

32
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

NUEVOS COMPUESTOS BIMETALICOS
DE PLATINO CON LIGANTES
FLUOROAZUFRADOS

T E S I S
Que para obtener el Título de
Q U I M I C O
p r e s e n t a

DAVID MORALES MORALES



México, D.F., Septiembre de 1992

FALLA DE ORIGEN



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.

INDICE

Abreviaturas y Símbolos.....	1
Introducción.....	2
1. Antecedentes.....	4
1.1 Rutas Sintéticas de Obtención de Complejos metal-tiolato... 4	4
1.1.1 Compuestos Monoméricos.....	4
1.1.2 Compuestos Binucleares.....	6
1.2 Química Estructural de los Complejos metal-tiolato.....	8
1.3 Ligantes SC_6F_5 y $\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}$	13
1.4 Compuestos Homobimetálicos.....	14
1.5 Compuestos Aniónicos Bimetálicos Perazufrados.....	17
2. Resultados y Discusión.....	21
2.1 Compuestos Monoméricos.....	23
2.1.1 Compuestos tipo $[\text{CODPL}(\text{SR})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ ó $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$).....	23
2.1.1.1 $[\text{CODPL}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$	23
2.1.1.2 $[\text{CODPL}(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_2]$	30
2.1.2 Compuestos tipo $\text{K}_2[\text{PL}(\text{SR})_6]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ ó $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$).....	35
2.1.2.1 $\text{K}_2[\text{PL}(\text{SC}_6\text{F}_5)_6]$	35
2.1.2.2 $\text{K}_2[\text{PL}(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_6]$	38
2.2 Compuestos Bimetálicos.....	43
2.2.1 $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5\text{H})_2(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_6]$	43
2.2.2 $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6]$	56
2.2.3 Compuestos Bimetálicos Mixtos con Ligantes SC_6F_5 y $\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}$. $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_6]$ y $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_2]$	65
3. Conclusiones.....	82
4. Procedimiento Experimental.....	83
4.1 Reactivos e Instrumentación.....	83
4.2 Síntesis de Compuestos Monoméricos.....	85
4.3 Síntesis de Compuestos Bimetálicos.....	88
Apéndice I.....	90
Bibliografía.....	92

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS.

$-\text{SC}_6\text{F}_5$	Pentafluorotiofenolato
$-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$	2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singlete
d	Doblete
t	Triplete
a	Señal ancha
m	Multiplete
Ω	Ghs
ppm	Partes por millón
Hz	Hertz
desc.	Descompone
p.f.	Punto de fusión
T	Teórico
E	Experimental
PM	Peso molecular
IR	Infrarrojo
η	Hapto
ν	Frecuencia
COD	1,5-ciclooctadieno
DMSO	Dimetilsulfóxido
esHz	Etanoditiol
THF	Tetrahidrofurano
$\text{P}\phi_3$	Trifenilfosfina
Et	Etilo
Me	Metilo
Ph	Fenilo
Bu^t	Terbutilo
mL	Millilitros
$^\circ\text{C}$	Grados centígrados
M	Molar
T.A.	Temperatura ambiente
I	Intensidad
$\text{S}_2\text{-o-syl}$	orto-xilil- α,α' -ditiolato.

INTRODUCCION

La remarcable tendencia de los aniones tiolato, para la formación de enlaces fuertemente coordinantes con metales de transición, conduce a una gran variedad de estructuras y enlaces de distinta naturaleza. Esto, aunado a la inherente dificultad en la preparación y subsecuente purificación de los complejos metal-tiolato, han provocado que la química de estos compuestos permanezca aún inexplorada en gran medida.

Sin embargo, recientes desarrollos y avances en el análisis por rayos-X junto con técnicas como la Resonancia Magnética Multinuclear, han proporcionado medios efectivos para la elucidación de las relaciones estructura-propiedades.

De esta manera, los logros sintéticos proporcionan ahora sistemas de reactividad únicos, los cuales se han comenzado a utilizar como catalizadores para transformaciones químicas⁽¹⁾ o como modelos funcionales de metaloproteínas y metaloenzimas⁽²⁾.

Por ello, dentro del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química de la UNAM, existe una línea de investigación dedicada al diseño, síntesis y estudio de compuestos que involucren metales nobles con ligantes polifluorados en los cuales el átomo donador es el azufre.

Existen múltiples razones que determinan la estructuración de un proyecto de esta naturaleza, de entre ellas, cabe señalar que México es un importante productor a nivel mundial de fluorita y azufre. De esta manera se contribuye tanto al avance en el conocimiento de la química de estos elementos, como al desarrollo científico y tecnológico que involucra recursos naturales, de los cuales nuestro país cuenta con reservas considerables.

Así, el objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de compuestos bimetalicos de platino (II) con esfera de coordinación perazufrada.

El trabajo se divide en cuatro capítulos, en el capítulo I, se discuten las diferentes rutas de síntesis mediante las cuales se pueden obtener compuestos bimetálicos perazufrados. Posteriormente, se discuten algunas de las propiedades de los ligantes utilizados, así como las diferentes estructuras en las que se presentan estos sistemas enfatizando, la importancia de éstas a nivel catalítico y biológico. Por último se describen algunos compuestos perazufrados similares a los informados en esta tesis, analizando las evidencias que se utilizaron para la elucidación estructural de estos compuestos.

En el capítulo II, se discuten los resultados obtenidos con base en las técnicas de espectrometría de masas, conductimetría, análisis elemental, peso molecular y espectroscopía de infrarrojo, RMN ^1H y RMN ^{19}F .

En el capítulo III, se presentan las conclusiones que se obtienen del análisis de los resultados.

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

1. ANTECEDENTES.

1.1 RUTAS SINTÉTICAS DE OBTENCIÓN DE COMPLEJOS METAL-TIOLATO.

1.1.1 COMPUESTOS MONOMÉRICOS.

Los complejos tiolato-platino (II) se conocen desde hace largo tiempo (revisiones acerca de compuestos perazufrados se encuentran reportados en la literatura⁽²⁻⁵⁾) pero la caracterización y química de estos complejos ha sido difícil, debido a la fuerte tendencia de los ligandos tiolato para formar puentes⁽⁶⁾ hacia un segundo centro metálico. Este comportamiento como metaloligante (Fig. 1.1), en ocasiones provoca la formación de polímeros insolubles.

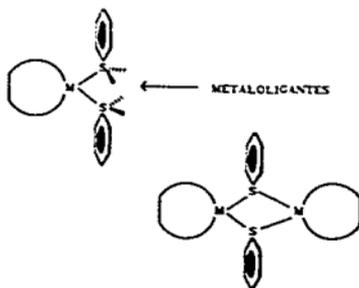
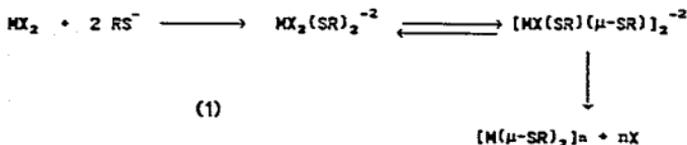


Fig. 1.1 Comportamiento como Metaloligante.

La reacción involucrada en este proceso de polimerización sustitución, se muestra esquemáticamente en la siguiente ecuación:



La tendencia de polimerización del sistema depende de M, R y X. De esta manera la formación de grandes cadenas poliméricas se favorece, por la presencia de ligantes X débilmente enlazados, sustituyentes alquílicos (R) pequeños en el azufre y para M, la polimerización se favorece según la siguiente secuencia Ni > Pd > Pt.

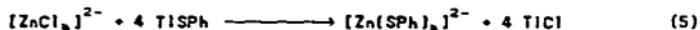
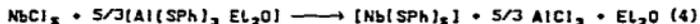
Por tanto en la triada de metales mencionada anteriormente, el platino se presenta como el más adecuado para efectuar la síntesis de complejos monoméricos o diméricos.

De esta manera, se han diseñado una amplia variedad de métodos sintéticos para la obtención de complejos de metales de transición con ligantes tiolato.

El más simple y directo, involucra el desplazamiento de un ión halogenuro por el anión tiolato con la subsecuente formación de un halogenuro insoluble (en la mayoría de los disolventes utilizados). En este método son de amplio uso las sales de litio, sodio y potasio^(2,7) de los tioles correspondientes (Ecs. 2-3), y son comúnmente empleadas en disolventes no acuosos, aunque no siempre se obtiene el mismo producto en éste tipo de reacciones.

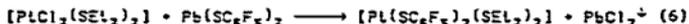


Otras sales de tiolatos como $\text{Pb}(\text{SR})_2$, AgSR , TISR y $\text{Al}(\text{SR})_3$ ⁽⁸⁻¹⁰⁾ también han sido utilizadas en reacciones con halogenuros de metales de transición, produciendo halogenuros insolubles como subproductos (que se sugiere que son la fuerza directriz de la reacción), los que son fácilmente separados por filtración (Ecs. 4-5).



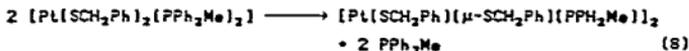
Es importante mencionar que el uso de sales de plata y tallo se encuentra muy difundido en la literatura para la síntesis de compuestos con tiolatos, pero el uso de sales de plomo a quedado relativamente relegado.

En el grupo de trabajo se han utilizado frecuentemente este tipo de sales^(1,11,12), obteniéndose resultados satisfactorios en la síntesis de complejos tiolato de metales de transición. Ejemplos de esto son las siguientes reacciones:



1.1.2 COMPUESTOS BINUCLEARES.

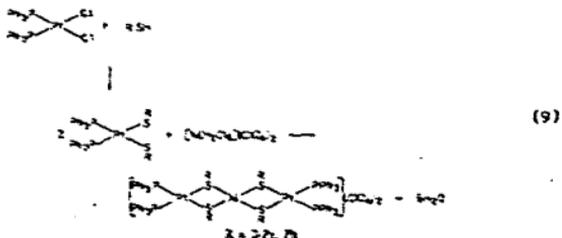
La síntesis de compuestos con ligantes tiolato puente, se ha centrado básicamente en dos aproximaciones. Una es un método que involucra la coordinación de especies monoméricas con tiolatos terminales a otro centro metálico por adición o desplazamiento de un ligante. La siguiente ecuación es un ejemplo de esto:



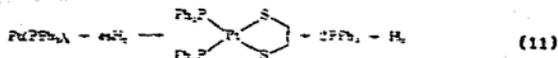
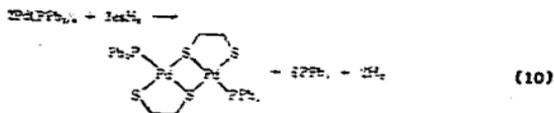
La otra aproximación permanece como un método que conduce a la formación espontánea e incontrolada de puentes tiolato; un modo de reactividad usualmente más difícil de sistematizar, para llevar a cabo la síntesis de estos compuestos.

Además, existen otros métodos específicos en los cuales se han podido obtener especies diméricas con puentes tiolato.

Uno de ellos consiste en hacer reaccionar especies monoméricas conteniendo grupos mercaptanos, con cloruros de paladio y platino, para formar sistemas dinucleares homo y heteronucleares (13-15). Este tipo de síntesis (Ec. 9) también es utilizada para la obtención de compuestos trinucleares (16,17).



Como métodos alternativos se encuentran además reacciones de adición oxidativa de disulfuros orgánicos (15) o etanoditiol (18) a $[\text{Pd}(\text{PPh}_2)_2]$ (Ec. 10). Cabe mencionar que las reacciones análogas con platino se obtienen como productos mayoritarios (78 % de rendimiento) compuestos monoméricos (Ec. 11).



Una reacción interesante para formar dímeros de paladio y platino en ambientes anufrados, involucra la eliminación de disulfuro de carbono apartir del calentamiento de complejos de formulación $[M(S_2CS-Eu^2)_2]$ ⁽¹⁹⁾.

Los métodos descritos son muy generales. Sin embargo, en muchos casos la síntesis de complejos tiolato no es tan trivial, ya que queda impedida por dificultades inherentes a la química de los tiolatos. Las más importantes de estas son:

i) Los tiolatos frecuentemente actúan como ligantes puente, una tendencia que ha obstruido la síntesis de compuestos mononucleares.

ii) La tendencia de los tiolatos a reaccionar como agentes reductores con la formación de disulfuros ⁽⁵⁾, ha impedido la síntesis de complejos de metales en altos estados de oxidación.

iii) La facilidad con la que el enlace C-S se rompe, puede ocurrir en alquenotiolatos coordinados para dar complejos sulfuro ⁽⁵⁾.

De esta manera, los complejos perazufrados se encuentran reportados en un número reducido, en comparación con otros tipos de compuestos y específicamente, los compuestos de platino se encuentran en un número aún menor. Si a esto agregamos que pueden ser especies binetálicas perazufradas, el número de compuestos se reduce todavía más.

De aquí el interés del grupo en sintetizar especies binetálicas perazufradas de platino, que por su escasez representan un reto fácilmente aceptable.

1.2 QUÍMICA ESTRUCTURAL DE LOS COMPLEJOS METAL-TIOLATO.

La química de los complejos de metales de transición con ligantes tiolato, es tan vasta que pueden llegar a observarse los arreglos moleculares más complejos (Figs. 1.2-1.6). Los compuestos de metales de transición con ligantes tiolato pueden ofrecer desde la formación de un compuesto monomérico, hasta cúmulos metálicos.

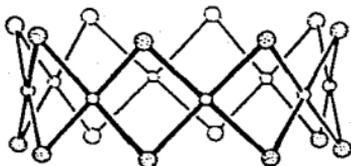


Fig. 1.2 Estructura cristalina para los compuestos $Ni_6(SEL)_{12}$ Y $Pd_6(SPr^1)_{12}$.

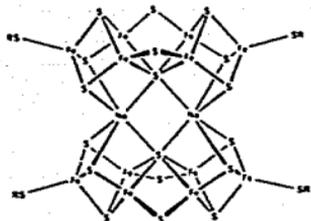
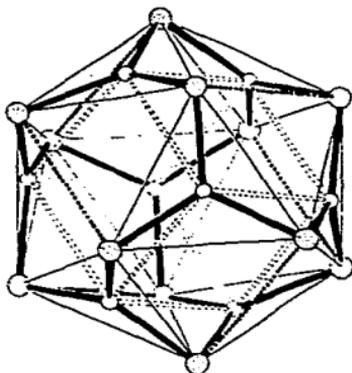


Fig. 1.3 Estructura cristalina de $[Co_2(Fe_8S_9(SMe)_2)_2]^{6-}$.

Fig. 1.4 Estructura tipo cúmulo del compuesto $[1Cd_8(SCH_2CH_2CH)_2]^{2-}$.



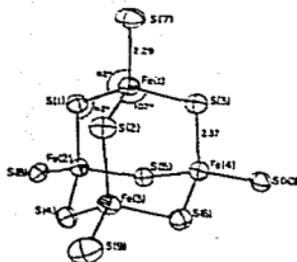


Fig. 1.5 Estructura cristalina del compuesto perazufrado $[\text{Fe}_8(\text{SPh})_{10}]^{2-}$.

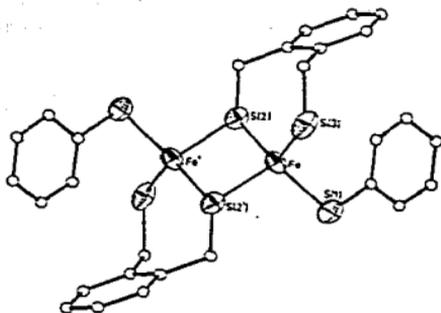


Fig. 1.6 Estructura binuclear del compuesto $[\text{Fe}_2\{\text{o}-(\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2\{\text{SC}_6\text{H}_5\}_2]^{2-}$

Es frecuente encontrar este tipo de compuestos como centros activos, ya sea como especies catalíticas en procesos industriales, o bien, en sistemas biológicos como sucede en el caso del centro bimetalico Fe-Mo de la enzima nitrogenasa⁽²⁰⁾ (Fig. 1.7). Otros núcleos con átomos metálicos de Cd y Zn que son compuestos metal-tiolato se presentan en metalotioneínas, dímeros de zinc en la enzima alcohol deshidrogenasa y en rubredoxinas donde el centro activo contiene especies perazufradas de hierro⁽²¹⁾ (Fig. 1.8).

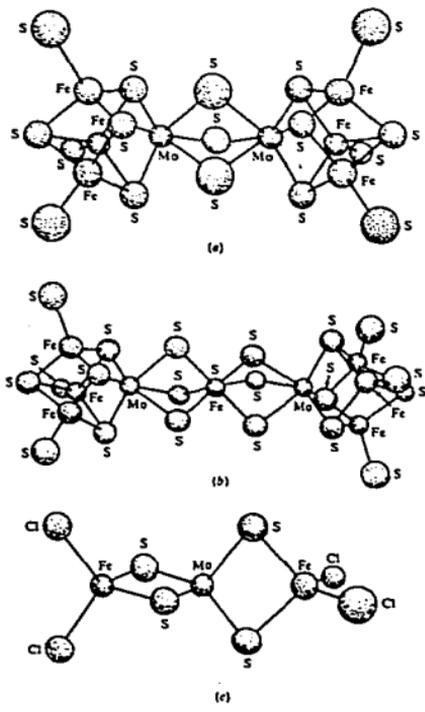


Fig. 1.7 Análogos sintéticos del centro activo de la enzima nitrogenasa.

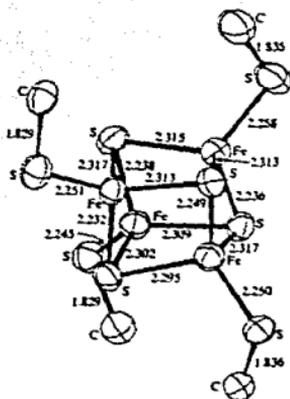


Fig. 1.8 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{Ph})_4]^{2-}$ análogo sintético de rubredoxinas.

Sin embargo una de los compuestos más difíciles de obtener son los compuestos bizetálicos perazufrados y no es frecuente encontrar estudios estructurales informados para estos sistemas, aunque se propone que cada centro metálico presenta una geometría cuadrada plana⁽⁴⁾ (Fig. 1.9).



