

9



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COMPUESTOS DE Pt(II) CON TRIFLUOROMETILTIOLOS

T E S I S

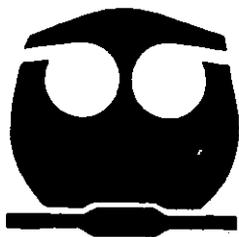
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

JOSE UBALDO DURAN LOPEZ

283352



MEXICO, D. F.

OCTUBRE 2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente	Dra. Norah Yolanda Barba Behrens
Vocal	Dr. Hugo Torrens Miquel
Secretario	Dra. Laura María Gazque Silva
1er. Suplente	Dra. Silvia Elena Castillo Blum
2do. Suplente	Dra. Martha Elena Sosa Torres

Sitio donde se desarrolló el tema: Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química

Asesor del Tema



Dr. Hugo Torrens Miquel.

Sustentante



José Ubaldo Durán López



**COMITÉ PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

Señor

**¡Qué lindo es saber amar!
Gracias por esta fuerza
Que has puesto en nuestra alma**

**Ella nos llevará
A ser forjadores de amor
Dondequiera que estemos.
Sabemos que amar es dulce.
Y a la vez una empresa de
Corazones generosos.**

**El amor nos obligará a una
Comprensión amplia,
A una paciencia ilimitada
Del uno por el otro,
A un diálogo a todos los niveles,
Lleno de solidaridad y cariño.**

**Con este amor, Señor, tenemos
La seguridad de comprendernos bien
Y madurar nuestra felicidad.
A tu lado, Señor, lucharemos,
Y, al final, vencerá
El amor que nos tenemos.**

E.P.

Este trabajo lo dedico a la memoria de la mujer que me dio la existencia, a la que he amado, sigo amando y seguiré amando hasta que el Señor nos permita estar juntos nuevamente. A Mamá Dominga.

Agradezco el gran cariño, apoyo que siempre me ha brindado en todas las etapas de mi vida, a la persona que colaboró para que yo pudiera realizar todas mis sueños y hoy te llego al final de esta etapa solo puede decirte *GRACIAS PAPÁ* Román.

A mis hermanos por todo su apoyo

LAZARO, MANUEL Y MARIO

A mis dos grandes amores

LORENA Y TERESA

A toda mi familia

A mis grandes amigos

MONICA, RAÚL, JOSÉ, CARLOS, MARIO ARTURO, FRANCIS, CLAUDIA, ROSA, GIOVANNA, GUILLE, ADRIAN, RAFAEL, ALEX Y JHONATÁN.

Un agradecimiento a especial a la persona que me impulso para poder terminar este trabajo, quien más que un asesor es un gran amigo el Doctor Hugo Torrens o mejor dicho Hugo.

La lista de todas aquellas personas a las que estimo y tengo mucho que agradecerles es muy extensa y me da miedo excluir a alguien, de antemano pido una disculpa.

En primer lugar a todos los miembros grupo de trabajo "Laboratorio 209". Guillermina, Jorge B., Jorge T. Rocío, Luis, Efraín, Amaranto, Norma, Guadalupe, Mariana y todos los nuevos integrantes de este gran grupo de trabajo.

A los compañeros de la facultad: en primer lugar a mi gran amiga Lilibel, Mónica, a las doctoras, Alfredo, Antonio, Olivia, Margarita, Carlos, Edwin, Cadena, Oliva, Kenia, Greys, Marina, Juanita, Roberto y tantos más que no me llevaría todo un libro para mencionarlos.

A mis queridos hermanos del CIN, a Rita M. A todos los chavos del grupo de Misiones, a Gabo, al P. Raúl, P. Lorenzo y al P. José Luis, etc.

Para terminar quiero apropiarme de la frase de Hugo

LO HICE EN EL 209 Y QUE

Agradezco el apoyo económico recibido para la realización de este trabajo a la DGAPA con el proyecto IN121698, a CONACYT por medio del proyecto número 25108E y a la coordinación de Superación Académica a través del Subprograma 127 "Iniciación a la Investigación"

INDICE

Abreviaturas	3
Introducción	4
Capítulo I Antecedentes	7
1.1 Antecedentes generales	9
1.2 Tioles	11
1.2.1 Tiolatos	13
1.2.2 Compuestos con tiolatos	16
1.2.3 Compuestos con trifluorometil tiolatos	17
1.3 Ditioéteres	19
1.4 Compuestos de Platino con ligantes tiolatos	20
1.4.1 Compuestos de Platino con ditioéteres	21
1.4.2 Compuestos de Platino con ligantes tiolatos y ditioéteres	24
Capítulo II Resultados y discusión	25
II.1 Compuestos de Pt(II) con ditioéteres fluorados y <i>para</i> - tetrafluorotiofenolato	27
II.1.1 [Pt(μ -SC ₆ HF ₄) ₂ (SC ₆ HF ₄) ₂ (C ₆ F ₅ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ F ₅)]	28
II.1.2 [Pt ₂ (μ -SC ₆ HF ₄) ₂ (SC ₆ HF ₄) ₂ (C ₆ HF ₄ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ HF ₄)]	38
II.1.3 [Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ ((C ₆ H ₄ F)SCH ₂ CH ₂ S(C ₆ H ₄ F))] en las diversas posiciones <i>orto</i> , <i>meta</i> , <i>para</i>	46
II.1.4 [Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ CF ₃)]	58
II.2 Compuestos de Pt(II) con ditioéteres fluorados y trifluorometiltiolato	64
II.2.1 [Pt(SCF ₃) ₂ ((C ₆ H ₄ F)SCH ₂ CH ₂ S(C ₆ H ₄ F))] en las diversas posiciones <i>orto</i> , <i>meta</i> y <i>para</i>	65
II.2.2 [Pt(SCF ₃) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ CF ₃)]	77

Capítulo III Conclusiones	83
Capítulo IV Parte experimental	86
IV.1 Instrumentación y reactivos	86
IV.2 Preparación de los compuestos de Pt(II) con los ligantes ditióteres fluorados y tetrafluorotiofenolato	88
IV.3 Preparación de los compuestos de Pt(II) con los ligantes ditióteres fluorados y trifluorometiltiolato de plata	91
Capítulo V Bibliografía	94
Apéndice	97

Abreviaturas

δ	desplazamiento químico
IR	infrarrojo
o-	orto
p-	para
m-	meta
°C	grados centígrados
mL	mililitros
Hz	Hertz
PM	Peso molecular
ppm	partes por millon
RMN	Resonancia magnética nuclear
v	frecuencia
μ	puente

INTRODUCCIÓN

México es uno de los principales productores mundiales de azufre y fluorita. Por sí solo, este hecho sería suficiente para dirigir un esfuerzo especial al estudio de estos recursos naturales pero, además, los derivados de azufre, los productos fluorados y los compuestos fluoroazufrados, son de gran importancia económica, de enorme interés académico y fundamentales para nuestra vida cotidiana.

Bajo estas consideraciones, nuestro grupo ha dedicado muchos años a la investigación relacionada con diversos aspectos de la química de sistemas fluoroazufrados, estudiando aspectos orgánicos, fisicoquímicos, teóricos, catalíticos y, en forma preponderante, los relacionados con la química de coordinación y organometálica.

En esta última área, un tema recurrente es el relacionado con centros metálicos rodeados exclusivamente por átomos de azufre, conocidos como compuestos perazufrados.

El interés en compuestos perazufrados es multifacético y está relacionado con las diversas formas en que un mismo elemento, el azufre, puede enlazarse a un centro común, al diseño tanto de los ligantes azufrados como de los compuestos metálicos receptores y a las propiedades químicas de los materiales con núcleos perazufrados, que son relevantes en diversas áreas. Además, la incorporación de especies fluoradas abre un campo relativamente novedoso y da lugar a la sistematización, por contraste con la química de especies análogas hidrogenadas.

Este trabajo está dirigido al estudio de compuestos con un centro metálico de platino(II) unido a cuatro átomos de azufre. Dos de estos átomos son parte de una molécula de ditioéter, están firmemente unidos por una corta cadena de dos

carbonos y cada azufre tiene un sustituyente bencénico fluorado. Los otros dos átomos de azufre pertenecen a moléculas de tiol y tienen, por tanto, una carga formal negativa y más independencia.

Los átomos de azufre se unen al platino ocupando las esquinas de un cuadrado cuyo centro ocupa el metal. Las características del ditioéter obliga a sus azufres a ocupar posiciones contiguas (*cis*) y, por eliminación, lo mismo ocurre con los átomos de azufre de los tiolatos.

Esta configuración de cuatro átomos de azufre alrededor de un núcleo central se presenta repetidamente ya sea facilitando la vida, cuando forma parte de procesos metabólicos o haciéndola difícil cuando promueve el envenenamiento de catalizadores... En todo caso nuestra intención ha sido contribuir, un poco, a comprenderlos más.

Algunos de los resultados sobre los nuevos compuestos de platino con ditioéteres y tiolatos discutidos aquí, fueron presentados en el encuentro entre Investigadores en Química celebrado en la UAEH en Noviembre de 1998 y en el XXXIII Congreso Mexicano de Química en Noviembre de 1998.

Para esta presentación escrita de los resultados sintéticos y fisicoquímicos, esta tesis, se ha organizado en cuatro capítulos separados con el contenido y arreglo que se describe a continuación.

En el Capítulo 1, *antecedentes*, se ha reunido la información química que consideramos relevante para explicar el comportamiento químico de las especies utilizadas a lo largo de este proyecto. El platino como núcleo central y los ditioéteres y tiolatos como ligantes constituyentes de los compuestos sintetizados.

En el Capítulo 2, *experimental*, se describen los instrumentos utilizados para obtener parámetros físicos o espectroscopios y las técnicas seleccionadas en cada caso para realizar las determinaciones adecuadas. También se detallan los procedimientos experimentales conforme a los cuales se obtuvieron tanto algunos intermediarios como los productos finales, motivo de este proyecto.

En el Capítulo 3, *resultados y discusión*, se analizan los datos referentes a la caracterización química y a la determinación de estructuras de los compuestos estudiados. Se ha intentado presentar los datos de manera sistemática de modo que las propuestas sean una conclusión natural de la evidencia obtenida. En algunos casos, esta evidencia no es suficiente para obtener una conclusión exclusiva y, por lo tanto, se discuten las alternativas que he considerado razonables.

