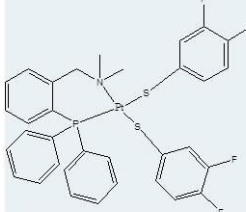
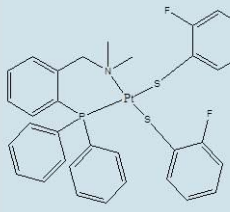
Compuesto		24 H	48 H
	1	9.26 %	-----
	2	41.82 %	17.13 %
	3	30.68 %	18.48 %
	4	6.52 %	10.17 %
	5	22.78 %	11.83 %

Tabla 4.7.2.- Resultados obtenidos en la catálisis al variar tiempo de reacción. 1% 180° C

De acuerdo con los resultados anteriores se llevó a cabo la misma reacción con 1 % mol aumentando el tiempo de reacción a 48 horas, pero el rendimiento de las reacciones disminuyó a mayor tiempo de reacción.

Las condiciones óptimas para esta reacción de hidratación son, usar el compuesto (2), con una proporción de 1 % en mol y 24 horas de reacción a 180° C.

La benzamida que se obtuvo se caracterizó mediante el uso de la espectroscopía de IR, Masas, Análisis Elemental y punto de fusión; los espectros se muestran a continuación.

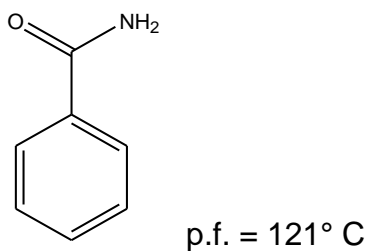


Figura 4.7.1.- Estructura y punto de fusión de la benzamida.

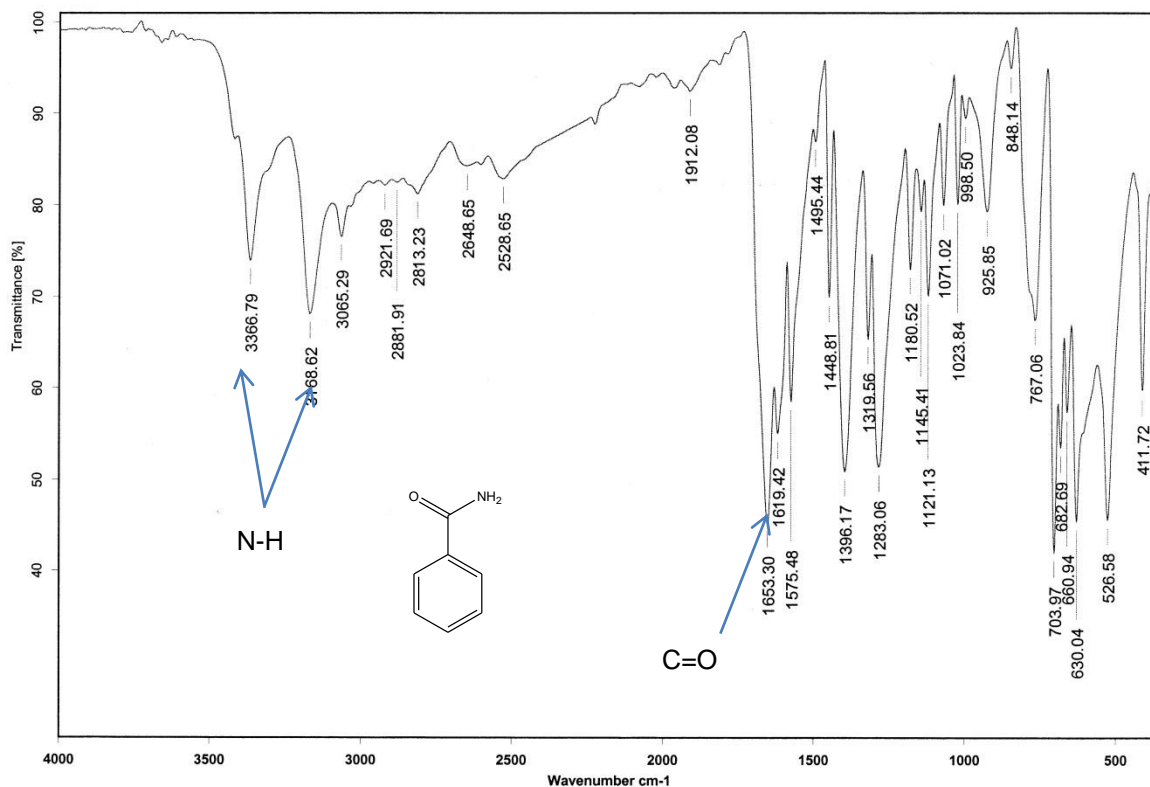


Figura 4.7.3.- Espectro de IR de la benzamida.

