

25  
29



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

**“SINTESIS DE COMPUESTOS HOMOLEPTICOS DE  
Pt (II) Y Pd (II),  
CON AZUFRE COMO ATOMO DONADOR.”**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**QUIMICO**

**P R E S E N T A**  
**ERIKA MARTIN ARRIETA**

**1 9 8 7**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

### Abreviaturas

Me	- metilo
Et	- etilo
Pr	- propilo
is-Pr	- isopropilo
Bu	- butilo
t-Bu	- terbutilo
$\phi$	- fenilo
cp	- ciclopentadienilo
OMe	- metoxi
dpm	- difenildifosfometano
dpe=DPPE	- difenildifosfoetano
DIARS	- 1-2 bis(dimetilarsino)benceno
c-HxNC	- isocianuro de ciclohexilo
en	- etiléndiamina
T.M.S.	- tetrametilsilano
I.R.	- infrarrojo
RMN <sup>1</sup> H	- resonancia magnética nuclear de protón
RMN <sup>19</sup> F	- resonancia magnética nuclear de flúor.
P.F.	- punto de fusión
Hz	- Hertz
ppm	- partes por millón
SR <sub>f</sub>	- SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> (pentafluorotiofenolato); SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H (2,3,5,6 tetrafluorotiofenolato); SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F (p-fluorotiofenolato)

### Símbolos

°	- grados	$v_{as}$	- elongación asimétrica
°C	- grados centígrados	$v_s$	- elongación simétrica
A°	- amstrongs	$\delta_{as}$	- flexión asimétrica
J	- constante de acoplamiento	$\delta_s$	- flexión simétrica
$\delta$	- desplazamiento químico		

## I N D I C E

	PAGINA
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>CAPITULO I. ANTECEDENTES</u>	6
I.1 Compuestos metálicos perazufrados.	
I.2 Compuestos perazufrados de paladio y platino.	
I.3 Reactividad en compuestos metálicos con puentes SR.	
I.4 Compuestos con ligantes fluoroazufrados.	
I.5 Conclusiones.	
<u>CAPITULO II. RESULTADOS Y DISCUSION</u>	32
II.1 Especies monoméricas.	
II.1.1 Análisis elemental, propiedades físicas y espectros de I.R. de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SET}_2)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{SET}_2)_2]$ .	
II.1.2 Estudios de $\text{RMN}^1\text{H}$ , $\text{RMN}^{19}\text{F}$ y rayos X de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SET}_2)_2]$ .	
II.1.3 Estudio de $\text{RMN}^1\text{H}$ de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{SET}_2)_2]$ .	
II.2 Especies poliméricas.	
<u>CAPITULO III. CONCLUSIONES</u>	69
<u>CAPITULO IV. PARTE EXPERIMENTAL</u>	73
IV.1 Reacciones con pentafluorotiofenolato de plomo.	
IV.2 Reacciones con 2,3,5,6 tetrafluorotiofenolato de plomo.	
IV.3 Reacciones con p-fluorotiofenolato de plomo.	
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	81

## I N T R O D U C C I O N

Esta tesis es parte de un proyecto global, que se realiza en el Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado, de la Facultad de Química de la U.N.A.M., el cual tiene como objetivo principal, el estudio de compuestos con metales de la familia del platino y ligantes fluoroazufrados.

Como objetivos particulares del presente trabajo se encuentran, por un lado, el estudio de la química de ligantes fluoroariltiolados del tipo  $SR_f$  y por otro, la síntesis y caracterización de compuestos metálicos con esfera de coordinación perazufrada.

Los motivos del interés en estos sistemas son múltiples y están relacionados, tanto con el hecho de que México es uno de los principales productores mundiales de azufre y fluorita, como con la importancia que los compuestos de coordinación azufrados han demostrado en sistemas sintéticos, catalíticos, biológicos, etcétera, y la creciente participación de sus análogos fluorados en dichos sistemas.

Por ejemplo, la hidrodeshidrosulfurización de hidrocarburos<sup>(1,2)</sup>, la fijación biológica de nitrógeno<sup>(3)</sup> y la transferencia biológica de electrones<sup>(4)</sup>, son procesos en los que participan compuestos con enlace metal-azufre.

Por otro lado, las jaulas del tipo  $Mo_4S_4$ , poseen gran importancia por ser análogos sintéticos a sitios activos de la ferredoxina y de la nitrogenasa<sup>(5)</sup>. Estudios estructurales y espectroscópicos sobre centros de Fe y Mo, en la proteína hierromolíbica de la nitrogenasa y en el cofactor de la misma, revelan la presencia de un compuesto de Fe, Mo y S<sup>(6)</sup>.

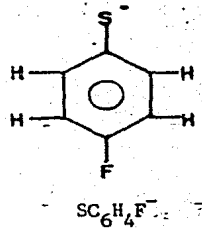
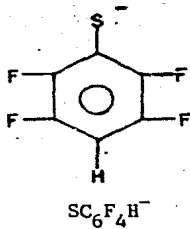
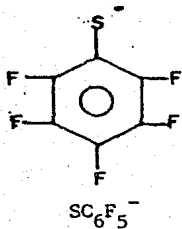
También se conocen innumerables reacciones catalíticas que involucran compuestos de metales con configuración  $d^8$  tales como, paladio (II) y platino (II). El paladio es un importante catalizador utilizado en procesos industriales y en la práctica de laboratorio. Su interacción con varios gases ha sido extensamente estudiada desde el punto de vista catalítico y de propiedades de superficie. Se han empleado compuestos de paladio para reacciones con eliminación de metano<sup>(7)</sup>, como catalizador en la hidroesterificación e hidrocarboxilación de oléfinas<sup>(8)</sup>, en la formación de  $\alpha$ -cetoácidos vía doble carbonilación de halogenuros orgánicos<sup>(9)</sup>, etcetera.

Algo semejante sucede para el caso del platino, cuyos compuestos con actividad catalítica forman una larga lista pero probablemente, uno de los compuestos de coordinación del platino más conocido sea el  $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$ , cuyo éxito en el tratamiento de cierto tipo de cáncer<sup>(10)</sup> ha sido notable, por lo que se realizan diversos estudios con el objeto de conocer su mecanismo de acción a nivel molecular<sup>(11,12,13,14)</sup>.

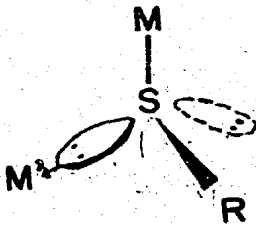
En este contexto, es interesante estudiar la química del paladio y platino en compuestos de coordinación cuyos ligantes contengan azufre como átomo donador.

Uno de los ligantes empleados en esta tesis, es el dietilsulfuro

-SEt<sub>2</sub>, seleccionado entre otras razones, por la información que es posible obtener de él a través de las técnicas espectroscópicas que se utilizan, para la caracterización de los compuestos. Como ligantes fluoróazufrados se emplearon los aniones SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>-</sup>, SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H<sup>-</sup> y SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sup>-</sup>.



Ahora bien, es frecuente el hecho de que los compuestos de coordinación que contienen grupos SR muestren tendencia a formar especies poliméricas, lo cual se debe a la disponibilidad de pares electrónicos libres en el átomo de azufre<sup>(15)</sup>.



Sin embargo, esta tendencia disminuye conforme la electronegatividad del grupo R aumenta, ya que se reduce el carácter nucleófilo del átomo de azufre<sup>(16,17)</sup>. Así pues, en este estudio el hecho de mantener fijo al ligante neutro  $-\text{SEt}_2-$ , en los compuestos de platino y paladio, y variar los ligantes aniónicos, tienen como propósito realizar una comparación sistemática entre estos últimos, observando el tipo y características de los compuestos que forman. De esta manera, también es posible hacer un análisis del comportamiento del metal frente a los ligantes fluoroazufrados y al dietilsulfuro.

En esta tesis se caracterizaron los compuestos de fórmula  $[\text{Pt}(\text{SR}_f)_2(\text{SEt}_2)_2]$ , ( $\text{SR}_f = \text{SC}_6\text{F}_5, \text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ ) y  $[\text{M}(\text{SR}_f)_2]_n$ , ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{SR}_f = \text{SC}_6\text{H}_4\text{F}; \text{M} = \text{Pd}, \text{SR}_f = \text{SC}_6\text{F}_5, \text{SC}_6\text{F}_4\text{H}, \text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ ), que fueron sintetizados a partir de  $[\text{MCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$ , donde  $\text{M} = \text{Pd}$  o  $\text{Pt}$ .

El trabajo se divide en cuatro capítulos. En el capítulo I, se revisan diversos tipos de compuestos perazufrados con metales de transición que han sido publicados, y se analizan las investigaciones realizadas sobre compuestos de Pt y Pd con esfera de coordinación perazufrada. También se describen algunas de las propiedades de los ligantes fluoroariltiolados empleados y se mencionan diversos compuestos metálicos que contienen este tipo de ligantes.

En el capítulo II, se discuten los resultados obtenidos con base en las técnicas de espectroscopía infrarroja -I.R.-, resonancia magnética nuclear de protón,  $-\text{RMN}^1\text{H}-$  y de flúor  $-\text{RMN}^{19}\text{F}-$ , análisis elemental y difracción de rayos X.

En el capítulo III se presentan las conclusiones del estudio realizado y se proponen algunas líneas de trabajo que se desprenden de esta tesis.



Finalmente, en el capítulo IV se describen, en forma explícita, las rutas de síntesis para la obtención de cada uno de los compuestos estudiados y la instrumentación utilizada para la caracterización de los mismos.

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES

Este capítulo se divide en cinco secciones. En la sección I.1 se describen algunos de los compuestos metálicos perazufrados informados en la bibliografía, para dar un esbozo de la importancia que esta rama de la química tiene en la actualidad.

En la sección I.2, se expone brevemente esta química en relación a compuestos de paladio y platino, en la que destaca una fuerte tendencia -por parte de los átomos de azufre- a formar especies con puentes, produciendo estructuras diméricas, triméricas, etcétera. La reactividad de dichos puentes frente a ligantes de diferente capacidad enlazante, se presenta en la sección I.3.

Por otro lado, en la sección I.4 se mencionan algunas de las características de los grupos fluoroariltiolados empleados en este trabajo, así como, algunos de los compuestos con metales de transición -ya conocidos-, en los que estos pseudohalógenos se encuentran como ligantes.

Finalmente en la sección I.5 se resumen los hechos más relevantes -con respecto al presente estudio- del capítulo.

### I.1 Compuestos metálicos perazufrados.

Con el aislamiento de la enzima que fija el nitrógeno molecular, -la nitrogenasa- y como consecuencia del estudio de su estructura<sup>(18)</sup>, - la cual se sabe contiene átomos de hierro y molibdeno con un ambiente totalmente azufrado- aumenta el interés de sintetizar y caracterizar compuestos metálicos con esfera de coordinación perazufrada.

Se han realizado grandes avances en la obtención de análogos sintéticos del sitio activo de la nitrogenasa incorporando Mo y Fe, pero también se han utilizado metales tales como Mn, Cu, Cd y Zn, que se conoce, están asociados a la proteína hierro-molibdica<sup>(18)</sup>.

Para tener una idea del interés despertado por este tipo de sistemas, se citan a continuación algunos de los compuestos perazufrados más importantes sintetizados en los últimos años, (tablas I, II, III, IV).

COMPUESTO	AÑO	Nº REF.
$[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ R = Me, Et, $\phi$ , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ , t-Bu, $\text{C}_6\text{Cl}_5$ , $\text{C}_6\text{F}_5$	1973	19
$[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}\phi)_4]^{2-}$	1975	20
$[\text{Fe}(\text{S}\phi)_4]^{2-}$	1975	21
$[\text{Fe}_2\text{S}_{12}]^{2-}$	1979	22
$[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SR})_4]^{3-}$	1981	23
$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{St}-\text{C}_4\text{H}_9)_2]^{4-}$	1981	24, 25
$[\text{S}_4\text{Fe}_{10}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{16}]^{4-}$	1982	26
$[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{SR})_4]^{3-}$	1984	27
$[\text{S}_5\text{FeS}_2\text{FeS}_5]^{2-}$	1984	28
$[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{1+}$	1985	29

TABLA I.- Compuestos con Fe.

COMPUESTO	AÑO	Nº REF.
$[\text{MoS}_4(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{2-}$	1977	30
$[\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{SH})_2]^{2+}$	1978	31
$[\text{Mo}_2\text{S}_4]^{2+}$	1980	32
$[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}\phi)_4]^{2-}$	1980	32
$[\text{MoS}_9]^{2-}$	1981	33
$[\text{Mo}(\text{St-Bu})_4]$	1981	34
$[(\text{S}_4)_2\text{MoS}]^{2-}$	1982	35
$[\text{Mo}_2\text{S}_{10}]^{2-}$	1982	35
$[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-}$	1982	35
$[\text{Mo}_3\text{S}_9]^{2-}$	1983	36
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{2-}$	1984	37
$[\text{Mo}(\text{SR})_4]$	1985	38

TABLA II.- Compuestos con Mo.

COMPUESTO	AÑO	Nº REF.
$[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SR})_3(\text{SR})_6]^{3-}$	1979	39
$[\text{Mo}_2\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{SR})_{12}]^{3-,4-}$	1980	40
$[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]^{3-}$	1980	40
$[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SR})_9]^{3-}$	1980	40
$[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SEt})_8]^{2-}$	1982	41
$[\text{S}_5\text{FeS}_2\text{MoS}_2]^{2-}$	1983	42
$[(\text{S}\phi)_2\text{FeS}_2\text{MoS}_2]^{2-}$	1983	42
$[\text{Fe}_6\text{Mo}_2\text{S}_6]^{3+}$	1985	6
$[\text{MoFe}_3\text{S}_4(\text{SH})_6]^{3-}$	1985	43

TABLA III.- Compuestos con Fe y Mo.

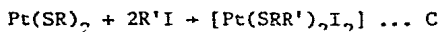
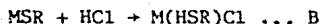
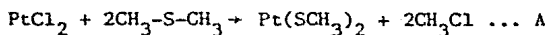
COMPUESTO	AÑO	Nº REF.
$[\text{Ni}(\text{SCH}_3)_2]_n$	1944	44
$[\text{Ni}(\text{S}\phi)_2]_n$	1964	45
$[\text{Ni}(\text{SEt})_2]_n$	1965	46
$[\text{Ni}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$	1967	47
$[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]^{4+}$	1969	48
$[\text{Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]_n$	1971	49
$[\text{Cu}(\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SCH}_2-\text{COOH})_2]$	1973	50
$[\text{M}(\text{S}\phi)_4]^{2-}$ M = Mn, Co, Ni, Zn	1975	21
$[\text{Co}_4(\text{S}\phi)_{10}]^{2-}$	1979	51
$[\text{W}_2^{\text{VI}}\text{W}_2^{\text{V}}\text{S}_{12}]$	1980	52
$[\text{W}_2\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_8]^{3-}$	1980	40
$[\text{W}_2\text{S}_4]^+$	1982	53
$[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{S}\phi)_8]^{4-}$	1982	54
$[\text{S}_5\text{FeS}_2\text{WS}_2]^{2-}$	1983	42
$[\text{Ga}(\text{SR})_3]$ R = Me, Et, Pr, is-Pr, $\phi$ , $\text{CH}_2\phi$	1983	55
$[\text{W}_2\text{S}_4]^{2+}$	1984	56
$[\text{M}(\text{S}_4)_2]^{2-}$ M = Ni, Zn	1985	57
$[(\text{S}_5)\text{Mn}(\text{S}_6)]^{2-}$	1985	57
$[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{S}\phi)_8]^{5-}$	1985	58
$[\text{M}_6\text{S}_{17}]^{4-}$ M = Nb, Ta	1985	59
$[\text{Hg}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2-}$	1985	60
$[\text{Hg}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]_n^{2-}$	1985	60

TABLA-IV.- Compuestos con otros metales.

## I.2 Compuestos perazufrados de paladio y platino.

Si bien, los compuestos perazufrados son relativamente pocos en comparación con los informados para otros tipos de compuestos, los de platino y paladio con esfera de coordinación perazufrada representan, una proporción aún menor.

La historia de este tipo de sistemas se remonta a finales del siglo XIX. Hacia 1883 W. Blomstrand<sup>(61,62)</sup>, como consecuencia de su interés en complejos de platino con tioéteres, investigó las reacciones de grupos mercaptanos coordinados, con halogenuros de alquilo. A partir de las ecuaciones A y B, Blomstrand dedujo que era posible la reacción C:



(R = grupo alquilo)

La factibilidad de esta reacción se llegó a demostrar -aunque únicamente para complejos mercuriales-, con yoduro de etilo a 100°C.

K. Hoffman y S. Smiles<sup>(63)</sup>, extendieron estos estudios -a finales del siglo pasado- observando reacciones de  $\text{Pt}(\text{SEt})_2$  con yoduro de etilo y yoduro de metilo para formar compuestos de platino con ditioéteres. En dichas reacciones se presentó con frecuencia, que tanto los reactivos como los productos, eran sólidos poliméricos e insolubles como la mayoría de los derivados metálicos de mercaptanos con puentes de azufre que se conocen ahora.

Posteriormente en 1903, y en otra línea de investigación, K. A. Hoffman y E. Hochtlen, sintetizaron el anión trispentasulfuro de platino (IV), que fue caracterizado en 1967 por L. Katz y P. Jones<sup>(64)</sup> por difracción de rayos X. La estructura de este anión consiste de tres cadenas -de cinco átomos de azufre cada una-, coordinados por ambos extremos al átomo de platino. Así, el metal adopta una geometría octaédrica y se forman tres anillos de seis miembros, como lo muestra la figura 1.

