

00585



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA
División de Estudios de Posgrado

**COMPUESTOS PERAZUFRADOS DE P_r (II).
ESTUDIO CONFORMACIONAL Y REACTIVI-
DAD FRENTE A OTRO CENTRO METÁLICO**

T E S I S

**Que para obtener el Grado de
DOCTORA EN QUÍMICA (QUÍMICA INORGÁNICA)**

p r e s e n t a:

ERIKA MARTIN ARRIETA

México, D. F.

1993

**TESIS CON
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.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of the new polythiolated platinum compounds $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{HF}_4$ and $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-SR})_2\text{Pt}(\text{SR})_2]^n$ $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{HF}_4$ ($n=0, \text{L}_2 = \text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3; n=-2, \text{L} = \text{SC}_6\text{F}_5, \text{SC}_6\text{HF}_4$) are described. These complexes were characterized by ^1H , ^{19}F and ^{195}Pt - $\{^1\text{H}\}$ NMR, IR spectroscopy, C, H, S and F microanalyses and molecular weight.

Two configurational isomers (*trans* and *cis*) were separated for monometallic compounds. NMR spectroscopy show the presence of five conformers for each complex at room temperature. At higher temperatures, rapid interconversion of these conformers by inversion of configuration at sulfur atoms is observed by ^{195}Pt - $\{^1\text{H}\}$ NMR.

Compounds $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ can act as metalloligands towards $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ to give $[(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)\text{Pt}(\mu\text{-SR})_2\text{PtCl}_2]$. Mono and polymetallic species are obtained as reaction subproducts. The reactions between $[(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)\text{Pt}(\mu\text{-SR})_2\text{PtCl}_2]$ and SR^- to produce $[(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)\text{Pt}(\mu\text{-SR})_2\text{Pt}(\text{SR})_2]$ and mono and polymetallic species are discussed. Similarly, $[\text{Pt}(\text{SR})_4]^{2-}$ acts as metalloligand towards $[\text{Pt}(\text{SR})_2\text{COD}]$ to give platinum(II) homoleptic binuclear compound with bridging fluorothiolate groups.

Additionally, the X-ray molecular structure of $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ is also discussed.

RESUMEN

Se describe la síntesis y caracterización de nuevos compuestos politiolados de platino del tipo $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, C_6HF_4 y $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-SR})_2\text{Pt}(\text{SR})_2]^n$ $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, C_6HF_4 ($n=0$, $\text{L}_2 = \text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3$; $n=-2$, $\text{L} = \text{SC}_6\text{F}_5$, SC_6HF_4). Estos compuestos fueron caracterizados por RMN ^1H , ^{19}F y $^{195}\text{Pt}\text{-}\{^1\text{H}\}$, espectroscopía IR, análisis elemental de C, H, S y F y peso molecular.

De los compuestos monometálicos fueron separados dos isómeros configuracionales (*trans* y *cis*). Los estudios de RMN a temperatura ambiente, muestran la presencia de 5 conformeros para cada uno de los complejos monometálicos. A altas temperaturas, se observa por RMN $^{195}\text{Pt}\text{-}\{^1\text{H}\}$, la rápida interconversión de estos conformeros debida a la inversión de configuración de los átomos de azufre.

Los compuestos $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ pueden actuar como metaloligantes frente a $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ para formar $[(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)\text{Pt}(\mu\text{-SR})_2\text{PtCl}_2]$. De esta reacción se obtienen como subproductos, especies mono y polimetálicas. Por otro lado, se discuten las reacciones efectuadas entre $[(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)\text{Pt}(\mu\text{-SR})_2\text{PtCl}_2]$ y grupos -SR que producen $[(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)\text{Pt}(\mu\text{-SR})_2\text{Pt}(\text{SR})_2]$ y especies mono y polimetálicas. De manera similar, $[\text{Pt}(\text{SR})_4]^{2-}$ actúa como metaloligante frente $[\text{Pt}(\text{SR})_2\text{COD}]$ para formar compuestos dinucleares de platino (II) con grupos fluorotiolato como puentes entre los centros metálicos.

Adicionalmente, también se discute la estructura molecular de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ obtenida por difracción de rayos X.

INDICE GENERAL

	pág.
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	4
1.1 COMPUESTOS MONOMETALICOS	5
1.2 COMPUESTOS BIMETALICOS	6
1.3 ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD DE ANILLOS M(μ -SR) ₂ M	7
1.4 PROCESOS DE INVERSION Y ESTEREOQUIMICA	10
1.4.1 Compuestos de Pt(II)	11
1.4.2 Compuestos de Pt(IV)	16
CAPITULO 2. RESULTADOS Y DISCUSION	24
2.1 COMPUESTOS MONOMETALICOS	25
2.1.1 Configurómero <i>trans</i>	26
2.1.2 Análisis Conformacional de [Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (H ₃ CSCCH(CH ₃)CH(CH ₃)SCH ₃)]	29
2.1.3 Análisis Conformacional de [Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (H ₃ CSCCH(CH ₃)CH(CH ₃)SCH ₃)]	32
2.1.4 Configurómero <i>cis</i>	36
2.1.5 Análisis Conformacional de [Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (H ₃ CSCCH(CH ₃)CH(CH ₃)SCH ₃)]	38
2.1.6 Análisis Conformacional de [Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (H ₃ CSCCH(CH ₃)CH(CH ₃)SCH ₃)]	43
2.1.7 Estudio Estructural de [Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (H ₃ CSCCH(CH ₃)CH(CH ₃)SCH ₃)] configurómero <i>cis</i>	47
2.2 ESTUDIO A ALTAS TEMPERATURAS	53
2.3 REACTIVIDAD FRENTE A OTRO CENTRO METALICO	58
2.3.1 Compuestos bimetalicos clorados	59
2.3.2 Compuestos bimetalicos perazufrados	73
2.3.3 Compuestos bimetalicos homotiolato	89
2.4 COMENTARIOS FINALES	95
CAPITULO 3. CONCLUSIONES	101

CAPITULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

103

4.1 SINTESIS DE COMPUESTOS MONOMETALICOS PERAZUFRADOS	104
4.1.1 Obtención de $[Pt(SC_6F_5)_2\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}]$ II	104
4.1.2 Obtención de $[Pt(SC_6HF_4)_2\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}]$ III	105
4.2 SINTESIS DE COMPUESTOS BIMETALICOS CLORADOS	105
4.2.1 Obtención de $[\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SC_6F_5)_2PtCl_2]$ IVa	105
4.2.2 Obtención de $[\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SC_6F_5)_2PtCl_2]$ IVb	106
4.2.3 Obtención de $[\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SC_6HF_4)_2PtCl_2]$ Va	106
4.2.4 Obtención de $[\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SC_6HF_4)_2PtCl_2]$ Vb	106
4.3 COMPUESTOS BIMETALICOS PERAZUFRADOS	106
4.3.1 Obtención de $[\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SC_6F_5)_2Pt(SC_6F_5)_2]$ XIa	106
4.3.2 Obtención de $[\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SC_6F_5)_2Pt(SC_6F_5)_2]$ XIb	107
4.3.3 Obtención de $[\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SC_6HF_4)_2Pt(SC_6HF_4)_2]$ XIIa	107
4.3.4 Obtención de $[\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SC_6HF_4)_2Pt(SC_6HF_4)_2]$ XIIb	107
4.4 SINTESIS DE COMPUESTOS BIMETALICOS HOMOTIOLATO	108
4.4.1 Obtención de $K_2[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_4]$ XX	108
4.4.2 Obtención de $K_2[Pt_2(\mu-SC_6HF_4)_2(SC_6HF_4)_4]$ XXI	108
4.5 REACCIONES ENTRE COMPUESTOS BIMETALICOS CLORADOS Y TIOLATOS DE PLOMO	108
4.5.1 Reacción entre $[\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SC_6F_5)_2PtCl_2]$ IVa y $Pb(SC_6F_5)_2$	108
4.5.2 Reacción entre $[\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SC_6F_5)_2PtCl_2]$ IVb y $Pb(SC_6F_5)_2$	109
4.5.3 Reacción entre $[\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SC_6HF_4)_2PtCl_2]$ Va y $Pb(SC_6HF_4)_2$	109
4.5.4 Reacción entre $[\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SC_6HF_4)_2PtCl_2]$ Vb y $Pb(SC_6HF_4)_2$	109
4.6 OTRAS REACCIONES	110
4.6.1 Reacción entre $[Pt(SC_6F_5)_2COD]$ IX y $K_2[PtCl_4]$	110
4.6.2 Reacción entre $[Pt(SR_2)_2\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}]$ y $K_2[Pt(SR)_4]$ R= C_6F_5 II, C_6HF_4 III	110

4.6.3 Reacción entre $[\text{PtCl}_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ I y $\text{Pb}(\text{SR})_2$ R= $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, C_6H_5	111
APENDICE A. ANALISIS TOTAL DE CONFORMEROS POSIBLES DE $[\text{PtX}_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$	112
APENDICE B. PROGRAMA PARA SIMULAR SEÑALES DE RMN	117
BIBLIOGRAFIA	122

INDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ESQUEMAS

Figuras	pág.
Figura 1. Interconversión de invertómeros	10
Figura 2. Mecanismos propuestos para la inversión de azufre en compuestos de coordinación	11
Figura 3. Confórmeros detectados para grupos tiolato puente en especies dinucleares	13
Figura 4. Confórmeros detectables por RMN para 2, 3 y 4 centros quirales	15
Figura 5. Confórmeros posibles para $[PtXMe_3(H_3CSCH_2CH_2SCH_3)]$	16
Figura 6. Perfil de energía potencial para la inversión de S y Se en $[PtClMe_3(H_3CSCH_2CH_2SeCH_3)]$	17
Figura 7. Configurómeros de $195XMe_3{(MeS)_2CHCH(SMe)_2}$	19
Figura 8. Confórmeros posibles para las configuraciones <i>cis</i> -1 y <i>trans</i> de $[PtXMe_3{(MeS)_2CHCH(SMe)_2}]$	19
Figura 9. Interconversión <i>cis-trans</i>	20
Figura 10. Topomerización de estructuras <i>meso</i> -2	21
Figura 11. Isómeros configuracionales de $[Pt(SR)_2(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)]$ R= C ₆ F ₅ , C ₆ H ₅	26
Figura 12. Confórmeros posibles de $[Pt(SR)_2(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)]$ R= C ₆ F ₅ , C ₆ H ₅ (configurómero <i>trans</i>)	28
Figura 13. Conformaciones del anillo en un corte paralelo al plano de coordinación	28
Figura 14. Espectros de RMN ¹⁹⁵ Pt y ¹⁹ F de IIa	29
Figura 15. Espectros de RMN ¹⁹⁵ Pt y ¹⁹ F de IIIa	33
Figura 16. Zona de protones aromáticos y simulación de IIIa	35
Figura 17. Confórmeros posibles de $[Pt(SR)_2(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)]$ R= C ₆ F ₅ , C ₆ H ₅ (configurómero <i>cis</i>)	38
Figura 18. Espectros de RMN ¹⁹⁵ Pt y ¹⁹ F de IIb	39
Figura 19. Corte paralelo al plano de coordinación de los confórmeros de IIb	41
Figura 20. Zona de protones tiometilílicos de IIb	41
Figura 21. Espectros de RMN ¹⁹⁵ Pt y ¹⁹ F de IIIb	44
Figura 22. Zona de protones aromáticos de IIIb	45

Figura 23. Estructura cristalina de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}]$. Confórmero D.	48
Figura 24. Estudio dinámico de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{Cl})\text{SCH}_3\}]$ <i>trans</i>	54
Figura 25. Interconversión de los confórmeros A y B	55
Figura 26. Interconversión de los confórmeros A/B y C	55
Figura 27. Estudio dinámico de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}]$ <i>cis</i>	56
Figura 28. Interconversión de los confórmeros D y E	57
Figura 29. Espectros de RMN ^{195}Pt de $[\text{PtCl}_2(\text{S}-\text{S})]$ <i>trans</i> y <i>cis</i>	63
Figura 30. Estudio dinámico de $[\text{PtCl}_2\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}]$ <i>trans</i>	66
Figura 31. Estudio dinámico de $[\text{PtCl}_2\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}]$ <i>cis</i>	66
Figura 32. Estructura propuesta para VII y VIII	68
Figura 33. Espectro de RMN ^{19}F de $[(\text{S}-\text{S})\text{Pt}(\mu-\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ <i>trans</i>	75
Figura 34. Zona de protones tmetílicos de XIa	77
Figura 35. Isómeros de XIa	78
Figura 36. Espectro de RMN ^{19}F de XIb	80
Figura 37. Zona de protones aromáticos de XIIa	82
Figura 38. Zona de flúores <i>meta</i> de XIIa	83
Figura 39. Estructuras y confórmeros propuestos para $[(\text{S}-\text{S})\text{Pt}(\mu-\text{SR})_2\text{Pt}(\text{SR})_2]$ R= C ₆ F ₅ , C ₆ HF ₄	86
Figura 40. Espectro de RMN ^{19}F de $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu-\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	91
Figura 41. Zona de protones aromáticos de XXI	93
Figura 42. Espectro de RMN ^{19}F de $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu-\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_4]$	94
Tablas	pág.
Tabla 1. Propiedades Físicas y Análisis Elemental de $[\text{Pt}(\text{SR})_2\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}]$ configurómero <i>trans</i>	27
Tabla 2. Bandas en IR de $[\text{Pt}(\text{SR})_2\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}]$ configurómero <i>trans</i>	27
Tabla 3. Datos de RMN ^1H , ^{19}F y ^{195}Pt de $[\text{Pt}(\text{SR})_2\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}]$ R= C ₆ F ₅ configurómero <i>trans</i>	32
Tabla 4. Datos de RMN ^1H , ^{19}F y ^{195}Pt de $[\text{Pt}(\text{SR})_2\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}]$ R= C ₆ HF ₄ configurómero <i>trans</i>	36
Tabla 5. Propiedades Físicas y Análisis Elemental de $[\text{Pt}(\text{SR})_2\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}]$ configurómero <i>cis</i>	37

Tabla 6. Bandas en IR de [Pt(SR) ₂ (H ₃ CSCCH(CH ₃)CH(CH ₃)SCH ₃)] configurómero <i>trans</i>	37
Tabla 7. Datos de RMN ¹ H, ¹⁹ F y ¹⁹⁵ Pt de [Pt(SR) ₂ (H ₃ CSCCH(CH ₃)CH(CH ₃) SCH ₃)] R= C ₆ F ₅ configurómero <i>cis</i>	42
Tabla 8. Datos de RMN ¹ H, ¹⁹ F y ¹⁹⁵ Pt de [Pt(SR) ₂ (H ₃ CSCCH(CH ₃)CH(CH ₃) SCH ₃)] R= C ₆ HF ₄ configurómero <i>cis</i>	46
Tabla 9. Longitudes de enlace (Å)	49
Tabla 10. Angulos de enlace (°)	49
Tabla 11. Distancias Pt-S en compuestos [PtX ₂ (RSCH(R')C(R''))(R''') SR)]	50
Tabla 12. Distancias S-CH ₃ en compuestos [PtX ₂ (H ₃ CSCCH(R')C(R'')) (R''')SCH ₃)]	51
Tabla 13. Temperaturas de coalescencia de los confórmeros estudiados	57
Tabla 14. Análisis Elemental e IR para los compuestos IV y V	60
Tabla 15. Propiedades Físicas y Análisis Elemental de [PtCl ₂ {H ₃ CSCCH(CH ₃)CH(CH ₃)SCH ₃ }]	62
Tabla 16. Absorciones en IR de [PtCl ₂ (H ₃ CSCCH(CH ₃)CH(CH ₃)SCH ₃)]	62
Tabla 17. Datos de RMN ¹ H y ¹⁹⁵ Pt de [PtCl ₂ (S-S)] <i>trans</i>	64
Tabla 18. Datos de RMN ¹ H y ¹⁹⁵ Pt de [PtCl ₂ (S-S)] <i>cis</i>	65
Tabla 19. Análisis elemental y bandas de absorción en IR de los compuestos VII y VIII	68
Tabla 20. Punto de fusión, análisis elemental, peso molecular e IR de XI/XII	74
Tabla 21. Datos de RMN ¹ H y ¹⁹⁵ Pt de [(S-S)Pt(μ-SC ₆ F ₅) ₂ Pt(SC ₆ F ₅) ₂] configurómero <i>trans</i>	78
Tabla 22. Datos de RMN ¹ H y ¹⁹⁵ Pt de [(S-S)Pt(μ-SC ₆ F ₅) ₂ Pt(SC ₆ F ₅) ₂] configurómero <i>cis</i>	81
Tabla 23. Datos de RMN ¹ H y ¹⁹⁵ Pt de [(S-S)Pt(μ-SC ₆ HF ₄) ₂ Pt(SC ₆ HF ₄) ₂] configurómero <i>trans</i>	82
Tabla 24. Datos de RMN ¹ H y ¹⁹⁵ Pt de [(S-S)Pt(μ-SC ₆ HF ₄) ₂ Pt(SC ₆ HF ₄) ₂] configurómero <i>cis</i>	85
Tabla 25. Punto de fusión, análisis elemental y conductividad iónica de K ₂ [(RS) ₂ Pt(μ-SR) ₂ Pt(SR) ₂] R= C ₆ F ₅ (XX), C ₆ HF ₄ (XXI)	89
Tabla 26. Bandas en IR de K ₂ [Pt ₂ (SR) ₆] R= C ₆ F ₅ (XX), C ₆ HF ₄ (XXI)	90
Tabla 27. Datos de RMN ¹⁹ F de K ₂ [Pt ₂ (μ-SC ₆ F ₅) ₂ (SC ₆ F ₅) ₄]	92
Tabla 28. Datos de RMN ¹ H y ¹⁹ F de K ₂ [Pt ₂ (μ-SC ₆ HF ₄) ₂ (SC ₆ HF ₄) ₄]	93

ESQUEMAS	pág.
Esquema 1.Reacciones de $[Pd(SC_6H_5)Cl]_n$	9
Esquema 2.Ruta general de síntesis de compuestos perazufrados de platino	24
Esquema 3.Migración de ligantes	71
Esquema 4.Interacción con metaloligantes	72
Esquema 5.Ruta de síntesis realizada	99

ABREVIATURAS

COD	- 1,5-ciclooctadieno
DPPE	- difenildifosfoetano
DIARS	- 1,2-bis(dimetilarsino)benceno
NBD	- 1,4-norbornadieno
S-S	- 2,3-bis(metiltio)butano
DMSO	- dimetilsulfóxido
DMF	- dimetilformamida

INTRODUCCION

La química de compuestos de coordinación en los que el metal central se encuentra rodeado exclusivamente por átomos de azufre, es una área de continuo interés en Química Inorgánica.¹⁻³

De hecho, los sistemas que contienen enlaces M-SR han sido extensamente estudiados tanto a nivel estructural^{4,5} como catalítico⁶⁻⁹.

Además se conoce que compuestos, donde el metal central se encuentra total o parcialmente coordinado por ligantes azufrados, participan en diversos procesos biológicos⁹⁻¹¹. En general, los grupos tiolato han sido extremadamente útiles como ligantes modelo para simular el enlace de los ligantes presentes en sistemas biológicos con metales de transición.¹¹

A pesar del interés en estudiar las propiedades de compuestos con enlace M-S, los informes sobre especies perazufradas de Pt(II), son relativamente pocos y por lo tanto su comportamiento químico no es muy conocido.^{4,5,12}

Por estas razones resulta interesante explorar la química de especies monometálicas y bimetálicas de platino (II) con ligantes donadores por azufre, específicamente grupos fluoroariltiolados y ditioéteres quirales. La selección de estos ligantes radica principalmente en que:

a) Los tiolatos aromáticos fluorosustituídos han permitido por un lado, estabilizar una serie de sistemas poco comunes en Química de Coordinación,^{13,14} y por otro, sintetizar especies mono¹⁵ y bimetálicas,¹⁶ a diferencia de tiolatos más básicos que generalmente provocan la formación de polímeros.

b) Los compuestos con metales de transición y fosfinas quirales, son excelentes catalizadores enantioselectivos,¹⁷ sin embargo, la actividad de compuestos de coordinación con ligantes azufrados quirales ha sido poco estudiada.¹⁸

Así, este trabajo de investigación tiene como objetivos generales:

- 1) Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos perazufrados mono y bimetálicos de Pt(II), empleando como ligantes 2,3-bis(metiltio)butano y grupos SR ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, 2,3,5,6-C₆H₄).
- 2) Establecer una ruta general de síntesis para la obtención de especies dinucleares de metales de transición con ligantes azufrados.
- 3) Estudiar el comportamiento en solución de los compuestos preparados utilizando Resonancia Magnética Nuclear.

En la ruta general de síntesis propuesta, se emplean compuestos monoméricos

del tipo $[L_2Pt(SR)_2]^n$ (R= C₆F₅, C₆H₄; L₂= 2,3-bis(metiltilio)butano para n=0 y L=SC₆F₅, SC₆H₄ para n=-2) como metaloligantes frente a K₂[PtCl₄] o [Pt(SR)₂(COD)], para formar compuestos dinucleares en los que los grupos tiolato forman puentes entre ambos centros metálicos.

Los compuestos $[L_2Pt(\mu-SR)_2PtCl_2]$ L₂= 2,3-bis(metiltilio)butano, R=C₆F₅, C₆H₄, que se obtienen de la reacción con K₂[PtCl₄], pueden reaccionar posteriormente con SR para producir compuestos bimetalicos perazufrados.

La razón para utilizar un ligante bidentado o grupos fluoroazufrados como ligantes auxiliares, es fundamentalmente, evitar la polimerización de este tipo de sistemas, la cual, se presenta comúnmente en la química de metal-tiolatos.

En los compuestos descritos anteriormente, existen varios átomos de azufre tricoordinados que son susceptibles de sufrir procesos de inversión y por lo tanto, se pueden estabilizar diferentes conformeros en solución.

Aunado a esto, el ditióeter empleado contiene dos átomos de carbono quirales en la cadena, lo cual proporciona una gran variedad de estereoisómeros posibles para el tipo de sistemas investigados.

Debido a estas características, el estudio conformacional de estos sistemas por RMN en solución, tanto a temperaturas donde los procesos de interconversión son lentos, como a altas temperaturas para observar las temperaturas de coalescencia, permite identificar a las especies presentes en solución y a los procesos dinámicos en los que éstas participan.

El presente trabajo se encuentra dividido en cuatro capítulos y dos apéndices. En el capítulo 1, se revisan diferentes tipos de compuestos monometálicos, bimetalicos y polimetálicos con grupos tiolato y se discuten sus rutas de síntesis así como la estabilidad de la unidad Pt(μ-SR)₂Pt. Por otro lado, en el mismo capítulo se presenta una revisión de las diversas investigaciones llevadas a cabo en estereoquímica y procesos dinámicos en solución de especies de platino con ligantes azufrados.

En el capítulo 2, se discuten los resultados obtenidos realizando, dependiendo el caso, el análisis de los datos de espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear de protón, flúor y platino, análisis elemental, pesos moleculares y estudios estructurales de difracción de rayos X. Adicionalmente, los procesos dinámicos que ocurren en solución son estudiados empleando RMN ¹⁹⁵Pt a temperatura variable. Al final de este capítulo se realizan una serie de comentarios, con el propósito de proporcionar una visión general de la investigación llevada a cabo.

En el capítulo 3, se presentan las conclusiones del estudio realizado y en el capítulo 4, se describen en forma detallada, las rutas de síntesis seguidas para la preparación de cada uno de los compuestos obtenidos en este trabajo, así como la instrumentación utilizada para la caracterización de los mismos.

Finalmente, en el apéndice A se realiza el análisis completo de los conformeros posibles para las especies $[L_2Pt(SR)_2]$ $L_2 = 2,3\text{-bis(metiltio)butano}$ y el apéndice B contiene el listado del programa desarrollado para la simulación de señales de RMN.

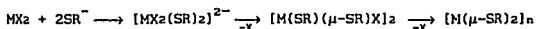
CAPITULO 1

ANTECEDENTES

Los compuestos con metales de transición y ligantes azufrados, especialmente tiolatos, forman una gran conjunto de sistemas en donde se presentan diversas y variadas formas de coordinación.^{4,5}

Las capacidades electrónicas y estéricas que ofrecen los ligantes azufrados, monodentados SR^- (tiolatos), bidentados $\text{RSR}'\text{SR}$ (ditióteres), SRS^- (ditiolatos, ditiolenos) etcétera, se han utilizado para estabilizar una amplia gama de especies monometálicas, bimetálicas, trimetálicas, oligoméricas y poliméricas.

Específicamente con Pt(II), los tiolatos forman enlaces extraordinariamente fuertes y aunque los compuestos platino-tiolato se conocen desde hace mucho tiempo¹², tanto su química como su caracterización ha sido difícil. Esto se debe a la fuerte tendencia de los grupos tiolato a formar puentes entre dos átomos metálicos, provocando así, la formación de compuestos dinucleares, trinucleares, etcétera, e inclusive especies poliméricas insolubles.



El tipo de especie que se establezca, depende tanto del Metal como de los ligantes X y del sustituyente R. La formación de polímeros se ve favorecida con ligantes X débilmente enlazados, o bien, sustituyentes R alquilo con poco impedimento estérico o arilos muy básicos. Finalmente, con respecto al metal se ha observado en general que bajo las mismas condiciones de reacción, la secuencia Pt < Pd < Ni representa la tendencia a formar estructuras poliméricas.^{12,19,20}

Así de esta tríada, el platino es el metal más adecuado para realizar síntesis de compuestos mono y binucleares, regulando desde luego, las propiedades donadoras de los grupos tiolato y de los ligantes auxiliares coordinados al platino.

De esta manera, en el presente capítulo se revisan algunos aspectos de la química de platino-tiolatos, compuestos mono y bimetálicos, la estabilidad del anillo $\text{Pt}(\mu\text{-SR})_2$ frente a reacciones de sustitución o de ruptura del puente y finalmente se discute el tipo de procesos dinámicos en los que se encuentran involucradas especies de platino con átomos de azufre trisustituídos.

1.1 COMPUESTOS MONOMETALICOS

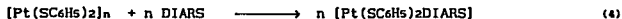
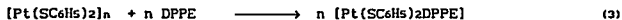
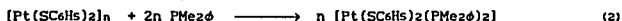
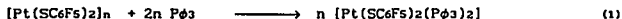
Si bien son pocos los informes de compuestos perazufrados de platino, lo son menos aún los referentes a especies mononucleares. Esto se debe, como se mencionó anteriormente, a la gran tendencia que tienen los átomos de azufre de los grupos tiolato a formar puentes entre dos metales, produciendo así, sistemas de alta nuclearidad como cúmulos y polímeros.²¹⁻²⁵

Cuando el sustituyente R es un anillo aromático y contiene grupos electronegativos, esta tendencia a polimerizar se reduce y es posible estabilizar especies monometálicas. Tal es el caso de los sistemas iónicos $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{Fs})_4]^{2-}$ ²⁵⁻²⁷, $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{Cl}_5)_4]^{2-}$ ²⁸ y neutros $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{SEt}_2)_2]^{15}$, $[\text{Pt}(\text{SR})_2\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{R}')\text{CH}(\text{R}'')\text{SCH}_3\}]^{29}$ R=C₆F₅, C₆H₅; R'=R''= CH₃, CF₃; R'=CH₃, CF₃, R''= H.

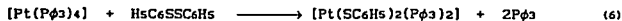
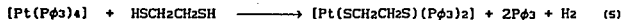
En este mismo sentido, también se han informado especies perazufradas de platino con ditiofosfinatos³⁰ y ditiolenos^{31,32} las cuales son monometálicas cuando los ligantes azufrados poseen sustituyentes con propiedades electroattractivas.

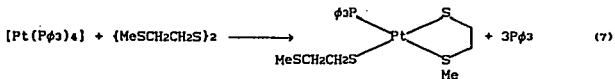
Otra forma de evitar la polimerización de compuestos platino-tiolato y de esta manera obtener complejos mononucleares, es empleando como ligantes auxiliares a grupos fuertemente coordinantes o quelatantes. De hecho, con este propósito, se han utilizado fosfinas,^{20,25} difosfinas o diarsinas.³³

El procedimiento que generalmente se utiliza para preparar estas especies contempla, ya sea la ruptura de sistemas poliméricos^{25,33} con fosfinas, difosfinas y diarsinas :



o bien, la adición oxidativa de etanoditio²⁰ o disulfuros orgánicos^{20,34} a $[\text{Pt}(\text{P}\phi_3)_4]$:



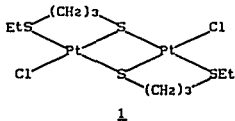


En la reacción 7, se muestra el hecho de que un ligante fuertemente coordinado al metal ($\text{P}\phi_3$), inhibe la polimerización de la especie a pesar de que el ligante azufrado posee un tioéter que puede, en principio, coordinarse a un segundo metal. Además, en esta misma reacción se observa que el ligante azufrado no es capaz de desplazar a la fosfina para formar un segundo anillo de cinco miembros.

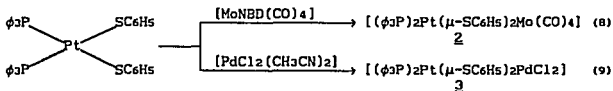
1.2 COMPUESTOS BIMETÁLICOS

Los compuestos mononucleares tipo *cis*- $[\text{Pt}(\text{SR})_2\text{L}_2]$ descritos, son capaces de actuar como metaloligantes frente a otro centro metálico y así, producir compuestos binucleares.

Uno de los primeros ejemplos de este tipo de síntesis, fue reportado por S. Livingstone³⁵ al hacer reaccionar $[\text{Pt}(\text{EtS}(\text{CH}_2)_3\text{S})_2]$ con PtCl_2 para obtener **1**.



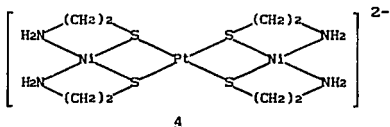
Graziani y colaboradores,³⁴ también utilizan el concepto de metaloligantes para sintetizar compuestos heterobimetálicos de platino con molibdeno **2** y con paladio **3**. En ambas reacciones se puede observar que los compuestos de partida de Mo y Pd, poseen grupos lábiles (NBD y CH_3CN) que permiten la formación del compuesto dinuclear.



Por otro lado, se han aislado compuestos dinucleares de Pt (IV) con ligantes tetradentados del tipo $(H_2CS)_2R(SCH_3)_2$,³⁶ los cuales actúan como ligantes puente coordinándose a los centros metálicos, a través de los cuatro azufres de los grupos tioéter.

Es evidente que con este método general de síntesis, también es posible producir especies homo y heterotrimetálicas, empleando como metaloligantes compuestos platino-tiolato y como fuente de un segundo metal compuestos de coordinación con ligantes lábiles, en proporciones 2:1 respectivamente.³⁷

Empleando esta idea, se ha utilizado $[Ni(H_2NCH_2CH_2S)_2]$ como metaloligante frente $X_2[PtCl_4]$ (2:1), para formar el compuesto heterotrinuclear Ni-Pt-Ni **4**, en el que el átomo de platino está coordinado exclusivamente a átomos de azufre.³⁸



Adicionalmente, se han reportado las síntesis de sistemas heterobimetálicos con otros metales, tales como Ti-Mo con puentes tiolato³⁹ o Rh-W y Pd-W con puentes sulfuro,⁴⁰ en los cuales nuevamente se emplean compuestos de coordinación como metaloligantes.

En general, el concepto de metaloligantes se aplica para cualquier complejo que contenga grupos capaces de formar puentes entre dos metales y es extraordinariamente útil en la preparación de compuestos heterobimetálicos.⁴¹⁻⁴³

Por otro lado, existe un método alternativo para obtener especies binucleares con puentes tiolato, que se basa en reacciones de sustitución de los átomos de cloro del anillo $M(\mu-Cl)_2M$, por grupos tiolato. Este tipo de síntesis, ha sido empleado en la preparación de compuestos homobimetálicos de platino⁴⁴⁻⁴⁶ con fosfinas terciarias de formulación general $[(PR_3)ClPt(\mu-SR)_2PtCl(PR_3)]$.

1.3 ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD DE ANILLOS $M(\mu-SR)_2M$

En general, los compuestos dinucleares con metales de transición, pueden

presentar enlace metal-metal o bien, la conexión entre ambos centros metálicos se realiza utilizando ligantes puente.

