



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN DE PLATINO(II) CON TIABENDAZOL
Y FLUOROTIOLATOS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

DIEGO OLIVER SOSA NÚÑEZ



MÉXICO, CDMX.

2017



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: Profesor: Hugo Torrens Miquel

VOCAL: Profesor: José Manuel Méndez Stivalet

SECRETARIO: Profesor: Jesús Gracia Mora

1er. SUPLENTE: Profesor: Itzel Guerrero Ríos

2° SUPLENTE: Profesor: Luis Guillermo Moreno Alcántar

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 209. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA. UNIDAD DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Hugo Torrens Miquel

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar

SUSTENTANTE:

Diego Oliver Sosa Núñez

Agradecimientos

A la UNAM por ser mi hogar durante 9 años y darme tanto para seguir creciendo como persona y como profesionista.

A la Facultad de Química por darme las herramientas necesarias para desarrollarme como un profesionista de la química.

Al Dr. Hugo Torrens Miquel por abrirme las puertas de su laboratorio y por ser mi asesor en este paso tan importante, por seguir incentivando la curiosidad de los alumnos hacía la química de coordinación.

A DGAPA-UNAM por el apoyo financiero al proyecto IN-202314.

Índice de contenido

.....	1
1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1. Platino.....	4
2.2. Propiedades del platino.....	6
2.3. Explotación y Aplicaciones.....	7
2.4. Teoría de ácidos y bases de Pearson.....	12
2.5. Teoría de campo cristalino.....	14
2.6. Compuestos de coordinación de platino.....	17
2.7. Tiabendazol como ligante en compuestos de coordinación	18
2.8. Compuestos del tipo $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{TBZ})]$	22
3. Objetivos	23
4. Procedimiento experimental	25
5. Resultados	29
5.1. Caracterización de los compuestos tipo $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{F-x})(\text{TBZ}))]$ $x= 2, 3, 4$	29
5.2 Caracterización de los compuestos tipo $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3\text{-x})(\text{TBZ}))]$ $x= 2, 4$..	39
5.3 Caracterización del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{TBZ})]$	46
5.4. Reflexiones sobre la formación de las distintas especies para los compuestos de tipo $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{TBZ})]$	50
6. Conclusiones	53
7. Bibliografía	54

Introducción

Actualmente la química de coordinación representa un gran reto para la investigación actual, en síntesis, en comprensión de los fenómenos que la acontecen y también en el desarrollo de sus diferentes ramas: la química bioinorgánica (química de coordinación aplicada a unidades de sistemas vivos) y la química organometálica que, por las diversas características del enlace carbono-metal, conviene estudiar por separado de otros átomos donadores comunes. La química de coordinación es de gran valía, debido a las diversas aplicaciones que tiene en diversos campos como la medicina, la ciencia de materiales, la industria, catálisis (enormemente apreciada en síntesis orgánica). [1] La teoría del enlace covalente coordinado se manejó con escepticismo, debido a que los compuestos de coordinación estudiados hasta ese momento no cumplían con las reglas de valencia propuestas. Alfred Werner propuso una teoría en la que describía como los metales, en su forma catiónica, necesitaban satisfacer su valencia primaria o *ionizable* según el estado de oxidación y su valencia secundaria o *no ionizable* (lo que hoy conocemos como número de coordinación), con especies aniónicas solamente o con especies neutras y aniónicas respectivamente. [2]

Al mismo tiempo, Sophus Mads Jørgensen propuso (erróneamente, aunque parte de su trabajo experimental ayudó a Werner a desarrollar su teoría) que los elementos formasen catenaciones, cumpliendo solamente con la valencia primaria. [2]

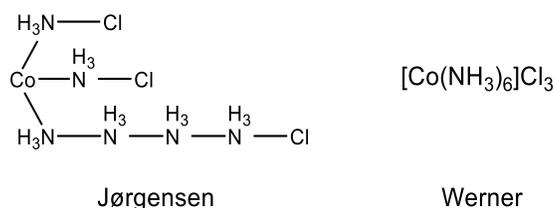


Figura 1.1 Distribución atómica en un compuesto de coordinación según los modelos de Jørgensen y Werner.

La teoría de Werner finalmente fue aceptada y años más tarde corroborada con herramientas como la difracción de rayos x de monocristal. A Werner se le concedió el premio Nobel en 1913 *<en reconocimiento por su trabajo en el enlace de los átomos en las moléculas, el cual ha traído nueva luz a investigaciones previas y ha abierto nuevos campos de la investigación, especialmente en química inorgánica>*. [3]

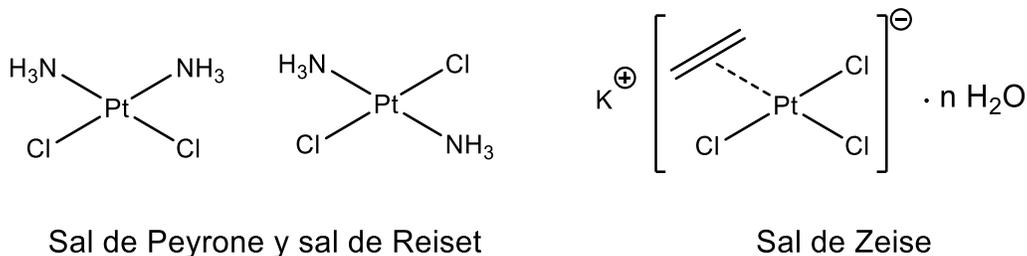


Figura 1.2 Alfred Werner

Históricamente, el platino ha sido de gran importancia en la química de coordinación. Los dos isómeros con fórmula general $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$ fueron descubiertos el mismo año (1844) y eran conocidos como sal de Peyrone y sal de Reiset. Werner usó ambos compuestos en su primer artículo de la teoría de coordinación para destacar la isomería entre ambos y asignar una configuración de cuadrado plano a los compuestos de platino (II), que años más tarde sería corroborada por Mills y Quibel. [6]

La sal de Zeise (triclora(eteno)platinato(II) de potasio), llamada así debido a su descubridor William Christopher Zeise; es un compuesto organometálico, el primero de su clase debido a su estabilidad en condiciones ambientales, que se conoce desde 1827; la naturaleza del

enlace olefina-metal comenzó a ser estudiada a partir de la preparación y elucidación de la estructura cristalográfica del ferroceno en 1951. [6]



Sal de Peyrone y sal de Reiset

Sal de Zeise

Figura 1.3. Compuestos de coordinación de platino(II)

Hoy en día se conocen diversos ejemplos de compuestos de platino (II) ligado a nitrógeno y azufre como ligantes, debido a la afinidad que presenta por ambos, a lo que resulta conveniente explotar el estudio y aplicación de este tipo de compuestos. [2]

Actualmente sólo se conocen dos compuestos del tipo $[\text{Pt}(\text{TBZ})(\text{SR}_F)_2]$, mismos que han sido reportados por el grupo de trabajo del Dr. Torrens, por lo que se ha decidido seguir la metodología conocida para darle continuidad a esta serie de compuestos y encontrar diferencias o similitudes estructurales y electrónicas que se puedan relacionar con lo ya conocido. [28]

En el presente trabajo se describe la síntesis de una serie de compuestos de coordinación de platino con tiabendazol como ligante neutro y ligantes fluoroazufrados como ligantes aniónicos $[\text{Pt}(\text{TBZ})(\text{SR}_F)_2]$, así como la caracterización de dichos compuestos por medio de técnicas espectroscópicas convencionales.

2. Antecedentes

2.1. Platino

El platino es un metal de los llamados así “de transición”, se encuentra en la tercera serie de la familia 8 del bloque d en la tabla periódica. En su forma nativa es un metal de color gris; debido a su alta resistencia a la oxidación (por lo tanto a combinarse con otros elementos) y al ser tan escaso en la corteza terrestre (con una abundancia de apenas 0.0001 ppm [4]), es considerado como un metal precioso.

Su nombre proviene de *platina* (pequeña plata) que le fue dado por exploradores y mineros españoles, debido a la similitud que presenta con la plata, aunado a que se encontraba como impureza en el proceso de refinación de la plata. [5]



Figura 2.1. Platino en su estado nativo.

Las primeras descripciones de dicho metal son registros de viaje a Perú de Don Antonio de Ulloa, un matemático, oficial naval y viajero español. [6]

El platino como mineral de encomio se empezó a explotar en el siglo XIX, para el final de este, ya era un metal de gran demanda usado como ornamenta [5] y hasta el día de hoy es de gran importancia en diversas áreas como la industria automotriz, la química, el mercado cambiario, etc.

2.2. Propiedades del platino

Número atómico	78	Potenciales de ionización (eV)	
Masa atómica	195.08	Pt ⁰ /Pt ^I	9
Densidad	21.45 (20 °C)	Pt ^I /Pt ^{II}	18.56
Punto de fusión (°C)	1769	Pt ^{II} /Pt ^{III}	28.5
Punto de ebullición (°C)	4170	Pt ^{III} /Pt ^{IV}	41.1
Electronegatividad (Pauling)	2.28		
Radio metálico (Å)	1.39	Afinidad electrónica (eV)	2.12
Radio covalente (Å)	1.31		
Isotopos (abundancia %)	190 (0.01)	Potenciales de oxidación estándar (V)	
	192 (0.8)	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.20
	194 (32.9)		
	195 (33.8)	$\text{Pt} + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e}^-$	-0.75
	196 (25.3)		
	198 (7.2)	$\text{Pt} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{PtI}_4^{2-} + 2\text{e}^-$	-0.40

En su estado nativo el platino presenta una estructura cristalina cúbica centrada en la cara (ccc).

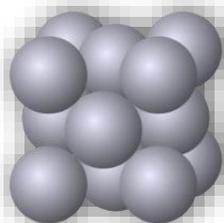


Figura 2.3 Estructura cristalina cúbica centrada en la cara cc.

2.3. Explotación y Aplicaciones

Actualmente Sudáfrica y Rusia son los principales productores de platino con 31% y 28% de las exportaciones de dicho metal respectivamente. Es mayormente utilizado en la industria automotriz, aunque también como ornamento (en joyería e indumentaria) y en química es ampliamente usado como catalizador, además de la industria electrónica y del vidrio. [6]

Además de la vasta cantidad de aplicaciones, ha sumado gran interés comercial, ya que es considerado como un metal precioso debido a su escasez y gran durabilidad, esto ha hecho que al igual que el oro, sea considerado como una divisa.



Figura 2.4 Las reservas de lingotes de diferentes metales, como el platino, son usados en la comercialización del mismo entre diferentes mercados del mundo.

2.3.1. Catálisis

El platino en su estado nativo es usado como catalizador desde principios del siglo XIX, cuando se usaba para iniciar la oxidación de hidrógeno molecular sin necesidad de fuego y sin consumir el platino. [9]

Hoy en día, una de sus principales aplicaciones es ser usado como convertidor catalítico en automóviles como platino soportado sobre carbono para llevar a los hidrocarburos y al CO hasta vapor de agua y CO₂. [9]

Además, es usado en procesos de *cracking* para fragmentar hidrocarburos de cadena larga en moléculas más pequeñas que puedan ser aprovechados, como la gasolina. [9]

En catálisis homogénea los compuestos de platino son usados en diversas reacciones de hidrogenación, hidrogenólisis, hidrosililación, deshidrogenación. [7]

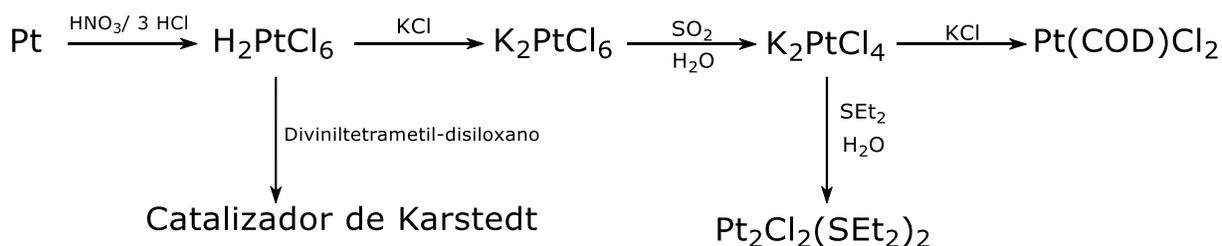


Figura 2.5 Diagrama que ejemplifica la versatilidad de transformación del platino para su posterior aplicación en catálisis homogénea. [7]

El catalizador de Karstedt (1,1,3,3-tetrametil-1,3-divinildisiloxano platino (0)) es usado en reacciones de acoplamiento cruzado para sintetizar siliconas que tienen diversas aplicaciones como adhesivos sensibles a la presión y juntas mecánicas.

El grupo de trabajo de Shilov demostró que el tetracloroplatinato de potasio ($K_2[PtCl_4]$) cataliza el intercambio H/D (donde D es deuterio) selectivamente a carbonos primarios mediante la activación de los enlaces C-H. [10]

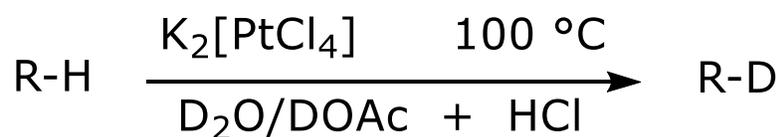


Figura 2.6 Reacción general de intercambio protón-deuterio.

El diclorobis(dietilsulfuro)platino(II) y (1,5-ciclooctadieno)dicloroplatino(II) son usados en reacciones catalíticas de hidrosililación para la producción de polímeros de silicio. [7]

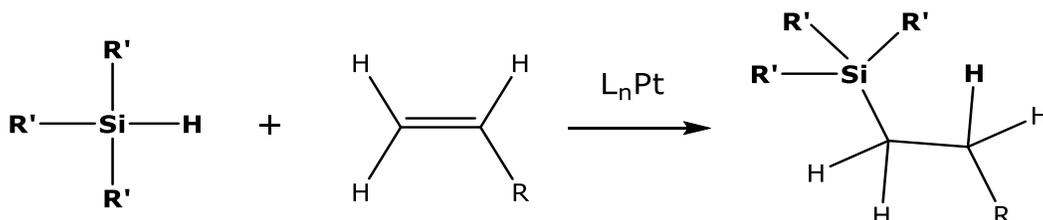


Figura 2.7 Reacción general de hidrosililación, de la cual se obtiene la formación del silano, el que puede ser funcionalizado para posteriores aplicaciones.

2.3.2. Medicina

En medicina es bien conocida su forma de anticancerígeno. Uno de los primeros tratamientos para el cáncer fue el cis-platino, un compuesto de coordinación que se ancla a las bases nitrogenadas del ADN para así promover la muerte celular e impedir que las células con cáncer puedan multiplicarse y extender la enfermedad.

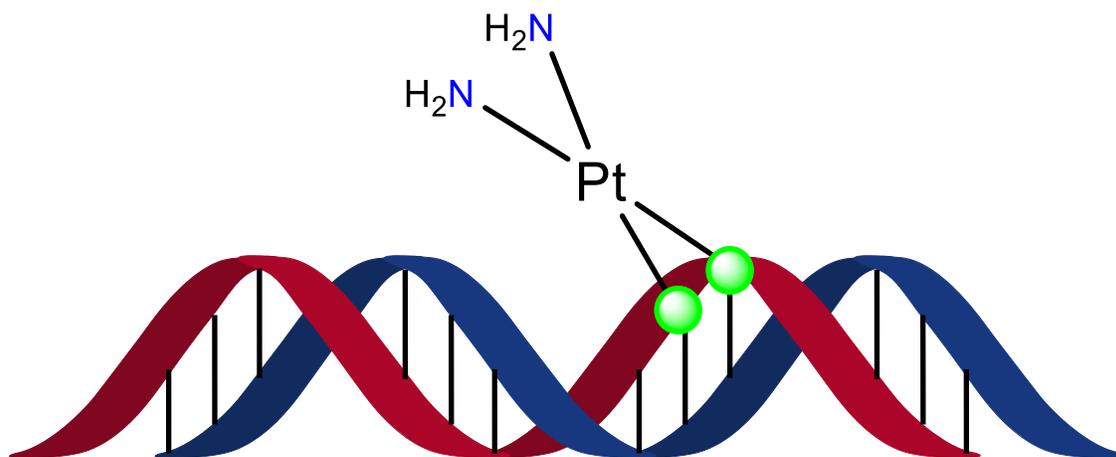


Figura 2.8 El cisplatino presenta afinidad por las bases nitrogenadas del ADN, lo anterior hace que se adhiera y promueva la apoptosis.