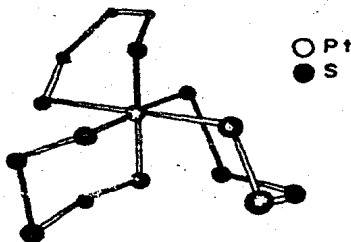


FIGURA 1.- Estructura del anión [PtS<sub>15</sub>]<sup>2-</sup>

Prosiguiendo con los trabajos de Hoffman y Hochtlen, en 1904, aislaron un compuesto perazufrado de paladio de fórmula mínima (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdS<sub>11</sub>·2H<sub>2</sub>O, el cual, Katz y colaboradores<sup>(65)</sup> caracterizaron en 1977.

Los resultados de esta caracterización indicaron que en el compuesto anterior, los átomos de paladio están enlazados por cadenas de seis átomos de azufre -formando puentes- en un arreglo tridimensional. Sin embargo, en algunos casos estas cadenas o puentes contenían diferentes composiciones en lo que respecta a los átomos de azufre -estos casos se observaron en la estructura cristalina estudiada-. Este hecho



fue explicado por los autores, en función de un posible rompimiento de la cadena  $S_6$  con pérdida de átomos de azufre, provocando así, que la composición en el anión se redujera de  $[PdS_{12}]^{2-}$  a  $[PdS_{11}]^{2-}$ .

H.O. Jones y H.S. Tasker<sup>(66)</sup> en 1909, sintetizaron por primera vez, compuestos del tipo  $[M(C_2O_2S_2)_2]^{2-}$ , donde  $M = Ni, Pd, Pt$ , y en 1912, este mismo grupo<sup>(67)</sup> determinó que, en estos sistemas el metal central tiene un arreglo cuadrado y se encuentra unido a cuatro átomos de azufre, formando dos anillos de cinco miembros como se muestra en la figura 2.

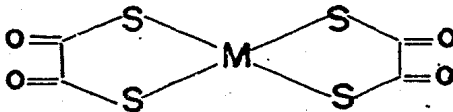


FIGURA 2.- Estructura del compuesto  $[M(C_2O_2S_2)_2]^{2-}$ .

En 1923, R. Parfulla<sup>(68)</sup>, estudió la variación de la valencia del platino empleando como ligantes diferentes mercaptanos. En este trabajo se mencionan reacciones entre ditiioetilénglicol de potasio con tetracloruro de platino (IV), de las que se obtienen productos de fórmula  $[Pt(SC_6H_4^*SH)_x]^n$  ( $x = 3, 4, 5, 6$  ó  $8$ ), en los que  $x$  varía dependiendo de las condiciones de reacción -en especial de la temperatura-.

En 1935, F.G. Mann y D. Purdie<sup>(69)</sup> interesados en el volumen molecular -a tensión superficial constante- de compuestos de paladio del tipo  $[PdX_2(SR_2)_2]$ , ( $X = Cl$  o  $Br$ ;  $R =$  etilo, propilo o butilo)

sintetizaron mercaptanos de paladio de fórmula mínima  $\text{Pd}(\text{SR})_2$ , (R = etil, propil, butilo amil) El método de preparación consiste en agregar a una solución de  $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$  en cloroformo, una solución del tiol respectivo en el cloroformo. Después de doce horas en agitación se obtiene -por filtración-, un sólido naranja-rojizo de  $[\text{Pd}(\text{SR})_2]_n$ , en el que los átomos de paladio se encuentran unidos entre sí, por puentes de grupos SR, como se observa en la figura 3.

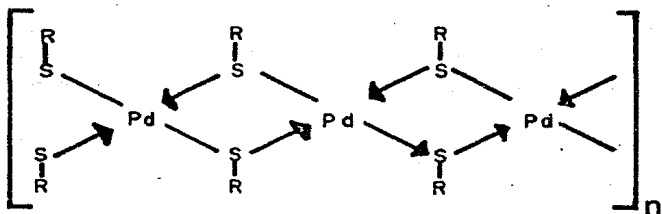


FIGURA 3.- Compuesto polimérico de paladio (II).

Otros dos resultados que son especialmente notables en este estudio son: 1) Que el producto, de la reacción entre  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  en solución acuosa con tiofenol en exceso, presenta un alto punto de descomposición -ausencia de punto de fusión- y es insoluble en disolventes orgánicos, por lo que no corresponde a la fórmula simple  $\text{Pd}(\text{S}\phi)_2$ , sino a un polímero de alto peso molecular cuya estructura probable se muestra en la figura 3; y 2) que este mismo compuesto se obtiene, cuando se adiciona  $\text{HSC}_6\text{H}_5$  a soluciones alcohólicas o acetónicas de varios compuestos del tipo  $[\text{PdCl}_2(\text{SR}_2)_2]$  -reacción análoga a las informadas en esta tesis-.

En 1964, R.G. Hayter y F.S. Humiec<sup>(45)</sup>, prepararon este mismo tipo de compuestos  $[\text{Pd}(\text{SR})_2]_n$  (R = etilo, propilo o isopropilo) con la

finalidad de comparar derivados de níquel y paladio con mercaptanos y fosfinaés. Sus estudios concordaron con los resultados obtenidos por Mann y Purdie<sup>(69)</sup> ya que confirmaron que los derivados etílicos y fenílicos corresponden a estructuras lineales poliméricas de alto peso molecular. En el caso particular del derivado propílico  $[\text{Pd}(\text{S-Pr})_2]_n$ , se determinó que el valor aproximado de  $n$  era 6, pero desafortunadamente no fue posible conocer con exactitud su estructura. Sin embargo, en 1965, P. Woodward y colaboradores<sup>(46)</sup>, aislaron un compuesto de níquel  $[\text{Ni}(\text{SEt}_2)_2]_6$ , que por estudios de difracción de rayos X concluyeron que era un hexámero con estructura de "tiara" como lo muestra la figura 4.

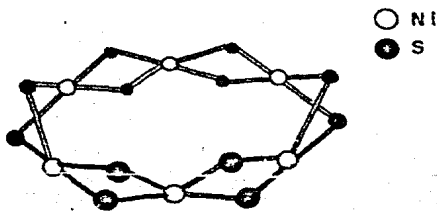


FIGURA 4.- Estructura de  $[\text{Ni}(\text{SEt}_2)_2]_6$ .

Con el apoyo del estudio anterior y por analogía con el hexámero de paladio informado por Hayter y Humiec<sup>(45)</sup>, es probable que el compuesto  $[\text{Pd}(\text{S-Pr})_2]_n$ , presente una estructura como la que se observa en la figura 4, en la que los átomos de paladio forman un anillo de seis miembros y se encuentran enlazados por puentes de propilsulfuro.

Por otro lado, en 1969, A. Wickenden y R. Krause<sup>(70)</sup>, sintetizaron un nuevo anión perazufrado  $[\text{PtS}_{10}]^{2-}$ , como resultado de la

desulfurización del anión  $[\text{PtS}_{15}]^{2-}$  informado anteriormente<sup>(64)</sup>. En este anión  $[\text{PtS}_{10}]^{2-}$ , el metal se encuentra en estado de oxidación II con un arreglo cuadrado, arreglo preferencial para compuestos de platino (II) y unido a dos cadenas de cinco átomos de azufre cada una, formando dos anillos de seis miembros.

En ese mismo año, E.M. Mc Partlin y N.C. Stephenson<sup>(71)</sup>, interesados en la química de compuestos con tioéteres, estudiaron la formación de productos poliméricos de fórmula  $[\text{Pd}_3(\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S})_3]$ , en los que se observa, una vez más, la tendencia del azufre a servir como puente entre átomos de paladio; tendencia que el platino, no presentaba en los sistemas estudiados hasta ese entonces, con excepción del polímero  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$  sintetizado por R. Nyholm<sup>(17)</sup> en 1968, consultar sección I.4.

A principios de la década de los setentas, R.G. Calvell y colaboradores<sup>(72)</sup>, aislaron y caracterizaron sistemas planares con ditioniofosfinatos del tipo  $[\text{M}(\text{S}_2\text{PX}_2)_2]$ , donde  $\text{M} = \text{Pd} \text{ o } \text{Pt}$  y  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{F} \text{ o } \text{CF}_3$ , para los que se propuso la estructura que se presenta en la figura 5.

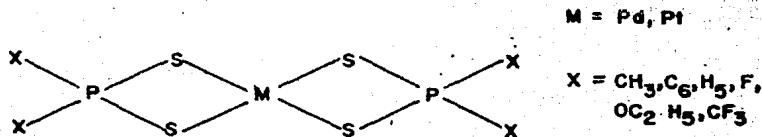


FIGURA 5.- Estructura de  $[\text{M}(\text{S}_2\text{PX}_2)_2]$ .

Posteriormente, G.R. Clark, J.M. Waters y K.R. Whitte<sup>(73)</sup>, sintetizaron el compuesto  $[\text{Pd}(\text{SC}(\phi)\text{C}(\phi)-\text{S}-\text{CHCH}_2\text{CH}_2)_2]$  cuya estructura se muestra en la figura 6.

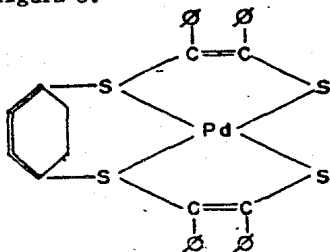


FIGURA 6.- Estructura de  $[\text{Pd}(\text{SC}(\phi)\text{C}(\phi)-\text{S}-\text{CHCH}_2\text{CH}_2)_2]$ .

Ahora bien, como parte de los antecedentes inmediatos a esta tesis se encuentran sistemas perazufrados de paladio y platino con ligantes del tipo  $\text{RS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SR}$  y  $\text{SC}_6\text{F}_5$ . Estos sistemas fueron estudiados en el mismo grupo de investigación<sup>(74)</sup> en que se desarrolló esta tesis y son descritos en la sección I.4. La estructura de dichos compuestos se muestra en la figura 7.

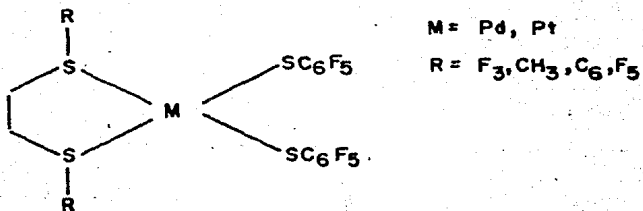


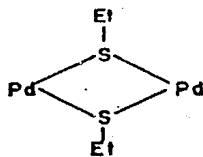
FIGURA 7.- Compuestos fluoroazufrados de paladio y platino.

### I.3 Reactividad en compuestos metálicos con puentes SR.

Como se puede observar, varios de los compuestos mencionados en la sección anterior son polímeros, en los que los átomos metálicos se encuentran enlazados por medio de puentes de azufre. Este hecho no es raro, ya que diversos mercaptanos presentan una pronunciada tendencia a la polimerización, por lo que se obtienen en la mayoría de los casos, compuestos metálicos relativamente inertes<sup>(63, 75)</sup>.

Considerando la relativa estabilidad a la oxidación e hidrólisis hasta altas temperaturas -ya sea en estado sólido o en solución-, de los enlaces formados por los tioles, puede concluirse que estas especies son relativamente poco reactivos. Se puede tener una apreciación cualitativa de dicha estabilidad considerando las reacciones con fosfinas, aminas, arsinas, etcétera.

Así, para el compuesto  $[(Bu_3P)_2 Pd \mu-(SEt)_2 PdCl_2]$ , se observa que ligantes como  $\alpha$ - $\alpha'$ -dipiridil o p-toluidina no son capaces de romper el anillo:



Sin embargo, al hacer reaccionar estos ligantes con el compuesto análogo con puentes de cloro, se obtuvo un compuesto monomérico, producto de la ruptura del dímero y de la substitución de uno de los átomos de cloro por el ligante empleado<sup>(76)</sup>.

Al igual que en los compuestos de paladio, este patrón de reactividad se presenta en derivados de platino con dos puentes SEt; de un

punteo cloro y S Et; y con dos puentes de cloro<sup>(77)</sup>.

La estabilidad de estos compuestos en reacciones con  $\alpha$ - $\alpha'$ -dipiridil y p-toluidina, sigue el mismo orden ya que el compuesto con  $-\mu(\text{SEt})_2-$  no reacciona en lo absoluto, el compuesto  $-\mu(\text{SEt})-\mu\text{Cl}-$ , lo hace pero muy lentamente y el compuesto  $-\mu\text{Cl}_2-$ , reacciona sin ningún problema. Es importante señalar, que en general, para las reacciones descritas en esta parte, aquéllas en que intervienen derivados de platino, son mucho más lentas que las efectuadas con los análogos de paladio, lo que puede interpretarse como un reflejo de la mayor estabilidad de los compuestos de platino con respecto a los de paladio<sup>(77)</sup>.

Otro ejemplo de este tipo de estudios, es el relativo a polímeros de paladio con puentes alternados de tiofenol y de átomos cloro,<sup>(78)</sup> compuesto que se muestra en la figura 8.

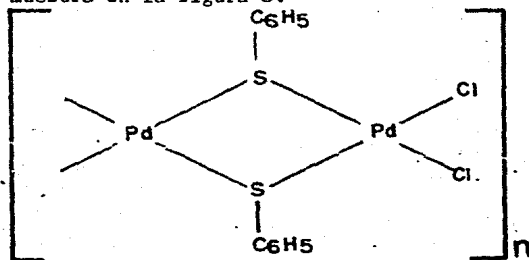
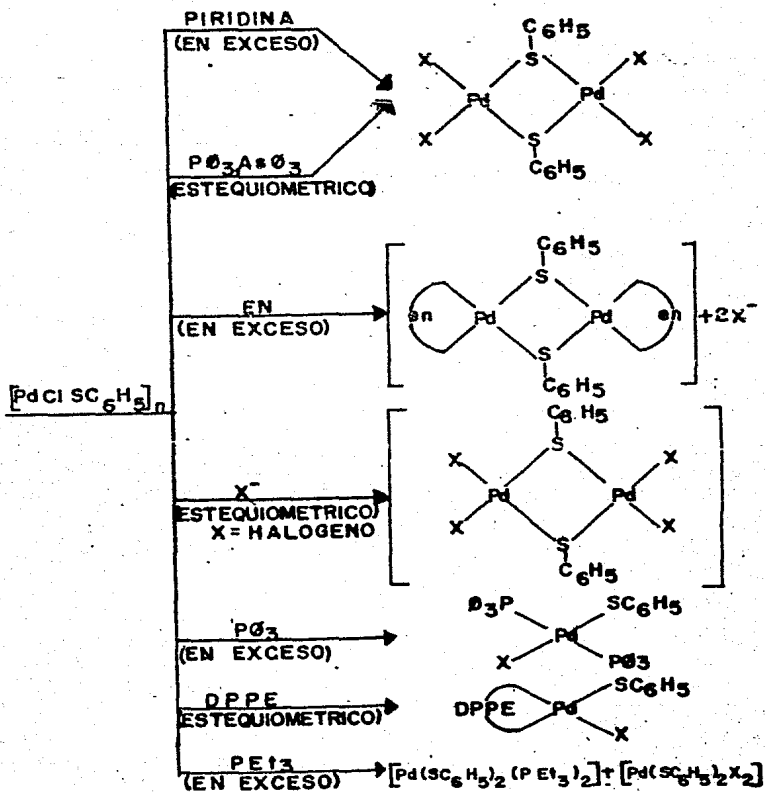


FIGURA 8.- Polímero  $[\text{PdCl SC}_6\text{H}_5]_n$ .

Las reacciones entre el compuesto que se muestra en la figura 8 y piridina en exceso  $\text{P}\phi_3$ ,  $\text{As}\phi_3$  en cantidades estequiométricas o un halógeno, proceden a través de la substitución de los puentes de cloro y la inserción del nuevo ligante, promoviendo el rompimiento del polímero y la formación de un dímero con puentes de grupos  $\text{SC}_6\text{H}_5^-$ . Esto

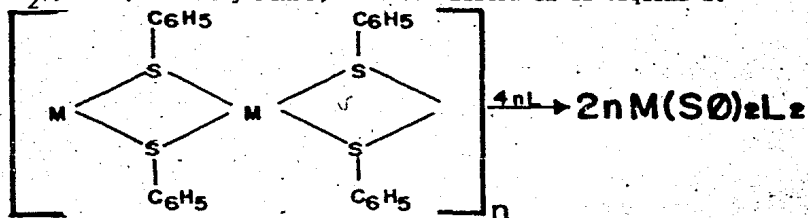
mismo sucede al emplear etilendiamina en exceso, pues se forma un dímero con puentes de azufre y dos ligantes bidentados. A su vez, es posible substituir los puentes de azufre utilizando ya sea difosfina,  $P\phi_3$ , en exceso, y  $P(Et)_3$  en exceso (78). El siguiente esquema muestra las reacciones descritas:



ESQUEMA 1.- Reacciones de  $[PdCl(SEt)]_n$ .



También es posible obtener compuestos monoméricos a partir de polímeros del tipo  $[M(S\phi)_2]_n^{(79)}$  ( $M = Ni, Pd$  o  $Pt$ ) y ligantes tales como  $PMe_2\phi$ , DPPE,  $c-HxNC$  y DIARS, como se ilustra en el esquema 2.



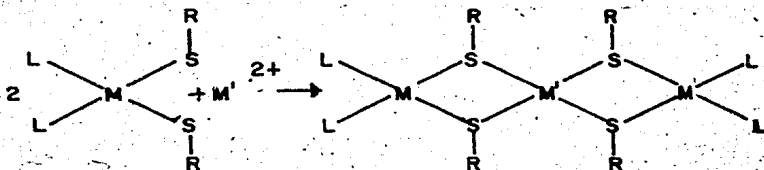
$M = Ni(II)$ ;  $L = PMe_2\phi, DPPE, c-HxNC$

$M = Pd(II)$ ;  $L = PMe_2\phi, DPPE, DIARS, c-HxNC$

$M = Pt(II)$ ;  $L = PMe_2\phi, DPPE, DIARS, c-HxNC$

ESQUEMA 2.- Reacciones del polímero  $[M(S\phi)_2]_n$ .