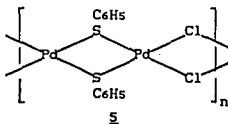
En los compuestos bimetalicos conocidos de platino, estos ligantes puente son de muy diversos tipos, sin embargo dentro de los más empleados con este metal, se encuentran los grupos mercaptanos ya que se ha observado que confieren una gran estabilidad al metalociclo $Pt(\mu-SR)_2Pt$.

Ahora bien, se puede tener una apreciación cualitativa de la estabilidad de este tipo de metalociclos con respecto a sus análogos clorados, revisando su reactividad frente a ligantes como aminas, fosfinas, arsinas, etcétera.

Así, se observa que para $[P(Pr)_3ClPt(\mu-X)(\mu-Y)PtClP(Pr)_3]$, $X=Y=SET$; $X=SET$, $Y=Cl$ y $X=Y=Cl$, en reacciones frente a α, α' -dipiridil y *p*-toluidina, el derivado con dos puentes SET no reacciona, el análogo con puentes Cl reacciona rápidamente produciéndose la ruptura del compuesto dinuclear, y la especie mixta $\mu-SET$, $\mu-Cl$ reacciona muy lentamente.⁴⁴

Cabe señalar que reacciones similares en las que intervienen compuestos de paladio, son más rápidas que las de sus análogos de platino, lo cual puede interpretarse como un reflejo de la mayor estabilidad de los compuestos de platino respecto a los de paladio.^{12,47}

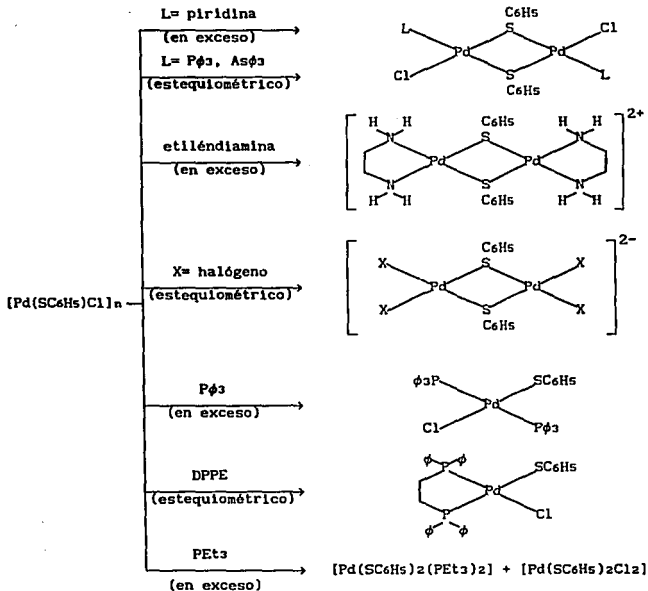
Otro ejemplo de este tipo de estudios, en los que se compara la estabilidad de metalociclos $M(\mu-SR)_2M$ y $M(\mu-Cl)_2M$, es el relativo a polímeros de paladio con puentes alternados de tiofenolato y de átomos de cloro 5.⁴⁸



Las reacciones entre este compuesto y: 1) piridina en exceso, 2) $P\phi_3$, $As\phi_3$ o halógeno en cantidades estequiométricas, proceden a través de la sustitución de los átomos de cloro por el reactivo agregado promoviendo de esta manera, el rompimiento del polímero y la formación de una especie dinuclear con puentes $^-SC_6H_5$. Lo mismo sucede al adicionar etilendiamina en exceso, ya que se forma un compuesto bimetalico con puentes tiolato y etilendiamina en las posiciones terminales.

Por último, se observa que la ruptura de los puentes tiolato ocurre en presencia de DPPE (en cantidades estequiométricas), de $P\phi_3$ (en exceso) o

PEt₃ (en exceso). Las reacciones descritas se presentan en el esquema 1.



Esquema 1. Reacciones de $[Pd(SC_6H_5)Cl]_n$

Lo que puede observarse del anterior esquema de reacción del polímero $[Pd(SC_6H_5)Cl]_n$, es claramente que los puentes cloro son más lábiles que los puentes tiolato frente a reacciones de ruptura del puente entre centros metálicos, y por otro lado, que los puentes tiolato pueden presentar esta ruptura, únicamente, frente a ligantes fuertemente coordinantes y en condiciones más enérgicas de reacción.

De manera similar, el polímero $[Pt(SC_6H_5)_2]_n$ reacciona con ligantes

fuertemente coordinantes como PMe₂φ, DPPE y DIARS para producir las especies monometálicas [Pt(Sφ)₂L₂] (L= PMe₂φ; L₂= DPPE, DIARS).³³

Finalmente, cabe señalar que en sistemas dinucleares con puentes cloro, el cloro es susceptible de ser sustituido por grupos tiolato. Esto indica, como primera aproximación, que la estabilidad en metalociclos Pt(μ-X)₂ sigue la secuencia SR > Cl.

1.4 PROCESOS DE INVERSION Y ESTEREOQUIMICA

Aunque el fenómeno de inversión puede presentarse, en principio, en especies moleculares no planas, el término se encuentra restringido a la inversión de configuración de un átomo enlazado a tres sustituyentes en una geometría piramidal con un par electrónico libre.

Como se muestra en la figura 1, el proceso de inversión consiste en el intercambio entre dos configuraciones (no necesariamente el átomo central debe ser quirral) llamadas comúnmente invertómeros, y es considerado como un rearrreglo intramolecular debido a que no se presenta ruptura de enlaces y no se requiere de un segundo reactivo.

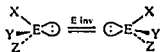


Figura 1. Interconversión de invertómeros

La técnica más útil para estudiar una inversión piramidal es la Resonancia Magnética Nuclear, ya que proporciona información acerca de las barreras energéticas y mecanismos del proceso de inversión. Sin embargo, esta técnica está limitada a determinar valores de energías de activación en el intervalo de 20 a 80 KJ/mol.

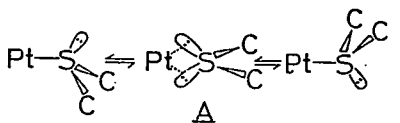
Ahora bien, las energías del proceso de inversión de calcógenos S, Se y Te enlazados a metales de transición, generalmente presentan valores dentro de este intervalo, de tal manera que, ha sido posible estudiar los procesos dinámicos que sufren este tipo de sistemas por RMN.⁴⁹

Específicamente, con Pt(II) y Pt(IV) se han reportado una gran cantidad de trabajos que pretenden encontrar los factores que gobiernan la inversión piramidal de calcógenos en compuestos de coordinación.⁵⁰

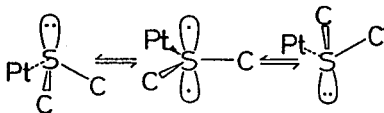
1.4.1 Compuestos de Pt(II)

Los estudios sobre inversión de átomos de azufre en compuestos de coordinación, se inician en 1966 cuando Abel y colaboradores⁵¹ observaron este proceso por RMN ¹H a temperatura variable, en especies [MCl₂(H₂CSCCH₂CH₂SCH₂)] M= Pt(II), Pd(II).

Casi simultáneamente P. Haake y P. Turley^{52,53}, publican un estudio sobre inversión de átomos de azufre en una serie de compuestos de platino (II) con tioéteres. En este trabajo proponen que el mecanismo de inversión en estos sistemas procede vía el intermediario (o estado de transición) A, donde el azufre retiene un arreglo tetraédrico distorsionado, en contraposición con el mecanismo clásico que supone un estado de transición trigonal (figura 2).



a)



b)

Figura 2. Mecanismo propuestos para la inversión de azufre en compuestos de coordinación. a) mecanismo Haake-Turley, b) mecanismo clásico.

En general, y como puede observarse en la figura 2, se considera que el mecanismo Haake-Turley es un desplazamiento interno de un par electrónico de azufre por otro.

Ambos mecanismos, han sido discutidos por Abel y colaboradores⁵⁴ y han concluido que establecer una diferencia entre ellos es solamente formal y no tiene significado físico, por lo tanto la decisión de utilizar un mecanismo u otro se basa únicamente en preferencias personales.

La facilidad con que ocurre el proceso de inversión del azufre en compuestos con metales de transición depende de varios factores, entre ellos la influencia que ejercen los ligantes *trans* a los átomos de azufre.

En este sentido, Cross *et. al.*⁵⁵ al estudiar la influencia de halógenos sobre la inversión del azufre en compuestos del tipo *cis*-[MX₂(RSCH₂CH₂SR)] M= Pt(II), Pd (II), encontraron que a mayor influencia *trans* del halógeno, I>Br>Cl, las temperaturas de coalescencia de las señales son menores lo que indica, que el proceso de inversión es más rápido en estas condiciones.

En términos del mecanismo Haake-Turley, esto sugiere que en la secuencia I>Br>Cl, los enlaces Pt-S se encuentran más debilitados y se facilita el desplazamiento interno de los pares electrónicos del azufre. En otras palabras, el estado de transición A se alcanza más rápidamente a mayor influencia *trans* de los ligantes auxiliares en el complejo.

Existen otros factores que afectan la inversión piramidal del azufre en ditioéteres coordinados, entre ellos, la naturaleza del metal central, el tamaño del anillo quelato y el tipo de cadena del ditioéter.

Abel y colaboradores⁵⁶ al estudiar estos factores en compuestos del tipo *cis*-[MX₂L] M= Pd, Pt X= Cl, Br, I; L= H₃CS(CH₂)₂SCH₃, H₃CS(CH₂)₃SCH₃, 1,2-(SCH₂)₂, 4-(CH₂)₆H₃, *cis*-H₃CSCH=CHSCH₃, calcularon las energías de activación de la interconversión de isómeros *anti* y *syn* y observaron los siguientes efectos:

- 1) las energías de activación de los compuestos de paladio son menores que en los análogos de platino. Esto refleja una mayor fuerza del enlace Pt-S que el de Pd-S,
- 2) el incremento en la influencia *trans* de los halógenos I>Br>Cl, provoca una disminución en los valores de ΔG^\ddagger ,
- 3) cuando el tamaño del anillo aumenta de 5 a 6, se observan ΔG^\ddagger menores lo que implica que el metalociclo de 5 miembros en compuestos de este tipo presenta enlaces Pt-S más fuertes que los correspondientes en metalociclos de 6 miembros y,
- 4) los valores de las energías de activación de ditioéteres con cadena saturada o insaturada sigue el orden H₃CSCH₂CH₂SCH₃>1,2-(SCH₂)₂, 4-(CH₂)₆H₃>H₃CSCH=CHSCH₃. La secuencia anterior se explica en términos de que en los

ligantes insaturados las interacciones $(3p-2p)\pi$, son más efectivas en el estado de transición planar (mecanismo clásico) que en el estado basal. Esto conduce a una disminución de la energía del estado de transición en especies con ligantes quelatantes insaturados.

Este mismo grupo de investigación obtiene conclusiones similares al realizar estudios dinámicos por RMN en ferrocenilsulfuros de paladio y de platino⁵⁷ y en compuestos con ligantes bidentados olefina-tioéter de formulación *cis*- $[MX_2(H_2CS(CH_2)_nCH=CH_2)]$ M= Pd,Pt ; X= Cl,Br,I ; n= 2,3.⁵⁸

Específicamente en este último trabajo con ligantes olefina-tioéter, proponen que los valores menores de ΔG^\ddagger para los compuestos de paladio comparados con los encontrados para análogos de platino, pueden ser explicados no sólo por la fuerza de enlace M-S, sino además en términos del estado de transición, donde las interacciones $p\pi-d\pi$ son más efectivas para paladio $(3p-4d)\pi$ que para platino $(3p-5d)\pi$.

A diferencia de los resultados obtenidos en los trabajos anteriores, el estudio dinámico de $[(DPPE)M(\mu-SCH_3)_2PtX(CH_3)_3]$ M= Pt,Pd y X= Cl,Br,I⁵⁹, revela que la inversión del azufre de los grupos tiolato puente se ve afectada de manera inversa a las tendencias observadas previamente.

Este compuesto binuclear presenta en solución y a bajas temperaturas, dos conformémeros (figura 3), los cuales se interconvierten por la inversión de un azufre a 25 °C.

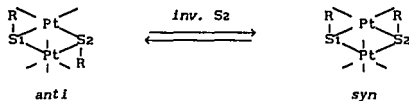


Figura 3. Conformémeros detectados para grupos tiolato puente en especies dinucleares

Las energías de activación encontradas para este proceso en los compuestos estudiados, son menores que las reportadas para especies con ditioéteres coordinados. Este hecho refleja el efecto de la coordinación del azufre a dos metales.

A su vez, el efecto del cambio del halogéno sobre el ΔG^\ddagger del proceso de inversión sigue la secuencia $I > Br > Cl$. A pesar de que esta secuencia sigue el orden inverso a la encontrada para ligantes *trans* en otras especies, cabe

señalar que los halógenos en los compuestos dinucleares se encuentran en posiciones *cis* y su efecto, que no es significativo, se debe en principio a factores estéricos.

Respecto al cambio de metal, se observó un hecho sin precedentes, ya que las energías de activación para los sistemas con paladio resultaron ser mayores que las obtenidas para platino.

Por otro lado, Sharp et.al.⁶⁰ realizaron un estudio conformacional de compuestos de platino con fluoroalquilditioetanos con 2, 3 y 4 centros quirales. Los estereoisómeros detectados por RMN, a temperatura ambiente, para compuestos del tipo *cis*-[PtX₂L] con dos centros quirales L=F₃CSCCH₂CH₂SCF₃, L=H₃CSCCH₂CH₂SCF₃ y L=CH₃SCF₂CH₂SCH₃ fueron el *syn* y el *anti*.

Con tres centros quirales L=F₃CSCCH(CH₃)CH₂SCF₃ y L=H₃CSCCH(CF₃)CH₂SCH₃ fueron identificados cuatro conformeros. En el caso de cuatro centros quirales en el ligante bidentado son posibles 6 estructuras, sin embargo únicamente fueron identificados para L=H₃CSCCH(CF₃)₂CH(CF₃)SCH₃, cuatro conformeros cuando X=Cl o I y cinco cuando X=Br.

Con excepción del último ligante bidentado, los isómeros detectados son explicados fácilmente en función de las posiciones relativas de los sustituyentes en el fluoroalquilditioetano, suponiendo una inversión rápida del anillo y una inversión lenta en los átomos de azufre.

En la figura 4 se muestra un corte paralelo al plano de coordinación de la molécula, donde es posible observar la diferencia esteroquímica entre los conformeros observados.

Respecto a las abundancias relativas se observó que: para dos centros quirales, el conformero *anti* es el isómero mayoritario; para tres centros quirales las abundancias relativas siguen el orden *anti-syn* > *anti-anti* > *syn-anti* > *syn-syn* (con excepción del compuesto con L=F₃CSCCH(CH₃)CH₂SCF₃ y X=Br); para cuatro centros quirales D>A>B>C para X=Cl y I y D>E>A>B>C para X=Br.

Tales secuencias son congruentes con el impedimento estérico esperado para los conformeros. El impedimento estérico sigue el orden C>B>A para los compuestos derivados del ligante DI y F>E>D para los compuestos derivados del ligante *meso*. Además el hecho que la población relativa de D sea dos veces mayor a la suma de las correspondientes de A, B y C, se explica considerando la relación 2:1 (*meso*:DL) obtenida al sintetizar el ligante libre.

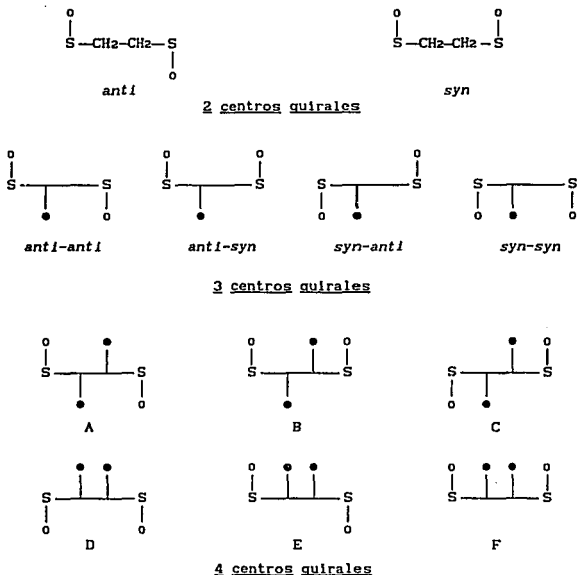


Figura 4. Conforméros detectables por RMN para 2, 3 y 4 centros quirales (se supone un cambio rápido de conformación en el anillo a la temperatura de estudio).

Otro tipo de especies que presentan inversión piramidal de azufre son bis(*cis*-(benciltio)estilbentiotatos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II)).³² Para estos compuestos fue posible identificar por RMN ¹H a -50 °C tres isómeros: *trans-anti*, *trans-syn* y *cis-anti*. Los dos primeros se interconvierten por inversión de azufre, mientras que la especie *cis* se isomeriza lentamente a la *trans*. Aunque los autores no sugieren el mecanismo de esta isomerización, es posible que proceda vía un mecanismo de disociación-recombinación.

1.4.2 Compuestos de Pt(IV)

Respecto a la inversión piramidal en compuestos de Pt(IV), existe una gran cantidad de estudios reportados por Abel y colaboradores en sistemas del tipo $[PtXMe_3L]^{50}$ con $X = Cl, Br, I$ y $L =$ ditio o diselenoéteres.

En compuestos con $L = H_3CSRSCH_3$, $R = (CH_2)_2^{61}$, $(CH_2)_3^{61}$, $CH=CH^{62}$, $CH_2SCH_2^{63}$, se han detectado tres invertómeros en solución (figura 5) con excepción del derivado con $R = (CH_2)_3$ en el cual se observan únicamente los conformeros *meso-1* y *DL(1/2)*.

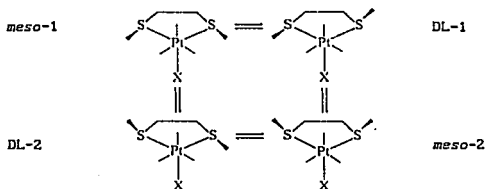


Figura 5. Conformeros posibles para $[PtXMe_3(H_3CSCH_2CH_2SCH_3)]$

Las poblaciones relativas de los conformeros de la figura 5, cambian no sólo con diferentes tipos de cadena R sino también con el cambio de halógeno. Por ejemplo, para los derivados clorados se informa que las poblaciones relativas siguen el orden *meso-1* > *DL(1/2)* > *meso-2* para $R = (CH_2)_2$; *meso-1* > *meso-2* > *DL(1/2)* para $R = CH=CH$, y *DL(1/2)* > *meso-1* > *meso-2* para CH_2SCH_2 .

Al cambiar el halógeno se observan variaciones en las anteriores secuencias, debido fundamentalmente al incremento de las repulsiones estéricas al ir de $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$.

Los espectros a temperatura variable de estos sistemas, han sido explicados en términos de la inversión independiente de los átomos de azufre y no por inversiones simultáneas de dos sitios de inversión. A partir de los valores de energías de activación encontrados para los procesos de inversión, los autores observan que:

- 1) no existe una dependencia significativa con respecto al cambio de halógeno, lo cual implica que la influencia *cis* en estos complejos es casi nula,
- 2) al cambiar el tamaño de la cadena de 5 a 6 miembros, la energía de

activación disminuye, probablemente debido, a la mayor estabilización del estado de transición para anillos de 6 miembros,

3) la energía de activación para cadenas insaturadas $R=CH=CH$ es menor que la observada en cadenas saturadas. Este hecho se atribuye a una estabilización extra en el estado de transición provocada por una conjugación $p\pi-p\pi$ entre el par solitario del azufre y la cadena insaturada,

4) en los compuestos con $R=CH_2SCH_2$ no existe efecto del azufre dicoordinado, ya que las energías de activación son similares a las obtenidas para $R=CH_2CH_2CH_2$. Así, sólo se refleja el efecto de un anillo de cinco miembros sobre la energía de activación.

Con el propósito de comparar con los análogos con ditio o diselenoditioéteres descritos anteriormente, se han realizado estudios similares con tioselenoéteres $L=H_2CSRSeCH_3$ ⁶⁴ ($R=(CH_2)_2, o-C_6H_4$). Debido a que se trata de un ligante mixto, fue posible identificar a bajas temperaturas los cuatro invertómeros posibles. Las poblaciones relativas de cada conformero, dependen como en los casos anteriores del halógeno empleado.

Los espectros de resonancia protónica a temperatura variable, revelan que antes de que la inversión del azufre sea muy rápida, el átomo de selenio empieza a invertirse. Los autores concluyen que este hecho implica que las inversiones de ambos átomos son independientes y no correlacionadas.

A pesar de la complejidad del sistema con tioselenoéteres, fue posible obtener el perfil de energía potencial para la interconversión de los cuatro conformeros, a partir de los valores de energías de activación y de poblaciones relativas en el estado basal de estas especies (figura 6).

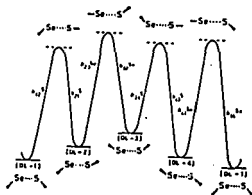


Figura 6. Perfil de energía potencial para la inversión de S y Se en $[PtClMe_3(H_2CSCH_2CH_2SeCH_3)]$

Ahora bien, los factores que gobiernan estas inversiones son consistentes con los observados para compuestos similares. De hecho, al cambiar la cadena alifática por un grupo aromático, se encuentra (como en el caso de cadenas insaturadas $\text{CH}=\text{CH}^{62}$) que las energías de activación en el estado de transición disminuyen, debido a la conjugación $(p-p)\pi$ entre el calcógeno y la cadena insaturada.

Esta interacción es más efectiva en el caso de azufre $(3p-2p)\pi$ que en el caso de selenio $(4p-2p)\pi$, lo cual también explica que las energías de activación en este sistema sean menores para azufre.

Por otro lado, también se ha investigado el efecto que ejercen los sustituyentes unidos al azufre sobre la inversión piramidal en compuestos del tipo $[\text{PtXMe}_3(\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{SR}')]^{65}$ $\text{X} = \text{Cl, Br, I; R} = \text{Me, R}' = \text{Et, Bu}^t$. Nuevamente se detectan 4 invertómeros a bajas temperaturas, cuyas poblaciones relativas dependen del halógeno presente. La asignaciones fueron realizadas combinando RMN ^1H , ^{13}C y ^{195}Pt y los estudios dinámicos se apoyaron en experimentos de resonancia en dos dimensiones 2D-EXSY.^{66,67}

Los valores de ΔG^\ddagger para la inversión de SMe , SEt y SBu^t , indican que el proceso es más rápido conforme el grupo alquilo presenta mayores impedimentos estéricos. Los autores sugieren que este efecto se debe, a que grupos más voluminosos provocan mayores distorsiones en el átomo de azufre (de un arreglo tetraédrico a cuasi trigonal) con lo que es más accesible el estado de transición asociado a la inversión piramidal del azufre.

Un caso muy interesante en cuanto a estereoquímica y procesos dinámicos en solución se refiere, es el reportado por Abel y colaboradores para complejos de formulación $[\text{PtXMe}_3(\text{MeS})_2\text{CHCH}(\text{SMe})_2]^{68}$.

Este ligante, a pesar de ser tetradentado, actúa en el compuesto de coordinación como ligante bidentado, de tal manera que dos grupos SMe permanecen libres. Debido a que el sistema posee cuatro centros quirales, son posibles 3 isómeros configuracionales, *cis*-1, *cis*-2 y *trans* (par DL).

En la figura 7, se muestran las estructuras asociadas a los configurómeros *cis*-1, *cis*-2 y *trans*.

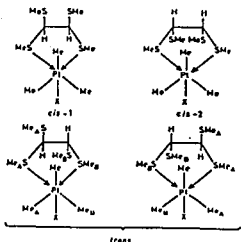


Figura 7. Configurómeros de $[\text{PtXMe}_3(\text{MeS})_2\text{CHCH}(\text{SMe})_2]$

A bajas temperaturas, cada uno de estos configurómeros puede existir como una mezcla de diferentes confómeros, dependiendo de las posiciones relativas de los metilos unidos al azufre coordinado al platino. En el caso de *cis*-1, son posibles tres estructuras mientras que el configurómero *trans* puede presentar 4 diferentes confómeros (figura 8).

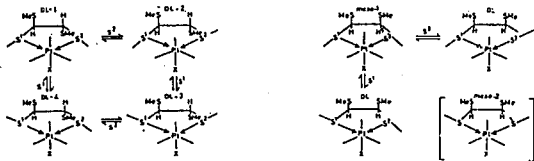


Figura 8. Confómeros posibles para las configuraciones *cis*-1 y *trans* de $[\text{PtXMe}_3(\text{MeS})_2\text{CHCH}(\text{SMe})_2]$

En el espectro de RMN ^{195}Pt a -40°C , fue posible observar seis de los confómeros propuestos, de los cuales cuatro fueron asociados a la configuración *trans* y dos a la *cis*-1. No se encontró ninguna evidencia experimental de la presencia del configurómero *cis*-2.

Respecto a las poblaciones relativas de los confórmers identificados, se encontró que siguen el orden *trans* >> *cis*-1, DL-2 > DL-1 > DL-3 > DL-4 y *meso*-1 >> DL en los tres derivados halogenados.

Al aumentar la temperatura se observa la inversión de los átomos de azufre coordinados, la cual es muy rápida alrededor de 60°C. Cuando se realizó el análisis completo del contorno de banda del proceso de inversión para los configurómeros *trans*, se encontró una marcada diferencia en las velocidades de inversión de los dos azufres. Las energías de activación son mayores para inversión del S₁ que para la inversión de S₂ y difieren aproximadamente 8 KJ/mol.

Los autores sugieren que esta diferencia refleja la fuerza del enlace Pt-S siendo Pt-S₁ > Pt-S₂. Este hecho se explica en términos de las interacciones de los grupos SMe no coordinados con los sustituyentes axiales del platino. Al parecer, las interacciones de estos grupos con el halógeno axial, provocan un debilitamiento del enlace Pt-S contiguo al grupo SMe no coordinado.

Los valores de ΔG[‡] de *trans* y *cis*-1, no muestran ninguna dependencia significativa respecto al halógeno empleado, y en función de estos valores de energías de activación, se propone que las inversiones son independientes.

Aunado a los procesos de inversión, estos complejos exhiben a altas temperaturas (100-200°C) un desplazamiento de los azufres coordinados por los azufres de los grupos SMe no coordinados (desplazamiento 1-3).⁶⁹

Como se muestra en la figura 9, este desplazamiento provoca una interconversión *cis*-*trans*, vía un intermediario heptacoordinado.

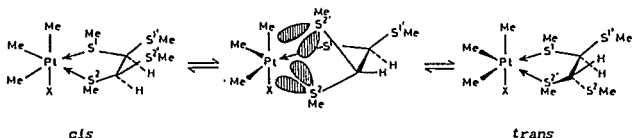


Figura 9. Interconversión *cis*-*trans*

Este proceso fluxional es el primer ejemplo reportado de desplazamiento 1-3 en complejos mononucleares de Pt(IV).

Adicionalmente, este tipo de compuestos mononucleares con grupos SMe no

coordinados pueden actuar como metaloligantes frente a otra unidad $PtXMe_3$, para producir compuestos bimetalicos del tipo $[Me_3XPt(\mu-(MeS)_2CHCH(SMe)_2)PtXMe_3]^{70}$

Dado que estos compuestos poseen 6 centros quirales es posible plantear una gran variedad de estereoisómeros en solución. Afortunadamente, el número de isómeros se limita únicamente a sistemas donde los grupos SMe no coordinados se encuentran en posiciones mutuamente *syn* (dicha estructura está relacionada con el configurómero *cis*-1 de las especies mononucleares, figura 7), debido a que únicamente en esta configuración es factible la coordinación a un segundo metal.

Aunque para este configurómero son posibles 7 diferentes invertómeros, solamente uno fue identificado en solución. Con base en las señales de RMN 1H y ^{195}Pt se asignó este isómero a la estructura *meso*-2 (figura 10).

Elevando la temperatura se observó que las señales de los grupos SMe coalescen en una sola, al igual que las señales de los metilos ecuatoriales. Estos cambios del espectro pueden ser explicados en términos de inversiones piramidales de los azufres y dado que no se observó ningún otro invertómero en solución, los autores sugieren que la estructura *meso*-2 se intercambia con su topómero *meso*-2' (figura 10).

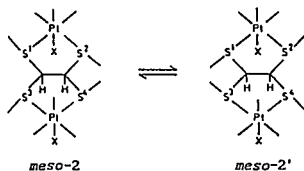


Figura 10. Topomerización de estructuras *meso*-2

Esta topomerización implica la inversión de cuatro átomos de azufre, que en principio pueden ser a) independientes, b) consecutivas o c) simultáneas. En compuestos dinucleares del tipo $[(PtXMe_3)_2L]$ $X = Cl, Br, I$ y $L = MeSCH_2SMe^{71}$, $MeSSMe^{72}$, se propuso inicialmente que la inversión piramidal de dos átomos de azufre podía ser consecutiva o simultánea a diferencia de especies mononucleares, que presentan inversiones independientes de los átomos de azufre.

Posteriormente, se propuso que en los sistemas dinucleares las inversiones

de los azufre son independientes a excepción de sistemas donde el ligante L es un compuesto cíclico del tipo $SCH_2C(Me_2)CH_2S$.^{73,74}

Para dichos sistemas se presenta uno de los pocos casos reportados de procesos simultáneos de dos sitios de inversión. A temperatura ambiente se detectan dos isómeros, que a altas temperaturas se interconvierten. Debido a que el ligante azufrado es un ciclo, se fuerza a que la inversión sea simultánea provocando un movimiento oscilante (flapping) del anillo de cinco miembros.

Los valores de ΔG^\ddagger para la inversión simultánea son aproximadamente 20 KJ/mol mayores que los encontrados para inversiones independientes. Los autores proponen que este comportamiento se debe a que en el estado de transición en inversiones simultáneas, se encuentran dos azufres tricoordinados, lo que conduce a que este estado sea menos accesible en comparación con el propuesto para inversiones independientes.

Como puede observarse de los trabajos descritos a lo largo de esta sección, la presencia de centros de quiralidad en compuestos de platino con ditioéteres genera gran diversidad de estructuras estereoquímicamente diferentes.

En la mayoría de los sistemas revisados, las poblaciones relativas de estereoisómeros asociados a un solo compuesto, se encuentran relacionadas con los impedimentos estéricos que presentan los sustituyentes de los ligantes azufrados. Sin embargo, existen variaciones en las tendencias en función de los ligantes auxiliares empleados (halógenos), las cuales difícilmente pueden ser racionalizadas.

Así, es posible predecir las tendencias esperadas para las poblaciones relativas de isómeros en términos de factores estéricos, considerando que esto no siempre se cumple ya que es sólo una primera aproximación.

En el caso de la inversión piramidal en compuestos metal-quelato (donde el ligante bidentado contiene azufre o selenio), se puede concluir que la facilidad con que ocurre este proceso depende de: a) la naturaleza del centro de inversión, b) la naturaleza del átomo metálico, c) del tipo de cadena en el ligante quelatante d) del tamaño del metalociclo formado y e) del ligante *trans* al sitio de inversión.

En muchos casos, estos factores se combinan y difícilmente se puede conocer cual de ellos predomina en las energías de activación de la inversión piramidal de calcógenos.

A lo largo de este capítulo, se han revisado y discutido diversos aspectos de la química de compuestos platino-tiolato. Dentro de estos se puede resaltar que:

1.- Es posible estabilizar compuestos monometálicos de platino con ligantes tiolato cuando estos ligantes contienen sustituyentes electronegativos. Además, el uso de ligantes bidentados como ligantes auxiliares en el complejo, evita la polimerización de este tipo de sistemas.

2.- Los compuestos platino-tiolato pueden actuar como metaloligantes frente a otro centro metálico, formando metalociclos $Pt(\mu-SR)_2M$ relativamente inertes frente a reacciones de ruptura del puente.