Fig. 1.9 Estructura propuesta para compuestos bizetálicos.

1.3 Ligantes $^{-}SC_6F_5$ y $^{-}SC_6F_4H$.

Algunos compuestos del tipo mostrado en la Fig. 1.9 han sido obtenidos, utilizando dos variables importantes: el uso de estos ligantes tiolato con sustituyentes electronegativos y la utilización de ligantes bidentados⁽³⁾ en los compuestos monoméricos con el fin de minimizar la polimerización de los mismos. Ahora bien se ha observado que sustituyentes electroattractores en ariltiolatos hacen al azufre un donador débil disminuyendo su capacidad para forzar puentes. El primer ejemplo reportado es el pentafluorotiofenolato⁽²²⁾ y su uso a conducido al aislamiento de especies monoméricas donde sólo se habían obtenido polímeros.

En general, se considera a los iones ^{-}SR como pseudohalógenos, ya que su comportamiento es semejante al de los halógenos⁽⁴⁾, y desde luego, es posible incluir dentro de esta clasificación a los aniones $^{-}SC_6F_5$ y $^{-}SC_6F_4H$.

La electronegatividad grupal (Eg) de algunos tioles ha sido calculada por diversos métodos⁽²³⁾ en los que se estima que este parámetro para los ligantes mencionados, es cercano al valor del bromo. En la tabla 1.1 se muestran los valores obtenidos por tres diferentes métodos tanto para los halógenos F, Cl, Br, I, como para los tioatos $^{-}SC_6F_5$ y $^{-}SC_6F_4H$.

Tabla 1.1 Valores de electronegatividad para diferentes halógenos y pseudohalógenos.

	Eg (efectivas)	Eg (relativas)	Eg (Sanderson)
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	2.50
$^{-}SC_6F_5$	2.73	2.95	3.07
$^{-}SC_6F_4H$	—	2.99	2.92

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

1.4 COMPUESTOS HOMOBIMETÁLICOS.

En los últimos años ha existido un gran interés en las especies polimetálicas, debido a que estas ofrecen nuevas posibilidades para activar moléculas orgánicas e inorgánicas por una participación cooperativa de sus sitios activos⁽²⁴⁻²⁵⁾.

En este caso, un proceso catalítico que involucre especies bizetálicas puede resultar al unirse uno o varios sustratos con dos centros metálicos durante uno o más pasos de la reacción.

Los resultados obtenidos de la investigación en esta área, han demostrado que existe la participación de al menos un centro bizetálico en algunos procesos catalíticos, como por ejemplo en reacciones de Fischer-Tropsch⁽²⁵⁾ (Fig. 1.10) y algunos estudios efectuados en reacciones de metátesis, relacionada con la reactividad de las especies μ -carbeno y carbino⁽²⁶⁾, migración alquílica promovida por metales⁽²⁷⁾, en la formación de un grupo aceto puente durante la reacción de un complejo binuclear-metal con monóxido de carbono⁽²⁸⁾, etc.

También se han sugerido nuevos mecanismos en la isomerización, dimerización, oligomerización⁽²⁹⁾ y metátesis de hidrocarburos insaturados, considerando intermediarios bizetálicos.

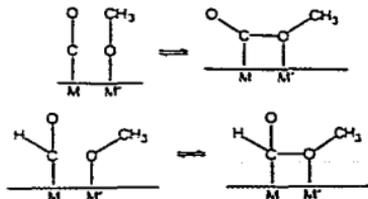
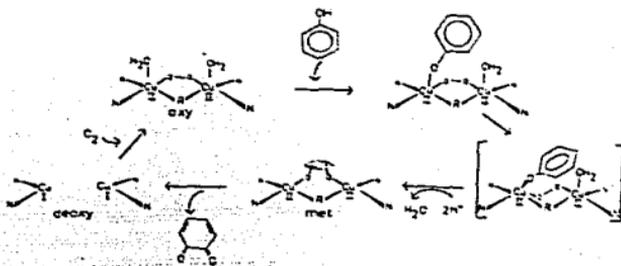


Fig. 1.10 Formación del enlace carbono-oxígeno en una reacción Fischer-Tropsch.

Por otro lado en reacciones de transporte electrónico y multielectrónico de sistemas redox de oxígeno molecular se han estudiado sistemas binucleares de cobre, con objeto de elucidar o de simular la función óxido-reductora de la proteína de cobre⁽³⁰⁾ (Esquema 1).



Esquema 1.

Así mismo, se han desarrollado modelos con sitios polimetálicos simulando metaloproteínas⁽³¹⁾ (Fig. 1.11).

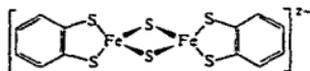
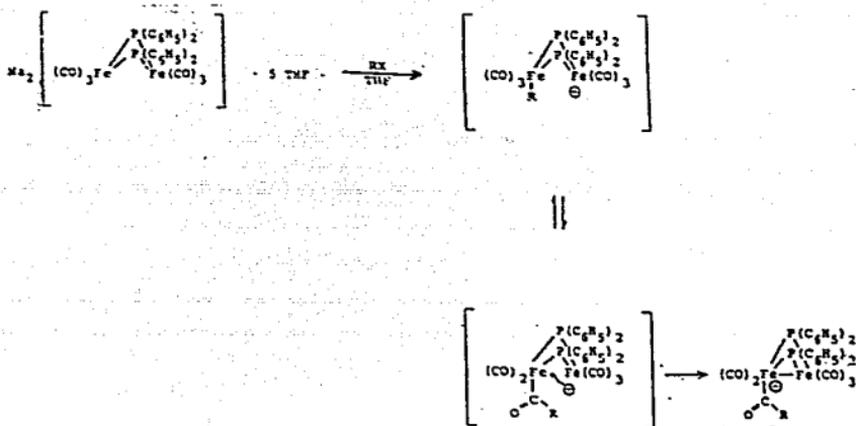


Fig. 1.11 Análogos sintéticos de centros activos de proteínas Fe-S.

Por último, cabe mencionar que se ha establecido que ligantes como hidruro, alquilo y carbonilo (todos sustratos importantes en reacciones catalíticas), pueden migrar fácilmente entre diferentes centros metálicos⁽²⁷⁾ según se ilustra en el Esquema 2.



Esquema 2.

De acuerdo con Poilblanc⁽²⁴⁾, algunas de las aproximaciones experimentales simples de activación binuclear (homo y hetero) pueden proceder por:

a) Síntesis de compuestos con sitios metálicos reactivos, cercanos unos a otros por medio de ligantes puente, los cuales se pueden llamar ligantes ensamblantes.

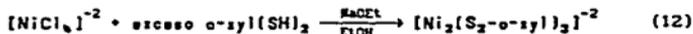
b) El uso de parejas de diferentes centros activos, con objeto de combinar sus efectos de activación en el sustrato y así obtener mejores resultados al de un solo sitio metálico.

Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de estudios llevados a cabo en el campo de la catálisis homogénea con especies polimetálicas, los logros y potencialidades reales de los sistemas catalíticos bimetalicos, constituyen un problema de suma importancia, aún no resuelto.

1.5 COMPUESTOS ANIONICOS BIMETALICOS PERAZUFRADOS.

Para concluir este capítulo, a continuación se presentan ejemplos de compuestos análogos a los informados en este trabajo de tesis, enfatizando las rutas de síntesis y las evidencias que se toman en cuenta para la elucidación estructural de estos compuestos.

Es importante mencionar que no existen ejemplos de este tipo de estructuras confirmadas por rayos X^o. Sin embargo se ha propuesto que este tipo de estructura (Fig. 1.9) se presenta en el compuesto aniónico diamagnético $[\text{Ni}_2(\text{S}_2\text{-o-syl})_3]^{-2}$ ⁽²¹⁾. Este compuesto fue sintetizado mediante la siguiente reacción:



Para la elucidación estructural de este compuesto, los autores se basaron únicamente en los datos proporcionados por el análisis elemental, momento magnético y espectroscopía electrónica de U.V. En este caso no se realizaron determinaciones de peso molecular.

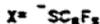
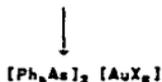
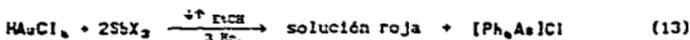
Por otro lado, el compuesto dianiónico de oro de fórmula mínima $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]^{(22)}$ se propone como compuesto bimetalico con una geometría cuadrada plana para cada uno de los centros metálicos.

Las técnicas utilizadas para la determinación de la estructura de esta especie, fueron RMN ^{19}F y análisis elemental. En el espectro de RMN ^{19}F se observan dos señales (dobletes) correspondientes a los átomos de flúor orto, y dos multipletes asimétricos para los átomos de flúor meta y para en el anillo aromático.

En este compuesto una de las señales de los átomos de flúor orto, se asignaron a los SC_2F_6 puente y la otra a los ligantes terminales. Aunque no es discutido por los autores las señales observadas para los fluores meta y para, se traslapan impidiendo de esta forma la identificación de dos grupos de señales para cada uno de los tipos de ligantes (puente-terminal) en el compuesto.

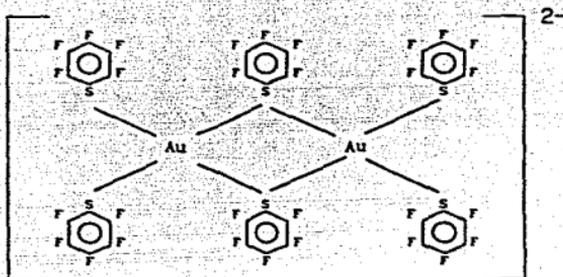
Adicionalmente se reportan datos de análisis elemental y conductimetría que corresponden a un electrólito 2:1, nuevamente, para este compuesto no se reportan resultados de la determinación de peso molecular.

El compuesto se obtiene mediante la siguiente reacción:



Proponiéndose la siguiente estructura⁽¹²⁾ (Fig. 1.12).

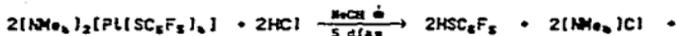
Fig 1.12 Estructura propuesta para el compuesto $[Au_2(SC_6F_5)_6]^{-2}$.



Resultados recientes relacionados con este trabajo han sido informados por Usón y colaboradores⁽³³⁾, donde se informan compuestos del tipo:



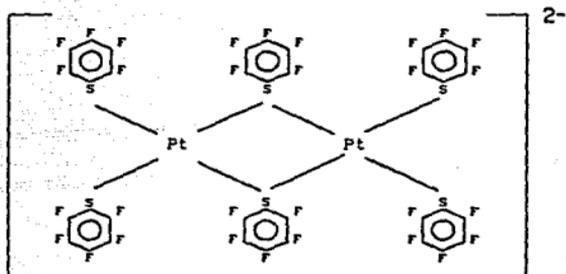
Dicho compuesto se obtiene mediante la siguiente reacción:



La caracterización de este compuesto se llevó a cabo utilizando, medidas conductimétricas, que corresponden a un electrólito 2:1, análisis elemental y RMN ¹⁹F.

Este compuesto es idéntico a uno de los informados en esta tesis, resultando interesante comparar los resultados presentados para este compuesto con los informados aquí. Proponiéndose la siguiente estructura para el compuesto (Fig. 1.13):

Fig. 1.13 Estructura propuesta para el compuesto $[Pt_2(SC_6F_5)_6]^{2-}$.



Sin embargo las correspondientes determinaciones de peso molecular no son informadas.

Como se puede observar cada uno de los compuestos mencionados se obtienen por diferentes rutas de síntesis, lo que ilustra las diversas potencialidades de síntesis de estos sistemas.

Lo anterior pone de manifiesto lo difícil de la obtención y caracterización de estos compuestos.

2. RESULTADOS Y DISCUSION.

Como se mencionó en la introducción, el objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de compuestos bimetalicos con esfera de coordinación azufrada.

En la búsqueda de estas especies, se obtuvieron previamente compuestos monoméricos del tipo $\text{CODPt}(\text{SR})_2$ donde $\text{R} = \text{SC}_6\text{F}_5$ ó $\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}$ mediante la siguiente reacción:



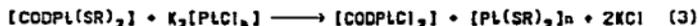
donde $\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_5$ ó $\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}$.

Con estos compuestos preparados, se planteó la siguiente ruta de síntesis para obtener compuestos bimetalicos:



donde $\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_5$ ó $\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}$.

La reacción procede a la formación de especies poliméricas previamente reportadas por Beck⁽³⁴⁾ y $[\text{CODPtCl}_2]$ como producto de rearrreglo.



donde $\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_5$ ó $\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}$.

Cabe mencionar que este tipo de productos de rearrreglo también han sido observados en reacciones análogas, utilizando derivados de Pt (II) con ditióteres⁽³⁵⁾.

2.1. COMPUESTOS MONOMERICOS.

2.1.1. COMPUESTOS TIPO $\text{COOPL}(\text{SR})_2$. ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ ó $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$).

2.1.1.1. $[\text{COOPL}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$.

El análisis elemental y algunas propiedades físicas del compuesto se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 2.1 Análisis elemental y propiedades físicas de $[\text{COOPL}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$.

Compuesto	Análisis Elemental			Color	P.F (°C)	Solubilidad.
	T(E)					
	x C	x H	x S			
$\text{COOPL}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	34.24 (34.12)	1.72 (1.79)	9.14 (8.89)	Amarillo	162-4 desc.	acetona(1); etanol(3); agua(3); cloroformo(2); hexano(3).

1 soluble
2 poco soluble
3 insoluble

Estos datos corresponden a lo esperado para éste compuesto. Para la elucidación estructural completa del compuesto se realizaron las técnicas espectroscópicas que a continuación se discuten.

Espectroscopía Infrarroja.

El espectro de infrarrojo (fig. 2.1), presenta las bandas características para el grupo SC_2F_2 , así como un conjunto de bandas en el intervalo de 3050 a 2820 cm^{-1} que indican la presencia del COD.

Las bandas más importantes de este espectro se presentan en la siguiente tabla.

Tabla. 2.2 Bandas de absorción en el IR de $[CODPt(SC_2F_2)_2]$.

Compuesto.	ν (cm^{-1})
$CODPt(SC_2F_2)_2$	3050 ; 2900 ; 1450 ; 1435 ; 1080 ; 975 ; 860 .

Dos conjuntos de bandas son importantes de mencionar en este análisis.

En el espectro de la materia prima $[CODPtCl_2]$ aparecen las bandas en 3050 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} , lo que indica la presencia de COD y dos bandas intensas en 315 y 340 cm^{-1} , que indican la presencia de cloro en el compuesto ($\nu Pt-Cl$).

En el espectro obtenido para el compuesto $[CODPt(SC_2F_2)_2]$ se encuentran presentes las bandas correspondientes a COD, sin embargo las bandas a 340 y 315 cm^{-1} desaparecen. Esto concuerda con lo esperado y sugiere que los átomos de cloro han sido sustituidos totalmente por los grupos tiolato.

Por otro lado, esto también fue observado en la reacción, debido a que al término de la misma queda una solución de color amarillo y un precipitado blanco de $PbCl_2$.

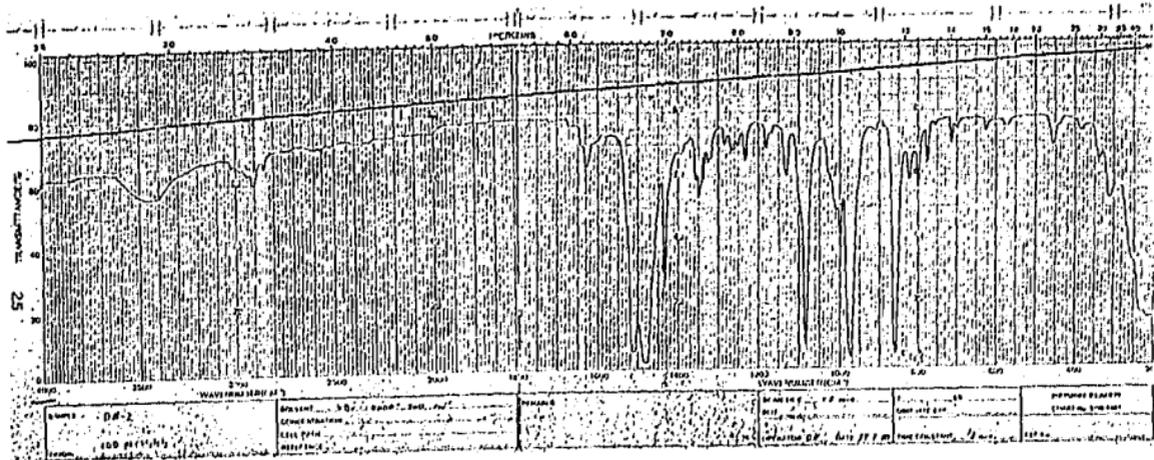


Fig. 2.1 Espectro de Infrarrojo de $[\text{COOPL}(\text{SC}_6\text{F}_8)_2]$.
(En pastilla de KBr)

RMN ^1H .

En el espectro (Fig. 2.2) se observan básicamente cinco conjuntos de señales, dos de los cuales corresponden al disolvente empleado al realizar el espectro (acetona- d_6) y el agua presente en el mismo (2.07 ppm y 2.77 ppm respectivamente).

Dos señales más (multipletes) se observan en 2.45 ppm y 2.7 ppm, correspondientes a los protones alílicos del COD. Por último un pseudotriplete centrado en 5.07 ppm asignable a los protones vinílicos del mismo ligante. Esta multiplicidad se debe a que los protones vinílicos del COD se encuentran acoplados con el centro metálico de platino (II) ($J_{Pt-H\text{vinílicos}}$ 28.20 Hz.).

El hecho de que se presenten dos señales para los protones alílicos indica que estos no son equivalentes y que existen tres tipos de protones en el anillo de COD (fig. 2.3).

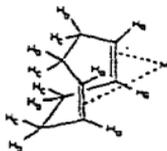


Fig. 2.3. Diferentes tipos de protones del ciclooctadieno coordinado.

Así pues, existen dos tipos de protones alílicos y un tipo de protones vinílicos, dando lugar a un sistema $AA'B$ para el anillo de COD, mientras que cuando no se encuentra unido a un centro metálico presenta un sistema A_2B ⁽³⁶⁾.