De esta manera, clasificando las diferentes basicidades de estos ligantes es posible, en principio, sintetizar compuestos monoméricos de paladio, platino y níquel con grupos SR y, posteriormente, obtener derivados homo y hetero metálicos como muestra el esquema 3 a los que se han previsto potencialidades tecnológicas notables<sup>(15,80)</sup>.



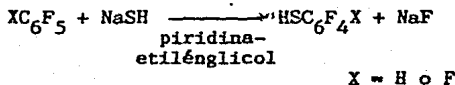
$M = Pt(II), L = P\phi_3$      $M' = Ni(II)$

$M = Ni(II), Pd(II)$      $L = DPPE$      $M' = Ni(II)$

ESQUEMA 3.- Síntesis de compuestos trimetálicos.

#### I.4 Compuestos con ligantes fluoroazufrados.

Las investigaciones realizadas sobre los ligantes fluoroazufrados empleados en esta tesis, se remontan al año de 1960, cuando se sintetizaron el penta y el 2,3, 5,6 tetrafluorotiofenol<sup>(8F)</sup>. La preparación de los ligantes se lleva a cabo de acuerdo a la siguiente reacción:



Tanto el pentafluorotiofenol como el tetrafluorotiofenol, son líquidos con olor irritante y poseen propiedades ácidas.

Los datos de espectroscopía infraroja indican absorciones para  $\text{HSC}_6\text{F}_5$  en  $1500-1530 \text{ cm}^{-1}$ , asociadas al anillo perfluorado y  $716 \text{ cm}^{-1}$  para la vibración del enlace C-S entre otros. Para el tetrafluorotiofenol se observan bandas en  $3100 \text{ cm}^{-1}$ , para la vibración C-H,  $1507 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al anillo fluoroariltiolado y  $711 \text{ cm}^{-1}$  para el enlace C-S<sup>(8I)</sup>. Los espectros de RMN<sup>19</sup>F de compuestos con pentafluorotiofenolato presentan tres grupos de señales. De acuerdo a la figura 9, la señal correspondiente a los átomos  $F_1$  y  $F_5$  se encuentra desplazado a bajo campo;  $F_2$  y  $F_4$  se localiza hacia alto campo; y  $F_3$  en la región media<sup>(16,18,82)</sup>.

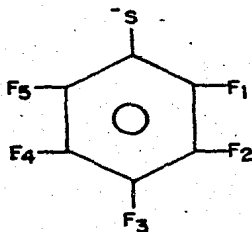


FIGURA 9.- Ion pentafluorotiofenolato.

Para la sal de plomo del pentafluorotiofenol se han informado reacciones con: halogenuros no metálicos produciendo compuestos del tipo  $(SC_6F_5)_n Y^{(82)}$ , donde  $Y = B, Na, C\phi_3, CH_2, MeCO, \phi-CO, Me_3Si, \phi_3Ce, P, Po$  o  $As$ ; con N-cloro-succinimida para obtener N- $C_6F_5S$ -succinimida<sup>(83)</sup>; con  $S_2Cl_2$  o  $SCl_2$  para formar pentafluorotiofenilpolisulfuros<sup>(84)</sup>, entre otras.

Estudios de espectrometría de masas de diversos derivados de pentafluorotiofenol, muestran invariablemente la señal del ion molecular  $[C_6F_5S]^+$ <sup>(85)</sup>. También existen análisis de descomposición térmica para compuestos de fórmula  $M(SC_6F_5)_x$ <sup>(86)</sup> donde  $M = Li^+, K^+, Cs^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Cu^+, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$  o  $Pb^{2+}$ .

Estos últimos estudios se realizaron por análisis termogravimétrico en donde, en función de la naturaleza del compuesto, los productos de descomposición variaban. Así, para compuestos poliméricos como en el caso de  $Ni(SC_6F_5)_2, Pd(SC_6F_5)_2$  y  $Pt(SC_6F_5)_2$  se obtenían sulfuros metálicos o el metal mismo ( $NiS, PdS$  y  $Pt$ ). Los compuestos de naturaleza iónica como  $Li(SC_6F_5), K(SC_6F_5)$  y  $Cs(SC_6F_5)$  y parcialmente iónicos como el caso de  $Pb(SC_6F_5)_2$  o  $Zn(SC_6F_5)_2$  formaban productos de

descomposición los halogenuros metálicos.

En general, se considera a los iones  $SR^-$  como pseudohalógenos, ya que su comportamiento es semejante al de los halógenos<sup>(87,88)</sup> y desde luego, es posible incluir dentro de esta clasificación a los aniones  $SC_6F_5^-$ ,  $SC_6F_4^-$ ,  $SC_6H_4F^-$ .

La electronegatividad grupal (Eg) de algunos tioles ha sido calculada por diversos métodos<sup>(88,89)</sup> en los que se estima que este parámetro para los ligantes  $SC_6F_5$  y  $SC_6F_4H$  es cercano al valor del bromo. En la tabla V se muestran los valores obtenidos por tres diferentes métodos tanto para los halógenos  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  y  $I^-$  como para los pseudohalógenos  $SC_6F_5^-$  y  $SC_6F_4H^-$ .

	Eg (efectivas) <sup>(88)</sup>	Eg (relativas) <sup>(89)</sup>	Sanderson <sup>(89,90)</sup>
F	4.29	3.98	3.92
Cl	3.36	3.16	3.28
Br	2.97	2.96	2.96
I	2.63	2.66	2.5
$SC_6F_5$	2.73	2.95	3.07
$SC_6F_4H$	-	2.99	2.92

TABLA V.- Electronegatividad grupal.

Con respecto a compuestos de coordinación con ligantes fluoroariltiolados, la mayoría de los ejemplos publicados son compuestos con el ion pentafluorotiofenolato, lo que acrecienta el interés por estudiar la química de derivados con tetrafluorotiofenolato y p-fluorotiofenolato.

En la tabla VI se muestran diversos compuestos de coordinación con ligantes fluoroariltiolados informados en la bibliografía.

## COMPUESTO

## Nº REF.

$[\text{M}(\text{SC}_6\text{F}_5(\text{CO})_5)]$	M = Mn, Re	91,92
$[\text{MnSC}_6\text{F}_5(\text{CO})_4]_2$		92
$[\text{MoSC}_6\text{F}_5(\text{CO})_3\pi^2\text{C}_5\text{H}_5]$		93
$[\text{M}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$	M = Pd, Ni	94,95
$[\text{M}(\text{SC}_6\text{F}_5)_n]^{x-}$	n=2, x=1; M=Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> n=4, x=2; M=Pt <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	95,96
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{P}\phi_3]_2$		96,17
$[\text{M}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}\phi_3)_2]$	M = Pd, Pt	96,17
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$		17
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P-Bu}_3)_2]$		17
$[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6]$		16
$[\text{FeSC}_6\text{F}_5(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$		16
$[\text{NiSC}_6\text{F}_5(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]_n$		16
$[\text{RhSC}_6\text{F}_5(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$		16
$[\text{NiSC}_6\text{F}_5(\text{P}\phi_3)(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$		16
$[\text{RhSC}_6\text{F}_5(\text{CO})_2]_2$		16,97
$[\text{RhSC}_6\text{F}_5(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2]$		16,97
$[\text{Rh p-SC}_6\text{H}_4\text{F}(\text{CO})_2]_2$		97
$[\text{Co}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6]$		98
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$		99
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{C}_4(\text{CF}_3)\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$		99
$[\text{NiSC}_6\text{F}_5(\text{CO})\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$		100

COMPUESTO	Nº REF.
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\{(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})_2\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$	101
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{C}_4(\text{CF}_3)_2\text{H}_2\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$	101
$[\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{CF}_3): \text{C}(\text{CF}_3)\text{SC}_6\text{F}_5\}\text{Cp}]$	101
$[\text{Fe}(\text{CO})\{\text{C}(\text{CF}_3): \text{C}(\text{CF}_3)\text{SC}_6\text{F}_5\}\text{Cp}]$	101
$[\text{Fe}(\text{C}_4(\text{CF}_3)_4\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5))\text{Cp}]$	101
$[\{\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\}\text{Y}]$ $\text{Y} = \text{C}(\text{CF}_3): \text{C}(\text{CF}_3); \text{C}(\text{CF}_3): \text{H}$	101
$[\text{CoSC}_6\text{F}_5\text{Cp}]_2$	102
$[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{CO Cp}]$	102
$[\text{Co}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_3\text{Cp}]$	102
$[\text{MoSC}_6\text{F}_5(\text{CO})(\text{RC}_2\text{R}')(\text{n}^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ $\text{R}=\text{R}'=\text{CF}_3, \text{Me}, \phi$ $\text{R}=\text{CF}_3; \text{R}'=\text{H}$	103
$[\text{Mo}(\text{SC}_6\text{F}_5)\text{O}(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)(\text{n}^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$	103, 104
$[\text{MoSC}_6\text{F}_5(\text{CO})_2\pi\text{-C}_7\text{H}_7]$	105
$[\text{MoSC}_6\text{F}_5\text{CO}\pi\text{-C}_7\text{H}_7]_2$	105
$[\text{AuX}_4]^-$	106
$[\text{AuXCl}]^-$ $\text{X} = \text{SC}_6\text{F}_5$	106
$[\text{Au}_2\text{X}_6]$	106
$[\text{WSC}_6\text{F}_5\text{CO}(\text{F}_3\text{CC}: \text{CCF}_3)\text{Cp}]$	107
$[\text{WSC}_6\text{F}_5\text{CO PR}_3(\text{F}_3\text{CC}_2\text{CF}_3)\text{Cp}]$ $\text{R} = \text{etilo, propilo}$	107
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}\phi_3)_2(\text{N-N})]_2\text{Cl}_2$ $\text{N-N} = \text{bipiridina}$	108
$[\text{RhSC}_6\text{F}_5\text{L}]_n$ $n = 2; \text{L} = \text{norbadieno, ciclooctadieno}$ $n = 4; \text{L} = \text{ciclopentadieno}$	108

COMPUESTO	Nº REF.
$[\text{PdSC}_6\text{F}_5 \text{ Cl } \text{P}\phi_3]_2$	108
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\{(\text{CH}_3)\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{S}(\text{CH}_3)\}]$	108
$[\text{Mo}(\mu-\text{SC}_6\text{F}_5(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{n}^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2]$	109
$[\text{OsX}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{N}_2(\text{PR}_3)_3] \cdot \quad \text{X} = \text{Cl, Br}; \quad \text{R} = \text{Me}_2\phi, \text{Et}_2\phi$	110
$[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$	80,111
$[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})(\text{P}\phi_3)]$	111
$[\text{FeSC}_6\text{F}_4\text{H}(\text{TPP})] \quad \text{TPP} = \text{Tetrafenilporfinato}$	112
$[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_3]$	113
$[\text{WSC}_6\text{F}_5(\text{Sub})(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)(\text{n}^5-\text{CH}_5\text{H}_5)] \quad \text{sub} = \text{CO, O}$	114
$[\text{MSC}_6\text{F}_5(\text{PR})\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CF}_3] \quad \text{M}=\text{W, Mo}; \quad \text{R}=\phi_3, \text{Me}\phi_2, \text{Me}_2\phi, \text{Et}_3, (\text{OMe})_3$	114
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\phi)_2]$	115
$[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{L}] \quad \text{L} = \text{dpm, dpe.}$	116
$[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dpe}]$	116
$[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}\phi_3)_2]$	117
$[\text{M}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{RS}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SR})] \quad \text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5, \text{CH}_3$	74
$[\text{RhSR}(\text{COD})]_2[\text{RhSR}(\text{CO})_2]_2 \quad \text{R} = \text{C}_6\text{F}_4\text{H}, \text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	118
$[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\phi)_2] \quad \text{R} = \text{C}_6\text{F}_4\text{H}, \text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	119

TABLA V.- Complejos metálicos con penta, tetra y monofluorotiofenolato como ligantes.



En la tabla anterior, se observa que la relación del número de polímeros con respecto al de monómeros es muy baja. Este hecho contrasta con lo mencionado en la sección I.2 y, puede racionalizarse considerando la naturaleza del radical R, ya que, cuando R es un grupo electrostrayente como  $C_6F_5$  y  $C_6F_4H$ , la tendencia a la polimerización disminuye.

Otro hecho que resalta de la tabla V, es que de entre los pocos polímeros conocidos con ligantes fluoroazufrados, se encuentran los compuestos  $[M(SC_6F_5)_2]_n$  donde  $M = Ni(II), Pd(II) o Pt(II)$ . Los derivados de níquel y paladio fueron sintetizados y caracterizados por W. Beck y colaboradores<sup>(94,95)</sup> en 1966.

El compuesto polimérico  $[Pd(SC_6F_5)_2]_n$ , se preparó a partir de  $Pd(NO_3)_2$  y  $NaSC_6F_5$ , la estructura de este polímero es similar a la que se muestra en la figura 3. La reacción entre este polímero y  $P\phi_3$  en cantidades estequiométricas provoca el rompimiento de los puentes de azufre, aislándose así, un compuesto monomérico de fórmula  $[Pd(SC_6F_5)_2(P\phi_3)_2]$ . Cuando se utilizó el polímero en exceso con respecto a  $P\phi_3$  se obtuvo como resultado el dímero  $[Pd SC_6F_5 P\phi_3]_2$ .

Por otro lado Nyholm y colaboradores<sup>(17)</sup>, trabajando también con estos sistemas, sintetizaron un compuesto de platino análogo al polímero de paladio. En la síntesis emplearon como reactivos, acetato de platino y pentafluorotiofenol, y fue posible preparar, como en el caso de paladio compuestos monoméricos con fosfinas.

Finalmente, H. Torrens y colaboradores<sup>(74)</sup>, estudiando este tipo de compuestos observaron que la polimerización en estas especies se reduce al utilizar ligantes bidentados.

De esta forma se aislaron los compuestos cuya estructura se muestra en la figura 7. Desafortunadamente estos sistemas son relativamente inestables y en algunos casos liberan al ligante bidentado formando así, especies que retienen al grupo  $SC_6F_5$ .

### I.5 Conclusiones.

A lo largo de este capítulo, se han revisado algunos aspectos importantes relacionados tanto con compuestos con esfera de coordinación perazufrada, como con compuestos con ligantes fluoroazufrados. De esta revisión, los puntos relevantes al trabajo presentado aquí, son los siguientes:

- 1.- Existen relativamente pocos compuestos perazufrados de paladio y platino, informados en la bibliografía.
- 2.- Al emplear ligantes del tipo  $SR^-$  es frecuente la presencia de puentes entre átomos metálicos, formando especies poliméricas.
- 3.- La estabilidad relativa de los compuestos con puentes de azufre es mayor que la de los análogos con puentes de cloro, ante condiciones equivalentes.
- 4.- Es posible promover la ruptura de estos puentes, utilizando ligantes con mayor basicidad relativa que la de los grupos  $SR^-$ , tales como  $PR_3$ , difosfinas, etcétera.
- 5.- La tendencia a la formación de productos poliméricos por parte de los grupos  $SR^-$  se reduce, conforme aumenta la electronegatividad del sustituyente R, ya que, disminuye la basicidad del tiol.

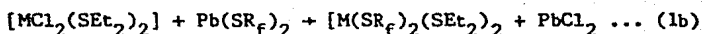
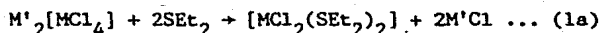
Para las especies estudiadas en este trabajo la secuencia de basicidad parece ser  $SC_6F_5^- < SC_6F_4H^- < SC_6H_4F^-$ .

- 6.- Para Ni(II), Pd(II) y Pt(II) se obtienen especies poliméricas con  $SC_6F_5^-$ .
- 7.- La tendencia de los metales a formar compuestos poliméricos sigue el orden Ni > Pd > Pt.

CAPITULO II

R E S U L T A D O S Y D I S C U S I O N

Como se mencionó en la introducción, el objetivo de este trabajo fue la síntesis y caracterización de compuestos metálicos con esfera de coordinación perazufrada. Con este propósito se estudió la siguiente ruta de síntesis:

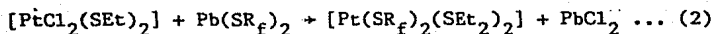


$M' = K \text{ o } Na$

$M = Pd \text{ o } Pt$

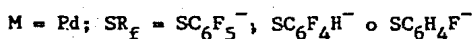
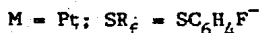
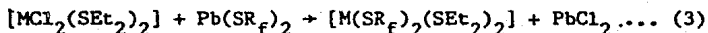
$SR_f = SC_6F_5; SC_6F_4H \text{ o } SC_6H_4F$

Dependiendo tanto del metal, como de los grupos fluoroariltioldos empleados, se obtienen especies monoméricas o poliméricas. Las primeras se aislan a partir de las siguientes reacciones:



$SR_f = SC_6F_5^- \text{ o } SC_6F_4H^-$ .

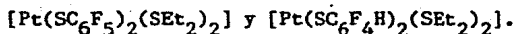
Mientras que los productos poliméricos, resultan de las siguientes reacciones:



Para el estudio de estos sistemas, el presente capítulo se divide en dos partes. En la primera parte se discuten los resultados relacionados con los compuestos monoméricos y en la segunda parte los resultados referentes a los productos poliméricos.