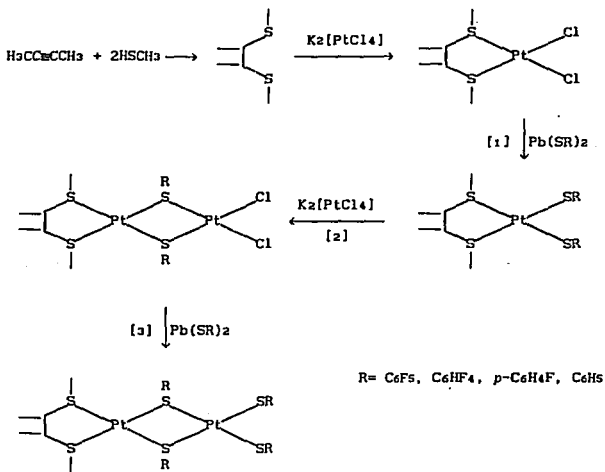
3.- Finalmente, en este tipo de sistemas es frecuente encontrar azufres tricoordinados que sufren procesos de inversión piramidal. Dichos procesos son estudiados por RMN, técnica que por otro lado permite, realizar el análisis conformacional de las especies presentes en solución.

CAPITULO 2

RESULTADOS Y DISCUSION

Como se mencionó en la introducción, uno de los objetivos generales del presente trabajo es la síntesis de especies mono y bimetalicas de platino, con esfera de coordinación perazufrada. Para tal efecto, se utilizó un ligante bidentado neutro (2,3-bis(metiltio)butano) para estabilizar compuestos mononucleares con grupos tiolato. A su vez, estos compuestos pueden actuar como metaloligantes frente a otro centro metálico para producir sistemas binucleares.

Tomando en cuenta estas consideraciones, se planteó la siguiente ruta general de síntesis:



Esquema 2. Ruta general de síntesis de compuestos perazufrados de platino

Debido a las características de los sistemas obtenidos al realizar esta ruta, en este capítulo se presenta inicialmente la parte correspondiente a la síntesis de los compuestos monometálicos perazufrados (paso 1 del esquema 2) así como la caracterización y el estudio conformacional de estas

especies a temperatura ambiente.

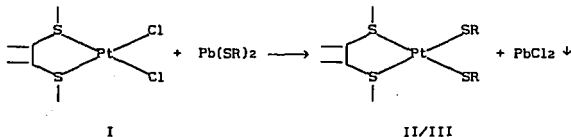
Posteriormente en la segunda sección se analiza el comportamiento de los sistemas anteriores respecto a la temperatura para identificar los procesos dinámicos que ocurren en solución, empleando RMN ^{195}Pt a temperatura variable.

En la tercera sección, se discute la reactividad de las especies monometálicas $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ frente a $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (paso 2 del esquema 2) así como la sustitución de los cloros en $[\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}\text{Pt}(\mu\text{-SR})_2\text{PtCl}_2]$ por grupos tiolato (paso 3 del esquema 2). Adicionalmente, se estudian las reacciones entre $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SR})_4]$ y $[\text{Pt}(\text{SR})_2\text{COD}]$ $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, C_6H_4 y se comparan las propiedades espectroscópicas de las especies dinucleares homotiolato producidas, respecto a los compuestos dinucleares perazufrados con 2,3-bis(metiltio)butano.

Finalmente, en la cuarta sección se comentan los resultados relativos a las diferencias entre las poblaciones isoméricas encontradas y se realiza el análisis final de la reactividad observada al llevar a cabo la ruta general de síntesis propuesta.

2.1 COMPUESTOS MONOMETALICOS

Los compuestos de formulación $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, C_6H_4 que se reportan en esta tesis fueron obtenidos realizando la siguiente reacción:



II $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$; III $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4$

ecuación 10

La reacción como se esperaba, procede mediante la sustitución de los cloruros del compuesto I por los grupos fluoroazufrados SR , provocando la formación de PbCl_2 y del compuesto perazufrado II/III. En el caso de tiolatos más básicos $\text{R}=\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F}$ y C_6H_5 , únicamente se obtienen compuestos poliméricos del tipo $[\text{Pt}(\text{SR})_2]_n$ ^{15,24}, que han sido reportados previamente.

Debido a la naturaleza quiral del ligante bidentando empleado (estereoisómeros DL y *meso*), los compuestos II y III pueden presentar dos isómeros configuracionales no interconvertibles. Como se muestra en la figura 11, estos isómeros difieren entre sí por la posiciones relativas de los metilos de la cadena hidrocarbonada (*trans* y *cis*).

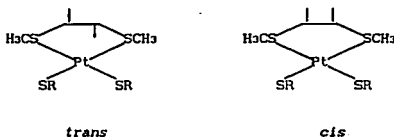


Figura 11. Isómeros configuracionales de $[\text{Pt}(\text{SR})_2\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}]$ R= C₆F₅, C₆HF₄.

Al tomar en cuenta a los metilos unidos a los átomos de azufre son posibles tres conforméromos para cada grupo configuracional. Dentro de cada grupo, estos conforméromos son interconvertibles por inversiones de los átomos azufre (estos conforméromos así como los procesos dinámicos que sufren se discutirán posteriormente).

Tanto para el compuesto con SC_6F_5 como para el derivado con SC_6HF_4 , fue posible separar, después de varios e infructuosos intentos, estos dos grupos de configurómeros y llevar a cabo la caracterización para cada uno de ellos. A continuación se presenta la discusión de los resultados y el análisis conformacional de los configurómeros *trans* para ambos compuestos monometálicos (con R= C₆F₅ y C₆HF₄). Posteriormente se realiza una discusión análoga a la anterior para los configurómeros *cis* de los mismos compuestos monometálicos.

2.1.1 Configurómeros *trans*

En la tabla 1 se presentan algunas propiedades físicas y el análisis elemental de los compuestos obtenidos, los cuales concuerdan con la formulación propuesta.

Tabla 1. Propiedades Físicas y Análisis Elemental de $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ (configurómero *trans*)

[Pt(SR) ₂ (S-S)] ^a	Color	P.F. ^b (°C)	A.E. exp(teo)		
			%C	%H	%S
IIa R= C ₆ F ₅	amarillo	232 d	28.7 (29.1)	1.7 (1.9)	17.5 (17.2)
IIIa R= C ₆ H ₄	amarillo	223 d	30.1 (30.5)	2.4 (2.3)	17.9 (18.1)

^aS — S= H₃CSCH(CH₃)CH(CH₃)SCH₃, a= configurómero *trans*

^bPuntos de fusión no corregidos

Los espectros de infrarrojo de los compuestos IIa y IIIa presentan tanto las bandas del ligante bidentado⁷⁵ como las absorciones características de cada grupo fluoroariltiolado¹⁵. En ninguno de los espectros se observa la absorción correspondiente a la vibración ν (Pt-Cl) [320 cm⁻¹], con lo que se confirma la sustitución total de los átomos de cloro por los grupos SR (tabla 2).

Tabla 2. Bandas en IR de $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ (configurómero *trans*)

[Pt(SR) ₂ (S-S)] ^a	Bandas características en IR (cm ⁻¹)
IIa R= C ₆ F ₅	2990, 2930, 1515, 1480, 1085, 975 y 855
IIIa R= C ₆ H ₄	2990, 2930, 1480, 1430, 1165, 910, 890 y 710

^aS — S= H₃CSCH(CH₃)CH(CH₃)SCH₃, a= configurómero *trans*

En solución, los compuestos del tipo II y III *trans* pueden existir como una mezcla en equilibrio de tres conforméromos (invertómeros). Como muestra la figura 12, cada uno de los conforméromos es un sistema DL, sin embargo, en RMN con disolventes aquirales no es posible distinguir cada enantiómero por separado por lo que se espera sólo un conjunto de señales para cada par enantiomérico. Por comodidad y a lo largo de este capítulo únicamente se

hace referencia a una de las estructuras del par DL ya que ésto no afecta a la discusión de resultados y cada par DL puede ser identificado por un asterisco junto a la letra asignada a la estructura.

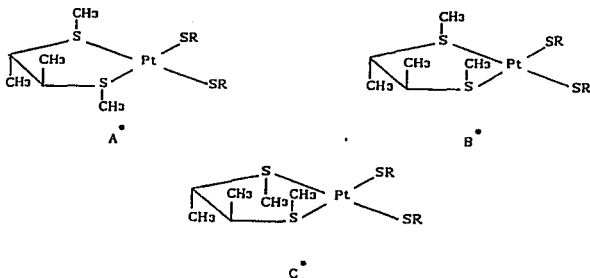


Figura 12. Conforméros posibles de $[Pt(SR)_2(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)]$ $R=C_6F_5$, C_6HF_4 (conforméromo *trans*)

Ahora bien, debido a que el anillo no es plano, cada uno de estos invertómeros pueden presentar dos diferentes conformaciones del anillo las cuales se encuentran en un equilibrio dinámico (figura 13).

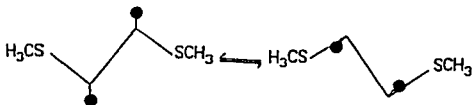


Figura 13. Conformaciones del anillo en un corte paralelo al plano de coordinación

Para metalociclos de cinco miembros se ha encontrado que el proceso de inversión del anillo es muy rápido para la escala de tiempo de RMN ^{49,50} y solamente para $[PtI_2(H_3CSCH(CF_3)CH(CF_3)SCH_3)]$ ⁶⁰ se han distinguido las dos conformaciones a -90 °C.

Considerando estos antecedentes, se puede proponer que cada uno de los

sistemas A, B y C se presentan como un promedio de los cónformeros 1 y 2 reduciendo así, el número total de cónformeros observables a temperatura ambiente de 6 a 3. Los resultados de RMN de ^1H , ^{19}F y ^{195}Pt confirman estas suposiciones.

2.1.2 Análisis Conformacional de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{H}_3\text{CSCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ IIa

La RMN de platino muestra tres señales las cuales corresponden a los tres cónformeros propuestos en la figura 12. La asignación para cada uno de ellos se realizó, como en otros casos (ver antecedentes), en función del impedimento estérico que presenta cada uno de los isómeros. Así, el cónformero con menor impedimento estérico (A) se propone como isómero preferencial, aunque se puede observar que las diferencias de las integrales entre las señales son relativamente pequeñas (figura 14).

El espectro de RMN ^{19}F del compuesto IIa (figura 14), presenta cuatro dobletes de dobletes (dos de ellos sobrepuestos) asignables a los flúores en posición *orto*, cuatro tripletes de tripletes en la zona de los flúores en posición *para* y una señal complicada para los flúores en *meta*. Las señales concuerdan con la asignación realizada en la resonancia de platino.

Tanto en el cónformero A como en el cónformero C, los dos grupos $-\text{SR}$ son equivalentes mientras que en el cónformero B no lo son (en este cónformero no existe un eje de simetría C_2).

Analizando la región de los flúores *orto* el doblete de dobletes más intenso corresponde al cónformero A, el menos intenso al cónformero C y las dos señales simétricas al cónformero B. A pesar de que una de las señales correspondiente al cónformero B se encuentra sobrepuesta con la señal de A, la suma de las integrales es congruente con las poblaciones relativas obtenidas en la resonancia de platino.

La situación en la zona de los flúores *para* se presenta de manera similar, un triplete de tripletes muy intenso para A, un triplete de tripletes de menor intensidad para C y dos tripletes de tripletes simétricos para B, cuya suma concuerda con la poblaciones relativas de los cónformeros propuestos. La multiplicidad observada para cada átomo de flúor es congruente con el patrón característico de un sistema $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}$ que frecuentemente se presenta en compuestos de coordinación con $-\text{SC}_6\text{F}_5$ ^{15,76,77}. Los valores de las constantes de acoplamiento F_o-F_m , F_o-F_p y F_m-F_p se encuentran dentro del intervalo esperado.

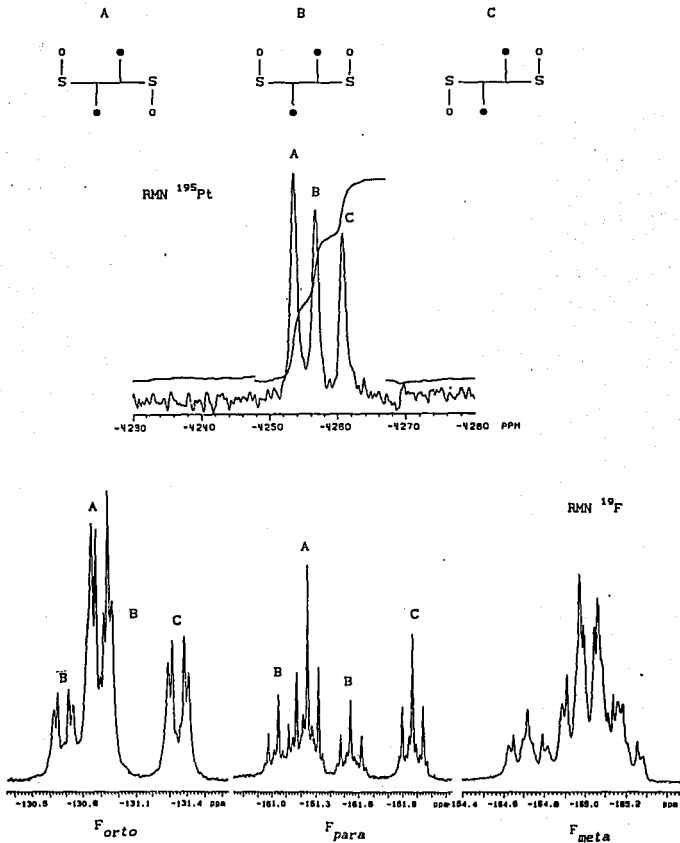
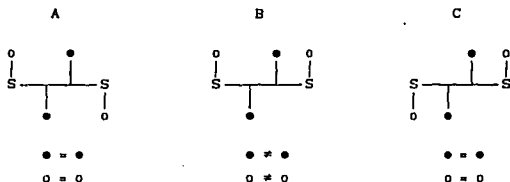


Figura 14. Espectros de RMN ^{195}Pt y ^{19}F de IIa

La RMN¹H es más complicada que las dos anteriores y no es posible obtener información adicional del espectro. Hacia campo alto ($\delta = 1.55\text{--}1.63$ ppm) se observan cuatro dobletes asignables a los metilos de la cadena. El número de señales son las esperadas para la presencia de los tres conforméromos A, B y C. En un corte paralelo al plano de coordinación de la molécula de cada conforméromo, se observa que tanto en el conforméromo A como en el C, los metilos de la cadena hidrocarbonada son equivalentes entre sí. Sin embargo, en el conforméromo B los metilos no son equivalentes y deben esperarse dos señales para este isómero.



Esto mismo sucede para los metilos que se encuentran unidos a los átomos de azufre. En el espectro se observan cuatro pseudotripletos para este tipo de protones, lo cual es congruente con la presencia de los tres conforméromos en solución. La multiplicidad de las señales es explicable en función de un acoplamiento a tres enlaces con el platino (33% de abundancia de ¹⁹⁵Pt). Debido a la complejidad de esta zona no fue posible obtener las intensidades relativas entre las señales y asignarlas a los conforméromos propuestos. Finalmente, el multiplete que se observa desplazado hacia bajo campo corresponde a los protones etilénicos de la cadena. Desafortunadamente, la señal es muy complicada para obtener más información acerca del sistema. En la tabla 3 se reúnen los datos de resonancia magnética de protón, flúor y platino obtenidos para este compuesto y discutidos previamente.

Tabla 3 .-Datos^a de RMN de ¹H, ¹⁹F y ¹⁹⁵Pt de [Pt(SR)₂(H₃CSC₂H(CH₃)CH(CH₃)SCH₃)] R= C₆F₅ configurómero *trans*.

RMN de I Ia	Asignación	δ(ppm) ^b	Integral		J(Hz)
¹ H	CH ₃	1.55d	---		³ J(CH ₃ -CH) = 5.9
		1.57d			
		1.58d			
		1.63d			
	SCH ₃ ^c	2.52pt	---		³ J(Pt-H) = 41.4
2.65pt					
2.90pt					
CH-CH	3.52m				
¹⁹ F ^d	F _{orto}	-130.80dd ^B	8.8	2.1	³ J _{F_o-F_m} = 28.2
		-130.88dd ^A			
		-130.92dd ^B	3.7		
		-131.44dd ^C			
	F _{meta}	-164.9m	12.4	2.0	⁴ J _{F_o-F_p} = 8.5
	F _{para}	-161.05tt ^B	3.3	1.0	³ J _{F_m-F_p} = 22.6
		-161.26tt ^A			
-161.55tt ^B		1.0			
-161.98tt ^C		1.8			
¹⁹⁵ Pt ^d	Pt	-4252s ^A	10.0		
	Pt	-4257s ^B	8.4		---
	Pt	-4261s ^C	7.7		

^a Disolvente acetona, temperatura ambiente

^b El superíndice indica la asignación de las señales a cada conformómero

^c pt= pseudotripletas 1:4:1

^d Desacoplado de protón

2.1.3 Análisis Conformacional de [Pt(SC₆HF₄)₂(H₃CSC₂H(CH₃)CH(CH₃)SCH₃)] IIIa

La resonancia de platino (figura 15) muestra tres señales que concuerdan con la presencia de tres conformómeros en solución, de manera similar al análogo con ⁻SC₆F₅. Las diferencias en las intensidades relativas para cada

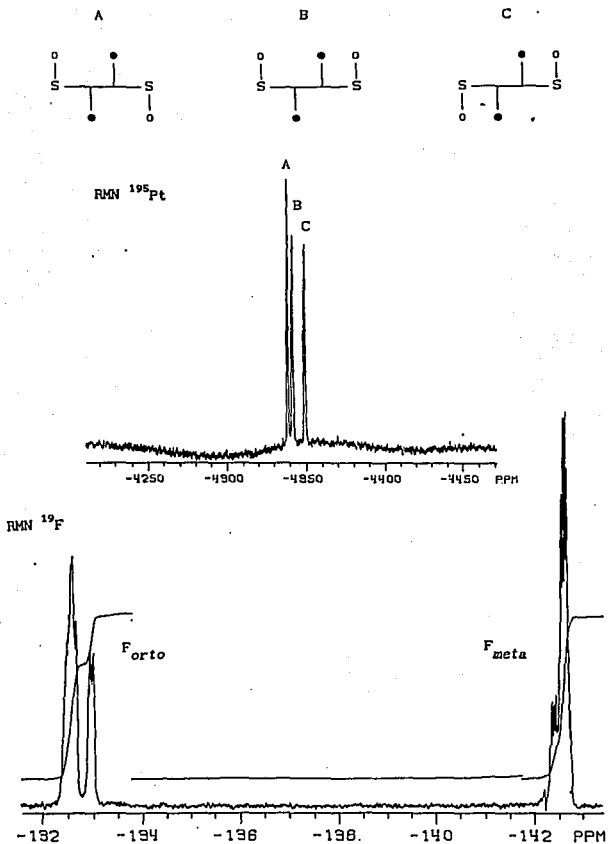


Figura 15. Espectros de RMN ¹⁹F y ¹⁹⁵Pt de IIIa

singlete son más pequeñas, comparadas con las observadas para el derivado discutido en la sección anterior.

El espectro de RMN ^{19}F presenta dos grupos de señales, la señal desplazada hacia campo bajo es asignada a los átomos de flúor en posición *orto* y la señal desplazada hacia campo alto corresponde a los átomos de flúor en posición *meta*. Como se muestra en la figura 15, las señales se presentan como multipletes complicados y desafortunadamente no es posible obtener más información del espectro.

En la resonancia magnética nuclear de protón es posible observar cuatro conjuntos de señales, cuyas intensidades relativas concuerdan con la fórmula propuesta para este sistema.

El multiplete desplazado hacia campo bajo, corresponde al protón del grupo fluoroariltiolado. Debido a que los grupos aromáticos no son equivalentes en el conformero B, teóricamente se deben esperar cuatro tripletes de tripletes para este núcleo para explicar la existencia de los tres isómeros en solución. Dado que la señal es de extrema complejidad, se desarrolló un programa que simulara la señal experimental, utilizando como datos los desplazamientos químicos de cada pico de cada señal, las intensidades relativas de éstos y las poblaciones de cada señal que se proponga (en el apéndice A se proporciona mayor información acerca del manejo del programa). En la figura 16, se muestra de manera comparativa la señal experimental obtenida en la región de los protones aromáticos y la señal simulada proponiendo la presencia de los conformeros A, B y C, en proporciones 10:9.9:8.5 y con $J_{\text{H-F}_m}^3 = 10.3\text{Hz}$ y $J_{\text{H-F}_o}^5 = 7.2\text{Hz}$.

Los cuatro pseudotripletes localizados en la región media del espectro corresponden a los protones metílicos del grupo SCH₃ y este hecho también es congruente con la presencia de los tres conformeros en solución. Las constantes de acoplamiento se encuentran dentro del intervalo esperado para la interacción platino-protón a tres enlaces.⁷⁸

Por último, el conjunto de señales desplazado hacia campo alto es asignado a los protones metílicos de la cadena hidrocarbonada. Para este núcleo teóricamente se esperarían cuatro dobletes, de los cuales solamente fue posible identificar uno de ellos y las señales restantes se encuentran traslapadas formando un multiplete.

Los datos de RMN ^1H , ^{19}F y ^{195}Pt para este sistema, se presentan en la tabla 4 así como la asignación realizada de las señales observadas.

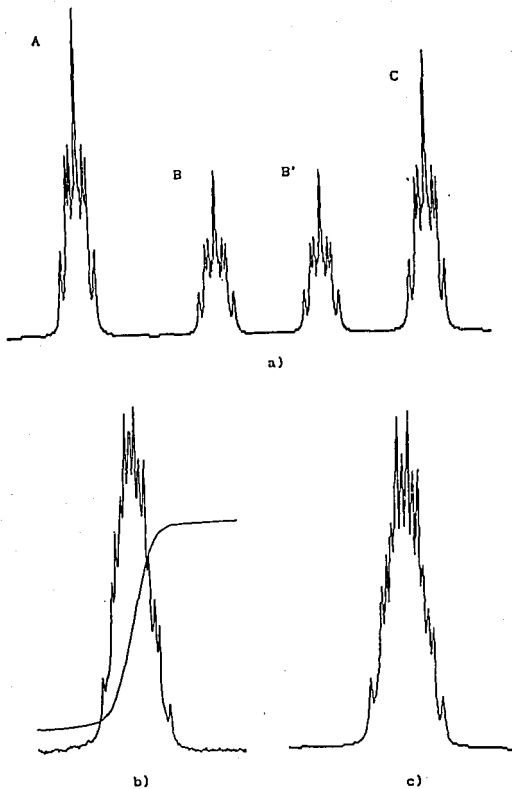


Figura 16. Zona de protones aromáticos y simulación de IIIa, a) cada una de las señales simuladas en la proporción $A= 10$, $B= 4.45$, $B'= 4.45$ y $C= 8.5$, b) espectro experimental y c) espectro simulado.

Tabla 4. Datos^a de RMN de ¹H, ¹⁹F y ¹⁹⁵Pt de [Pt(SR)₂(H₃CSC₂H(CH₃)CH(CH₃)SCH₃)] R= C₆H₄ configurómero *trans*

RMN de IIIa	Asignación	δ(ppm) ^b	Integral	J(Hz)
¹ H	CH ₃	1.55m	3.1	³ J (CH ₃ -CH)=6.1
		1.61d		
	SCH ₃ ^c	2.52pt ^B	3.2	³ J (Pt-H)= 42.5
		2.57pt ^C		
		2.87pt ^B		
2.89pt ^A				
CH-CH	3.49m	1.0	----	
SC ₆ H ₄	7.04tt ^C	1.0	³ J _{H-F_m} = 10.3 ⁴ J _{H-F_o} = 7.2	
	7.06tt ^B			
	7.07tt ^B			
	7.08tt ^A			
¹⁹ F ^d	<i>F</i> _{orto}	-132.57m -132.97m	1.1	³ J _{F_o-F_m} = 22.1
	<i>F</i> _{meta}	-142.45m -142.63m	1.0	
¹⁹⁵ Pt ^d	Pt	-4339s ^A	10.0	---
	Pt	-4342s ^B	9.9	
	Pt	-4343s ^C	8.5	

^a Disolvente acetona, temperatura ambiente

^b El superíndice indica la asignación de las señales a cada confórmero

^c pt= Pseudotriplete 1:4:1

^d Desacoplado de protón

2.1.4 Configurómero *cis*

En la tabla 5 se presentan algunas propiedades físicas, así como los datos de análisis elemental obtenidos para estas especies. Estos últimos son congruentes con la formulación propuesta para compuestos monometálicos de platino.

Tabla 5.- Propiedades Físicas y Análisis Elemental de $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ configurómero *cis*.

$[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{S}-\text{S})]^a$	Color	P.F. ^b (°C)	A.E. exp(teo)		
			%C	%H	%S
IIb R= C ₆ F ₅	amarillo	205 d	28.9 (29.1)	1.7 (1.9)	17.3 (17.2)
IIIb R= C ₆ HF ₄	amarillo	184 d	30.2 (30.5)	2.4 (2.3)	18.5 (18.1)

^aS—S= H₃CSCH(CH₃)CH(CH₃)SCH₃, b= configurómero *cis*

^bPuntos de fusión no corregidos

Los espectros de infrarrojo para los compuestos IIb y IIIb son similares a los de los sistemas *trans* discutidos en el inciso anterior. Las diferencias observadas entre los espectros de IR de los derivados *trans* respecto a los de los *cis* son muy pequeñas y prácticamente despreciables, por lo que no es posible distinguir entre ambos configurómeros a partir de los espectros de espectroscopía infrarroja.

En la tabla 6 se presentan las absorciones características de estas especies, las cuales confirman la presencia del ligante bidentado y en cada caso, del grupo fluoroariltiolado respectivo.

Tabla 6.- Bandas en IR de $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ configurómero *cis*.

$[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{S}-\text{S})]^a$	Bandas características en IR (cm ⁻¹)
IIb R= C ₆ F ₅	2940, 1510, 1480, 1085, 975 y 855
IIIb R= C ₆ HF ₄	2930, 1485, 1430, 1170, 910, 890 y 710

^aS—S= H₃CSCH(CH₃)CH(CH₃)SCH₃, b= configurómero *cis*

Los resultados anteriores concuerdan con la formulación propuesta para los compuestos tipo II y III *cis*. Estas especies pueden existir en solución como una mezcla de tres conformémeros, de los cuales uno de ellos es un sistema DL

(la estructura posee un asterisco) y los dos restantes son compuestos *meso* (figura 17).

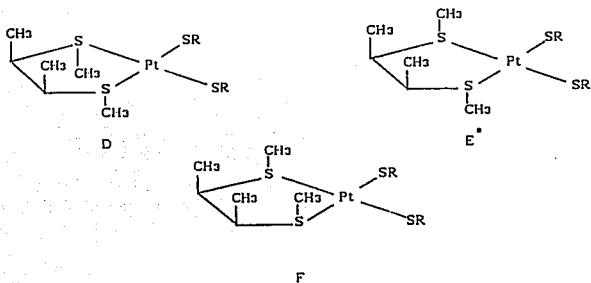


Figura 17. Conforméromos posibles de $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ R= C₆F₅, C₆H₄ configurómero *cis*.

De manera similar a los compuestos del configurómero *trans*, cada uno de los invertómeros posibles pueden presentar dos diferentes conformaciones del anillo que, generalmente, no son detectables por RMN a temperatura ambiente. Por lo tanto los isómeros observables por esta técnica espectroscópica se reducen a los sistemas D, E y F. De hecho, los resultados obtenidos por RMN de ¹H, ¹⁹F y ¹⁹⁵Pt confirman la presencia de 2 de las 3 especies esperadas.

2.1.5 Análisis Conformacional de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ IIb

La resonancia de platino (figura 18) muestra únicamente dos singuletes indicando la presencia de dos isómeros en solución. Las intensidades relativas entre las señales son 10:1.7 y corresponden a los isómeros D y E. Esta asignación es realizada inicialmente en función del impedimento estérico que presentan cada uno de los conforméromos y se propone que en estas especies se sigue el orden D<E<F. De hecho esta misma secuencia ha sido observado en análogos clorados.⁶⁰

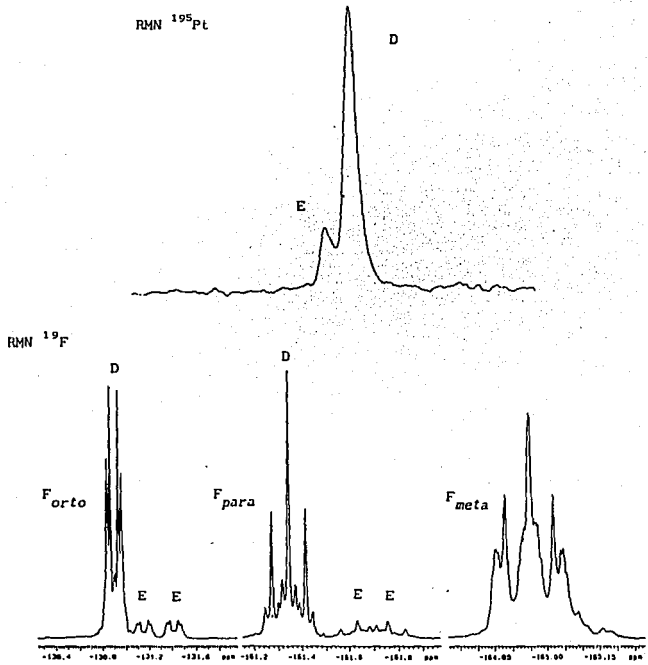
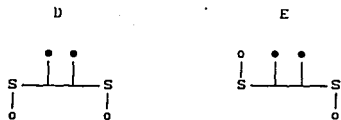


Figura 18. Espectro de RMN ^{195}Pt y F^{19} de IIb

Aunado a lo anterior, los estudios de RMN ^{19}F confirman la asignación propuesta. El espectro de la figura 18 muestra tres grupos de señales que corresponden a los flúores en posición *orto* (hacia campo bajo), en posición *para* (en la región media) y en posición *meta* (hacia campo alto).

En la región de los átomos de flúor en posición *orto*, se observa un doblete de dobletes muy intenso que es asignado al confórmero D y dos dobletes de dobletes simétricos que son asignados al confórmero E.

De manera similar, en la zona de átomos de flúor en posición *para*, se observa un triplete de tripletes asignado al confórmero D y dos tripletes simétricos que son asignados al confórmero E.

Tanto en el caso de los flúores *orto* como en el caso de los flúores *para*, las integrales relativas concuerdan satisfactoriamente con las poblaciones isoméricas encontradas en la resonancia de platino. Por otro lado, la multiplicidad y las integrales relativas para cada tipo de átomo de flúor son congruentes con las predichas para un sistema magnético A_2B_2C .

La asignación de las señales del confórmero E es inequívoca ya que este isómero es el único de los tres confórmeros posibles que presenta grupos ^-SR no equivalentes, por lo que en este caso, es de esperar dos señales simétricas para cada tipo de átomo de flúor. La asignación de la señal más intensa al confórmero D y no al F, se basa principalmente en el impedimento estérico que presentan estos confórmeros. Dicha asignación es congruente con los resultados reportados por Sharp y colaboradores⁶⁰ para compuestos clorados de platino con cuatro centros quirales.

Por otro lado, se aisló un monocristal de este grupo configuracional y los resultados obtenidos por difracción de rayos X, revelan que la estructura corresponde al confórmero D, lo cual apoya la propuesta de que es éste isómero y no el F, el que se encuentra presente en solución. Este estudio estructural será discutido posteriormente.

La resonancia magnética nuclear de protón concuerda con todas las evidencias anteriores. Como se muestra en la figura 19, los metilos de la cadena hidrocarbonada son equivalentes entre sí en el confórmero D y son no equivalentes en el confórmero E.

Esta situación también se presenta con los metilos del grupo SCH_3 por lo que se espera una sola señal para D y dos señales simétricas para E.

El espectro de protón muestra tres dobletes para los metilos de la cadena, siendo dos de ellos simétricos y el restante muy intenso.

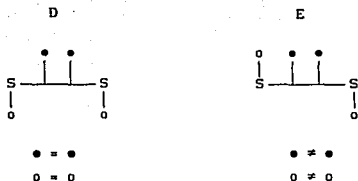


Figura 19. Corte paralelo al plano de coordinación de los conformeros de Iib

Desafortunadamente, no fue posible confirmar las poblaciones relativas de los conformeros, ya que las integrales no fueron obtenidas por separado.

En la región comprendida entre $\delta = 2.7$ ppm a $\delta = 2.9$ ppm, se observan las señales correspondientes a los metilos unidos al átomo de azufre del ditioéter. Estas señales se esperan como pseudotripletos debido a un acoplamiento a tres enlaces con ^{195}Pt (abundancia 33%).

Del espectro únicamente se identifica claramente un pseudotriplete intenso con $^3J_{\text{Pt-II}} = 42.1$ Hz. Esto lleva a la suposición de que la señales faltantes se encuentran sobrepuestas con la señal observada.