A pesar de haberse colocado como un medicamento de primera mano para combatir diversos tipos de cáncer, debido a los inconvenientes que este compuesto presenta (otros tipos de cáncer y toxicidad) en el cuerpo humano, se sigue buscando diversificar y aumentar los compuestos de platino con propiedades estructurales y electrónicas similares que puedan cumplir la misma función, ocasionando el menor daño posible en el organismo que ocupa el tratamiento. Un ejemplo de lo mencionado anteriormente es el carboplatino (cis-diamino(ciclobutano-1,1-dicarboxilato-O,O')platino(II)) que presenta una disminución considerable de efectos secundarios con respecto al cisplatino.^[11]

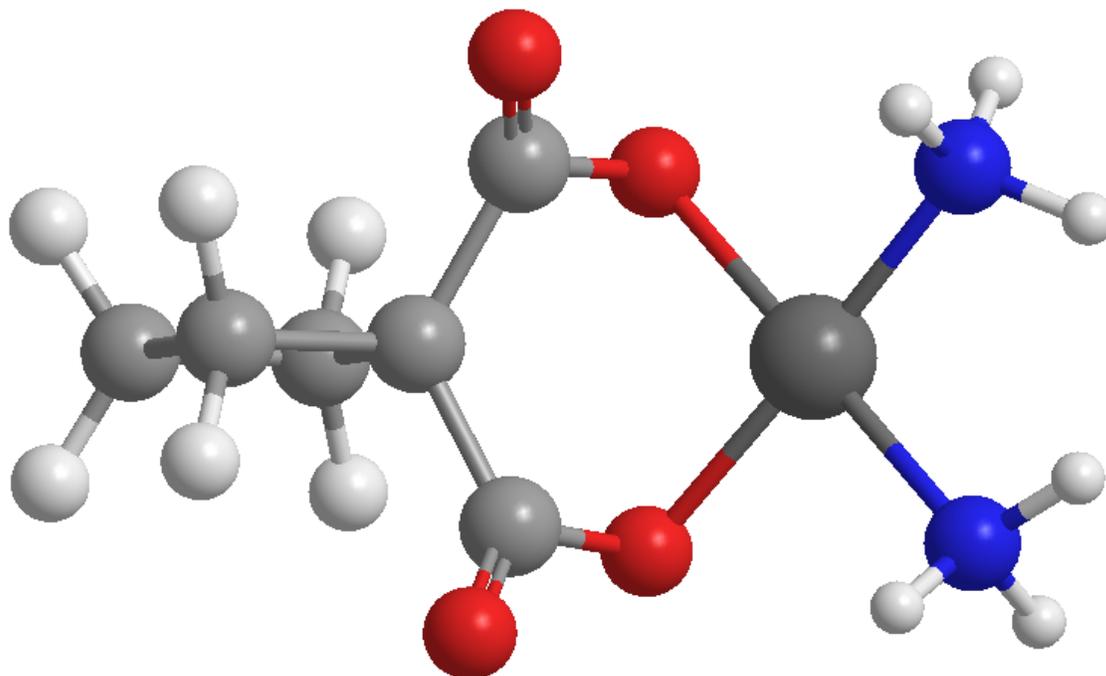


Figura 2.9. Estructura molecular del carboplatino

Hoy, se siguen investigando diversos compuestos y también en lo que concierne a investigación predominan la elucidación de los mecanismos de acción sobre las células del organismo, de este modo poder diseñar fármacos más eficientes y menos dañinos al organismo. ^[11] ^[10]

2.4. Teoría de ácidos y bases de Pearson

La teoría HSAB (por sus siglas en inglés: *Hard and soft, acids and bases*) fue desarrollada para explicar la afinidad que presentan cierto tipo de especies, por otras con características similares. Esta clasificación se sustenta en evidencia experimental que indica que las bases en general, ceden más fácilmente sus electrones a ácidos con características similares de dureza o blandura. La clasificación de ácido y base puede ser de carácter duro, blando o intermedio.

Una base *dura* es aquella que retiene los electrones más estrechamente, es decir presenta un alto valor de electronegatividad, baja polarizabilidad y tiende a oxidarse difícilmente. Por otro lado los átomos donadores que son poco electronegativos, presentan alta polarizabilidad y son fáciles de oxidar, son llamadas bases *blandas*, esto para denotar la flojedad con la que retiene los electrones.

Para las especies aceptoras de electrones, la clasificación *duro* denota su pequeño tamaño, estados de oxidación altos y no contienen pares de electrones no compartidos en su capa de valencia, esto provoca que estos posean alta electronegatividad y baja polarizabilidad. Los ácidos blandos, generalmente tienen átomos de gran tamaño, bajos estados de oxidación y contienen pares de electrones (p o d) no compartidos en su capa de valencia, lo cual provoca que tengan baja electronegatividad y baja polarizabilidad.

Existe una clasificación adicional para aludir a determinado tipo de especies que no se pueden colocar en la clasificación de *duro* ó *débil*, debido a consideraciones adicionales que se debe hacer sobre la especie. Se les conoce a estas especies como *de frontera*, *límite* o *intermedias*.

Tabla 2. Ácidos y bases clasificadas como duras, blandas e intermedias.

Duro	Blando
<p>Base</p> <p>H₂O, OH⁻, F⁻, CH₃CO₂⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, ClO⁴⁻, NO³⁻, ROH, RO⁻, R₂O, NH₃, RNH₂, N₂H₄</p> <p>Ácidos</p> <p>H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺</p> <p>Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺</p> <p>Al³⁺, Sc³⁺, Ga³⁺, In³⁺, La³⁺</p> <p>N³⁺, Cl³⁺, Gd³⁺, Lu³⁺, Cr³⁺, Co³⁺, Fe³⁺, As³⁺, CH₃Sn³⁺</p> <p>Si⁴⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺, Pu⁴⁺, Ce³⁺, Hf⁴⁺, WO⁴⁺, Sn⁴⁺</p> <p>UO₂²⁺, (CH₃)₂Sn²⁺, VO²⁺, MoO³⁺</p> <p>BeMe₂, BF₃, B(OR)₃, Al(CH₃)₃, AlCl₃, AlH₃, RPO²⁺, ROPO²⁺, RSO²⁺, ROSO²⁺, SO₃, I⁷⁺, I⁵⁺, Cl⁷⁺, Cr⁶⁺, RCO⁺, CO₂, NC⁺</p> <p>HX (hidrógeno ligado a otras moléculas)</p>	<p>Bases</p> <p>R₂S, R₅H, RS⁻, I⁻, SCN⁻, S₂O₃²⁻, R₃P, R₃As, (RO)₃P, CN⁻, RNC, CO, C₂H₄, C₆H₆, H⁻, R⁻</p> <p>Ácidos</p> <p>Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Tl⁺, Hg⁺</p> <p>Pd²⁺, Cd²⁺, Pt²⁺, Hg²⁺, CH₃Hg⁺, Co(CN)₅²⁻, Pt⁴⁺, Te⁴⁺</p> <p>Tl³⁺, Tl(CH₃)₃, BH₃, Ga(CH₃)₃</p> <p>GaCl₃, GaI₃, InCl₃</p> <p>RS⁺, RSe⁺, RTe⁺</p> <p>I⁺, Br⁺, HO⁺, RO⁺</p> <p>I₂, Br₂, ICN, etc</p> <p>Trinitrobenceno, etc.</p> <p>Cloranil, quinonas, etc.</p> <p>Tetracianoetileno, etc.</p> <p>O, Cl, Br, I, N, RO, RO₂</p> <p>M^o (átomos metálicos)</p> <p>Metales puros</p> <p>CH₂, Carbenos</p>
Intermedios	
<p>Bases</p> <p>C₆H₅NH₂, C₅H₅N, N³⁻, Br⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻, N₂</p> <p>Ácidos</p> <p>Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, Rh³⁺, Ir³⁺, B(CH₃)₃, SO₂, NO⁺, Ru²⁺, Os²⁺, R₃C⁺, C₆H₅⁺, GaH₃</p>	

2.5. Teoría de campo cristalino

Para explicar las propiedades magnéticas y espectrales que adoptan los compuestos de coordinación, se desarrolló una teoría en la que supone la interacción del catión metálico como una carga positiva y los ligantes como cargas negativas alrededor del núcleo metálico; dicha teoría fue modificada posteriormente con nuevos datos experimentales (Teoría Campo-Ligante); inicialmente fue planteada para el estado sólido y adaptada a los compuestos de coordinación más adelante. [12]

Para el desarrollo de la teoría de campo cristalino se parte de la definición de orbitales atómicos de los metales de transición (orbitales d), pues considera que estos orbitales (ion metálico libre aislado en el espacio) son degenerados. [13]

Se propone que mientras los ligantes L se aproximan al ion metálico en el octaedro de las direcciones $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$; aquellos ligantes que se acercan en las direcciones de los ejes, desestabilizan a los orbitales $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2} , debido la interacción del ligante, (que se consideran como cargas puntuales negativas), y se mueven a una mayor energía; a este grupo de orbitales se les denota con la operación de simetría e_g , o se denotan mediante el símbolo d^σ , ya que apuntan en las direcciones de enlace σ ; mientras que los orbitales que no apuntan en dirección a los ejes, es decir los orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , se ven menos desestabilizados, se les denota con t_{2g} o d^π , ya que a pesar de no apuntar en dirección de los ligantes pueden formar enlaces π con los ligantes; el valor de la diferencia de energía entre e_g y t_{2g} se denomina con Δ o $10 Dq$, este valor depende de la naturaleza del ligante.

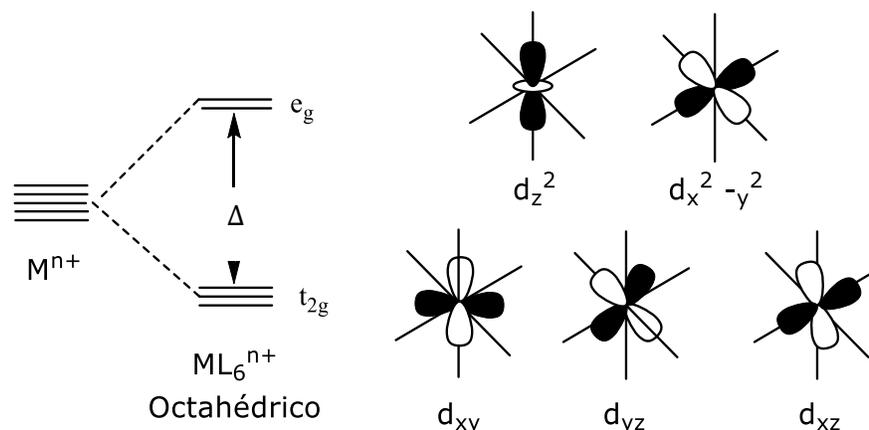


Figura 2.10 Efecto de los ligantes L en los orbitales d de un ion metálico para formar un compuesto octaédrico según la teoría de campo cristalino.

Algunas especies como Mo^0 , Co^{III} , Re^I , Fe^{II} , Ir^{III} y Pt^{IV} , muestran una gran preferencia por una geometría octaédrica, esto es consecuencia de que tengan una configuración electrónica d^6 , es decir 6 electrones que llenan por completo los orbitales d_{π} , dejando así a los d_{σ} vacíos, dando en su forma de espín bajo $t_{2g}^6 e_g^0$, aunque si el valor de Δ es lo suficientemente pequeño, los electrones pueden sufrir un rearrreglo y quedar en su forma de espín alto $t_{2g}^4 e_g^2$, en ella los espines están todos alineados, como lo dicta la regla de Hund, y es favorecida como consecuencia del desapareamiento de varios electrones en los distintos orbitales del mismo nivel energético, entonces las interacciones electrón-electrón se ven reducidas.

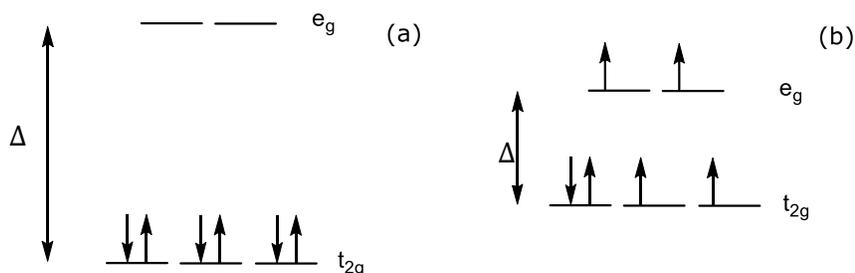


Figura 2.11 Formas de espín bajo (a) y espín alto (b) para compuestos octaédricos con una configuración electrónica d^6 .

El estado de espín de los compuestos de coordinación puede ser determinado por medio de la medición del momento magnético del compuesto; un compuesto con configuración electrónica d^6 de bajo espín será *diamagnético*, lo que se verá reflejado en lo pobremente afectado que será el compuesto por algún campo magnético. Por el contrario, la misma configuración d^6 en la forma de alto espín será *paramagnética*, es decir será atraída por el campo magnético.

Si en un compuesto de coordinación con geometría octaédrica, el eje z sufre una elongación, los orbitales que tienen una componente en dicho eje experimentarán una reducción de repulsión electrostática de los ligantes y se volverán más estables, mientras que los orbitales restantes aumentarán en energía.

Hay una gran variedad de compuestos de platino ligados a sistemas heterocíclicos de nitrógeno y a tiolatos, en su gran mayoría con biperidina como unidad principal. [19, 20, 21]

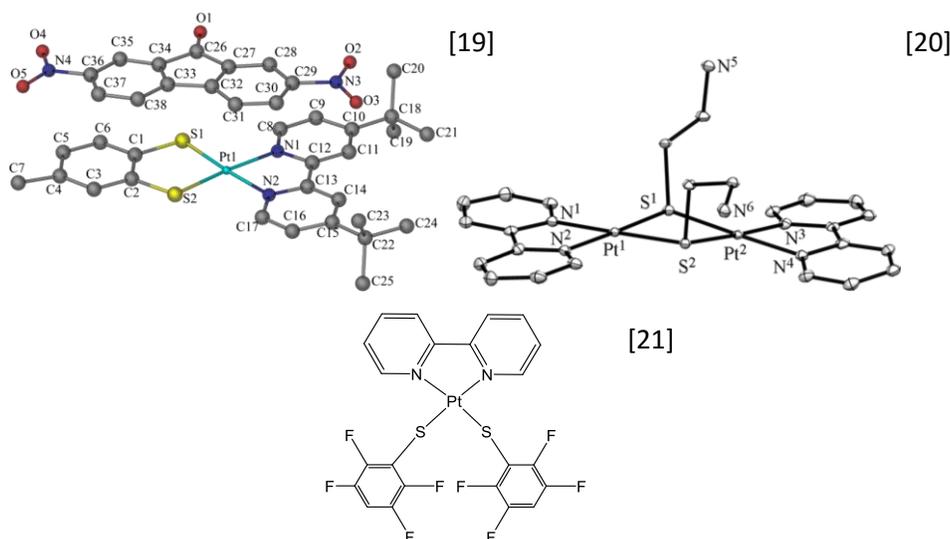


Figura 2.13. Sistemas tipo con biperidina y tiolatos como unidades principales.

2.7. Tiabendazol como ligante en compuestos de coordinación

El tiabendazol fue patentado en 1962 [22], debido a que se encontró que podía ser utilizado como antihelmíntico, es decir tiene actividad efectiva contra enfermedades ocasionadas por hospedar helmintos y vermes.

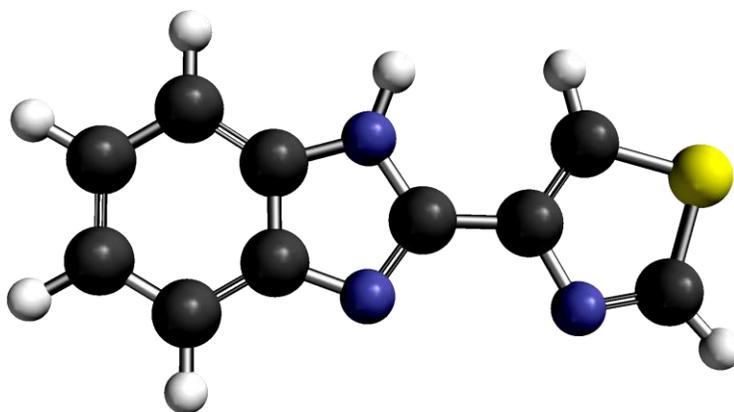


Figura 2.14. Estructura del 2-(4-tiazolil)benzimidazol

El tiabendazol (*2-(4-tiazolil)benzimidazol*) adquirió un gran interés como ligante en compuestos de coordinación^[19] debido a los dos átomos de nitrógeno terciarios que le permiten hacer de ligante bidentado (más estable que ligantes monodentados), también cuenta con un átomo de nitrógeno secundario en el fragmento benzimidazólico y un átomo de azufre en el fragmento del tiazol que cuentan con pares electrónicos disponibles para fungir el papel de donadores y así formar enlaces con distintos ácidos.

Con el objetivo de estudiar aplicaciones potenciales (actividad biológica, luminiscencia, macromoléculas), se han preparado compuestos de coordinación con diversos metales de transición y tiabendazol, por ejemplo, el catión Ag^+ al formar compuestos de coordinación con tiabendazol puede presentar diferentes modos de coordinación en un mismo compuesto: en el primer caso un compuesto monometálico, en el segundo un compuesto un compuesto bimetálico (Figura 2.15).^[14]

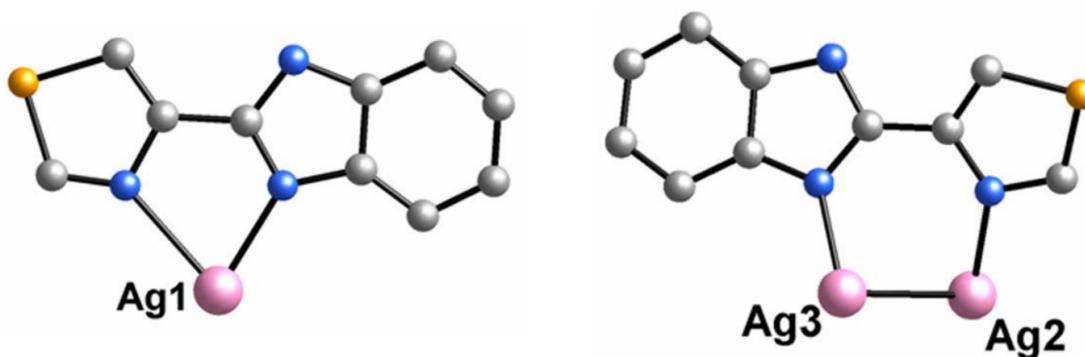


Figura 2.15 Fragmentos del ión Ag^+ con una unidad de tiabendazol, monometálico y bimetálico.