La relación de intensidades entre las tres señales en el espectro es de 1:1:1, lo cual concuerda con la asignación teórica realizada.

U.S.A., Instituto de Estudios
Dr. H. Torres 1962
MAGNET 60
FRECUENT 200.000 Mc

27

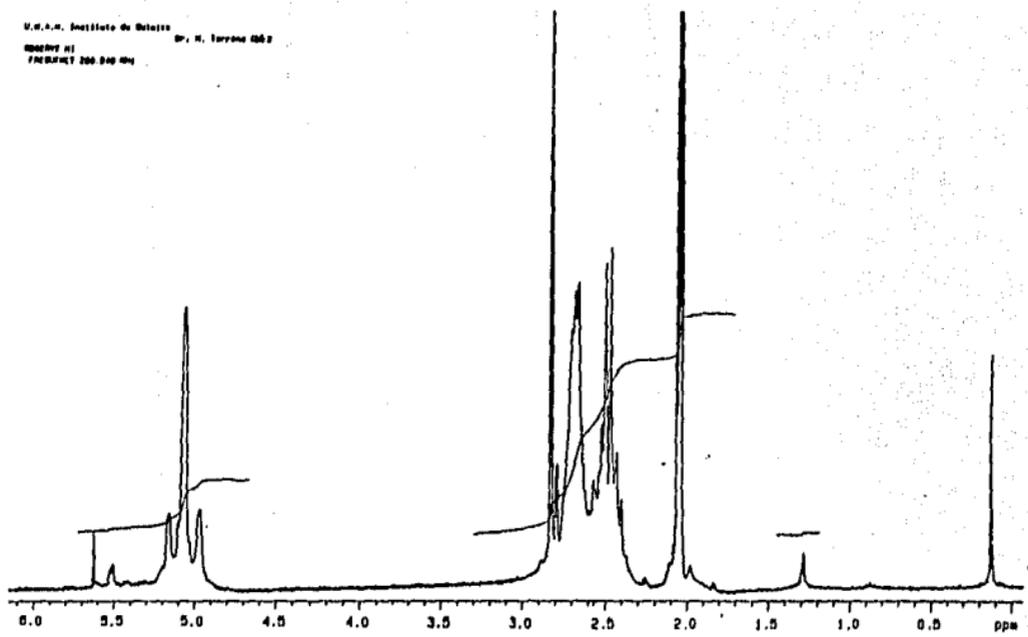


Fig. 2.2 Espectro de RMN ¹H de [COPL(SC₆F₅)₂].
(En Acetona-d₆)

RMN ¹⁹F.

En el espectro de RMN ¹⁹F (Fig. 2.4) se observa el patrón característico de señales para el grupo ^{-SC₆F₅} (37). El multiplete centrado en -132.79 ppm corresponde a los átomos de flúor en posición orto, el multiplete en -160 ppm a los átomos de flúor en posición para y por último, el multiplete en -166 ppm a los fluores en posición meta.

La relación de intensidades entre estas señales es de 2:1:2, de fluores orto, para y meta respectivamente, lo que concuerda con lo esperado para la presencia del grupo ^{-SC₆F₅}.

El hecho de que sólo se presente una señal para cada tipo de átomos de flúor es indicativo de que los dos grupos pentafluorotiofenolato presentes en el compuesto son equivalentes.

Por otra parte, las señales de menor intensidad que presentan el mismo patrón que las señales más intensas, se asignan a la presencia de impurezas en el compuesto al momento de realizar el espectro (puede ser un subproducto).

Las señales más importantes, multiplicidad y constantes de acoplamiento se presentan en la siguiente tabla.

Tabla. 2.3 Datos espectroscópicos de RMN ¹⁹F de [CODP(^{-SC₆F₅})₂].

Multiplicidad.	δ (ppm)	J (Hz)		
		J _{o-n}	J _{p-n}	J _{o-p}
multiplete	-132.79 o-F	23.13	21.89	7.38
multiplete	-160.00 p-F			
multiplete	-166.00 m-F			

En este caso tanto los desplazamientos, como las constantes de acoplamiento obtenidas experimentalmente, concuerdan con los datos informados en la bibliografía (37-39).

2.1.1.2. $[\text{CODPt}(\text{SC}_6\text{F}_8\text{H})_2]$.

Los resultados de análisis elemental, así como algunas propiedades físicas del compuesto se presentan en la siguiente tabla.

Tabla. 2.4 Análisis elemental y propiedades físicas de $\text{CODPt}(\text{SC}_6\text{F}_8\text{H})_2$.

Compuesto	Análisis Elemental			Color	P.F (°C)	Solubilidad.
	T (°C)					
	x C	x H	x S			
$\text{CODPt}(\text{SC}_6\text{F}_8\text{H})_2$	36.09 (36.12)	2.12 (2.44)	9.63 (9.43)	Amarillo	170-2 desc.	acetona(1); metanol(3); agua(3); cloroformo(2) hexano(3).

1 soluble
2 poco soluble
3 insoluble

Como se puede observar, el análisis elemental concuerda con lo esperado para el compuesto en estudio.

Para la elucidación estructural del compuesto, se utilizaron las técnicas espectroscópicas mencionadas para el compuesto anterior.

Espectroscopía Infrarroja.

En el espectro (fig. 2.5) se observan las bandas características para el grupo $\text{SC}_6\text{F}_8\text{H}$ y COD. De manera similar que en el espectro del compuesto anterior, las bandas correspondientes a las vibraciones Pt-Cl no se observan, confirmandose la sustitución de los átomos de cloro por los grupos tetrafluorotiofenolato.

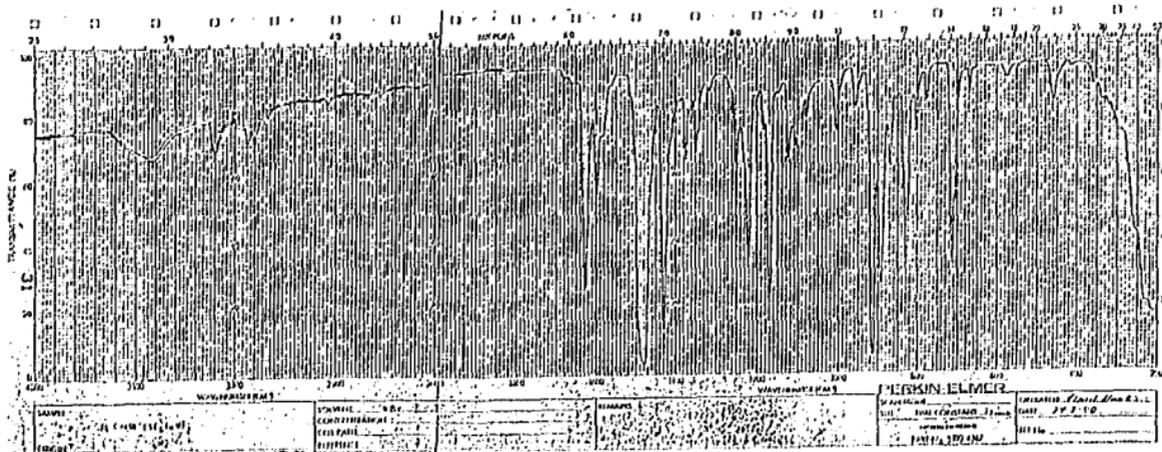


Fig. 2.5 Espectro de Infrarrojo de $[CoDPL(SC_6F_8H)_2]$.
(En pastilla de KBr)

Las bandas más importantes observadas en el espectro se presentan en la siguiente tabla.

Tabla. 2.5 Bandas de absorción en el IR de $[\text{CoDPl}(\text{SC}_6\text{F}_6\text{H})_2]$.

Compuesto.	ν (cm^{-1})
$\text{CoDPl}(\text{SC}_6\text{F}_6\text{H})_2$	3080 ; 2900 ; 1630 ; 1480 ; 1430 ; 1220 ; 1170 ; 915 ; 895 ; 830 ; 715 .

Las técnicas de RMN ^1H y ^{19}F proporcionan información adicional acerca del compuesto en estudio.

RMN ^1H .

En este espectro (Fig. 2.6) se observa un patrón de señales similar al del caso anterior, además de un multiplete desplazado a bajo campo en la región de los aromáticos, correspondiente a los protones en el anillo de $\text{SC}_6\text{F}_6\text{H}$.

Las señales más importantes, su desplazamiento químico y asignación se presentan en la tabla 2.6.

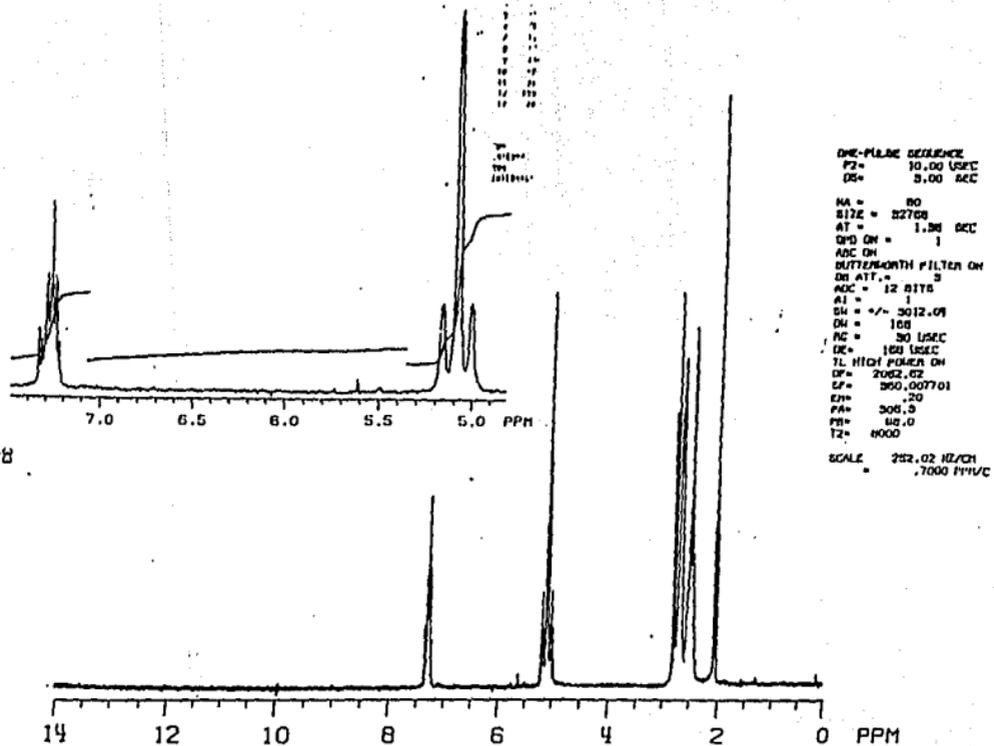


Fig. 2.6 Espectro de RMN ¹⁹F de [COPL(SC₂F₅)₂].

(En Acetona-d₆)

Tabla. 2.6 Datos espectroscópicos de RMN ^1H de $[\text{CODPt}(\text{SC}_6\text{F}_8\text{H})_2]$.

Multiplicidad.	δ (ppa)	Asignación.	J (Hz)
triplete de tripletes.	7.28	protones en $\text{SC}_6\text{F}_8\text{H}^{-1}$	$J_{\text{H-Fe}}$ 7.25 $J_{\text{H-Fa}}$ 10.15
pseudotriplete.	5.10	CH (protones vinílicos) en COD	$J_{\text{Pt-Hvin}}$ 28.59
multiplete	2.68	CH_2 (protones alílicos) en COD	
multiplete	2.48	CH_2 (protones alílicos) en COD	

Los desplazamientos químicos observados como las constantes de acoplamiento concuerdan con lo informado en la bibliografía ⁽³⁷⁾.

Es importante mencionar, por las señales observadas, que en este compuesto, también existe acoplamiento de los protones alílicos del COD con el centro metálico Pt (II), además de las señales observadas para los protones alílicos, que se presentan como dos multipletes a campo alto.

La relación de los protones en el COD al igual que en el caso anterior (Pag. 26) es 1:1:1, mientras que la relación de cualquiera de los tres tipos de protones en el COD contra los protones de $\text{SC}_6\text{F}_8\text{H}$ es de 2:1. Esto concuerda con lo esperado para la presencia de dos grupos $\text{SC}_6\text{F}_8\text{H}$ y un ciclooctadieno en el compuesto.

RMN ¹⁹F.

En este espectro (Fig. 2.7) se observan dos conjuntos de señales. El multiplete desplazado hacia bajo campo (-131.9 ppm), corresponde a los átomos de flúor en posición orto y el multiplete desplazado hacia alto campo (-141 ppm) se asigna a los átomos de flúor en posición meta.

Por otro lado la relación de intensidades entre estas dos señales es de 1:1.

Esta información es consistente con lo esperado para este compuesto. Es decir, el hecho de que se presente una sola señal para cada uno de los tipos de átomos de flúor, indica que los ligantes $\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}$ en el compuesto son equivalentes.

2.1.2 Compuestos tipo $\text{K}_2[\text{Pl}(\text{SR})_6]$. ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ ó $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$).

2.1.2.1. $\text{K}_2[\text{Pl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_6]$

Para la identificación de este compuesto, fue suficiente la información proporcionada por la espectroscopía infrarroja y el punto de fusión, ya que ha sido reportado previamente⁽³⁴⁾.

En el espectro de infrarrojo de este compuesto (Fig. 2.8) únicamente se observan las bandas de absorción correspondientes al grupo pentafluorotiofenolato (SC_6F_5). Las bandas más características se presentan en la siguiente tabla.

Tabla. 2.7 Bandas de absorción en IR de $\text{K}_2[\text{Pl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_6]$.

Compuesto	ν (cm^{-1})
$\text{K}_2[\text{Pl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_6]$	1515; 1480 ; 1085 ; 970 ; 855 .

19F, 330 MHz

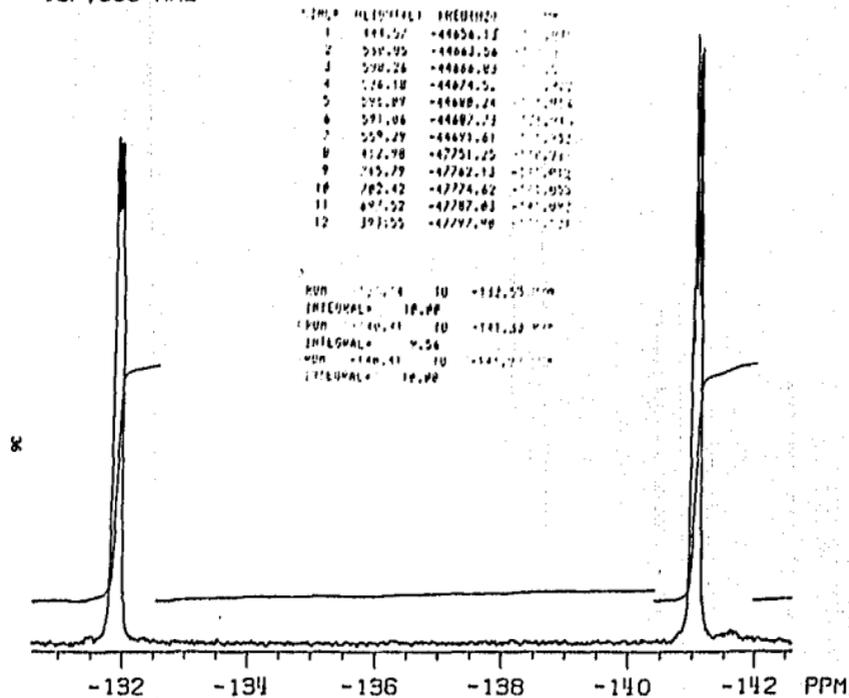


Fig. 2.7 Espectro de RMN ^{19}F de $[\text{COOPL}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_2]$.
(En Acetona- d_6)

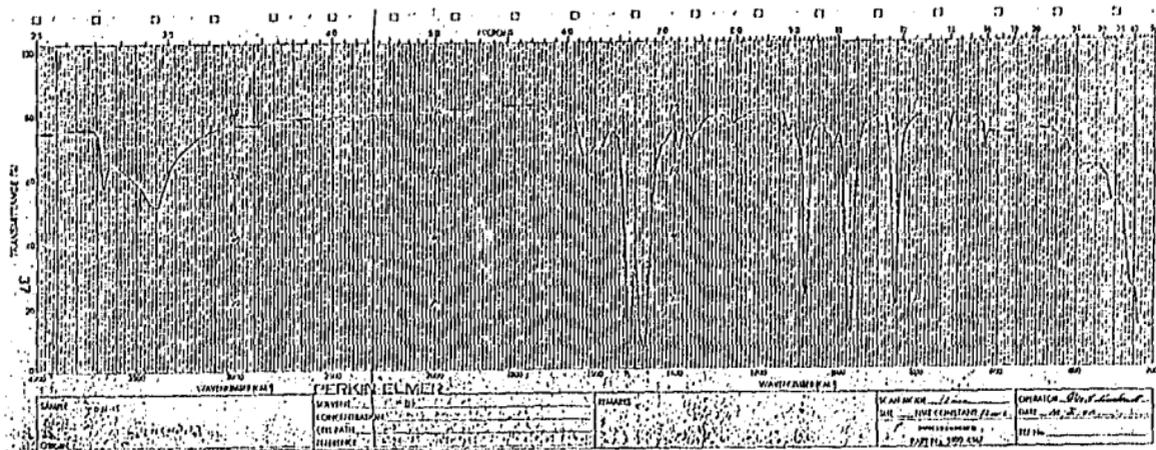


Fig. 2.8 Espectro de Infrarrojo de $K_2[Pt(SC_6F_8)_6]$.
(En pastilla de KBr)

2.1.2.2. $K_2[Pt(SC_6F_5H)_6]$

Análisis Elemental y Peso Molecular.

Este compuesto se presenta como un sólido cristalino de color naranja, cuyo punto de fusión es mayor de 250 °C.

Los resultados obtenidos de análisis elemental y peso molecular para este compuesto se presentan en la siguiente tabla:

Tabla. 2.8 Análisis elemental y peso molecular de $K_2[Pt(SC_6F_5H)_6]$.