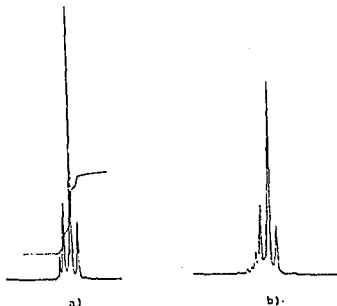


Figura 20. Zona de protones tiometilicos de Iib, a) espectro experimental y b) simulado. La señal del espectro experimental esta sobrepuesta con la la señal de H₂O del disolvente.

En la figura 20, se muestra de manera comparativa el espectro experimental de esta zona y el espectro simulado, utilizando los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento presentados en la tabla 7.

Finalmente, el multiplete que se encuentra desplazado hacia campo bajo es asignado a los protones etilénicos de la cadena y como en los casos anteriores, no es posible obtener más información del sistema a partir de esta señal.

En la tabla 7, se resume toda la información obtenida de los análisis de los espectros de RMN ^1H , ^{19}F y ^{195}Pt para el sistema discutido en esta sección.

Tabla 7.-Datos^a de RMN de ^1H , ^{19}F y ^{195}Pt de $[\text{Pt}(\text{SR})_2\{\text{H}_3\text{CSC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}]$ R= C₆F₅ configurómero *cis*.

RMN de IIB	Asignación	δ (ppm) ^b	Integral	J(Hz)	
^1H	CH ₃	1.52d ^D	3.1	$^3J_{\text{CH}_3-\text{CH}} = 8.0$	
		1.59d ^E			
		1.63d ^E			
^1H	SCH ₃ ^c	2.77pt ^D	3.2	$^3J_{\text{Pt-H}} = 42.1$	
		2.84pt ^E			
		2.88pt ^E			
	CH-CH	3.81m	1.0	---	
^{19}F ^d	F _{orto}	-130.91dd ^D	12.3	2.0	$^3J_{\text{F}_o-\text{F}_m} = 28.0$
		-131.16dd ^E	1.1		
		-131.42dd ^E	1.0		
	F _{meta}	-165.0m	14.3	2.0	$^4J_{\text{F}_o-\text{F}_p} = 7.9$
	F _{para}	-161.34tt ^D	6.1	1.0	$^3J_{\text{F}_m-\text{F}_p} = 21.3$
		-161.64t ^E	1.0		
	-161.76t ^E				
^{195}Pt ^d	Pt	-4253s ^D	10.0	---	
	Pt	-4251s ^E	1.7		

^a Disolvente acetona, temperatura ambiente

^b El superíndice indica la asignación de las señales a cada conformero

^c pt= pseudotriplete 1:4:1

^d Desacoplado de protón

2.1.6 Análisis Conformacional de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{H}_3\text{CSC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ IIIb

Como en el caso del compuesto IIB, este sistema presenta en solución únicamente dos señales en la resonancia de platino (figura 21) las cuales son asignadas a los conformeros D y E, siendo este último, el que se encuentra en menor proporción.

Los resultados de la resonancia magnética de flúor confirman esta proposición. En el espectro de la figura 21, se pueden observar dos conjuntos de señales; las señales desplazadas hacia campo bajo corresponden a los átomos de flúor en posición *orto* y el multiplete que se encuentra hacia campo alto es asignado a los átomos de flúor en posición *meta*. La complejidad de las señales indica un sistema magnético de segundo orden AA'BB' (donde AA' = flúores *orto* y BB' = flúores *meta*). Las integrales relativas experimentales de ambos conjuntos son 1:1, tal como se espera para este ligante.

En la región de los flúoros *orto*, es posible distinguir un multiplete intenso y dos multipletes simétricos cuyas intensidades concuerdan con las poblaciones isoméricas encontradas en la resonancia de platino.

La presencia de las dos señales simétricas es indicativo de la presencia en solución del conformero E. La señal más intensa se asigna al conformero D, en función de que este estereoisómero presenta el menor impedimento estérico y por analogía a los resultados obtenidos para el compuesto IIB.

Nuevamente, los datos de RMN ^1H concuerdan con la asignación realizada. El triplete de tripletes desplazado hacia campo bajo, en la región de protones aromáticos, corresponde al patrón característico de X en un sistema A₂B₂X (aunque estrictamente debería ser considerado como un sistema AA'BB'X tomando en cuenta lo observado en la resonancia de flúor). Debido a la presencia de los conformeros D y E, teóricamente se esperan tres tripletes de tripletes ya que en el conformero E, los dos grupos fluoroariltiolados no son equivalentes.

En la figura 22, se muestra la simulación del espectro experimental, utilizando las constantes de acoplamiento y los desplazamientos químicos propuestos en la tabla 8, así como las relaciones isoméricas determinadas anteriormente.

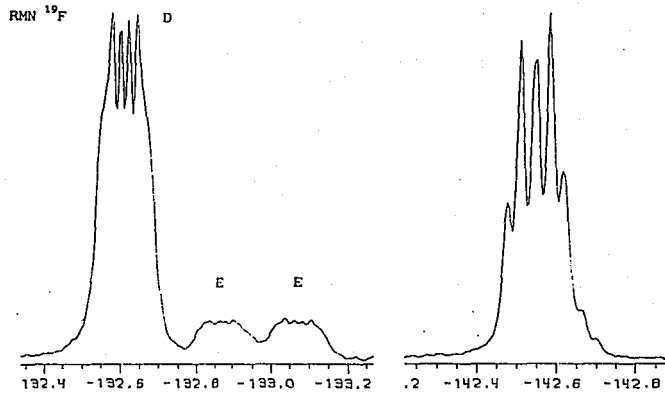
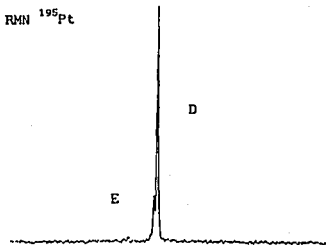
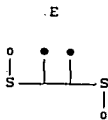
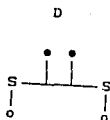


Figura 21. Espectro de RMN ^{195}Pt y ^{19}F del compuesto IIIb

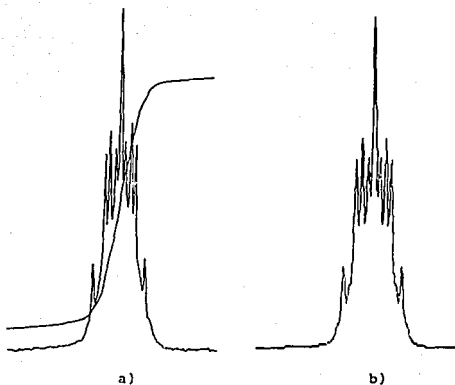


Figura 22. Zona de protones aromáticos de IIIb, a) espectro experimental y b) espectro simulado.

Ahora bien, como se discutió en el inciso anterior, en el conformero D los metilos de la cadena hidrocarbonada son equivalentes entre sí y en el conformero E no los son.

Así, la presencia de estos dos isómeros en solución produce necesariamente, en la región de protones metílicos, tres dobletes de los cuales dos, son simétricos y su suma igual a la integral relativa del conformero E. A su vez, la intensidad del doblete restante es igual a la integral relativa encontrada para el conformero D.

Esta situación también se observa para los metilos unidos al azufre del ditioéter con la desventaja de que algunas de las señales están sobrepuestas y solamente es posible distinguir claramente del espectro un pseudotriplete

intenso con $^3J_{\text{Pt-H}} = 42.1$ Hz.

Afortunadamente es posible generar el espectro experimental utilizando la misma constante de acoplamiento, las integrales relativas de los isómeros y los desplazamientos propuestos en la tabla 8.

Por último, la señal desplazada en la región media del espectro, corresponde a los protones etilénicos de la cadena y su integral, así como las de las demás señales del espectro, concuerdan satisfactoriamente con la formulación propuesta.

En la tabla 8, se muestran los datos de RMN ^1H , ^{19}F y ^{195}Pt de este sistema y la asignación realizada de las señales observadas.

Tabla 8.-Datos^a de RMN de ^1H , ^{19}F y ^{195}Pt de $[\text{Pt}(\text{SR})_2(\text{H}_3\text{CSC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ R=C₆H₄ configurómero *cis*.

RMN de IIb	Asignación	δ (ppm) ^b	Integral	J(Hz)
^1H	CH ₃	1.50d ^D	3.4	$^3J_{(\text{CH} \frac{2}{3}\text{CH})} = 6.8$
		1.55d ^E		
		1.61d ^E		
	SCH ₃	2.73pt ^D	3.7	$^3J_{(\text{Pt-H})} = 42.1$
2.77pt ^E				
CH-CH	3.72m	1.1	---	
SC ₆ H ₄		7.07tt ^D	1.0	$^3J_{\text{F-H}} = 10.3$ $^4J_{\text{F-O-H}} = 7.2$
		7.06tt ^E		
		7.08tt ^E		
^{19}F ^d	F _{orto}	-132.62m ^D	3.1	---
		-132.88m ^E	1.0	
		-133.77m ^E		
F _{meta}	-142.55m	1.0		
^{195}Pt ^d	Pt	-4340s ^D	10.0	---
	Pt	-4339s ^E	2.9	

^a Disolvente acetona, temperatura ambiente

^b El Superíndice indica la asignación de las señales de cada conformero

^c pt= pseudotriplete 1:4:1

^d Desacoplado de protón

2.1.2 Estudio Estructural de $[Pt(SC_6F_5)_2(H_3CSCCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)]$

En la figura 23, se presenta la estructura cristalina determinada por difracción de Rayos X, de un monocristal aislado del compuesto IIB.

Como se puede observar, los metilos unidos a los átomos de azufre se encuentran mutuamente *syn* y del lado opuesto del anillo quelato, con respecto a los metilos de la cadena hidrocarbonada.

Estos grupos metilos C(3) y C(5), se encuentran en posiciones pseudoecuatorial y axial respectivamente, tomando como referencia al anillo Pt-S(1)-C(2)-C(4)-S(2). La configuración molecular de este sólido, corresponde a la asignada en solución por RMN 1H , ^{19}F y ^{195}Pt para el isómero predominante (conómero D).

En las tablas 9 y 10, se presentan los datos de distancias y ángulos de enlace del cristal estudiado.

De estos valores se observa que el átomo de platino muestra una geometría *cis* plano cuadrada, ligeramente distorsionada. Los ángulos S(1)-Pt-S(2) y S(3)-Pt-S(4) son bastante cercanos a los esperados, sin embargo, la distorsión se ve reflejada en los ángulos S(2)-Pt-S(3) y S(1)-Pt-S(4) que se alejan del valor teórico por -5.3° y $+6.9^\circ$ respectivamente.

Probablemente, la razón de estas desviaciones se deba al tipo de empaquetamiento cristalino. En compuestos metálicos con SC_6F_5 , el arreglo cristalino produce que los anillos aromáticos se alineen en planos paralelos, y aunque no se han encontrado interacciones intermoleculares entre ellos, es un patrón que se repite en este tipo de sistemas.^{12,77,79} Así, y como se puede observar en la figura 23, los grupos pentafluorotiofenolato se encuentran en diferentes orientaciones, posiblemente debido a la alineación con anillos de otra unidad molecular (desafortunadamente no se tiene la celda unitaria para observar que efectivamente estos grupos están alineados). El tipo de arreglo cristalino puede provocar de esta manera las distorsiones observadas.

En el anillo quelato de la molécula, los cuatro centros quirales S(1), C(2), C(4) y S(2) tienen configuraciones R,S,R,S respectivamente, y se confirma que el ditioéter coordinado proviene de la forma *meso* del ligante libre. Por otro lado, se puede observar que el anillo adopta una conformación "puckerred" *gauche* y presenta, aproximadamente, una simetría C_2 .

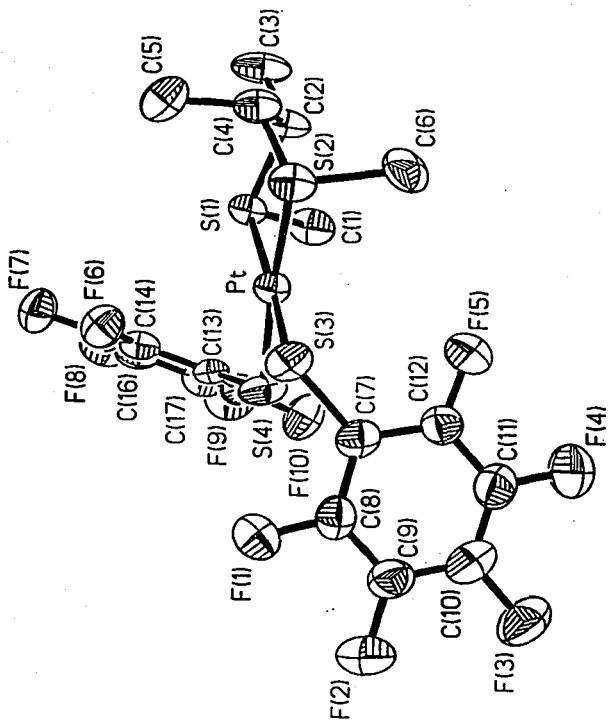


Figura 23. Estructura cristalina de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$.
 Conformero D.

Tabla 9. Longitudes de enlace (Å)

Pt-S(1)	2.295 (1)	Pt-S(2)	2.288 (1)
Pt-S(3)	2.323 (1)	Pt-S(4)	2.309 (1)
S(1)-C(1)	1.823 (1)	S(1)-C(2)	1.843 (1)
S(2)-C(4)	1.834 (1)	S(2)-C(6)	1.826 (1)
S(3)-C(7)	1.768 (1)	S(4)-C(13)	1.767 (1)
F(1)-C(8)	1.349 (1)	F(2)-C(9)	1.333 (1)
F(3)-C(10)	1.349 (1)	F(4)-C(11)	1.343 (1)
F(5)-C(12)	1.336 (1)	F(6)-C(14)	1.342 (1)
F(7)-C(15)	1.334 (1)	F(8)-C(16)	1.352 (1)
F(9)-C(17)	1.340 (1)	F(10)-C(18)	1.343 (1)
C(2)-C(3)	1.553 (1)	C(2)-C(4)	1.549 (1)
C(4)-C(5)	1.551 (1)	C(7)-C(8)	1.374 (1)
C(7)-C(12)	1.398 (1)	C(8)-C(9)	1.372 (1)
C(9)-C(10)	1.366 (1)	C(10)-C(11)	1.368 (1)
C(11)-C(12)	1.376 (1)	C(13)-C(14)	1.379 (1)
C(13)-C(18)	1.386 (1)	C(14)-C(15)	1.381 (1)
C(15)-C(16)	1.369 (1)	C(16)-C(17)	1.378 (1)
C(17)-C(18)	1.370 (1)		

Tabla 10. Angulos de enlace (°)

S(1)-Pt-S(2)	88.7(1)	S(1)-Pt-S(3)	171.5(1)
S(2)-Pt-S(3)	84.7(1)	S(1)-Pt-S(4)	96.9(1)
S(2)-Pt-S(4)	173.7(1)	S(3)-Pt-S(4)	90.0(1)
Pt-S(1)-C(1)	110.3(1)	Pt-S(1)-C(2)	102.7(1)
C(1)-S(1)-C(2)	98.7(1)	Pt-S(2)-C(4)	104.0(1)
Pt-S(2)-C(6)	104.6(1)	C(4)-S(2)-C(6)	102.4(1)
Pt-S(3)-C(7)	109.0(1)	Pt-S(4)-C(13)	110.9(1)
S(1)-C(2)-C(3)	110.2(1)	S(1)-C(2)-C(4)	107.8(1)
C(3)-C(2)-C(4)	112.1(1)	S(2)-C(4)-C(2)	109.0(1)
S(2)-C(4)-C(5)	106.9(1)	C(2)-C(4)-C(5)	115.2(1)
S(3)-C(7)-C(8)	121.7(1)	S(3)-C(7)-C(12)	122.6(1)
C(8)-C(7)-C(12)	115.5(1)	F(1)-C(8)-C(7)	119.7(1)
F(1)-C(8)-C(9)	116.7(1)	C(7)-C(8)-C(9)	123.6(1)
F(2)-C(9)-C(8)	121.5(1)	F(2)-C(9)-C(10)	119.3(1)
C(8)-C(9)-C(10)	119.2(1)	F(3)-C(10)-C(9)	120.6(1)
F(3)-C(10)-C(11)	119.6(1)	C(9)-C(10)-C(11)	119.8(1)
F(4)-C(11)-C(10)	119.7(1)	F(4)-C(11)-C(12)	120.3(1)
C(10)-C(11)-C(12)	120.1(1)	F(5)-C(12)-C(7)	119.4(1)
F(5)-C(12)-C(11)	118.7(1)	C(7)-C(12)-C(11)	121.9(1)
S(4)-C(13)-C(14)	123.9(1)	S(4)-C(13)-C(18)	120.2(1)
C(14)-C(13)-C(18)	115.7(1)	F(6)-C(14)-C(13)	120.4(1)
F(6)-C(14)-C(15)	116.5(1)	C(13)-C(14)-C(15)	123.1(1)
F(7)-C(15)-C(14)	121.6(1)	F(7)-C(15)-C(16)	119.0(1)
C(14)-C(15)-C(16)	119.3(1)	F(8)-C(16)-C(15)	120.8(1)
F(8)-C(16)-C(17)	119.9(1)	G(15)-C(16)-C(17)	119.4(1)
F(9)-C(17)-C(16)	119.2(1)	F(9)-C(17)-C(18)	120.8(1)
C(16)-C(17)-C(18)	120.0(1)	F(10)-C(18)-C(13)	120.3(1)
F(10)-C(18)-C(17)	117.2(1)	G(13)-C(18)-C(17)	122.5(1)

En la tabla 11, se muestran las distancias Pt-S de sistemas similares a $[Pt(SC_6F_5)_2\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}]$, en donde los sustituyentes en los átomos de azufre de los ditioéteres se encuentran en posiciones *syn*. De estos datos se puede observar que:

- 1) en los compuestos 4 y 5, no existe prácticamente efecto de los sustituyentes de la cadena sobre las distancias Pt-S,
- 2) en los compuestos 1 y 2, tampoco existe influencia del número de grupos CF_3 en la cadena,
- 3) en el compuesto 3, parece existir un efecto combinado de la presencia del grupo CF_2 en la cadena y el grupo SCH_3 , teniendo como resultado distancias similares a 4 y 5.

Tabla 11. Distancias Pt-S en compuestos $[PtX_2\{RSCH(R')C(R'')(R''')SR\}]$

Compuesto	Longitud de enlace (Å)	
	Pt-S ₁	Pt-S ₂
<i>cis</i> - $[Pt(SC_6F_5)_2\{H_3CS_1CH(CH_3)CH(CH_3)S_2CH_3\}]$	2.295(1)	2.288(1)
^{1a} <i>cis</i> - $[PtCl_2\{H_3CS_1CH(CF_3)CH(CF_3)S_2CH_3\}]$	2.231(1)	2.244(2)
^{2b} <i>cis</i> - $[PtCl_2\{H_3CS_1CH_2CH(CF_3)S_2CH_3\}]$	2.231(4)	2.241(3)
^{3c} <i>cis</i> - $[PtCl_2\{H_3CS_1CH_2CF_2S_2CH_3\}]$	2.270(3)	2.240(3)
^{4d} <i>cis</i> - $[PtCl_2\{F_3CS_1CH_2CH_2S_2CF_3\}]$	2.260(3)	2.239(3)
^{5d} <i>cis</i> - $[PtCl_2\{F_3CS_1CH_2CH(CH_3)S_2CF_3\}]$	2.260(4)	2.239(3)

^a Ref. 80, ^b Ref. 81, ^c Ref. 82, ^d Ref. 83

Con excepción del compuesto 3, estos valores indican que el efecto de los sustituyentes R en $RSCH(R')CH(R'')SR$ predomina en las distancias Pt-S observadas. Así, al comparar el compuesto reportado en este trabajo con 1 y 2, (los tres sistemas poseen grupos SCH_3) se observa un alargamiento de las distancias Pt-S (del ditioéter) en el compuesto con SC_6F_5 , provocado en principio, por la mayor influencia *trans* de los grupos pentafluorotiofenolato con respecto a la que ejercen los átomos de cloro. También se puede observar en la tabla 12, que las distancias S-CH₃ en $[Pt(SC_6F_5)_2\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}]$ son más largas con respecto a las encontradas en 1, 2 y 3.

Tabla 12. Distancias S-CH₃ en compuestos [PtX₂(H₃CSCH(R')C(R''))(R''')SCH₃]

Compuesto	Longitud de enlace (Å)	
	S ₁ -CH ₃	S ₂ -CH ₃
<i>cis</i> -[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (H ₃ CS ₁ CH(CH ₃)CH(CH ₃)S ₂ CH ₃)]	1.823(1)	1.826(1)
1 ^a <i>cis</i> -[PtCl ₂ (H ₃ CS ₁ CH(CF ₃)CH(CF ₃)S ₂ CH ₃)]	1.809(7)	1.807(9)
2 ^b <i>cis</i> -[PtCl ₂ (H ₃ CS ₁ CH ₂ CH(CF ₃)S ₂ CH ₃)]	1.761(17)	1.791(14)
3 ^c <i>cis</i> -[PtCl ₂ (H ₃ CS ₁ CH ₂ CF ₂ S ₂ CH ₃)]	1.788(10)	1.777(16)

^a Ref. 80, ^b Ref. 81, ^c Ref. 82

Aunque no se puede observar un patrón muy claro en los valores reportados, lo que se puede apreciar en ellos es que en las distancias S-CH₃ sí existe una influencia de los sustituyentes de la cadena hidrocarbonada. Aparentemente, los grupos CF₃ alargan las distancias de los enlaces S-CH₃ vecinos.

Este efecto se identifica tanto en el compuesto 2, al comparar las longitudes de enlace S₁-CH₃ y S₂-CH₃, como en el compuesto 1, donde se observa que la presencia de dos grupos trifluorometilo, causa un alargamiento de los enlaces S-CH₃.

Así, se puede decir que cuando los sustituyentes en la cadena son grupos electroattractores se espera que los enlaces S-R sean más largos. Dada esta situación no resulta ilógico proponer que cuando los sustituyentes en la cadena sean grupos electrodonadores, los enlaces S-CH₃ serán más cortos.

Sin embargo, de los datos obtenidos para [Pt(SC₆F₅)₂(H₃CSCH(CH₃)CH(CH₃)SCH₃)] se observa que estos enlaces son más largos inclusive que en 1 (cabe señalar que con respecto a este sistema la diferencia es muy pequeña y de hecho se encuentra dentro del error experimental). Nuevamente, este efecto se puede explicar en función de los grupos *trans* a los átomos de azufre del ditioéter. Estos grupos, no solamente ejercen una mayor influencia *trans* que los átomos de cloro, sino que esta influencia sobre los enlaces Pt-S (ditioéter) afecta indirectamente a los enlaces entre el azufre y sus sustituyentes.

Por otro lado, la distancia C(2)-C(4) [1.549 (1) Å], es ligeramente más larga que la reportada para 1 [1.533 (7) Å] y ésta a su vez que la encontrada en 2 [1.490 (19) Å]. Aunque las diferencias observadas no son significativas, se puede proponer que las distancias más cortas se presentan

cuando los substituyentes de la cadena, experimentan un menor impedimento estérico.

Respecto al grupo SC_6Fs , las distancias Pt-S [2.323(1) y 2.309(1) Å], son ligeramente diferentes y el resultado de esta diferencia, se ve reflejado en que el azufre con la menor distancia Pt-S, presenta un mayor ángulo S(4)-Pt-S(1) [96.9°].

Desafortunadamente no existen informes en la literatura sobre estructuras cristalinas de compuestos monometálicos de platino con grupos pentafluorotiofenolato en posiciones *cis*. Sin embargo, los datos de longitudes de enlace Pt-SC₆Fs en *trans*-[Pt(SC₆Fs)₂(SEt₂)₂]¹⁵ [2.323 (1) Å] son muy cercanos a los obtenidos para el compuesto bajo estudio.

A su vez, las distancias C-C, C-F y S-C del grupo SC_6Fs son del orden esperado, considerando otros valores reportados para diferentes compuestos con este ligante.^{15,77,79}

Al observar los valores de los ángulos de enlace, se observa que los azufres del ditioéter, S(1) y S(2), presentan un arreglo tetraédrico distorsionado, encontrándose una mayor distorsión en el S(1).

Por otro lado, los ángulos Pt-S(3)-C(7) [109.0 (1) °] y Pt-S(4)-C(13) [110.9 (1) °], indican nuevamente, un arreglo tetraédrico distorsionado para los átomos de azufre del grupo fluoroariltiolado. Estas distorsiones pueden ser consecuencia del tipo de empaquetamiento cristalino, en donde las posiciones espaciales de cada grupo se encuentran determinadas por los impedimentos estéricos intra e intermoleculares.

2.2 ESTUDIO A ALTAS TEMPERATURAS

Como se mencionó en la sección anterior, las especies con configuración *trans*, son interconvertibles entre sí mediante procesos de inversión de los átomos de azufre. Esto mismo sucede con las especies con configuración *cis*. La velocidad de este proceso de inversión aumenta conforme se incrementa la temperatura, de tal manera que la interconversión de los invertómeros se observa generalmente a altas temperaturas.

Cuando el proceso es muy rápido con respecto a la escala de tiempo de RMN, solamente es posible observar una estructura promedio para las especies que sufren la interconversión. En un espectro de resonancia, esta situación se presenta cuando las señales del espectro se ensanchan y acercan entre sí al aumentar la temperatura, hasta que ambas señales coalescen en una sola.

Así, para estudiar este tipo de procesos donde existe una barrera energética entre dos diferentes arreglos moleculares, se utilizan generalmente como parámetros termodinámicos ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger .

Estos parámetros de activación son obtenidos empleando la ecuación de Eyring⁸⁵⁻⁸⁷:

$$\ln k = \ln K_B T/h - \Delta H^\ddagger / RT + \Delta S^\ddagger / R \quad \text{donde: } K_B = \text{constante de Boltzmann}$$
$$h = \text{constante de Planck}$$

y:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

para lo cual se debe conocer inicialmente la constante de velocidad k del proceso a varias temperaturas. Para evaluar k , es necesario realizar un análisis completo del contorno de banda, lo cual se consigue empleando programas como DNMR3 o DNMR5.

Cuando no es posible llevar a cabo este análisis, la información acerca de las barreras energéticas del proceso puede ser obtenida al comparar las temperaturas de coalescencia de cada interconversión, las cuales si los demás factores permanecen constantes, son proporcionales a las energías de activación.

Con el objeto de analizar los procesos dinámicos que se llevan a cabo en los sistemas discutidos en la sección anterior, se realizaron estudios de RMN ¹⁹⁵Pt a temperatura variable. En la figura 24, se muestran los espectros

obtenidos para el configurómero *trans* de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{H}_3\text{CSCCH}(\text{CH})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ en el intervalo de 25 a 100 °C en DMSO

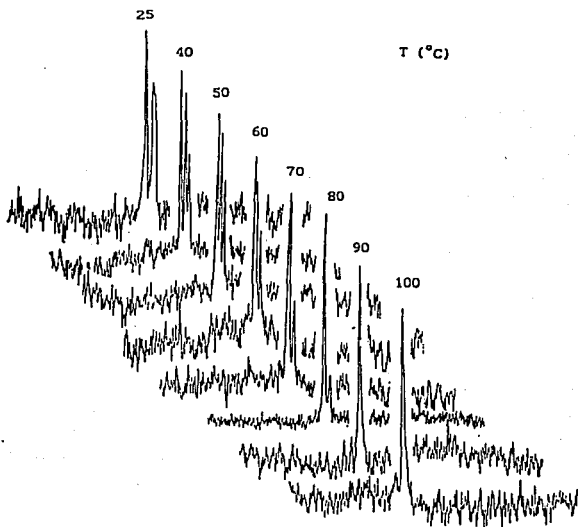


Figura 24. Estudio dinámico de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{H}_3\text{CSCCH}(\text{CH})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ *trans*

Aunque los cambios observados en el espectro al elevar la temperatura, pueden ser explicados realizando el análisis que se expone a continuación, cabe señalar que éste no es riguroso, y por lo tanto se propone, únicamente, como primera aproximación para racionalizar los resultados obtenidos.

En el espectro del configurómero *trans*, se observa inicialmente, que las señales asignadas a los conformémeros A y B se acercan conforme aumenta la temperatura, hasta coalescer a una temperatura de 70 °C. Este comportamiento corresponde a la inversión del Si mediante el cual A y B se interconvierten,

provocando así, que a esta temperatura de coalescencia solamente se presente una señal, que corresponde a una estructura promedio entre ambos invertómeros (figura 25).

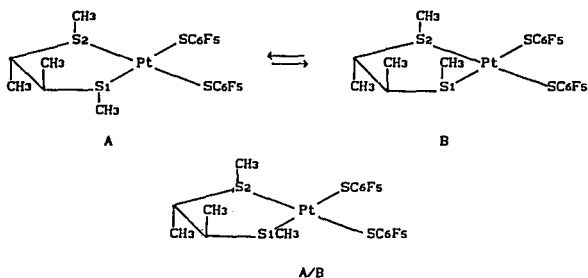


Figura 25. Interconversión de los confórmers A y B

Posteriormente, se observa que la señal de C coalesce con la señal de A/B a 100°C. Esta interconversión se realiza mediante la inversión del S1 y del S2 produciendo una única señal en el espectro, que corresponde a una estructura promedio entre los invertómeros A, B y C (figura 26).

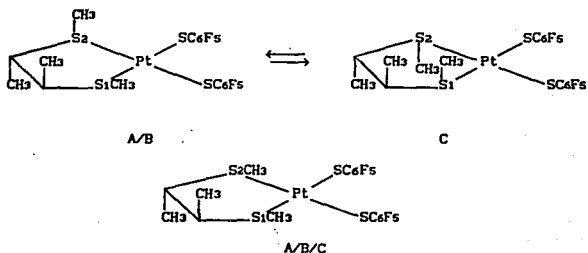


Figura 26. Interconversión de los confórmers A/B y C

Este simple análisis, aparentemente sugiere que los procesos de inversión en C son posteriores al de interconversión de $A \rightleftharpoons B$ y por lo tanto se tendría que proponer un mecanismo de inversión consecutivo para los átomos de azufre. Sin embargo esto puede ser engañoso, ya que sin un análisis completo del contorno de banda que contemplara estas suposiciones, no es posible proponer este mecanismo.

Dado que para sistemas similares se ha encontrado que los procesos de inversión son independientes (ver antecedentes), se sugiere que éste sea el mecanismo que opera en las especies estudiadas en el presente trabajo.

Respecto al configurómero *cis* del derivado con $^{-}SC_6F_5$, en la figura 27, se muestran los espectros de RMN ^{195}Pt obtenidos de 25 a 70 °C en DMSO.

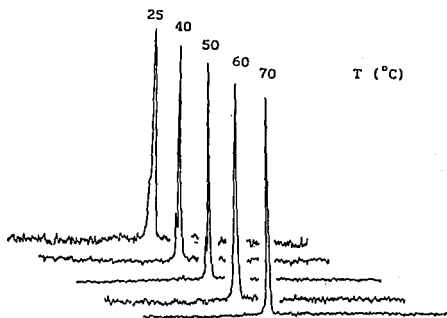


Figura 27. Estudio dinámico de $[Pt(SC_6F_5)_2(H_3CSCCH(CH)_3CH(CH_3)SCH_3)]$ *cis*

El análisis de este sistema podría considerar un mecanismo análogo al de las especies *trans*, considerando una tercera especie que se interconvirtiera rápidamente a temperatura ambiente. Dado que la tercera especie en cuestión es la F y que no fue detectada inclusive al bajar la temperatura, el análisis de la inversión piramidal de los configurómeros *cis* se reduce a un problema más simple (como ha sucedido en casos similares^{60,69}).

Así, en este caso se observa que las señales de los confórmeros D y E, coalescen a $\approx 60^\circ C$ y las variaciones en el espectro pueden ser explicadas en términos de la inversión del S_2^* , como se muestra en la figura 28.