4.7.3 Espectro de IR de la benzamida .

Se pueden ver señales características que nos ayudan a confirmar la amida y no el ácido carboxílico, que es el otro producto al cuál podría haber llegado la hidratación.

Se pueden ver las señales de 3366.79 y 3166.62 cm^{-1} que son características de amina primaria, se ven señales arriba de 3000 cm^{-1} que nos indican la presencia de insaturaciones, en este caso con las bandas de 998.50 y 925.85 cm^{-1} confirmamos que se tratan de insaturaciones de anillo aromático.

El carbonilo se encuentra un poco desplazado, pero la banda de 1653.30 cm^{-1} nos indica la presencia de este grupo.

Sabemos que no se llegó al ácido carboxílico porque de ser así se tendría la característica señal alrededor de 3300 cm^{-1} , ancha e intensa que nos indicaría la presencia de un ácido carboxílico.

4.7.4 Espectrometría de Masas de la benzamida.

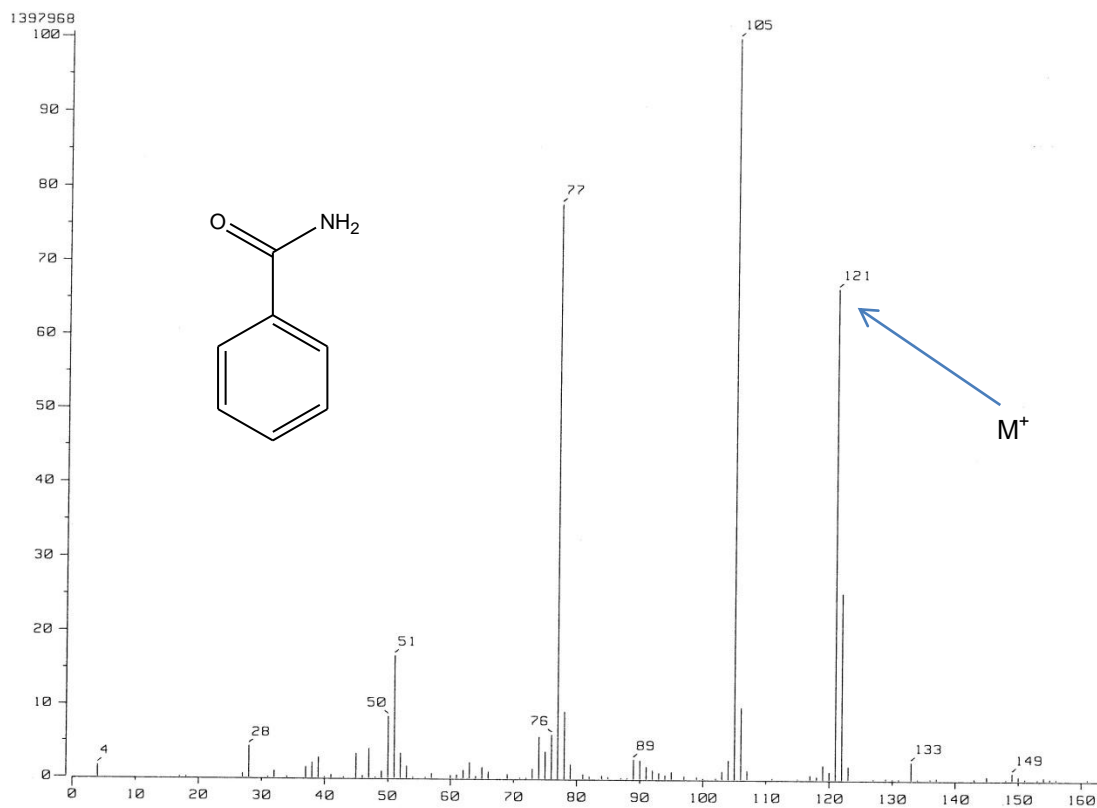


Figura 4.7.4.- Espectro de masas por IE de la benzamida.