Hay escasos ejemplos descritos en la literatura de cationes metálicos ligados a tiabendazol^[18] que tienden a formar dímeros moleculares, es decir tienden a agruparse 2 entidades moleculares, a través de enlaces

puente por los ligandos unidos al centro metálico, por ejemplo el Co^{II} presenta este comportamiento. El compuesto 1 (Figura 2.16) se obtiene como producto mayoritario

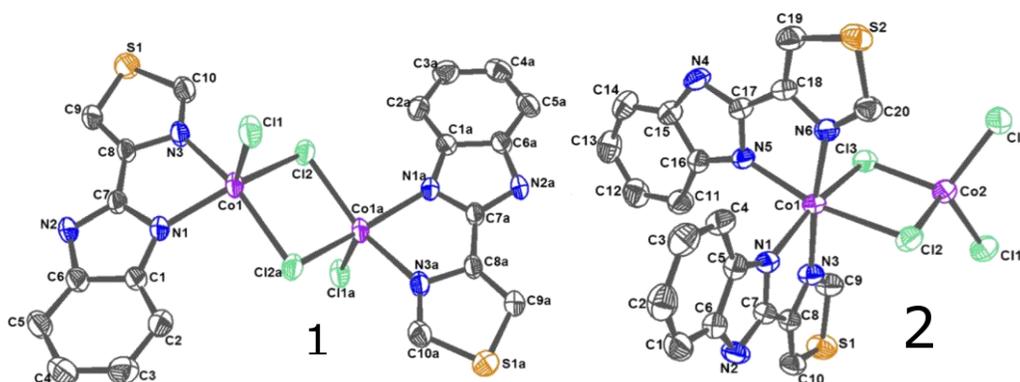


Figura 2.16 Modos de coordinación del cobalto en estado de oxidación II de compuestos con la fórmula. [18]

Existen muy pocos compuestos de lantánidos ligados a tiabendazol en la literatura; en general se encuentran coordinados a cuatro unidades de tiabendazol debido a los sitios de coordinación disponibles. Se conocen los compuestos con lantano, cerio, praseodimio, samario, terbio y holmio. [17]

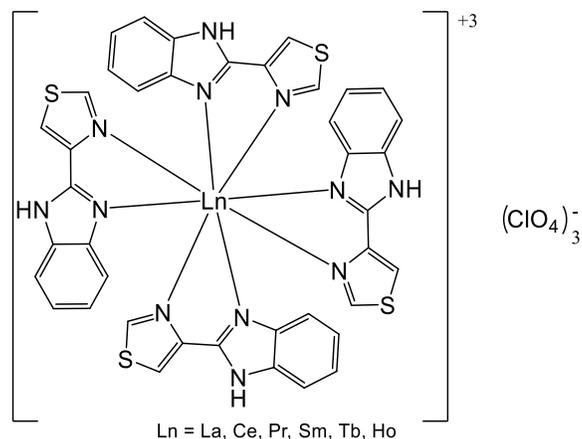


Figura 2.16. Compuestos de coordinación de tiabendazol con lantánidos.

En cuanto a los cationes metálicos con propiedades químicas similares a los del platino (PGM), ligados a tiabendazol que se encuentran reportados en la literatura son escasos, solamente se conocen con los cationes metálicos Ru^{II} y Pd^{II} . De la misma familia (del platino), el níquel puede formar compuestos con una, dos y tres unidades de tiabendazol ^[15] ^[16], contrastando con el Pt^{II} y Pd^{II} , que al formar compuestos de geometría cuadrada plana en esos estados de oxidación, pueden aceptar máximo 2 unidades de dicho ligante.

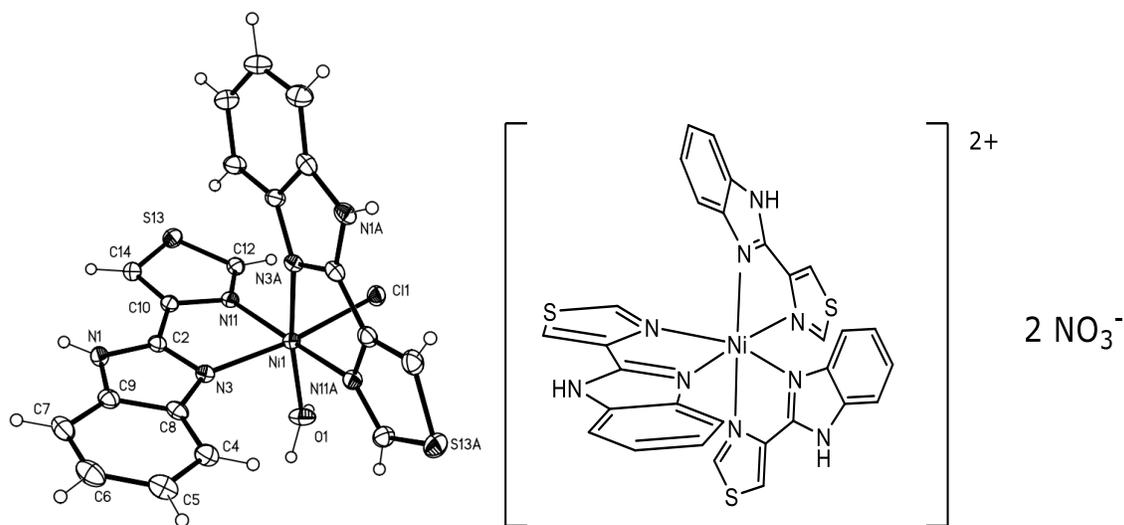


Figura 2.17. Compuestos de Níquel con más de un equivalente de tiabendazol como ligante coordinado.

En este contexto, el probado potencial farmacológico de ambos, el tiabendazol y las especies de platino, representa un incentivo para la preparación de compuestos de coordinación incluyendo ambos.

2.8. Compuestos del tipo $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{TBZ})]$

Hay un antecedente primordial para el presente trabajo y es el artículo de 2011 en el que nuestro grupo de trabajo (Torrens et al.) [28], se reportan los compuestos de tipo $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{TBZ})]$ donde R es $\text{C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-4$ y C_6HF_4-4 , en los cuales se descubre que la forma más estable en la que existen es debido a la formación de dímeros, se propone que este fenómeno tiene lugar debido a la afinidad que tiene el platino por el azufre (de otra unidad monomérica del compuesto tipo $[\text{Pt}(\text{SR}_F)_2(\text{TBZ})]$) más que por un nitrógeno del tiabendazol. Lo anterior se puede observar por la difracción de rayos x del monocristal de dichos compuestos y por resonancia magnética nuclear. [28]

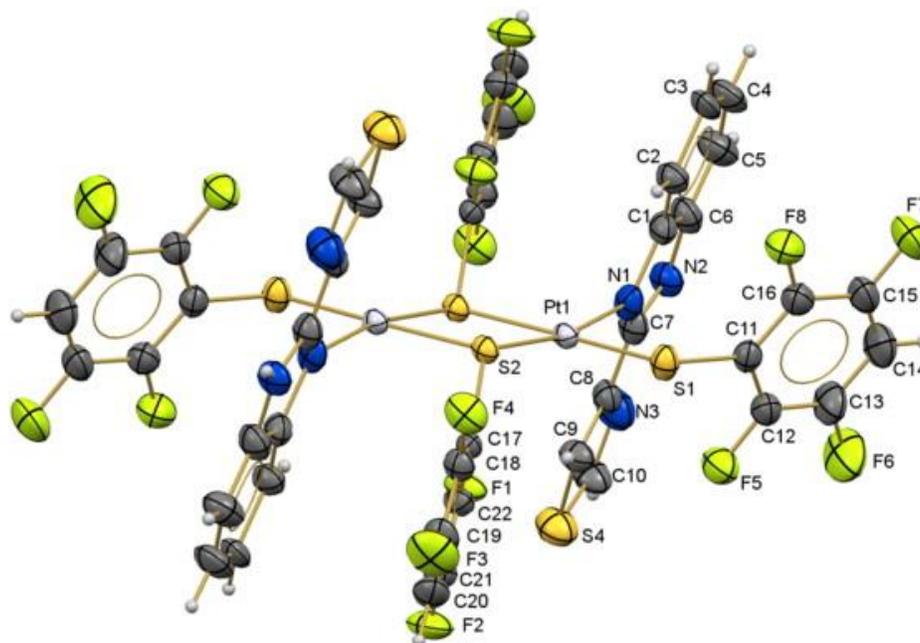
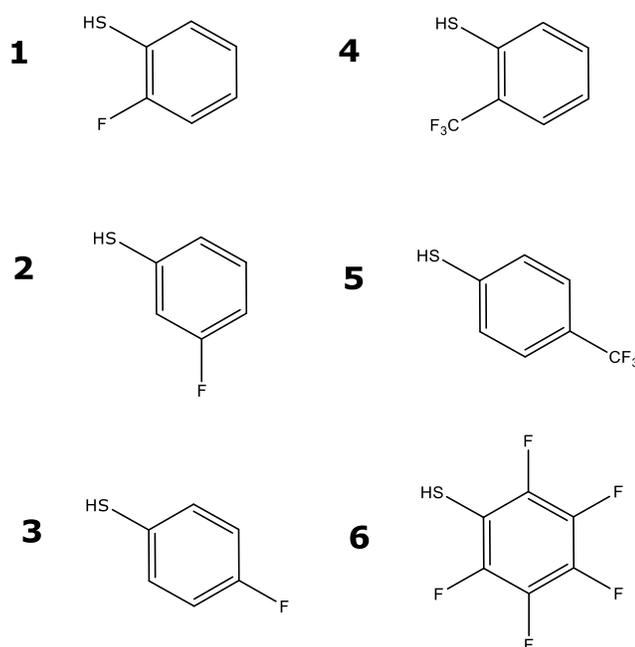


Figura 2.18 Estructura molecular del compuesto $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-4)_2(\text{TBZ})]$, en el cual se observa que la conformación más estable de la molécula es adoptar la forma del dímero.

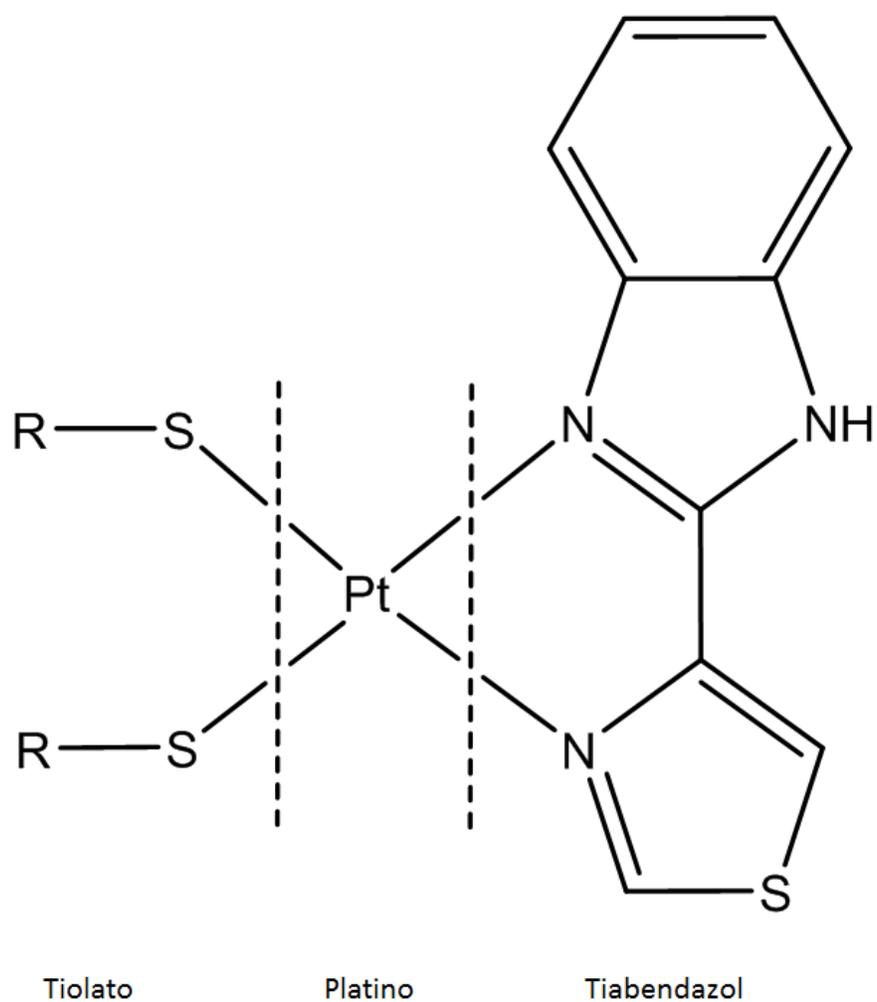
3. Objetivos

- I. Sintetizar una serie de compuestos de coordinación de platino (II) tipo $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{TBZ})]$ partiendo de $[\text{PtCl}_2(\text{TBZ})]$, con los tiolatos fluorados $(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{F}-x))^-$, $x = 2, 3, 4$; $(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-x))^-$, $x = 2, 4$ y $(\text{SC}_6\text{F}_5)^-$ como ligantes aniónicos (Figura 3.1), en las condiciones más favorables de reacción. Los compuestos de dicha serie fueron preparados partiendo de los tioles que se enlistan a continuación:



- II. Caracterizar la familia de compuestos $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{TBZ})]$ por medio de técnicas convencionales:
- Resonancia magnética nuclear
 - Espectroscopía de infrarrojo
 - Análisis elemental

La estructura general de los compuestos que conforman el presente trabajo, tiene la siguiente disposición:



4. Procedimiento experimental

Para la síntesis de los compuestos se utilizaron los reactivos que a continuación se enlistan:

Tabla 4.1 Lista, pureza y marca de los reactivos.

Reactivo	Pureza/Grado	Marca
Acetato de plomo(II)	98	Merck
Tetracloroplatinato de potasio	98	Sigma- Aldrich
o-fluorotiofenol	97	Sigma- Aldrich
m-fluorotiofenol	95	Sigma- Aldrich
p-fluorotiofenol	98	Sigma- Aldrich
Pentafluorotiofenol	97	Sigma- Aldrich
o-(trifluorometil)tiofenol	96	Sigma- Aldrich
p-(trifluorometil)tiofenol	98	Sigma- Aldrich
Tiabendazol	≥99	Sigma- Aldrich

Los disolventes fueron obtenidos de fuentes comerciales y empleados sin tratamiento adicional; no recibieron tratamiento previo a su uso, ya que la nula problemática que representa para los experimentos exime la necesidad del mismo.

Los experimentos de análisis elemental para todos los compuestos fueron realizados en el analizador Perkin-Elmer 2400 para carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (CHNS), de la Unidad de Servicios en Apoyo a la Investigación e Industria (USAII).

La obtención de los espectros de infrarrojo fue realizada en un espectrómetro Perkin-Elmer FT-IR/FT-FIR Spectrum 400 con rango de 4000 a 400 cm^{-1} , por la técnica de Reflexión Total Atenuada (ATR); en la Unidad de Servicios en Apoyo a la Investigación e Industria.

Los experimentos de resonancia magnética nuclear fueron realizados en equipos de 400 MHz, en el caso de ^1H los espectros fueron referenciados con TMS en un equipo Varian MR. Los núcleos de ^{19}F fueron obtenidos en un equipo Varian VNMRS, usando como referencia ácido trifluoroacético; para todos los experimentos se usó como disolvente cloroformo deuterado CDCl_3 .

Síntesis de los tiolatos de plomo(II) $[\text{Pb}(\text{SR}_\text{F})_2]$

Para todos los tiolatos de plomo se utilizó la misma técnica de síntesis descrita por Shaw, Robert-Alfred y Woods en 1971. ^[23] Se pesaron los equivalentes de acetato de plomo y se midieron en pipeta volumétrica los equivalentes de tiol para obtener 20 g del tiolato plomo(II) correspondiente.

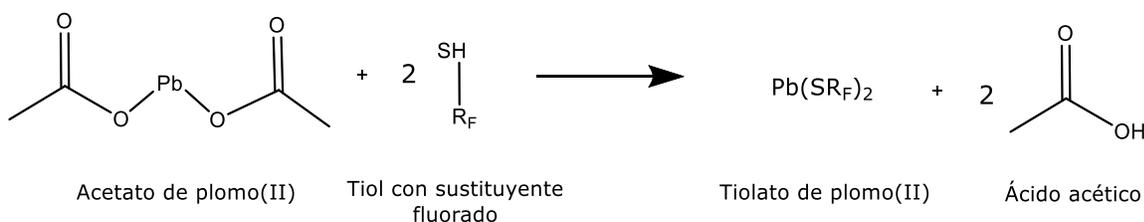


Figura 3.2 Reacción general para la síntesis de los tiolatos de plomo(II)

Se procedió a lavar el precipitado con una mezcla de agua/etanol (1:1), una vez seco el producto fue almacenado.

Síntesis de $[\text{PtCl}_2(\text{TBZ})]$

Se utilizó el procedimiento descrito en la literatura por nuestro grupo de trabajo para preparar el (2-(4-Tiazolil)benzimidazol)dicloroplatino(II). ^[24]

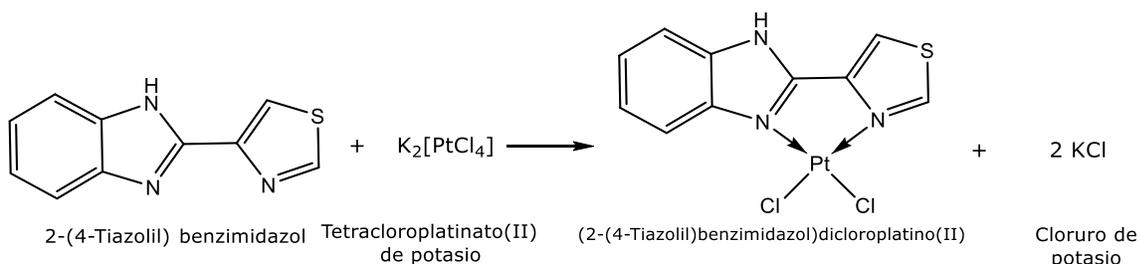


Figura 3.3 Reacción de síntesis del compuesto (2-(4-Tiazolil)benzimidazol)dichloroplatino(II).

En una disolución de acetona/agua en agitación (1:1) se agregaron 0.1332 g de tetracloroplatinato de potasio a 0.6461 g de 2-(4-tiazolil) benzimidazol y se dejó a reflujo por un día, se filtró el producto, finalmente fue lavado con agua y acetona fría, para ser almacenado. El rendimiento de la reacción fue de 91.6%.