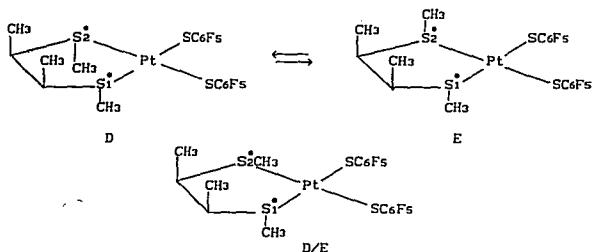


Figura 28. Interconversión de los confórmeros D y E.

Los espectros obtenidos a diferentes temperaturas para los sistemas con SC_6HF_4 , son similares a los analizados anteriormente. En la tabla 13 se presentan las temperaturas de coalescencia observadas para cada interconversión y la asignación de los procesos involucrados.

Tabla 13. Temperaturas de coalescencia de los confórmeros estudiados.

Compuesto	Proceso	Temp. de coalescencia ($^{\circ}\text{C}$)
[Pt(S—S)(SC ₆ F ₅) ₂]	$\begin{matrix} S_1 \\ A \rightleftharpoons B \end{matrix}$	70
	$\begin{matrix} S_1, S_2 \\ A/B \rightleftharpoons C \end{matrix}$	100
	$\begin{matrix} S_2^* \\ D \rightleftharpoons E \end{matrix}$	60
[Pt(S—S)(SC ₆ HF ₄) ₂]	$\begin{matrix} S_1 \\ A \rightleftharpoons B \end{matrix}$	80
	$\begin{matrix} S_1, S_2 \\ A/B \rightleftharpoons C \end{matrix}$	120
	$\begin{matrix} S_2^* \\ D \rightleftharpoons E \end{matrix}$	70

En función de las temperaturas de coalescencia de la tabla 13 y del estudio dinámico realizado, se puede observar que tanto para el derivado con SC₆F₈ como con SC₆HF₄, la facilidad con la que ocurre la inversión del S₂ es ligeramente mayor que la correspondiente al S₁.

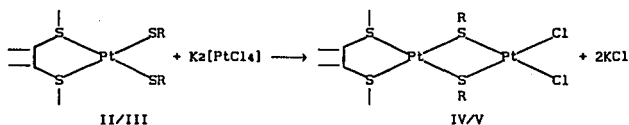
Este comportamiento implica que las posiciones relativas de los grupos metilos ejercen cierta influencia sobre la velocidad del proceso de inversión. Debido a esta situación, las tendencias encontradas pueden explicarse en términos de las interacciones estéricas entre los grupos metilo de cada conformero.

Así, de los conformeros A, B, D y E, el conformero E es el que presenta el mayor impedimento estérico debido a que existen 2 interacciones CH₃-CH₃, las cuales disminuyen a una única interacción de este tipo por inversión del S₂. Aunque no se encuentran reportados efectos análogos en compuestos platino-quelato, se conoce que grupos voluminosos unidos a los átomos de azufre causan un decremento de las energías de activación. La explicación de esta observación básicamente está fundamentada en impedimentos estéricos.⁶⁵ Finalmente, el hecho de que el proceso de inversión sea más rápido (temperaturas de coalescencia bajas) para los conformeros con SC₆F₈ comparado con los que contienen SC₆HF₄, indica que la influencia *trans* de estos ligantes sigue el orden SC₆F₈ > SC₆HF₄.

Recientemente se ha observado este mismo comportamiento en compuestos análogos de paladio.⁶⁸

2.3 REACTIVIDAD FRENTE A OTRO CENTRO METALICO

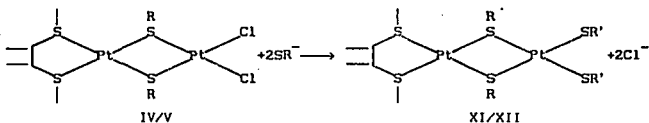
Los compuestos monoméricos II y III, pueden en principio, actuar como metaloligantes frente a otro centro metálico. Esta propiedad se debe a la posibilidad de los grupos tiolato de formar puentes entre dos metales, utilizando los pares libres que posee el átomo de azufre de estos grupos. Con base en esta particularidad, es factible sintetizar sistemas bimetalicos de platino, empleando compuestos del tipo II/III y K₂[PtCl₄] (ecuación 11).



II, IV R= C₆F₅
 III, V R= C₆H₄

ecuación 11

Los átomos de cloro de las especies IV y V, pueden posteriormente ser sustituidos por grupos fluoroazufrados, para obtener sistemas bimetalicos perazufrados (ecuación 12).



IV, XI R= C₆F₅
 V, XII R= C₆H₄

ecuación 12

Los resultados obtenidos al efectuar las reacciones propuestas en las ecuaciones 11 y 12, serán discutidos en los apartados que se presentan a continuación. Cabe mencionar que ambas reacciones se realizaron por separado para cada grupo de configurómicos de los compuestos II y III (*trans* y *cis*).

2.3.1 Compuestos bimetalicos clorados

Al efectuar la reacción descrita por la ecuación 11, se obtuvieron en todos los casos, sólidos amarillos muy poco solubles o insolubles en la mayoría de los disolventes más comunes (por ejemplo, acetona, cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, hexano, agua, éter, dimetilformamida y

dimetilsulfóxido).

Debido a esto, la caracterización de estos sistemas se realizó solamente por análisis elemental y por espectroscopía infrarroja.

Tabla 14. Análisis Elemental e IR para compuestos IV y V

Compuesto ^a [S-S Pt(μ -SR) ₂ Pt Cl ₂]	Análisis Elemental Exp(Calc.)	Bandas de absorción en IR cm ⁻¹
IVa ; R= C ₆ F ₅	C: 22.9(21.4) H: 1.7(1.4) Cl: 6.9(7.0)	2980,2930,1515,1490,1090 980,850 y 320
IVb ; R= C ₆ F ₅	C: 22.1(21.4) H: 1.2(1.4) Cl: 7.1(7.0)	2920,1515,1485,1090,980, 850 y 320
Va ; R= C ₆ HF ₄	C: 22.9(22.2) H: 2.0(1.6) Cl: 7.1(7.3)	2970,2930,1500,1432,1376 1240,1174,917,709 y 315
Vb ; R= C ₆ HF ₄	C: 22.5(22.2) H: 1.4(1.6) Cl: 7.3(7.3)	2930,1500,1430,1375,1240 1174,920,710 y 310

^a a= sistemas derivados del configurómero *trans* ; b= sistemas derivados del configurómero *cis*.

Los datos de análisis elemental obtenidos, son congruentes con las formulaciones propuestas en cada caso.

En los espectros de infrarrojo, se encuentran presentes las bandas correspondientes tanto al ditioéter, como a los ligantes fluoroazufrados utilizados en cada caso. Adicionalmente, existe una banda ancha en la zona de baja energía (intervalo de 320 a 310 cm⁻¹ dependiendo del compuesto) la que se asigna a la vibración ν (Pt-Cl).

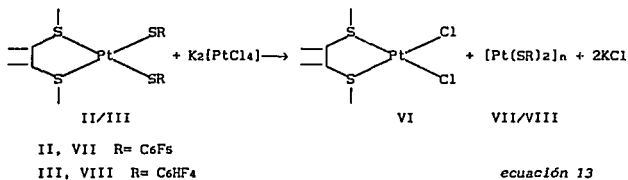
De acuerdo a lo reportado para sistemas bimetalicos con cloros puente y cloros terminales⁸⁹, esta banda es asignable a la posición terminal. Las

señales correspondientes a tiolatos puente, generalmente son de baja intensidad y difícilmente pueden ser asignadas.

Por otro lado, se ha informado en ciertos casos que los ligandos puente pueden ser intercambiados por ligandos terminales vía procesos intramoleculares. Sin embargo también se conoce que el metalociclo $M(\mu\text{-SR})_2M$ es más estable que $M(\mu\text{-Cl})_2M$.

Dada esta situación, parece poco probable que los átomos de cloro se encuentren en posición puente. Así, para las especies reportadas en este inciso, se propone que los átomos de cloro se encuentran en las posiciones terminales y que no existe el intercambio puente/terminal.

Con base en la discusión anterior, se sugiere que la geometría de estos derivados, corresponde a la estructura de IV/V propuesta en la ecuación 11. Adicionalmente a los compuestos bimetalicos clorados obtenidos, se aislaron dos productos más (ver parte experimental). Uno de ellos corresponde a un compuesto monometálico y el otro, a un sistema polimérico



Los compuestos VI, tienen la misma formulación que la materia prima I con la diferencia de que por las condiciones en las que se efectuaron las reacciones, fue posible obtener por separado los configurómeros *trans* y *cis* para este derivado.

Cabe señalar, que a partir del compuesto I no es posible separar estos configurómeros debido a su baja solubilidad. Así, la reacción realizada se convierte en una ruta de separación de este tipo de isómeros.

En la tabla 15 se presentan algunas propiedades físicas y el análisis elemental de las especies monometálicas aisladas.

Tabla 15. Propiedades Físicas y Análisis Elemental de [PtCl₂(H₃C SCH(CH₃)CH(CH₃)SCH₃)]

[PtCl ₂ (S-S)] ^a	Color	P.F. ^b (°C)	A.E. exp(teo)		
			%C	%H	%Cl
Via	amarillo	278d	17.6 (17.3)	3.2 (3.4)	17.3 (17.0)
Vib	amarillo	254d	17.5 (17.3)	3.4 (3.4)	16.9 (17.0)

^a S-S = H₃CSCCH(CH₃)CH(CH₃)SCH₃, a = configurómero *trans*,

b = configurómero *cis*

^b Puntos de fusión no corregidos

Los espectros de infrarrojo de ambos compuestos, muestran las bandas del ditióeter y una banda ancha en 320 y 315 cm⁻¹ (*trans* y *cis* respectivamente) que corresponde a la vibración ν (Pt-Cl). En ninguno de los espectros se observan las absorciones características de los grupos fluoroariltiolados empleados en éstas reacciones.

Tabla 16. Absorciones en IR de [PtCl₂(H₃CSCCH(CH₃)CH(CH₃)SCH₃)]

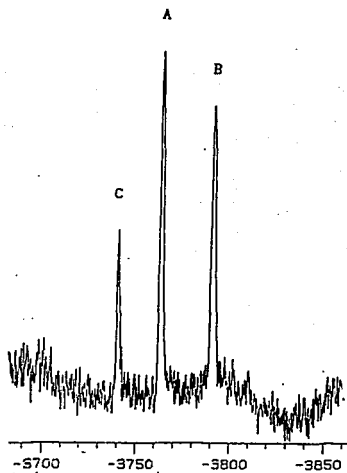
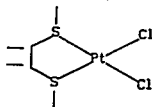
[PtCl ₂ (S-S)] ^a	Absorciones características en IR (cm ⁻¹)
Via	3010, 2980, 2920, 1450, 1420, 965, y 320
Vib	3010, 2960, 2915, 1440, 1410, 965, 950 y 315

^a S-S = H₃CSCCH(CH₃)CH(CH₃)SCH₃, a = configurómero *trans*,

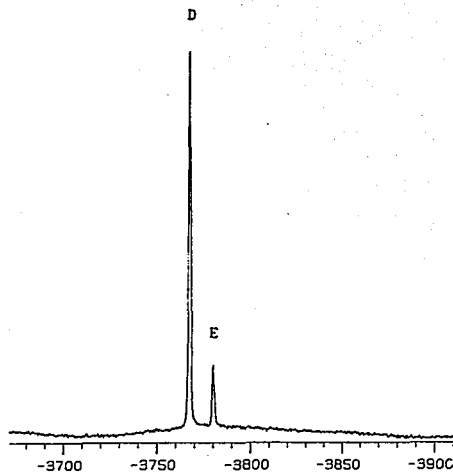
b = configurómero *cis*

En la figura 29, se muestran los espectros de RMN ¹⁹⁵Pt de estos compuestos. Como se puede observar, el configurómero *trans* presenta tres señales que corresponden a los confórmeros A, B y C, análogos a los descritos para los compuestos perazufrados II y III *trans* (página 28). La asignación realizada concuerda con el espectro de protón de este sistema y se basa en argumentos similares a los empleados en la discusión de los compuestos perazufrados *trans*.

RMN ^{195}Pt



TRANS



CIS

Figura 29. Espectros de RMN ^{195}Pt de $[\text{PtCl}_2(\text{S}-\text{S})]$ *trans* y *cis*

En la tabla 17, se muestran los datos de resonancia para el compuesto VIa, junto con las asignaciones correspondientes de cada córfmero.

Tabla 17. Datos^a de RMN ¹H y ¹⁹⁵Pt de [PtCl₂(S-S)] *trans*

RMN VIa	Asignación	δ(ppm) ^b	Integral	J(Hz)
¹ H	CH ₃	1.40m 1.45m	3.2	---
	SCH ₃ ^c	2.46pt ^c 2.55pt ^B 2.76pt ^A 2.82pt ^B	---	³ J(Pt-H) = 45.6
	CH-CH	3.04m 3.39m	1.0	---
¹⁹⁵ Pt ^d	Pt	-3740s ^c	5.4	---
	Pt	-3763s ^A	10.0	---
	Pt	-3790s ^B	8.8	---

^a Disolvente acetona, temperatura ambiente

^b Proposición en la asignación de córfmeros

^c pt = Pseudotriplete 1:4:1

^d Desacoplado de protón

En el caso del configurómero *cis*, la resonancia de platino muestra dos singuletes que corresponden a los córfmeros D y E (página 38). La asignación propuesta concuerda nuevamente con las señales observadas en el espectro de protón para este derivado y es congruente con los resultados obtenidos para los derivados del tipo II y III *cis*.

Los datos de RMN del configurómero VIb, se reúnen en la tabla 18.

De manera similar a los compuestos perazufrados II y III (*trans* y *cis*), fue estudiado el comportamiento dinámico en solución de estos derivados clorados. En las figuras 30 y 31, se presentan los espectros de platino a diferentes temperaturas.

Tabla 18. Datos^a de RMN ¹H y ¹⁹⁵Pt de [PtCl₂(S-S)] *cis*

RMN Vib	Asignación	δ(ppm) ^b	Integral		J(Hz)
¹ H	CH ₃	1.29d ^E	1.03	3.1	³ J(CH ₃ -CH) = 6.7
		1.36d ^D	10.0		
		1.55d ^E	1.03		
¹ H	SCH ₃ ^C	2.56pt ^E	3.2		³ J(Pt-H) = 45.7
		2.69pt ^E			
		2.75pt ^D			
¹ H	CH-CH	3.56m	1.0	---	
¹⁹⁵ Pt ^d	Pt	-3767s ^D	10.0	---	
	Pt	-3780s ^E	1.8	---	

^a Disolvente acetona, temperatura ambiente

^b Proporción en la asignación de conformeros

^c pt = pseudotriplete 1:1:1

^d Desacoplado de protón

En los espectros del configurómero *trans*, inicialmente se observan las tres señales asignadas previamente a los conformeros A, B y C y al incrementar la temperatura, ninguna de estas señales se ensanchan ni se acercan unas a otras. Esto significa que en el intervalo estudiado (25°C a 130°C en DMSO) no se presenta el proceso de inversión de los azufres S₁ y/o S₂. Desafortunadamente, no es posible obtener los espectros a más altas temperaturas, ya que el sistema empieza descomponer en solución, inclusive a 110°C.

El mismo caso se presenta para el configurómero *cis*, no se observa coalescencia y por lo tanto no existe inversión del azufre S₂^{*}, en el intervalo de temperaturas estudiado (25°C a 70°C en DMSO).

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para los compuestos con SC₆F₅ y SC₆HF₄, es posible concluir que la influencia *trans* de estos ligantes sigue la secuencia SC₆F₅>SC₆HF₄>>Cl (este resultado se encuentra apoyado por los resultados obtenidos en la sección 2.1.7 donde se discute la influencia *trans* de SC₆F₅ y de cloro utilizando datos cristalográficos).

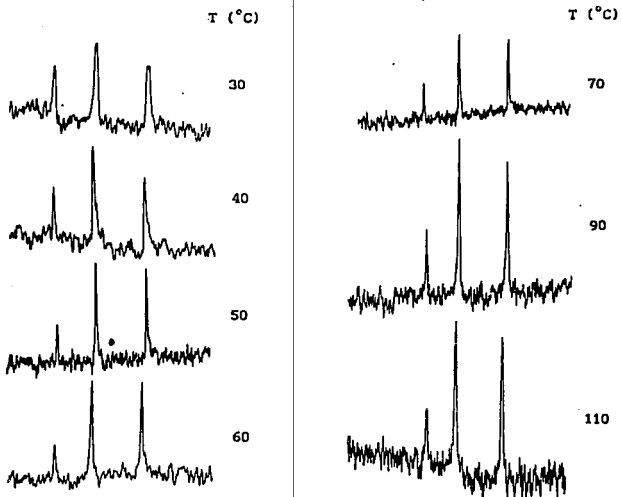


Figura 30. Estudio dinámico de $[\text{PtCl}_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ *trans*

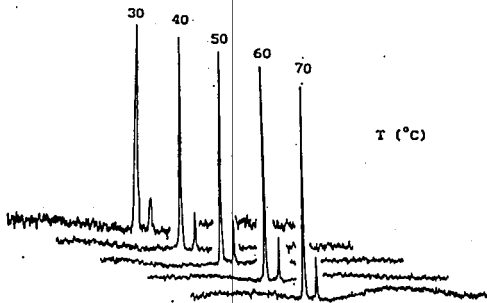


Figura 31. Estudio dinámico de $[\text{PtCl}_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ *cis*

En términos del mecanismo Haake-Turley, la facilidad con la que ocurre el desplazamiento interno de los pares electrónicos del azufre sigue la secuencia anterior y por lo tanto el proceso de inversión es más rápido para los compuestos con grupos tiolato que para los derivados con cloro.

Por otro lado, este comportamiento también puede ser explicado en función del mecanismo clásico en el cual el estado de transición es estabilizado por interacciones $pr-d\pi$ entre el azufre del ditioéter y el platino. Una estabilización extra de este estado de transición puede ser visualizada por interacciones $d\pi-d\pi$ entre los azufres de los grupos tiolato y el átomo de platino. Dicha estabilización extra es nula en los sistemas con cloro, por lo que el estado de transición es menos accesible que en los compuestos perazufrados.

De estos resultados surgen varias ideas relacionadas con los hechos experimentales observados en la formación de sistemas dinucleares:

a) Debido a que los grupos tiolato debilitan los enlaces Pt-S (de S-S) en compuestos mononucleares, es de esperar que estos grupos tiolato en posiciones puente de compuestos dinucleares, debiliten aún más los enlaces del platino con el ditioéter. Esto puede ser explicado considerando que el grupo tiolato puente se convierte en un mejor aceptor π , debido a la coordinación a un segundo átomo metálico, y provoca de esta manera que el enlace *trans* Pt-S (de S-S) se debilite (de hecho se conoce que cuando dos ligantes en posiciones *trans* poseen capacidades aceptoras π , el ligante que es mejor aceptor π debilita el enlace *trans* a sí mismo y por lo tanto ejerce una mayor influencia *trans*⁹⁰).

b) Este debilitamiento ocasiona que el proceso de inversión de los azufres del ditioéter sea más rápido para especies dinucleares con respecto a las mononucleares. De hecho, este efecto se observa en los compuestos binucleares perazufrados discutidos en la sección 2.3.2.

A lo largo de este capítulo se recurrirá varias veces a estas ideas con el propósito de explicar la reactividad de los metaloligantes II y III, frente a otro centro metálico.

Regresando a la ecuación 13, (pág. 61) el otro sistema obtenido es el compuesto polimérico VII/VIII, que corresponde a una formulación del tipo $[Pt(SR)_2]_n$, con $R = C_6F_5$, C_6HF_4 dependiendo del precursor II o III que haya sido utilizado en la reacción.

Ambos sistemas poliméricos, son sólidos amarillo-naranja, insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos más comunes (por ejemplo acetona,

etanol, metanol, cloroformo, diclorometano, hexano, DMSO, DMF) y presentan puntos de fusión mayores a 250°C.

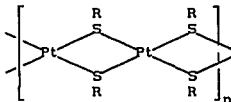
Debido a estas propiedades, estos compuestos fueron caracterizados únicamente por análisis elemental y por espectroscopía infrarroja (tabla 19).

Tabla 19. Análisis elemental y bandas de absorción en IR. de los compuestos VII y VIII

[Pt(SR) ₂] _n	A.E. exp(teo)			Absorciones características en IR (cm ⁻¹)
	%C	%H	%F	
VII R=C ₆ F ₅	24.9 (24.3)	--- (0.0)	32.3 (32.0)	1515, 1490, 1080, 980 y 850.
VIII R=C ₆ H ₄	25.5 (25.9)	0.5 (0.4)	27.1 (27.3)	1490, 1430, 1170, 910, 890, 850 y 710.

El análisis elemental concuerda con la fórmula mínima [Pt(SR)₂] y en el espectro de infrarrojo sólo se observan las bandas características del ligante fluoroazufrado empleado en cada caso.

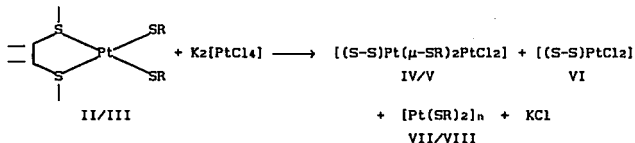
Como se ha reportado para otros casos^{15,21-24} e inclusive para [Pt(SC₆F₅)₂]_n²⁵, es bastante frecuente que se obtengan sistemas poliméricos cuando se trabaja con grupos tiolatos y metales del grupo del platino. Estos sistemas presentan características similares a las observadas en los derivados VII y VIII, por lo que se propone una estructura polimérica para estos dos sistemas.



R= C₆F₅, C₆H₄

Figura 32. Estructura propuesta para VII y VIII

Una vez presentada la caracterización de los sistemas obtenidos, es conveniente discutir la reacción entre los metaloligantes II/III y K₂[PtCl₄]. La interacción entre ambas especies produce un sistema bimetalico, una especie monometalica clorada, un compuesto polimérico y KCl.



II, IV, VII R = C₆F₅

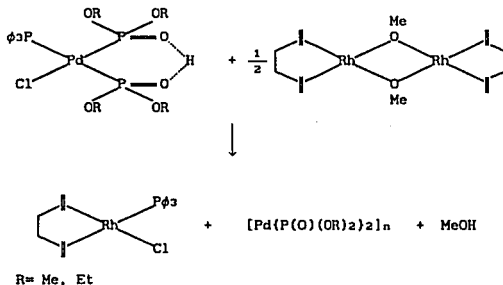
III, V, VIII R = C₆H₄

ecuación 14

Los compuestos bimetalicos son los productos mayoritarios de la reacción y los sistemas VI y VII/VIII, en todos los casos, son obtenidos en menor proporción.

Una posible explicación para este comportamiento inesperado, radica en la migración del ligante bidentado hacia el segundo centro metálico en el derivado binuclear provocada probablemente, por la labilización del enlace Pt-S (del ditióeter).

En sistemas heteronucleares Pd-Rh⁹¹ se ha encontrado que presentan un patrón similar, cuando se hace interaccionar dialquilfosfonatos de paladio como metaloligantes, con complejos de rodio.



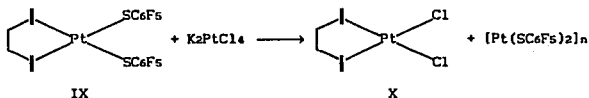
La migración de Cl y Pφ₃ hacia el átomo de rodio parece estar promovida,

principalmente, por la formación de la especie polimérica la cual es inerte, provocando con esto la ruptura de los enlaces más lábiles en la molécula: Pd-Cl y Pd-P₄s.

De hecho, cuando se utiliza un ligante con fuertes propiedades coordinantes en el compuesto de paladio, como la DPPE, y se efectúa la reacción en la mismas condiciones, se obtiene el sistema bimetalico [(DPPE)Pd(μ-P(O)(OR)₂)₂RhCOD].

Sin embargo cuando se emplea bipyridina, nuevamente se aislan la especie monometálica correspondiente y el polímero de paladio con dialquillfosfonatos.

En este contexto, se realizó una reacción análoga a la ecuación 11 (página 59) utilizando como ligante bidentado 1-5 ciclooctadieno, que es coordinativamente más débil que el 2,3-bis(metiltio)butano (S-S).



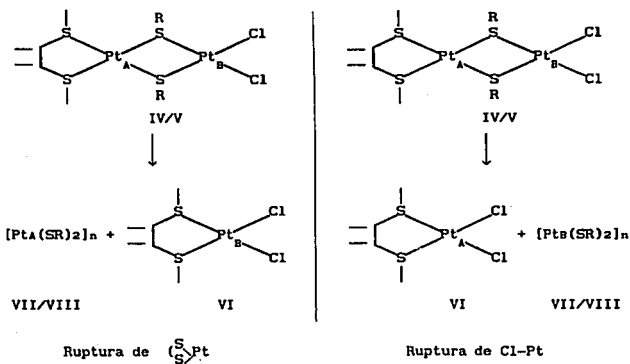
ecuación 15

Como se muestra en la ecuación 15, al realizar esta reacción únicamente se obtiene el derivado clorado X⁹² y el polímero fluoroazufrado correspondiente.

Estos resultados apoyan la explicación propuesta para los sistemas obtenidos en el presente trabajo. Los enlaces (S-S)-Pt se labilizan, de tal manera que el ligante bidentado puede ser sustituido por grupos tiolato para dar lugar a la formación de una especie más inerte: [Pt(SR)₂]_n.

También se puede proponer, con los mismos argumentos, que los átomos de cloro migran al primer centro metálico del derivado bimetalico IV/V. Así, la ruptura ocurriría en los enlaces Pt-Cl, y por lo tanto se explicaría la formación de las especies monometálicas y poliméricas.

En el siguiente esquema y a manera de resumen, se ejemplifican las dos explicaciones propuestas para el comportamiento observado.



Esquema 3. Migración de ligantes

Ambas propuestas implican que el sistema dinuclear es inestable en solución y dado que es muy poco soluble en el medio de reacción, es posible sugerir que por esta razón, los productos de rearrreglo VI y VII/VIII se obtienen en muy poca cantidad.

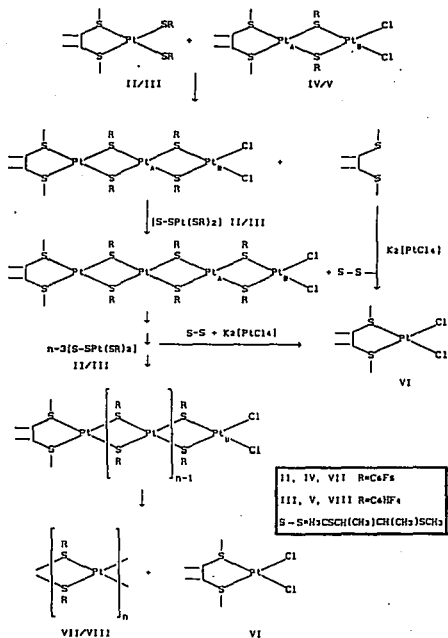
Por último, se puede plantear una tercera explicación basada en la interacción entre el compuesto monometálico II/III y el compuesto bimetalico IV/V. La especie II/III puede actuar como metaloligante, sustituyendo al ditionoéter de IV/V y formando un sistema trimetalico.

El ligante libre S-S puede reaccionar con $K_2[PtCl_4]$ para formar el compuesto VI (de hecho esta reacción se realiza para obtener la materia prima I, análoga a VI).⁷⁵

La reacción entre II/III y el sistema trimetalico, provocarían el crecimiento de la cadena a un sistema tetrametalico, posteriormente la interacción entre este último y II/III, generaría un sistema pentametalico, y así sucesivamente se explicaría la formación del polímero.

La terminación de la cadena se daría única y exclusivamente, si el polímero es cíclico, de tal manera que tanto el ditionoéter terminal de un lado de la cadena y los átomos de cloro del otro, formaran junto con un átomo de

platino el derivado VI (ver esquema 4).

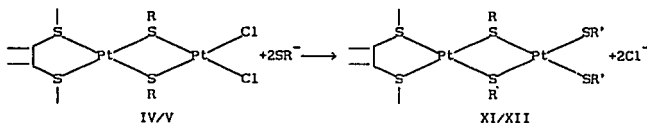


Esquema 4. Interacción con metaloligantes

Evidentemente esta propuesta es más complicada que las anteriores, ya que prácticamente todas las interacciones intermoleculares serían posibles y dependerían de la concentraciones en solución de las especies involucradas. De cualquier manera este punto también ayudaría a explicar la baja proporción en que son aislados los subproductos VI y VII/VIII.

2.3.2 Compuestos bimetalícos perazufrados

Para obtener compuestos bimetalícos perazufrados de platino, se utilizaron diferentes rutas de reacción. Las dos primeras se basan en la ecuación 12 propuesta en el inicio de la sección 2.3.



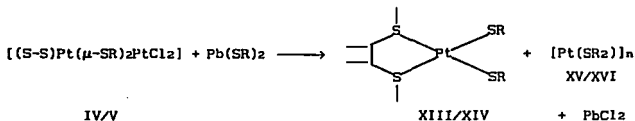
IV, XI R= C₆F₅

V, XII R= C₆H₄

ecuación 12

Cuando se utilizó como fuente de los grupos tiolato, las sales de plomo correspondientes, se obtuvieron: el compuesto monometalíco perazufrado XIII/XIV, la especie polimérica XV/XVI y en muy poca cantidad el sistema bimetalíco XI/XII (ecuación 12.1).

Los compuestos XIII/XIV y XV/XVI, corresponden respectivamente a los derivados II/III y VII/VIII cuya caracterización ya ha sido discutida en apartados anteriores. En el caso de las especies monometalícas perazufradas XIII y XIV, se obtuvieron los compuestos XIIIa, XIIIb, XIVa y XIVb (a= configurómero *trans*, b= configurómero *cis*) debido a que las reacciones se realizaron por separado para los configurómeros *trans* y *cis*, de los precursores bimetalícos clorados.



IV, XIII, XV R= C₆F₅
 V, XIV, XVI R= C₆H₅

ecuación 12.1

Al cambiar la fuente de grupos tiolato por HSR/NET₃ en las mismas condiciones de reacción, se modificaron las proporciones de los productos obtenidos. En este caso se aisló como producto mayoritario el derivado bimetalúico perazufrado (XI/XII) y en muy poca cantidad el compuesto monometalúico y la especie polimérica. Los complejos tipo XI/XII son sólidos amarillo-naranja, solubles en acetona, etanol y metanol; parcialmente solubles en cloroformo y diclorometano; e insolubles en agua y hexano.

En la tabla 20, se presentan los datos obtenidos para estos compuestos bimetalúicos perazufrados en lo que respecta a puntos de fusión, análisis elemental, peso molecular y bandas de absorción en el infrarrojo.

Tabla 20. Punto de fusión, análisis elemental, peso molecular e IR de XI/XII

Compuesto ^a	P.F. ^b (°C)	A.E. EXP(TEO)	P.M. EXP(TEO)	Bandas de absorción en I.R. (cm ⁻¹)
XIa	175d	%C=27.4(27.0) %H= 1.5(1.0) %S=14.1(14.4)	1280 (1337)	2910, 1510, 1487, 1080, 975 y 850
XIb	184d	%C=27.2(27.0) %H= 1.3(1.0) %S=14.8(14.4)	1315 (1337)	2910, 1510, 1485, 1080, 980 y 850
XIIa	216d	%C=29.0(28.5) %H= 1.6(1.4) %S=14.9(15.2)	1237 (1265)	2915, 1490, 1434, 1378, 1225, 1170, 913, 887 y 711
XIIb	228d	%C=29.5(28.5) %H= 1.9(1.4) %S=15.7(15.2)	1220 (1265)	2915, 1490, 1430, 1375, 1220, 1170, 910, 888 y 710

^a a= sistemas derivados del configurómero *trans*; b= sistemas derivados del configurómero *cis*.

^b Puntos de fusión no corregidos.

Tanto los datos de análisis elemental como los de peso molecular son congruentes con la formulación propuesta, $[(S-S)Pt(\mu-SR)_2Pt(SR)_2]$. El espectro de infrarrojo muestra en todos los casos, las bandas asignables al ditioéter y las correspondientes a los grupos SR^- .

Estas últimas son más anchas que las observadas para los compuestos bimetalícos clorados y para los compuestos monometalícos perazufrados. Por otro lado, la ausencia de las bandas asignables a la vibración ν (Pt-Cl), confirma la sustitución completa de los átomos de cloro en el precursor clorado por los grupos fluoroariltiolados.