Fragmento detectado	Peso molecular m/Z	Fragmento perdido
	121	e^-
	105	NH_2
	77	$C=O$

Tabla 4.7.4.- Fragmentos detectados de la benzamida.

4.7.5 Análisis Elemental de la benzamida.

Teórico		Experimental	
%C	69.41	%C	69.03
%H	5.82	%H	5.98
%N	11.56	%N	11.18
%O	13.21	%R	13.81

Tabla 4.7.5.- Comparación entre AE teórico y AE experimental de la benzamida.

Se puede ver que el análisis elemental experimental es muy semejante al teórico, lo que nos indica que se trata de la benzamida.

Con la caracterización anterior se puede confirmar que el compuesto que se obtuvo como producto de la catálisis es la benzamida.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

5. Conclusiones

- Se sintetizó el ligante híbrido P-N ($\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2)$) y el complejo $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$.
- Se llevó a cabo la síntesis del complejo $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2)\text{Cl}_2]$ para utilizarlo como materia prima en las siguientes síntesis, se caracterizó mediante diferentes técnicas espectroscópicas y difracción de Rayos X.
- Las reacciones de metátesis entre el compuesto $[\text{Pt}(\text{P-N})\text{Cl}_2]$ y las sales de plomo permitieron obtener productos de la fórmula general $[\text{Pt}(\text{P-N})(\text{SR}_F)_2]$, los cuáles fueron caracterizados mediante el uso de espectrometría de masas, RMN de ^1H , ^{19}F y ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, así como Difracción de Rayos X de Monocristal.
- Se observó que los compuestos siguen una tendencia, todos presentan geometría cuadrada plana distorsionada y la distancia de enlace entre el platino y el nitrógeno es menor que la análoga entre platino y fósforo; de igual manera la distancia de enlace entre el platino y el grupo *trans* a fósforo es mayor que la análoga con el grupo *trans* a nitrógeno.
Esto nos indica que en efecto la fuerza de enlace es mayor con nitrógeno ya que el platino se encuentra en estado de oxidación 2+, por lo que se favorece su coordinación con donadores duros.
La tendencia anteriormente descrita se sigue para compuestos con paladio como centro metálico, el ligante híbrido P-N y tioles fluorados como ligantes.¹⁸
- Los compuestos sintetizados presentaron actividad catalítica en la hidratación de benzonitrilo y se logró comprobar que tanto las condiciones de reacción como el número de átomos de flúor en el compuesto son

determinantes en el proceso catalítico, afectando de manera directa el porcentaje de transformación del benzonitrilo a benzamida.

- Al comparar los rendimientos de las reacciones de hidratación efectuadas con los catalizadores sintetizados se puede observar que el rendimiento de las mismas varía de acuerdo al número de átomos de flúor en la molécula, lo que nos indica que el comportamiento del centro metálico cambia según se modifique su entorno electrónico.

Se presenta una tendencia de que a mayor número de flúors mayor rendimiento, excepto por el compuesto (4), el cuál no sigue ese comportamiento.