Síntesis de los compuestos de tipo $[\text{Pt}(\text{SR}_F)_2(\text{TBZ})]$

Para la síntesis de los compuestos del presente trabajo se utilizó el método descrito por la literatura para los compuestos de este tipo. En 20 mL de acetona se disolvieron los equivalentes de $[\text{PtCl}_2(\text{TBZ})]$ para obtener 150 mg de cada compuesto, posteriormente se agregaron los equivalentes del respectivo tiolato de plomo (II) disueltos en acetona

En la tabla 3 se presenta el rendimiento de cada compuesto

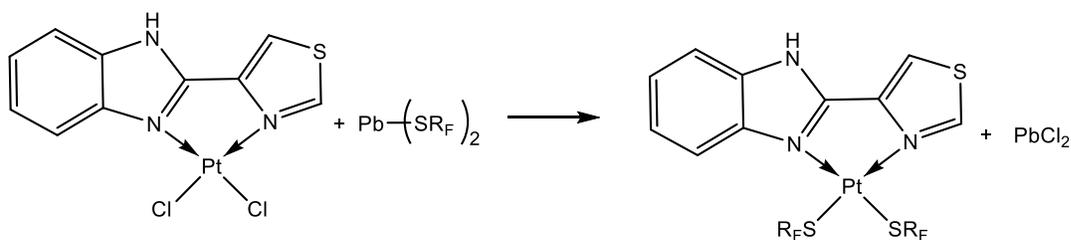
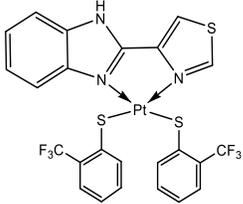
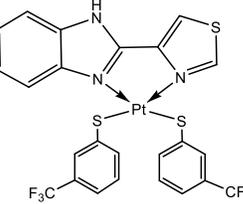
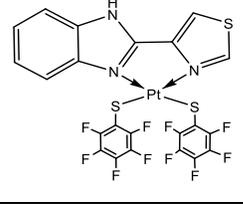
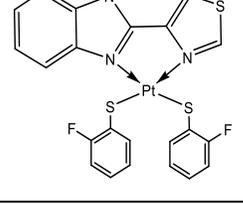
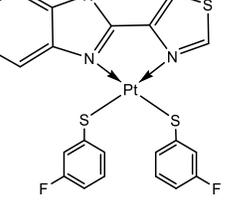
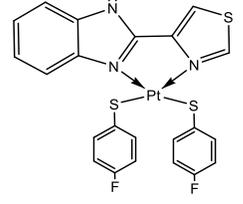


Figura 3.2 Reacción general para la síntesis de los compuestos tipo $[\text{Pt}(\text{SR}_F)_2(\text{TBZ})]$.

Tabla 3. Rendimiento de los compuestos tipo $[\text{Pt}(\text{SR}_F)_2(\text{TBZ})]$.

Compuesto	Eq. Esperados (mol)	Eq. Obtenidos (mol)	Rendimiento
	2.35×10^{-4}	2.01×10^{-4}	85.53%
	2.35×10^{-4}	1.91×10^{-4}	80.95%
	2.14×10^{-4}	1.71×10^{-4}	79.81%
	2.68×10^{-4}	1.8×10^{-4}	67.20%
	2.68×10^{-4}	2.09×10^{-4}	78.09%
	2.68×10^{-4}	1.75×10^{-4}	65.32%

5. Resultados

5. 1. Caracterización de los compuestos tipo $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{F-x}))(\text{TBZ})]$ $x= 2, 3, 4$

5.1.1 Caracterización del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2(\text{TBZ})]$

Espectroscopía de infrarrojo

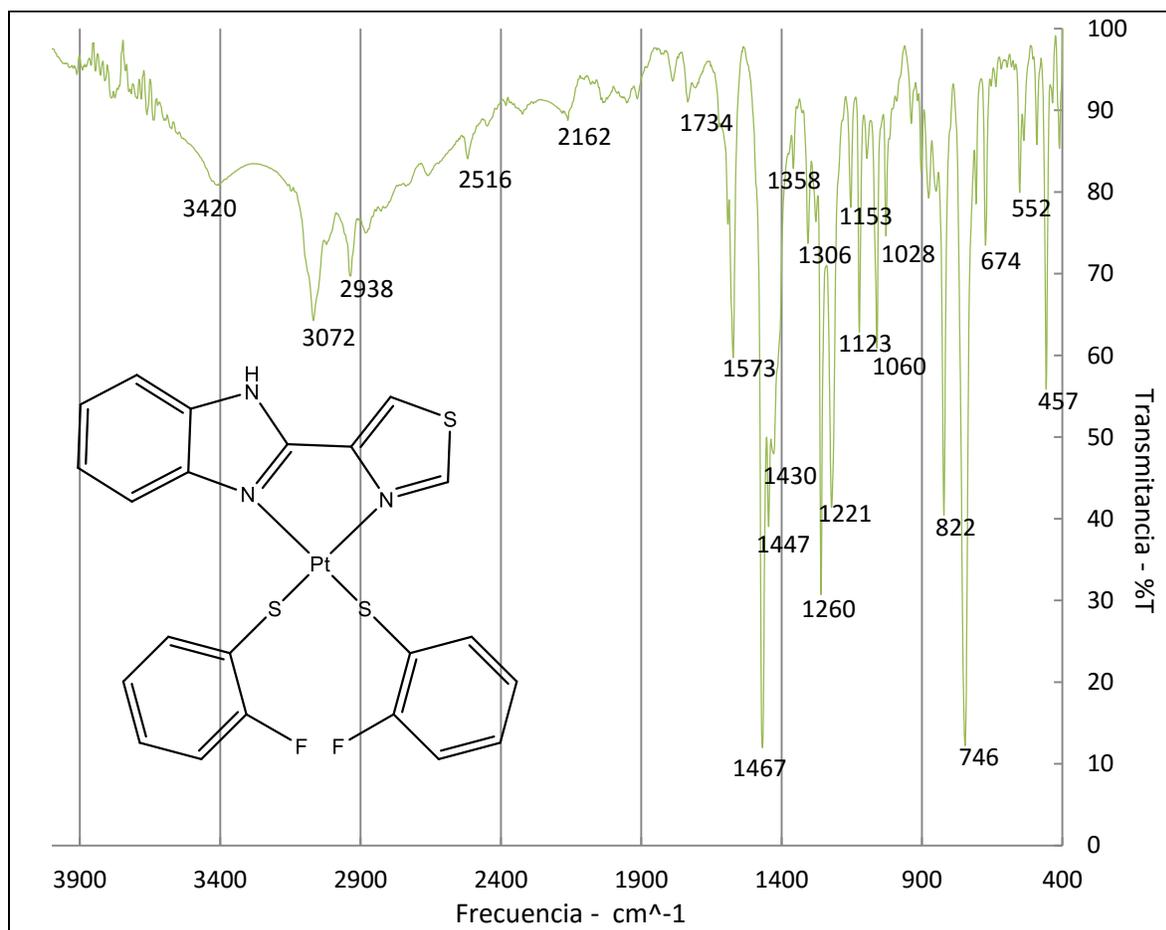


Figura 5.1 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2(\text{TBZ})]$

Señales en IR

Tiabendazol(cm^{-1}): 3420, 3072, 1573; 1430, 1467, 1221, 746.

Tiolato(cm^{-1}): 1260, 1060, 822.

Se observan (Figura 5.1) las bandas asignadas a los diferentes grupos funcionales presentes en el fragmento de tiabendazol en 3420 cm^{-1} para el

enlace N-H, en 3072 cm^{-1} , para el enlace C-H_{arm} 1430 cm^{-1} , se encuentra la señal correspondiente al enlace C=N en 1573 cm^{-1} , la banda asignada al enlace C-N se ubica en 1221 cm^{-1} . La banda para el fragmento de tiazol del enlace C-S se ubica en 746 cm^{-1} . [25][26]

Se sabe que para los compuestos C_{arm}-F presentan señales de gran intensidad en de $1270\text{ a }1100\text{ cm}^{-1}$ el espectro exhibe bandas debido ubicadas en la zona 1260 cm^{-1} . [25][26]

Particularmente para el compuesto se observan los sobretonos asociados a una bisustitución del anillo aromático orientada en posición orto en la región de $1900\text{ a }1700\text{ cm}^{-1}$ y una banda en 746 cm^{-1} . [29]

Resonancia magnética nuclear

RMN ^1H

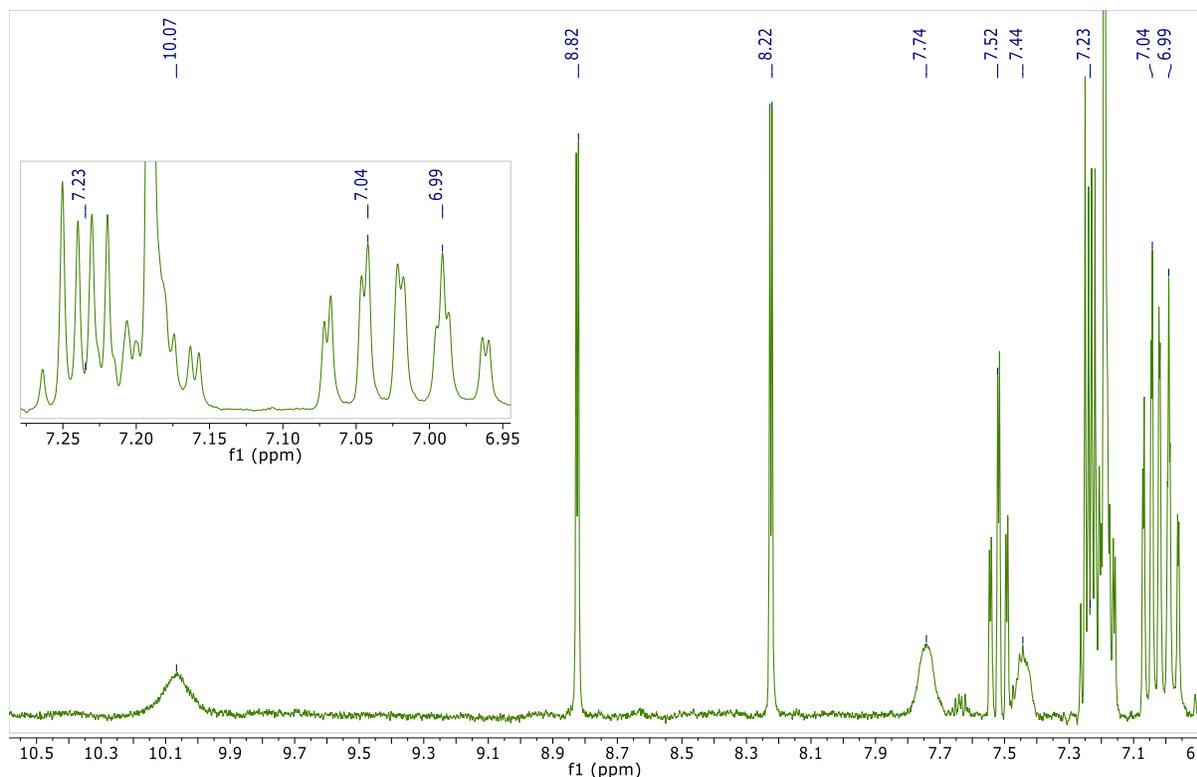


Figura 5.2 Espectro de RMN ^1H del compuestos $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)_2(\text{TBZ})]$

Se observan las señales del tiabendazol (Figura 5.2); a un desplazamiento $\delta=10.0$ ppm como una señal muy relajada correspondiente al hidrógeno unido a nitrógeno del fragmento de benzimidazol; es característico que el tiempo de relajación de los hidrógenos unidos a heteroátomos sea muy corto, por lo que no se puede traducir en una señal bien definida, si no en un área que recorre una asignación del espectro más grande de lo esperado. Las señales, mostradas subsecuentemente en el espectro (de izquierda a derecha), correspondientes a los hidrógenos del tiabendazol y del tiolato. Se muestran las señales de los hidrógenos en desplazamientos $\delta=8.82$ y 7.74 ppm que corresponden al fragmento del tiazol.

Las señales del tiolato se muestran posicionadas en el cuadro de la esquina superior izquierda del espectro (Figura 5.2) para mayor claridad; la multiplicidad de los mismos da dos tripletes muy juntos, en el que los últimos picos de cada señal se superponen en un desplazamiento de $\delta=7.044$ y 6.99 ppm y corresponden a los hidrógenos de las posiciones 3 y 5 del fragmento de tiolato; se espera otra señal correspondiente al hidrógeno posicionado en 4, la cual se propone, queda oculta debido a la señal de cloroformo deuterado $CDCl_3$ ubicada en la región de 7.35 a 7.20 ppm, dicha señal presenta en la base dos señales extra en la base, la que se propone es la señal faltante.

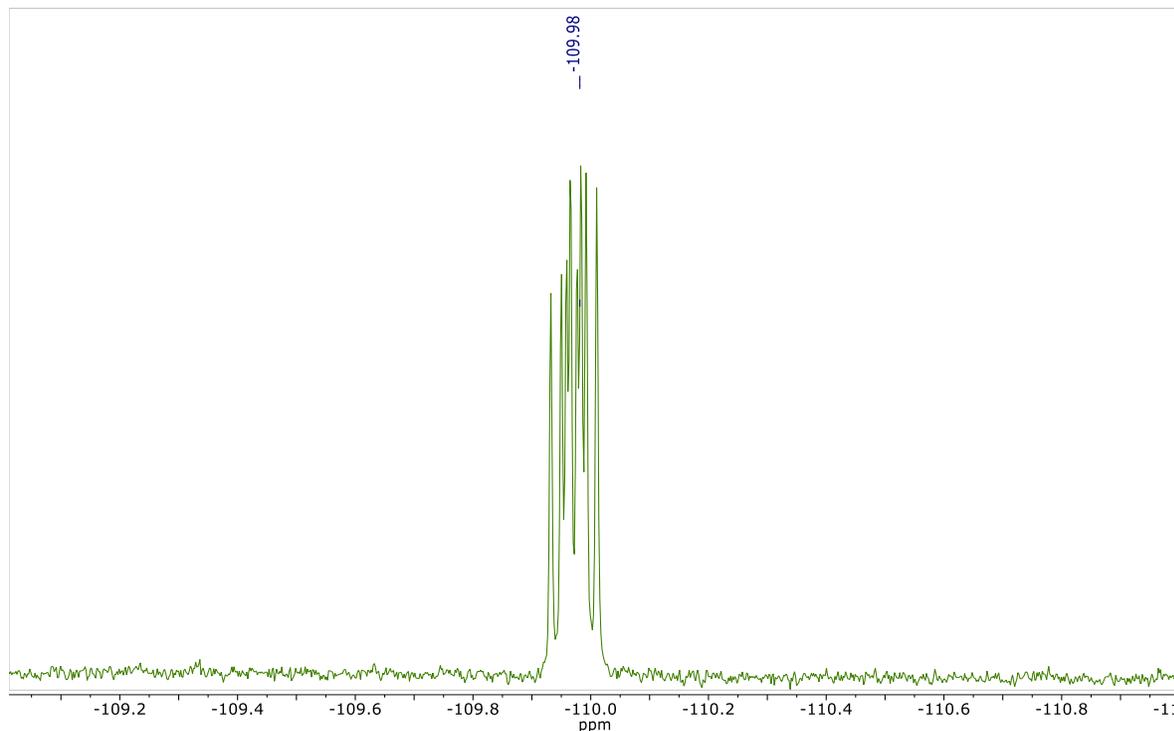
RMN ^{19}F 

Figura 5.3 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)_2(\text{TBZ})]$

Por último, en el espectro de flúor RMN ^{19}F se muestra una señal en un desplazamiento de $\delta = -109.98$ ppm correspondiente a los átomos de flúor en el tiolato, los cuales presentan una multiplicidad debido al acoplamiento con los hidrógenos aledaños a su ubicación en el anillo aromático, e inclusive presentando señales de segundo orden.

Análisis elemental X teórico/calculado: C 40.61/39.28; H 2.32/1.8; N 6.46/6.465; S 14.78/13.7.