En el Capítulo 4, *bibliografía*, se han listado las fuentes bibliográficas de las que se obtuvieron los datos utilizados en las diferentes secciones del trabajo. La convención utilizada es la numeración consecutiva de las referencias a lo largo del trabajo escrito y, en la lista final, se indican los autores (iniciales y apellidos), el nombre de la publicación original (abreviadas de acuerdo al Chemical Abstract) seguida del año, volumen y páginas adecuadas.

Finalmente, en la sección de *apéndices*, se han reunido los datos referentes a determinaciones cristalográficas.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

La química de los metales de transición unidos a ligantes donadores por azufre, por ejemplo los grupos tiolato, tioéter, ditiéteres, etcétera, son de un gran interés debido a su amplia variedad de propiedades estructurales, electrónicas, fisicoquímicas y biológicas.⁽¹⁻⁴⁾

Dentro de los ligantes que se enlazan por azufre se encuentran los grupos tiolatos (SR) donde R representa una especie orgánica, los cuales son fuertes donadores de densidad electrónica y poseen una gran afinidad por ciertos iones metálicos con los que se forman enlaces fuertemente coordinados, para dar como resultado una extensa gama de estructuras y enlaces de distinta naturaleza. Esto se atribuye a la relativa facilidad con que es posible modificar las propiedades electrónicas del azufre (electronegatividad, dureza, tamaño), mediante la elección adecuada del grupo R unido directamente a él. Así, la utilización de grupos electronegativos que se unen directamente al azufre, reducen su capacidad para ceder densidad electrónica, aumentan su dureza y su tendencia a formar compuestos poliméricos⁽²⁾.

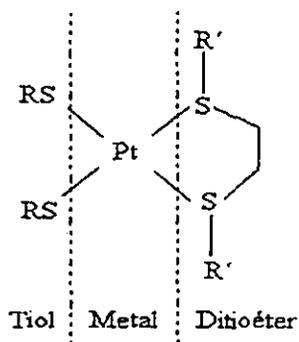
Los complejos metal-tiolato se conocen desde tiempo atrás, sin embargo en las últimas décadas se han encontrado algunos aspectos sobresalientes en la química de este tipo de compuestos, ya que la coordinación de tiolatos con iones metálicos, por ejemplo en metaloenzimas tales como: nitrogenasa, molibdoxidasa, metalotioninas, ferredoxinas y hemocinas^(1,5), presentan una nueva visión sobre la química de dichos compuestos como centros activos

y, al mismo tiempo, abren un amplio campo de estudio e investigación.

De esta manera, se han logrado sintetizar algunos sistemas de reactividad específica, que se utilizan como catalizadores para transformaciones químicas⁽³⁾ o como modelos funcionales de metaloproteínas y metaloenzimas⁽⁴⁾.

Junto a los avances en el análisis por difracción de rayos-X, las técnicas analíticas como la Resonancia Magnética Nuclear y espectrometría de masas, por ejemplo, nos proporcionan herramientas y medios propicios para la elucidación de las relaciones estructura-propiedad de cada compuesto sintetizado.

En este capítulo se presenta la información química, publicada en la literatura especializada hasta finales de 1998, que es relevante por su relación con el tema central de esta tesis: síntesis, caracterización y propiedades de compuestos de platino con tioles y ditióteres fluorados, del tipo:



En el esquema anterior se visualizan, claramente, las tres partes más relevantes de este tipo de compuestos. En primer lugar se tiene un centro metálico, en particular platino, rodeado por dos tipos de átomos de azufre, al primer tipo pertenecen los azufres de grupos tiolato y al siguiente a los azufres de un ditioéter. Esto genera un centro metálico rodeado exclusivamente por átomos de azufre o perazufrado. Esta clase de compuestos son discutidos en este capítulo, mientras en los siguientes, se analizan los resultados obtenidos sobre los compuestos inéditos sintetizados.

1.1 Antecedentes generales.

El platino pertenece al grupo 10 de la Tabla periódica, existe con una abundancia aproximada del 10⁻⁶% en la corteza terrestre. Se encuentra en forma natural como metal, algunos datos generales se presentan en la tabla 1.1⁽⁶⁾.

Número atómico	78
Configuración electrónica externa	5d ⁹ 6S
Peso atómico	195.23
Densidad del sólido a 20 ⁰ C	21.45 g/mL
Punto de fusión	1774 ⁰ C
Punto de ebullición	4130
Radio covalente	1.290 Å
Potencial de ionización	8.96 ev

Tabla 1.1 Características del platino

El platino puede ser disuelto en mezclas de ácido clorhídrico y nítrico concentrados y luego precipitar como (NH₄)₂PtCl₆; por

calentamiento este compuesto se descompone para dar el platino metálico. El platino también se disuelve en álcali fundido y forma aleaciones con algunas sustancias metálicas como el plomo y el antimonio; con metaloides como el arsénico, el silicio y con el fósforo. Por su importancia industrial y científica, han sido estudiados un número muy extenso de compuestos del platino.

Los principales estados de oxidación del Pt son II y IV, aunque existen ejemplos con estados de oxidación 0, I y III con ligantes de fosfinas terciarias y grupos carbonilos. Para los estados de oxidación V y VI solamente se han conseguido compuestos fluorados⁽⁷⁾.

En el estado de oxidación II, el ion Pt tiene una configuración electrónica d^8 , que corresponde preferencialmente a una geometría cuadrada o penta-coordinada, con las fórmulas ML_4^{2+} , ML_5^{2+} , ML_3X^+ , *cis* y *trans*- ML_2X_2 , MX_4^- y ML_3X_2 , donde L es un ligante neutro y X un ion mononegativo⁽⁸⁾. Estos se caracterizan por ser diamagnéticos.

Los ligantes y los iones metálicos se clasifican como ácidos o bases duros o blandos, de acuerdo a sus preferencias para enlazarse. Entre los iones metálicos clasificados como duros se encuentran los metales alcalinos, alcalinotérreos y a los metales de transición más ligeros en estado de oxidación más alto, como Ti^{+4} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} y al ion hidrógeno. Los iones metálicos denominados blandos incluyen a los metales de transición más pesados y a los que se encuentran en bajos estados de oxidación como son Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+} . Por tanto, es posible resumir la estabilidad de estos iones con sus respectivos ligantes, al formar complejos, de la siguiente forma.

El ión metálico Pt^{2+} se clasifica como un ácido blando según la regla o principio de Pearson para predecir la estabilidad de los complejos que se forman entre los ácidos y las bases⁽⁹⁾. Los ácidos duros prefieren unirse a las bases duras, en tanto que los ácidos blandos a las bases blandas.

Tendencia a acomplejarse con iones metálicos duros	Tendencia a acomplejarse con iones metálicos blandos
N >> P > As > Sb	N << P > As > Sb
O >> S > Se > Te	O << S < Se ~ Te
F > Cl > Br > I	F < Cl < Br < I

Por ejemplo, los ligantes fosfinas (R_3P), sulfuros (R_2S) presentan una mayor tendencia a coordinarse con Hg^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+} .

1.2 Tioles

La energía de disociación del enlace S-H en los tioles es de 80 kcal/mol aproximadamente, por lo cual la debilidad del enlace permite que los tioles sufran una reacción de apareamiento oxidativo cuando se tratan con agentes oxidantes leves; el producto formado es un disulfuro⁽¹⁰⁾.

Los tioles tienden a reaccionar con iones de metales pesados formando precipitados. La versatilidad que presenta el grupo tiol como ligante se presenta en la siguiente figura (1).

Esta flexibilidad es debida al hecho de que el azufre un grupo tiol (SH) puede actuar como donador de uno, tres o cinco electrones.

La facilidad de coordinación de los ligantes que contienen azufre se incrementa con el momento dipolar en el siguiente orden:



La estabilidad de los complejos decrece en el siguiente orden:

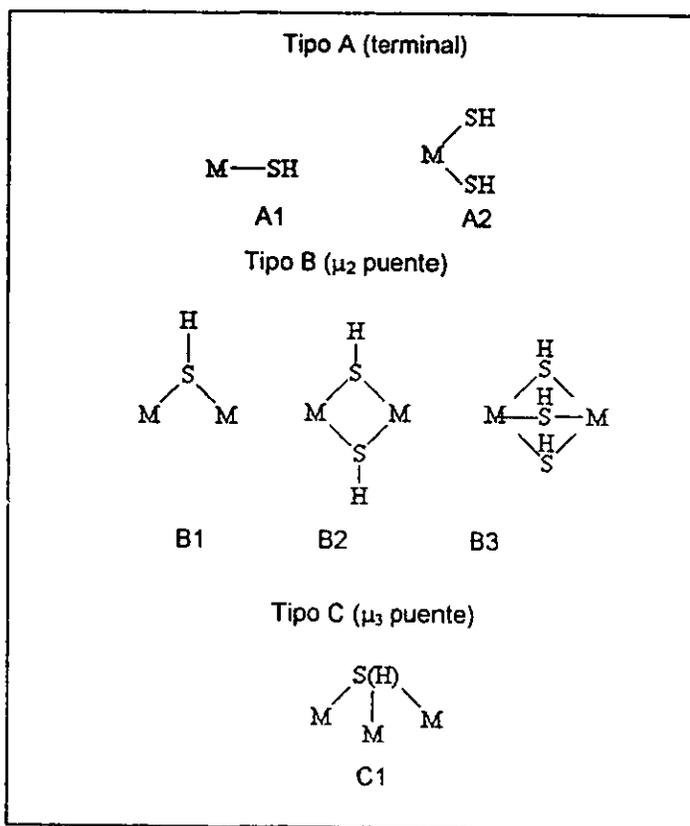


Figura 1. Diferentes formas de enlace del SH

En los complejos con los ligantes H_2S o SH^- pueden ocurrir, fácilmente reacciones de desprotonación, por lo cual son poco estables. Esta es una de las principales razones por las que se encuentran pocos ejemplos con estos ligantes. Sin embargo, existen numerosos ejemplos de compuestos con los ligantes SR^- y SR_2 .