	% C	% H	% S	% F	PM
Teórico	28.833	0.9041	12.8526	30.4652	997.7764
Experimental	28.890	0.9500	12.4400	30.3700	998.0000

Espectroscopía Infrarroja.

De la misma forma que para el compuesto análogo con pentafluorotiofenolato, el espectro del compuesto $K_2[Pt(SC_6F_5H)_6]$ (Fig. 2.9) muestra las bandas de absorción características del grupo $^-SC_6F_5H$, las cuales se presentan en la siguiente tabla:

Tabla. 2.9 Bandas de absorción en IR para $K_2[Pt(SC_6F_5H)_6]$.

Compuesto	ν (cm ⁻¹)
$K_2[Pt(SC_6F_5H)_6]$	1625; 1480 ; 1430 ;1220 ;1170 ;910 ; 885 ; 710.

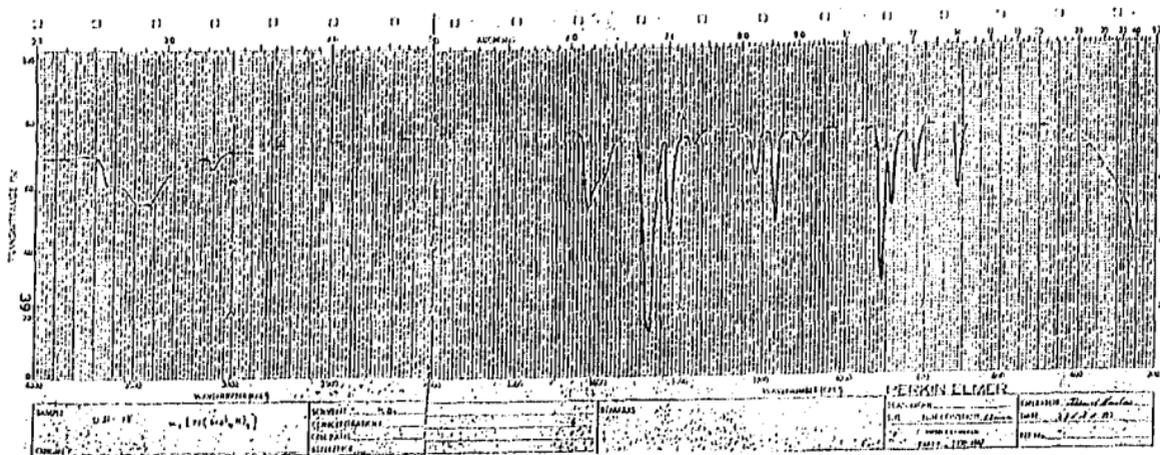


Fig. 2.9 Espectro de Infrarrojo de $K_2[Pt(SC_2F_5)_4]$.
(En pastilla de KBr)

RMN ¹H.

En el espectro (Fig. 2.10) se pueden observar tres conjuntos de señales, que son asignadas de la siguiente manera; un multiplete en 2.1 ppm correspondiente al disolvente utilizado al realizar el espectro (acetona-d₆), otro multiplete en 2.9 ppm correspondiente al agua presente en el disolvente y un triplete de tripletes en aproximadamente 6.8 ppm correspondiente a los protones aromáticos en los grupos ⁻SC₆F₅H.

El hecho de que únicamente se observe una señal indica que todos los grupos ⁻SC₆F₅H presentes en la molécula son equivalentes, lo cual también es congruente con lo esperado de acuerdo a la formulación propuesta.

RMN ¹⁹F.

El espectro (Fig. 2.11) muestra dos grupos de señales, la señal en el intervalo de -135.38 a -135.2 ppm es asignado a los átomos de flúor en posición *orto* del grupo ⁻SC₆F₅H y la señal en el intervalo de -145.88 a -145.68 ppm a los átomos de flúor en posición *meta*. La relación de fluores *orto*, respecto a fluores en posición *meta* es 1:1, lo que concuerda nuevamente con lo esperado para el grupo ⁻SC₆F₅H.

De forma análoga al espectro de RMN ¹H, sólo se observa un conjunto de señales correspondiente a cada tipo de átomos de flúor presentes en el anillo, lo que también es consistente con la formulación propuesta y confirma que todos los grupos ⁻SC₆F₅H en el compuesto son equivalentes.

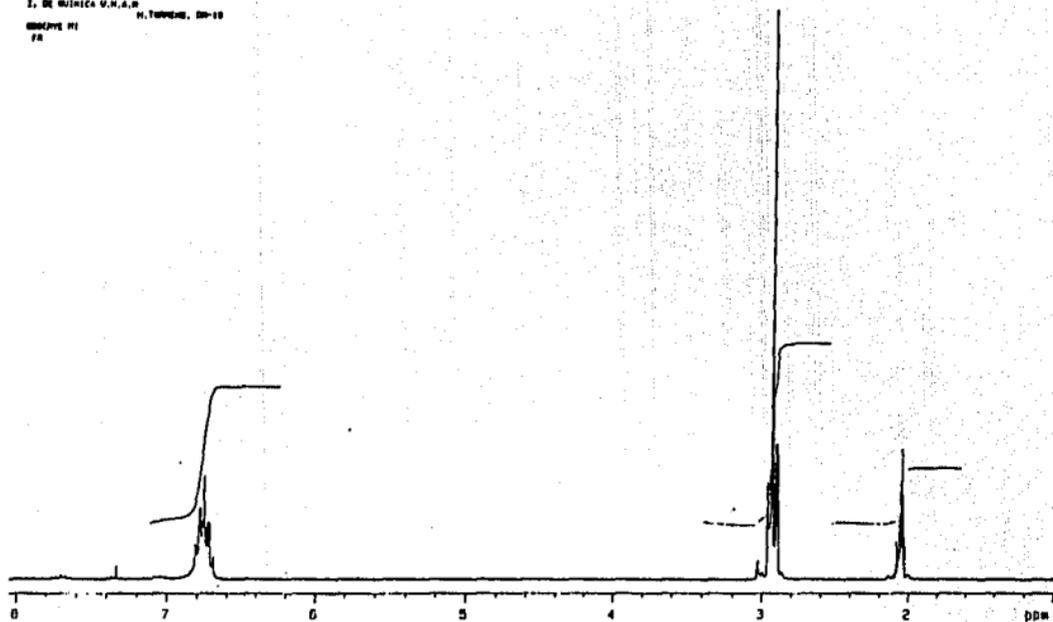


Fig. 2.10 Espectro de RMN ¹H de α_2 [PLI(C₆F₅HI)]_n.
(En Acetona-d₆)

H. Torres 204-17

42

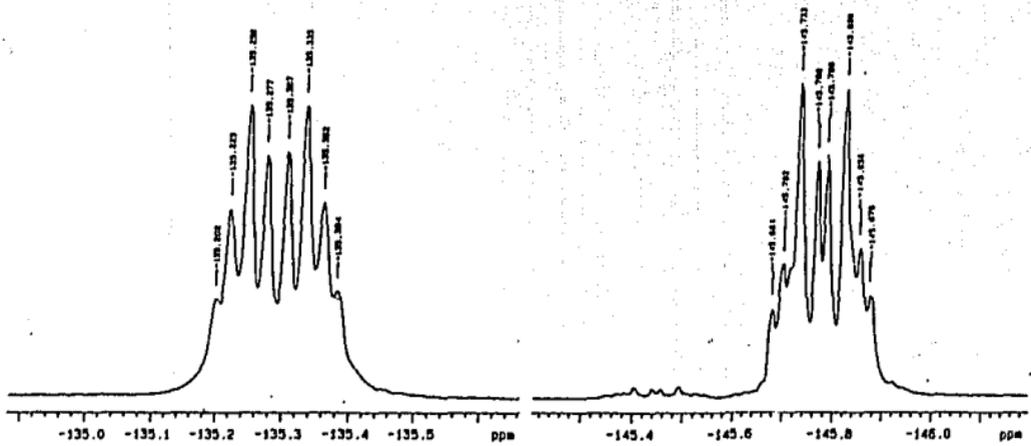


Fig. 2.11 Espectro de RMN ^{19}F de $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{F}_8)_4]$.
(En Acetona- d_6)

2.2. COMPUESTOS BIMETALICOS.

2.2.1. $K_2[Pt_2(SC_6F_8H)_6]$

Los resultados obtenidos de análisis elemental y peso molecular, así como algunas propiedades físicas para este compuesto se presentan en la siguiente tabla.

Tabla. 2.10 Análisis elemental y propiedades físicas de $K_2[Pt_2(SC_6F_8H)_6]$.

Compuesto (Color)	Análisis Elemental				P.M. (g/mol) T(E)	P.F. (°C)	Solubilidad
	T(E)						
	x C	x H	x S	x F			
$K_2[Pt_2(SC_6F_8H)_6]$ (Amarillo Naranja)	36.09 (36.12)	2.12 (2.44)	9.63 (9.43)	29.32 (28.43)	1555.11 (773)	>250	acetona(1); metanol(1); agua(2); cloroformo(3); hexano(3); benceno(2).

- 1 soluble
2 poco soluble
3 insoluble

Los resultados combinados de análisis elemental y peso molecular conducen a la formulación $KPtS_2C_{18}F_{12}H_6$, lo que lleva a proponer la siguiente estructura $K[Pt(SC_6F_8H)_2]$, con un peso molecular de 777 gr/mol, que comparado con el peso fórmula experimental de 773 indica que la fórmula mínima también es la fórmula molecular.

Sin embargo, como se puede observar, éste compuesto monomérico presentaría un centro metálico de platino (II) tricoordinado, que no es común, ya que en general para el ión platino (II) la geometría preferencial es la cuadrada plana^(40,41).

Esto conduce a pensar que el compuesto aislado, podría no ser una entidad monomérica $K[Pt(SC_6F_5H)_3]$, sino un compuesto de estructura más lógica para el centro metálico Pt(II), cuya fórmula sería:



En este sistema el análisis elemental concuerda perfectamente, pero el peso molecular se duplica, lo que no es consistente con el peso molecular obtenido experimentalmente.

Por otro lado para el caso de compuestos iónicos es frecuente reportar el peso molecular como el peso fórmula entre el número de partículas que constituyen dicho compuesto, esto considerando el caso ideal de disociación total.

Así para este compuesto el peso teórico es $1555.11/3 = 518.37$ g/mol que comparado con el peso experimental de 773 g/mol, presentaría un error de 32.9 %. Este error se puede atribuir a que la disociación del compuesto no es total, pudiendo presentarse en disolución especies tales como solvatos, pares iónicos, etc.

Una vez establecida esta hipótesis de trabajo acerca de la estructura del compuesto, resta analizar información adicional que proporcione más recursos con los que se pueda decidir cual de las dos estructuras es la correcta, ya que por lo comentado anteriormente el método por el cual se determinó el peso molecular no es el adecuado para este tipo de sistemas.

Es importante mencionar que en la bibliografía^(21,32,33,42,43) se reportan compuestos de estructura similar, pero no se reportan resultados de peso molecular experimental.

Por otro lado, en bibliografía⁽⁴⁴⁾ se menciona que este tipo de compuestos, pueden dar lugar a diferentes especies en disolución, dependiendo del grado de disociación. Esto conduce a un sistema más complejo y en consecuencia, a una determinación de peso molecular equívoca. Ya que el método empleado se basa en las propiedades coligativas del sistema y por ende se encuentra en función del número de partículas presentes en solución.

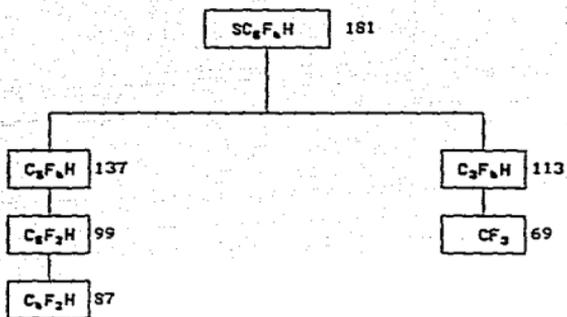
Espectrometría de Masas.

Este tipo de espectrometría se realizó buscando obtener el peso molecular que fuera consistente con todos los datos obtenidos de las otras técnicas espectroscópicas, ya que el método por el cual se determinaron los pesos moleculares de los compuestos no es el adecuado.

El análisis por espectrometría de masas para compuestos de coordinación y organometálicos, puede resultar de gran utilidad ya que proporciona un método sencillo y práctico de conocer el peso molecular de los compuestos. El compuesto no debe descomponer para poder obtener resultados de peso molecular confiables, lo que desafortunadamente no ocurre en los compuestos bajo estudio. Esto es explicable en función de que generalmente en compuestos con platino y azufre el platino queda depositado en el electrodo en forma de sulfuro de platino⁽⁴⁵⁾.

Sin embargo, con esta técnica, se obtiene información interesante acerca de los ligantes presentes en el compuesto (en este caso se obtiene el fraccionamiento del ligante $\text{SC}_6\text{F}_8\text{H}$).

Un esquema de fraccionamiento posible para este ligante que explica los picos principales observados es el mostrado en el esquema 2.1.



Esquema. 2.1 Fraccionamiento probable para ${}^m\text{SC}_6\text{F}_6\text{H}$

Es importante anotar que en este espectro (fig. 2.12), el pico base corresponde al tiolato ${}^m\text{SC}_6\text{F}_6\text{H}$, tal y como se podría esperar para este compuesto donde el tiolato es el componente más abundante.

La tabla siguiente muestra los picos más importantes de este espectro, así como su abundancia relativa (%).

Tabla. 2.11 Datos de espectrometría de masas para $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_6\text{H})_2]$.

M/Z (%)	181 (100 %); 137 (75.45 %); 113 (28.28 %); 99 (69.64 %); 87 (44.64%); 69 (39.00%)
---------	--

MASS SPECTRUM
 03/27/97 17:24:00 = 0-41
 SAMPLE: POLIINA CO-10, ORA ERINA PARISH AMBIETA
 CONTRA: PRIME (DEP), SCAN Y SEGURIDAD "10",
 TEMP: 250 DEG. C
 640 TO 662 SWEEPED - 659 TO 666 - 662 TO 665

DATA: 81221 041
 CH1: AL23 02

SWDE M/Z: 101
 RIC: 17469300

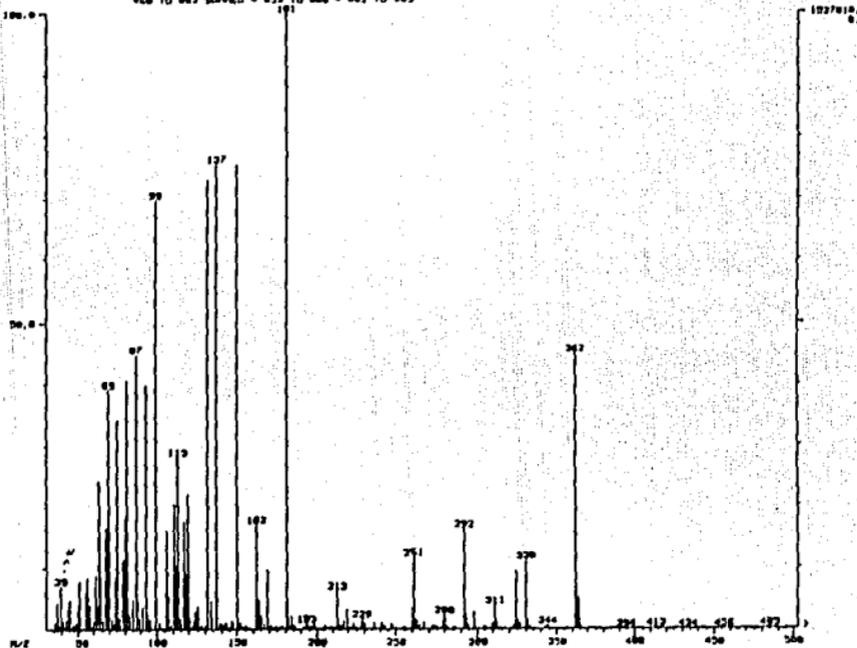


Fig. 2.12 Espectro de Masas de $K_2[PL_2(SC_8F_6H)_8]$.

Espectroscopía Infrarroja.

El espectro de infrarrojo (Fig. 2.13) de este compuesto confirma que el 1,5-ciclooctadieno (reacción 1) no se encuentra presente en el compuesto, ya que no presenta las bandas características ν C-H en el intervalo de 3080 a 2900 cm^{-1} .

Cabe señalar, que el espectro para $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_8\text{F}_8\text{H})_2]$ es similar al espectro obtenido para $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{F}_8\text{H})_2]$ debido a encontrarse únicamente ligantes $\text{SC}_8\text{F}_8\text{H}$.

De esta forma, el espectro de infrarrojo como en el otro caso, indica la presencia de los ligantes tiolato. En la tabla 2.12 se presentan las bandas más importantes para el compuesto $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_8\text{F}_8\text{H})_2]$ de manera comparativa con el compuesto $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{F}_8\text{H})_2]$.

Tabla. 2.12 Bandas de absorción en el IR de $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{F}_8\text{H})_2]$
 $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_8\text{F}_8\text{H})_2]$

Compuesto	ν (cm^{-1})
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{F}_8\text{H})_2]$	1625 ; 1480 ; 1430 ; 1220 ; 1170 ; 910 ; 855 ; 835 ; 710 .
$\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_8\text{F}_8\text{H})_2]$	1630 ; 1490 ; 1435 ; 1230 ; 1170 ; 915 ; 880 ; 835 ; 717 .