5.1.2. Caracterización del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\text{TBZ})]$

Espectroscopía de infrarrojo

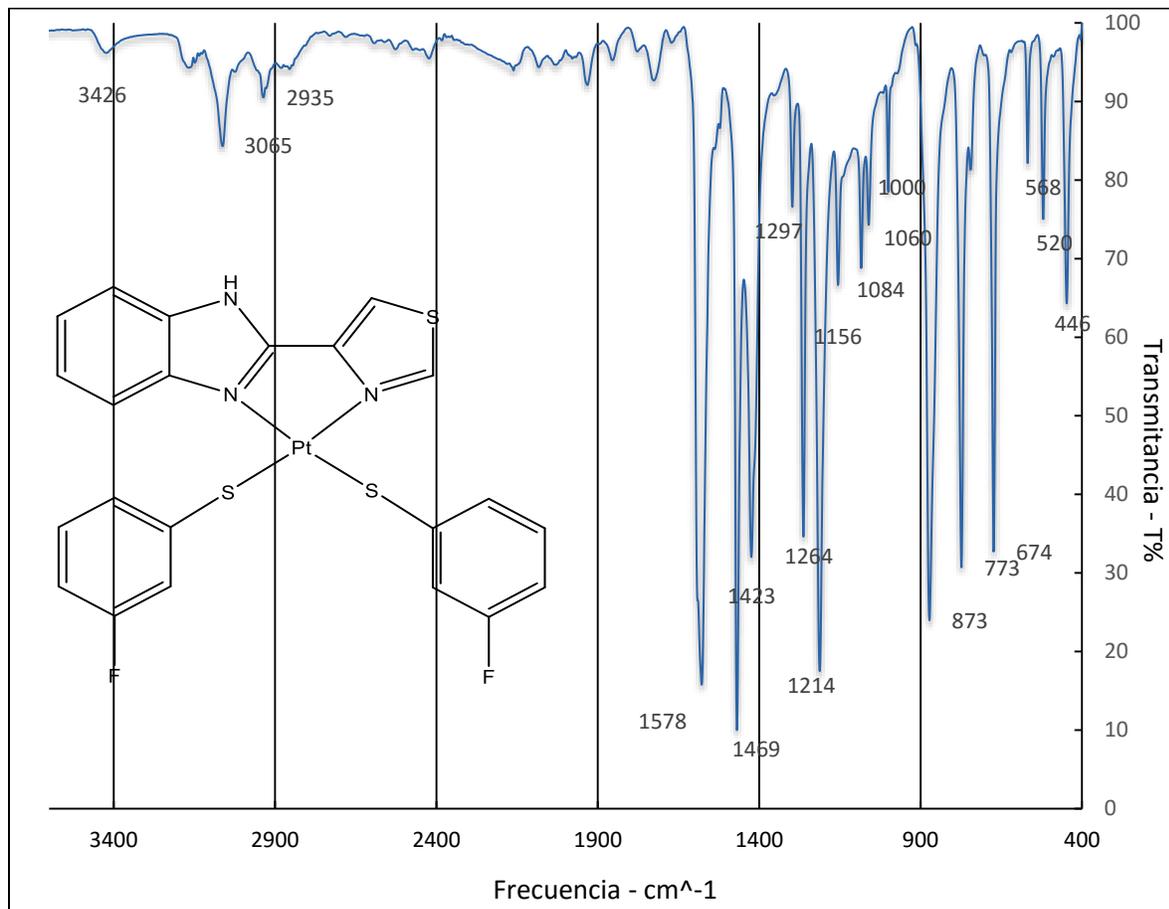
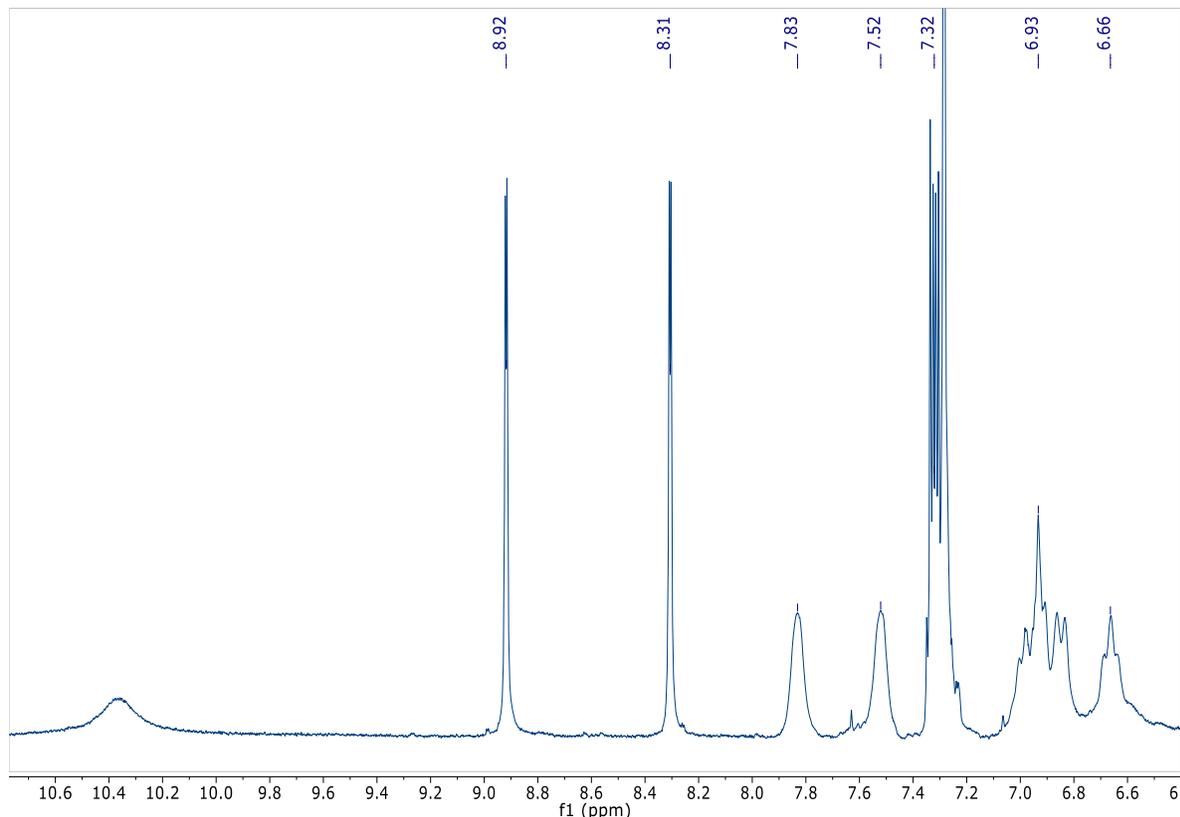


Figura 5.4 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\text{TBZ})]$
 Bandas de tiabendazol (cm^{-1}): 3426, 3065, 3063, 1578, 1469, 1423, 1214, 773.

Tiolato (cm^{-1}): 1264, 1000, 873.

Para el compuesto están los sobretonos particulares de un anillo aromático bisustituido en posición meta, por lo que presenta señales características en la región un poco arriba de 1900 hasta 1650 cm^{-1} y la señal de confirmación característica en 674, 773 y 857 cm^{-1} .

Resonancia magnética nuclear

RMN ^1H Figura 5.4 Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2(\text{TBZ})]$

Se observan las señales anteriormente atribuidas al tiabendazol en los desplazamientos: $\delta=10.4$ ppm se le asigna al hidrógeno enlazado al nitrógeno; $\delta=8.92$ y 8.31 ppm corresponden al fragmento del tiazol; $\delta=7.8$, 7.5 y 7.3 ppm a los hidrógenos del anillo bencénico, esta última señal converge ligeramente en la misma área que la señal de cloroformo deuterado CDCl_3 .

Para las señales de los hidrógenos que correspondientes al fragmento del tiolato monosustituido se esperan 3 señales, en el espectro (Figura 5.4) se observa como todas las señales se enciman en un área (de 7.1 a 6.4 ppm) en la que no es posible realizar una asignación a cada una, aunque se

pueden observar fragmentos de picos esperados de dichos hidrógenos, por lo que se asume, se encuentran presentes.

RMN ^{19}F

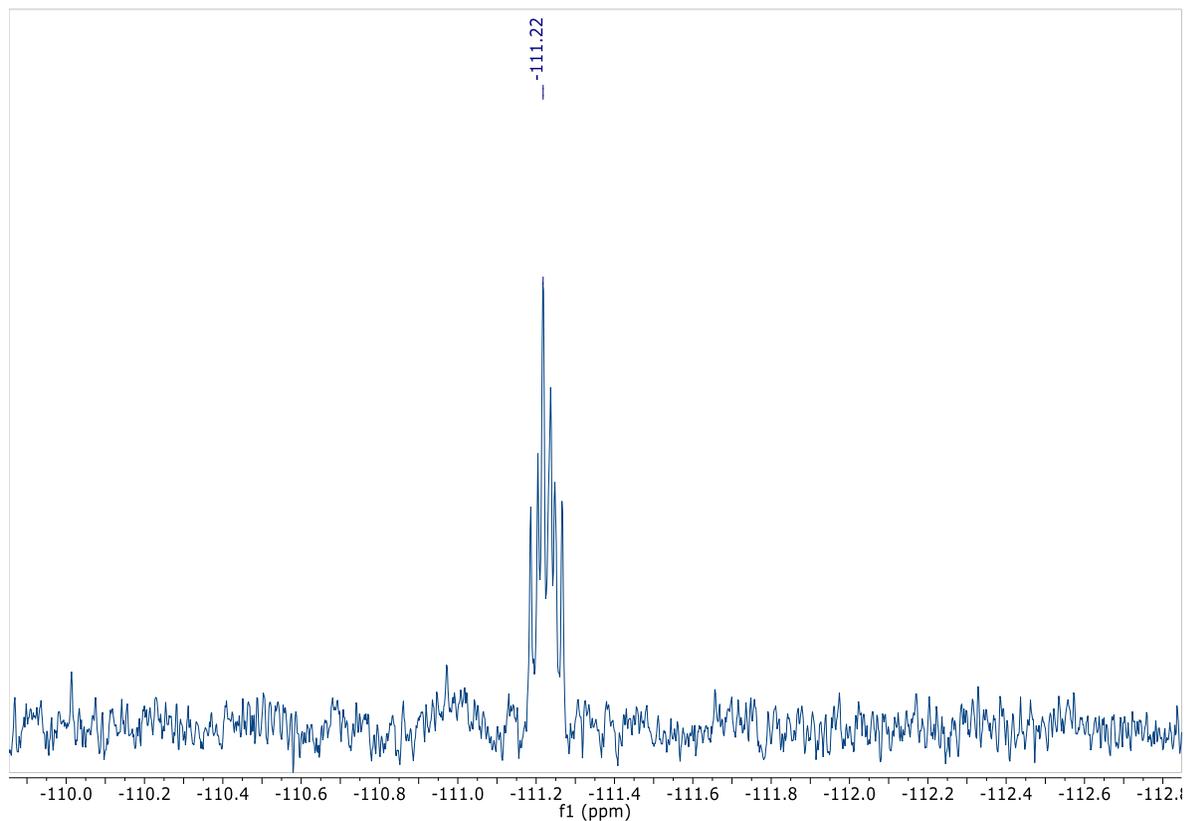


Figura 5.5 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2(\text{TBZ})]$

La señal de fluór está a un desplazamiento químico de $\delta = -111.22$ ppm. Se presenta como un multiplete debido al acoplamiento que tiene con los hidrógenos aledaños.

5.1.3. Caracterización del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\text{TBZ})]$

Espectroscopía de infrarrojo

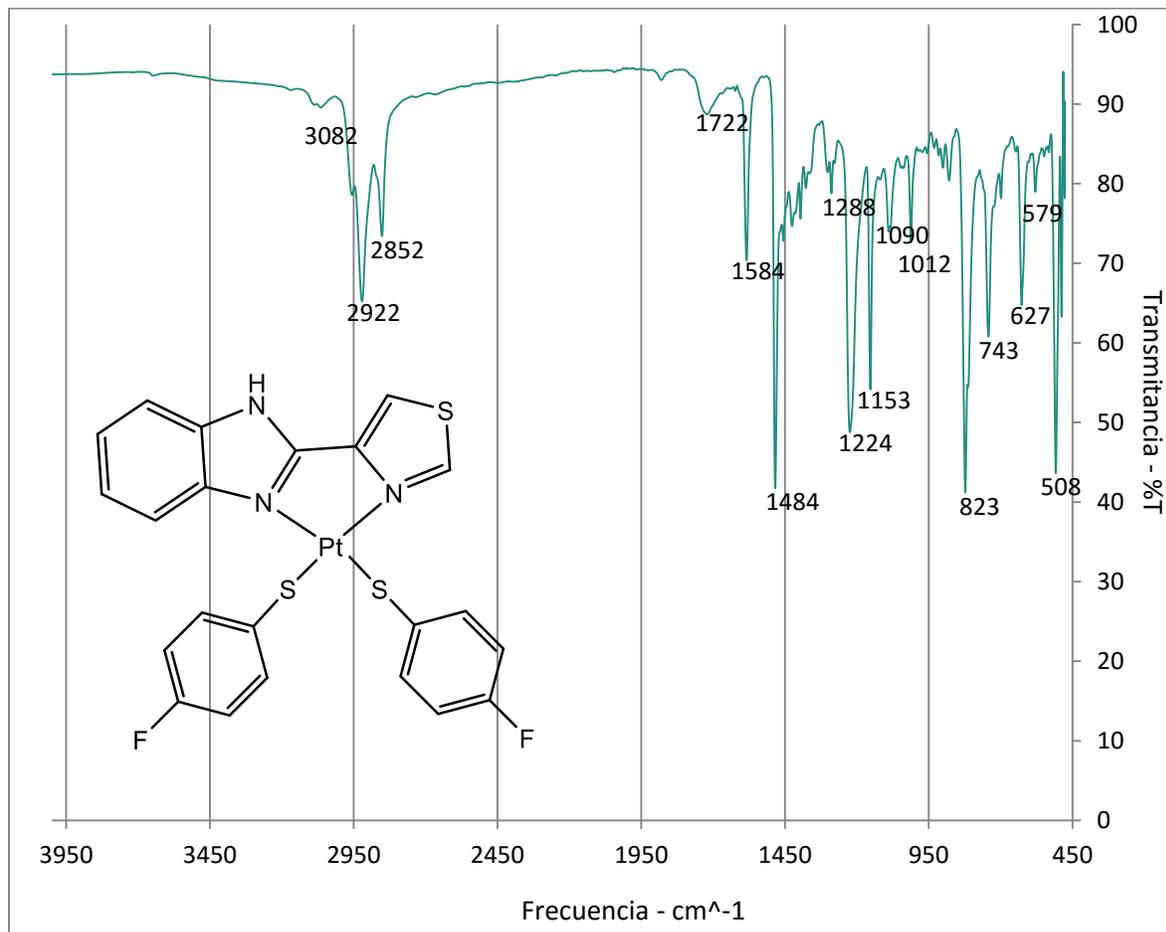
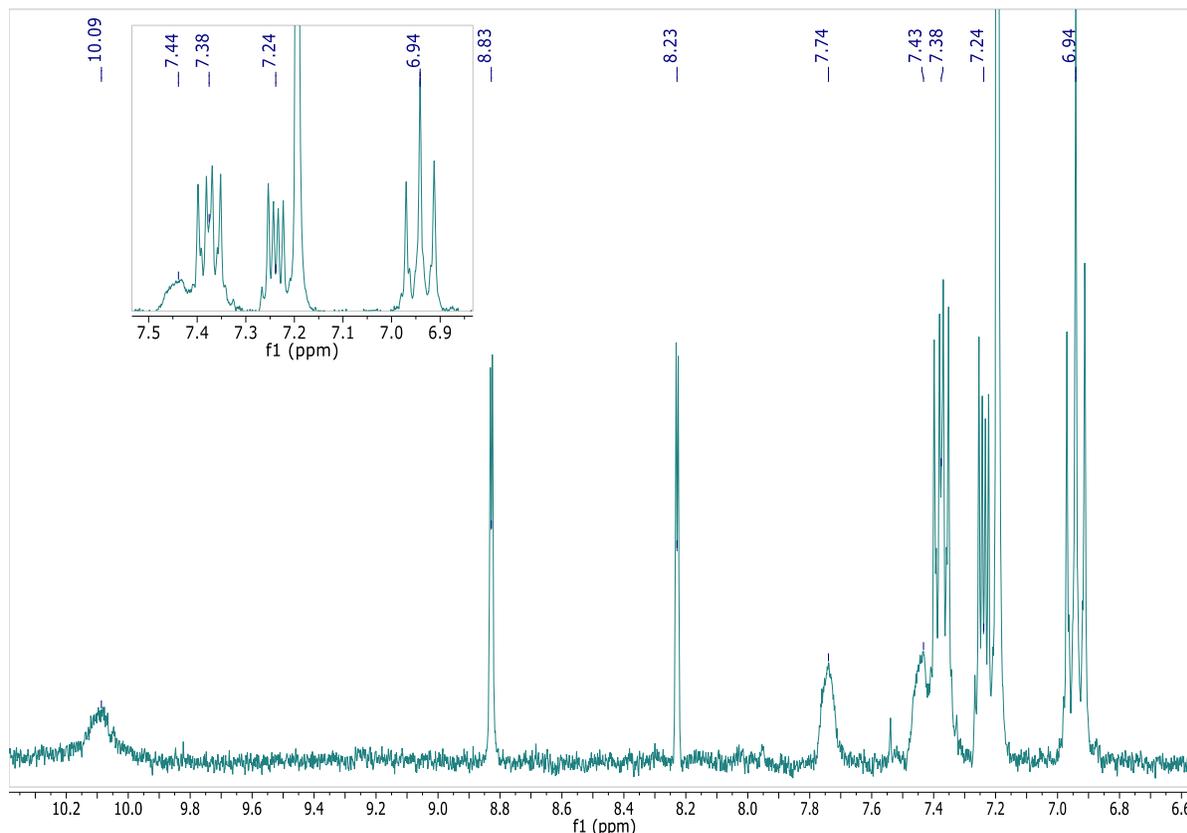


Figura 6.2 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2(\text{TBZ})]$
Tiabendazol(cm^{-1}): 3420, 3072, 1573; 1430, 1467, 1221, 746.
Tiolato (cm^{-1}): 1224, 1060, 822.

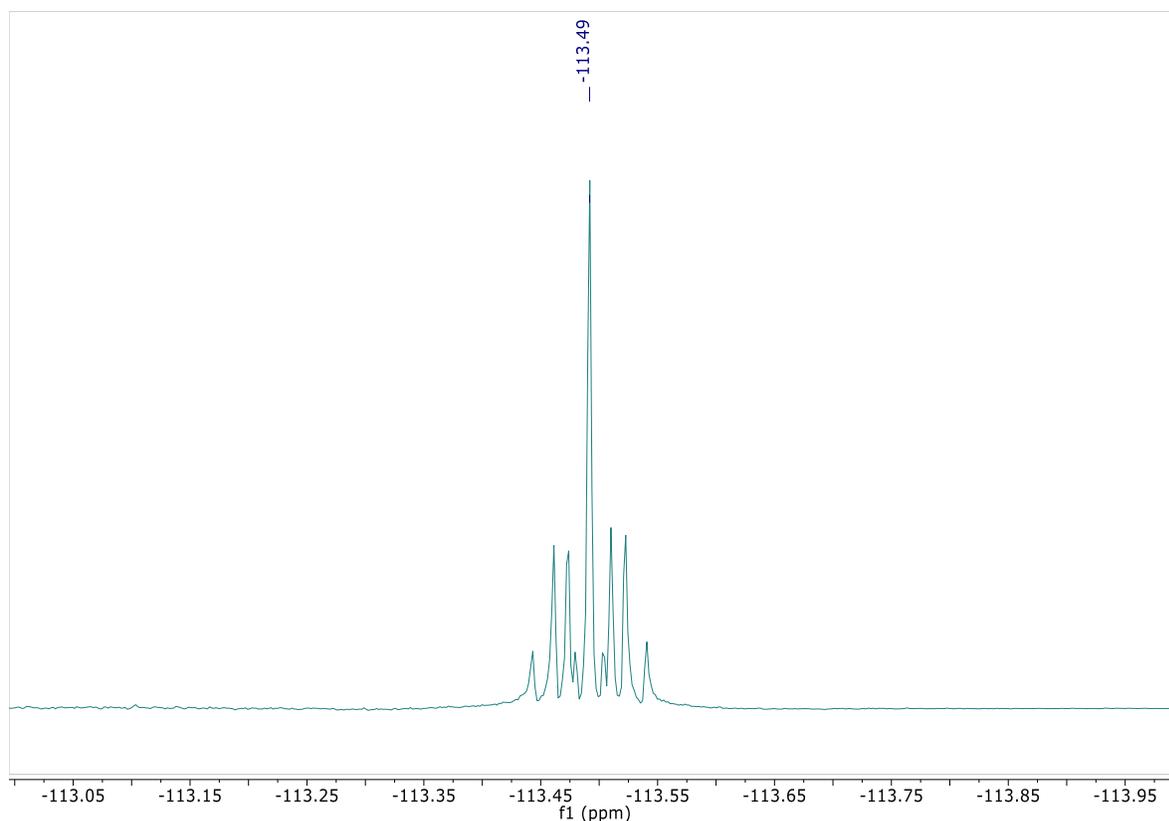
Para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\text{TBZ})]$ está el sobretono particular de un anillo aromático bisustituido en posición para en la banda posicionada en 1722 cm^{-1} y la señal de confirmación característica para el anillo orientado en posición para en 823 cm^{-1} .