1.2.1 Tiolatos

Los tiolatos son especies aniónicas derivadas de los tioles

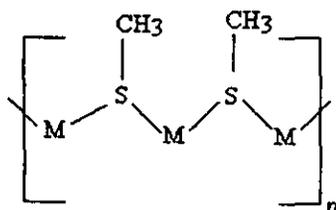


En general, se considera a los iones tiolato como pseudohalógenos, ya que su comportamiento químico es semejante al de los halógenos^(11,12):

Forman ácidos	RS-H
Forman sales	RS-Metal
Forman dímeros	RS-SR
Forman compuestos intertioatos	$\text{RS-SR}'$

Desde luego, las propiedades químicas de los iones tiolato dependen del tipo de sustituyente R. Así, las dimensiones moleculares de las especies R, tienen una influencia directa sobre la estereoquímica de los iones tiolato, mientras que la electronegatividad de los sustituyentes se relaciona directamente con la basicidad del átomo de azufre en los iones RS^- , lo que hace posible o no, la síntesis de algunos sistemas.

En principio, la variación sistemática de estos factores, puede ser utilizada para modular el comportamiento químico de los iones tiolato. Esta posibilidad se ha utilizado para, por ejemplo, disminuir la capacidad donadora de SCH_3^- , que forma preferencialmente polímeros metálicos del tipo:

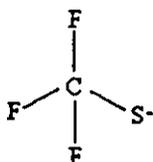


En contraste, utilizando CF_3^- como sustituyente, se logra la síntesis de compuestos monoméricos del tipo M-SCF_3 .⁽¹³⁾

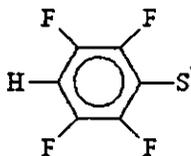
El radio de Van der Waals⁽⁹⁾ del flúor se estima entre 1.35 y 1.5 Å -el del hidrógeno es de 1.2 Å- lo cual indica que no son desproporcionalmente diferentes (de 0.15 a 0.30 Å) por lo que, es posible sustituir completamente los átomos de hidrógeno por átomos de flúor sin causar distorsiones graves en la geometría molecular.

Sin embargo, esta sustitución causa una notable modificación electrónica que es la responsable final de las marcadas diferencias entre las propiedades de los hidrocarburos comparada con los fluorocarburos, particularmente la resistencia al ataque químico, la alta estabilidad térmica y la baja reactividad para coordinarse a centros metálicos.

Como se mencionó antes, nuestro trabajo está centrado en el comportamiento químico de los tiolatos fluorados $(SCF_3)^-$ y $(SC_6HF_4)^-$.



trifluorometil tiolato



para-tetrafluorotiolenolato

La electronegatividad grupal (Eg), es considerada como la electronegatividad, que en conjunto, los elementos que componen a un grupo, confieren a éste. Para algunos tioles la Eg ha sido calculada o estimada por diversos métodos⁽¹³⁾ y, para los ligantes mencionados, este parámetro es cercano al valor del bromo.

En la tabla 1.2 se muestran los valores obtenidos por tres métodos diferentes tanto para los halógenos F, Cl, Br, I, como para los tiolatos $(SC_6F_5)^-$, $(SC_6F_4H)^-$ y $(SCF_3)^-$.

Con respeto a compuestos de coordinación con ligantes fluoroariltiolatos, la mayoría de los ejemplos que se encuentran publicados son con el anión pentafluorotiolenolato, lo que acrecienta el interés por estudiar la química de otros derivados como son, en nuestro caso particular, el tetrafluorotiolenolato y el trifluorometiltiolato

	Eg (efectivas)	Eg (relativas)	Eg (Sanderson)
F	4.29	3.98	3.92
-SCF ₃	-----	-----	3.60
Cl	3.36	3.16	3.28
⁻ SC ₆ F ₅	2.73	2.95	3.07
Br	2.97	2.96	2.96
⁻ SC ₆ F ₄ H	----	2.99	2.92
I	2.63	2.66	2.50

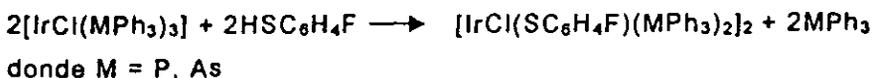
Tabla 1.2 Valores de electronegatividad para diferentes halógenos y pseudohalógenos.

La primera información que se tiene acerca de un fluorotiofenol aparece publicado en 1953, cuando Zahn y Zuber⁽¹⁴⁾ reportan la síntesis de *p*-fluorotiofenol (*p*-C₆H₄FSH), y Oláh y Pavaláth informan de su uso en la síntesis de algunos insecticidas fluoroazufrados. La síntesis del 2,3,4,5,6-pentafluorotiofenol (C₆F₅SH) y del 2,3,5,6-tetrafluorotiofenol (C₆F₄HSH) se reportaron en 1960 por Robson y colaboradores⁽¹⁵⁾.

1.2.2 Compuestos con Tiolatos

Existen pocos ejemplos conocidos de compuestos mononucleares con ligantes tiolatos, ya que los ligantes tiolatos tienen una fuerte tendencia para actuar como ligantes puentes. Algunos ejemplos representativos de este tipo de complejos que contienen únicamente o predominantemente ligantes tiolatos son [M(SPh)₄]²⁻ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd),^(16,17) [Mo(Sbu^t)₄]⁽¹⁸⁾ y [OM(SPh)₄]⁻ (M = Mo, W, Re)⁽¹⁹⁾ con una geometría de tetraedro distorsionado o de pirámide cuadrada.

En 1972, Herd  y Senoff⁽²⁰⁾ informan la síntesis de los complejos $[\text{IrHCl}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{PPh}_3)_2]_2$ y $[\text{IrHCl}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})-(\text{Ph}_3\text{As})_2]_2$, obtenidos mediante la siguiente reacción:



En 1975, Kravstov y colaboradores⁽²¹⁾, lograron la síntesis de varios derivados organometálicos del *m*-fluorotiofenol y del *p*-fluorotiofenol como son: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbSC}_6\text{H}_4\text{F}^{-3}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiSC}_6\text{H}_4\text{F}^{-3}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{SbSC}_6\text{H}_4\text{F}^{-3}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbSC}_6\text{H}_4\text{F}^{-4}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiSC}_6\text{H}_4\text{F}^{-4}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{SbSC}_6\text{H}_4\text{F}^{-4}$.

En 1993 Torrens y colaboradores⁽²²⁾ reportan la síntesis y caracterización de nuevos fluorotiofenolatos de plomo, $\text{Pb}(\text{SR})_2$, en los que R corresponde a *p*- C_6HF_4 , *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ y *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$.

1.2.3 Compuestos con trifluorometiltiolatos

El primer compuesto (trifluorometil)tio, $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$, fue preparado por Brandt, Emeleus y Haszeldine⁽²³⁾ en 1952, mediante la irradiación de bis(trifluorometil)disulfuro en presencia de mercurio, posteriormente Muettertief⁽²⁴⁾ reportó la reacción del disulfuro de carbono con HgF_2 a 250°C dando como resultado el mismo compuesto $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ pero con un mejor rendimiento (76%).

La reacción del $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ con AgNO_3 a 80°C produce el trifluorometiltiolato de plata AgSCF_3 ,⁽²⁴⁾ que es nuestra materia prima para el desarrollo de este trabajo.

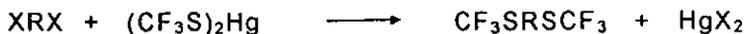
En algunos trabajos publicados, se ha utilizado el ligante trifluorometiltiolato para coordinarlo por tres rutas diferentes. El primero de ellos, fue realizado por Grobe y Kober⁽²⁵⁾ quienes realizaron estudios térmicos del CF_3SX ($\text{X} = \text{SCF}_3, \text{SCH}_3, \text{SC}_6\text{H}_5$) con $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, en el caso del ligante CF_3SSCF_3 a 120°C produce el complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SCF}_3]_2$ ⁽²⁶⁾, mientras una reacción similar con Fe_2CO_9 produce $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SCF}_3]_2$ ⁽²⁷⁾. Davidson and Sharp⁽²⁸⁾ utilizaron reacciones fotoquímicas del $(\text{SCF}_3)_2$ con una variedad de ciclopentadienilos de bajo estado de oxidación y complejos carbonílicos y, por último, King y Welcman⁽²⁹⁾ usaron reacciones de metátesis de AgSCF_3 con metales de carbonilos halogenados.

Otros ejemplos reportados en la literatura,⁽³⁰⁻³¹⁾ en los cuales se encuentra presente el ligante trifluorometiltiolato, son los compuestos de paladio de la forma $[\text{Pd}(\text{SCF}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{PdX}(\text{SCF}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ donde $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$. No obstante se han reportado compuestos conteniendo el ligante trifluorometiltiolato y fosfinas, con otros metales tales como Iridio (Ir) y Níquel (Ni), por ejemplo en los complejos del tipo: $[\text{Ir}(\text{SCF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Ni}(\text{SCF}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Stobart⁽³²⁾ ha reportado la síntesis del (trifluorometil)tiogermanio GeH_3SCF_3 , preparado por la reacción del yodogermanio con $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ a bajas temperaturas, teniendo como resultado rendimientos moderados.

1.3 Ditioéteres

En 1967, J. F. Harris⁽³³⁾ realizó la síntesis de los compuestos del tipo: $\text{CF}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SCF}_3$ donde $n=1, 2, 3, 4$ y 5 , mediante la reacción:



donde X es, generalmente, bromo o yodo

En 1971 Peach y Spinney⁽³⁴⁾, informó la síntesis de $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$, como un derivado no metálico del pentafluorotiofenol, mediante la reacción del tiolato de plomo con un dihalogenuro de etano.

En 1978 Sharp y Torrens⁽³⁵⁾ llevaron acabo la síntesis de varios ditioéteres fluorados como son: $\text{CH}_3\text{SCF}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$, $\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{SCH}_3$, $\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CF}_3)\text{CH}(\text{CF}_3)\text{SCH}_3$, $\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$, y $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$.

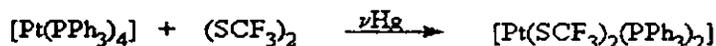
En 1992 Bertran y Torrens⁽³⁶⁾ reportaron la síntesis de nuevos compuestos ditioéteres (1,2-Bis(fluoroarilitio)etano) de la forma $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{SR}$ donde R = *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ y *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$.

1.4. Compuestos de Platino con ligantes tiolatos

Los compuestos de platino de la forma $[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_8)]$, que se pueden coordinar a fosfinas, $[\text{PtX}(\text{SCF}_3)(\text{PR})_2]$ donde $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ y la fosfina puede ser con $\text{R} = \text{Pet}_3, \text{Ph}_3$, fueron reportados por King y colaboradores⁽³⁰⁾ en 1971.