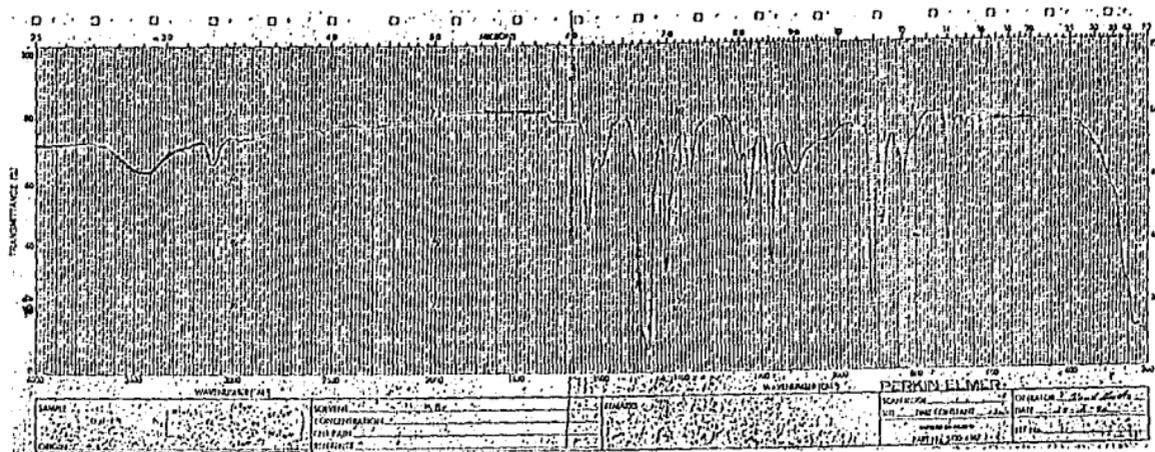


Fig. 2.13 Espectro de Infrarrojo de $K_2[Pt_2(SC_4F_6)_4]$.

(En pastilla de KBr)

RMN ¹H

En el espectro (Fig. 2.14) se observan cuatro conjuntos de señales: un multiplete en aproximadamente 2 ppm asignado al disolvente utilizado (acetona-d₆), otro multiplete en aproximadamente 2.9 ppm del agua presente en el disolvente y dos conjuntos de señales ubicadas en el intervalo de 6.7 ppm y 7.2 ppm asignadas a los protones aromáticos del grupo $-\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}$. Ambas presentan el patrón característico para el grupo $-\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}$ ⁽³⁷⁾ (tripleto de tripletes), los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento concuerdan con las reportadas⁽³⁷⁾.

La relación de intensidades de estos dos grupos de señales es de 1:2 lo cual nuevamente concuerda con la estructura propuesta, dado que por cada tiolato puente se tendrán dos tiolatos terminales.

Los desplazamientos de los protones, así como la integración de cada señal y constantes de acoplamiento se presentan en la tabla 2.13, en forma comparativa con los compuestos $[\text{CCCPl}(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_2]$, $\text{K}_2[\text{Pl}(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_6]$.

7.1

51

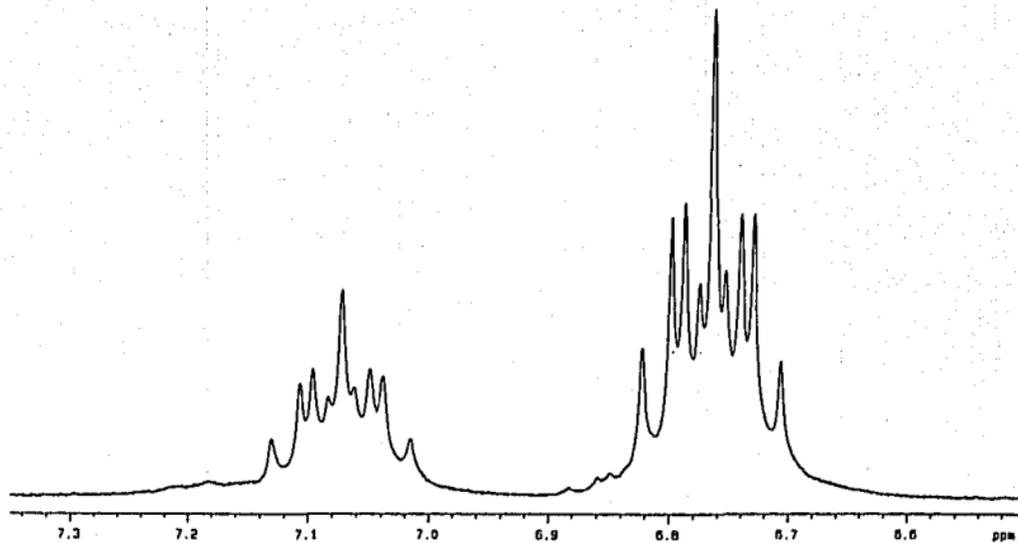


Fig. 2.14 Espectro de RMN ^1H de $[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_{11})_2]_2$.
(En Acetona- d_6)

Tabla 2.13 Datos espectroscópicos de RMN ^1H de $\text{CODPL}(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_2$,
 $\text{K}_2[\text{PL}(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_6]$, $\text{K}_2[\text{PL}_2(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_6]$.

Compuesto	δ ppm	I		$J_{\text{H-F}_e}$ (Hz)	$J_{\text{H-F}_m}$ (Hz)
		p:t			
$\text{CODPL}(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_2$	7.28 tt. (t)	—		7.25	10.15
$\text{K}_2[\text{PL}(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_6]$	6.75 tt. (t)	—		7.89	10.53
$\text{K}_2[\text{PL}_2(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_6]$	7.07 tt. (p)	1:2		7.66	10.85
	6.77 tt. (t)			7.63	10.82

tt triplete de tripletes.

t ligante terminal.

p ligante puente.

Tomando en cuenta las estructuras propuestas (dímero-monomero) la estructura monomérica, en RMN ^1H sólo presentaría una señal para los protones aromáticos del grupo $-\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}$, ya que en ésta estructura todos los grupos serían equivalentes.

Mientras que si se supone la estructura dimérica, se esperarían dos señales para los protones en $-\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}$, una correspondiente a los grupos tiolato puente (a bajo campo) y otra del doble de intensidad que la anterior a alto campo, correspondiente a los grupos tiolato terminal.

Este análisis concuerda con lo observado experimentalmente, por lo que la estructura dimérica corresponde al compuesto aislado y la estructura monomérica es descartada.

Como en el caso del espectro analizado anteriormente, se presentan dos conjuntos de señales para cada uno de los tipos de átomos de flúor presentes en el anillo de $^{-}SC_6F_8H$ (Fig. 2.15).

Desplazados a campo bajo se presentan dos grupos de señales: uno de ellos se presenta como una señal ancha centrada en -128.5 ppm, y el otro como un multiplete centrado en -131.5 ppm, esta señal es definida a diferencia de la anterior.

Estos dos conjuntos de señales son asignados a los átomos de flúor en posición orto y las intensidades relativas entre estas dos señales es 1:2.

También se observan dos grupos de señales en la región de los fluores *meta*, una de ellas es una señal ancha centrada en -141.8 ppm y la otra es una señal bien definida centrada en -142.7 ppm. En este caso la relación de intensidades entre fluores puente y terminal es de 1:4 lo que no concuerda con lo esperado (1:2), esto se puede explicar en función de que no se tiene presente en disolución una única especie (Pag. 44) lo que daría lugar a una relación diferente entre los átomos de flúor puente y terminal como se observa experimentalmente.

De acuerdo con lo observado en el espectro y retomando el análisis realizado con el espectro de RMN ¹H, las señales observadas concuerdan con una estructura en la cual se presenten dos tipos de ligantes $^{-}SC_6F_8H$ no equivalentes. De las estructuras propuestas, únicamente la correspondiente al compuesto bimetalico cumple con esta condición, ya que en la estructura monomérica al ser equivalentes todos los ligantes, sólo presentaría una señal para cada tipo de átomos de flúor.

El hecho de que se presenten dos conjuntos de señales diferentes para cada uno de los tipos de átomos de flúor presentes en el anillo $^{-}SC_6F_8H$, indica que se encuentran presentes en el compuesto dos tipos diferentes de grupos $^{-}SC_6F_8H$ (los $^{-}SC_6F_8H$ puente y sus correspondientes en posición terminal), en cada caso las señales que se presentan como señales anchas corresponderían a

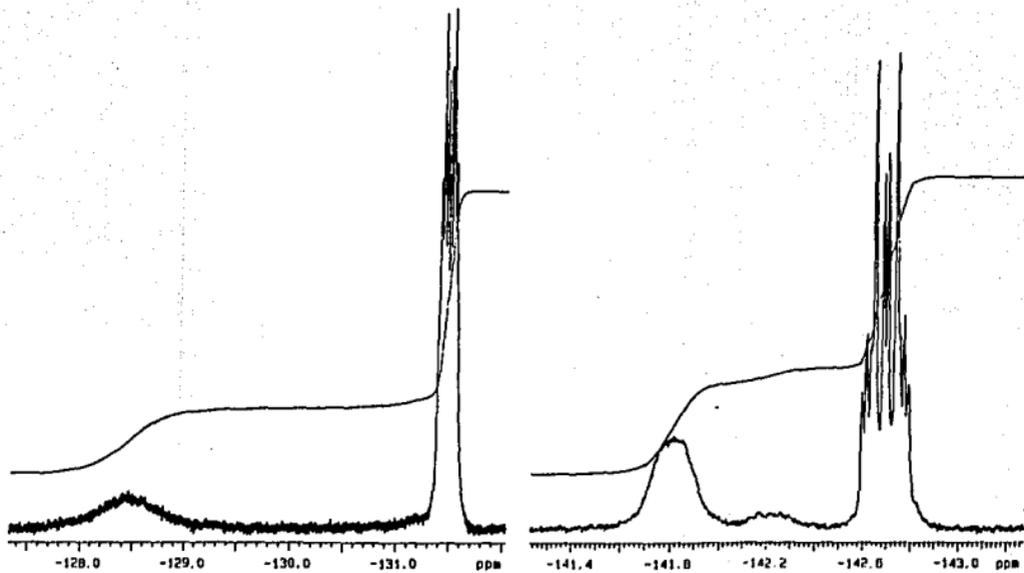


Fig. 2.15 Espectro de RMN ^{19}F de $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_{11})_4]$.
(En Acetona- d_6)

los átomos de flúor en posición *orto* y *meta* de los ligantes puente y las señales bien definidas corresponderían a los átomos de flúor en las posiciones *orto* y *meta* de los ligantes en posición terminal.

Las relaciones de fluores *orto* a *meta* son 1:1 y la relación fluores *orto* puente y terminal, así como fluores *meta* puente y terminal son 1:2 lo cual también es consistente con lo esperado para la estructura dimérica propuesta.

El hecho de que las señales asignadas a los grupos $^-SC_2F_5H$ puente, se presenten como señales anchas sugiere la existencia de dos posibles isómeros para este compuesto, los isómeros *syn* y *anti* (Fig. 2.16), los que en disolución y a temperatura ambiente se encuentran en un equilibrio dinámico^(4,5,33,46,47), aunque debido a que se trata de compuestos iónicos no se descarta la posibilidad de que también se encuentren presentes otras especies.

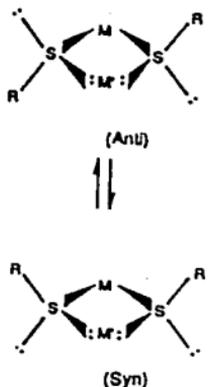


Fig. 2.16 Equilibrio entre los isómeros *syn* y *anti*.

2.2.2. $K_2[Pt_2(SC_8F_8)_6]$

En la siguiente tabla (2.14) se presentan los datos obtenidos de análisis elemental, peso molecular y algunas propiedades físicas del compuesto.

Tabla 2.14 Análisis elemental y propiedades físicas de $K_2[Pt_2(SC_8F_8)_6]$.

Compuesto (Color)	Análisis Elemental				P.M. (g/mol) T(E)	P.F. (°C)	Solubilidad
	T(E)						
	% C	% H	% S	% F			
$K_2[Pt_2(SC_8F_8)_6]$ (Amarillo Naranja)	25.99 (25.93)	-- --	11.56 (10.8)	34.27 (34.37)	1663.05 (840)	>250	acetona(1); metano(1); agua(2); cloroformo(3); hexano(3); benceno(2).

1 soluble
2 poco soluble
3 insoluble

Al igual que para el compuesto análogo con SC_8F_8H , los resultados experimentales obtenidos de análisis elemental y peso molecular proporcionan una fórmula mínima de $K[Pt(SC_8F_8)_3]$, que como en el caso anterior conduciría a un centro metálico de Platino (II) tricoordinado, lo que no es esperado para una configuración d^8 . Sin embargo, como más adelante se discutirá, los análisis espectroscópicos proporcionan información para proponer una estructura bimetalica y no monomérica como lo sugiere el análisis elemental y peso molecular.

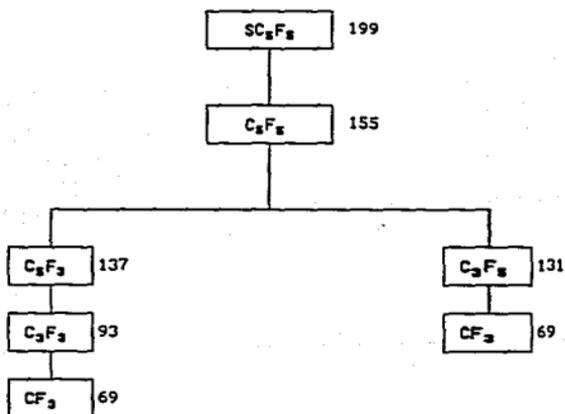
Adicionalmente se puede hacer la misma consideración que para el compuesto $K_2[Pt_2(SC_8F_8H)_6]$ de la página 44.

Espectrometría de Masas.

De la misma forma que para el compuesto con $\text{SC}_8\text{F}_8\text{H}$, para el derivado con SC_8F_8 fue posible realizar un análisis por espectrometría de masas. Desafortunadamente, no se observó el pico del ion molecular esperado para el compuesto en estudio.

En el espectro de masas (Fig. 2.17), se observan algunos picos importantes de los cuales, el que proporciona mayor información acerca del ligante presente (SC_8F_8) en el compuesto es el pico base en m/z 199.

Un esquema de fraccionamiento probable para este ligante se muestra en el esquema 2.2.



Esquema. 2.2 Fraccionamiento Probable para SC_8F_8 .

MASS SPECTRUM
 02/29/93 17:49:00 = 0125
 SAMPLE: RESINA (M-23, FRIJA MARTIN ARRIBETA
 COMA); PROBE (IMP); SCAN Y SEGURANCIA "10",
 TEMPA 250 DEG. C
 037 TO 070 SWPICO - 094 TO 096 = 007 TO 017

DATA: 91232 038
 CALL: AL43 03

BASE P/2: 198
 RIC: 033490

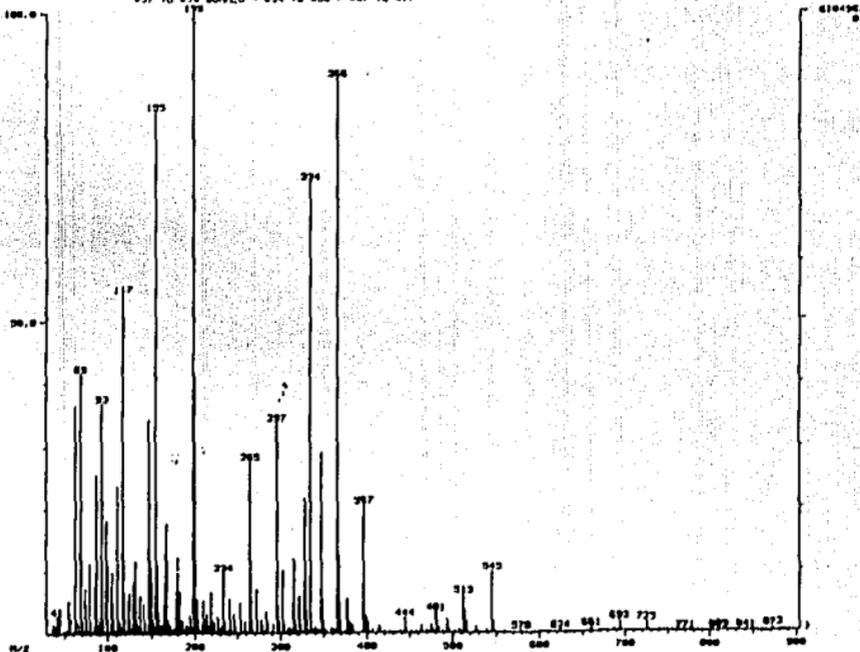


Fig. 2.17 Espectro de Masas de $H_2(PL_2(SC_2F_6)_0)$.

Los picos más importantes, así como su abundancia relativa (%) se presentan en la siguiente tabla:

Tabla. 2.15 Datos de espectrometría de masas para $K_2[Pt_2(SC_8F_8)_6]$.

M/Z (%)	199 (100 %); 155 (83.71 %); 117 (54.46 %); 131 (11.61 %); 93 (36.83%); 69 (41.52%)
---------	---

Espectroscopía Infrarroja.

En el espectro de infrarrojo (Fig. 2.18) se observan las bandas de absorción correspondientes al grupo \bar{SC}_8F_8 . Cabe mencionar que el espectro obtenido es similar al espectro para el compuesto $K_2[Pt(SC_8F_8)_6]$.

Las bandas de absorción del compuesto en estudio, se presentan de manera comparativa con las bandas correspondientes al compuesto $K_2[Pt_2(SC_8F_8)_6]$ en la siguiente tabla:

Tabla. 2.16 Bandas de absorción en el IR de $K_2[Pt(SC_8F_8)_6]$ y $K_2[Pt_2(SC_8F_8)_6]$.

Compuesto.	ν (cm ⁻¹)
$K_2[Pt(SC_8F_8)_6]$	1515 ; 1480 ; 1085 ; 970 ; 855 .
$K_2[Pt_2(SC_8F_8)_6]$	1510 ; 1475 ; 1080 ; 965 ; 850.