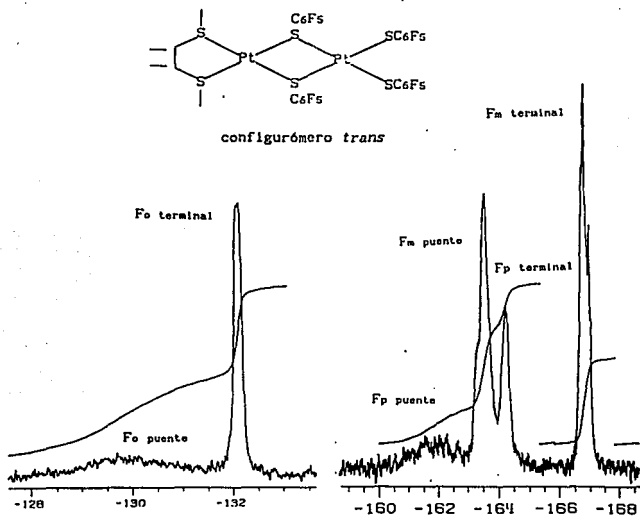


Figura 33. Espectro de RMN ^{19}F de $[(S-S)Pt(\mu-SC_6F_5)_2Pt(SC_6F_5)_2]$ trans

En la figura 33, se muestra el espectro de RMN ^{19}F del sistema $[(S-S)Pt(\mu-SC_6F_5)_2Pt(SC_6F_5)_2]$ trans (XIa). A campo bajo se observan las

señales asignables a los átomos de flúor *orto*, la señal ancha indica que los grupos ^{-}SR están involucrados en un proceso dinámico de interconversión de isómeros a la temperatura de estudio. A su vez, la señal fina indica que los grupos tiolato no presentan diferentes posiciones relativas en solución.

Tomando en cuenta la formulación establecida por análisis elemental y por el peso molecular, la señal fina corresponde a los grupos tiolato terminales donde la libre rotación del átomo de azufre es muy rápida para la escala de tiempo de RMN y solamente se observa la señal promedio de los grupos ^{-}SR terminales.

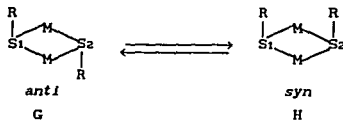
De esta manera, la señal ancha corresponde a los grupos tiolato puente que se encuentran en diferentes ambientes magnéticos (generados por la existencia de diversos isómeros) y que a temperatura ambiente y en RMN ^{19}F , el intercambio entre ellos es muy rápido.

De forma similar, en $\delta = -161.88$, $\delta = -163.55$ y $\delta = -164.24$ ppm, se observan tres señales cuyas integrales relativas aproximadas 0.5:1:0.6 ($A=2.1$, ver tabla 21) concuerdan con la asignación F_{para} puente, F_{meta} puente y F_{para} terminal, respectivamente. Finalmente, la señal desplazada a campo alto corresponde a F_{meta} terminal.

En todos los casos las señales de los grupos puente son más anchas que las de los grupos terminales y la relación puente/terminal para los átomos de flúor en posición *orto* es 1:1.1, en posición *meta* es \approx 1:1 y en posición *para* es \approx 1:1.2. Estos valores son muy cercanos a la relación teórica 1:1, que se espera para el sistema propuesto.

Como se mencionaba en párrafos anteriores, las señales anchas se explican por la presencia de diversos isómeros en solución, involucrados en un proceso dinámico. Ahora bien, la existencia de diferentes isómeros puede deberse:

- 1) a los conformeros que pueden existir dependiendo de las posiciones relativas de los grupos metilo del ditióeter (invertómeros A, B y C) y/o,
- 2) a la presencia de isómeros *anti* y *syn*, dependiendo de las posiciones relativas de los sustituyentes C_6F_5 en los grupos tiolato puente.



La primera de las propuestas es descartada en considerando los siguientes hechos. El primero radica en que en la región de los protones tiometílicos en la resonancia protónica, se observan únicamente dos singuletes anchos que, en principio, podrían corresponder a los confórmers debidos al ditióeter (figura 34).

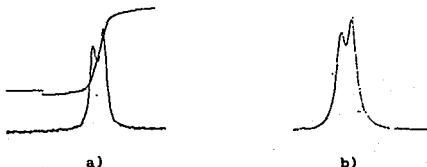


Figura 34. Zona de protones tiometílicos de XIa, a) espectro experimental y b) espectro simulado.

Sin embargo, en la zona de los metilos de la cadena hidrocarbonada solamente se observa un multiplete ancho, aparentemente indicando que la inversión de los átomos de azufre del ligante bidentado es muy rápida a temperatura ambiente y que solamente es posible observar una estructura promedio entre los invertómeros A, B y C.

El segundo hecho se basa en que en los espectros de protón de las especies *cis* de los compuestos binucleares XI y XII, nuevamente se observan dos singuletes anchos en la zona de los protones del SCH₃. Dado que el mismo patrón se presenta tanto en los configurómeros *trans* y *cis*, como al comparar los derivados con $\bar{\text{SCeFs}}$ con respecto a los que contienen $\bar{\text{SCeHF}}_4$, la propuesta 2 (pág. 76) es la más probable.

Así, se propone que en solución existen dos isómeros, *anti* y *syn* (G y H) para el compuesto $[(\text{S-S})\text{Pt}(\mu\text{-SCeFs})_2\text{Pt}(\text{SCeFs})_2]$ XIa (figura 35).

Esta propuesta necesariamente implica que la inversión de los átomos de azufre del ditióeter es más rápida que la correspondiente a los átomos de azufre de los grupos tiolato puente. Esto puede ser explicado considerando que los enlaces Pt-(S-S) se debilitan por efecto de la formación del puente entre los dos centros metálicos.

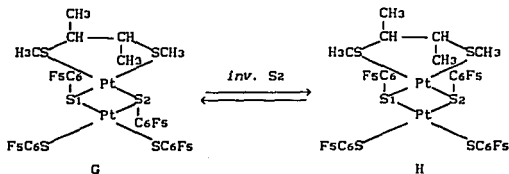


Figura 35. Isómeros de XIa

De hecho se conoce que el metalociclo $M(\mu\text{-SR})_2N$ es muy estable y como se propone posteriormente para explicar la formación de polímeros, los grupos tiolato puente pueden debilitar los enlaces de los ligandos auxiliares del complejo.

En la tabla 21 se proporcionan los datos espectroscópicos del compuesto XIa y se indican las asignaciones realizadas.

Tabla 21. Datos^a de RMN de ^1H y ^{19}F de $[(S\text{-}S)\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ configurómero *trans*

RMN de XIa	Asignación ^b		δ (ppm) ^c	Integral	
^1H	CH ₃		1.18m	3.3	
	SCH ₃		2.86s ^G	1.1	3.1
			2.89s ^H	1.0	
	CH-CH		3.81m	1.0	
^{19}F	F _{orto}	^p	-129.87sa	1.0	≈ 2.2
		^t	-132.14pd	1.1	
	F _{meta}	^p	-163.55sa	A ^d	≈ 2.2
		^t	-166.84m	1.1	
	F _{para}	^p	-161.88sa	A ^d	≈ 1.0
		^t	-161.24m		

^a Disolvente acetona, temperatura ambiente

^b Posiciones de los grupos SR i^o p= puente, t= terminal

^c SA= señal ancha, pd= pseudodoblete

^d Integral de señales traslapadas A = 2.1

La asignación de las señales en $\delta = 2.86$ y $\delta = 2.89$ ppm (tabla 21) a los isómeros G y H respectivamente, se encuentra en términos de que el isómero G (*anti*) es el que presenta el menor impedimento estérico, por lo que se sugiere que es el que se encuentra en mayor proporción.

Debido a la complejidad de las señales, desafortunadamente no fué posible obtener las constantes de acoplamiento de los diversos núcleos activos y en el caso de los protones del grupo SCH₃ no se observa el acoplamiento ³J Pt-H. Este fenómeno ha sido observado anteriormente en especies bi o polimetálicas, en las cuales el tiempo de relajación T₁ del platino, es muy corto y provoca que los satélites de platino se ensanchen e inclusive no puedan ser detectados.²³

Respecto al configurómero *cis* de [(S-S)Pt(μ -SC₆F₅)₂Pt(SC₆F₅)₂] (XIb) en el espectro de RMN ¹⁹F de la figura 36, se observan nuevamente para los átomos de flúor orto dos señales, una ancha que corresponde a los grupos fluorocazufrados puente y un pseudodoublete asignable a grupos $\bar{S}C_6F_5$ terminales. Las señales se encuentran ligeramente sobrepuestas pero las integrales relativas son aproximadamente 1:1.2.

Hacia campo alto, se encuentran las señales de F para puente, las F para terminal y F *meta* puente que están sobrepuestas, y por último la de F *meta* terminal.

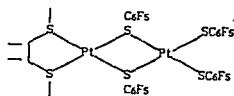
Las integrales relativas de estas tres señales son 1:3:2, y considerando que la integral de 3 corresponde a 1 para F para terminal y 2 para F *meta* puente, la relación puente/terminal para este compuesto es 1:1 (ver tabla 22).

En el espectro de protón, se presenta la misma situación de dos singletes anchos en la zona de protones tiometílicos, los cuales son asignados a los isómeros G y H. Esto confirma como se mencionó anteriormente, que estas señales corresponden a isómeros debidos a las posiciones de los sustituyentes en el puente y no a las del ditioéter. El cambio de configurómero únicamente se ve reflejado en pequeños cambios en el desplazamiento de las señales y ligeramente en la forma de éstas.

De manera similar a XIa, no fue posible obtener constantes de acoplamiento para este derivado, ni observar los satélites de platino de los protones de SCH₃.

En la tabla 22 se muestran los datos de RMN ¹H y ¹⁹F del configurómero *cis* (XIb) discutido anteriormente, así como las asignaciones propuestas para las señales observadas.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



configurómero *cis*

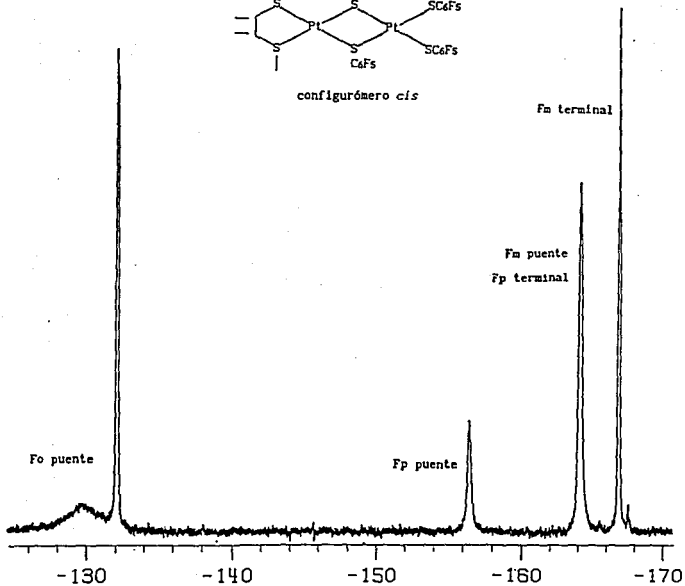


Figura 36. Espectro de RMN ^{19}F de XIb

Tabla 22. Datos^a de RMN de ¹H y ¹⁹F de [(S-S)Pt(μ-SC₆F₅)₂Pt(SC₆F₅)₂] configurómero *cis*

RMN de Xib	Asignación ^b	δ(ppm) ^c	Integral		
¹ H	CH ₃	1.15m	3.0		
	SCH ₃	3.00s ^c	1.5		
		3.03s ^H	1.0		
	CH-CH	3.82m	1.0		
¹⁹ F	F _{orto}	P	-129.82sa	3.8	
		t	-132.17pd		
	F _{meta}	P	-164.24sa	Λ ^d	6.0
		t	-166.97pt	2.0	
	F _{para}	P	-156.57sa	1.0	
		t	-164.24m	Λ ^d	

^aDisolvente acetona, temperatura ambiente

^bPosiciones de los grupos SR | p= puente, t= terminal

^csa= señal ancha, pd= pseudodoublete, pt= pseudotriplete

^dIntegral de señales sobrepuestas Λ= 3.02

Ahora bien, los derivados bimetalicos con ⁻SC₆HF₄ presentan características similares a los descritos anteriormente con ⁻SC₆F₅.

En la tabla 23, se presentan los datos de la resonancia de protón y de flúor del configurómero *trans* de [(S-S)Pt(μ-SC₆HF₄)₂Pt(SC₆HF₄)₂] (XIIa).

En el espectro de RMN ¹H, solamente se observa una señal para los protones tiometilicos, indicando la presencia de únicamente un isómero (G ó H) o bien que las señales de ambos isómeros se encuentran sobrepuestas.

En la región de los protones aromáticos se identifican dos señales anchas (una de ellas se presenta como un triplete de tripletes un poco ensanchado) asignables al protón del grupo ⁻SC₆HF₄ en posición puente. Desplazado ligeramente hacia campo alto, se observa un multiplete, causado por la sobreposición de dos tripletes de tripletes que corresponden a los protones aromáticos de los grupos tetrafluorotiofenolato en posición terminal.

Esta zona del espectro se explica por la presencia de los isómeros G y H, cuyo proceso de interconversión a temperatura ambiente, aún no es muy rápido.

Tabla 23. Datos^a de RMN de ¹H y ¹⁹F de [(S-S)Pt(μ-SC₆H₄)₂ Pt(SC₆H₄)₂] configurómero *trans*.

RMN de XIIa	Asignación ^b	δ(ppm) ^c	Integral		
¹ H	CH ₃	1.19m	3.0		
	SCH ₃	2.95m	2.9		
	CH-CH	3.82m	1.0		
	SC ₆ H ₄	p	7.03tt 7.15sa	1.1	
		t	6.71tt ^H 6.78tt ^C	1.0 1.2	1.1
¹⁹ F	F _{orto}	p	-129.38sa ^H	1.0	2.0
		t	-132.50m	3.5	
	F _{meta}	p	-140.98sa ^C -143.06sa ^H	1.3	2.1
		t	-143.41m ^H	2.1	
			-143.98m ^C	1.3	

^a Disolvente acetona, temperatura ambiente

^b Posiciones de los grupos SR: p= puente, t= terminal

^c sa= señal ancha

En la figura 37, se muestra el multiplete correspondiente a los grupos terminales y su simulación, utilizando la relación isomérica G/H 1.17:1, las constantes de acoplamiento $^3J_{F_m-H} = 10.26$ Hz y $^4J_{F_o-H} = 7.01$ Hz y los desplazamientos de la tabla 23.

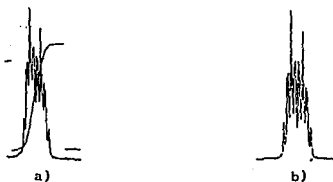


Figura 37. Zona de protones aromáticos de XIIa, a) experimental b) simulado

El espectro de flúor de este compuesto es más complicado que los anteriores, debido a que presenta señales para cada uno de los isómeros G y

H. En la zona de flúores orto se observan, una señal ancha correspondiente a los grupos fluoroazufrados en posición puente y una señal más fina que se asigna a las posiciones terminales.

En función de los valores de las integrales relativas y suponiendo una relación isomérica G:H 1.25:1, se propone que la señal en $\delta = -129.38$ ppm corresponde al isómero H (puente) y la señal en $\delta = -132.50$ ppm es generada por la sobreposición de tres señales, isómero H (terminal) e isómero G (puente y terminal).

La zona de los flúores *meta*, es más clara a este respecto (figura 38) ya que se observan cuatro señales, dos de ellas anchas (asignables a las posiciones puente) y las restantes más finas (asignables a las posiciones terminales).

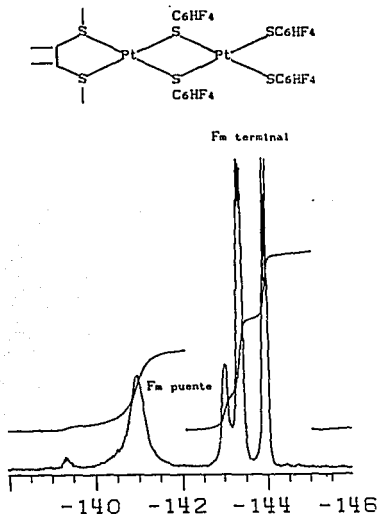


Figura 38. Zona de Fluores *meta* XIIIa

Comparando las integrales de las señales de los extremos (puente/terminal 1.3:1.3) y de las señales internas (I= 2.1), se propone que las primeras corresponden al isómero G y las segundas al isómero H, obteniéndose así una relación G:H igual a 1.24:1

Esta relación concuerda satisfactoriamente con la relación determinada con la simulación del espectro de protones aromáticos.

Cabe mencionar que en las asignaciones propuestas, la relación flúores puente/flúores terminales para un mismo isómero es aproximadamente 1:1, como se espera teóricamente para este compuesto.

Por último, en la tabla 24, se proporcionan los datos de la resonancia de protón y de flúor del configurómero *cis* de $[(S-S)Pt(\mu-SC_6HF_4)_2Pt(SC_6HF_4)_2]$ (XI**ib**). Ambos espectros son más sencillos que los discutidos anteriormente pero presentan las mismas características.

En la región de protones tiometílicos se observan dos singuletes asignables a los isómeros G y H en una relación isomérica 1.1:1 respectivamente.

En la zona de protones aromáticos se observan dos señales anchas ligeramente sobrepuestas que corresponden a los grupos fluoroazufrados en posición puente, y un pseudotriplete de tripletes que se asigna a los grupos SC_6HF_4 en posición terminal. Por analogía al compuesto XII**a**, se puede proponer que las dos señales anchas indican la presencia de los dos isómeros G y H, y en principio, deberían esperarse dos tripletes de tripletes para los grupos terminales

De esta manera se realizó una simulación de la señal experimental de estos últimos, utilizando los desplazamientos de la tabla 24, la relación isomérica G/H 1.1:1 y $^3J_{F_m-H} = 9.2$ Hz, $^4J_{F_o-H} = 7.7$ Hz, generando así el espectro experimental.

El espectro de RMN ^{19}F , muestra las señales correspondientes a los grupos puente y terminal, en una relación 1:1 como teóricamente se espera para este derivado. Sin embargo no se observa que las señales de los grupos terminales indiquen la presencia de los isómeros G y H como se identificó en el análogo XII**a**. Esto puede deberse a que a la temperatura de estudio, en la resonancia de flúor las señales de los isómeros estén en coalescencia o bien se encuentren sobrepuestas.

Es evidente que algunas de las asignaciones propuestas para explicar los espectros de los compuestos del tipo XI y XII, pueden ser comprobadas realizando estudios de resonancia a temperatura variable.

Desafortunadamente, este tipo de sistemas descomponen en solución alrededor

de 40°C y por otro lado, su solubilidad disminuye en forma considerable al bajar la temperatura.

Tabla 24. Datos^a de RMN de ¹H y ¹⁹F de [(S-S)Pt(μ-SC₆HF₄)₂ Pt(SC₆HF₄)₂] configurómero *cis*.

RMN de Xib	Asignación ^b	δ(ppm) ^c	Integral		
¹ H	CH ₃	1.23m	3.0		
	SCH ₃	2.85m ^H	1.0	2.9	
		2.88m ^G	1.1		
	CH-CH	3.91m	1.0		
	SC ₆ HF ₄	p	7.16su	1.1	
			7.27sa		
t		6.79tt ^H	1.0	1.0	
	6.80tt ^G	1.1			
¹⁹ F	F _{orto}	p	-130.82sa	1.0	2.0
		t	-132.75m	1.0	
	F _{meta}	p	-140.76sa	1.0	2.1
		t	-143.48m	1.1	

^a Disolvente acetona, temperatura ambiente

^b Posiciones de los grupos SR: p = puente, t = terminal

^c sa = señal ancha

De esta manera y correlacionando todos los resultados obtenidos tanto al cambiar de ligante fluoroazufrado como de configurómero, así como tomando en cuenta los datos de análisis elemental y peso molecular, se sugiere que estos compuestos bimetalícos presentan en solución, a temperatura ambiente y en soluciones acetónicas, un proceso de inversión muy rápido en los azufres del ditióéster S-S.

Esto puede ser causado, probablemente, por un debilitamiento de los enlaces (S-S)-Pt debido a la presencia del metalociclo Pt(μ-SR)₂Pt. Por otro lado, en las mismas condiciones, la inversión de los átomos de azufre que forman el puente entre ambos centros metálicos es más lenta y permite identificar dos isómeros. Dado que los isómeros posibles son el *anti* y el *syn*, G y H respectivamente, se propone que el que presenta menor impedimento estérico es el isómero preferencial.

Con base en la discusión anterior, en la siguiente figura se muestran las

estructuras que se proponen para los compuestos bimetalicos obtenidos.

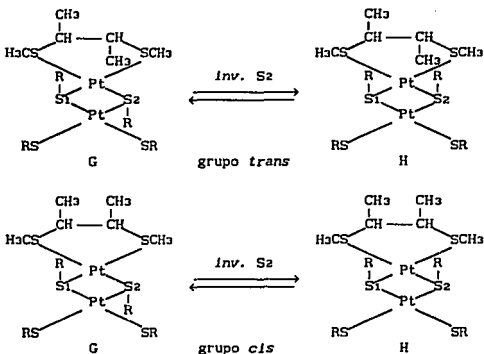


Figura 39. Estructuras y conformeros propuestos para $[(S-S)Pt(\mu-SR)_2Pt(SR)_2]$ R= C_6F_5 , C_6H_4

Ahora bien, retomando los productos obtenidos al realizar la reacción propuesta en la ecuación 12 (pág 73), se observa que cuando se impide la formación de polímero $[Pt(SR)_2]_n$, se obtiene el sistema bimetalico perazufrado. Esta situación se presentó cuando se empleó NEt_3 , la cual se ha utilizado en otros sistemas metal-tiolato para evitar polimerización.⁹⁴ Por otro lado, el compuesto bimetalico perazufrado ya sintetizado, no se rearregla para formar las especies monometálicas y polimetálicas, lo cual indica que estos compuestos binucleares son inertes en reacciones intramoleculares. Esto descartaría, en principio, la propuesta de que los rearreglos son promovidos por la migración de los ligandos terminales hacia otro centro metálico (ver estas propuestas para los análogos clorados en la página 71).

Sin embargo, lo que es posible afirmar, en las reacciones para obtener sistemas bimetalicos clorados y perazufrados, es que los productos mono y polimetálicos se generan si la formación de $[Pt(SR)_2]_n$ no se encuentra impedida.

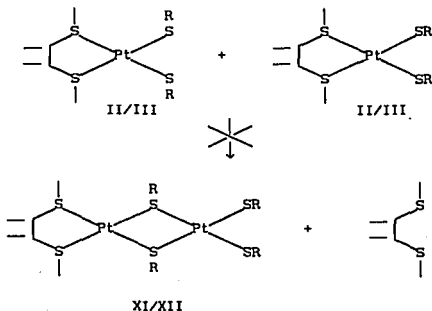
Esta situación dependerá por lo tanto del mecanismo de reacción que opere en las diversas reacciones efectuadas. Es decir, se sugiere que el sistema dinuclear se produce por un mecanismo de reacción diferente al que se presenta en la formación de los productos de "rearrreglo". Estos diversos mecanismos de reacción estarán en función de las especies que se encuentren presentes en solución y de las interacciones intermoleculares que estén favorecidas.

Así, si se modifica el camino de reacción de tal manera que se impida la formación del polímero, se producirá el compuesto bimetalíco.

En el caso de la ecuación 12 (pág. 73) esta situación se presenta cuando se utiliza trietilamina la cual puede bloquear determinadas posiciones de coordinación vacantes y evitar que se formen nuevos enlaces M-SR.

En el caso de la ecuación 11 (obtención de análogos clorados) y bajo los argumentos discutidos en este apartado, la formación de los productos aislados es explicada más adecuadamente por la tercera propuesta (página 72). El factor que limita la formación del polímero es la baja solubilidad de las especies que interaccionan para producir $[Pt(SR)_2]_n$.

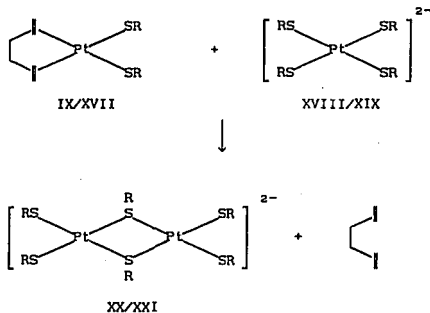
Finalmente, cuando la formación del polímero se encuentra favorecida, necesariamente ocurre la ruptura de los enlaces (S-S)-Pt. En los compuestos monometalícos tipo II/III, estos enlaces son lo suficientemente fuertes como para interaccionar con otro metaloligante y formar estructuras poliméricas (ecuación 16).



II, XI R= C₆F₅ ; III, XII R= C₆H₅

ecuación 16

Tampoco se observó ninguna reacción entre II/III y metaloligantes del tipo $K_2[Pt(SR)_4]$, a pesar de que la mezcla de reacción se mantuvo 48 horas bajo reflujo. Sin embargo, cuando se utilizó un ligante bidentado coordinativamente más débil en derivados del tipo II/III (como 1,5-ciclooctadieno) se observó un desplazamiento de este último para formar nuevos enlaces Pt-SR y producir las especies dinucleares XX y XXI (ecuación 17). La caracterización de estos nuevos compuestos bimetalicos homotiolato será discutida en el inciso 2.3.3.



IX, XVIII, XX R=C₆F₅
 XVII, XIX, XXI R= C₆H₅

ecuación 17

Ahora bien, el comportamiento observado en las reacciones discutidas anteriormente, indica que la presencia de un ligante coordinado débilmente al átomo metálico, favorece la formación de enlaces metal-tiolato. Así y en función de los resultados obtenidos, se puede proponer que en los compuestos bimetalicos clorados IV/V y perazufrados XI/XII, los enlaces ditióeter-platino se encuentran más debilitados que en los compuestos monometalicos II/III. De esta manera, el ditióeter puede convertirse en un ligante lábil en los complejos binucleares y por lo tanto es más factible la sustitución de este ligante por grupos SR .

Es posible que el debilitamiento del enlace (S-S)-Pt en especies

dinucleares, esté provocado por los requerimientos electrónicos del metalociclo Pt-(μ -SR)₂-Pt (interacciones π).

De hecho, se conoce que los enlaces M-SR en este tipo de anillos son relativamente fuertes. Por ejemplo, los grupos SR difícilmente son substituidos por otros ligantes puente o bien, la ruptura del puente entre ambos centros metálicos se presenta solamente con ligantes fuertemente coordinantes y en condiciones energéticas de reacción (ver antecedentes).

2.3.3 Compuestos bimetalicos homotiolato

Los compuestos K₂[(RS)₂Pt(μ -SR)₂Pt(SR)₂] R= C₆F₅, C₆H₄, se obtuvieron mediante la reacción expresada por la ecuación 17. En las dos reacciones se observó la presencia de ciclooctadieno libre en el medio de reacción.

Ambos compuestos dinucleares, son sólidos de color naranja, solubles en acetona, etanol y metanol; parcialmente solubles en agua; e insolubles en cloroformo y hexano. En la tabla 25 se presentan los puntos de fusión y datos de análisis elemental y conductividad iónica de estos sistemas.

Tabla 25. Puntos de fusión, análisis elemental y conductividad iónica de K₂[(RS)₂Pt(μ -SR)₂Pt(SR)₂] R= C₆F₅ (XX), C₆H₄ (XXI)

Compuesto	P.F. (°C)	A.E. exp(teo)				Δ^a cm ² ohm ⁻¹ mol ⁻¹
		%C	%H	%S	%F	
XX	>250	25.9 (26.0)	--- (11.7)	10.8 (11.7)	34.4 (34.3)	184.45
XXI	>250	36.1 (36.1)	2.4 (2.1)	9.4 (9.6)	28.4 (29.3)	166.52

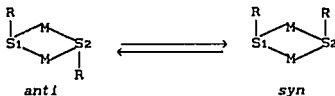
^a Δ^a = 160-200 cm² ohm⁻¹ mol⁻¹ para electrolitos 2:1 en acetona

Los datos de análisis elemental y de conductividad son congruentes con la formulación dimérica propuesta. Las bandas de absorción en el infrarrojo indican la presencia de los grupos fluoroazufrados correspondientes en cada especie dinuclear (tabla 26).

Tabla 26. Bandas en IR de $K_2[Pt_2(SR)_6]$ R=C₆F₅ (XX), C₆F₄H (XXI)

Compuesto	Bandas características en IR (cm ⁻¹)
XX	1510, 1480, 1085, 970 y 855
XXI	1490, 1435, 1230, 1170, 915, 880, 835 y 717

De manera similar a las especies bimetalicas XI y XII, los compuestos XX y XXI pueden presentar dos conforméromos en solución, *anti* y *syn*, dependiendo de las posiciones relativas de los grupos fluoroariltiolados que se encuentran formando el puente entre ambos centros metálicos.



En el espectro de RMN ¹⁹F de $K_2[Pt_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ a temperatura ambiente (figura 40), se puede identificar las señales de los átomos de flúor de los grupos SR⁻ puente y las correspondientes a los grupos SR⁻ terminales. Las primeras se presentan como señales anchas, debido a la rápida interconversión de ambos conforméromos por la inversión de un azufre a la temperatura de estudio. Las señales de los grupos terminales, muestran el patrón característico un sistema A₂B₂C, frecuentemente observado para ⁻SC₆F₅.¹⁵

Las intensidades relativas de ambos grupos de señales 1:2 (puente:terminal) son consistentes con los esperado para este tipo de sistemas dinucleares. De forma análoga a los derivados XI y XII, las señales asignadas a los grupos puente, se encuentran desplazadas a campo más bajo que las correspondientes a los grupos terminales.

Este hecho es explicable en función de la mayor demanda electrónica que experimentan los azufres tricoordinados (Pt-S(R)-Pt) con respecto a los átomos de azufre dicoordinados (Pt-S-R).

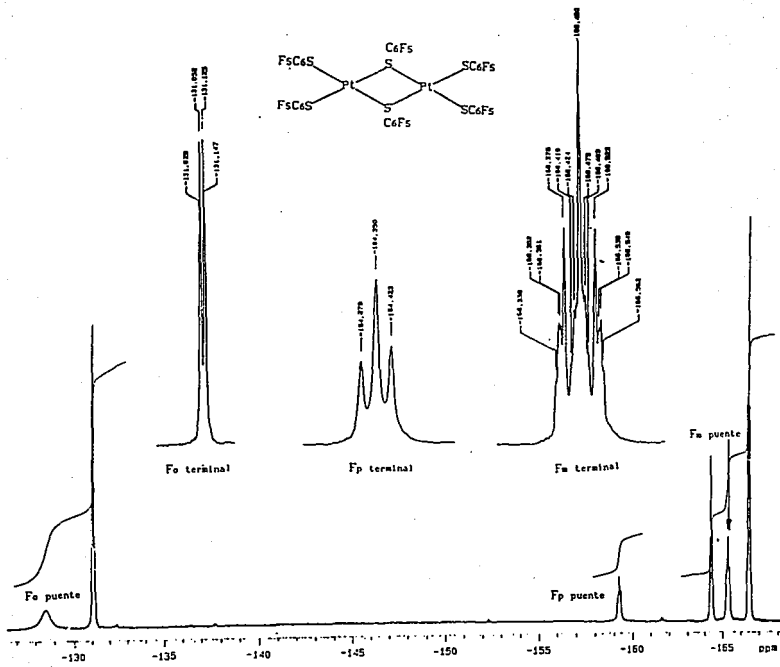


Figura 40. Espectro de RMN ^{19}F de $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$

En la tabla 27, se presentan los parámetros de RMN ^{19}F del compuesto XX, así como las asignaciones realizadas.

Tabla 27. Datos^a de RMN ^{19}F de $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{Fs})_2(\text{SC}_6\text{Fs})_4]$

RMN de XX	Asignación ^b	δ (ppm) ^c	Integral		J(Hz)	
^{19}F	F _{orto}	p	-128.50sa	1.0	2.1	$^3J_{\text{F}_o\text{-F}_m} = 27.5$
		t	-131.09dd	2.1		
	F _{meta}	p	-165.32sa	1.0	1.9	$^3J_{\text{F}_m\text{-F}_p} = 27.5$
		t	-166.53m	2.0		
	F _{para}	p	-159.19sa	1.0	1.0	$^3J_{\text{F}_o\text{-F}_p} = 10.0$
		t	-164.37m	1.9		

^a Disolvente acetona, temperatura ambiente

^b Posiciones de los grupos SR: p= puente, t= terminal

^c sa= señal ancha

Cabe señalar que, recientemente, Usón y colaboradores⁹⁵ han reportado la síntesis de $(\text{NMe}_4)_2[\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{Fs})(\text{SC}_6\text{Fs})]_2$ a partir de $(\text{NMe}_4)_2[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{Fs})_4]$ y HCl. Los resultados obtenidos por este grupo de investigación en la caracterización de este sistema son similares a los presentados en esta tesis.