La reacción del $[\text{PtCl}_2\text{C}_7\text{H}_8]$ con AgSCF_3 produce, como resultado, el complejo $[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2\text{C}_7\text{H}_8]$ ⁽³⁰⁾ en alto rendimiento a temperatura ambiente.

En 1973 Dixon⁽³⁷⁾ realizó la síntesis de los derivados de $[\text{M}(\text{SCF}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ mediante la reacción:



Además obtuvo los compuestos $[\text{PtCl}(\text{SCF}_3)(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{PtCl}(\text{SCF}_3)(\text{Pet}_3)_2]$, $[\text{PtH}(\text{SCF}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{PtH}(\text{SCF}_3)(\text{Pet}_3)_2]$.

Larsen y colaboradores⁽³⁸⁾, en 1981, informaron de la síntesis del $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}))]$ y $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_3)_2]$.

En 1991 Torrens⁽³⁹⁾ reporta la síntesis de $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_4]$ mediante la siguiente reacción:



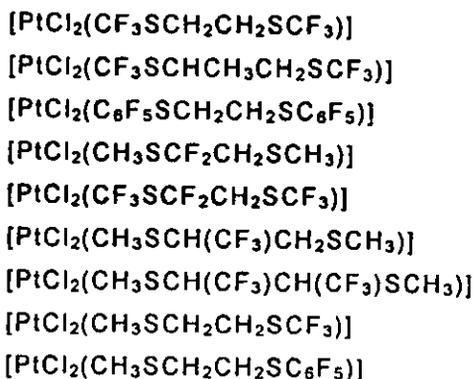
Torrens y colaboradores⁽⁴⁰⁾, en 1993 informan sobre la síntesis de compuestos del tipo $[\text{Pt}(\text{SR})_2\text{COD}]$, donde R corresponde a C_6F_5 y $p\text{-C}_6\text{HF}_4$. La síntesis se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente reacción de metátesis:



1.4.1 Compuestos de Platino con ditioéteres

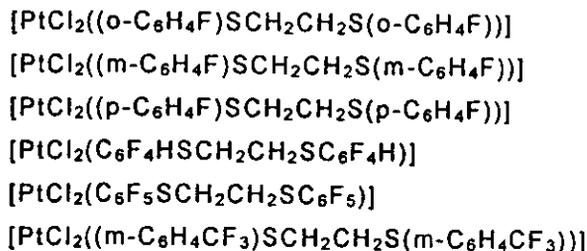
En 1980, se informa la síntesis de algunos complejos de Platino(II) con ligantes quelatos del tipo fluoroalquilditioetanos⁽⁴¹⁾.

Compuestos



En 1992, nuestro grupo de trabajo sintetiza una serie de compuestos de Pt(II) con ligantes quelatos del tipo fluoroarilditioetanos.⁽⁴²⁾

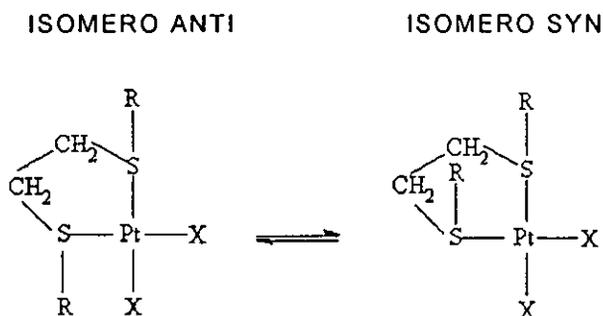
Compuestos



Todos los compuestos se obtuvieron mediante la reacción de sustitución de los ligandos ditioéteres con tetracloroplatinato de potasio.

La mayoría de los compuestos antes mencionados presentan varios isómeros, los cuales se originan por cambios conformacionales rápidos del anillo formado por el metal, los átomos de azufre y los átomos de carbono al mismo tiempo se encuentran influidos por cambios conformacionales comparativamente más lentos, los cuales son provocados por el cambio de orientación de los sustituyentes unidos a los átomos de azufre; este fenómeno es conocido como inversión en los átomos de azufre.

Para el tipo de compuestos con los que estamos trabajando, se pueden presentar las siguientes formas de isomerización.



Los isómeros presentes en este tipo de compuestos son detectados por estudios de Resonancia Magnética Nuclear ya que, aunque en cada isómero los sustituyentes en el azufre son magnéticamente equivalentes y generan una sola señal, los

isómeros no son equivalentes entre sí y tienen, por lo tanto, desplazamientos químicos diferentes, con intensidades proporcionales a la concentración relativa con que se encuentren.

Algunos ejemplos se presentan en la siguiente tabla 1.3 donde se puede distinguir claramente que el isómero *anti* predomina sobre el isómero *syn*.

Compuestos	isómeros	Abundancia relativa (%)
[PtCl ₂ (CF ₃ SCH ₂ CH ₂ SCF ₃)]	anti	65
	syn	35
[PtBrCl(CF ₃ SCH ₂ CH ₂ SCF ₃)]	anti	65
	syn	35
[PtBrCl(CF ₃ SCH ₂ CH ₂ SCF ₃)]	anti	65
	syn	35
[PtBr ₂ (CF ₃ SCH ₂ CH ₂ SCF ₃)]	anti	72
	syn	28
[PtCl ₂ (CH ₃ SCH ₂ CH ₂ SCF ₃)]	anti	70
	syn	30

Tabla 1.3 Datos de proporción de isómeros en los compuestos

1.4.2. Compuestos de Platino con ligantes tiolatos y ditioéteres

Los compuestos de Platino (II) con ditioéteres y diversos tiolatos como ligantes, son de especial interés ya que dan lugar a centros totalmente rodeados de azufre.⁽⁴³⁾

En 1990 se reporta la síntesis de 4 nuevos compuestos de Pt(II) con esfera de coordinación perazufrada, estos son:



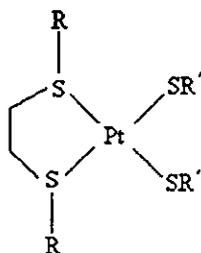
Estos compuestos son relativamente inestables en disolución, siendo de mayor estabilidad todos los que se encuentran unidos a ditioéteres normales, mientras que los ditioéteres fluorados presentan una menor estabilidad.

CAPITULO II

RESULTADOS Y DISCUSION

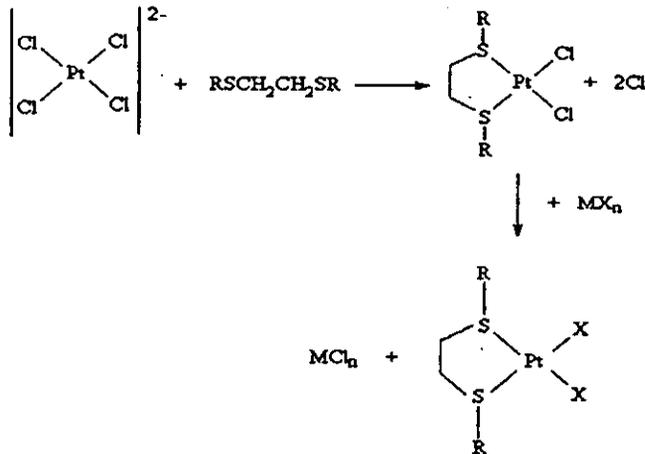
En la introducción de este trabajo, se planteó el objetivo general del proyecto como: "la síntesis y caracterización de nuevos compuestos monoméricos de Platino (II) con esfera de coordinación perazufrada".

El siguiente diagrama muestra la forma general de los compuestos sintetizados; con grupos ditioéter y tiolato alrededor del centro metálico:



La ruta de síntesis utilizada en este trabajo, está basada en la siguiente serie de reacciones de sustitución y metátesis (1).

Reacción (1)

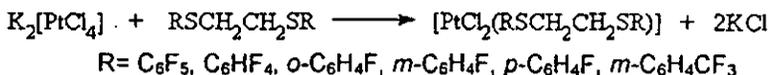


En la que MX_n corresponde a un mol de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2$ o dos moles de AgSCF_3 .

Los complejos de platino del tipo $[\text{PtCl}_2(\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{SR})]$ se sintetizaron mediante la reacción de tetracloroplatinato de potasio, disuelto en agua, con las disoluciones, en acetona, de los ditióéters fluorados $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{SR}$, donde $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{HF}_4, o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}, m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}, y m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente, durante 24 horas, a lo largo de las cuales se observa la formación de un precipitado de color blanco, el cual se filtra. El sólido obtenido se purifica por cromatografía de columna.⁽³³⁾

La reacción general para la síntesis de los ditióéters de platino se presenta en el siguiente esquema:

Reacción (2)



Para la discusión de la reactividad de estos sistemas, el presente capítulo está dividido en dos partes. En la primera se discuten los resultados

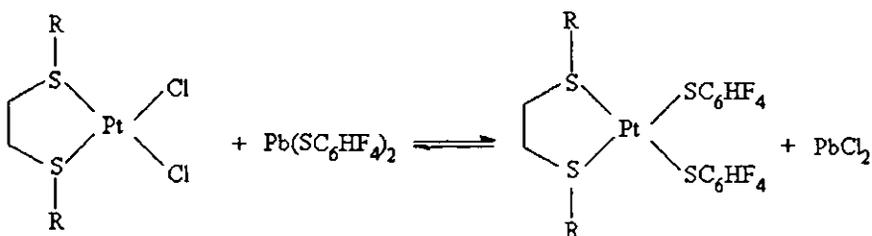
relacionados con los compuestos de Pt(II) con el ligante tetrafluorotiofenol mientras que en la segunda parte se consideran los compuestos de Pt(II) con el ligante trifluorometiltiol, en ambos casos se utilizaron los mismos ditioéteres fluorados.

II.1 Compuestos de Pt(II) con ditioéteres fluorados y *para*-tetrafluorotiofenolato

En este trabajo, los cloro-complejos de platino conteniendo los distintos ditioéteres fluorados, $[PtCl_2(RSCH_2CH_2SR)]$ cumplen la función de materia prima y éstos se hacen reaccionar con el tetrafluorotiofenolato de plomo, con la intención de obtener los nuevos compuestos de Pt(II) con esfera de coordinación totalmente rodeada por átomos de azufre.