CAPÍTULO VI

REFERENCIAS

6. Referencias

- 1.- Norman I. Allinger, *Química Orgánica*, Ed. Reverté **1989**, p. 140 – 141.
- 2.- T. Achard, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adán, A. Riera, X. Verdaguer, *Organometallics* **2011**, 30, 3119 – 3130.
- 3.- W. de Graaf, S. Harder, J. Boersma, G. van Koten, J.A. Kanters, *J. Organomet. Chem.*, 358 (**1988**) 545 – 562.
- 4.- E. Alberico, W. Braun, B. Calmuschi-Cula, U. Englert, A. Salzer, D. Totev, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4923 – 4945.
- 5.- M. Jiménez-Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 6035 – 6057.
- 6.- W. de Graaf, J. Boersma, W. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **1989**, 8, 2907 – 2917.
- 7.- T. Achard, J. Benet Buchholz, A. Riera, X. Verdaguer, *Organometallics*, 28 (**2009**), 480 – 487
- 8.- N. Malesevic, T. Srdic, S. Radulovic, D. Sladic, V. Radulovic, I. Brceski, K. Andelkovic, *J. Inorg. Biochem.*, 100 (**2006**), 1811 – 1818.
- 9.- D. Morales-Morales, R. Rendón, Y. Zheng, J. R. Dilworth, *Inorg. Chim. Acta*, 328 (**2002**), 39 – 44.
- 10.- C. Herrera-Álvarez, V. Gómez-Benítez, R. Rendón, J. J. García-Alejandre, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.*, 689 (**2004**), 2464 – 2472.
- 11.- F. Estudiante-Negrete, R. Rendón, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta*, 360 (**2007**), 1651 – 1660.
- 12.- T. J. Ahmed, S. Melody, M. Knapp, D. R. Tyler, *Coord. Chem. Rev.* 255 (**2011**) 949 – 974.
- 13.- T. Ghaffar, A. W. Parkins, *J. Mol. Catal. A:Chem.* 160 (**2000**), 249 – 261.
- 14.- X. Jiang, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *J. Org. Chem.*, 69 (**2004**), 7, 2327 – 2331.
- 15.- A. W. Parkins, *Platinum Metals Rev.*, 40 (**1996**), 169 – 174.
- 16.- M. Abelman, T. Oh, *J. Org. Chem.*, 52 (**1987**), 4130 - 4133.

- 17.- M. Boutain, S. B. Duckett, J. P. Dunne, C. Godard, J. M. Hernández, A. J. Holmes, I. G. Khazal, J. López-Serrano, *Dalton Trans.*, 39 (14) **2010**, 3495 - 3500.
- 18.- Jaime G. Fierro A., *Compuestos de Pd(II) con el ligante híbrido P-N [Ph₂PC₆H₄-2-(CH₂NMe₂)] y ligantes bencetiolatos fluorados*, Tesis de licenciatura, UNAM, Facultad de Química **2004**.
- 19.- Carmela Crisóstomo L., *Reacciones de hidratación de dicianobencenos usando el complejo de níquel (I) [(dippe)Ni(μ-H)]₂*, Tesis de licenciatura, UNAM, Facultad de Química **2006**.

ANEXO I

DATOS

CRISTALOGRÁFICOS

Tabla A1.- Datos cristalográficos del compuesto (1).

Fórmula empírica	C ₂₁ H ₂₂ Cl ₂ N P Pt
Peso molecular (g/mol)	585.36
Temperatura (K)	298 (2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C c
Dimensiones de la celda unitaria	a= 8.743 (4) Å α= 90°
	b= 17.061 (8) Å β= 100.386 (6) °
	c= 14.413 (6) Å γ= 90°
Volumen (Å ³)	2114.9 (16)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.838
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.968
F(000)	1128
Medidas del cristal (mm)	0.22 x 0.21 x 0.08
Intervalo de θ	2.39 a 25.40°
Índice de intervalos	-10<=h<=10, -20<=k<=20, -17<=l<=17
Reflexiones colectadas	8624
Reflexiones independientes	3864
Transmisión máxima y mínima	0.4930 y 0.2552
Método de refinamiento	Matriz completa con mínimos cuadrados en F ²
Datos / Restricciones / Parámetros	3864 / 2 / 237
Mejor ajuste en F ²	0.998
Índice de R finales	R1= 0.0227, wR2= 0.0528
Índices de R (todos los datos)	R1= 0.0235, wR2= 0.0530

Tabla A2.- Datos cristalográficos del compuesto (2).

Fórmula empírica	$C_{33} H_{22} F_{10} N P Pt S_2$
Peso molecular (g/mol)	912.70
Temperatura (K)	298 (2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	a= 8.3192 (8) Å α = 75.0030 (10)°
	b= 12.9395 (12) Å β = 82.9510 (10)°
	c= 15.8664 (12) Å γ = 80.5330 (10)°
Volumen (Å ³)	1621.5 (3)
Z	2
Densidad (mg/m ³)	1.869
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.588
F(000)	884
Medidas del cristal (mm)	0.40 x 0.14 x 0.03
Intervalo de θ	2.36 a 25.41°
Índice de intervalos	-10<=h<=10, -15<=k<=15, -19<=l<=19
Reflexiones colectadas	13494
Reflexiones independientes	5952
Transmisión máxima y mínima	0.8370 y 0.3270
Método de refinamiento	Matriz completa con mínimos cuadrados en F ²
Datos / Restricciones / Parámetros	5952 / 456 / 572
Mejor ajuste en F ²	0.926
Índice de R finales	R1= 0.0272, wR2= 0.0550
Índices de R (todos los datos)	R1= 0.0330, wR2= 0.0562

Tabla A3.- Datos cristalográficos del compuesto (3).