## II.1 Especies monoméricas.

### II.1.1 Análisis elemental, propiedades físicas y espectros IR



Como lo muestra la reacción (2), la materia prima utilizada para obtener las especies monoméricas fue  $[PtCl_2(SET_2)_2]$ . Este compuesto fue preparado de acuerdo al procedimiento informado en la bibliografía (120). Sin embargo, debido a la existencia de un equilibrio entre los isómeros cis y trans, los intentos para separar la mezcla fueron infructuosos, por lo que se decidió trabajar con dicha mezcla de isómeros.

El espectro de I.R. de este producto (figura 10a), presenta las

bandas características del grupo dietilsulfuro en  $2980\text{ cm}^{-1}$  asignable a la vibración  $\nu_{\text{as}}$  del grupo  $\text{CH}_3$ ,  $2940\text{ cm}^{-1}$  para la vibración  $\nu_{\text{as}}$  del grupo  $\text{CH}_2$ ,  $2880\text{ cm}^{-1}$  para la vibración  $\nu_{\text{s}}$  del grupo  $\text{CH}_2$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$  para la vibración  $\delta_{\text{as}}$  del grupo  $\text{CH}_3$  y  $1380\text{ cm}^{-1}$  para la vibración  $\delta_{\text{s}}$  del grupo  $\text{CH}_3$ , así como tres bandas (figura 10b) en  $348$ ,  $335$  y  $320\text{ cm}^{-1}$ , informadas en la bibliografía<sup>(121)</sup> para las vibraciones Pt-Cl correspondientes al isómero trans (la primera) y al isómero cis (las dos restantes).

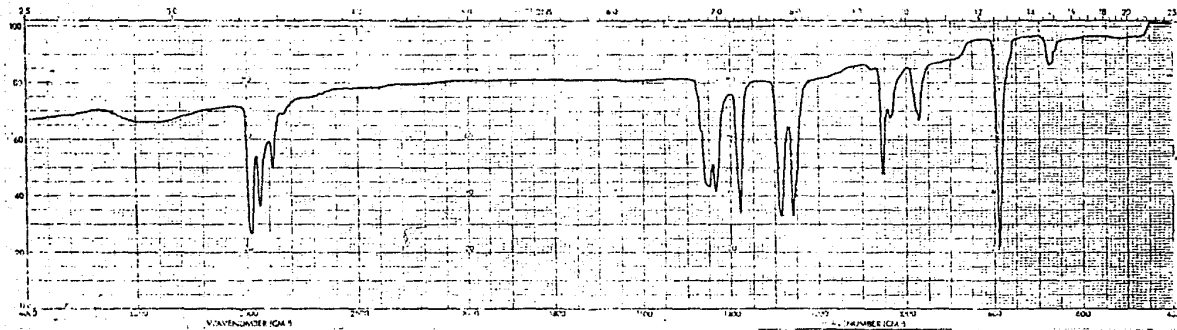
En el espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de  $[\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$  (figura 11), se observa la presencia de dos tripletes en la región esperada para los hidrógenos metílicos y un multiplete correspondiente a los hidrógenos metilénicos. La tabla VII contiene la información a este respecto.

PROTONES	MULTIPLICIDAD	$\delta(\text{ppm})^a$	INTEGRAL
$\text{CH}_3$	Triplete	1.5	3.2
$\text{CH}_3$	Triplete	1.4	
$-\text{CH}_2-$	Multiplete	2.7-3.3	2

TABLA VII.- Datos de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de  $[\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$ .

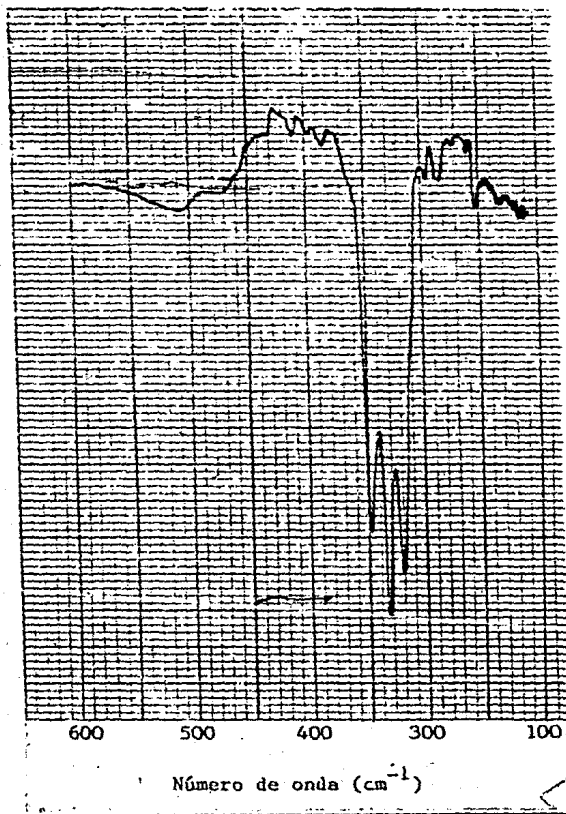
<sup>a</sup> Desplazamiento con respecto a TMS.

El análisis teórico de primer orden para este sistema predice la existencia de un triplete con una relación de intensidades 1:2:1 para los protones de los grupos metilos ( $\text{CH}_3$ ), y un cuarteto con una relación de intensidades 1:3:3:1 para los protones de los grupos



Bandas características del grupo SET<sub>2</sub>:  
 2980, 2940, 2880, 1460, 1380 y 1260 cm<sup>-1</sup>.

FIGURA 10(a).- Espectro de I.R. de [PtCl<sub>2</sub>(SET<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].



Bandas características para la vibración Pt-Cl:  
343 cm<sup>-1</sup>, trans ; 330 y 320 cm<sup>-1</sup>, cis

FIGURA 10 (b).- Espectro de I.R. lejano de [PtCl<sub>2</sub>(SET<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].



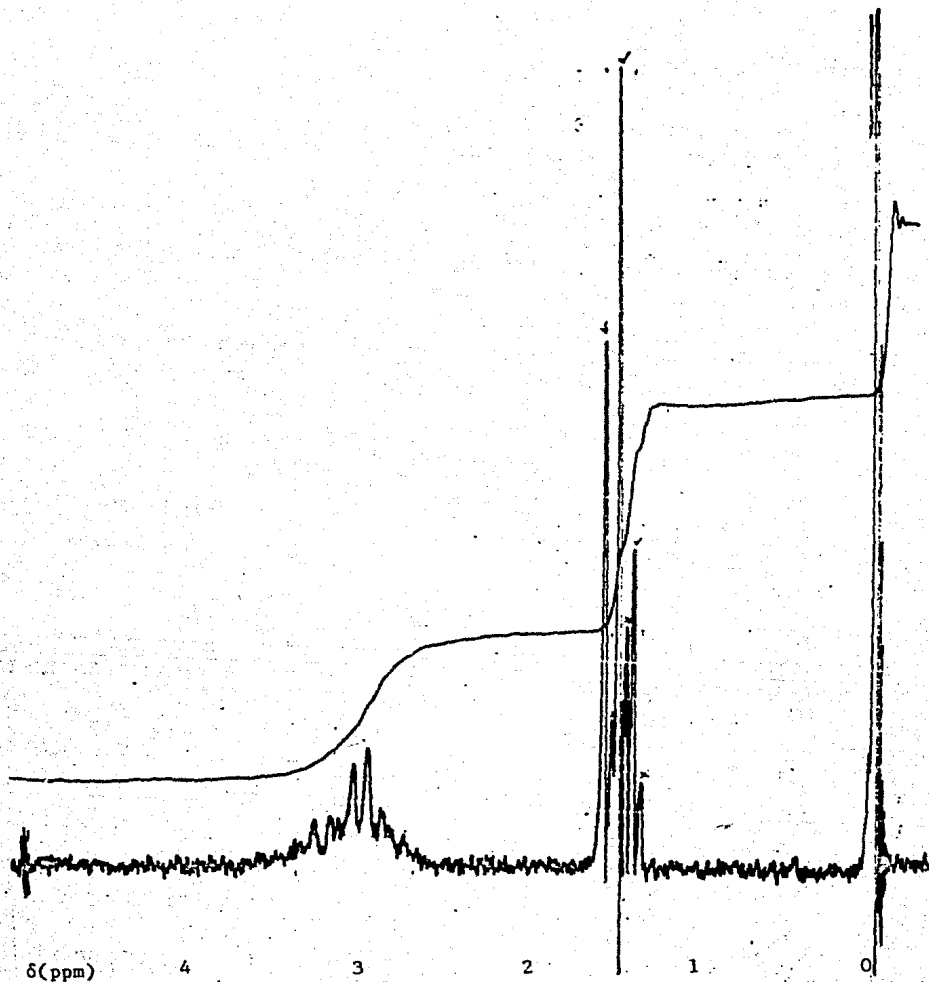


FIGURA 11. Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de  $[\text{PtCl}_2(\text{SET}_2)_2]$ .

metilénicos  $-\text{CH}_2-$ . La relación de intensidades del triplete con respecto al cuarteto se espera de 3:2 respectivamente.

Comparando los resultados de la tabla VII con el análisis teórico anterior, el hecho de que se observen experimentalmente dos tripletes y un multiplete, se puede explicar en función de la presencia de los isómeros cis y trans del compuesto  $[\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$ .

La tabla VIII, muestra los resultados de análisis elemental y algunas propiedades físicas de las especies monoméricas obtenidas al hacer reaccionar a  $[\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$  con  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$  y  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2$ .

COMPUESTO	COLOR	P.F. (°C)	SOLUBILIDAD <sup>a</sup>	ANÁLISIS ELEMENTAL Exp. (Teo.)
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$	Amarillo	150d	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ ; $\text{CHCl}_3$ (ms) EtOH; MeOH (s) Hex; $\text{H}_2\text{O}$ (ins)	ZC = 31.95 (31.04) ZH = 2.63 (2.58)
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{SEt}_2)_2]$	Amarillo	160d	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ; $\text{CHCl}_3$ (ms) EtOH; MeOH (s) Hex; $\text{H}_2\text{O}$ (ins)	ZC = 33.08 (32.01) ZH = 3.1 (3.39)

TABLA VIII.- Análisis elemental y propiedades físicas de  
 $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$  y  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{SEt}_2)_2]$ .

<sup>a</sup> ms.- muy soluble, s.- soluble, ins.- insoluble, Hex.- Hexano

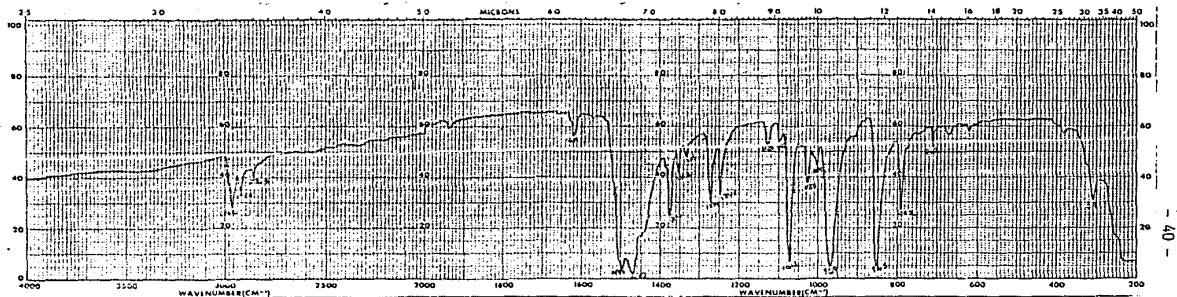
Los espectros de infrarrojo de  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$  (figura 12), y de  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{SEt}_2)_2]$  (figura 13), presentan absorciones características del grupo dietilsulfuro así como las correspondientes al ligante fluoroazufrado respectivo. Por otro lado, el hecho de que desaparezca la señal para la vibración Pt-Cl, en la zona de lejano infrarrojo, es indicativo de la sustitución de los átomos de cloro por los grupos  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$  y  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ . En la tabla IX se muestran de manera comparativa, las bandas de absorción en el infrarrojo de las materias primas empleadas y de los compuestos monoméricos obtenidos.

COMPUESTO	BANDAS DE ABSORCION EN I.R. ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$	2980, 2940, 2880, 1460, 1380, 1260, 348, 335 y 320
$\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	1515, 1485, 1085, 980 y 855
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$	2980, 2940, 2850, 1515, 1485, 1085, 980 y 855
$\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2$	1625, 1475, 1425, 1170, 910, 885, 830 y 710
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{SEt}_2)_2]$	2980, 2935, 1630, 1490, 1430, 1170, 910, 890 y 715

TABLA IX.- Bandas de absorción en el infrarrojo de las especies monoméricas y sus precursores.

#### II.1.2 Estudios de $\text{RMN}^1\text{H}$ , $\text{RMN}^{19}\text{F}$ y rayos X de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$ .

El espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$  (figura 14), presenta dos



Bandas características del grupo  $\text{SEt}_2$ :  
 2980, 2940, 2880, 1460, 1380 y  $1260 \text{ cm}^{-1}$ .

Bandas características del grupo  $\text{SC}_6\text{F}_5$ :  
 1515, 1485, 1085, 980 y  $855 \text{ cm}^{-1}$ .

FIGURA 12.- Espectro de I.R. de  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$ .

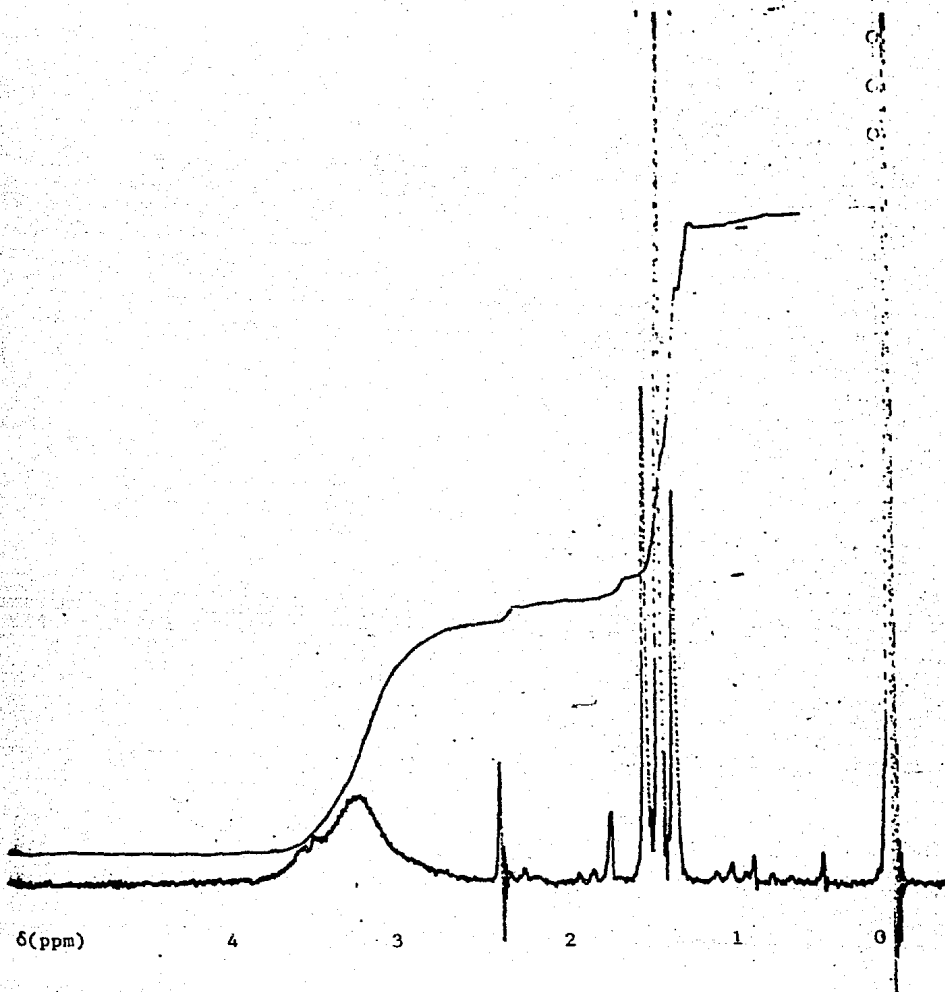


FIGURA 14.- Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SET}_2)_2]$ .

señales; un triplete centrado en 1.25 ppm con intensidades relativas de aproximadamente 1:2:1, y un multiplete localizado en el intervalo de 3.5 a 2.4 ppm. La relación de intensidades del triplete con respecto al multiplete es de 3.06 a 2. Esta información se resume en la tabla X.

PROTONES	MULTIPLICIDAD	$\delta$ (ppm) <sup>a</sup>	INTEGRACION	J(Hz)
CH <sub>3</sub> -	Triplete	1.25	3.06	7.5
-CH <sub>2</sub> -	Multiplete	3.5-2.4	2	

TABLA X.- Datos de RMN<sup>1</sup>H de [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(SEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

<sup>a</sup> Desplazamiento con respecto a TMS.

Estos resultados son congruentes con la presencia de dietilsulfuro en el complejo. Teóricamente, se debe esperar un triplete con una relación de intensidades de 1:2:1 para los protones de los grupos metílicos CH<sub>3</sub>- y un cuarteto con una relación de intensidades 1:3:3:1 para los protones de los grupos metilénicos -CH<sub>2</sub>-. La señal correspondiente a los hidrógenos metilénicos (y predicha como un cuarteto), se presenta como un multiplete. Este fenómeno se puede explicar, en función tanto de la presencia de isómeros en el compuesto aislado, así como de la existencia de acoplamiento Pt-H.