Por lo tanto, la reacción teórica es la que a continuación se presenta:

Reacción (3)



donde R = C₆F₅, C₆HF₄, *o*-C₆H₄F, *m*-C₆H₄F, *p*-C₆H₄F

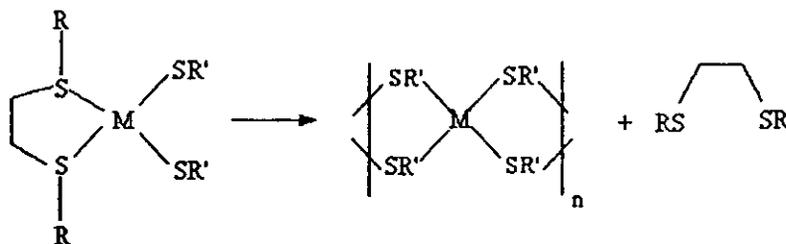
A continuación se presentan los resultados obtenidos en las diversas reacciones llevadas a cabo con el tiofenolato Pb(SC₆HF₄)₂.

II.1.1 [Pt(μ -SC₆HF₄)₂(SC₆HF₄)₂(C₆F₅SCH₂CH₂SC₆F₅)] (C1)

La reacción entre disoluciones acetónicas de [PtCl₂(C₆F₅SCH₂CH₂SC₆F₅)] y *para*-tetrafluorotiofenolato de plomo Pb(SC₆HF₄)₂, da como resultado una mezcla de sólidos no cristalinos, de color amarillo. Una parte de estos sólidos es insoluble en etanol, acetato de etilo, cloroformo, tolueno y hexano y otra parte de la mezcla es soluble en acetona y parcialmente en diclorometano. La composición de los sólidos depende del tiempo en que éstos se encuentren en contacto con el disolvente de la mezcla de reacción. Se obtiene además como subproductos de la reacción, cloruro de plomo, PbCl₂ y el ditióeter C₆F₅SCH₂CH₂SC₆F₅ en forma libre.

Como se puede observar, los resultados nos indican la presencia del compuesto, junto con otros subproductos. La purificación de nuestro compuesto resulta ser complicada, en este reacción descubrimos que el producto tiende a descomponer en disolución. En este proceso se tiene el desplazamiento del grupo ditióeter en su forma libre, y la producción de polvos amorfos de color amarillo, que son prácticamente insolubles en todos los disolventes comunes. Estos compuestos han sido estudiados previamente por Beck y su grupo de trabajo, quienes determinaron su naturaleza polimérica, como se muestra en la siguiente reacción de polimerización.

Reacción (4)

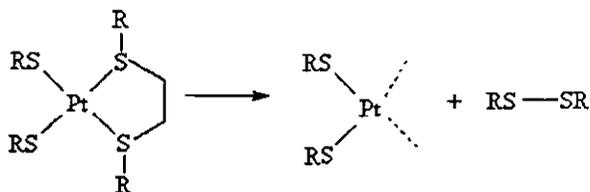


Experimentalmente se logró llegar a estos resultados, en primer lugar después de evaporar la disolución, con la cual se realizó la purificación, se observó un sólido transparente con algunas impurezas de color amarillo, que al disolverlos en acetona y realizar una placa de cromatografía, correspondía al mismo desplazamiento que del ditióeter puro, mientras que parte del sólido amarillo era insoluble. A este sólido se le realizaron varias pruebas de solubilidad y no fue posible solubilizarlo, esto nos llevo a considerar la posibilidad de una polimerización como lo plantea Beck⁽⁴⁵⁾ y su grupo de trabajo.

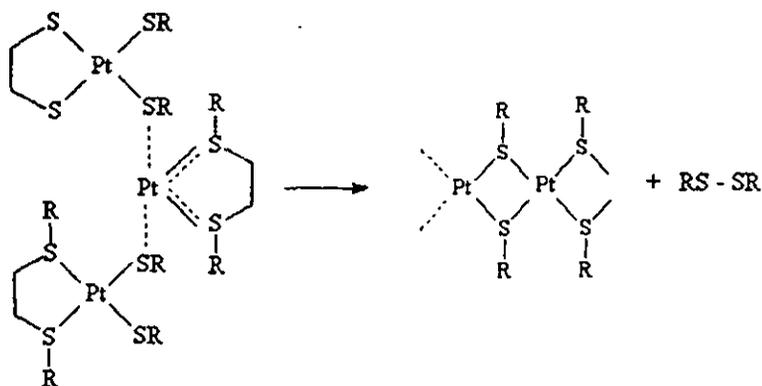
Estos resultados indican, por un lado, que el tiolato ($p\text{-SC}_6\text{HF}_4$)⁻ efectivamente sustituye al ion cloruro, en una reacción esperada, ya que la insolubilidad del PbCl_2 dirige la reacción (3) hacia la derecha probablemente produciendo, efímeramente, el compuesto deseado en un principio el monómero de la forma $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$.

Por otro lado, la obtención del ligante libre ($\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$) implica que el compuesto (C1) es relativamente inestable debido, probablemente, a las siguientes posibilidades:

- A) La influencia *trans* del ligante $p\text{-SC}_6\text{HF}_4$ es tal que debilita al enlace platino-ditióeter hasta el punto de producir su ruptura intramolecular.



B) La competencia intermolecular entre los enlaces Pt-S (ditióéter) y Pt-S (tiolato) favorece a este último.



C) O bien la actuación concomitante de los efectos A) y B)

A lo largo de la siguiente discusión, se analiza solamente el nuevo compuesto soluble ya que la fracción insoluble ha sido estudiada, como previamente se ha mencionado, por Beck⁽⁴⁵⁾ y colaboradores.

Espectroscopia Infrarroja.

En el espectro infrarrojo encontramos las siguientes bandas características para las vibraciones de los enlaces C-H, C-F, C-S principalmente, pertenecientes a los grupos $SC_6F_5^-$ y $SC_6HF_4^-$. Las bandas más sobresalientes se presentan en la siguiente tabla.

COMPUESTO	Bandas características en el I.R. ν (cm^{-1})
$[Pt_2(\mu-SC_6HF_4)_2(SC_6HF_4)_2]$ $[C_6F_5SCH_2CH_2SC_6F_5]$	2922, 2852, 1571, 1445, 1437, 1244, 1048, 738, 720, 690, 533, 521, 471.

Tabla 2.1 Bandas de absorción en el IR de la mezcla del compuesto (C1)

Cabe hacer mención, que estos datos corresponde a la mezcla de sólidos ya que a pesar de mandar a su análisis inmediatamente después de la purificación, no tenemos la certeza, de que realmente el producto se encuentra totalmente puro, debido a que en el transcurso de la evaporación del disolvente, posiblemente se hayan formado subproductos.

Espectrometría de Masas

Este tipo de espectrometría se realizó buscando obtener el peso molecular del compuesto, para poder tener una base y proceder a su identificación, ya que como previamente hemos mencionado, difícilmente se logra purificar este compuesto debido a su inestabilidad en disolución.

En el espectro de masas (figura 2.1) se muestra los iones moleculares del compuesto, que corresponden a un dímero del tipo $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$, que posteriormente se confirma mediante estudios de Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F . Desafortunadamente, no se observó el pico del ion molecular esperado para el compuesto en estudio, sin embargo es fácil distinguir la primera pérdida que presenta la molécula, ésta corresponde a un grupo tiolato de SC_6HF_4^- , y así sucesivamente se encuentra una serie de fragmentaciones que se presentan en la tabla 2.2.

Mediante esta técnica analítica se logró la identificación del dímero, después de realizar un análisis de la fragmentación presentada experimentalmente y confrontándola con los valores teóricos se encuentra congruencia entre uno y otro.

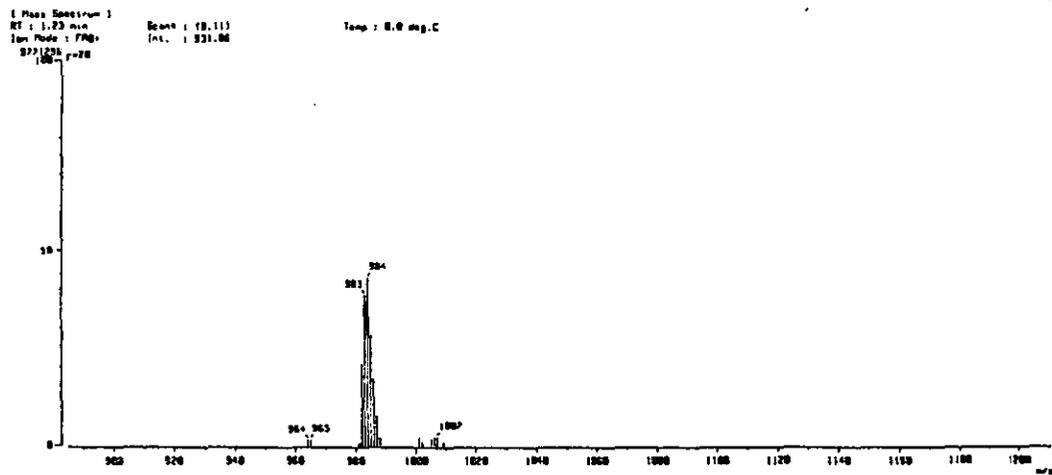
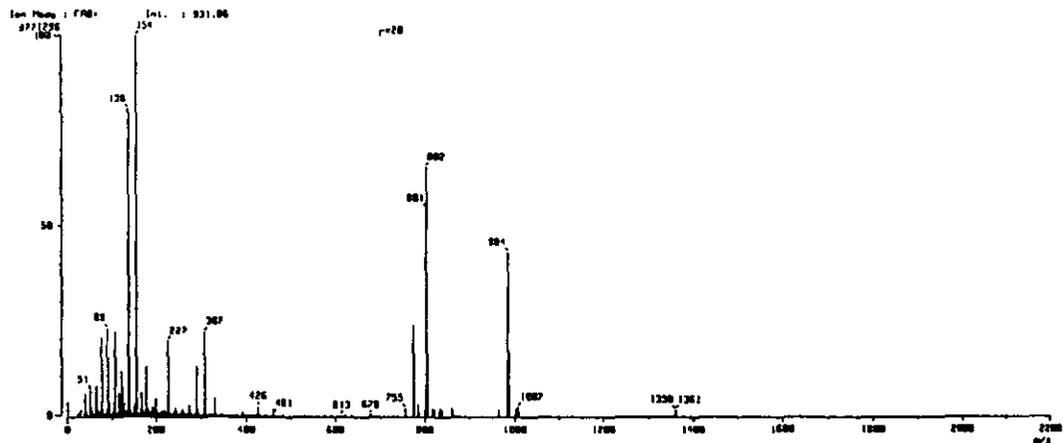


Fig. 2.1 Espectro de Masas del compuesto $[Pt_2(\mu-SC_6HF_4)_2(SC_6HF_4)_2(C_6F_5SCH_2CH_2SC_6F_5)]$

COMPUESTO	Pérdida	Valor Teórico	Valor experimental
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$	-----	1540.96	-----
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$	$-\text{SC}_6\text{HF}_4$	1359.83	1358, 1361
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$	$-\text{SC}_6\text{HF}_4$	1178.70	-----
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$	$-\text{Pt}$	983.62	984
$[\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$	$-\text{SC}_6\text{HF}_4$	802.50	801, 802
$[\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$	$-\text{SC}_6\text{HF}_4$	621.37	-----
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$	$-\text{Pt}$	426.29	426
$(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)$	$-\text{SC}_6\text{F}_5$	227.17	227

Tabla 2.2 Fragmentación del compuesto (C1) en espectrometría de Masas, comparación teórico vs experimental

En la tabla anterior observamos como algunos datos experimentales concuerdan con los teóricos, esto nos asegura que nuestra compuesto es un dímero, par poder comprobar que realmente es este compuesto, se utilizan las siguientes técnicas analíticas.