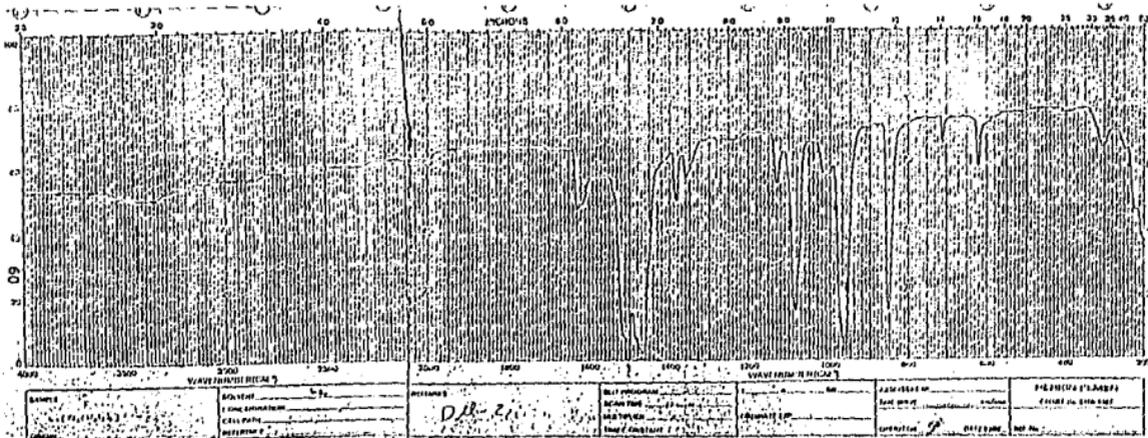


Fig. 2.18 Espectro de Infrarrojo de $N_2[PL_2(SC_6F_8)_6]$.
(En pastilla de KBr)

Este espectro (Fig. 2.19) muestra seis conjuntos de señales, dos de ellos, desplazados a campo bajo asignadas a los átomos de flúor en posición orto. Desplazados a más alto campo un par de señales más, asignadas a los átomos de flúor en posición meta y por último, dos conjuntos de señales situadas entre los dos grupos de señales anteriores, asignadas a los átomos de flúor en posición para.

El hecho de que se presenten dos conjuntos de señales para cada una de las posiciones de los átomos de flúor en el anillo aromático, nuevamente sugiere la existencia en el compuesto de dos tipos diferentes de grupos ${}^{\text{C}}\text{SC}_6\text{F}_5$, los que serían los correspondientes a los ligantes puente y a los ligantes terminales. Para cada par de señales, las señales desplazadas a más bajo campo son asignables a los ligantes puente, mientras que las señales desplazadas a más alto campo son asignables a los ligantes terminales.

Esto concuerda con lo esperado para la estructura de dímero propuesta y no para la de monómero, ya que si este fuera el caso sólo presentaría un conjunto de señales para cada tipo de átomos de flúor en anillo, al ser todos los grupos tiolato equivalentes.

Las señales correspondientes a los ligantes puente se presentan como señales anchas y menos intensas, en comparación con las señales asignadas a los ligantes terminales, lo que es indicativo, al igual que en el compuesto análogo con ${}^{\text{C}}\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}$, de un equilibrio dinámico en solución de los isómeros *syn* y *anti*.

La relación entre ligantes puente y terminal en cada conjunto de señales es de 1:2, tal y como se espera para la estructura propuesta. La relación entre los átomos de flúor orto, meta y para es 2:2:1, lo que también es consistente para la presencia del ligante ${}^{\text{C}}\text{SC}_6\text{F}_5$.

U.S.A.P. Instituto de Químico

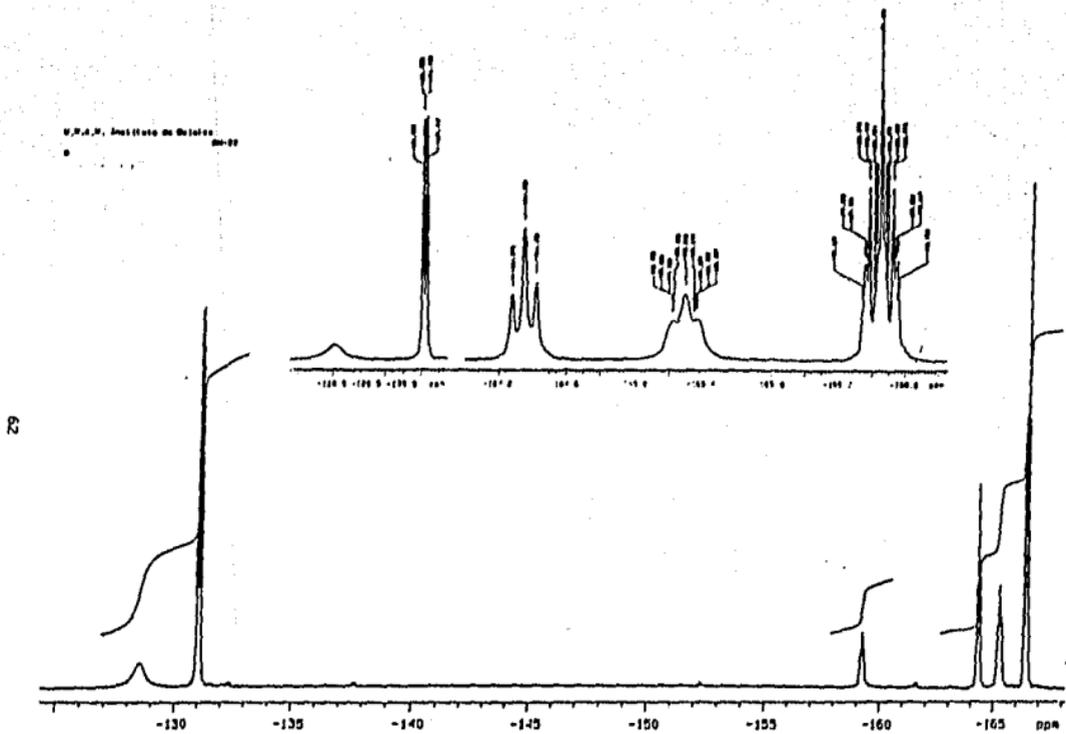


Fig. 2.19 Espectro de RMN ^{19}F de $\text{K}_3[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6]$.
(En Acetona- d_6)

Los datos de desplazamiento químico, así como la asignación de las señales y las constantes de acoplamiento se presentan en la siguiente tabla.

Tabla. 2.17 Datos de RMN ^{19}F de $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_8)_2]$.

Compuesto	δ (ppm)			J (Hz)		
	orto	meta	para	J_{o-m}	J_{o-p}	J_{m-p}
Puente	-128.6(am)	-165.3(ta)	-159.2(ma)	—————		
Terminal	-131.1(dd)	-166.5(t)	-164.4(m)	27.46	10.00	27.46

señal ancha
 multiplete
 d doblete de dobletes
 triplete

De hecho, este sistema y el reportado por Usón y colaboradores⁽³³⁾ ($[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_8)_2]^{-2}$) presentan los mismos patrones de RMN ^{19}F , infrarrojo, conductividad y color entre otros. En la tabla 2.18 se muestran de manera comparativa los datos obtenidos para ambos compuestos.

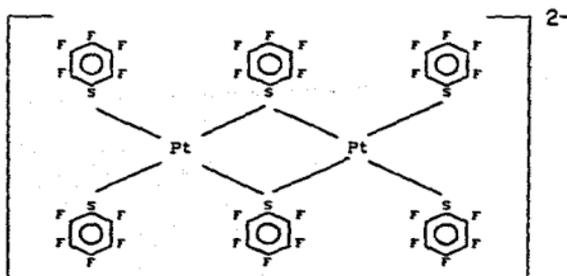
Tabla. 2.18 Datos obtenidos para los compuestos reportados
Usón-Tesis.

	Usón	Tesis
Formulación	$[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_6]^{2-}$	$[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_6]^{2-}$
Color	naranja	naranja
Conductividad ($\Omega^{-1}cm^2 mol^{-1}$)	$195.6 \Omega^{-1}cm^2 mol^{-1}$	$184.5 \Omega^{-1}cm^2 mol^{-1}$
Electrólito	2:1	2:1
Rendimiento (%)	85 %	81 %
$\delta F-o$ (ppm)	-129.1 ^a -131.7 ^b	-128.6 ^a -131.1 ^b

a puente
b terminal

Todos estos resultados conducen a proponer una estructura
dinámica, la cual se muestra en la figura 2.20.

Fig. 2.20 Estructura propuesta para el compuesto
 $[Pt_2(SC_6F_5)_8]^{2-}$.



2.2.3. COMPUESTOS BIMETÁLICOS MIXTOS CON LIGANTES $^-\text{SC}_6\text{F}_5$ Y $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$.



En estos compuestos al igual que en los anteriores se realizaron determinaciones de análisis elemental y peso molecular.

Las determinaciones de análisis elemental y peso molecular concuerdan nuevamente con especies monoméricas, las que sin embargo no son congruentes con lo esperado para el centro metálico Pt (II).

Las fórmulas mínimas corresponden a las respectivas fórmulas moleculares, que son asignables a especies monoméricas cuyos pesos moleculares corresponden a la mitad del peso molecular calculado.

Para estos dos compuestos la consideración de peso molecular teórico entre el número de partículas (Pag. 44) también es válida ya que los sistemas son similares a los discutidos anteriormente.

Sin embargo, como en los casos anteriores, se proponen especies dimericas como estructura más probable para los compuestos aislados.

Los datos de análisis elemental, peso molecular y algunas propiedades físicas de los compuestos en estudio se presentan en la tabla 2.19.

Tabla. 2.19 Análisis elemental y propiedades físicas de los compuestos mixtos.

Compuesto (Color)	Análisis Elemental				P.M. (g/mol) T(E)	P.F. (°C)	Solubilidad
	T(E)						
	x C	x H	x S	x F			
$K_2[Pt_2(SR')_6(SR)_2]$ (Amarillo Naranja)	27.17 (27.70)	0.25 >0.5	12.08 (11.3)	31.04 (30.20)	1591 (826)	>250	acetona(1); metanol(1); agua(2); cloroformo(3); hexano(3); benceno(2).
$K_2[Pt_2(SR)_6(SR')_2]$ (Amarillo Naranja)	26.57 (27.25)	0.12 >0.5	11.82 (11.2)	32.69 (32.48)	1627.1 (799)	>250	acetona(1); metanol(1); agua(2); cloroformo(2); hexano(3); benceno(2).

1 soluble
2 poco soluble
3 insoluble

(SR') = SC_6F_4H .

(SR) = SC_6F_5 .

Estos datos junto con los que se discuten a continuación sugieren que los compuestos estudiados pueden no ser entidades monoméricas, sino especies dimericas, típicas de Pt (II).

Espectrometría de masas.

Para estos compuestos también se realizó el análisis por espectrometría de masas (figs. 2.21 y 2.22), sin poder determinar satisfactoriamente el peso molecular, como en los dos compuestos anteriores.

En este caso al tener presentes los dos ligantes SC_6F_5 y SC_6F_4H , se observan los dos picos característicos para ambos ligandos y los mecanismos de fraccionamiento son los mismos que en los dos casos anteriores (Pags. 46 y 57).

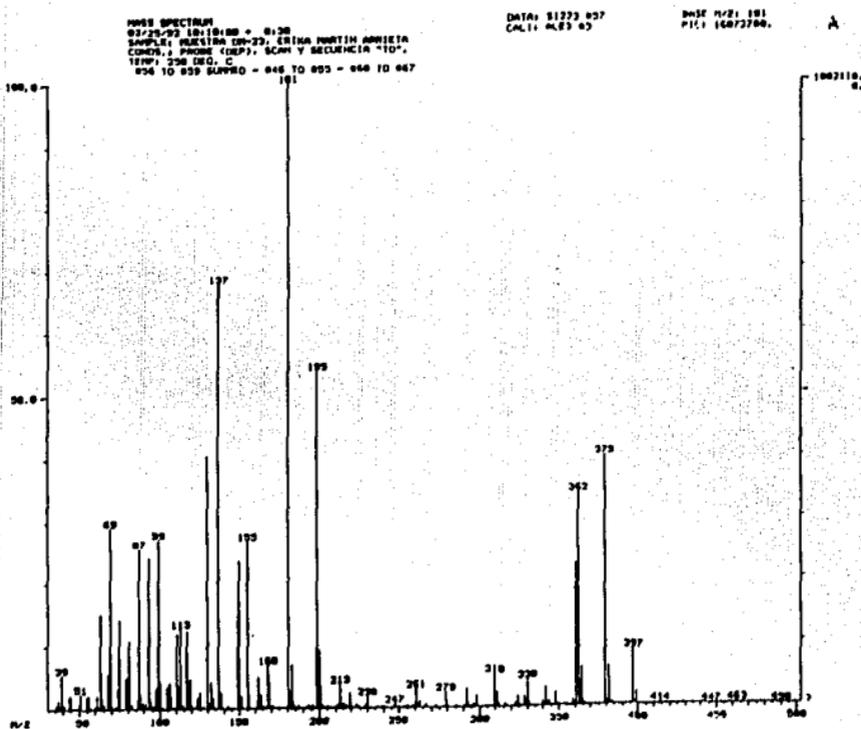


Fig. 2.21 Espectro de Masas de $K_2[Pt_2(SC_6F_8)_2(SC_6F_8H)_4]$.

MASS SPECTRUM
 07-20-82 17:01:00 - 0:30
 SAMPLE: MUESTRA (M-17, UNA ERINA FORTIN ANRIETA
 COURB. PRIMO (REP), SEM Y SEGURANCIA "10".
 TEMP: 200 DEG. C
 030 TO 030 SLEPPED - 034 TO 035 - 030 TO 030

DATA: 0220 057
 CALI: PLEB 4

BASE P./I. 190
 RIC: 050272

68

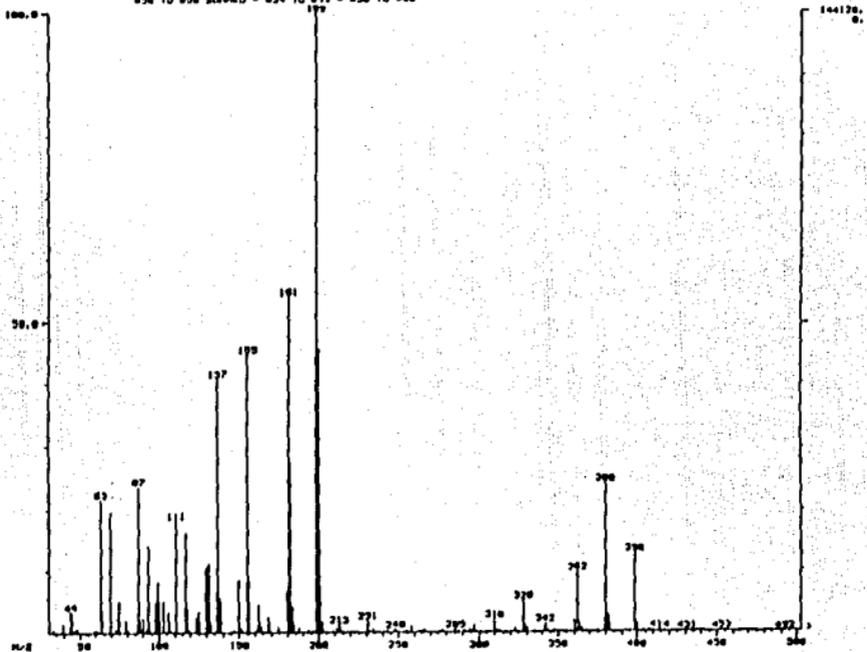


Fig. 2.22 Espectro de Masas de $K_2[Pt_3(SC_6F_8)_6(SC_6F_8H)_2]$.

Los picos más relevantes así como su abundancia relativa se presentan en la tabla 2.20

Tabla. 2.20 Datos de espectrometría de masas para los compuestos mixtos.

Compuesto.	M/Z (%)
$K_2[Pt_2(SC_6F_5)_2(SC_8F_8H)_6]$	199 (53.57 %); 181 (100 %); 155 (26.79 %) 137 (67.63 %); 113 (12.5 %); 99 (27.23 %) 87 (25.67 %); 69 (29.02 %).
$K_2[Pt_2(SC_6F_5)_6(SC_8F_8H)_2]$	199 (100 %); 181 (53.57 %); 155 (46.88 %) 137 (40.85 %); 113 (12.5 %); 99 (8.26 %) 87 (23.66 %); 69 (29.02 %).

Es importante notar que la relación de intensidades en estos compuestos de los picos correspondientes a los dos tiolatos presentes es aproximadamente de 1:2 ($SC_6F_5^-$: $SC_8F_8H^-$) para el compuesto $K_2[Pt_2(SC_6F_5)_2(SC_8F_8H)_6]$ y de 2:1 para el compuesto $K_2[Pt_2(SC_6F_5)_6(SC_8F_8H)_2]$.

Espectroscopía Infrarroja.

Al igual que en los casos anteriores los espectros de infrarrojo (Figs. 2.23 y 2.24) de estos compuestos presentan las bandas de absorción correspondientes a los ligantes presentes que para los compuestos en estudio son $SC_6F_5^-$ y $SC_8F_8H^-$.

En la tabla 2.21 se presentan de manera comparativa las bandas de absorción en el infrarrojo de los compuestos bimetalícos mixtos junto con las de los compuestos bimetalícos homotiolato.