Como se señaló antes, el análogo clorado del que se partió para preparar el compuesto fluoroazufrado [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(SEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], contenía tanto el isómero cis como el trans, por lo que es razonable esperar

que el producto final, una vez efectuada la reacción con  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ , sea igualmente una mezcla de isómeros cis-trans. La única explicación razonable para que se observe un sólo triplete es la coincidencia de ambas señales, tomando en cuenta la resolución del instrumento empleado, cuya frecuencia es de 90 MHz.

El espectro de RMN<sup>19</sup>F, es más informativo sobre este aspecto, ya que se observan claramente dos grupos de tres señales (para cada uno) como lo muestra la figura 15. En cada grupo la relación de intensidades entre ambos grupos es de aproximadamente 2:1:2, mientras que la relación de intensidades entre ambos grupos es 7.4:1. El hecho de que experimentalmente se presenten dos, y no un sólo conjunto de señales prácticamente confirma la existencia de los dos posibles isómeros (cis y trans), ya que, es frecuente en este tipo de compuestos.

La información obtenida a partir del espectro de la figura 15 se resume en la tabla XI.

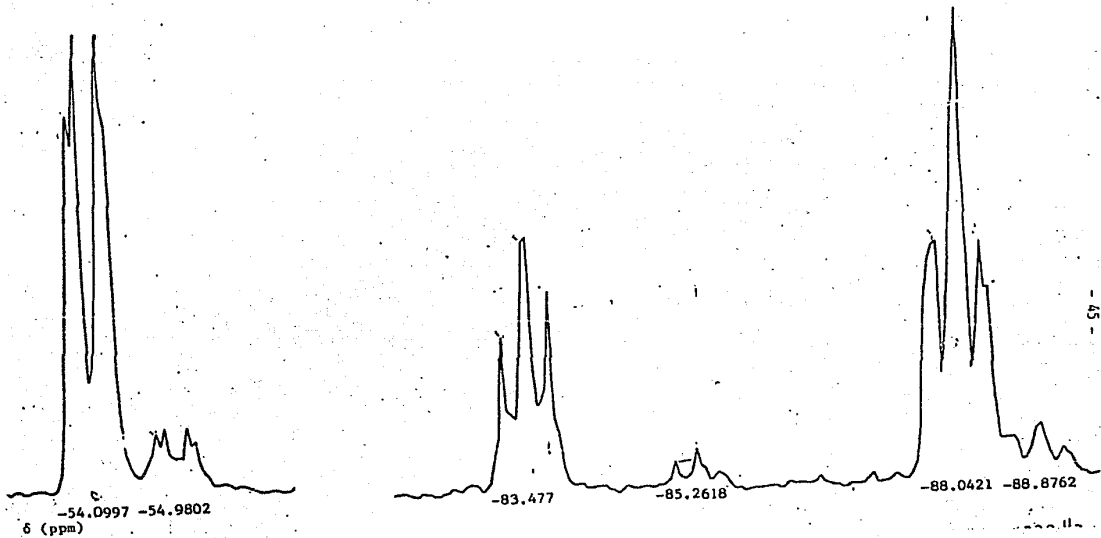


FIGURA 15.- Espectro de RMN $^{19}\text{F}$  de  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SET}_2)_2]$ .



MULTIPLICIDAD	$\delta$ (ppm) <sup>a</sup>	INTEGRACION <sup>b</sup>	PROPORCION
Doblete	-54.0997	1.879	7.4
Triplete	-83.477	1	
Triplete	-88.0421	1.84	
Doblete de dobletes	-54.9802	2.07	1
Triplete	-85.2618	1	
Triplete	-88.8762	1.969	

TABLA XI.-- Datos de RMN<sup>19</sup>F de [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(SET<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

<sup>a</sup> Desplazamientos con respecto a CF<sub>3</sub>COOH.

<sup>b</sup> La integración se realizó por método gráfico.

Los espectros de RMN<sup>19</sup>F para este tipo de grupos fluorados -- suelen ser complicados, ya que presentan un patrón de segundo orden, en el que tanto las intensidades relativas como la multiplicidad de las señales varían con respecto a las esperadas teóricamente suponiendo sistemas de primer orden.

Afortunadamente, estudios anteriores<sup>(16,18,82)</sup> han permitido asignar: desplazada hacia bajo campo, la señal de los átomos de flúor en posición orto, hacia alto campo, la señal de los átomos de flúor en posición meta, y en la región media la del flúor en posición para. Las intensidades relativas informadas son 2:2:1 respectivamente.

Con esta información y la que proporciona la tabla XI, se puede establecer que la señal que se observa en -54.0997 ppm, corresponde

a los flúores orto, en -83.477 ppm al flúor para y en -88.0421 a los flúores meta.

Por otro lado, fue posible separar (de una solución de  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$  en cloroformo) cristales, a los que se les realizó un estudio por difracción de rayos X. En la tabla XII y XIII se presentan los datos sobre distancias y ángulos de enlace del compuesto aislado.

ENLACE	Å°
Pt(1)-S(2)	2.302(1)
Pt(1)-S(2a)	2.302(1)
S(2)-C(7)	1.805(6)
C(1)-C(2)	1.384(10)
C(1)-F(1)	1.331(7)
C(2)-F(2)	1.342(8)
C(3)-F(3)	1.353(8)
C(4)-F(4)	1.345(9)
C(5)-F(5)	1.336(8)
C(9)-C(10)	1.492(10)
Pt(1)-S(1)	2.323(1)
Pt(1)-S(1a)	2.323(1)
S(1)-C(6)	1.760(7)
S(2)-C(9)	1.808(5)
C(1)-C(6)	1.368(8)
C(2)-C(3)	1.353(9)
C(3)-C(4)	1.325(10)
C(4)-C(5)	1.361(11)
C(5)-C(6)	1.388(9)
C(7)-C(8)	1.505(8)

TABLA XII.- Longitud de enlace.

ANGULO		ANGULO	
S(1)-Pt(1)-S(1a)	180.0	S(1)-Pt(1)-S(2)	89.1
S(1)-Pt(1)-S(2a)	90.9	S(2)-Pt(1)-S(1a)	90.9
S(1a)-Pt(1)-S(2a)	89.1	S(2)-Pt(1)-S(2a)	180.0
Pt(1)-S(2)-C(7)	105.9(2)	Pt(1)-S(1)-C(6)	106.8(2)
C(7)-S(2)-C(9)	99.7(3)	Pt(1)-S(2)-C(9)	109.8(2)
C(2)-C(1)-F(1)	118.1(6)	C(2)-C(1)-C(6)	121.9(6)
C(1)-C(2)-C(3)	119.7(6)	C(6)-C(1)-F(1)	120.0(6)
C(3)-C(2)-F(2)	121.0(7)	C(1)-C(2)-F(2)	119.3(6)
C(2)-C(3)-F(3)	119.3(6)	C(2)-C(3)-C(4)	120.2(7)
C(3)-C(4)-C(5)	120.4(7)	C(4)-C(3)-F(3)	120.5(6)
C(5)-C(4)-F(4)	119.7(7)	C(3)-C(4)-F(4)	119.7(7)
C(4)-C(5)-F(5)	118.1(6)	C(4)-C(5)-C(6)	122.4(7)
S(1)-C(6)-C(1)	122.0(5)	C(6)-C(5)-F(5)	119.5(6)
C(1)-C(6)-C(5)	115.4(6)	S(1)-C(6)-C(5)	122.7(5)
S(2)-C(7)-C(10)	110.0(4)	S(2)-C(7)-C(8)	109.6(4)

TABLA XIII.- Angulos de enlace.

Los ángulos S(1)-Pt-S(1a) y S(2)-Pt-S(2a) (ver figura 16), son prácticamente iguales a 180° como se espera para un compuesto de platino con configuración  $d^8$  y reflejan la geometría trans de esta molécula.

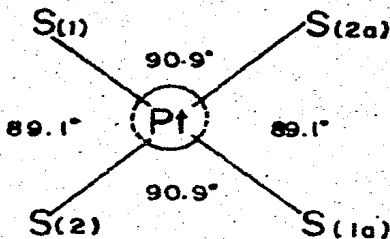


FIGURA 16.- Angulos de enlace en  $\text{trans-[Pt(SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$ .

Los ángulos  $\text{Pt-S(1)-C(6)}$ ,  $106.8^\circ$  indican un arreglo característico para los átomos de azufre de los grupos pentafluorotiofenolato; los ángulos  $\text{Pt-S(2)-C(7)}$ ,  $105.9^\circ$  y  $\text{Pt-S(2)-C(9)}$ ,  $109.8^\circ$  son a su vez, congruentes con un arreglo tetraédrico distorsionado para los átomos de azufre de los grupos dietilsulfuro.

Las distancias C-C, C-F y C-S para el grupos  $\text{SC}_6\text{F}_5$  son del orden esperado, considerando otros valores encontrados en distintos compuestos metálicos con pentafluorotiofenolato<sup>(18,104,122)</sup> y al igual que estos ejemplos el arreglo cristalino de  $[\text{Pt(SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$ , produce que los anillos aromáticos se alinien en planos paralelos en los que cada par de pentafluorobencenos son centros simétricos.

Esto se puede observar claramente en las figuras 17 a' 21, las cuales muestran diferentes vistas de la molécula, así como la celda unitaria.

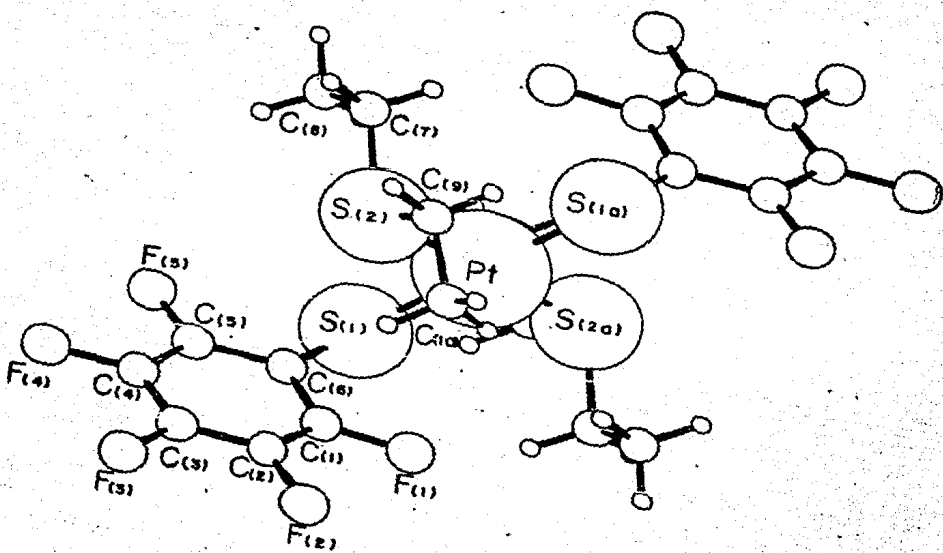


FIGURA 17.

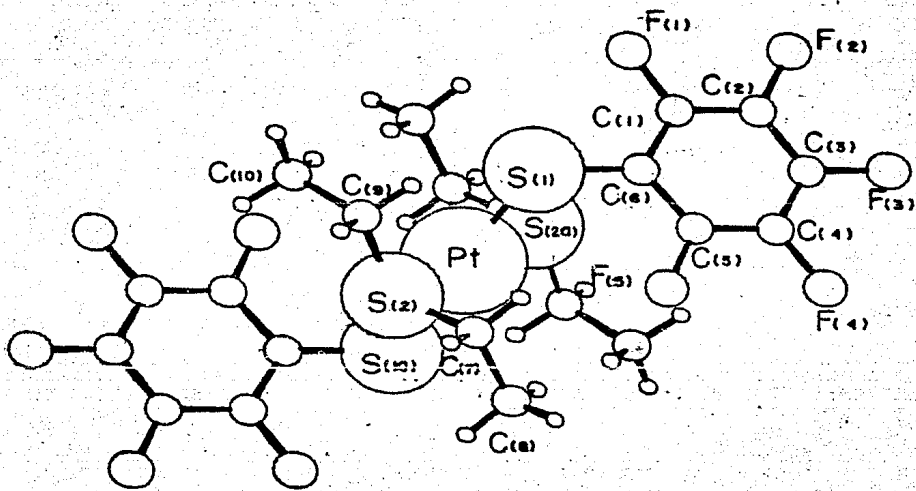


FIGURA 18.



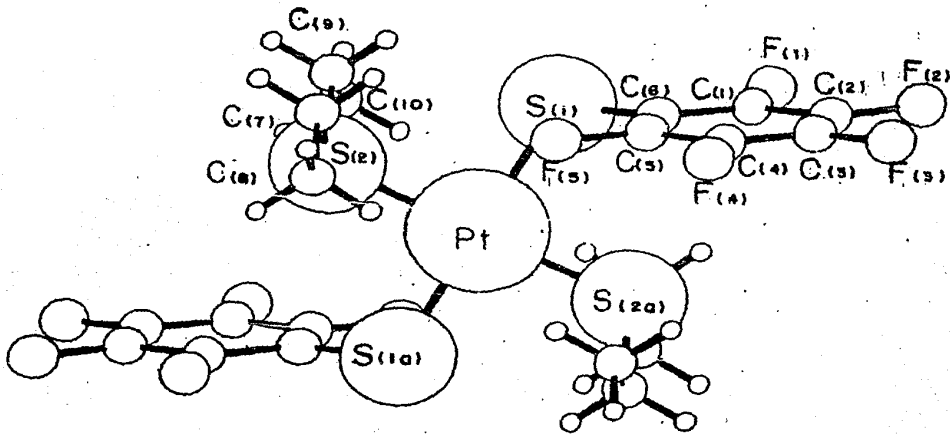


FIGURA 20.



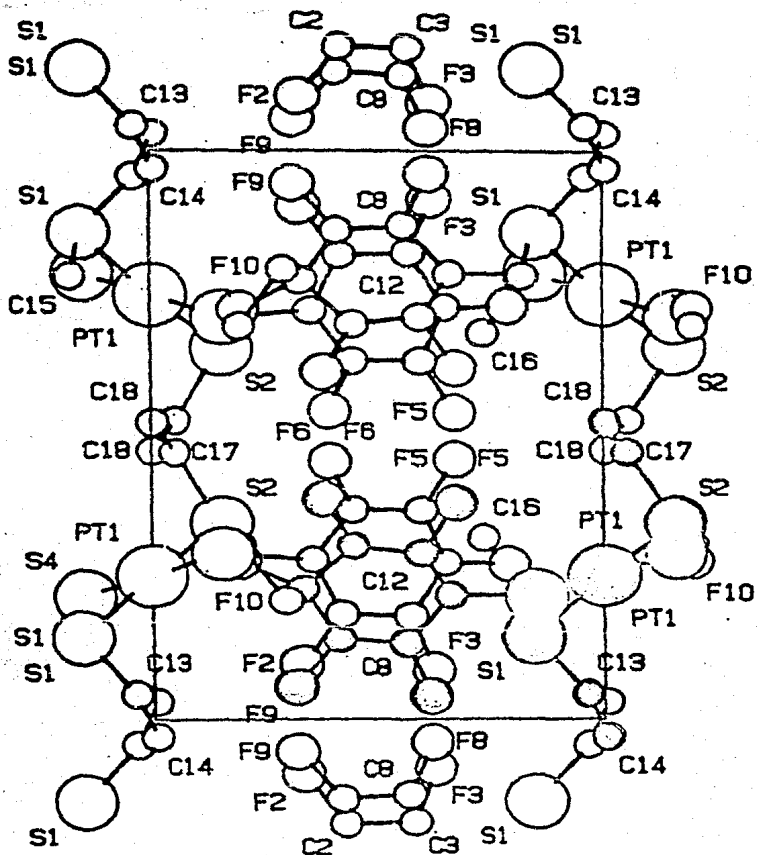


FIGURA 21.- Celda unitaria.

Con respecto al enlace Pt-S(1), la longitud del mismo es comparable en magnitud con la correspondiente en el compuesto trans-<sup>(122)</sup>  
 $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PBu}_3)_2]$  para la cual se conoce un valor de  $2.355 \text{ \AA}$ , por lo que se puede decir que la influencia cis de  $\text{SEt}_2$  o de  $\text{PBu}_3$  en sistemas de este tipo, es poco significativa.

Asumiendo que las distancias y ángulos encontrados por el estudio cristalográfico se conservan en solución es claro que el volúmen o "cono" formado por el grupo  $\text{SC}_6\text{F}_5$ , es mayor que el requerido para su libre giro absoluto, por lo que no todas las posiciones de los cuatro ligantes son posibles a la vez. La figura 22 es más explícita a este respecto, ya que muestra los "conos" generados tanto por el grupo  $\text{SC}_6\text{F}_5$  (cuyo ángulo de giro  $\theta = 90^\circ$ ) como por el grupo  $\text{SEt}_2$  (ángulo de giro  $\theta = 68^\circ$ ).

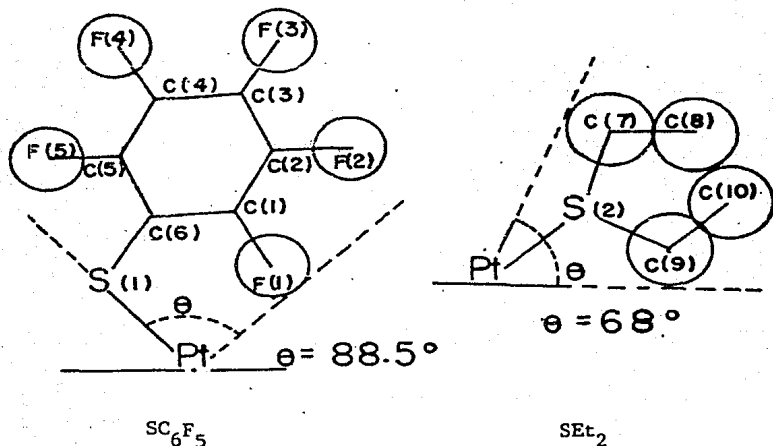


Figura 22.- Conos de los grupos  $\text{SC}_6\text{F}_5$  y  $\text{SEt}_2$ .