RMN ^{19}F

La técnica espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F , es de gran importancia para verificar si se realmente se obtiene el producto deseado, por lo cual, para el caso particular del compuesto $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$, se obtuvo su espectro de RMN ^{19}F (fig. 2.2). El espectro se adquirió inmediatamente después de la purificación.

En el espectro de RMN ^{19}F , se observan (tabla 2.3) tres señales que corresponden a los átomos de flúor en posición *orto*, dos para el tiolato SC_6HF_4 y una para el ligante ditioéter, dos señales

que corresponde a los flúor en la posición *para*, ambos para el ditioéter, finalmente se observan tres señales más, a alto campo, los cuales corresponde a los átomos de flúor en la posición *meta*, tanto del grupo tiolato como del ditioéter. Analizando cuidadosamente este espectro, los datos recabados experimentalmente concuerdan para poder afirmar que se tiene un dímero como sugieren los datos encontrados en la espectrometría de masas.

También se encuentran señales que corresponden al ditioéter en su forma libre (tabla 2.4). Existen otras señales menores que se atribuyen a la descomposición del compuesto, junto a las más intensas del espectro, en otras palabras quiere decir, que estas señales se deben a la existencia de trazas de un subproductos solubles, lo que facilita que se logren detectar. No obstante, conforme el compuesto se encuentra en disolución, y al transcurrir el tiempo, se observa un precipitado de color amarillo, insoluble lo cual es el indicio de una reacción de polimerización del compuesto. Esto se puede demostrar experimentalmente, cuando se manda la muestra a el laboratorio de Resonancia para realizar su análisis, este compuesto se solubiliza totalmente en acetona deuterada, sin embargo al regresar del laboratorio se observa un precipitado, el cual ya no es soluble.

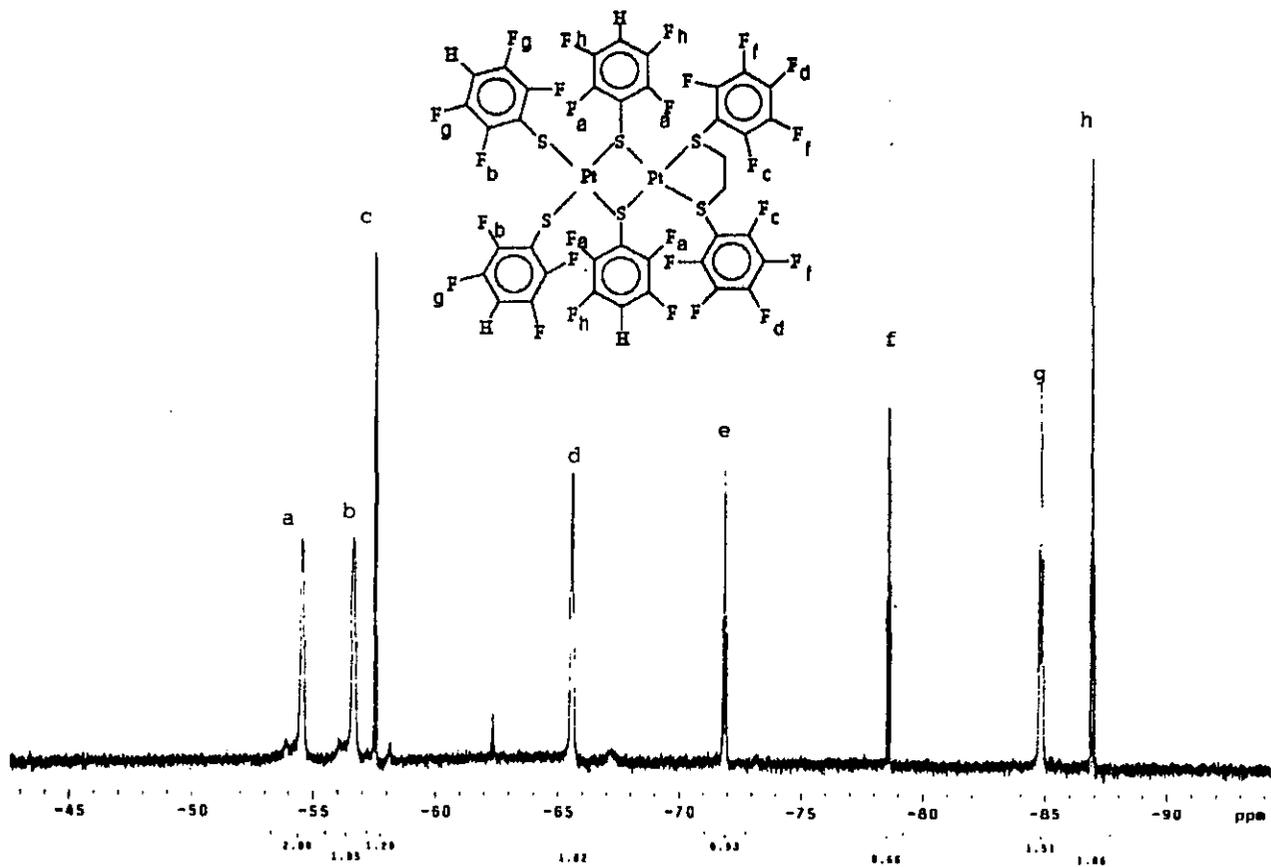


Fig. 2.2 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[Pt_2(\mu-SC_6HF_4)_2(SC_6HF_4)_2(C_6F_5SCH_2CH_2SC_6F_5)]$

Compuesto	Desplazamiento químico δ		
	Ditioéter	Tiolato puente	Tiolato
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2]$ $(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)$	$F_o = -57.5$ $F_p = -65.4$ $F_m = -78.5$	$F_o = -54.6$ $F_m = -86.8$	$F_o = -56.7$ $F_m = -84.8$

Tabla 2.3 desplazamientos químicos del dímero C1 en RMN ^{19}F en acetona deuterada

Compuesto	Desplazamiento químico δ Ditioéter libre
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$	$F_o = -57.5$ $F_p = -78.5$ $F_m = -86.8$

Tabla 2.4 desplazamientos químicos encontrados para el ditioéter libre en el espectro de RMN ^{19}F

Una de las posibles rutas teóricas de la reacción, que proponemos, se observa en la figura (2.3).

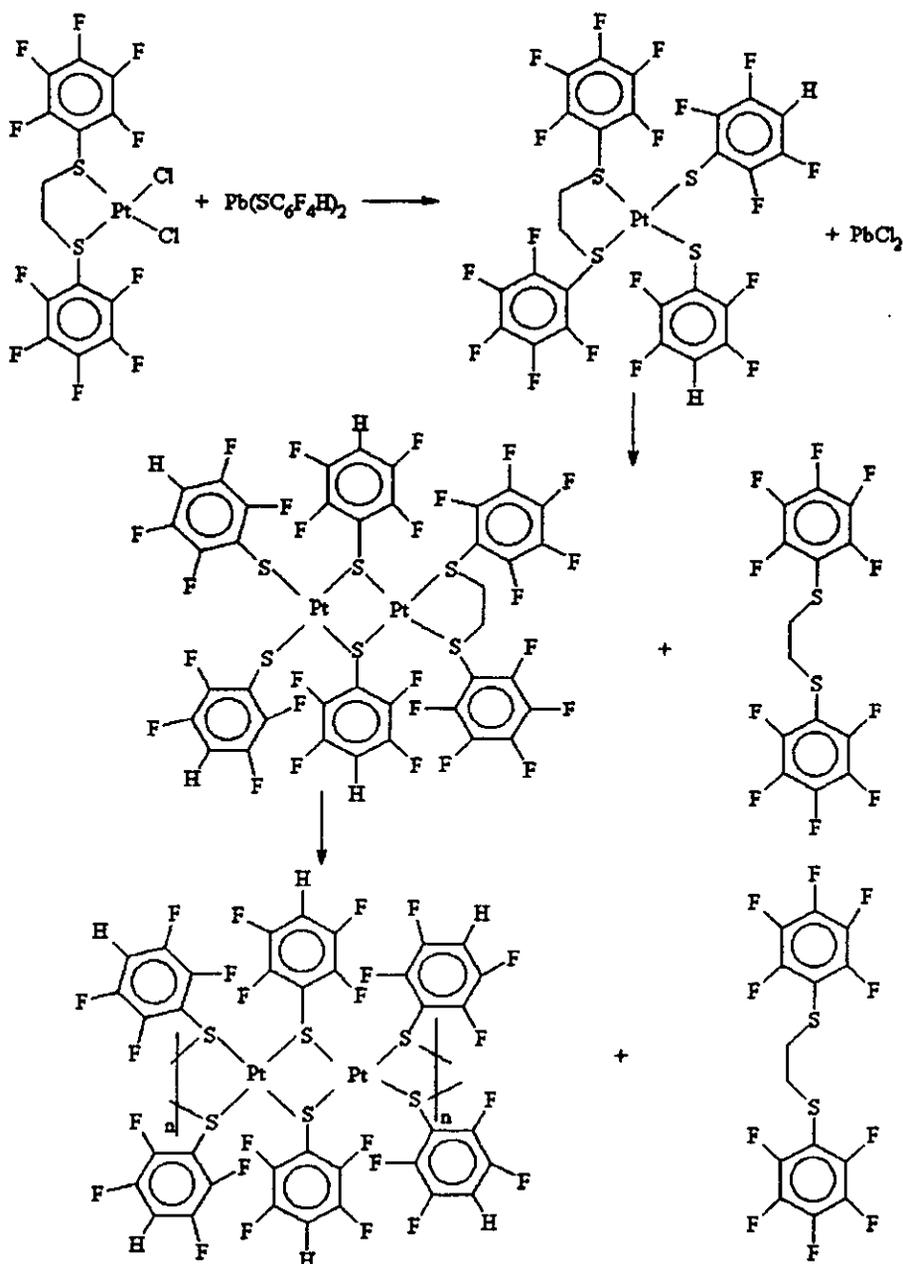


Fig. 2.3 Ruta teórica de síntesis para el compuesto C1

II.1.2 $[Pt_2(\mu-SC_6HF_4)_2(SC_6HF_4)_2(C_6HF_4SCH_2CH_2SC_6HF_4)]$ (C2)