Resonancia magnética nuclear

RMN ^1H Figura 5.6 Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2(\text{TBZ})]$

Señales tiabendazol (ppm): $\delta=10.09, 8.83, 8.23, 7.74, 7.43, 7.24, 6.94$.

Para la fracción de tiolato del compuesto se presentan dos señales en el espectro RMN ^1H $\delta=7.38$ y 6.94 ppm que corresponden a los hidrógenos aledaños al flúor en posición 4, se presentan como tripletes debidamente acoplados a los demás átomos de hidrógeno y flúor.

RMN ^{19}F Figura 5.7 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2(\text{TBZ})]$

Se observa un singulete en $\delta = -113.49$ ppm, con señales secundarias en la periferia de la señal.

Análisis elemental X teórico/calculado: C 40.61/39.3; H 2.32/2.0; N 6.46/6.58; S 14.78/13.75.

5.2 Caracterización de los compuestos tipo $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-x)(\text{TBZ}))_2]$ $x= 2, 4$

5.2.1 Caracterización del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2))_2(\text{TBZ})]$

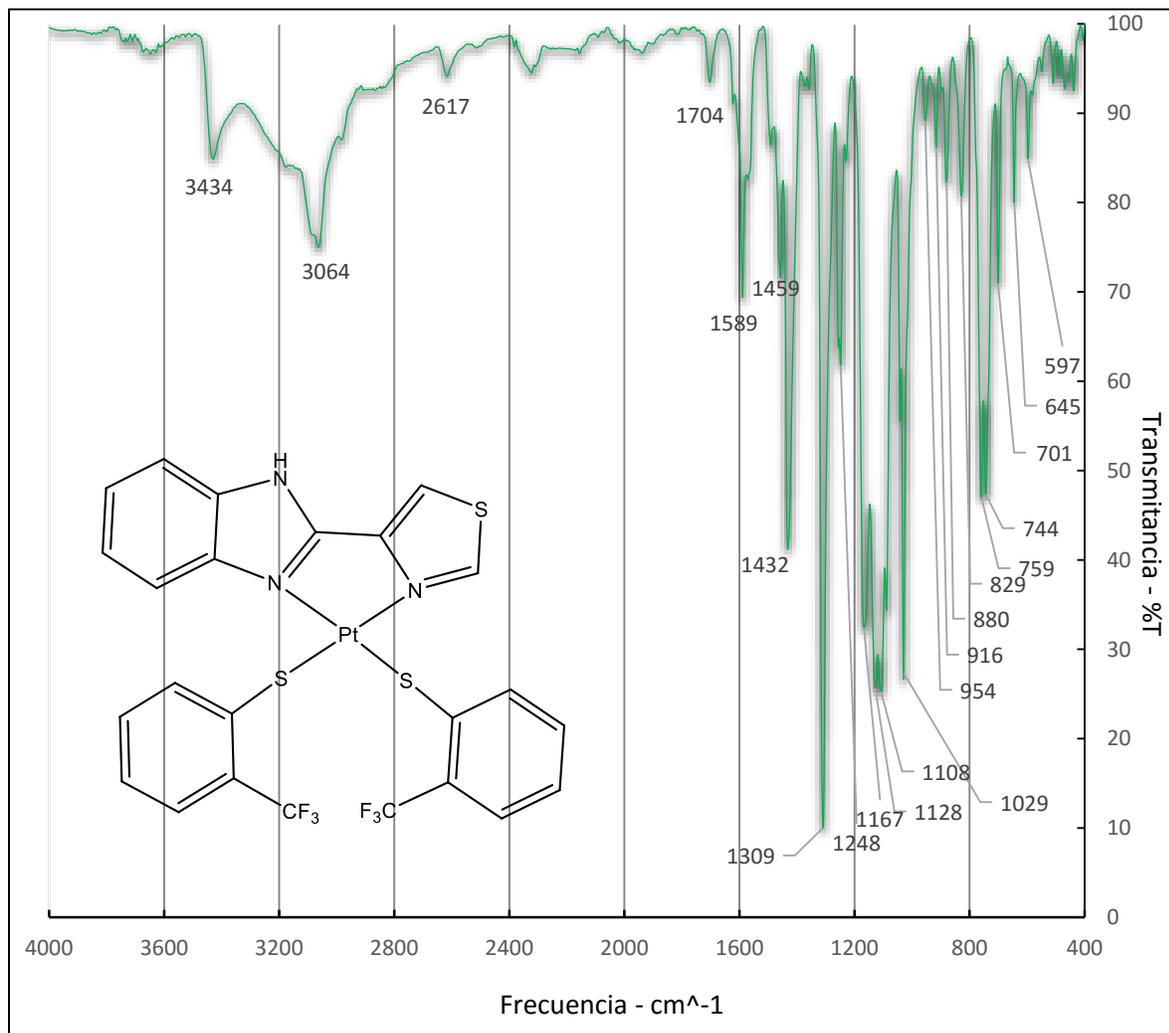


Figura 5.8 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2))_2(\text{TBZ})]$

Bandas de IR

Tiabendazol (cm^{-1}): 3434, 3064, 1589, 1459, 1432, 1232, 744.

Tiolato (cm^{-1}): 1309, 1030, 880, 829 y 759.

Para el compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2))_2(\text{TBZ})]$, las bandas similares del tiabendazol a los grupos funcionales se asignan a los presentados para los

compuestos $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{F-x})_2(\text{TBZ}))_2]$ (ver arriba). Para la fracción del tiolato se sabe que los grupos $-\text{CF}_3$ presentan bandas muy intensas en la región de 1350 a 1120 cm^{-1} , particularmente en este compuesto se asigna la banda de 1309 cm^{-1} . Para los sobretonos aromáticos en la región de 2000 a 1700 cm^{-1} no se observan señales claras, debido a la fuerte polarización del enlace C-F otras señales de baja polaridad se ven opacadas, aunque se pueden identificar señales de confirmación de baja intensidad del anillo aromático en 880 , 829 y 759 cm^{-1} .

Resonancia magnética nuclear

RMN ^1H

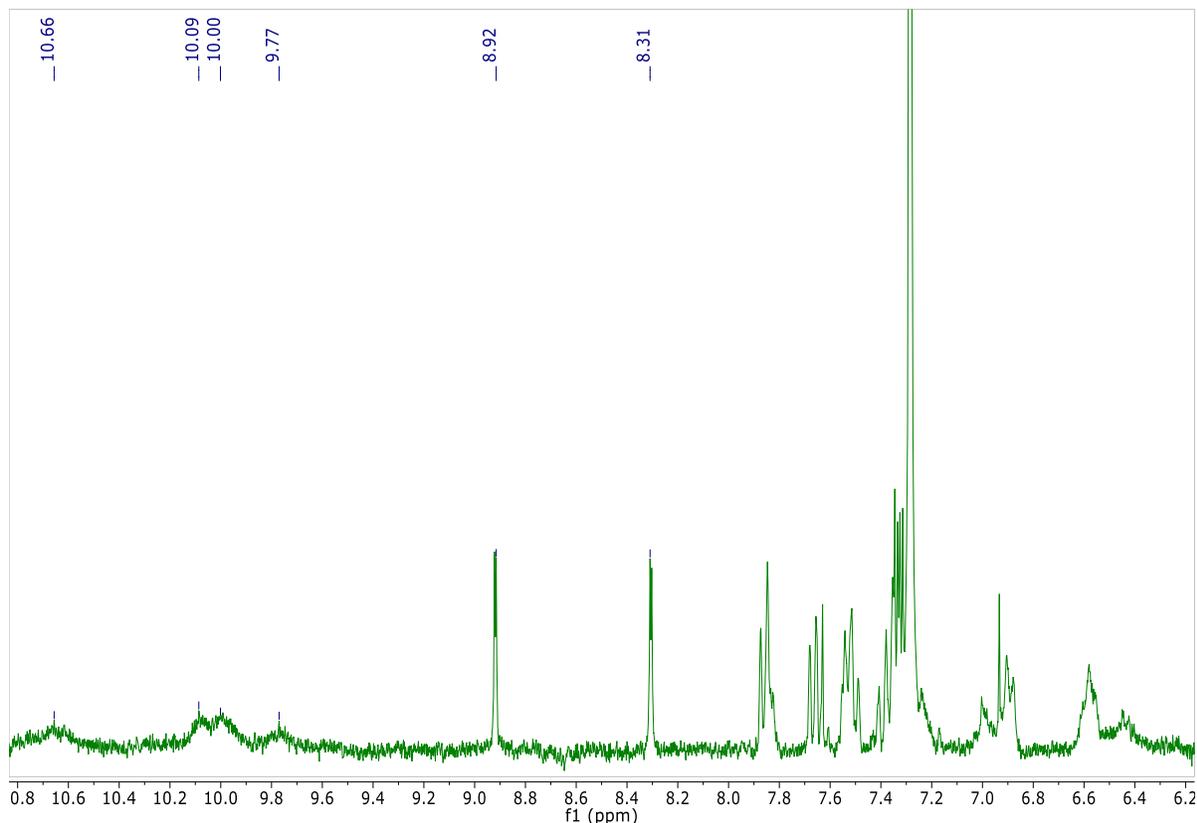


Figura 5.9 Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2))_2(\text{TBZ})]$

En el espectro (Figura 5.9) se pueden identificar las señales de la fracción del tiazol a los desplazamientos $\delta=8.92$ y 8.31 ppm

La señal para el protón unido a un átomo de nitrógeno de la fracción del benzimidazol, no se muestra como la única esperada, se observan como señales diversos picos en desplazamientos diferentes cercanos al esperado en $\delta=10.00$ ppm ($\delta=10.66$, 10.09 y 9.77 ppm). Para los hidrógenos de la fracción bencílica y del tiolato no se puede realizar una asignación detallada de las señales en el espectro; aunque se observan (por la multiplicidad e intensidad) algunas señales esperadas anteriormente asignadas a los hidrógenos de la fracción bencílica en el benzimidazol.

RMN ^{19}F

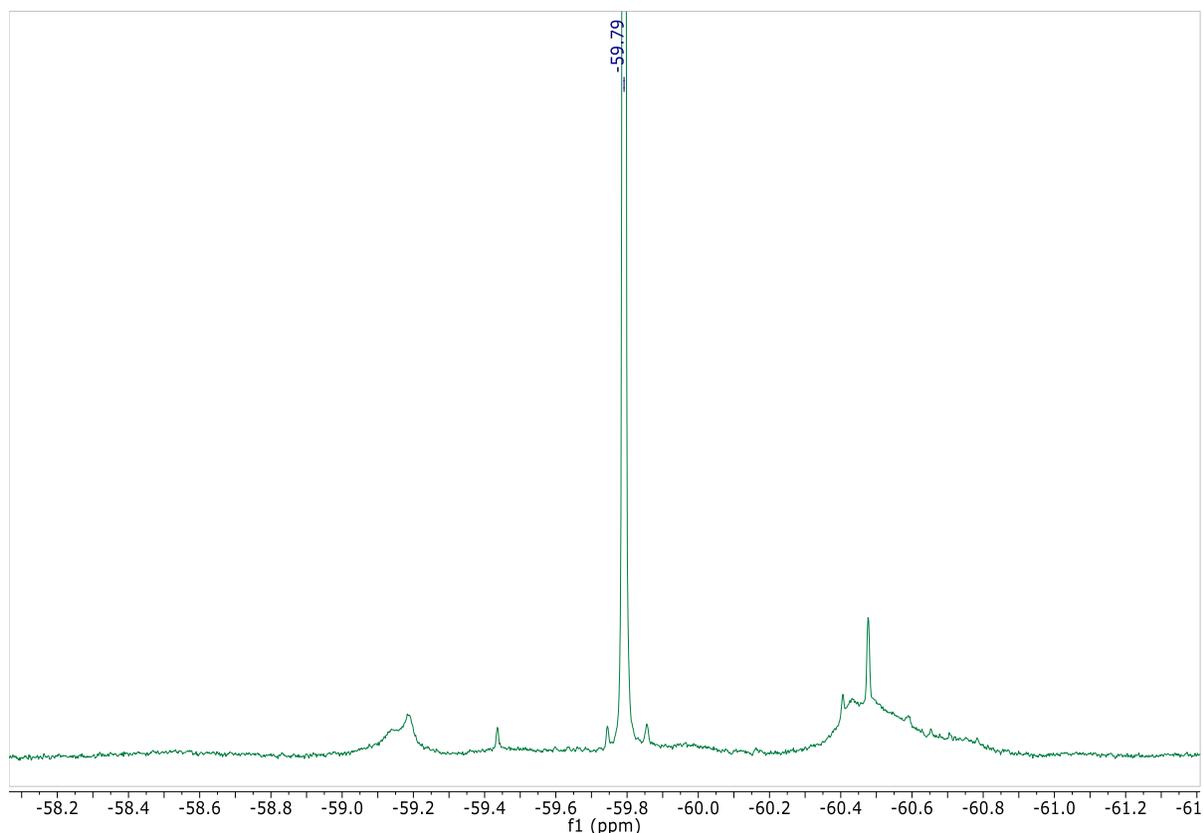


Figura 5.10 Espectro de RMN ^{19}F desacoplado de hidrógeno del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2))_2(\text{TBZ})]$

Se observa un singulete a un desplazamiento de $\delta=59.79$ que se asigna
Se observan diferentes señales y áreas alrededor de la señal de flúor, dada la cercanía con la señal principal y el gran número de señales presentes.

Análisis elemental X teórico/calculado: C 38.4/37.47; H 2.01/1.44; N 5.60/5.35; S 12.81/11.61.

5.2.2 Caracterización del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-4)(\text{TBZ})]$

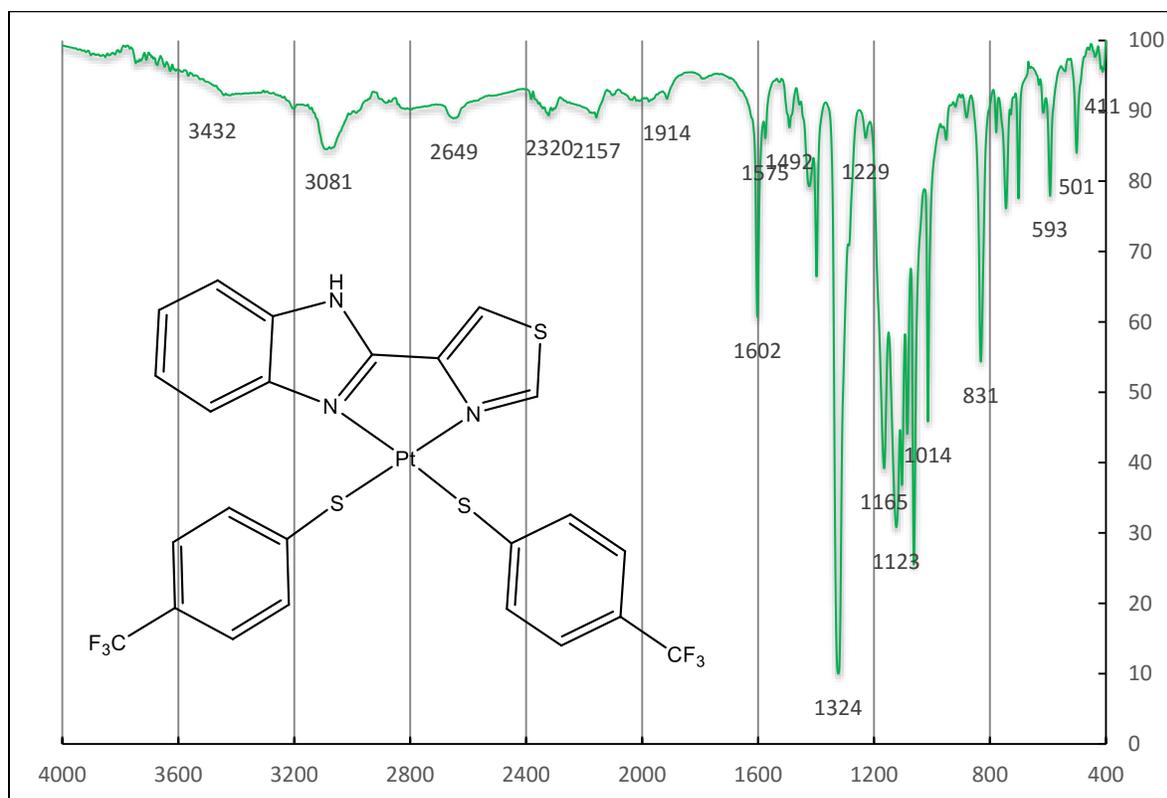


Figura 6.4 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-4)_2(\text{TBZ})]$