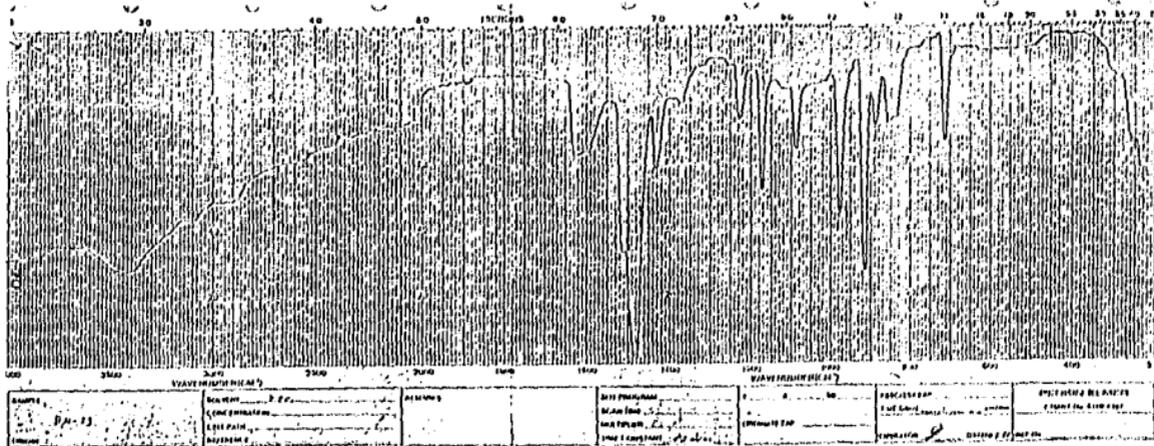


Fig. 2.23 Espectro de Infrarrojo de $K_2[Pt_2(SC_6F_6)_2(SC_6F_5)_4]$.
(En pastilla de KBr)

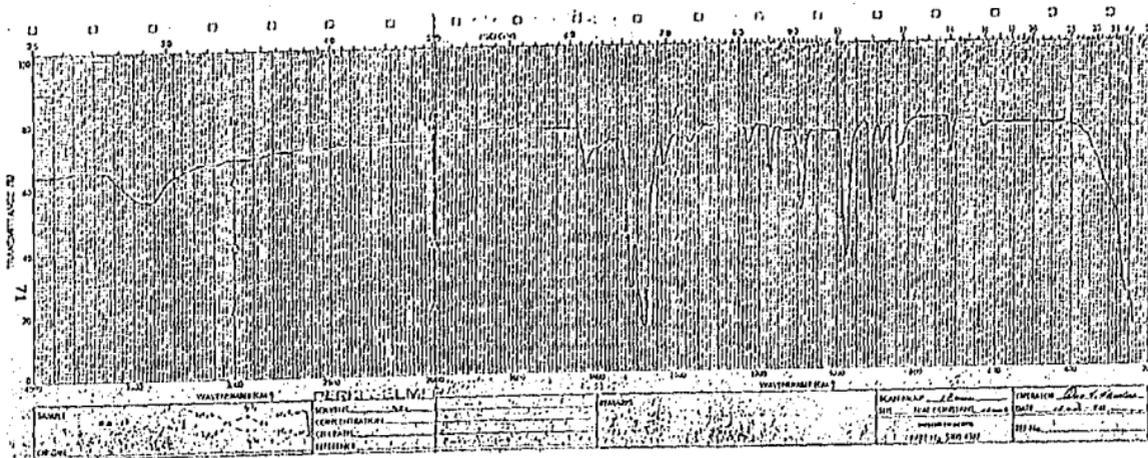


Fig. 2.24 Espectro de Infrarrojo de $K_2[Pt_2(SC_6F_5)_6(SC_6F_5H)_2]$.
(En pastilla de KBr)

Tabla 2.21 Bandas de absorción en el IR para los compuestos mixtos.

Compuesto	ν (cm ⁻¹)
$K_2[Pt_2(SR)_6]$	1490 ; 1080 ; 965 ; 900 .
$K_2[Pt_2(SR')_6]$	1630 ; 1490 ; 1435 ; 1230 ; 1170 ; 915 ; 890 ; 835 ; 717 .
$K_2[Pt_2(SR')_4(SR)_2]$	1623 ; 1510 ; 1480 ; 1430 ; 1225 . 1170 ; 1080 ; 970 ; 910 ; 885 ; 710 .
$K_2[Pt_2(SR)_4(SR')_2]$	1625 ; 1515 ; 1480 ; 1435 ; 1230 ; 1170 ; 1090 ; 975 ; 913 ; 890 ; 710 .

(SR') = $SC_6F_4H^{-1}$.

(SR) = $SC_6F_5^{-1}$.

RMN ¹H.

De la misma forma que para el compuesto bimetalico sustituido únicamente con el grupo \bar{SC}_6F_4H , en los espectros de los compuestos mixtos (Figs. 2.25 y 2.26), se observa el mismo patrón de señales, es decir, se observan dos conjuntos de señales en la región de los protones aromáticos y otros dos conjuntos de señales correspondientes al disolvente (acetona -d₆) y otra correspondiente al agua presente en el mismo.

Las señales en la región de los protones aromáticos, indican nuevamente la existencia de dos tipos diferentes de ligantes \bar{SC}_6F_4H en los compuestos. Sin embargo y en comparación con el compuesto bimetalico perazufrado de \bar{SC}_6F_4H , las señales no son bien definidas, sino que se presentan como señales anchas.

Lo anterior significa que muy probablemente al igual que en los casos anteriores los ligantes \bar{SC}_6F_4H se encuentran en un equilibrio dinámico, no sólo entre los isómeros *syn* y *anti*, sino en un proceso más complejo como se ha observado en otros casos^(43,48).

U.N.A.M. Instituto de Químico
De-21

73

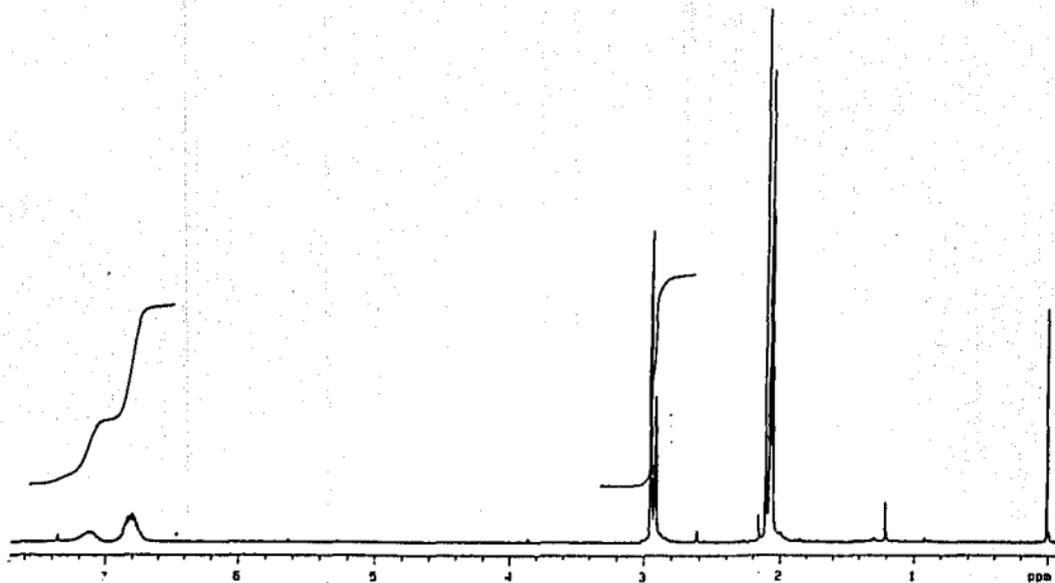


Fig. 2.25 Espectro de RMN ^1H de $\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_{13})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$.
(En acetona- d_6)

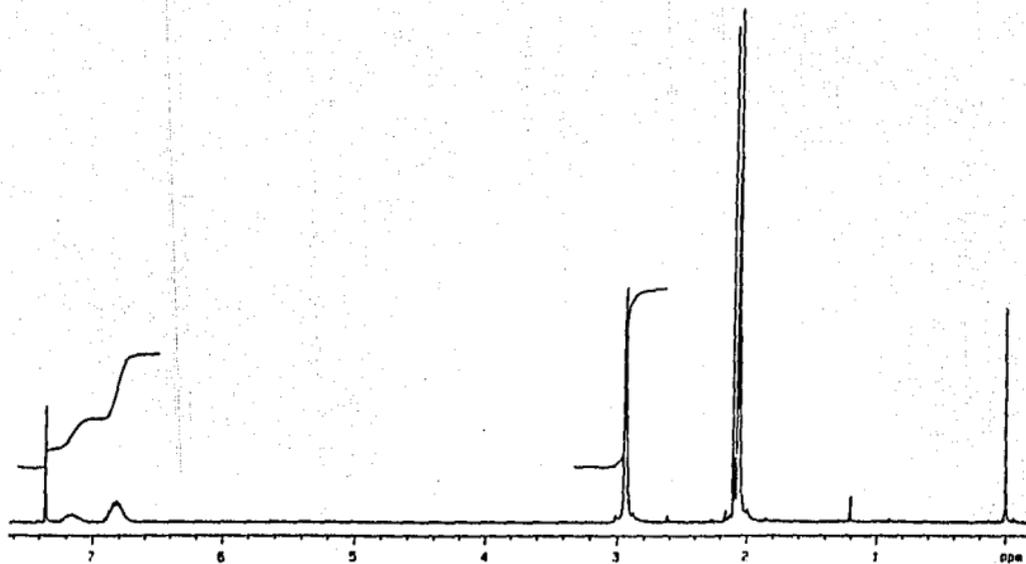


Fig. 2.26 Espectro de RMN ^1H de $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_2]$.
(En Acetona- d_6)

Este intercambio de ligantes puente por terminales y de terminales por puente, daría lugar a diferentes isómeros, los cuales se discutirán posteriormente.

De la misma forma que en los casos anteriores, la señal desplazada a más bajo campo corresponde a los ligantes puente y la señal a campo más alto corresponde a los ligantes terminales.

La relación entre las señales asignables a protones aromáticos en el espectro es de 1:2 (puente:terminal).

En la siguiente tabla (2.22) se presentan los desplazamientos químicos y asignaciones realizadas para las señales observadas en los compuestos mixtos, de manera comparativa con el compuesto binetálico cuyo único sustituyente es SC_6F_5H .

Tabla 2.22 Datos espectroscópicos de RMN^1H para los compuestos mixtos.

Compuesto	δ (ppm)	
	PUENTE	TERMINAL
$K_2[Pt_2(SR')_8]$	7.07	6.76
$K_2[Pt_2(SR')_6(SR)_2]$	7.12	6.80
$K_2[Pt_2(SR)_6(SR')_2]$	7.16	6.86

$(SR') = SC_6F_4H^{-1}$.

$(SR) = SC_6F_5^{-1}$.

$RMN^{19}F$.

Los espectros de $RMN^{19}F$ de estos compuestos (fig 2.27 y 2.28), son mucho más complicados que los espectros obtenidos para los dos casos anteriores. En dichos espectros se observan diversas señales, algunas de las cuales se presentan como señales anchas y otras como multipletes bien definidos.

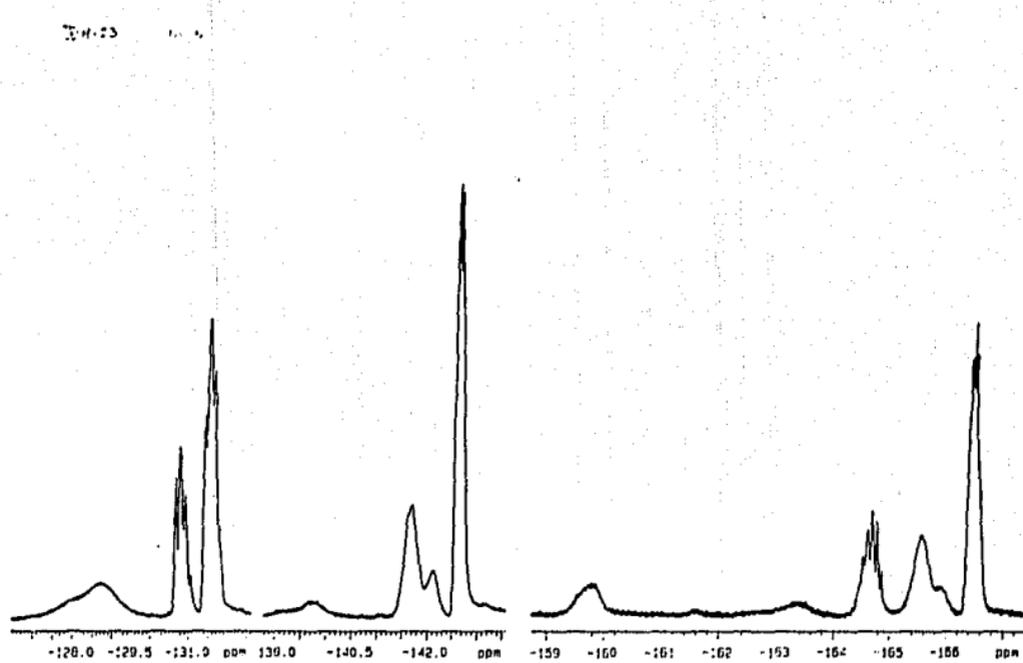


Fig. 2.27 Espectro de RMN ^{19}F de $\text{Pt}_2[\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_{11})_2(\text{SC}_6\text{F}_{11}\text{H})_4]$.
(En Acetona- d_6)

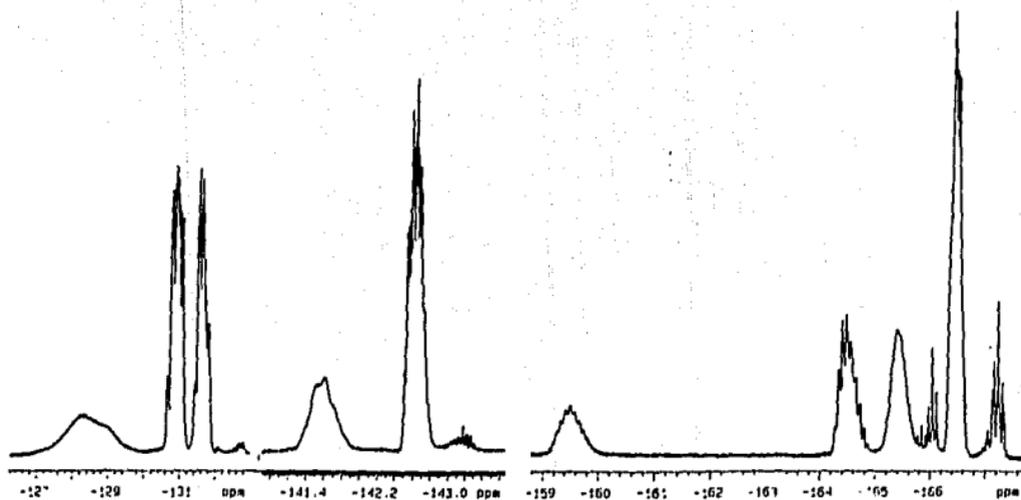


Fig. 2.28 Espectro de RMN ^{19}F de $\text{Pt}_2(\text{SC}_6\text{F}_8)_6(\text{SC}_6\text{F}_8\text{H})_2$.
(En Acetona- d_6)

En los espectros, es relativamente fácil asignar las señales correspondientes a los átomos de flúor en posición orto, pero las señales correspondientes a los átomos de flúor en posición para y meta, no se pueden diferenciar claramente.

En la tabla 2.23 se presentan los datos que se obtienen de los espectros de RMN ^{19}F para los compuestos mixtos y además se presentan de manera comparativa los datos obtenidos de los compuestos bimetalícos homosustituídos.

Tabla 2.23 Datos espectroscópicos de RMN ^{19}F para los compuestos mixtos.

COMPUESTO	^{19}F δ (ppm)					
	orto		meta		para	
	puente	terminal	puente	terminal	puente	terminal
$K_2[Pt_2(SR)_6]$	-128.6	-131.1	-165.3	-166.5	-159.2	-164.4
$K_2[Pt_2(SR')_6]$	-128.5	-131.5	-141.8	-142.7		
					meta-para puente terminal	
$K_2[Pt_2(SR')_4(SR)_2]$	-128.0	-130.8			-139.7	-142.7
	-128.8	-131.7			-141.1	-164.7
					-141.7	-166.5
					-142.3	
					-159.8	
					-161.6	
					-163.4	
					-165.6	
					-166.0	
$K_2[Pt_2(SR)_4(SR')_2]$	-128.3	-129.9			-141.6	-142.7
					-159.5	-143.2
					-165.4	-164.5
						-166.0
						-166.5
						-167.3

$$(SR') = \text{SC6F4X}^{-1}$$

$$(SR) = \text{SC6F5}^{-1}$$

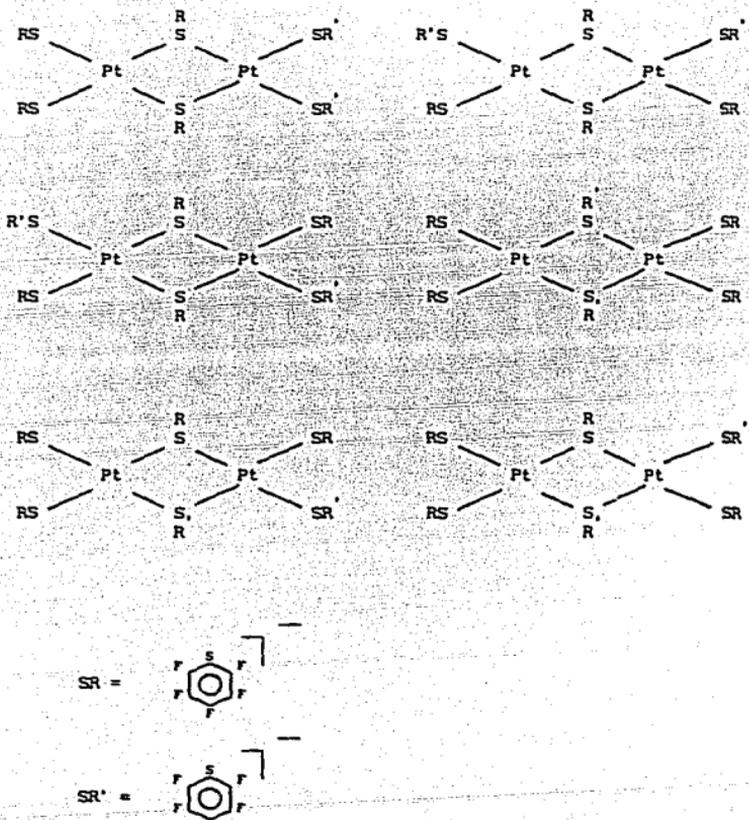
De la misma forma que en los compuestos homoesustituídos, las señales anchas sugieren la existencia de un equilibrio entre los isómeros *syn* y *anti* como se observó en RMN ¹H. Es importante mencionar, que los espectros de los compuestos mixtos son muy similares, lo que sugiere que este proceso se este llevando a cabo en ambos compuestos y que solamente la proporción de los isómeros en cada caso, sea la que varíe.

Además, la complejidad de los espectros en RMN ¹⁹F, se puede atribuir a que al tener ligantes diferentes, estos pueden dar lugar a diferentes combinaciones alrededor de los centros metálicos, pudiendo presentarse, seis isómeros diferentes en solución (Fig. 2.29). Esto provocaría que los espectros de RMN ¹⁹F presentarían señales complicadas, tal como se observa experimentalmente.

Debido a que algunas de las señales se traslapan no es posible asignar estas señales en el espectro y de esta manera identificar cada uno de los isómeros.