La reacción entre el $[PtCl_2(C_6HF_4SCH_2CH_2SC_6HF_4)]$ y el *para*-tetrafluorotiofenolato de plomo $Pb(SC_6HF_4)_2$, presenta como resultado una mezcla de productos, al igual que el compuesto (1), una parte de los sólidos que forman la mezcla, es soluble en acetona, parcialmente soluble en diclorometano e insoluble en etanol, cloroformo, hexano, tolueno y benceno.

Para el estudio de este compuesto se tomó como modelo el esquema de trabajo propuesto para el dímero $[Pt_2(-SC_6HF_4)_2(SC_6HF_4)_2(C_6F_5SCH_2CH_2SC_6F_5)]$. En esta nueva reacción se observa que realmente se lleva a cabo, gracias al desplazamiento de los iones cloruro que se intercambian por el grupo tiolato ($p-SC_6HF_4$), esta reacción es posible, con la ayuda de la insolubilidad del $PbCl_2$, que es uno de los subproductos de la reacción, el cual dirige la reacción hacia la derecha, es decir hacia el producto deseado. En el transcurso de esta reacción probablemente se produce el monómero, $[Pt(SC_6HF_4)_2(C_6HF_4SCH_2CH_2SC_6HF_4)]$. Este es el compuesto que originalmente se desea obtener.

No obstante, al paso del tiempo cuando el producto se encuentra en disolución, se observa un precipitado de color amarillo, el cual se incrementa constantemente, esto nos da indicios de una reacción de polimerización, en donde se obtiene el ditioéter libre. Antes de que todo el compuesto pase a ser polímero se tiene un subproducto que corresponde al dímero $[Pt_2(\mu-SC_6HF_4)_2(SC_6HF_4)_2(C_6HF_4SCH_2CH_2SC_6HF_4)]$ este compuesto predomina momentáneamente, es decir permanece estable más tiempo en comparación con los otros subproductos, antes de llevarse a cabo la reacción de polimerización. Este dímero es el que se ha logrado

analizar por las técnicas analíticas de Espectrometría de Masas, infrarrojo y RMN de ^{19}F , las cuales a continuación se discuten.

Espectroscopia Infrarroja.

En el espectro de IR se observan las bandas características para el grupo SC_6HF_4 . De manera similar que en el espectro del compuesto (C1), se pueden observar las bandas correspondientes a las vibraciones de C-H, C-F, C-S.

Las bandas más importantes observadas en el espectro de la mezcla de reacción, se presentan en la siguiente tabla.

COMPUESTO	Bandas características en el I.R. ν (cm^{-1})
$[\text{Pt}_2(\text{O}-\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2]$	3111, 1629, 1586, 1479, 1430, 1240,
$(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)$	1215, 1169, 1121, 914, 889, 833, 711, 699.

Tabla 2.5 Bandas de absorción en el IR de la mezcla del compuesto C2

Las bandas reportadas corresponden a la mezcla de reacción, previamente purificada, pero debido a su inestabilidad, no podemos asegurar que realmente se encuentre totalmente puro. Lo más probable es que contenga cantidades de monómero y polímero.

Las bandas de la interacción C-F se encuentran en un intervalo de 1000 a 1250 cm^{-1} , éstas son algunas de las más importantes.

Espectrometría de Masas

Para el derivado dímero de Platino (II) con el ditioéter con SC_6HF_4^- fue posible obtener su análisis por espectrometría de masas del cual obtenemos los siguientes resultados.

En el espectro de masas (fig. 2.4), se observan iones moleculares que corresponden al dímero $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)]$, cabe destacar que el ion molecular que corresponde al compuesto no se observa en el espectro, sin embargo los demás sí corresponden a los valores teóricos calculados según se observa en la tabla 2.6.

Por medio de esta técnica espectroscópica se puede observar de manera clara las pérdidas del compuesto, que corresponde al grupo SC_6HF_4^- .

COMPUESTO	Pérdida	Valor Teórico	Valor experimental
$[\text{Pt}_2(\mu\text{C}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)]$	-----	1504.98	-----
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-C}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)]$	$-\text{SC}_6\text{HF}_4$	1323.85	1322, 1323
$[\text{Pt}_2(\mu\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)]$	$-\text{SC}_6\text{HF}_4$	1142.72	-----
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)]$	$-\text{Pt}$	947.64	948
$[\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)]$	$-\text{SC}_6\text{HF}_4$	766.52	765, 766
$[\text{Pt}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)]$	$-\text{SC}_6\text{HF}_4$	585.39	585
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)]$	$-\text{Pt}$	390.31	391
$(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)$	$-\text{SC}_6\text{HF}_4$	209.18	209
$(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2)$			

Tabla 2.6 Resultados de la espectrometría de masas para el compuesto C2

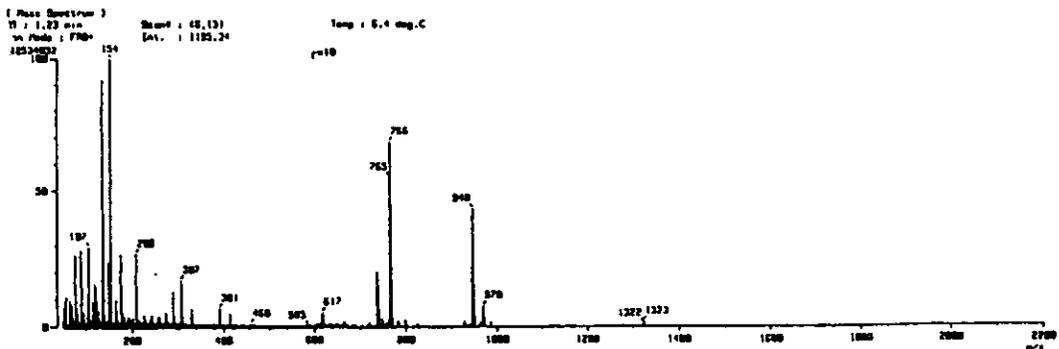
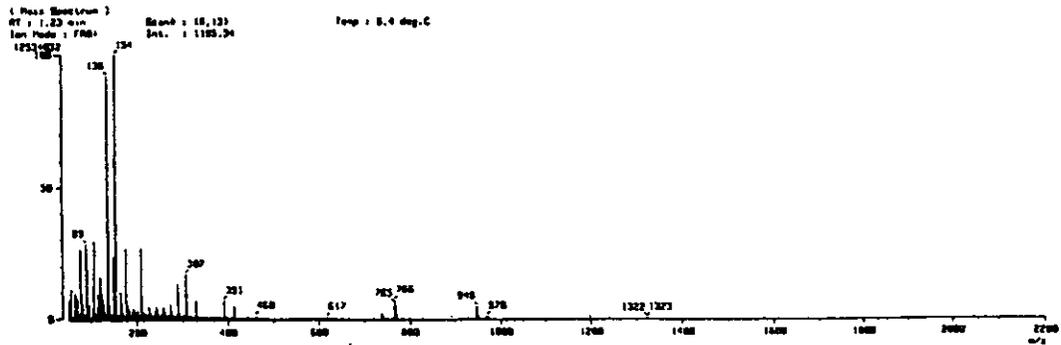


Fig. 2.5 Espectro de Masas del compuesto $[Pt_2(\mu-SC_6HF_4)_2(SC_6HF_4)_2(C_6HF_4SCH_2CH_2SC_6HF_4)]$

RMN ¹⁹F

Para el compuesto $[Pt_2(\mu-SC_6HF_4)_2(SC_6HF_4)_2(C_6HF_4SCH_2CH_2SC_6HF_4)]$ se presenta la misma situación que en caso del compuesto que contiene al ditionioéter totalmente fluorado. El método de trabajo es similar, se purifica el producto e inmediatamente se obtiene su espectro de RMN ¹⁹F (fig. 2.5) en donde se observan los desplazamientos químicos que corresponden a las diversas señales del compuesto.

En el espectro se observan ocho señales de las cuales cuatro corresponden a los diversos átomos de flúor en la posición *orto* y las otras cuatro corresponden a los átomos de flúor en posición *para*. Sin embargo existen dos señales de menor intensidad, las cuales se encuentran cercanas a las señales de mayor intensidad, que se han designado como señales del ditionioéter del dímero.

Todas estas señales concuerdan para explicar la presencia de un dímero como sugieren los datos previamente discutidos en la espectrometría de masas. Las señales que corresponden al dímero se presentan en la tabla (2.7), mientras aquellas que son asignadas al ditionioéter libre se reportan en la tabla (2.8).