A pesar de estas restricciones estéricas, no existe ninguna evidencia espectroscópica (I.R. o RMN), que indique preferencias estereoquímicas en solución, lo cual no es sorprendente considerando la posibilidad, no sólo de giros concertados sino también de procesos de inversión en los átomos de azufre<sup>(123)</sup>.

Con la información de la sección I.1.1 y I.1.2, se puede afirmar que efectivamente la reacción de metátesis es entre átomos de cloro y grupos  $SC_6F_5^-$ , se lleva a cabo, formando como producto  $[Pt(SC_6F_5)_2(SET_2)_2]$ . En este sistema, el estado de oxidación del metal es II, la geometría es cuadrada (como se espera para compuestos de platino (II)) y es posible aislar el isómero trans a partir de la cristalización con cloroformo.

### II.1.3 Estudio de $RMN^1H$ de $[Pt(SC_6F_4H)_2(SET_2)_2]$ .

De forma análoga al compuesto con pentafluorotiofenolato, es posible observar, en el espectro de  $RMN^1H$  de  $[Pt(SC_6F_4H)_2(SET_2)_2]$ , (figura 23) que existe una mezcla de isómeros cis y trans, ya que se observan dos tripletes en la zona donde generalmente se presentan las señales para protones metílicos 1.4 y 1.2 ppm, un multiplete en el intervalo 2.5 a 3.4 ppm y otro multiplete desplazado hacia bajo campo, en la región de protones aromáticos 6.5 a 7 ppm. La relación de intensidades es 6.125:4:1 respectivamente.

La tabla XIV contiene la información sobre los resultados obtenidos de  $RMN^1H$  de  $[Pt(SC_6F_4H)_2(SET_2)_2]$ .

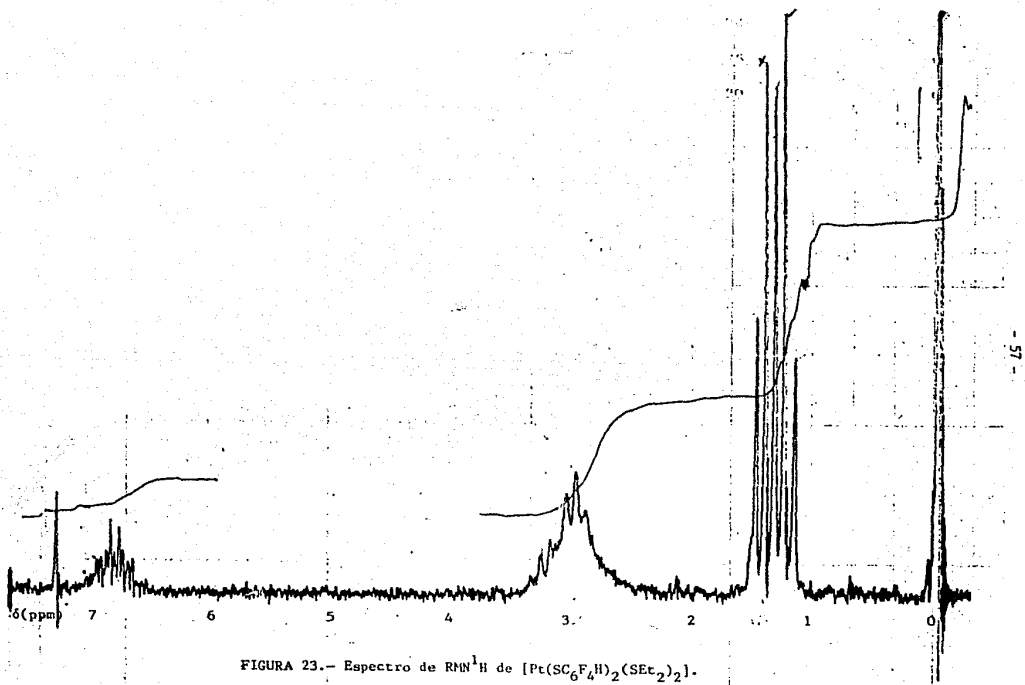


FIGURA 23.- Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{SET}_2)_2]$ .

PROTONES	MULTIPLICIDAD	$\delta$ (ppm) <sup>a</sup>	J(Hz)	INTEGRACION
CH <sub>3</sub> -	Triplete	1.2	7.5	6.125
CH <sub>3</sub> -	Triplete	1.4	9	
-CH <sub>2</sub> -	Multiplete	2.5-3.4	-	4
-SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H	Multiplete	6.5-7	-	1

TABLA XIV.- Datos de RMN<sup>1</sup>H de [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)<sub>2</sub>(SEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

<sup>a</sup> Desplazamiento con respecto a TMS.

Sin lugar a dudas, se puede asignar que los dos tripletes observados corresponden a las señales de los protones metílicos de los grupos dietilsulfuro y el multiplete en 2.5-3.4 ppm corresponde a su vez, a las señales de los protones metilénicos del mismo grupo. Este resultado no es substancialmente diferente al esperado teóricamente de un triplete con intensidades relativas 1:2:1 y un cuarteto con intensidades relativas 1:3:3:1, si se toma en cuenta la presencia de isómeros geométricos. La relación de intensidades entre una y otra señal es de 3:2 para CH<sub>3</sub> con respecto a CH<sub>2</sub>.

El multiplete localizado en la zona de hidrógenos aromáticos indica la presencia del grupo SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H<sup>-</sup>, debido a que el hidrógeno, en este grupo, se acopla con los átomos de flúor produciendo una señal complicada. El grupo SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H<sup>-</sup> tiene dos grupos de átomos de flúor, dos se encuentran en posición orto y otros dos en posición meta, como lo muestra la figura 24.

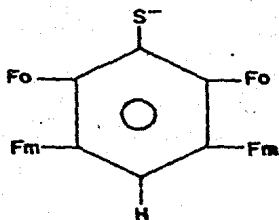


FIGURA 24.- Grupo  $SC_6F_4H$ .

Realizando un análisis teórico de primer orden para la  $RMN^1H$  para el hidrógeno aromático, se encuentra que éste último se acopla con los dos átomos de flúor en posición meta, para producir un triplete con intensidades relativas 1:2:1, con  $^3J_{Fm-H}$ , (el número tres indica el número de enlaces entre los dos núcleos) y posteriormente, con los átomos de flúor en posición orto para desdoblar la señal anterior en triplete de tripletes (figura 25) como se ha observado experimentalmente en otros casos<sup>(118)</sup>.

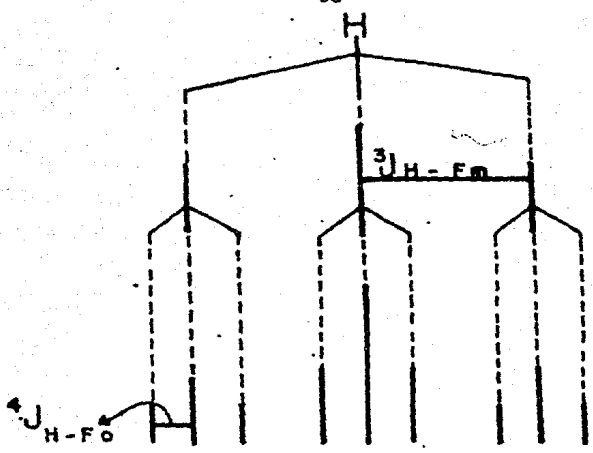


FIGURA 25.- Desdoblamiento teórico de  $\text{RMN}^1\text{H}$  para el grupo  $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ .

Sin embargo, debido a la existencia de isómeros cis-trans en el compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{SEt}_2)_2]$ , es de esperar que la señal presente un mayor grado de complicación.

Con estos resultados, los mencionados en la sección II.1.1 y por analogía a  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$ , se propone que en el compuesto  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{SEt}_2)_2]$ , el estado de oxidación del metal es II, al cual corresponde preferencialmente una geometría cuadrada y presenta isómeros geométricos cis-trans como lo muestra la figura 26.

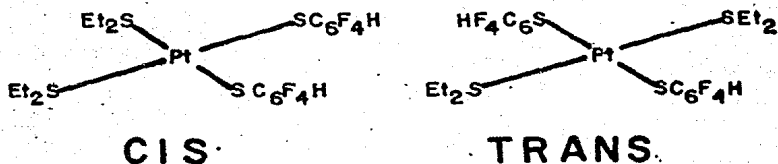


FIGURA 26.- Isómeros cis-trans de  $[Pt(SC_6F_4H)_2(SET_2)_2]$ .

## II.2 Especies poliméricas.

Al efectuar las reacciones que se muestran en la tabla XV, se obtienen, en todos los casos, sólidos insolubles en disolventes orgánicos comunes, con puntos de fusión por arriba de  $250^\circ C$  y cuya estequiometría es del tipo  $[M(SR)_2]$  de acuerdo a los análisis elementales.



REACCION	PRODUCTO	COLOR	ANALISIS ELEMENTAL %C Exp(T) %H Exp(T)
$[\text{PdCl}_2(\text{SEt}_2)_2] + \text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$	Rojo- naranja	28.87 (28.55) 0.15 ( 0.0 )
$[\text{PdCl}_2(\text{SEt}_2)_2] + \text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2$	$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$	Rojo	31.56 (30.74) 0.57 ( 0.44)
$[\text{PdCl}_2(\text{SEt}_2)_2] + \text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2$	$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$	Rojo- naranja	39.54 (39.95) 2.43 ( 2.22)
$[\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2] + \text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2$	$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$	amarillo- naranja	31.55 (32.07) 2.19 ( 1.78)

TABLA XV.- Compuestos Poliméricos.

El producto de la primer reacción de la tabla XV, presenta bandas de absorción en el infrarrojo en 1515, 1485, 1085, 980 y 855  $\text{cm}^{-1}$ , características del grupo pentafluorotiofenolato. De hecho el espectro de este compuesto (figura 26) es similar al de  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ .

Aunque los resultados de análisis elemental indican como fórmula mínima a  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ , es probable que el producto aislado no sea una unidad monomérica simple, sino que presente una estructura análoga a compuestos poliméricos de forma  $[\text{Pd}(\text{SR})_2]_n$  informados anteriormente por Hayter<sup>(45)</sup>, Mann<sup>(69)</sup> y Beek<sup>(94)</sup>.

Es precisamente este último investigador y su grupo de trabajo, los que sintetizan por primera vez el derivado  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$  (Capítulo I, Antecedentes), cuyas propiedades físicas, químicas y espectro de infrarrojo resultan similares a las que presenta el compuesto

informado en esta tesis.

En lo referente a los productos de las tres reacciones restantes, se observan en el infrarrojo -figuras 27, 28 y 29- bandas correspondientes a las absorciones características, de los grupos  $SR^-$  empleados en cada caso, como lo muestra la tabla XVI.

COMPUESTO	BANDAS DE ABSORCIÓN EN I.R. ( $cm^{-1}$ )
$Pb(SC_6F_4H)_2$	1625, 1475, 1425, 1170, 910, 885, 830 y 710
$[Pd(SC_6F_4H)_2]$	1630, 1490, 1435, 1175, 915, 885, 845 y 710
$Pb(SC_6H_4F)_2$	1586, 1481, 1235, 1155 y 822
$[Pd(SC_6H_4F)_2]$	1580, 1480, 1225, 1150 y 820
$[Pt(SC_6H_4F)_2]$	1580, 1485, 1230, 1155 y 825

TABLA XVI.- Bandas de absorción en I.R. de las especies poliméricas.

La ausencia de bandas características del grupo dietilsulfuro, así como de las bandas de absorción para la vibración M-Cl, implica que el metal se encuentra rodeado totalmente por grupos tiolatos como ocurre con  $[Pd(SC_6F_5)_2]$ .

Por analogía al derivado con pentafluorotiofenolato, ya que las reacciones de la tabla XV presentan el mismo patrón de reactividad, se sugiere que estos tres compuestos presentan estructuras poliméricas de formulación  $[M(SR_f)_2]_n$ .

Desafortunadamente, no existen evidencias que sustenten, si se trata de polímeros lineales o cíclicos, ya que ambos tipos de estructuras, se presentan en estos sistemas (ver Capítulo I, Antecedentes).

La estructura que se propone para estos compuestos se muestra en la figura 30.

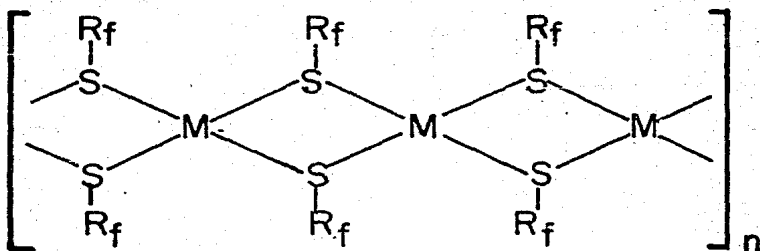


FIGURA 30.- Estructura probable de  $[M(SR_f)_2]_n$ .

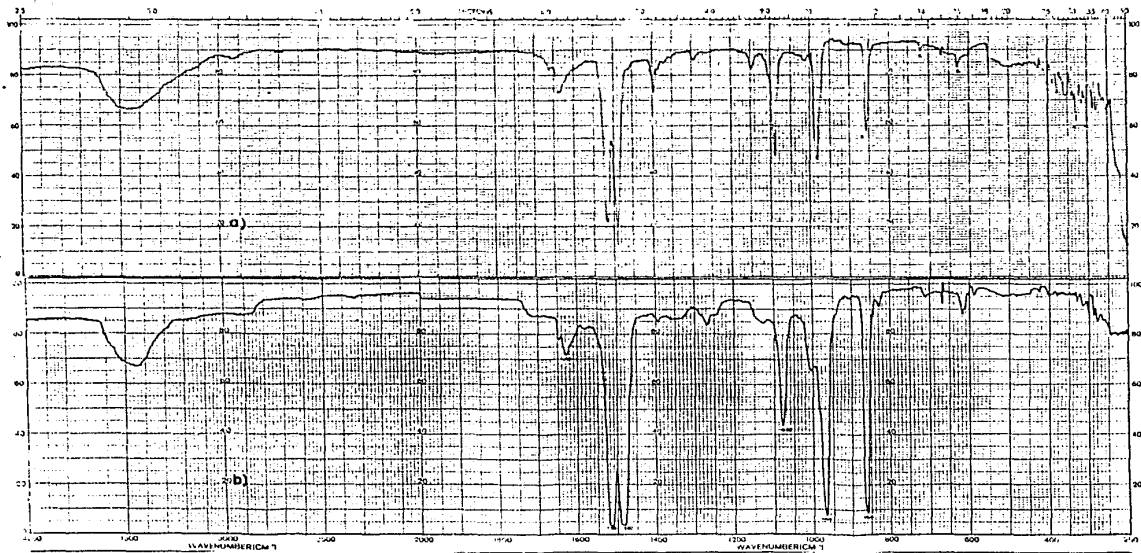


FIGURA 26.- Espectros de I.R. de: (a)  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ ; (b)  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ .

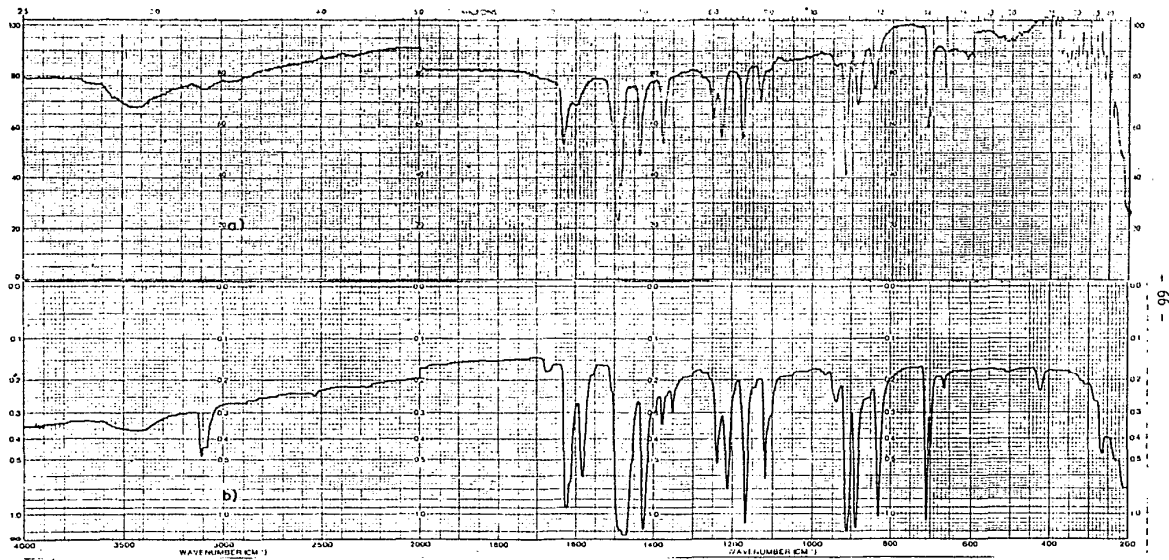


FIGURA 27.- Espectros de I.R. de: (a)  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]_n$ ; (b)  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2$ .