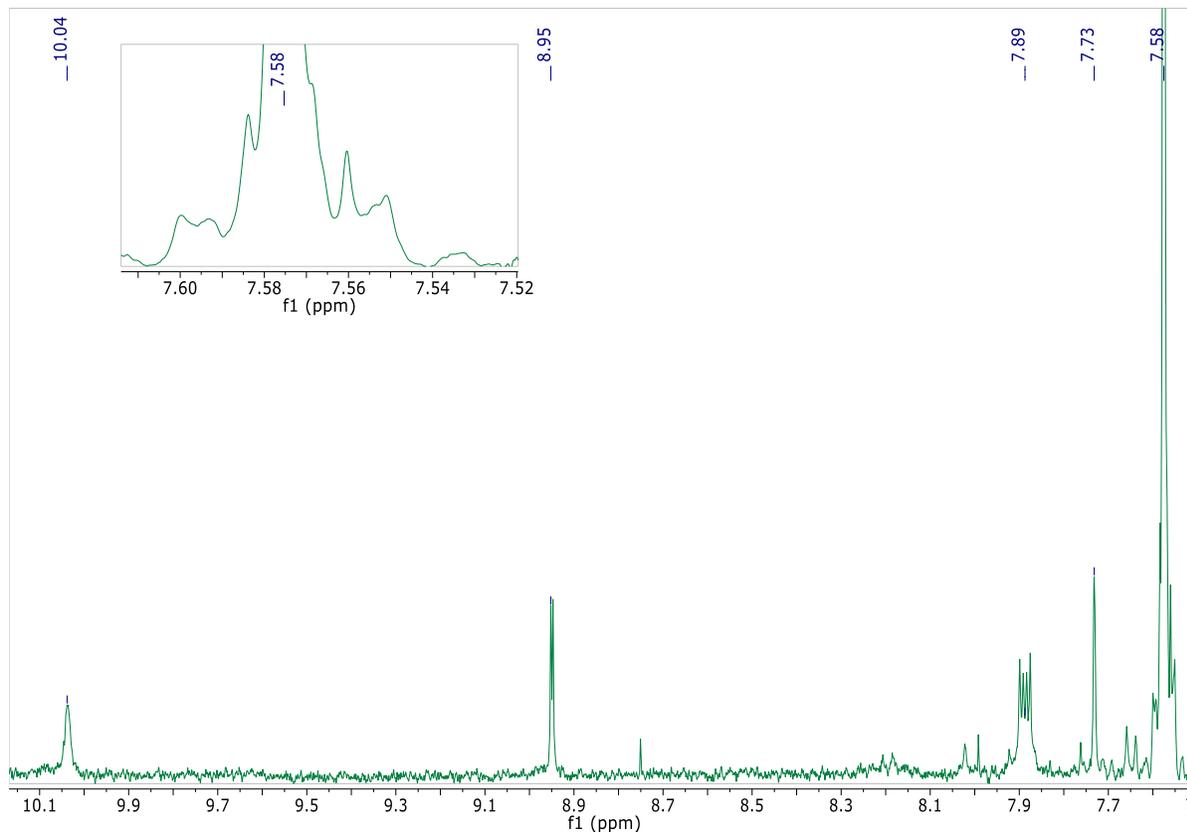
Bandas de IR

Tiabendazol (cm^{-1}): 3434, 3064, 1589, 1459, 1432, 1232, 744.

Tiolato (cm^{-1}): 1324, 1030, 831.

Se observa una señal de gran intensidad en 1324 cm^{-1} que se asigna al grupo funcional $-\text{CF}_3$. Para los sobretonos aromáticos en la región de 2000 a 1700 cm^{-1} no se observan señales claras, debido a la fuerte polarización del enlace C-F otras señales de baja polaridad se ven opacadas, aunque se puede identificar una sola señal de confirmación de baja intensidad del anillo aromático en 831 cm^{-1} .

Resonancia magnética nuclear

RMN ^1H Figura 5.11 Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-4})_2(\text{TBZ})]$

Se observan en el espectro las señales asignadas al tiabendazol (ppm): 10.04, 8.95, 7.89, 7.73, 7.00.

Para todos los hidrógenos del fragmento del tiolato se observa una única señal a un desplazamiento de 7.56 ppm. Se esperaría que la señal fuera un doble de dobles, se propone que las áreas correspondientes a las señales se suman.

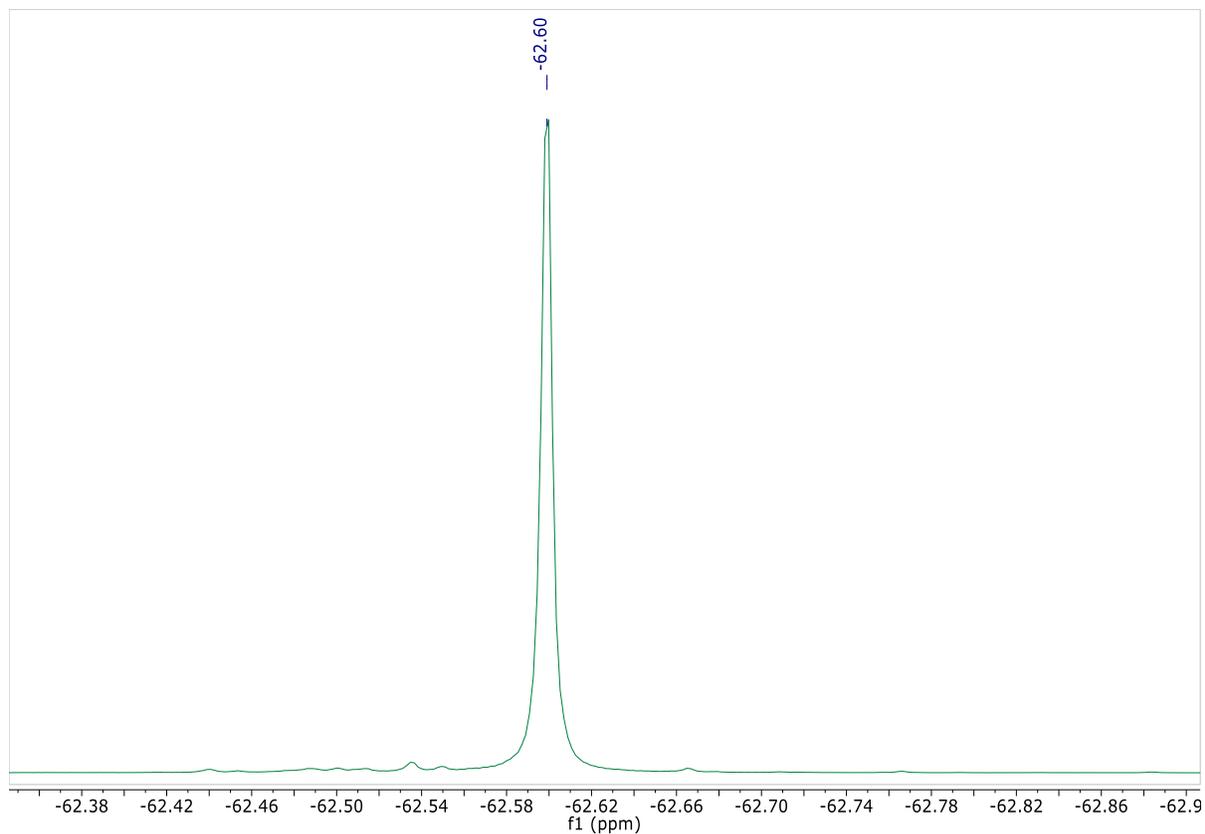
RMN ^{19}F 

Figura 5.12 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-4})_2(\text{TBZ})]$
Se muestra una única señal a 62.6 ppm desacoplada de protón
Análisis elemental X teórico/calculado: C 38.4/37.47; H 2.01/1.44; N 5.60/5.35; S 12.81/11.61.

5.3 Caracterización del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{TBZ})]$

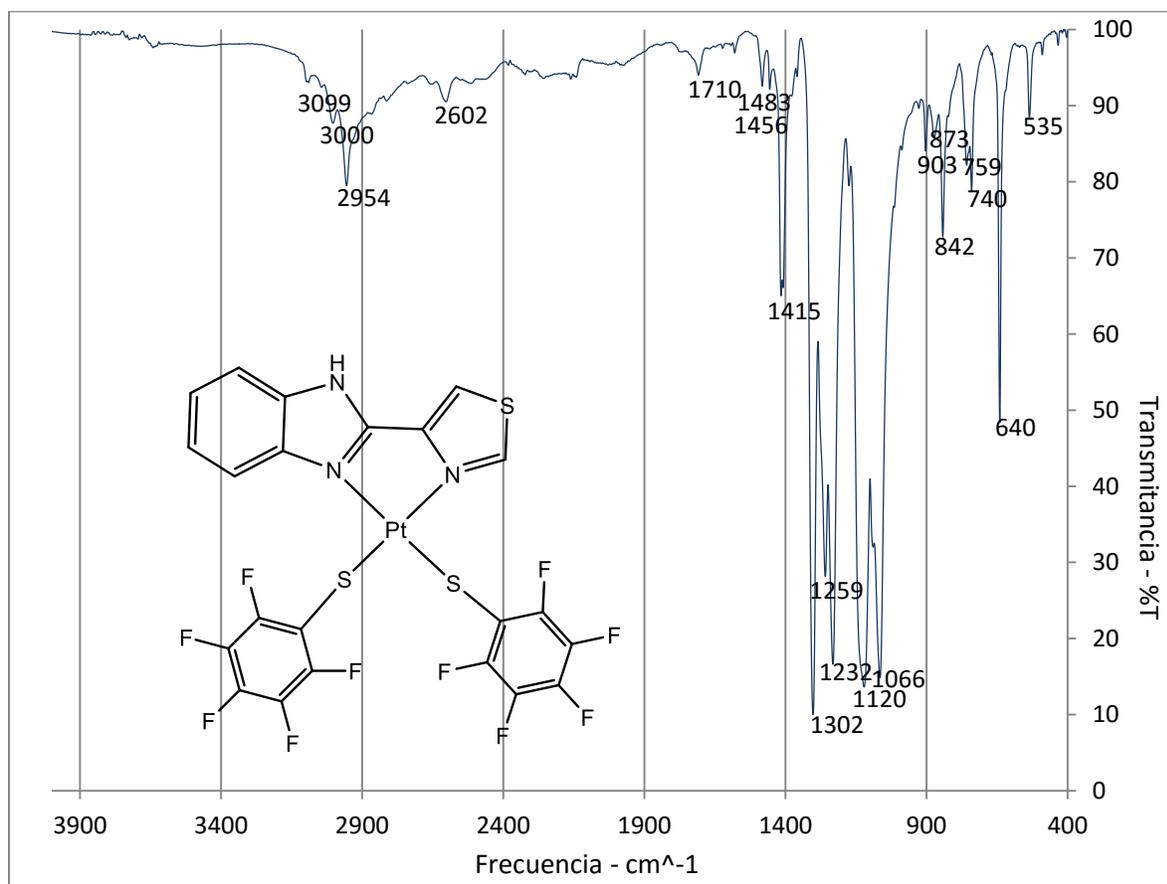


Figura 5.13 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{TBZ})]$

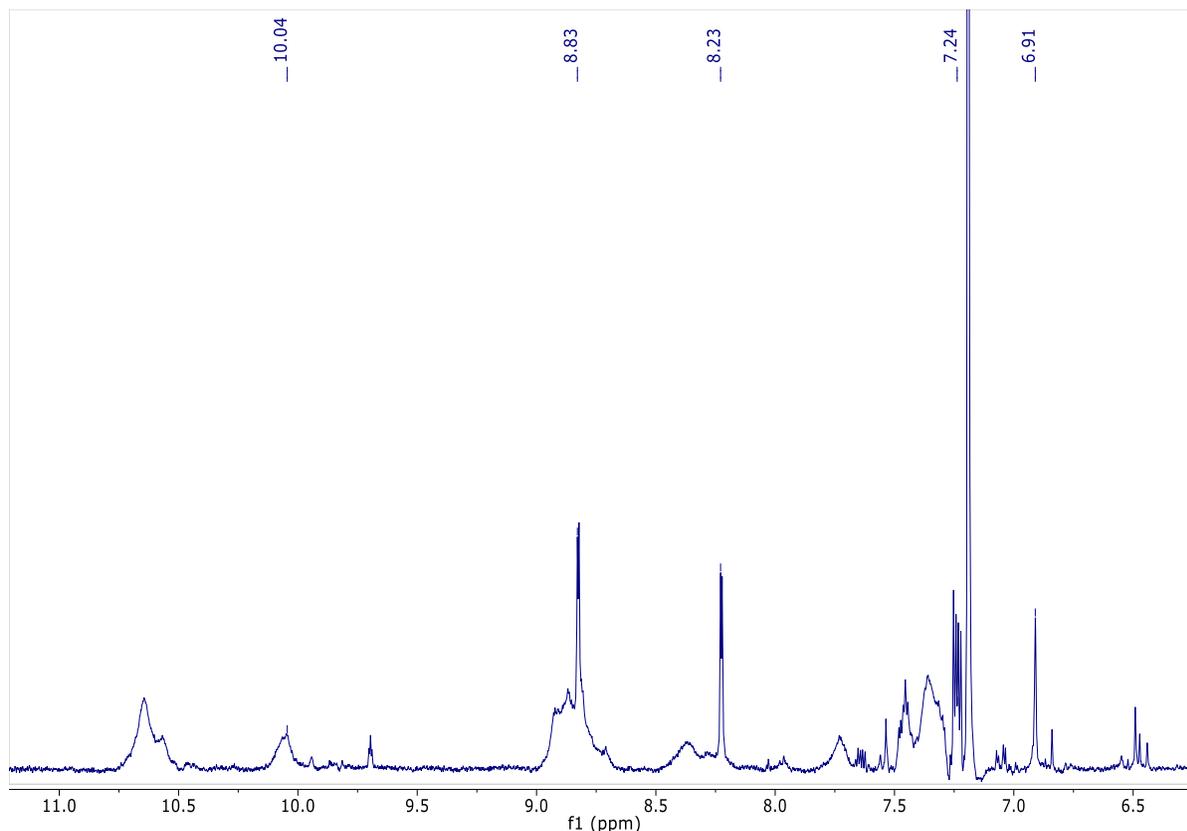
Bandas en el espectro de infrarrojo

Tiabendazol (cm^{-1}): 3099, 1456, 1415, 1232, 740.

Tiolato(cm^{-1}): 1120, 1066, 842.

El estiramiento C-F se muestra como una señal de gran intensidad 1120 cm^{-1} , se muestra un ligero sobretono para un anillo aromático totalmente sustituido en 1710 cm^{-1} , y el estiramiento C-C_{arm} está asignado a la banda de 1415 cm^{-1}

Resonancia magnética nuclear

RMN ^1H Figura 5.14 Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)_2(\text{TBZ})]$

El espectro de RMN ^1H muestra las señales asignadas para el tiabendazol, además de señales adicionales para hidrógenos unidos al nitrógeno de la fracción del benzimidazol muy cercanas a la señal identificada para el hidrógeno de ese tipo en su forma monomérica (10.04), así como señales y áreas traslapadas. En el espectro se muestran áreas y señales adicionales traslapadas que se encuentran cercanas a los picos identificados para la fracción del tiazol (8.83 y 8.23 ppm) y del benzimidazol (7.24 y 6.29 ppm), además de señales y áreas sin asignar debido a la poca veracidad que tendría esto.

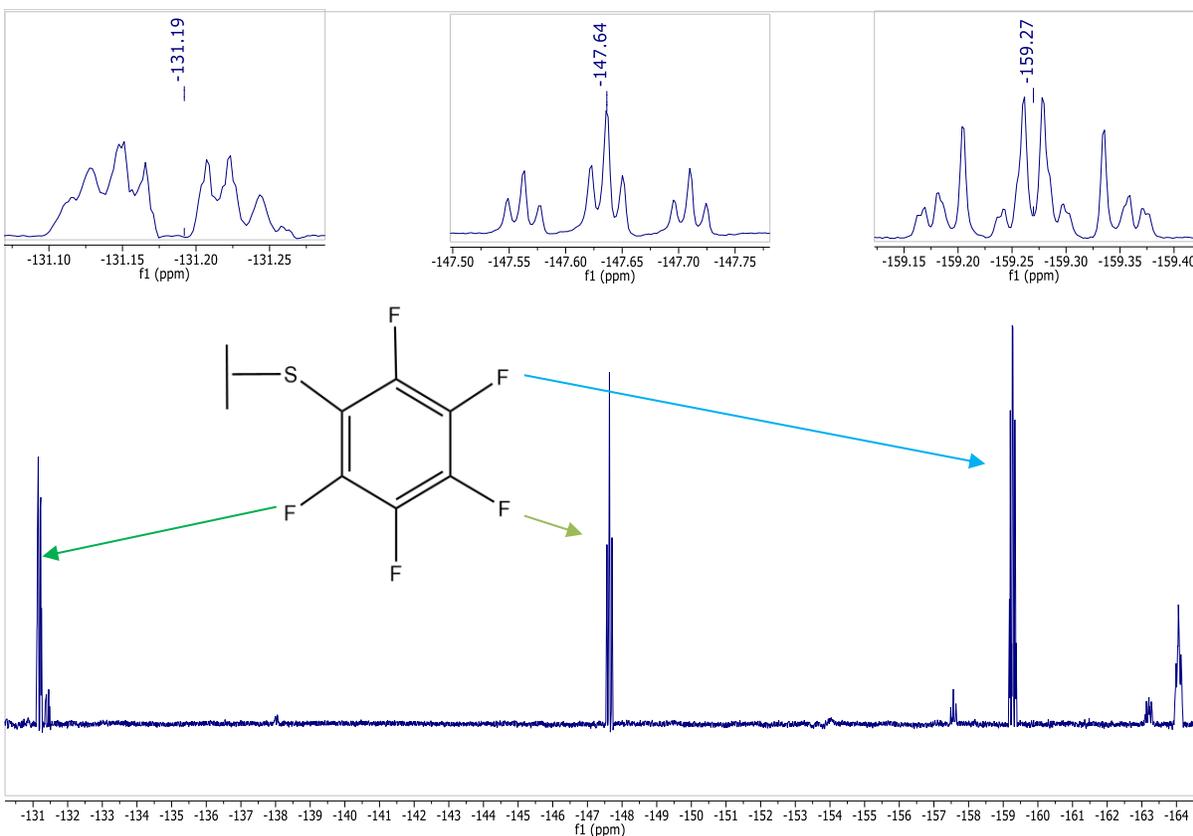
RMN ^{19}F 

Figura 5.15 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{TBZ})]$

Para el espectro de flúor del compuesto (Figura 5.14) se observan 3 señales: la primera corresponde a los átomos de flúor de las posiciones 2 y 6 en un desplazamiento 131.19 ppm; la segunda señal que corresponde a los átomos de flúor en las posiciones 3 y 5 aparece en el espectro a un desplazamiento de 159.27 ppm como un triple de triples dado que se acoplan con los átomos de flúor a 2 y 3 enlaces de distancia; para el átomo de flúor en la posición 4 del anillo bencílico se tiene una señal que se acopla con 4 átomos de flúor y cuyo desplazamiento es 147.64 ppm.