En el caso del sistema XXI, $\text{R} = \text{C}_6\text{HF}_4$, se observa una situación similar a la discutida para el análogo con pentafluorotiofenolato. En la figura 41, se observa el espectro de protón de este sistema en la zona de protones aromáticos. La señal desplazada hacia campo bajo corresponde al protón de SC_6HF_4 en posición puente y la localizada en 6.77 ppm es asignable a la posición terminal.

A pesar de que la señal de los grupos puente está ligeramente ensanchada, es posible observar la multiplicidad característica de X en un sistema de primer orden $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$. La señal del protón de los grupos terminales es mucho más fina y se puede identificar claramente el triplete de tripletes correspondiente a este núcleo.

En realidad y como se puede observar en el espectro de resonancia de flúor

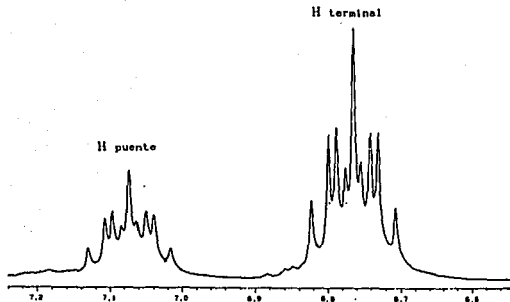


Figura 41. Zona de protones aromáticos de XXI

(figura 42), el sistema magnético del grupo $^{-}SC_6HF_4$ no presenta un sistema magnético de primer orden sino un sistema de segundo orden $AA'BB'X$, que aparentemente se simplifica en la resonancia protónica.

En este espectro nuevamente se presentan dos conjuntos de señales, debido a los dos diferentes grupos tetrafluorotiofenolatos (puente y terminal) que existen en el compuesto dinuclear. La tabla 28, contiene los parámetros de RMN 1H y ^{19}F del compuesto XXI

Tabla 28. Datos^a de RMN de 1H y ^{19}F de $K_2[Pt_2(\mu-SC_6HF_4)_2(SC_6HF_4)_4]$

RMN de XXI	Asignación ^b		δ (ppm) ^c	Integral	J(Hz)
1H	SC ₆ F ₄ H	p	7.07tt	1.0	puente $^3J_{F-H} = 10.8$ $^4J_{F-H} = 7.6$
		t	6.77tt	2.0	
^{19}F	F _{orto}	p	-128.47sa	1.0	terminal $^3J_{F-H} = 10.9$ $^4J_{F-H} = 7.7$
		t	-131.51m	2.1	
	F _{meta}	p	-141.83sa	1.0	
		t	-142.62m	2.1	

^aDisolvente acetona, temperatura ambiente

^bPosiciones de los grupos SR: p= puente, t= terminal

^csa= señal ancha

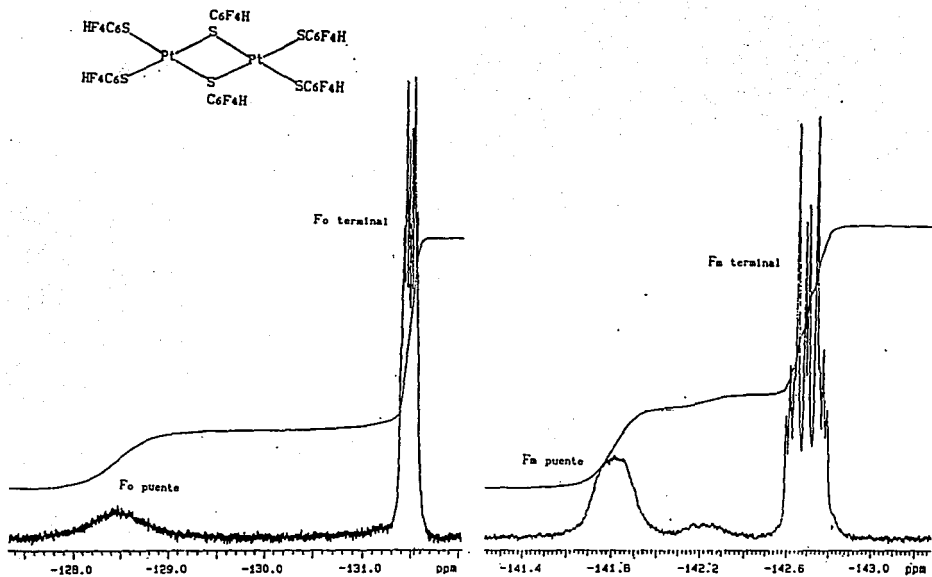


Figura 42. Espectro de RMN ^{19}F de $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_4]$

Al comparar los desplazamientos de los grupos puente para $R = C_6F_5$, (compuestos XIa, XIb y XX) y para $R = C_6HF_4$ (compuestos XIIa, XIIb y XXI) en la resonancia de protón y de flúor, se observa que las diferencias no exceden de 2 ppm con excepción de los siguientes dos casos:

a) $R = C_6F_5$, los desplazamientos hacia campo alto para los átomos de flúor en posición *para* siguen el orden $XIb < XX < XIa$, el $\Delta\delta$ entre el mínimo y el máximo de estos valores es 5.31 ppm,

b) $R = C_6HF_4$, los desplazamientos hacia campo alto de los átomos de flúor en posición *meta* siguen el orden $XIIb < XXI < XIIa$, tomando como máximo valor de desplazamiento a la señal de F_m de XIIa (isómero H), el $\Delta\delta$ con respecto al mínimo es 2.3 ppm.

Aparentemente estas dos secuencias indican que el ditióeter-*cis* desprotege más que los grupos tiolato, y estos a su vez más que el ditióeter-*trans*. Sin embargo al obtener las tendencias para las señales restantes, se observa que no se presentan las mismas secuencias, de hecho los resultados indican que no existe una relación constante entre estos desplazamientos.

Lo que sí es posible afirmar a partir de estos espectros de resonancia, es que los enlaces Pt-S en el metalociclo $Pt(\mu-SR)_2Pt$ son más fuertes en los compuestos con el ditióeter $[(S-S)Pt(\mu-SR)_2Pt(SR)_2]$ (XI, XII), que en los compuestos homotiolato $[(RS)_2Pt(\mu-SR)_2Pt(SR)_2]^{2-}$ (XX, XXI). Esta afirmación está basada en que los procesos de inversión de los compuestos XX y XXI, son más rápidos respecto a los correspondientes para XI y XII, ya que es posible identificar en estos últimos, a diferencia de XX y XXI, a los isómeros *anti* y *syn*.

Así, este comportamiento refleja que la influencia *trans* que ejercen los grupos tiolato sobre el enlace Pt-S (puente) es mayor que la que presenta el ligante bidentado $H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3$.

2.4 COMENTARIOS FINALES

En los compuestos monoméricos del tipo $[PtX_2\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}]$ $X = Cl, SC_6F_5, SC_6HF_4$ se identificaron espectroscópicamente cinco invertómeros, tres de los cuales presentan configuración *trans* y los dos restantes configuración *cis*.

Los valores de poblaciones relativas encontradas, cambian en función de X pero siempre se observa que $A > B > C$ en el configurómero *trans* y $D > E$ en el

configurómero *cis*. Este orden es congruente con los impedimentos estéricos que presenta cada especie. A continuación se muestran, en un corte paralelo al plano de coordinación de la molécula, cada uno de los confórmeros aislados así como los valores de sus poblaciones relativas.



X			
	A	B	C
Cl	41.36%	36.19%	22.46%
SC6Fs	38.31%	32.18%	29.51%
SC6F4H	35.21%	34.86%	29.93%
	D	E	F
Cl	84.75%	15.25%	0.0%
SC6Fs	85.47%	14.53%	0.0%
SC6F4H	77.52%	22.48%	0.0%

Con respecto a los desplazamientos en la resonancia de platino para estas especies, se encontró que las señales siguen el orden de campo bajo hacia campo alto : Cl < SC6HF4 < SC6Fs. Este resultado es congruente con lo reportado para compuestos de platino con cloro, bromo y yodo, en los cuales se ha observado que el $\delta^{195}\text{Pt}$ se desplaza hacia campo alto conforme la relación masa/tamaño aumenta.⁹³

Por otro lado, también es posible observar que mientras el orden en los derivados con tiolatos es (de manera similar de campo bajo hacia alto) A < B < C y E < D, en los derivados clorados se observa el orden C < A < B y E < D. Estos desplazamientos difícilmente pueden ser explicados, pero deben estar en función de efectos conformacionales y de las diferentes corrientes electrónicas existentes en cada confórmero.

Para los compuestos dinucleares $[(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-SR})_2\text{Pt}(\text{SR})_2]$ R = C6F5 (XI), C6F4H (XII), en los cuales se identificaron

espectroscópicamente los isómeros *anti* y *syn*, se encontraron las siguientes poblaciones relativas:

Compuesto	 <i>anti</i>	 <i>syn</i>
XIa	R= C ₆ F ₅ 52.38%	47.62%
XIb	R= C ₆ F ₅ 60.0%	40.0%
XIIa	R= C ₆ HF ₄ 54.54%	45.45%
XIIb	R= C ₆ HF ₄ 52.38%	47.62%

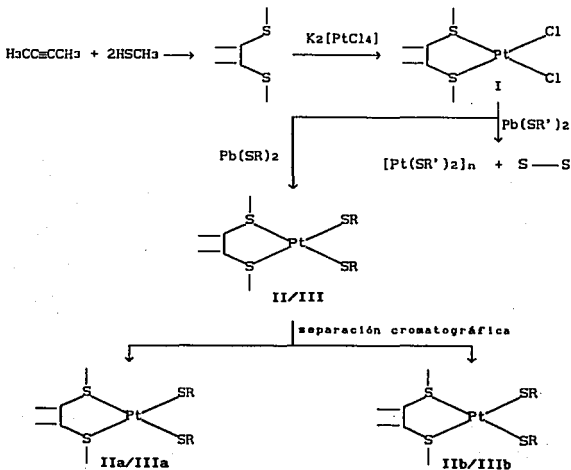
Nuevamente, es difícil racionalizar estos resultados en función del configurómero *cis-trans*, o bien, en función del tiolato empleado.

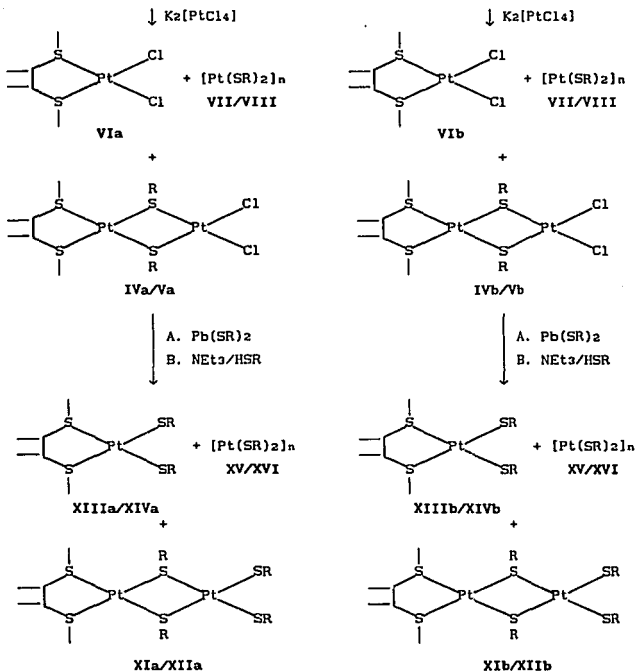
Ahora bien, de los estudios dinámicos llevados a cabo para las especies monometálicas del tipo [PtX₂{H₃CSCCH(CH₃)CH(CH₃)SCH₃}] X= Cl, SC₆F₅, SC₆HF₄ se desprenden varios resultados interesantes. Al estudiar el comportamiento de estas especies en solución a diferentes temperaturas, se observa que el proceso de inversión es más rápido para los compuestos mononucleares perazufrados que para los análogos clorados. De esta manera, en función de las temperaturas de coalescencia, se obtiene que la influencia *trans* de los ligantes empleados sigue la secuencia SC₆F₅>SC₆HF₄>>Cl, lo cual finalmente, es un reflejo de la fuerza del enlace Pt-S (del ditioéter).

Este debilitamiento del enlace Pt-S (del ditioéter) provocado por los grupos tiolato, puede ser explicado en términos de interacciones π-π* (Pt-SR) las cuales son más efectivas en compuestos donde el tiolato actúa como grupo puente (Pt-SR-Pt). De hecho, en los compuestos dinucleares [(H₃CSCCH(CH₃)CH(CH₃)SCH₃)Pt(μ-SR)₂Pt(SR)₂] se observa que los procesos de inversión de los átomos de azufre del ditioéter son más rápidos que los correspondientes en especies mononucleares [Pt(SR)₂{H₃CSCCH(CH₃)CH(CH₃)SCH₃}]. Esto indica que la influencia *trans* que se ejerce sobre los enlaces Pt-S (del ditioéter), sigue el orden Pt-S-R>SR.

Los comentarios realizados anteriormente se conectan de forma directa con la reactividad observada en compuestos dinucleares. En la formación de estas especies (como se describe posteriormente) se aislan subproductos los cuales son explicados en términos del debilitamiento de los enlaces Pt-S (del

ditioéter) por los grupos tiolato puente en las especies dinucleares. Aunado a la inversión piramidal de los átomos de azufre del ditioéter, en los compuestos dinucleares con grupos tiolato puente también es posible observar la inversión piramidal de los átomos de azufre de estos grupos. Así, al comparar los compuestos bimetalicos $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)_2Pt(\mu-SR)_2Pt(SR)_2]$ y $K_2[(SR)_2Pt(\mu-SR)_2Pt(SR)_2]$, se observa que en los primeros es posible identificar a los conformeros *anti* y *syn*, mientras que en los derivados homotiolato estos conformeros se encuentran en un proceso de rápida interconversión, bajo las mismas condiciones de estudio. Esto sugiere que la influencia *trans* del grupo tiolato terminal es mayor que la que ejerce el ditioéter, ya que el proceso de inversión de los átomos de azufre puente es más rápida cuando los grupos SR se encuentran en posiciones *trans* estos centros de inversión. Respecto a la reactividad observada al realizar la ruta general de síntesis propuesta al principio de este capítulo, es pertinente señalar una serie de hechos inicialmente inesperados. En el esquema 5, se muestran los resultados finales obtenidos.





II, IV, VII, XI, XIII, XV R= C₆F₅

III, V, VIII, X, XIV, XVI R= C₆HF₄

R'= C₆H₄F, C₆H₅; a= configurómero *trans*; b= configurómero *cis*

Esquema 5. Ruta de síntesis realizada

En las reacciones de sustitución de los átomos de cloro en los precursores I por grupos SR, es posible obtener especies monometálicas para $R = C_6F_5$ (II), C_6H_5 (III) y especies poliméricas para $R = C_6H_4F$, C_6H_5 . Así, se observa que la tendencia a polimerizar y por lo tanto a labilizar a los grupos *trans* a SR, aumenta conforme es menor la electronegatividad grupal del tiolato.

Los compuestos II y III pueden actuar como ligandos (metaloligandos) frente a una sal metálica, en este caso frente a $K_2[PtCl_4]$, para formar los compuestos bimetalicos IV y V. Adicionalmente a estos sistemas, se producen un compuesto monometálico clorado VI y un compuesto polimérico VII/VIII. Debido a que previamente las compuestos II/III son separados en los configurómeros *trans* y *cis*, es posible obtener cada uno de estos configurómeros del derivado VI (lo cual no es factible a partir de compuesto análogo I).

Estos subproductos VI y VII/VIII pueden ser explicados en términos de desplazamientos sucesivos del ligante bidentado en $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)_2Pt(\mu-SR)_2]_nPtCl_2$ ($n = 1, 2, \dots$) por metaloligandos del tipo II/III. Esta propuesta es consistente con los resultados obtenidos espectroscópicamente relativos al debilitamiento de los enlaces Pt-S (del ditióeter), por grupos tiolato puente.

De manera similar, la interacción entre \bar{SR} y $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)_2Pt(\mu-SR)_2PtCl_2]$ (IV/V) produce los sistemas bimetalicos perazufrados XI y XII y nuevamente se aíslan subproductos de esta reacción, que en este caso corresponden a los compuestos monometálicos perazufrados XIII/XIV (equivalentes a II/III) y a especies poliméricas $[Pt(SR)_2]_n$. En esta reacción de sustitución, la formación de subproductos puede ser parcialmente impedida al utilizar como fuente de grupos tiolato, NET_3/HSR en lugar de tiolatos de plomo.

Finalmente y como producto del estudio de la reactividad de sistemas platino-tiolato, es posible plantear un método de síntesis alternativo al descrito anteriormente para obtener especies dinucleares perazufradas. Este método se basa fundamentalmente en la interacción de compuestos del tipo $K_2[Pt(SR)_4]$ y derivados metálicos con grupos débilmente enlazados $[Pt(SR)_2(1,5\text{-ciclooctadieno})]$ para formar especies dinucleares homotiolato $[(SR)_2Pt(\mu-SR)_2Pt(SR)_2]$ (XX/XXI).

CAPITULO 3

CONCLUSIONES

En este capítulo se exponen las conclusiones obtenidas a partir de los resultados descritos en el capítulo anterior. Inicialmente se presentan las conclusiones relativas a la parte de síntesis y posteriormente, las correspondientes a la parte del análisis conformacional y de los estudios dinámicos en solución, para finalmente, conectar estas conclusiones con la reactividad observada en los sistemas investigados.

Cabe señalar que varias de estas conclusiones son discutidas a lo largo del capítulo 2 y en el apartado de comentarios son explicadas y resumidas con el objeto proporcionar una visión global del trabajo realizado.

- En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron 6 nuevos compuestos perazufrados de Pt(II) de formulación $[Pt(SR)_2\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}]$ (II, III), $\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SR)_2Pt(SR)_2$ (XI, XII) y $K_2[Pt_2(\mu-SR)_2(SR)_2]$ (XX, XXI) con R= C₆F₅, C₆H₄. Al intentar preparar compuestos análogos a II, III con R= C₆H₄F, C₆H₅, únicamente se obtuvieron compuestos poliméricos.

- Los compuestos monometálicos II/III actúan como metaloligantes frente a $K_2[PtCl_4]$ para producir las especies dinucleares $[\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}Pt(\mu-SR)_2PtCl_2]$ IV/V. De esta manera, es posible emplear esta ruta de reacción como método general de síntesis para compuestos homo y heterobimetálicos, seleccionado un compuesto de coordinación que contenga buenos grupos salientes y una especie metálica que posea grupos SR terminales.

- Mediante cromatografía en columna en seco, fue posible separar los configurómeros *trans* y *cis* de los compuestos monometálicos II, III. Para el grupo *trans* se identificaron los 3 confórmeros posibles en solución (A, B y C) y para el grupo *cis* se observaron 2 de los tres confórmeros posibles (D y E). Las poblaciones relativas encontradas para derivados $[PtX_2\{H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3\}]$ X= SC₆F₅ (II), SC₆H₄ (III), Cl (VI) siguen el orden A>B>C y D>>E.

- Los estudios dinámicos llevados a cabo para las especies IIa, IIb, IIIa, IIIb, VIa y VIb, indican que el proceso de inversión es más rápido para los compuestos mononucleares perazufrados, que para los análogos clorados. De esta manera, se obtiene que la influencia *trans* de los ligandos empleados

sigue la secuencia $SC_6F_5 \rightarrow SC_6HF_4 \rightarrow Cl$, lo cual finalmente, es un reflejo de la fuerza del enlace Pt-S (del ditioéter). Este resultado es congruente con el análisis realizado de los datos cristalográficos del conformero D ($R = C_6F_5$).

- Se propone que el debilitamiento del enlace Pt-S (del ditioéter) provocado por los grupos tiolato, es mayor en especies con grupos tiolato puente respecto a especies con grupos tiolato terminales. Debido a esto, se puede considerar que la influencia *trans* que se ejerce sobre enlaces Pt-S (de ditioéter), sigue el orden $Pt-S-R \rightarrow SR$. A su vez, al comparar la rapidez de la inversión de los átomos de azufre en posiciones puente en los compuestos $[\{ H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3 \} Pt(\mu-SR)_2 Pt(SR)_2]$ (XI, XII) y $K_2 [Pt_2(\mu-SR)_2(SR)_2]$ (XX, XXI), se puede concluir que la influencia *trans* de los grupos tiolato terminales es mayor que la que ejerce el ditioéter.

- Por otro lado este debilitamiento del enlace Pt-S (del ditioéter) en especies dinucleares se ve reflejado en la reactividad de las mismas. Así, los subproductos monometálicos VI y poliméricos VII/VIII obtenidos en la reacción entre II/III y $K_2 [PtCl_4]$, son explicados en términos de desplazamientos sucesivos del ligante bidentado en $[\{ H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3 \} (Pt(\mu-SR)_2)_n PtCl_2]$ ($n = 1, 2, \dots$) por metaloligantes del tipo II/III. De manera similar, es posible proponer que en la reacción entre \bar{SR} y $[\{ H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3 \} Pt(\mu-SR)_2 PtCl_2]$, este tipo de interacciones intermoleculares provocan la formación de las especies poliméricas VII/VIII y monometálicas II/III.

CAPITULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe de forma detallada tanto la síntesis de los compuestos obtenidos en el presente trabajo como la instrumentación empleada para la caracterización y estudio de estos sistemas.

METODOS DE ANALISIS

Los espectros vibracionales fueron obtenidos en un espectrofotómetro I.R. Perkin Elmer modelo 1330 con computadora acoplada, empleando pastillas de KBr en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} y de CsI en el intervalo de 400 a 200 cm^{-1} .

Los espectros de RMN de ^1H , ^{19}F y ^{195}Pt se obtuvieron en un instrumento SDS de 360 MHz con un espectrómetro modificado NT360, operando a 360 MHz, 338.696 MHz y 77.1 MHz respectivamente.

Para el control de temperatura, se empleó una unidad estándar de temperatura variable, la cual fue monitoreada por un controlador digital de temperatura marca Beckman, modelo 7211. Las temperaturas fueron medidas periódicamente con un termopar con una precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$. Las muestras fueron estabilizadas en cada temperatura de 10 a 30 minutos antes de la adquisición de los datos de cada espectro de RMN.

Los desplazamientos químicos son relativos a TMS $\delta=0$ para protón, CFCl_3 $\delta=0$ para flúor y $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]/\text{D}_2\text{O}$ $\delta=0$ para platino. Los complejos fueron estudiados, dependiendo del caso, en hexadeuteroacetona y hexadeuterodimetilsulfóxido.

Todos los espectros fueron realizados por Spectral Data Services, Inc. (Illinois EUA).

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, azufre y flúor, fueron determinados por Galbraith Labs., Inc. (Tennessee EUA).

Las determinaciones conductimétricas fueron obtenidas en un conductímetro digital modelo YSI-32, con una celda YSI-3403 con $K=1$. Las soluciones acetónicas utilizadas se prepararon 10^{-3}M .

El estudio estructural por difracción de rayos X fué realizado por el Dr. Fernando J. LaHoz en la Universidad de Zaragoza, España.

METODOS DE SINTESIS

Todas las manipulaciones se llevaron a cabo en sistemas abiertos a la atmósfera. Los disolventes utilizados como medios de reacción y para las

separaciones cromatográficas fueron secados y destilados previamente a su uso en una línea de nitrógeno.

Las materias primas $\text{H}_2\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3$ ⁷⁵ [$\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)$]⁶⁰ I, [$\text{Pt}(\text{SR})_2\text{COD}$]⁹⁶ R= C_6F_5 (IX), C_6H_4 (XVII), $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SR})_4]$ R= C_6F_5 ²⁶ (XVII), C_6H_4 ⁹⁶ (XVIII), y las sales $\text{Pb}(\text{SR})_2$ ⁹⁷ R= C_6F_5 , C_6H_4 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ y C_6H_5 se prepararon de acuerdo a los métodos previamente reportados.

Las especificaciones de los reactivos utilizados son las siguientes:

Aldrich Chemical Company (proveedor).- HSC_6F_5 (97%, d= 1.5 g/ml), 2,3,5,6- HSC_6H_4 (98%, d= 1.48 g/ml), 4- $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{F}$ (99%, d= 1.2 g/ml), HSC_6H_5 (99%, d= 1.07), 1,5-ciclooctadieno (99%, d= 0.882 g/ml) y $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (99%) Merck Schuchardt (proveedor).- NEt_3 (99%, d= 0.73 g/ml)

4.1 Síntesis de compuestos monometálicos perazufrados

4.1.1 Obtención de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{H}_2\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$

II

En un matraz bola de 100 mL se disuelven 0.5 g (1.20 mmol) de $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ en 40 mL de acetona. A esta suspensión se le agrega una solución de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, 0.727 g (1.20 mmol) en 20 mL de acetona.

Después de dos horas de agitación, se observa una solución amarilla y un precipitado blanco característico de PbCl_2 que es separado por filtración. La solución resultante se lleva a sequedad obteniéndose un sólido microcristalino de color amarillo. Rendimiento 96.1%.

La separación de los configurómeros *trans* y *cis*, se realiza utilizando cromatografía en columna en seco.⁹⁸

En un matraz bola de 50 mL se disuelven 0.15 g del compuesto amarillo en 15 mL de acetona y se le agrega 0.75 g de sílica gel. El disolvente se evapora, obteniéndose así un sólido amarillo.

Este sólido es colocado en una columna de sílica gel empacada en seco y se eluye con una mezcla cloroformo/acetona 10:1. El primer compuesto eluido, $R_f = 4.4$, corresponde al isómero *trans* (IIa) y el segundo, $R_f = 3.1$, al isómero *cis* (IIb).

Al evaporarse el disolvente de las soluciones resultantes a temperatura ambiente, se forman cristales amarillos los cuales son lavados con hexano.

Rendimiento: IIa 41.3% , IIb 48.9%.

4.1.2 Obtención de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$

III

Este compuesto se prepara de forma análoga a la descrita en el punto 4.1.1 a partir de $[\text{PtCl}_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ 0.5 g (1.20 mmol) y de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2$ 0.684 g (1.20 mmol). Rendimiento 91%.

Los configurómeros de este complejo son separados en las mismas condiciones de 4.1.1. Los Rr calculados para *trans* (IIIa) y *cis* (IIIb) son 4.2 y 3.0 respectivamente. Rendimiento: IIIa 43.2%, IIIb 51.8%.

4.2 Síntesis de compuestos binetálicos clorados

4.2.1 Obtención de $[\{\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{PtCl}_2]$

IVa

Este compuesto se sintetiza agregando lentamente una solución que contiene 0.402 g (0.540 mmol) de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ (IIa) en 40 mL de acetona, a una solución con 0.226 g de K_2PtCl_4 (0.545 mmol) en 30 mL de agua. Después de 48 horas de agitación, la mezcla de reacción se filtra, obteniéndose un sólido amarillo-naranja y una solución amarilla. El sólido se lava con 3 porciones de 5 mL de agua que se incorporan a la solución resultante.

Al evaporarse la acetona de la solución anterior, precipita un compuesto amarillo que se filtra y se lava con 10 mL de agua. Este compuesto corresponde al derivado VIa. Rendimiento: 5.2%

La solución acuosa se evapora en un rotavapor y se aísla un sólido blanco cristalino que corresponde a KCl. Rendimiento: 95.0%

El sólido amarillo-naranja aislado de la mezcla de reacción, se disuelve en 50 mL de DMSO y se filtran los residuos sólidos (VII). Finalmente, al agregar agua a la solución de DMSO precipita un compuesto amarillo, que se filtra y se lava con 3 porciones de 10 mL de agua. Este sólido amarillo corresponde al derivado IVa. Rendimiento: 88.2%

Los productos obtenidos en esta reacción, son secados al vacío durante 24 horas.

4.2.2 Obtención de $[(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{PtCl}_2]$

IVb

Este compuesto se prepara de manera similar a la descrita en el punto 4.1.1, a partir de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ (IIb), 0.395 g (0.532 mmol) y de K_2PtCl_4 0.221 g (0.532 mmol).

Rendimiento de IVb: 60.21%

Rendimiento de VIb: 38.2%

Rendimiento de KCl: 99.6%

4.2.3 Obtención de $[(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2\text{PtCl}_2]$

Va

Este compuesto se prepara de manera similar a la descrita en el punto 4.1.1 a partir de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ (IIIa), 0.5 g (0.707 mmol) y de K_2PtCl_4 0.294 g (0.708 mmol).

Rendimiento de Va: 87.8%

Rendimiento de VIA: 5.5%

Rendimiento de KCl: 91.27%

4.2.4 Obtención de $[(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2\text{PtCl}_2]$

Vb

Este compuesto se prepara de manera similar a la descrita en el punto 4.1.1 a partir de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ (IIIb), 0.5 g (0.707 mmol) y de K_2PtCl_4 0.299 g (0.720 mmol).

Rendimiento de Vb: 63.1%

Rendimiento de VIb: 26.7%

Rendimiento de KCl: 88.9%

4.3 Síntesis de compuestos bimetalicos perazufrados

4.3.1 Obtención de $[(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$

XIa

A un matraz bola de 50 mL conteniendo una suspensión de 0.15 g (0.149 mmol) de $[(\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{PtCl}_2]$ (IVa) en 25 mL de acetona, se le adiciona con agitación, 0.04 mL (0.287 mmol) de NET₃ y posteriormente 0.04 mL (0.287 mmol) de HSC₆F₅.

Inmediatamente la suspensión inicialmente amarilla, cambia a una solución color naranja. Después de una hora de reacción, el disolvente es evaporado hasta un volumen de 10 mL, se agrega 0.75 g de sílica gel y se lleva a sequedad con agitación enérgica.

El sólido obtenido se coloca en una columna seca de sílica gel y se empieza a eluir con cloroformo/acetona 5:1. Con esta mezcla se aísla el compuesto XIIIa. Rendimiento: 40.2%

La polaridad del eluyente se va aumentando hasta acetona/cloroformo 4:1 obteniéndose una solución naranja que es evaporada a sequedad. El sólido naranja resultante XIa, es lavado con dos porciones de 5 mL de hexano. Rendimiento: 50.8%

El compuesto residual en la parte superior de la columna, es extruído y lavado 5 veces con porciones de 20 mL de agua. Este sólido amarillo-naranja corresponde a XV.

Los productos obtenidos en esta reacción, son secados al vacío durante 24 horas.

4.3.2 Obtención de $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6F_5)_2Pt(SC_6F_5)_2]$ XIB

Este compuesto se obtiene de forma análoga a la descrita en el punto 4.3.1, a partir 0.15 g (0.149 mmol) de $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6F_5)_2PtCl_2]$ (IVb), 0.04 mL (0.287 mmol) de NEt_3 y 0.04 mL (0.287 mmol) de HSC_6F_5 .

Rendimiento XIB: 75.5%

Rendimiento XIIIb: 16.1%

4.3.3 Obtención de $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6HF_4)_2Pt(SC_6HF_4)_2]$ XIIa

Este compuesto se obtiene de forma análoga a la descrita en el punto 4.3.1, a partir 0.193 g (0.198 mmol) de $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6HF_4)_2PtCl_2]$ (Va), 0.06 mL (0.429 mmol) de NEt_3 y 0.05 mL (0.398 mmol) de HSC_6HF_4 .

Rendimiento XIIa: 64.2%

Rendimiento XIVa: 16.3%

4.3.4 Obtención de $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6HF_4)_2Pt(SC_6HF_4)_2]$ XIIb

Este compuesto se obtiene de forma análoga a la descrita en el punto 4.3.1,

a partir 0.195 g (0.2 mmol) de $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6HF_4)_2PtCl_2]$ (Vb), 0.06 mL (0.429 mmol) de NEt_3 y 0.05 mL (0.398 mmol) de HSC_6HF_4 .