Fórmula empírica	$C_{33} H_{24} F_8 N P Pt S_2$
Peso molecular (g/mol)	876.71
Temperatura (K)	298 (2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21 / c
Dimensiones de la celda unitaria	a= 11.3988 (10) Å $\alpha= 90^\circ$
	b= 16,4859 (14) Å $\beta= 106.7130 (10)^\circ$
	c= 17.8318 (16) Å $\gamma= 90^\circ$
Volumen (Å ³)	3209.4 (5)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.814
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.624
F(000)	1704
Medidas del cristal (mm)	0.40 x 0.13 x 0.10
Intervalo de θ	1.72 a 25.38°
Índice de intervalos	-13<=h<=13, -19<=k<=19, -21<=l<=21
Reflexiones colectadas	26242
Reflexiones independientes	5896
Transmisión máxima y mínima	0.6549 y 0.2592
Método de refinamiento	Matriz completa con mínimos cuadrados en F ²
Datos / Restricciones / Parámetros	5896 / 0 / 417
Mejor ajuste en F ²	0.945
Índice de R finales	R1= 0.0226, wR2= 0.0515
Índices de R (todos los datos)	R1= 0.0279, wR2= 0.0526

Tabla A4.- Datos cristalográficos del compuesto (4).

Fórmula empírica	$C_{33} H_{28} F_4 N P Pt S_2$
Peso molecular (g/mol)	804.74
Temperatura (K)	298 (2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21 / c
Dimensiones de la celda unitaria	a= 10.1024 (7) Å $\alpha = 90^\circ$
	b= 24.1842 (17) Å $\beta = 99.3020 (10)^\circ$
	c= 12.7379 (9) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	3071.2 (4)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.740
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.806
F(000)	1576
Medidas del cristal (mm)	0.38 x 0.14 x 0.12
Intervalo de θ	1.83 a 25.38°
Índice de intervalos	-12<=h<=12, -29<=k<=29, -15<=l<=15
Reflexiones colectadas	25253
Reflexiones independientes	5623
Transmisión máxima y mínima	0.6306 y 0.3296
Método de refinamiento	Matriz completa con mínimos cuadrados en F ²
Datos / Restricciones / Parámetros	5623 / 14 / 401
Mejor ajuste en F ²	0.885
Índice de R finales	R1= 0.0232, wR2= 0.0427
Índices de R (todos los datos)	R1= 0.0312, wR2= 0.0440

Tabla A5.- Datos cristalográficos del compuesto (5).

Fórmula empírica	$C_{33} H_{30} F_2 N P Pt S_2$
Peso molecular (g/mol)	768.76
Temperatura (K)	298 (2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21 / c
Dimensiones de la celda unitaria	a= 22.958 (3) Å $\alpha = 90^\circ$
	b= 16.171 (2) Å $\beta = 99.596 (2)^\circ$
	c= 16,756 (3) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	6133.5 (16)
Z	8
Densidad (mg/m ³)	1.665
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.799
F(000)	3024
Medidas del cristal (mm)	0.188 x 0.148 x 0.042
Intervalo de θ	1.76 a 25.38°
Índice de intervalos	-27<=h<=27, -19<=k<=19, -20<=l<=20
Reflexiones colectadas	65555
Reflexiones independientes	11250
Transmisión máxima y mínima	0.8170 y 0.4289
Método de refinamiento	Matriz completa con mínimos cuadrados en F ²
Datos / Restricciones / Parámetros	11250 / 276 / 789
Mejor ajuste en F ²	1.032
Índice de R finales	R1= 0.0425, wR2= 0.0885
Índices de R (todos los datos)	R1= 0.0683, wR2= 0.0982