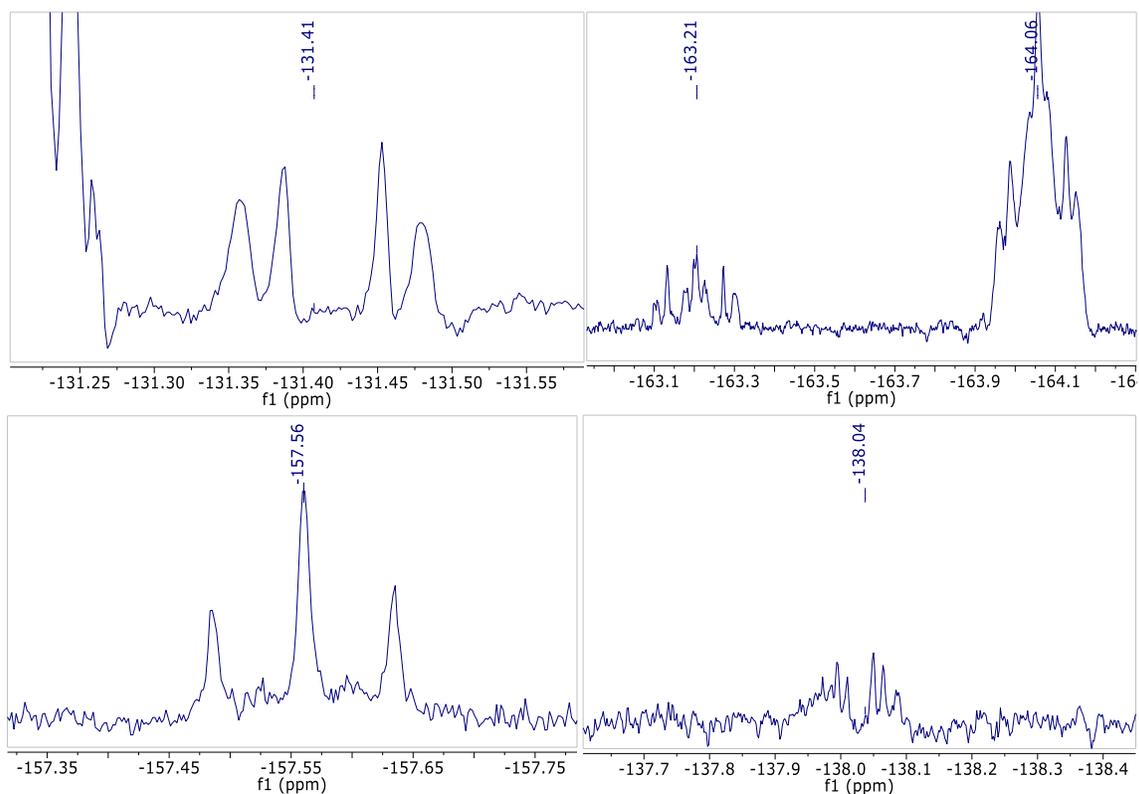


Figura 5.16 Regiones ampliadas del espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{TBZ})]$

Adicionalmente se observan diferentes señales a lo largo del espectro (Figura 5.16), las cuales se descartan sean contaminantes en la disolución, ya que, no coinciden los desplazamientos reportados para el reactivo (tiolato de plomo(II)) ^[27], aunado al hecho de la presencia de las diferentes señales de protón (Figura 5.14).

Análisis elemental X teórico/calculado: C 33.26/32.903; H 0.89/0.803; N 5.29/5.450; S 12.1/11.56.

5.4. Reflexiones sobre la formación de las distintas especies para los compuestos de tipo $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{TBZ})]$

Los compuestos $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-4)_2(\text{TBZ})]$ y $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4-4)_2(\text{TBZ})]$ están caracterizados por RMN ^1H y ^{19}F (en los que se exhiben diferentes señales adicionales en disolución además de las esperadas) y estructuras cristalinas obtenidas por difracción de rayos x de monocristal. ^[28] A partir de esta evidencia se sabe que, para estos compuestos, existe un equilibrio de dimerización en el que a partir del monómero en disolución se forman especies del tipo $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-SR}_F)_2(\text{SR}_F)_2(\text{TBZ})_2]$, y del que pueden existir los isómeros cis y trans, y los conformeros syn y anti (ver abajo figura 5.17).

En el presente trabajo se observó de manera general que para los compuestos con un flúor y un grupo trifluorometil, en posición *para* o 4 con respecto al tiolato, en los experimentos de RMN ^1H y ^{19}F se encuentran las señales esperadas para el compuesto, lo que indica que en esas condiciones el equilibrio de dimerización (que presentan los compuestos reportados $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-4)_2(\text{TBZ})]$ y $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4-4)_2(\text{TBZ})]$ ^[28]) no es favorecido, por lo que se podría hablar de una influencia electrónica por parte del tiolato monofluorado, al contrario de sus análogos con 4 sustituyentes flúor al menos. Esta cantidad de átomos de flúor ayudan a hacer más favorable la formación de las especies diméricas a partir del efecto inductivo del sustituyente flúor; es decir, al sustraer densidad electrónica del azufre, sería energéticamente más estable unirse a otra unidad del compuesto y recibir densidad electrónica por parte del platino mediante de retrodonación al azufre por enlaces π .

El compuesto formado con el ligante tiolato pentafluorado, por los resultados en resonancia magnética ^1H y ^{19}F , se propone, al igual que en sus análogos con un alto grado de fluoración, un equilibrio en el que conviven varias especies que se propone son *trans-anti*- $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{TBZ})_2]$, *cis-syn*- $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{TBZ})_2]$, *trans-anti*- $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{TBZ})_2]$ y *trans-syn*- $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{TBZ})_2]$. Para el compuesto con un grupo trifluorometil en posición orto o 2 con respecto al tiolato, se observa el mismo comportamiento que para el compuesto con el fragmento de ligante pentafluorado, se propone que, debido a la cercanía con el azufre del grupo $-\text{CF}_3$, el efecto inductivo de este, exista una sustracción de densidad electrónica del azufre lo que empobrezca su densidad electrónica y promueva la formación de las especies diméricas *trans-anti*- $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2(\text{TBZ})_2]$, *cis-syn*- $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2(\text{TBZ})_2]$, *trans-anti*- $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2(\text{TBZ})_2]$ y *trans-syn*- $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2(\text{TBZ})_2]$.

Tampoco se descarta la formación de otras especies, ya que el tiabendazol, al tener distintos átomos donadores, puede unirse por cualquiera de los 3 nitrógenos presentes en el mismo o por el azufre, lo cual daría la formación de las correspondientes isómeros *cis* y *trans* y los conformeros *syn* y *anti*.

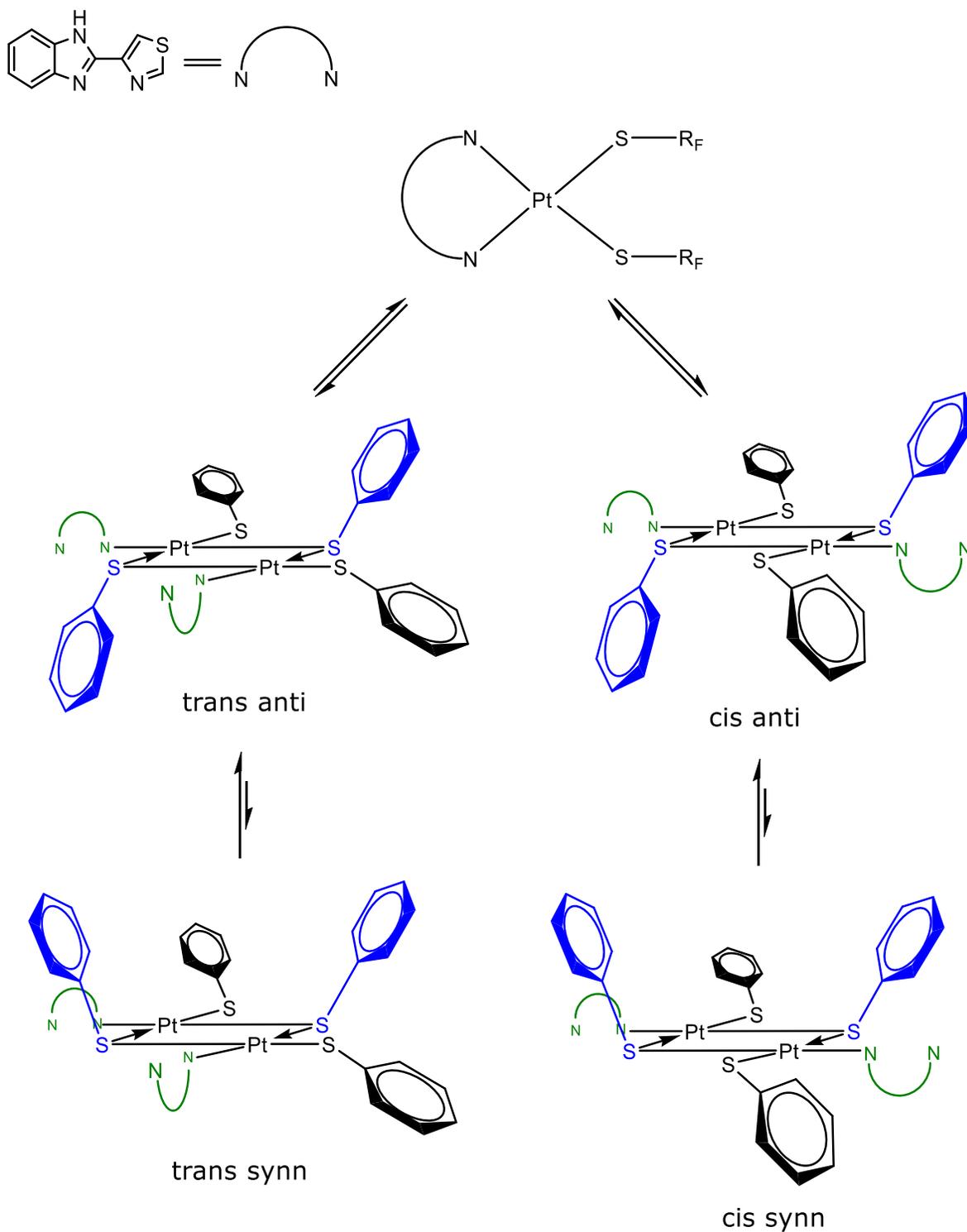


Figura 5.17 Modos de conformación e isomerización conjunta de los dímeros para algunos compuestos tipo [Pt(SR_F)₂(TBZ)].^[28]

6. Conclusiones

- Se llevó a cabo la síntesis de los compuestos propuestos:
 - $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{F}-x)(\text{TBZ}))]$ $x= 2, 3, 4$
 - $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-x)(\text{TBZ}))]$ $x= 2, 4$
 - $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{TBZ})]$
- Se realizó la caracterización por RMN ^1H , ^{19}F , Espectroscopía de infrarrojo y análisis elemental de los compuestos.
- A partir de los resultados obtenidos se propone asociar el grado de fluoración del ligante tiolato a una preferencia por permanecer en forma monomérica o dimérica.
 - Para los compuestos tipo $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{F}-x)(\text{TBZ}))]$ y $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-4)(\text{TBZ}))]$ a permanecer en su forma monomérica o, en el caso del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{TBZ})]$ y $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2))_2(\text{TBZ})]$, a presentar la formación dímeros en disolución y presentar un equilibrio de la misma especie en su isomería cis o trans y a su vez en conformación syn o anti, ya conocido para los compuestos $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-4)_2(\text{TBZ})]$ y $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4-4)_2(\text{TBZ})]$. ^[28]

7. Bibliografía

- [1] Brown, Theodore L., LeMay, H. Eugene, Bursten, Bruce E. (1998). Química, la Ciencia Central. México: Pearson Educación.
- [2] Nobelprize.org. (2017). The Nobel Prize in Chemistry 1913. 20 de Mayo de 2017, Nobel Media AB 2017. Sitio web: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1993
- [3] John S. Thayer. (1969). Historical origins of organometallic chemistry Part I, Zeise's salt. *Journal of Chemical Education*, 46(7), 442-444.
- [4] Nature.berkeley.edu. (2017). Platinum. 6 Junio de 2017, de Regents of the University of California, Sitio Web: <https://nature.berkeley.edu/classes/eps2/wisc/pt.html>
- [5] Ian woods. (2004). *The Elements: Platinum*. NY: Benchmark Books.
- [6] Crabtree, R. H. y Torrens, H. (2011). Platinum: Inorganic & Coordination Chemistry. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*.
- [7] Peter B. Kettler. (2003). Platinum Group Metals in Catalysis: Fabrication of Catalysts and Catalyst Precursors. *Organic Process Research & Development*, 7(3), 342-354.
- [8] Cleare, M. J., Charlesworth, P. & Bryson, D. J. (1979). Solvent extraction in platinum group metal processing. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 29(4), 210 - 224.
- [9] Krebs, R. E. (1998). *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*. (First Edition ed.). Westport, CT: Greenwood Press.
- [10] John F. Hartwig. (2010). *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*. (First Edition ed.). Sausalito: University Science Books.
- [11] Mikuš Melník. (2014). Structural Aspects of Monomeric Platinum Coordination Complexes. *Materials Sciences and Applications*, 5(1), 512-547.
- [12] James E. Huheey, Ellen A. Keiter & Richard L. Keiter. (1997). *Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad*. (4th ed.). NY: Oxford University Press.
- [13] Crabtree, R. H. (2011). *Coordination & Organometallic Chemistry: Principles*. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. .

- [14] Aixiang Tian et al. (2015). Three new POM-based compounds constructed by rigid thiabendazole and flexible bis(pyrazole) ligands: structures and properties for Hg²⁺ recognition. *Dalton Transactions*, 38(1), 185-190.
- [15] Van Landschoot R. C., Van Hest, J. A. M & Reedijk, J. (1976). Metal coordination compounds of thiabendazole. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 38(1), 185-190.
- [16] Jean Michel Grevy, Fabiola Tellez, Sylvain Bernés, Heinrich Nöth, Rosalinda Contreras, Norah Barba-Behrens. (2002). Coordination compounds of thiabendazole with main group and transition metal ions. *Inorganica Chimica Acta*, 339(15), 532-542.
- [17] S. K. Gupta et al.. (2013). Studies of some Lanthanide (III) Perchlorate Complexes of Thiabendazole . *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, 3(1), 75-79.
- [18] Qi, zhi-kai et al.. (2014). Mixed CoN₄Cl₂ and CoCl₄ units versus two CoN₂Cl₃ units in [Co₂(Htbi)₂Cl₄] isomers. *Inorganic Chemistry Communications*, 39(1), 21-25.
- [19] Verena Lingen et al.. (2014). Platinum complexes with the SC₆F₄H-4 ligand – Synthesis, structures and spectroscopy. *Inorganica Chimica Acta. Part A*. 423 (1). 152-162.
- [20] Franco Muggia & Nicholas Farrell. (2005). Platinum coordination compounds in cancer chemotherapy. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 53(1), 1-2.
- [21] Morales, Morales D. et al. (2007). [2,2'-Bipyridyl]platinum(II) Complexes with Fluorinated Benzenethiolate Ligands: Synthesis and Structural Elucidation. *Supramolecular Chemistry*, 19(8), 579-585.
- [22] Brown H. D., Plainfield, Sarett L. H., Princeton N.J., assignors to Merck & Co. Inc.. (1962). Acyl benzimidazoles and method of preparing same. U.S. Patent 3,055,907. Sept 25, 1962.
- [23] R. A. Shaw & M. Woods. (1971). Preparation and Some Properties of Lead Thiolates. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 10(1), 1569-1571.
- [24] Trigos, Hiram. (2014). Tesis <Nuevos Compuestos de Platino(II) y Platino(IV) con Ligantes Bencimidazólicos>. UNAM.

- [25] Yong kim et al.. (2011). Copper-Catalyzed, One-Pot, Three-Component Synthesis of Benzimidazoles by Condensation and C–N Bond Formation. *The Journal of Organic Chemistry*, 76(23), 9577-9583.
- [26] M. Z. Wisniewski et al. (2001). Synthesis, Characterization and Antiproliferative Activity of the Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II) Complexes of 2-(4-Thiazolyl)Benzimidazole (Thiabendazole). *Metal Based Drugs*, 8(4), 189-194.
- [27] M. E. Peach. (1968). Some reactions of pentafluorothiophenol Preparation of some pentafluoro-phenylthio metal derivatives . *Canadian Journal of Chemistry* , 46(16), 2699-2706.
- [28] H. Torrens et al. (2014). Equilibrium mixture from platinum(II) with 4-(1H-benzimidazol-2-yl)-1,3-thiazole (TBZ) and polyfluorobenzothiolates. Molecular structures of [PtCl₂(TBZ)], [Pt(SC₆F₄(CF₃)-4)₂(TBZ)] and [Pt₂(μ₂-SC₆HF₄-4)₂(SC₆HF₄-4)₂(TBZ)₂]. *Inorganic Chemistry Communications*, 45(1), 44-47.
- [29] Peter J., L. (2013). *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. San Diego, CA: Elsevier.