Rendimiento XIIb: 57.8%

Rendimiento XIVb: 18.8%

4.4 Síntesis de compuestos bimetalicos homotiolato

4.4.1 Obtención de $K_2[Pt_2(\mu-SC_6F_5)_2(SC_6F_5)_4]$

XX

A un matraz bola de 100 mL que contiene una solución de $K_2[Pt(SC_6F_5)_4]$ (XVIII), 0.123 g (0.115 mmol) en 20 mL de acetona, se le agrega lentamente y con agitación, una solución de $[Pt(SC_6F_5)_2COD]$ (IX) 0.081 g (0.116 mmol) en 20 mL de acetona. La mezcla de reacción se coloca bajo reflujo y paulatinamente cambia del color naranja inicial a amarillo.

Después de 58 horas, el disolvente es destilado, el sólido amarillo obtenido es lavado con dos porciones de 5 mL de benceno y es recristalizado de acetona.

Rendimiento de XX: 81%

4.4.2 Obtención de $K_2[Pt_2(\mu-SC_6HF_4)_2(SC_6HF_4)_4]$

XXI

Este compuesto es preparado de forma similar a la descrita en el punto 4.4.1, a partir de 0.13 g (0.133 mmol) de $K_2[Pt(SC_6HF_4)_4]$ (XIX) y de 0.087 g (0.131 mmol) de $[Pt(SC_6HF_4)_2COD]$ (XVII) con tiempo total bajo reflujo de 24 horas.

Rendimiento de XXI: 89%

4.5 Reacciones entre compuestos bimetalicos clorados y tiolatos de plomo

4.5.1 Reacción entre $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6F_5)_2PtCl_2]$ IVa y $Pb(SC_6F_5)_2$

En un matraz bola de 50 mL se colocan 0.2 g (0.198 mmol) de $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6F_5)_2PtCl_2]$ (IVa) y se agregan 20 mL de acetona. A esta suspensión se le adiciona lentamente y gota a gota, una solución de $Pb(SC_6F_5)_2$ 0.12 g (0.198 mmol) en 10 mL de acetona.

Después de 48 horas con agitación continua, se filtra y el sólido es lavado con dos porciones de 15 mL de acetona. Estos lavados se incorporan a la solución resultante.

Esta solución se concentra a un volumen de 10 mL, se agregan 0.75 g de sílica gel y se evapora a sequedad. El producto se coloca en una columna seca de sílica gel y se eluye como se describe en el punto 4.1.1.

La primera fracción es un sólido microcristalino de color amarillo que corresponde a XIIIa. Rendimiento 74.3%

La segunda fracción es un sólido amorfo de color naranja que corresponde a XIa. Rendimiento 9.4%

El sólido residual de la reacción es un compuesto amarillo-naranja mezclado con PbCl₂. Una pequeña fracción de producto puro es obtenida por extracción Soxhlet con acetona después de 5 días. El producto corresponde a XV.

Los compuestos aislados en esta reacción son lavados con 10 mL de hexano y secados 24 horas con vacío.

4.5.2 Reacción entre $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6F_5)_2PtCl_2]$ IVb y $Pb(SC_6F_5)_2$

Esta reacción se realiza de forma análoga a la descrita en punto 4.5.1, a partir de 0.2 g (0.198 mmol) $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6F_5)_2PtCl_2]$ (IVb) y 0.121 (0.20 mmol) de $Pb(SC_6F_5)_2$.

Rendimiento de XIb: 5.9%

Rendimiento de XIIIb: 85.6%

4.5.3 Reacción entre $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6HF_4)_2PtCl_2]$ Va y $Pb(SC_6HF_4)_2$

Esta reacción se realiza de forma análoga a la descrita en punto 4.5.1, a partir de 0.2 g (0.205 mmol) $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6HF_4)_2PtCl_2]$ (Va) y 0.117 (0.206 mmol) de $Pb(SC_6HF_4)_2$.

Rendimiento de XIIa: 10.1%

Rendimiento de XIVa: 72.4%

4.5.4 Reacción entre $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6HF_4)_2PtCl_2]$ Vb y $Pb(SC_6HF_4)_2$

Esta reacción se realiza de forma análoga a la descrita en punto 4.5.1, a partir de 0.2 g (0.205 mmol) $[(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)Pt(\mu-SC_6HF_4)_2PtCl_2]$ (Vb) y 0.117 (0.206 mmol) de $Pb(SC_6HF_4)_2$.

Rendimiento de XIIb: 7.1%

Rendimiento de XIVb: 82.9%

4.6 Otras reacciones

4.6.1 Reacción entre $[Pt(SC_6Fs)_2COD]$ IX y $K_2[PtCl_4]$

En un matraz bola de 50 mL se disuelven 0.06 g (0.145 mmol) de $K_2[PtCl_4]$ en 15 mL de H_2O . A esta solución se le agrega, con agitación, una solución de 0.1 g (0.143 mmol) de $[CODPt(SC_6Fs)_2]$ (IX) en 20 mL de acetona.

La suspensión inicialmente roja cambia paulatinamente a amarilla con la precipitación de un sólido amarillo-naranja. Después de 15 horas de reacción, la solución es filtrada y el sólido se lava con dos porciones de 5 mL de acetona y con dos porciones de 5 mL de H_2O . Estos lavados se incorporan a la solución resultante.

Cuando se evapora a temperatura ambiente la acetona de esta solución, precipita un sólido amarillo-pálido, que es filtrado y recristalizado de diclorometano. Este compuesto corresponde a X.

La solución acuosa es evaporada en un rotavapor y se obtiene un sólido microcristalino blanco, KCl . El sólido amarillo-naranja insoluble en acetona y H_2O , corresponde a VII.

Todos los compuestos fueron secados al vacío durante 24 horas.

4.6.2 Reacción entre $[Pt(SR)_2(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)]$ y $K_2[Pt(SR)_4]$

R = C_6Fs , C_6HF_4

A un matraz bola de 50 mL conteniendo una solución de $K_2[Pt(SC_6Fs)_4]$ (XVIII) 0.072 g (0.067 mmol) en 10 mL de acetona, se le adiciona una solución de $[Pt(SC_6Fs)_2(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)]$ (II), 0.05 g (0.067 mmol) en 10 mL de acetona. Después de 48 horas a reflujo, no se observa ningún cambio de color. Las materias primas se recuperan por cromatografía en seco.

$[Pt(SC_6Fs)_2(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)]$ se eluye con cloroformo/acetona 3:1 y

$K_2[Pt(SC_6F_5)_4]$ con 1:4.

Los mismos resultados se obtuvieron al realizar la reacción con 0.069 g (0.071 mmol) $K_2[Pt(SC_6HF_4)_4]$ (XIX) y 0.05 g (0.071 mmol) de $[Pt(SC_6HF_4)_2(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)]$ (III).

4.6.3 Reacción entre $[PtCl_2(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)]$ I y $Pb(SR)_2$

R= C_6H_4F , C_6H_5

En un matraz bola de 50 mL se disuelven 0.1 g (0.24 mmol) de $[PtCl_2(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)]$ (I) en 15 mL de acetona. A esta suspensión se le agrega, lentamente y con agitación, una suspensión de $Pb(SC_6H_4F)_2$, 0.111 g (0.241 mmol) en 10 mL de acetona.

La suspensión originalmente amarilla cambia paulatinamente a amarillo naranja y se observa la precipitación de un sólido del mismo color y de $PbCl_2$. Después de dos horas de agitación, se filtra la solución y el precipitado se lava con 2 porciones de 10 mL de etanol. La solución resultante presenta el olor característico de 2,3-bismetiltiobutano.

Una pequeña fracción de compuesto amarillo-naranja puro es obtenido de la mezcla con $PbCl_2$ por extracción Soxhlet con acetona durante 5 días. Este compuesto corresponde a $[Pt(SC_6H_4F)_2]_n$.

La reacción entre $[PtCl_2(H_3CSCH(CH_3)CH(CH_3)SCH_3)]$ (I) 0.1 g (0.24 mmol) y $Pb(SC_6H_5)_2$ 0.102 g (0.24 mmol) en las mismas condiciones de reacción produce el compuesto amarillo $[Pt(SC_6H_5)_2]_n$.

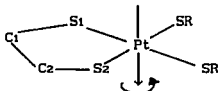
APENDICE A

ANALISIS TOTAL DE CONFORMEROS POSIBLES DE

[PTX₂(H₃CSCH(CH₃)CH(CH₃)SCH₃)]

Para una molécula con cuatro centros quirales, es posible esperar como máximo 16 estereoisómeros. Sin embargo, en el caso del ligante $\text{H}_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3$ coordinado a platino, los estereoisómeros posibles se reducen de 16 a 10.

Tomando en cuenta la siguiente conectividad de los átomos en el metalociclo:



y observando a la molécula en un corte paralelo al plano de coordinación, con los enlaces Pt-SR atravesando el plano del papel, la configuración R,S,S,R corresponde a:



mientras que la configuración S,R,R,S corresponde al enantiómero del isómero anterior:



Estas estructuras se asignaron al conformero A, que es un par enantiomérico cuyas estructuras por lo tanto son:

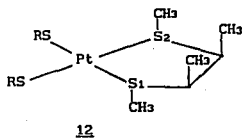
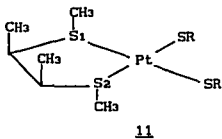
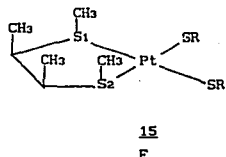
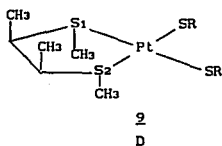
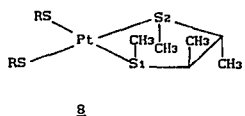
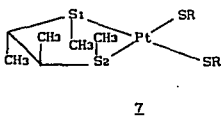
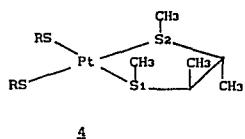
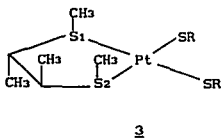
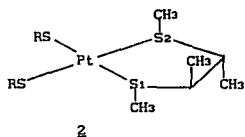
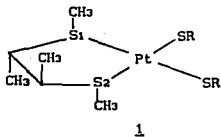


Realizando de manera similar el análisis para todas las estructuras posibles, se obtiene:

Configuración	Disposiciones relativas	Confórmero
1 R,S,S,R		A
2 S,R,R,S		enantiómero de 1
3 R,S,S,S		B
4 R,R,R,S		enantiómero de 3
5 S,S,S,R		equivalente a 3
6 S,R,R,R		equivalente a 4
7 S,S,S,S		C
8 R,R,R,R		enantiómero de 7
9 S,R,S,R		D

10	R,S,R,S		equivalente a 9
11	R,R,S,R		E
12	S,R,S,S		enantiómero de 11
13	R,S,R,R		equivalente a 11
14	S,S,R,S		equivalente a 12
15	R,R,S,S		F
16	S,S,R,R		equivalente a 15

Dado que las estructuras 5, 6, 10, 13, 14 y 16 son equivalentes a otras estructuras, el total estereoisómeros posibles para el sistema bajo estudio son 10.



A

B

C

D

F

E

Ahora bien, de estas 10 estructuras (seis de las cuales corresponden al configurómero *trans* y cuatro al configurómero *cis*), espectroscópicamente sólo son observables 6 (A^{*}, B^{*} y C^{*} para *trans* y D, E^{*} y F para *cis*) debido a que para cada par enantiomérico únicamente es posible detectar una señal en RMN. Por comodidad, durante la discusión de resultados solamente se hace referencia a una de las estructuras del par DL, ya que esto no afecta a dicha discusión. Sin embargo, a cada par DL se le puede identificar por un asterisco junto a la letra asignada a la estructura.

Por último, cabe señalar que en el anterior análisis no se toman en cuenta las conformaciones debidas al anillo de cinco miembros, dado que tales conformaciones difícilmente son detectadas en RMN, por la baja energía de activación involucrada en la interconversión de éstas.

APENDICE B

PROGRAMA PARA SIMULAR SEÑALES DE RMN

Es importante señalar que este programa, no es un programa de simulación de espectros de RMN en toda la extensión de la palabra, sino lo que pretende resolver es señales complicadas producto de la sobreposición de dos o más señales en la misma región. En resumen, este es un programa que suma señales y fue desarrollado por Armando Marín y Erika Martín, con el objeto específico de explicar las señales que se sobreponen por la presencia de varios isómeros, en los compuestos estudiados en esta tesis.

Sin embargo, este programa puede ser utilizado en general para cualquier sistema que muestre señales sobrepuestas. Además es aplicable para señales sobrepuestas con la misma o diferente multiplicidad.

Así, los datos de entrada que se requieren en este programa son el número de isómeros que se van a simular y su abundancia relativa, la multiplicidad de las señales de cada isómero (si son estereoisómeros la multiplicidad debe ser la misma, pero si se trata de dos compuestos relativamente diferentes o bien isómeros geométricos, etcétera, las multiplicidades pueden cambiar y esto está contemplado en el programa) y los desplazamientos de las señales (en el programa sólo se pide el desplazamiento de la señal de un isómero y posteriormente los corrimientos relativos a esta señal principal).

Ahora bien, el manejo de este programa implica un conocimiento teórico previo del sistema que se va a simular. Por ejemplo, las abundancias relativas pueden conocerse previamente y sólo manejar la variable de corrimiento de señales; las multiplicidades de las señales se pueden proponer vía un análisis del sistema magnético y tratando de ajustar las constantes de acoplamiento con valores de sistemas más o menos similares, etcétera.

Si muchas de las variables son desconocidas, la simulación del espectro puede ser muy complicada y generalmente infructuosa. Es por esto que se recomienda antes del uso del programa, realizar un análisis teórico del sistema a simular.

Por último, el programa contiene un subrutina que permite realizar cambios en desplazamientos, abundancias, multiplicidad, la precisión, el intervalo de la gráfica y el ancho de la señal en el curso de la simulación de una señal.

A continuación se presenta el listado del programa, que si bien funciona, aún es posible optimizarlo para generalizar su uso.

```

10 REM *****
20 REM          programa de simulacion de
30 REM          espectros de RMN
40 REM          agosto 1992
50 REM *****
60 CLS
70 GOSUB 120
80 GOSUB 630
90 GOSUB 1140
100 GOSUB 1430
110 END
120 REM ***** entrada de datos *****
130 DIM F(10),D(10),X0(10,20), IN(10,20),XF(2000),YF(2000),NS(10),XP(2000)
140 PRINT "quieres ver un espectro de los datos de un archivo"
150 INPUT D$
160 IF D$ = "S" OR D$= "s" GOTO 1560
161 CLS
170 INPUT "cuantas isomerias quieres simular ";A
180 PRINT "dame la abundancia de cada isomero"
190 FOR I=1 TO A
200 PRINT "isomero #" I:INPUT "abundancia? (0-1)";F(I)
210 CLS
220 NEXT I
230 INPUT " todos los isomeros tienen señales equivalentes? (s/n)";P$
240 IF P$ ="n" OR P$ = "N" GOTO 500
250 CLS
260 INPUT " cuantas señales por isomero quieres simular ";B
270 CLS
280 FOR I=1 TO A
290 NS(I) =B
300 NEXT I
310 FOR I = 1 TO B
320 PRINT " dame delta y la intensidad relativa del isomero princ., para la seña
l numero" I
330 INPUT "x0,in ";X0(1,I),IN(1,I)
340 CLS
350 NEXT I
360 CLS
370 PRINT "dame el corrimiento de cada isomero"
380 FOR I=2 TO A
390 PRINT "isomero #" I:INPUT "corrimiento? ";D(I)
400 CLS
410 NEXT I
420 REM ***** calculo de x0 e intensidad para cada isomero *****
430 FOR I = 2 TO A
440 FOR J = 1 TO B
450 X0(I,J) = X0(1,J) + D(I)
460 IN(I,J) = IN(1,J)
470 NEXT J
480 NEXT I
490 RETURN
500 REM *****
510 FOR I=1 TO A
520 PRINT " cuántas señales tiene el isomero "I:INPUT NS(I)
530 NEXT I
540 CLS
550 FOR I = 1 TO A
560 FOR J = 1 TO NS(I)
570 PRINT "dame el desplazamiento e intensidad de la señal"J"del isomero "I
580 INPUT X0(I,J),IN(I,J)

```



```

590 NEXT J
600 NEXT I
610 RETURN
620 REM *****
630 REM *****      subrutina de parametros *****
640 REM *****
650 CLS
660 PRINT "ojo (xmin-xmax)/presicion debe ser menor a 2000"
670 INPUT "en que intervalo quieres la grafica (Xmin,Xax)";XMIN,XMAX
680 INPUT "presicion";PRES
690 INPUT "linewidth";W
700 RETURN
710 REM *****      subrutina de redefinicion de parametros *****
720 CLS
730 PRINT " que parametro quieres redefinir "
740 PRINT " intervalo de calculo Xmin,Xmax          (x) "
750 PRINT " precision                                (p) "
760 PRINT " linewidth                                (l) "
770 PRINT " porciento de abundancia de isomeros (a) "
780 PRINT " desplazamiento e intensidad de seÑal (d) "
785 PRINT " corrimiento de los isÁmeros          (c) "
790 INPUT PAR$
800 CLS
810 IF PAR$ = "x" OR PAR$="X" THEN 860
820 IF PAR$ = "p" OR PAR$="P" THEN 880
830 IF PAR$ = "l" OR PAR$="L" THEN 900
840 IF PAR$ = "a" OR PAR$="A" THEN 920
850 IF PAR$ = "d" OR PAR$="D" THEN 980
855 IF PAR$ = "c" OR PAR$="C" THEN 1092
860 INPUT "en que intervalo quieres la grafica (Xmin,Xax)";XMIN,XMAX
870 GOTO 1100
880 INPUT "presicion";PRES
890 GOTO 1100
900 INPUT "linewidth";W
910 GOTO 1100
920 CLS
930 PRINT "de que isomero quieres cambiar la abundancia relativa "
940 INPUT I
950 PRINT " isomero"I" abundancia ="F(I)
960 INPUT " abundancia nueva ";F(I)
970 GOTO 1100
980 CLS
990 PRINT "de que isomero quieres cambiar seÑales "
1000 INPUT I
1010 PRINT " isomero"I" numero de seÑales ="NS(I)
1020 FOR J=1 TO NS(I)
1030 PRINT "delta "XO(I,J),"intensidad"IN(I,J)
1040 NEXT J
1050 PRINT " dame los nuevos valores "
1060 FOR J=1 TO NS(I)
1070 INPUT "delta,intensidad ";XO(I,J),IN(I,J)
1080 NEXT J
1090 GOTO 1100
1091 CLS
1092 PRINT"de que isÁmero quieres cambiar el corrimiento"
1093 INPUT I
1094 INPUT "cual es el nuevo corrimiento";D(I)
1095 FOR J=1 TO B
1096 XO(I,J)=XO(1,J)+D(I)
1097 NEXT J

```

```

1099 GOTO 1100
1100 CLS
1110 INPUT "quieres otro cmbio";R$
1120 IF R$="S" OR R$="s" GOTO 710
1130 GOTO 1160
1140 REM *****
1150 REM ***** subrutina de calculo *****
1160 CLS
1170 Y=0: YT=0: YMAX =0: C=1
1180 FOR X=XMIN TO XMAX STEP PRES
1190 FOR I=1 TO A
1200 FOR J=1 TO NS(I)
1210 Y= F(I)*(2*IN(I,J)*W/3.1416)/((W^2)+(4*((X-X0(I,J))-2)))
1220 YT =YT+Y
1230 IF YT > YMAX THEN YMAX = YT ELSE 1240
1240 NEXT J
1250 NEXT I
1260 YF(C)= YT : XF(C)=X
1270 PRINT X,YT
1280 YT = 0: C=C+1
1290 NEXT X
1300 CLS
1310 REM *****
1320 REM **** SALIDA A PANTALLA *****
1330 SCREEN 2
1340 VIEW (10,10)-(600,180)
1350 WINDOW ((10-XMIN),-.2)-((10-XMAX),YMAX)
1360 FOR J=2 TO C-1 STEP 1
1370 LINE (10-XF(J),YF(J))-(10-XF(J-1),YF(J-1))
1380 NEXT J
1390 INPUT "quieres otro calculo";R$
1400 SCREEN 0
1410 IF R$="S" OR R$="s" GOTO 710
1420 RETURN
1430 REM *****
1440 REM ***** salida a disco *****
1450 REM *****
1460 INPUT "quieres guardar los datos en disco ?";P$
1470 IF P$="S" OR P$="s" GOTO 1480 ELSE 1550
1480 CLS
1490 INPUT "nombre del archivo (*.dta) ?";B$
1500 OPEN B$ FOR OUTPUT AS #1
1505 PRINT #1,XMAX,XMIN,YMAX
1510 FOR I=1 TO C
1520 PRINT #1,XF(I),YF(I)
1530 NEXT I
1540 CLOSE #1
1550 RETURN
1560 REM *****
1570 REM ***** entrada de datos del disco *****
1580 REM *****
1590 CLS
1600 INPUT "nombre del archivo (*.dta) ?";B$
1610 OPEN B$ FOR INPUT AS #1
1620 INPUT #1, XMAX,XMIN,YMAX
1625 C=0
1630 WHILE NOT EOF (1)
1640 C=C+1
1650 INPUT #1,XF(C),YF(C)
1690 WEND

```

```
1700 CLOSE #1
1710 REM *****
1720 REM **** SALIDA A PANTALLA *****
1730 SCREEN 2
1740 VIEW (10,10)-(600,180)
1750 WINDOW ((10-XMIN),-.2)-((10-XMAX),YMAX)
1760 FOR J=2 TO C-1 STEP 1
1770 LINE (10-XF(J),YF(J)-(10-XF(J-1),YF(J-1))
1780 NEXT J
1790 INPUT R$
1800 SCREEN 0
1810 END
1820 REM *****
```

BIBLIOGRAFIA

1. Sendlinger, S.; Nicholson, J.; Lobkovsky, E.; Huffman, J.; Redher, D.; Christou, G., *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 204.
2. Krüger, T.; Krebs, B.; Henkel, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1992, 31, 54.
3. Coucouvanis, D., *Acc. Chem. Res.*, 1991, 24, 1.
4. Dance, I., *Polyhedron*, 1986, 5, 1037.
5. Blower, P.; Dilworth, J., *Coord. Chem. Rev.*, 1987, 76, 121.
6. Polo, A.; Fernández, E.; Claver, C.; Castellón, S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 639.
7. Polo, A.; Claver, C.; Castellón, S.; Ruiz, A.; Bayón, J. C.; Real, J.; Mealli, C.; Masi, D. *Organometallics*, 1992, 11, 3525.
8. Solé, J.; Bo, C.; Claver, C.; Ruiz, A., *J. Mol. Cat.*, 1990, 163.
9. Nakamura, A.; Ueyama, N.; Tatsumi, K., *Pure & Appl. Chem.*, 1990, 62, 1011.
10. Krebs, B.; Henkel, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 769.
11. Galbraith, J.; Menzel, K.; Ratilla, E.; Kostic, N., *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 2073.
12. Martín, E. Tesis de Licenciatura, Fac. Química, UNAM, 1987.
13. Catalá, R.; Cruz-Garritz, D.; Hills, A.; Hughes, D.; Richards, R.; Sosa, P.; Torrens, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 261.
14. Catalá, R.; Cruz-Garritz, D.; Hills, A.; Hughes, D.; Richards, R.; Terreros, P.; Torrens, H., *J. Organomet. Chem.*, 1987, 328, C37.
15. Cruz-Garritz, D.; Martín, E.; Torrens, H.; Mayoh, K.; Smith, A., *Transition Met. Chem.*, 1991, 16, 236.
16. Salcedo, R.; Torrens, H., *Transition Met. Chem.*, 1980, 5, 247.
17. Martín, E., *Catálisis Asimétrica*, Cuadernos de Posgrado 33. Química Inorgánica VII. Fac. de Química, UNAM, 1992, 177.
18. Zassinovich, G.; Mestroni, G.; Gladioli, S., *Chem. Rev.*, 1992, 92, 1051.
19. Roundhill, M., *Comprehensive Coordination Chemistry*, (Editor Wilkison G.), Vol. 5, Cap. 52, Pergamon Press, Oxford, 1982, 351.
20. Rauchfuss, B.; Roundhill, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 3386.
21. Mann, F.; Purdie, D., *J. Chem. Soc.*, 1935, 1549.
22. Woodward, P.; Dahl, L.; Abel, E.; Crosse, B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 5251.
23. Hayter, R.; Humiec, F., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, 26, 807.
24. Beck, W.; Stetter, K., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1966, 2, 383.
25. Nyholm, R.; Skinner, J.; Stiddard, M., *J. Chem. Soc (A)*, 1968, 38.

26. Beck, W.; Stetter, K.; Tadros, S.; Schwarzahans, K., *Chem. Ber.*, 1967, 100, 3944.
27. Beck, W.; Fehlhammer, K.; Stetter, K.; Tadros, S., *Chem. Ber.*, 1967, 100, 3955.
28. Lucas, C.; Peach, M., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1969, 5, 73.
29. Cruz-Garriz, D.; Leduc, B.; López-Tercero, J.; Martin, E.; Torrens, H., *Rev. Soc. Quím. Mex.*, 1990, 34, 76.
30. Cavell, R.; Byers, W.; Day, E.; Watkins, P., *Inorg. Chem.*, 1972, 11, 1598.
31. Schrauzer, G.; Rabinowitz, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 4297.
32. Zhang, C.; Reddy, H.; Schlemper, E.; Schrauzer, G., *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 4100.
33. Rauchfuss, T.; Shu, S.; Roundhill, M., *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 2096.
34. Zanella, R.; Ros, R.; Graziani, M., *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 2736.
35. Livingstone, S., *J. Chem. Soc.*, 1956, 1994.
36. Abel, E.; Kite, K.; Williams, B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, 1017.
37. Roundhill, M., *Inorg. Chem.*, 1980, 19, 557.
38. Jicha, D.; Busch, D., *Inorg. Chem.*, 1962, 1, 878.
39. Howard, K.; Rauchfuss, T.; Wilson, S., *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 3561.
40. Darensbourg, M.; Pala, M.; Houlston, S.; Kidwell, P.; Spencer, D.; Chojnacki, S.; Reibenspies, J., *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 1487.
41. Clark, H.; Ferguson, G.; Jain, V.; Parvez, M., *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 1477.
42. Usón, R.; Forníés, J.; Tomás, M.; Casas, J.; Navarro, R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 169.
43. López, G.; García, G.; Sánchez, G.; de Haro, C.; Santana, M.; Casabó, J.; Caldés, M.; Mejías, M.; Molins, E.; Miravittles, C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 3311.
44. Chatt, J.; Hart, F., *J. Chem. Soc.*, 1953, 2363.
45. Chatt, J.; Hart, F., *J. Chem. Soc.*, 1960, 2807.
46. Brown, M.; Puddephatt, R.; Upton, C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976, 2490.
47. Chatt, J.; Mann, F., *J. Chem. Soc.*, 1938, 1949.
48. Boschi, T.; Crociani, B.; Toniolo, L.; Belluco, U., *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 532.

49. Abel, E.; Bhargava, S.; Orrell, K., *Prog. Inorg. Chem.*, 1984, 32, 1.
50. Orrell, K., *Coord. Chem. Rev.*, 1989, 96, 1.
51. Abel, E.; Bush, R.; Hopton, F.; Jenkins, C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1966, 58.
52. Haake, P.; Turley, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 4611.
53. Turley, P.; Haake, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 4617.
54. Abel, E.; Farrow, G.; Orrell, K.; Sik, V., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 42.
55. Cross, R.; Dalglish, I.; Smith, G.; Wardle, R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 992.
56. Abel, E.; Bhargava, S.; Kite, K.; Orrell, K.; Sik, V.; Williams, B., *Polyhedron*, 1982, 1, 289.
57. Orrell, K.; Sik, V.; Brubaker, C.; McCulloch, B., *J. Organomet. Chem.*, 1984, 276, 267.
58. Abel, E.; Evans, D.; Koe, J.; Sik, V.; Bates, P.; Hursthouse, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 985.
59. Abel, E.; Cooley, N.; Kite, K.; Orrell, K.; Sik, V.; Hursthouse, M.; Daves, H., *Polyhedron*, 1987, 6, 1261.
60. Cross, R.; Rycroft, D.; Sharp, D.; Torrens, H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1980, 2434.
61. Abel, E.; Khan, R.; Kite, K.; Orrell, K.; Sik, V., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 1175.
62. Abel, E., Bhargava, S.; Orrell, K.; Platt, W.; Sik, V.; Cameron, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 345.
63. Abel, E.; Chowdhury, M.; Orrell, K.; Sik, V., *J. Organomet. Chem.*, 1983, 258, 109.
64. Abel, E.; Bhargava, S.; Kite, K.; Orrell, K.; Sik, V.; Williams, B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1982, 583.
65. Abel, E.; Moss, I.; Orrell, K.; Sik, V.; Stephenson, D.; Bates, P.; Hursthouse, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 521.
66. Abel, E.; Coston, T.; Orrell, K.; Sik, V.; Stephenson, D., *J. Magn. Reson.*, 1986, 70, 34.
67. Abel, E.; Moss, I.; Orrell, K.; Sik, V.; Stephenson, D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 2695.
68. Abel, E.; Coston, T.; Higgins, K.; Orrell, K.; Sik, V.; Cameron, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 701.

69. Abel, E.; Coston, T.; Orrell, K.; Sik, V., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 711.
70. Abel, E.; Coston, T.; Orrell, K.; Sik, V., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 49.
71. Abel, E.; Khan, R.; Kite, K.; Orrell, K.; Sik, V., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 2208.
72. Abel, E.; Khan, R.; Kite, K.; Orrell, K.; Sik, V., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 2220.
73. Abel, E.; Mittal, P.; Orrell, K.; Sik, V.; Cameron, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1312.
74. Abel, E.; Mittal, P.; Orrell, K.; Sik, V., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 961.
75. Sharp, D.; Torrens, H., *Israel Journal of Chemistry*, 1978, 17, 144.
76. Bakar, W.; Davidson, J.; Lindsell, W.; McCullough, K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 61.
77. Cruz-Garritz, D. Síntesis de moléculas modelo para la fijación de nitrógeno. Tesis Doctoral. Fac. de Química, UNAM, 1985.
78. Ismail, I.; Kerrison, J.; Sadler, P., *Polyhedron*, 1982, 1, 57.
79. Fenn, R.; Segrott, G., *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 2781.
80. Hunter, W.; Muir, K.; Sharp, D., *Acta Cryst.*, 1984, C40, 37.
81. Hunter, W.; Muir, K.; Sharp, D., *Acta Cryst.*, 1985, C41, 1750.
82. Cano, O.; Leal, J.; Quintana, P.; Torrens, H., *Inorg. Chim. Acta*, 1984, 89, L9.
83. Manojlovic-Muir, L.J.; Muir, K.; Solomun, T., *Inorg. Chim. Acta*, 1977, 22, 69.
84. Cruz-Garritz, D.; Martin, E.; Torrens, H.; Mayoh, K.; Smith, A., *Acta Cryst.*, 1990, C46, 2377.
85. Sutherland, I., *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 1971, 4, 71.
86. Binsch, G.; Kessler, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1980, 19, 411.
87. Orrell, K.; Sik, V., *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 1987, 19, 79.
88. Toledo, B.; Martin, E.; Torrens, H., *IV Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica*, 1993, 44.
89. Adams, D.; Chandler, P., *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 588.
90. Huheey, J., *Química Inorgánica*, 2ª ed., Harla, México, 1981, 529.
91. Valderrama, M.; Scotti, M.; Abugoch, L., *J. Coord. Chem.*, 1990, 21, 55.
92. Drew, D.; Doyle, J., *Inorganic Syntheses*, 1972, 13, 47.

93. Pregosin, P., *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 1986, 17, 285.
94. Block, E.; Brito, M.; Gernon, M.; McGowty, D.; Kang, H.; Zubieta, J., *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 3172.
95. Usón, R.; Fornlés, J.; Usón, M.; Apaolaza, J., *Inorg. Chim. Acta*, 1991, 187, 175.
96. García, J.; Martín, E.; Morales, D.; Torrens, H.; del Río, F., *Inorg. Chim. Acta*, 1993, 207, 93.
97. Bertrán, A.; García, J.; Martín, E.; Sosa, P.; Torrens, H., *Rev. Soc. Quím. Mex.*, aceptado para publicación.
98. Dalmases, P.; Bonet, J., *Afinidad*, 1984, 41, 111.