Nuevamente, se propone una estructura dimérica, ya que si se piensa en la estructura monomérica, esta no puede presentar toda esta gama de combinaciones, que dan lugar a distintos isómeros y que conlleva a su vez, a que en los espectros se presente tal cantidad de señales.

Fig. 2.29 POSIBLES COMBINACIONES PARA LOS COMPUESTOS MIXTOS



Medidas conductimétricas.

Una vez analizada toda la información que proporcionan las diversas técnicas expuestas anteriormente es posible proponer que los compuestos informados en este trabajo son especies bimetalicas, que según la formulación propuesta son compuestos iónicos. Por lo que se realizaron medidas conductimétricas de estos compuestos con el fin de comprobar ésto. Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 2.24 Medidas conductimétricas de los compuestos bimetalicos.

Compuesto	Conductividad ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	Electrólito
$\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SR}')_6]$	166.250	2:1
$\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SR})_6]$	184.450	2:1
$\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SR}')_4(\text{SR})_2]$	167.001	2:1
$\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SR})_4(\text{SR}')_2]$	185.144	2:1

$$(\text{SR}') = \text{sc6r4H}^{-1}.$$

$$(\text{SR}) = \text{sc6r5}^{-1}.$$

Las medidas conductimétricas realizadas a disoluciones de estos compuestos proporcionan valores, no cercanos a un electrólito 1:1 como lo propone la fórmula mínima, sino que se observan valores correspondientes a un electrólito 2:1⁽⁴⁹⁾ (Tabla. 2.24). Lo cual es consistente con una estructura binuclear.

3. CONCLUSIONES.

3.1 Se sintetizaron y caracterizaron cuatro nuevos compuestos binetálicos de Pt(II) con esfera de coordinación perazufrada.

3.2 En el intento por sintetizar compuestos binetálicos utilizando $K_2[PtCl_4]$, se obtuvieron monómeros con 1,5-ciclooctadieno y átomos de cloro y sistemas poliméricos con los tiolatos correspondientes en cada caso.

3.3 Se propone una nueva ruta de síntesis de compuestos binetálicos perazufrados.

3.4 En esta ruta de síntesis, el 1,5-ciclooctadieno es desplazado, para dar lugar a la formación de dos nuevos enlaces metal-azufre.

3.5 Se propone que ocurre en disolución, para los compuestos sintetizados un equilibrio entre los isómeros *syn* y *anti* u otro equilibrio más complejo.

TRABAJO A REALIZAR

Experimentar con otros tiolatos (SCF_3 , SC_6H_5F , $SC_6H_5(CF_3)$ etc.), otros ligantes bidentados (ditioéteres, por ejemplo $CH_3SCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3$, fosfinas, por ejemplo $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$, etc.), así como variar el metal (por ejemplo Pd), para sistematizar esta ruta de síntesis y conocer también las limitaciones de la misma.

Hacer estudios de resonancia magnética nuclear a temperatura variable y en diferentes disolventes con el fin de elucidar el o los equilibrios presentes en disolución. Así como para identificar los isómeros.

Caracterización mediante difracción de Rayos X de cristal único.

Evaluación catalítica de los compuestos sintetizados en hidrogenación e hidroformilación de olefinas.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4.1 REACTIVOS E INSTRUMENTACION.

En este capítulo se describe la preparación tanto de las materias primas como de los productos finales, así como los métodos y aparatos mediante los cuales se logró la caracterización de estos compuestos.

La síntesis de todos los compuestos se realizó en sistemas abiertos, debido a que todos los reactivos y productos obtenidos son estables en condiciones atmosféricas.

Los disolventes utilizados en la síntesis y purificación de los productos fueron de las marcas J.T. Baker, Merck y Mallinckrodt. El $K_2[PtCl_6]$ fue adquirido comercialmente de Aldrich Chem. Co.

Los complejos $[CoDPtCl_2]^{(50)}$ y $K_2[Pt(SC_6F_5)_6]^{(34)}$ fueron preparados por métodos previamente reportados.

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher-Jones en un intervalo de 20 a 250 °C y se reportan sin corrección.

Los espectros vibracionales se obtuvieron de pastillas de KBr en un intervalo de 4000 a 200 cm^{-1} , en un espectrofotómetro de I.R. Perkin-Elmer 1330, acoplado con una estación de datos 1300, del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química.

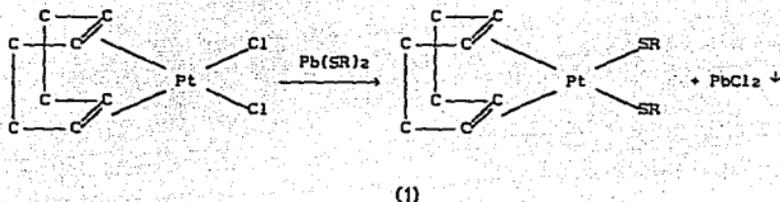
Los espectros de RMN de 1H y ^{19}F se realizaron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro modelo Varian VXR-300S, del Instituto de Química de la UNAM, utilizando hexadeuteroacetona como disolvente y TMS como referencia externa en el caso de 1H y $CFCl_3$ para el caso de ^{19}F .

Las medidas conductimétricas fueron determinadas en un conductímetro digital modelo YSI-32, con una celda YSI-3403 con $K=1$ (a disoluciones de concentración 10^{-3} M en acetona).

Los análisis elementales y determinaciones de peso molecular se realizaron en Galbraith Labs., Inc., USA.

Los análisis por espectrometría de masas fueron realizados en un espectrómetro de masas Finnigan-Mat modelo CNO550B.

4.2 SINTESIS DE COMPUESTOS MONOMERICOS.



BIS-(PENTAFLUOROTIOFENOLATO)(η^4 -CICLOOCTA-1,5-DIENO)PLATINO(II).

En un matraz bola de 100 mL. se disuelven 0.168 g (0.45 mmol) de dicloro (η^4 cicloocta-1,5-dieno) platino (II) en 15 mL de acetona. A esta disolución se le adiciona, con agitación, una disolución de pentafluorotiofenolato de plomo 0.273 g (0.45 mmol) en 10 mL de acetona.

La disolución se torna amarilla y después de 12 hrs. de agitación se observa un precipitado de color blanco en el fondo del matraz ($PbCl_2$). Este precipitado se separa por filtración al vacío.

La disolución resultante se evapora a temperatura ambiente, precipitando un compuesto cristalino de color amarillo, correspondiente a bis-(pentafluorotiofenolato)(η^4 cicloocta-1,5-dieno)platino (II).

El rendimiento calculado en función de $[Pt(SC_6F_5)_2COD]$ fue de 95.8 %.

BIS(2,3,5,6-TETRAFLUOROTIOFENOLATO)(η^4 -CICLOOCTA-1,5-DIENO)PLATINO (II).

El procedimiento de síntesis es mismo que para el caso del compuesto con pentafluortiofenolato.

Las cantidades de reactivos utilizadas y rendimiento se presentan en la tabla siguiente:

Tabla. 4.1 Condiciones de reacción y rendimiento para [CODPt(SC₆F₄H)₂].

[CODPtCl ₂]	0.200 gr (0.54 mmol)
[Pb(SC ₆ F ₄ H) ₂]	0.304 gr (0.54 mmol)
Rendimiento*	96 %

*El rendimiento es calculado en función de [Pt(SC₆F₄H)₂COD] obtenido.

TETRAKIS(2,3,5,6-TETRAFLUOROTIOFENOLATO)PLATINATO(II) DE POTASIO



En un matraz bola de 100 mL se colocan 2.4 mL (20 mmol) de 2,3,5,6-tetrafluorotiofenol y 10 mL de una disolución acuosa de hidróxido de potasio 4 N. El matraz de reacción se mantiene con agitación y en baño maría hasta alcanzar una temperatura de 60°C.

En estas condiciones, se agrega una disolución de tetracloroplatinato de potasio 1.0 g (2.4 mmol) y después de 45 minutos de agitación manteniendo la temperatura del baño entre 60-70°C, se observa un precipitado de color naranja correspondiente a Tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato)platinato(II) de potasio.

Este precipitado se separa por filtración al vacío.

El rendimiento calculado en función de $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4]$ fue de 75 %.

4.3 SINTESIS DE COMPUESTOS BIMETALICOS

Todos los compuestos del tipo $K_2[Pt_2(SR)_2(SR')_4]$ (R = R' = C₆F₅ (1) o 2,3,5,6-C₆F₄H (2); R = C₆F₅, R' = 2,3,5,6-C₆F₄H (3) y R = 2,3,5,6-C₆F₄H, R' = C₆F₅ (4)) se sintetizaron de la misma forma siguiendo el método descrito a continuación para el derivado con ⁻SC₆F₅.

BIS(μ-PENTAFLUCROTIOFENGLATO)BIS(DI-PENTAFLUCROTIOFENOLATO PLATINO (II)) DE POTASIO.

En un matraz bola de 100 mL se disuelven 0.123 gr (0.115 mmol) de $K_2[Pt(SC_6F_5)_4]$ en 20 mL de acetona.

A esta disolución se le adiciona, con agitación, una disolución de $[CoDPt(SC_6F_5)_2]$ 0.091 gr. (0.115 mmol) en 20 mL de acetona. La disolución inicialmente de color naranja se torna amarilla y se somete a reflujo durante 58 horas.

El curso de la reacción es seguido por cromatografía en capa fina. El disolvente es destilado y el producto se lava con benceno y se recristaliza de acetona.

El rendimiento calculado en función de $K_2[Pt_2(SC_6F_5)_4]$ fue de 81%.

En la tabla 4.2 se presentan las cantidades de reactivos, tiempos de reacción y rendimientos involucrados en la obtención de cada uno de los compuestos.

Tabla. 4.2 Condiciones de reacción y rendimiento para los compuestos binetálicos.

COMPUESTO	$[CoPt(SR)_2]$ gr (mmol)	$K_2[Pt(SR)_4]$ gr (mmol)	TIEMPO DE REACCION	RENDIMIENTO* %
1	0.081 (0.115)	0.123 (0.115)	58 horas	81.0
2	0.087 (0.131)	0.130 (0.130)	24 horas	89.0
3	0.081 (0.115)	0.114 (0.114)	42 horas	80.0
4	0.100 (0.150)	0.161 (0.150)	24 horas	80.0

* Rendimiento calculado en base a la cantidad de compuesto $K_2[Pt_2(SR)_2(SR')_4]$ obtenido.

APENDICE I

Inorganica Chimica Acta

Editor-in-Chief: U. BELLUCO
Casella Postale 976, 35100 Padova, Italy
Tel.: (49) 35205 - 831576; Fax (49) 618556



July 30, 1992

To: Prof.H.Torrens

Dear Professor Torrens

Author: H.Torrens et al.

Title:"Homoleptic Bimetallic etc." 265

This Ms. has been reviewed with the aid of a Referee whose Comments are enclosed. I inform you that your paper has been accepted for publication. Please return me, as soon as possible, two clear perfectly readable copies of the Ms. in its revised form.

With my warmest personal regards.

Yours sincerely

Ubaldo Belluco
Ubaldo Belluco

HOMOLEPTIC BINETALLIC PLATINUM COMPOUNDS WITH C_6F_5^- AND $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$.

J. García, E. Martín, D. Morales and H. Torrens:
DEPg., Facultad de Química, UNAM. Cd. Universitaria, 04510
México D.F.

Federico del Río.
Instituto de Química, UNAM. Cd. Universitaria, 04510 México D.F.

Abstract.

By reacting $[\text{Pt}(\text{SR})_2\text{COD}]$ with $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SR}')_4]$ (R and R' = C_6F_5 or $p\text{-HC}_6\text{F}_5$) platinum(II) homoleptic binuclear compounds with bridging fluorothiolate groups are obtained. Compounds bearing mixed ligands show a variety of isomers in solution.

Introduction.

In the last years there have been an increasing interest in binetallic complexes since they appear to be active in a variety of chemical processes [1]. Among this class of compounds there are very few examples of fluorinated species and as a result of our long standing interest in fluorothiolates derivatives, we have set up a program to obtain a number of such compounds [2].

Binuclear platinum(II) complexes of the type $[\text{Pt}_2\text{A}_2\text{B}_4]^{2-}$ where A and B are anionic ligands can form one single isomer $[\text{Pt}_2(\mu\text{-A})_2\text{B}_4]^{2-}$ with two A bridges, two isomers $[\text{Pt}_2(\mu\text{-A})(\mu\text{-B})\text{AB}_3]^{2-}$ with A and B bridges and three isomers $[\text{Pt}_2(\mu\text{-B})_2\text{A}_2\text{B}_2]^{2-}$ with two B bridges.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Claver, C; Masdeu, A. M; Ruiz, M; Foces-Foces, C; Cano, F. H; Apreda, C; Oro, L. A; García, J y Torrens, H. J. *Organomet. Chem.* 1990, 398, 177.
- (2) Nakamura, A; Ueyama, N. y Tsumai, K. *Pure & appli. Chem.* 1990, 62, 1011.
- (3) Martín, E. *Síntesis de Compuestos Homolépticos de Pt(II) y Pd(II) con Azufre como Atomo Donador.* Tesis Licenciatura. Fac. Química. UNAM. 1987.
- (4) Dance, I. G. *Polyhedron.* 1986, 5, 1037.
- (5) Blower, P. J; Dilworth, J. R. *Coor. Chem. Rev.* 1987, 76, 121.
- (6) Chatt, J y Mann, F. G. *J. Chem. Soc.* 1938, 1949.
- (7) Cornock, M.c. y Stephenson, T. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 683.
- (8) King, R.B. y Efraty, A. *Inorg. Chem.* 1971, 10, 1376.
- (9) Fornlés, J; Usón, M. A. y Gil, J. I. *J. Organomet. Chem.* 1986, 311, 243.
- (10) Usón, R; Fornlés, J; Tomás, M. y Ara, I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 1011.
- (11) García, J; Torrens, H; Adams, H; Bailey, N. A y Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1991, 74.
- (12) Cruz-Garritz, D; Martín, E; Torrens, H; Mayoh, K. A. y Smith, A. *J. Trans. Met. Chem.* 1991, 16, 236.
- (13) Livingstone, S. *J. Chem. Soc.* 1956, 1980.
- (14) Livingstone, S. *J. Chem. Soc.* 1956, 1984.
- (15) Zanella, P; Ros, R. y Graziani, M. *Inorg. Chem.* 1972, 12, 2736.
- (16) Jicha, D. y Busch, D. *Inorg. Chem.* 1962, 1, 872.
- (17) Roundhill, D. M. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 557.
- (18) Rauchfuss, T. B. y Roundhill, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 3386.

- (19) Andrews, J; Coucovanis, D. Y Fackler, J. *Inorg. Chem.* 1972, 11, 493.
- (20) Jolly, W. L. *Modern Inorganic Chemistry*. Mc Graw Hill. USA 1989. Cap. 22.
- (21) Lane, R. W; Ibers, J. A; Frankel, R. B; Papaefthymiou, G. C. y Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 84.
- (22) Robson, P; Stacey, M; Stephens, R. y Tatlow, J. C. *J. Chem. Soc.* 1960, 4753.
- (23) Cruz-Garriz, D; Chamizo, J. A; Cruz, M. y Torrens, H. *Rev. Soc. Quím. Mex.* 1989, 33, 18.
- (24) Poilblanc, R. *J. Organomet. Chem.* 1975, 94, 241.
- (25) Muetterties, E. L. y Stein, J. *Chem. Rev.* 1979, 79, 479.
- (26) Green, M; Howard, J. A. K; James, A. P; Munn, Ch. M. y Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 187.
- (27) Collman, J. P; Rothrock, R. K; Finke, R. G. y Rose-Munch, F. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 7381.
- (28) Longato, B; Norton, J. R; Huffman, J. C; Marsella, J.A. y Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 209.
- (29) Chisholm, M. H; Huffman, J. C. y Rothwell, I. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4245.
- (30) Winkler, M. E; Lerch, K. y Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 7001.
- (31) Ibers, J. A. y Holm, R. H. *Science.* 1980, 209, 223.
- (32) Muller, M; Clark, R. J. H. y Nyholm, R. S. *Trans. Met. Chem.* 1978, 3, 364.
- (33) Usón, R; Fornlés, J; Usón, M. A. y Apaolaza, J. R. *Inorg. Chim. Acta.* 1991, 187, 175.
- (34) Beck, W; Stetter, K. H; Tadros, S; y Schwarzhans, E. *Chem. Ber.* 1967, 100, 3944.
- (35) Martín, E. Comunicación personal.
- (36) Denise, B; Pannetier, G. *J. Organomet. Chem.* 1975, 99, 455.

- (37) García, J. *Compuestos Monometálicos y Bimetálicos de Rodio e Iridio con Ligantes Fluoroazufrados y Pentametilciclopentadienilo*. Tesis Doctoral. Fac. Química. UNAM. 1991.
- (38) Cooke, J; Green, M; Stone, G. A. *J. Chem. Soc. (A)*. 1968, 170.
- (39) Peach, M. E. *Can. Jour. Chem.* 1968, 46, 2699.
- (40) Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, 3rd Edition. Capítulo 9.
- (41) Purcell, K. F; Kotz, J. C. *Inorganic Chemistry*. 1977, Capítulos 9 y 10.
- (42) Usón, R; Fornés, J; Martínez, F; Tomás, M; Reoyo, I. *Organometallics*. 1983, 2, 1386.
- (43) Hagen, K. S; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 418.
- (44) Prigogine, I; Defay, R. *Chemical Thermodynamics*. 1962. Capítulo 27.
- (45) Jáuregi, F. Comunicación personal.
- (46) Lindsay, L. F. *Coord. Chem. Rev.* 1969, 5, 470.
- (47) Darensbourg, M. Y; Pala, M; Houlston, S. A; Kidwell, K. P; Spencer, D; Chojnack, S. S. y Reibenspies, J. H. *Inorg. Chem.* 1992, 31, 1457.
- (48) Hagen, K. S; Stephan, D. W. y Holm, R. H. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 3928.
- (49) Angelici, R. J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, University Science Books, USA 1986. p.p. 213.
- (50) Drew, D. y Doyle, J. R. *Inorganic Syntheses*. Volume XIII, USA. 1972. p.p. 47-55.