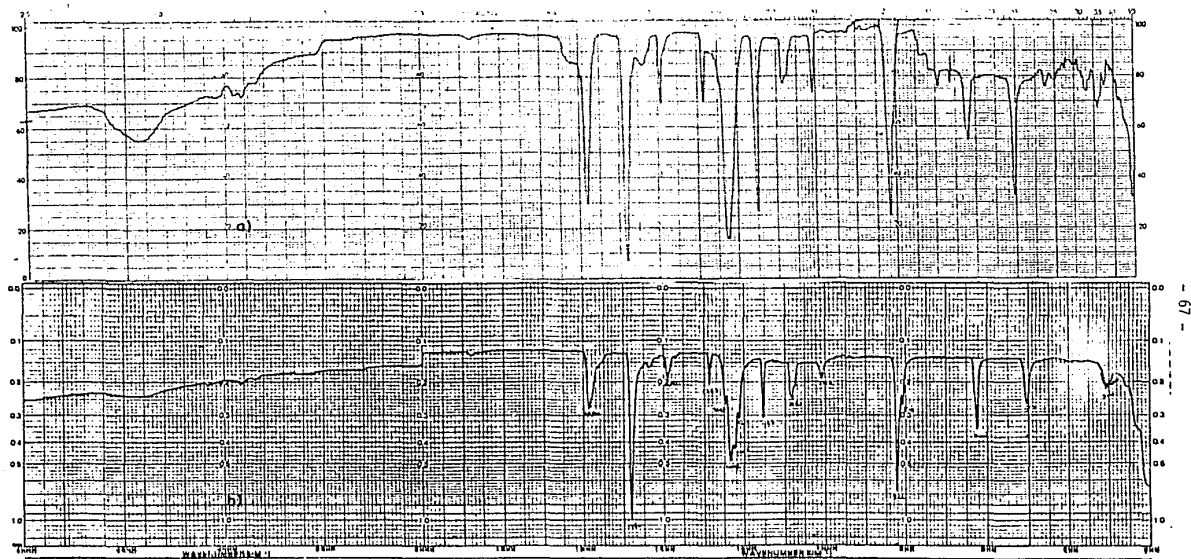


FIGURA 28.- Espectros de I.R. de: (a)  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2]_n$ ; (b)  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2$ .

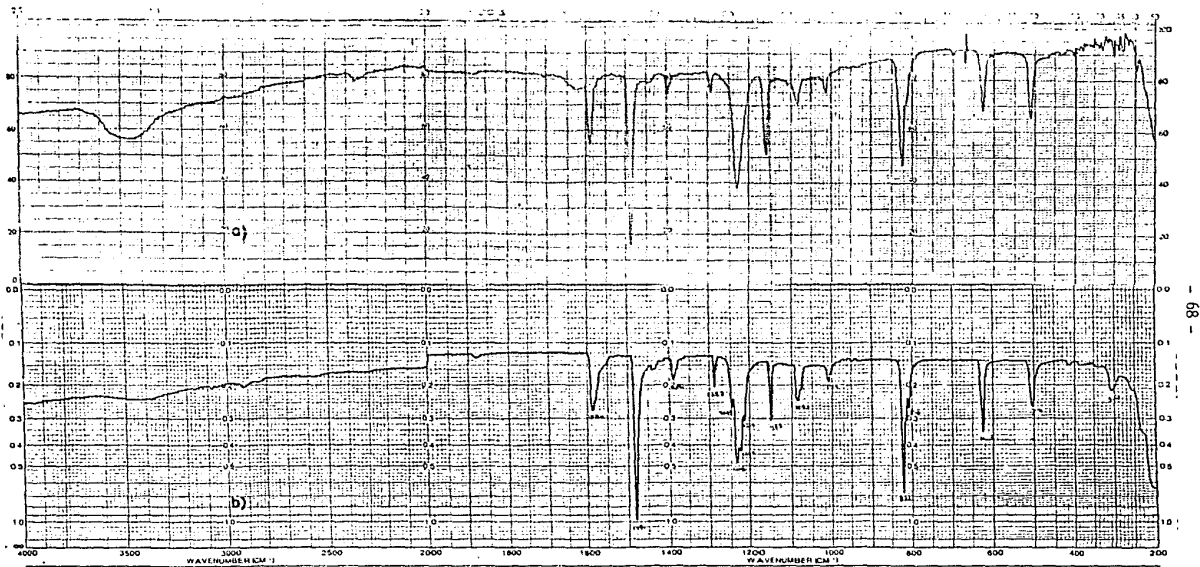


FIGURA 29.- Espectros de I.R. de: (a)  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2]_n$ ; (b)  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2$ .

### CAPITULO III

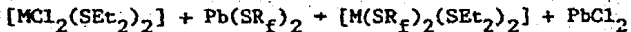
#### CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de cinco nuevos complejos homolépticos de paladio (II) y platino (II).

La importancia relativa de estos compuestos reside en el hecho de que encontrándose en un ambiente totalmente azufrado, permiten obtener nuevos conocimientos sobre este tipo de sistemas.

A partir de los resultados que se discuten en el capítulo anterior, se obtienen las siguientes conclusiones:

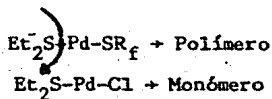
- En las reacciones efectuadas entre  $[MCl_2(SET_2)_2]$  ( $M = Pd(II)$  o  $Pt(II)$ ) y  $Pb(SR_f)_2$ , se observa la substitución de los átomos de cloro por el ligante fluorozufrado:



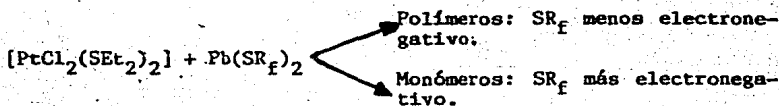
- Para todos los compuestos de paladio ocurre, independientemente del tiol empleado, una polimerización con eliminación de grupos dietilsulfuro, para formar un producto cuya formulación mínima corresponde a  $[Pd(SR_f)_2]$ .
- Este fenómeno no se presenta con el precursor clorado de paladio, lo cual sugiere, que los grupos  $SR_f^-$  debilitan más el



enlace metal-tioéter en comparación a  $\text{Cl}^-$ , o poseen mayor capacidad de formar puentes con átomos metálicos que con los iones cloruro, o bien, ambas cosas.



- En el caso de estos polímeros, es probable que el metal, se encuentre en estado de oxidación II y posea una geometría cuadrada.
- Para el caso de compuestos de platino, se obtienen especies monoméricas para los ligantes  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$  y  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ , pero cuando  $\text{SR}_f = \text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$ , se obtiene un producto polimérico. Por lo tanto, como era de esperar, la tendencia a la polimerización se reduce cuanto mayor es la electronegatividad grupal del sustituyente  $\text{SR}_f$ .



En este caso el orden de dicha electronegatividad es  $\text{SC}_6\text{F}_5 > \text{SC}_6\text{F}_4\text{H} > \text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ .

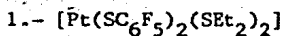
- Los compuestos monoméricos de platino aislados, presentan una geometría cuadrada, la cual es preferencial para el estado de oxidación II en platino.

- El hecho de que dichos compuestos monoméricos presenten en solución isomería cis-trans, probablemente se deba a la existencia de un equilibrio entre estos isómeros geométricos tanto en los productos obtenidos como en el precursor usado para la síntesis de los mismos.
- Los estudios de difracción de rayos X revelan, que el compuesto recristalizado de cloroformo, corresponde al isómero trans- $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$ .
- Estos mismos estudios indican un arreglo cuasitetraédrico para los átomos de azufre en  $\text{SC}_6\text{F}_5$  y  $\text{SEt}_2$ .

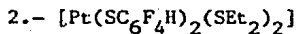
Se puede proponer como estudios posteriores con los monómeros obtenidos y aprovechar la tendencia del azufre a formar puentes con átomos metálicos, para sintetizar compuestos bimetálicos o trimetálicos; homonucleares y heteronucleares, pues es probable que presenten actividad catalítica. Además utilizando ligantes como fosfinas terciarias ( $\text{P}\phi_3$  por ejemplo), se espera la ruptura de los puentes de azufre en los polímeros aislados para formar compuestos monoméricos del tipo  $[\text{M}(\text{SR}_f)_2(\text{PR}_3)_2]$ .

A su vez, estos últimos compuestos, serían de interés pues se podría obtener otra serie de compuestos bimetálicos, trimetálicos; homo y heteronucleares, conteniendo ahora fosfinas.

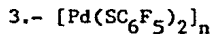
Los compuestos informados en esta tesis se enumeran a continuación:



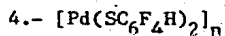
bis-pentafluorotiofenolatobisdietilsulfuroplatino(II)



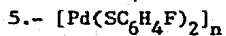
bis-2,3,5,6-tetrafluorotiofenolatobisdietilsulfuroplatino(II)



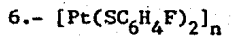
bis-pentafluorotiofenolatopaladio(II)



bis-2,3,5,6-tetrafluorotiofenolatopaladio(II)



bis-p-fluorotiofenolatopaladio(II)



bis-p-fluorotiofenolatoplatino(II)

#### CAPITULO IV

#### PARTE EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen tanto la preparación de materias primas y productos finales, como los aparatos empleados para la caracterización de estos.

Para la obtención de los espectros vibracionales, se utilizó un espectrofotómetro I.R. de rejilla de Perkin Elmer, modelo 599-B, del Departamento de Química Analítica de la División de Posgrado de la Facultad de Química y un espectrofotómetro I.R. Perkin Elmer, modelo 1330, con computadora acoplada, del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado. Los espectros fueron obtenidos de pastillas de KBr, en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  y en suspensión de nujol con ventanas de CsI para el intervalo de 400 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de  $\text{RMN}^1\text{H}$  se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian modelo EM-390, de 90 MHz en el Departamento de Química Orgánica de la D.E.Pg. de la Facultad de Química, a temperatura ambiente, usando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente y T.M.S. como referencia interna. A lo largo de este trabajo, el desplazamiento químico ( $\delta$ ) para T.M.S. se asume como cero.

Los espectros de  $\text{RMN}^{19}\text{F}$ , se obtuvieron en el CINVESTAV del

Instituto Politécnico Nacional, empleando un aparato Varian EM-390, a temperatura ambiente utilizando como disolvente  $C_6D_6$  y  $CF_3COOH$  como referencia externa.

Los análisis elementales de carbono e hidrógeno, se determinaron en un instrumento Perkin Elmer, modelo 340-B, en el Departamento de Química Analítica de la D.E.Pg. y, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, España.

La determinación de estructura por rayos X fue realizada por el Dr. A.J. Smith en el Departamento de Química de la Universidad de Sheffield, Inglaterra.

DATOS CRISTALOGRAFICOS:  $C_{20}H_{20}F_{10}S_4Pt$

Monoclínico,  $a=10.7748$  (34)Å°,  $b=12.8423$  (65)Å°,  $c=10.0515$  (27)Å°,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=113.65$  (2)°,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1274$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $D_c=2.02$  g cm<sup>-3</sup>,  $D_m=1.99$  g cm<sup>-3</sup> -por flotación-,  $F=(0,0,0)=743.86$ , grupo espacial  $P2_1/n$  debido a ausencias sistemáticas.

Radiación Mo-K $_{\alpha}$  -monocromador de grafito-,  $\lambda=0.71069$  Å°,  $\mu=59.58$  cm<sup>-1</sup>.

Los parámetros de la celda unitaria fueron calculados a partir del ajuste por mínimos cuadrados.

Los datos de reflexión por rayos X en el intervalo  $3.5 \leq 2\theta \leq 55^\circ$  fueron obtenidos en un difractómetro Nicolet R3M de cuatro-anillos. Medidas del cristal  $0.15 * 0.20 * 0.25$  mm.

Se realizaron 2212 reflexiones independientes, para tener un valor final de  $R = 0.0315$ . La estructura que resulta por métodos de Patterson y de Transformada de Fourier.

Los valores de los factores de máxima y mínima transmisión fueron de 0.379 y 0.287 respectivamente.

Dado que los compuestos utilizados y obtenidos en este trabajo son estables en presencia de oxígeno y humedad, todas las manipulaciones se llevaron a cabo en sistemas abiertos a la atmósfera. Todos los disolventes usados como medios de reacción y los reactivos fueron adquiridos a los siguientes proveedores:

PRODUCTOS	PROVEEDOR
Disolventes $K_2[PtCl_4]$ ; $K_2[PdCl_4]$ $S(CH_2CH_3)_2$ $HSC_6F_5$ ; $HSC_6F_4H$ ; $HSC_6H_4F$	J.T. Baker, grado analítico Alfa Products Merck Schuchardt Aldrich Chemical Company

Preparación de materias primas:

Los compuestos  $[PtCl_2(SEt_2)_2]$ , diclorobisdietilsulfuroplatino (II)<sup>(120)</sup>,  $trans-[PdCl_2(SEt_2)_2]$  transdiclorobisdietilsulfuropaladio (II)<sup>(124)</sup>, y  $Pb(SC_6F_5)_2$  pentafluorotiofenolato de plomo<sup>(125)</sup> se prepararon de acuerdo a los métodos publicados.

Tanto el  $Pb(SC_6F_4H)_2$  como el  $Pb(SC_6H_4F)_2$ , 2,3,5,6 tetrafluorotiofenolato de plomo y p-fluorotiofenolato de plomo, respectivamente fueron preparados por analogía con la sal de pentafluorotiofenolato de plomo.

REACCIONES DE LOS COMPUESTOS METALICOS CLORADOS  
CON LIGANTES FLUOROARILTIOLADOS

IV.1 Reacciones con pentafluorotiofenolato de plomo.

IV.1.1 bispentafluorotiofenolatobisdietilsulfuroplatino(II)



En un matraz redondo de 100 cm<sup>3</sup> se disuelven 0.1842 g. (0.413 mmol) de diclorobisdietilsulfuroplatino(II) en 10 cm<sup>3</sup> de acetona. A esta solución se le añade, con agitación, una solución de pentafluorotiofenolato de plomo, 0.25 g. (0.413 mmol) en 30 cm<sup>3</sup> de acetona. Inmediatamente se observa un precipitado blanco de cloruro de plomo que, después de 20 minutos se separa por filtración.

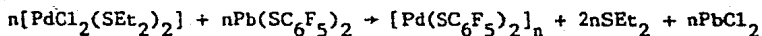
La solución resultante se concentra a un volumen de 10 cm<sup>3</sup>, se le agregan 10 cm<sup>3</sup> de agua y se deja evaporar a temperatura ambiente, precipitando, cuando se evapora la acetona, microcristales amarillos que se filtran y se secan al vacío. El producto se recrystaliza de cloroformo.

ANALISIS ELEMENTAL

XC	ZH
31.95 (31.04)	2.63 (2.58)

El rendimiento se calcula indirectamente por medio de la cantidad de cloruro de plomo aislado. Se obtiene 81.09% de rendimiento.

#### IV.1.2 bispentafluorotiofenolatopaladio(II)



En un matraz redondo de 100 cm<sup>3</sup> se disuelven 0.1476 g. (0.4131 mmol) de trans-diclorobisdietilsulfuropaladio(II) en 20 cm<sup>3</sup> de acetona. A esta solución se le agrega con agitación, una solución de pentafluorotiofenolato de plomo, 0.25 g. (0.431 mmol) en 30 cm<sup>3</sup> de acetona.

La solución originalmente anaranjada cambia a rojo oscuro, con precipitación de un compuesto rojo-naranja y de cloruro de plomo.

La mezcla se mantiene en agitación durante tres horas, al cabo de las cuales se filtra, y se lava con acetona.

La solución resultante se concentra hasta un mínimo de volúmen, se agregan 10 cm<sup>3</sup> de agua y se deja evaporar lentamente. A medida que esto ocurre se forma un precipitado rojo-naranja, que se filtra, se lava con etanol y se seca al vacío.

#### ANALISIS ELEMENTAL

%C	%H
28.87 (28.55)	0.15 (0.0)

#### IV.2 Reacciones con 2,3,5,6 tetrafluorotiofenolato de plomo.

##### IV.2.1 bis2,3,5,6tetrafluorotiofenolatobisdietilsulfuroplatino(II)



En un matraz redondo de 100 cm<sup>3</sup> se disuelven 0.1958 g. (0.4392



mmol) de diclorobisdietilsulfuroplatino(II) en 15 cm<sup>3</sup> de acetona y se le adiciona una solución de tetrafluorotiofenolato de plomo, 0.25 g. (0.4392 mmol) en 40 cm<sup>3</sup> de acetona. La mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos.

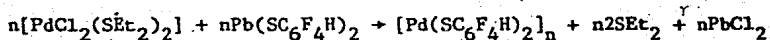
La reacción es inmediata con formación de cloruro de plomo, que se filtra para obtener una solución amarilla. Esta última se concentra a un mínimo de volúmen, se le agregan 10 cm<sup>3</sup> de agua y se deja evaporar. De esta manera precipita un sólido amarillo que se filtra y se seca al vacío. Este producto se recristaliza de cloroformo.

El rendimiento de la reacción se calcula mediante la cantidad de cloruro de plomo aislado. Se obtiene 81.37% de rendimiento.

ANALISIS ELEMENTAL

%C	%H
33.08 (32.01)	3.1 (3.39)

IV.2.2 bis2,3,5,6tetrafluorotiofenolatopaladio(II)



En un matraz redondo de 100 cm<sup>3</sup> se disuelven 0.1569 g. (0.4392 mmol) de trans-diclorobisetilsulfuropaladio(II) en 20 cm<sup>3</sup> de acetona se le añade una solución de 2,3,5,6tetrafluorotiofenolato de plomo, 0.25 g. (0.4392 mmol) en 40 cm<sup>3</sup> de acetona.

La mezcla se mantiene en agitación una hora cambiando, del color inicial naranja a rojo oscuro. Durante este lapso precipita tanto un sólido rojo oscuro como cloruro de plomo, que se separan por filtración.

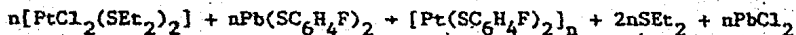
La solución rojo oscura resultante, se concentra a un mínimo de volúmen, se le agregan 10 cm<sup>3</sup> de agua y se deja evaporar a temperatura ambiente, para obtener un precipitado rojo oscuro, que se filtra, se lava con etanol y se seca al vacío.

ANALISIS ELEMENTAL

XC	XH
31.56 (30.71)	0.57 (0.44)

IV.3 Reacciones con p-fluorotiofenolato de plomo.

IV.3.1 bisp-fluorotiofenolatoplatino(II)



En un matraz redondo de 10 cm<sup>3</sup> se disuelven 0.2417 g. (0.5421 mmol) de diclorobisdietilsulfuroplatino(II) en 20 cm<sup>3</sup> de acetona y se le adiciona con agitación, una solución de p-fluorotiofenolato de plomo, 0.25 g. (0.5421 mmol) en 50 cm<sup>3</sup> de cloroformo.

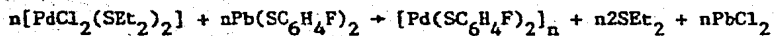
Se observa que precipita un sólido amarillo y cloruro de plomo, que después de 30 minutos se separan por filtración y se secan al vacío.

La solución amarillo-naranja resultante, se concentra a un mínimo de volúmen, se le agregan 15 cm<sup>3</sup> de hexano y se deja evaporar a temperatura ambiente. De esta manera, precipita un polvo amarillo-naranja, que se filtra, se lava con etanol y se seca al vacío.

ANALISIS ELEMENTAL

ZC	ZH
31.55 (32.07)	2.19 (1.78)

IV.3.2 bisp-fluorotiofenolatopaladio(II)



En un matraz redondo de 100 cm<sup>3</sup> se disuelven 0.1936 g. (0.5419 mmol) de trans-diclorobisdietilsulfuropaladio(II) en 25 cm<sup>3</sup> de cloroformo y se le adiciona una solución de p-fluorotiofenolato de plomo, 0.25 g. (0.5421 mmol) en 50 cm<sup>3</sup> de cloroformo. La mezcla se mantiene en agitación durante una hora, tiempo en el que precipita un compuesto naranja y cloruro de plomo.

Esta mezcla de sólidos, se filtran y la solución naranja resultante se concentra, se le agregan 15 cm<sup>3</sup> de hexano y se deja evaporar para obtener un sólido naranja, que se filtra, se lava con etanol, con hexano y se seca al vacío.

ANALISIS ELEMENTAL

ZC	ZH
39.54 (39.95)	2.43 (2.22)

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Weisser, O. and Landa, S. "Sulphide Catalysts: Their Properties and Applications, Pergamon Press, London (1973).
- 2.- Lee, C., Besenyi, G., James, B., Nelson, D. and Lilga, M. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1175 (1985).
- 3.- Orme-Johnson, W. and Davis, L. "Iron-Sulphur Proteins", Vol. 3, Chapter 2, Lovenberg, W., Academic Press, N.Y. (1977).
- 4.- Holm, R. and Ibers, J. "Iron-Sulphur Proteins", Vol. 3, Chapter 7, Lovenberg, W., Academic Press, N.Y. (1977).
- 5.- Shibara, T. and Kuroya, H. J. Am. Chem. Soc., 106, 789 (1984).
- 6.- Co couvanis, D. and Kanatzidis, M. J. Am. Chem. Soc., 107, 5005 (1985).
- 7.- Kellenberg, B., Young, S. and Stille, J. J. Am. Chem. Soc., 107, 6105 (1985).
- 8.- Suckling, C. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 661 (1981).
- 9.- Tanaka, M., Kobayashi, T. and Sakura, T. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 837 (1985).
- 10.- Rosenberg, B., Van Camp, L. and Krigas, T. Nature, 205, 698 (1965).
- 11.- Girault, J., Chottard, G., Lallemand, J., Huguenin, F. and Chottard, J. J. Am. Chem. Soc., 106, 789 (1984).

- 12.- Miller, K. and Marzilli, L. Inorg. Chem., 24, 2421 (1985).
- 13.- Hollis, L.; Amundsen, A. and Stern, E. J. Am. Chem. Soc., 107, 274 (1985).
- 14.- Johnson, N. Mazard, A. Escalier, J. and Macquet, J. J. Am. Chem. Soc., 107, 6376 (1985).
- 15.- Roundhill, M. Inorg. Chem., 19, 557 (1980).
- 16.- Cooke, J. Green, M. and Stone, G. J. Chem. Soc., (A), 170 (1968).
- 17.- Nyholm, R. Skinner, J. and Stiddard, M. J. Chem. Soc., (A), 38 (1968).
- 18.- Cruz-Garriz, D. Síntesis de moléculas modelo para la fijación de nitrógeno, Tesis Doctoral, Fac. de Química, UNAM, 1985.
- 19.- Averill, B. Herskovitz, T. Holm, R. and Ibers, J. J. Am. Chem. Soc., 95, 3523 (1973).
- 20.- Mayerle, J. Denmark, S. De Pamphilis, B. Ibers, J. and Holm, R. J. Am. Chem. Soc., 97, 1032 (1975).
- 21.- Holah, D. and Cocouvanis, D. J. Am. Chem. Soc., 97, 6917 (1975).
- 22.- Cocouvanis, D. Swenson, D. Stremple, P. and Boesziger, N. J. Am. Chem. Soc., 101, 3392 (1979).
- 23.- Mascharak, P. Papaefthymiou, G. Frankel, R. and Holm, R. J. Am. Chem. Soc., 103, 6110 (1981).
- 24.- Christou, G. Holm, R. Sabat, M. and Ibers, J. J. Am. Chem. Soc., 103, 6269 (1981).
- 25.- Christou, G. Sabat, M. Ibers, J. and Holm, R.: Inorg. Chem., 21, 3518 (1982).
- 26.- Choy, H. Craig, D. Dance, I. and Scudder, M. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1246 (1982).

- 27.- Girerd, J. Papaefthymiou, G. Watson, A. Gamp, E. Hagen, K. Edelstein, N. Frankel, R. and Holm, R. J. Am. Chem. Soc., 106, 5941 (1984).
- 28.- Cocouvanis, D. Salifoglou, A. Kanatzidis, M. Simopoulo, A. and Papaefthymiou, G. J. Am. Chem. Soc., 106, 6081 (1984).
- 29.- Sullivan, T. and Millar, M. J. Am. Chem. Soc., 107, 4096 (1985).
- 30.- Bunzey, G. Enemark, J. Howie, J. and Sawyer, D. J. Am. Chem. Soc., 99, 4168 (1977).
- 31.- Cragel, J. Pett, V. Glick, M. and De Simone, R. Inorg. Chem., 17, 2885 (1978).
- 32.- Miller, K. Bruce, A. Corbin, J. Wherland, S. and Stieffel, E. J. Am. Chem. Soc., 102, 5107 (1980).
- 33.- Simhon, E.; Baenziger, N.; Kanatzidis, M.; Draganjac, M. and Cocouvanis, D. J. Am. Chem. Soc., 103, 1218 (1981).
- 34.- Otsuka, S. Kamata, M. Hirotsu, K. and Higuchi, T. J. Am. Chem. Soc., 103, 3011 (1981).
- 35.- Draganjac, M. Baenziger, N. and Cocouvanis, D. Inorg. Chem., 21, 3321 (1982).
- 36.- Pan, W. Leonowicz, M. and Stieffel, E. Inorg. Chem., 22, 672 (1983).
- 37.- Habert, T. Mc Gauley, K. Pan, W. Czernuszewicz, R. and Stieffel, E. J. Am. Chem. Soc., 106, 1849 (1984).
- 38.- Roland, E. Walborsky, C. Dewen, J. and Schrock, R. J. Am. Chem. Soc., 107, 5795 (1985).
- 39.- Wolff, T. Berg, J. Hodgson, K. Frankel, R. and Holm, R. J. Am. Chem. Soc., 101, 4140 (1979).

- 40.- Wolff, T., Power, P., Frankel, R. and Holm, R. J. Am. Chem. Soc., 102, 4695 (1980).
- 41.- Palermo, R., Power, P. and Holm, R. Inorg. Chem., 21, 173 (1982).
- 42.- Cocouvanis, D., Stremple, P., Simhon, E., Swenson, D., Baezinger, N., Draganjac, M., Chan, L., Simopoulos, A., Papaefthymiou, V. and Petrouleas, V. Inorg. Chem., 22, 293 (1983).
- 43.- Cook, M. and Karplus, M. J. Am. Chem. Soc., 107, 257 (1985).
- 44.- Jensen, W. Z. Anorg. Chem., 252, 227 (1944).
- 45.- Hayter, R. and Humiec, F. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 87 (1964).
- 46.- Woodward, P., Dahl, F., Abel, E. and Crosse, B. J. Am. Chem. Soc., 87, 5251 (1965).
- 47.- Barclay, G., McPartlin, E. and Stephenson, N. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 3, 397 (1967).
- 48.- Strickler, P. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 655 (1969).
- 49.- Bürgi, H. Chem. Helvetica A., 57, 513 (1974).
- 50.- Van der Meer, H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 877 (1973).
- 51.- Dance, I. J. Am. Chem. Soc. 101, 6264 (1979).
- 52.- Scheresse, F., Lefevre, J., Daran, J. and Jeannin, Y. Inorg. Chem. Acta, 45, L-45 (1980).
- 53.- Secheresse, F., Lefevre, J., Daran, J. and Jeannin, Y. Inorg. Chem., 21, 1311 (1982).
- 54.- Christou, G., Hagen, K. and Holm, R. J. Am. Chem. Soc., 104, 1744 (1982).
- 55.- Hoffmann, G. Chem. Ber., 116, 3858 (1983).
- 56.- Pan, W., Chandler, T.; Enemark, J. and Stieffel, E. Inorg.

- 57.- Cocouvanis, D. Patil, P. Kanatzidis, M. Detèring, B. and Baezinger, N. *Inorg. Chem.*, 24, 24 (1985).
- 58.- Christou, G. Hegen, K. Bashkin, J. and Holm, R. *Inorg. Chem.*, 24, 1010 (1985).
- 59.- Sola, J. Youngkyu, D. Berg, J. and Holm, R. *Inorg. Chem.*, 24, 1713 (1985).
- 60.- Henkel, G. Betz, P. and Krebs, B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1498 (1985).
- 61.- Blomstrand, W., *Z. Prakt. Chem.*, 27, 196 (1883).
- 62.- Blomstrand, W., *Z. Prakt. Chem.*, 38, 529 (1888).
- 63.- Busch, D. Jicha, D. Thompson, L. Wrathæe, J. and Blinn, E. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3642 (1964).
- 64.- Jones, P. and Katz, L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 842 (1967).
- 65.- Haradem, P. Cronin, J. Krause, R. and Katz, L. *Inorg. Chim. Acta*, 25, 173 (1977).
- 66.- Jones, H. and Tasker, H., *J. Chem. Soc.*, 95, 1904 (1909).
- 67.- Robinson, J. and Jones, H. *J. Chem. Soc.*, 101, 62 (1912).
- 68.- Parfulla, R. *J. Chem. Soc.*, 133 (1923).
- 69.- Mam, F. and Purdie, D. *J. Chem. Soc.*, 1549 (1935).
- 70.- Wickenden, A. and Krause, R. *Inorg. Chem.*, 8, 779 (1969).
- 71.- Mc Partlin, E. and Stephenson, N. *Acta Crystallogr.*, sect. B, B25, 1262 (1969).
- 72.- Calvell, R. Byers, W. Day, E. and Watkins, P. *Inorg. Chem.*, 11, 1598 (1972).
- 73.- Clark, G. Waters, J. and Whittle, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 821 (1973).



- 74.- Lopez-Tercero, J. Leduc, B. Torrens, H. Resultados sin publicar
- 75.- Fawcett, T. Ou, Ch. Potenza, J. and Schugar, H., J. Am. Chem. Soc., 100, 2058 (1978).
- 76.- Chatt, J. and Mann, F., J. Chem. Soc., 1949 (1938).
- 77.- Chatt, J. and Hart, F., J. Chem. Soc., 2363 (1953).
- 78.- Boschi, T. Crociani, B. Toniolo, L. and Belluco, V., Inorg. Chem., 9, 532 (1970).
- 79.- Rauchfuss, T. Shing Shu, J. and Roundhill, M., Inorg. Chem., 15, 2096 (1976).
- 80.- Royo, M. Pastor, E. Oro, L.A. Torrens, H. y Cruz, D., An. Quím., 80, 406 (1984).
- 81.- Robson, P. Stacey, M. Stephens, R. and Tatlow, J., J. Chem. Soc., 4754 (1960).
- 82.- Peach, M. and Spinney, H., Can. J. Chem., 49, 644 (1971).
- 83.- Pant, B. and Notles, J., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7(1), 63 (1971).
- 84.- Peach, M., Int. J. Sulphur Chem., 8(1), 27 (1983).
- 85.- Jameson, W. and Peach, M., Org. Mass. Espectrom., 8, 147 (1974).
- 86.- Peach, M., J. Inorg. Nucl. Chem., 35(3), 1046 (1973).
- 87.- Domenzain, L., Síntesis de complejos de Rh (III), Ru (III) e Ir (III) con dietilsulfuro pentafluorotiofenolato como ligantes, Tesis Licenciatura, Fac. de Química, UNAM, 1985.
- 88.- Massimi, M.E., Pseudohalógenos y electronegatividad., Tesis Licenciatura, Fac. de Química, UNAM, 1983.
- 89.- Torrens, H. Cruz-Garriz, D. y Chanizo, J., Rev. Soc. Quím. Méx., en prensa.

- 90.- Huhhey, J., Química Inorgánica. Principio de estructura y reactividad, 2ª ed., Harla, México, 1981.
- 91.- Osborne, G. and Stone, G., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 361 (1965).
- 92.- Osborne, G. and Stone, G., J. Chem. Soc. (A), 1143 (1966).
- 93.- Havlin, R. and Knox, G., Naturforsch, 216, 1108 (1966).
- 94.- Beck, W. and Stetter, K.: Inorg. Nucl. Chem. Lett., 22, 383 (1966).
- 95.- Beck, W. Stetter, K. Tadros, S. and Schawarzhens, K., Chem. Ber., 100, 3944 (1967).
- 96.- Beck, W. Fehlhammer, W. Stetter, K. and Tadros, S., Chem. Ber., 100, 3955 (1967).
- 97.- Bolton, E. Havlin, R. and Knox, G., J. Organometal. Chem., 18, 153 (1969).
- 98.- Borg, G. and Natile, G., J. Organometal. Chem., 26, 185 (1971).
- 99.- Barrow, M. Davidson, J. Harrison, D. Sharp, W. Sim, G. and Wilson, F., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 583 (1973).
- 100.- Davidson, J. and Sharp, D., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1957 (1973).
- 101.- Davidson, J. and Sharp, D., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2283 (1975).
- 102.- Davidson, J. and Sharp, D., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 813 (1975).
- 103.- Braterman, P. Davidson, J. and Sharp, D., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 241 (1976).
- 104.- Howard, J. Stansfield, R. and Woodward, P., J. Chem. Soc.,

- Dalton Trans., 246 (1976).
- 105.- Mohr, D. and Wienend, H. Naturforsch, B: Anorg. Chem. Org. Chem., 31 B(1), 66 (1976).
- 106.- Muller, M. Clark, R. and Nyholm, R., Transition Met. Chem. 3, (6), 369 (1978).
- 107.- Davidson, J., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 597 (1979).
- 108.- Salcedo, R. and Torrens, H., Transition Met. Chem., 5(4), 247 (1980).
- 109.- Green, M. Norman, N. and Arpen, G., J. Am. Chem. Soc., 103 (5), 1267 (1981).
- 110.- Cruz-Garritz, D. Leal, J. Richards, L. and Torrens, H., Transition Met. Chem., 8, 127 (1983).
- 111.- Cruz-Garritz, D. Torrens, H. Rodriguez, B. and Leal, J., Transition Met. Chem., 9, 284 (1984).
- 112.- Miller, K. and Strouse, C., Inorg. Chem., 23, 2395 (1984).
- 113.- Cruz-Garritz, D. Domenzain, G. y Torrens, H., Rev. Soc. Quim. Méx., 30, 11 (1986).
- 114.- Davidson, J., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2423 (1986).
- 115.- Catalá, R. Cruz-Garritz, D. Hills, A. Highes, D. Richards, R. Sosa, P. and Torrens, H., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 261 (1987).
- 116.- Catalá, R. Colsa, M. Cruz-Garritz, D. Torrens, H. Brianso, J. Piniella, J. and Germain, G., Trans. Met. Chem., en prensa.
- 117.- Catalá, R. Cruz-Garritz, D. Terreros, P. Torrens, H. Hills, A. Hughes, D. and Richards, R., J. Organomet. Chem., 328, C37 (1987).

- 118.- García, J. y Torrens, H., Resultados sin publicar.
- 119.- Sacristén, M. y Cruz-Garritz, D., Resultados sin publicar.
- 120.- Kauffman, G. and Cowan, D., Inorganic Syntesis, 6, 211 (1960).
- 121.- Allen, E. and Wilkinson, W., Spectrochimica Acta, 28A, 733 (1972).
- 122.- Fenn, R. and Segrott, G., J. Chem. Soc. (A), 2871
- 123.- Turley, P. and Haake, P., J. Am. Chem. Soc., 89, 4617 (1967).
- 124.- Ferguson, J. and Loh, K., Aust. J. Chem., 26, 2615 (1973).
- 125.- Peach, M., Can. J. Chem., 46, 2699 (1968).