Compuesto	Desplazamiento químico δ		
	Ditionioéter	Tiolato puente	Tiolato
$[Pt_2(\mu-SC_6HF_4)_2(SC_6HF_4)_2(C_6HF_4SCH_2CH_2SC_6HF_4)]$	$F_o = -54.02$	$F_o = -52.42$	$F_o = -51.50$
	$F_m = -58.12$	$F_m = -61.42$	$F_m = -57.28$

Tabla 2.7 desplazamientos químicos del dímero C2 en RMN ¹⁹F en acetona deuterada

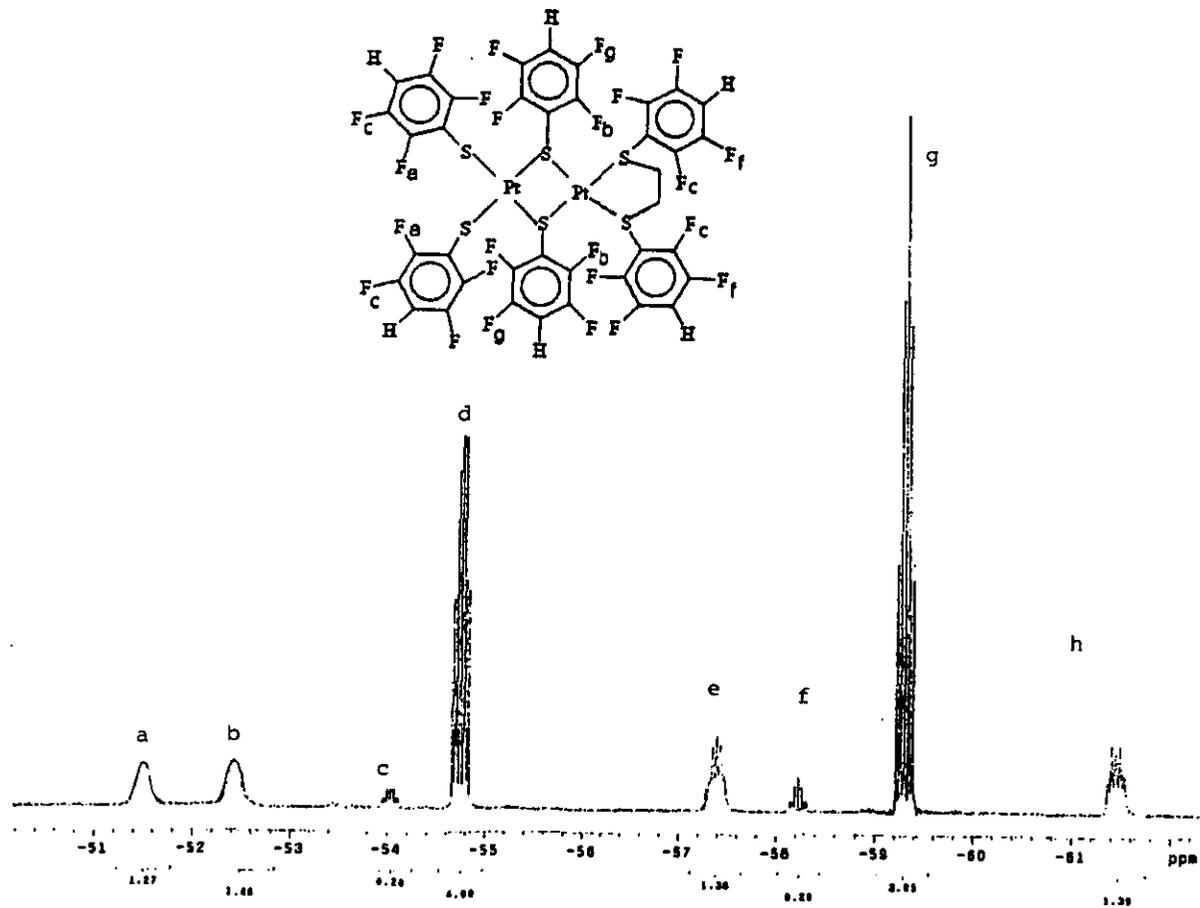


Fig. 2.6 Espectro de RMN ^{18}F del compuesto $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)]$

Compuesto	Desplazamiento químico δ Ditioéter libre
$C_6HF_4SCH_2CH_2SC_6HF_4$	$F_o = -54.68$ $F_m = -59.25$

Tabla 2.8 desplazamientos químicos encontrados para el ditioéter libre en RMN ^{19}F con acetona deuterada

En el espectro RMN ^{19}F se observan las siguientes características.

- 1) Las señales que se asignan al desplazamiento químico del flúor en las posiciones *orto* y *meta* del ditioéter libre corresponde a un multiplete que a su vez corresponde a la señal más grande, ya que este ligante libre conforme avanza el tiempo aumenta su concentración.
- 2) Todas las señales del espectro son muy anchas, esto nos indica que posiblemente exista un proceso dinámico, en otras palabras estamos hablando de un proceso de isomerización *syn-anti* en disolución.

La posible ruta teórica de reacción que se propone es la siguiente figura.

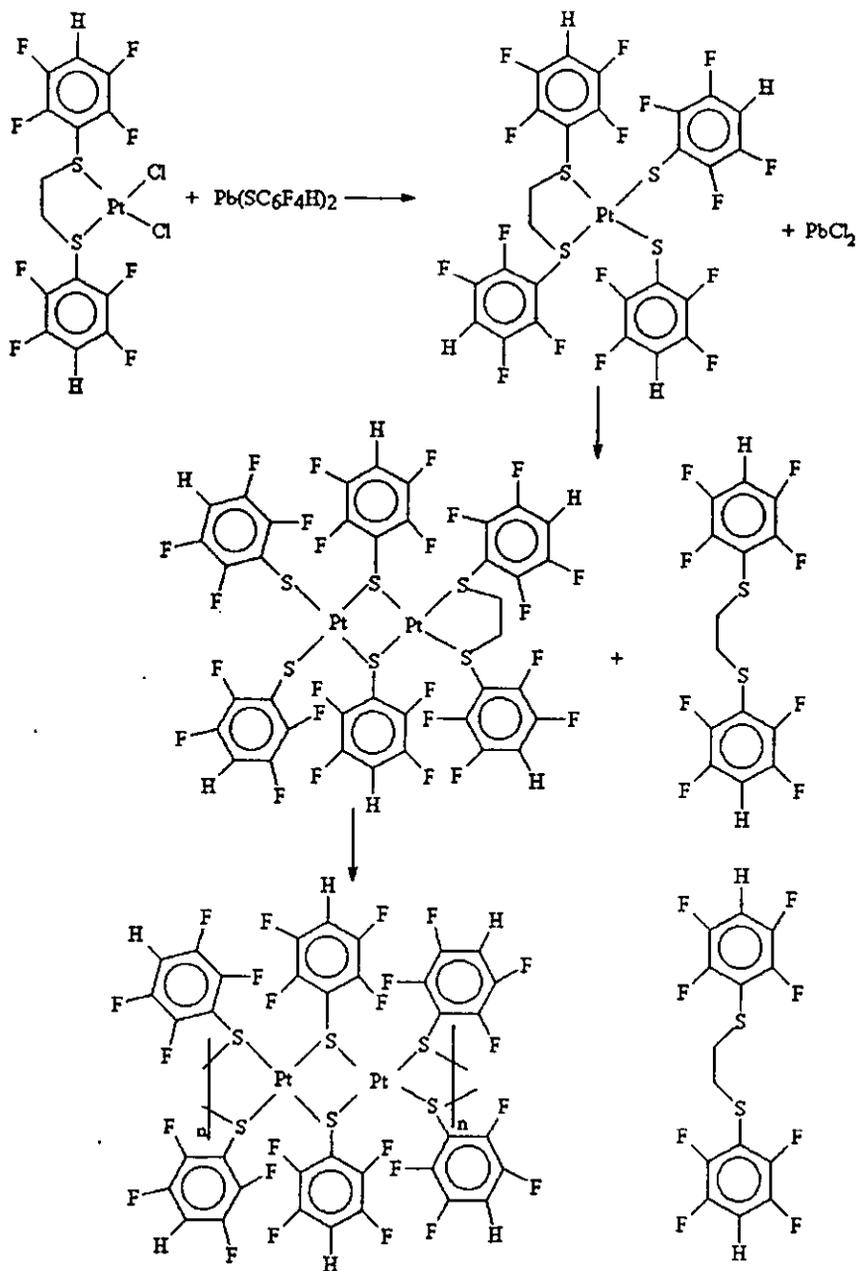


Figura 2.6 Ruta teórica de síntesis para el compuesto C2

II.1.3 $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2((\text{C}_6\text{H}_4\text{F})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}))]$ en las diversas posiciones *orto*(C3), *meta*(C4), *para*(C5).

En esta sección del trabajo nos dedicaremos a presentar los resultados encontrados para las reacciones de los cloro complejos de Platino (II) con los ditioéteres monofluorados. Cabe destacar que en este caso se obtuvieron, como resultado, compuestos monoméricos a diferencia de los productos anteriores.

Las reacciones llevadas a cabo entre disoluciones acetónicas de $[\text{PtCl}_2(\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{SR})]$ donde $\text{R} = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ y $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ con el paratetrafluorotiofenolato de plomo $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2$, dan como resultado una serie de nuevos compuestos monoméricos de Pt(II) con esfera de coordinación perazufrada que a continuación se describen.

Las propiedades físicas de los compuestos sintetizados se presentan en la tabla 2.9, en la cual se observan los resultados como el punto de fusión, que en todos los casos son por arriba de los 290°C . Estos compuestos son totalmente solubles en acetona, parcialmente solubles en diclorometano y en los demás disolventes como etanol, cloroformo, benceno, acetato de etilo, y hexano son insolubles.

COMPUESTO	Color	Peso Mole- cular.	P.f.	Análisis elemental		
				% C	% H	% S
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ FS CH ₂ CH ₂ So-C ₆ H ₄ F)]	Amarillo canario	839.70	> 290	37.19 (37.36)	1.68 (1.87)	15.27 (15.76)
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ FS CH ₂ CH ₂ Sm-C ₆ H ₄ F)]	Amarillo canario	839.70	> 290	37.19 (38.98)	1.68 (1.88)	15.27 (15.60)
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ FS CH ₂ CH ₂ Sp-C ₆ H ₄ F)]	Amarillo canario	839.70	> 290	37.19 (37.14)	1.68 (1.85)	15.27 (15.25)

Tabla 2.9 Propiedades físicas de los compuestos (C3, C4 y C5) y análisis elemental, los valores entre paréntesis, son los datos experimentales.

Espectroscopía Infrarroja

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo para cada uno de los compuestos, en un intervalo de 4000 a 450 cm⁻¹, en pastillas de bromuro de potasio. Las bandas más importantes se presentan en la tabla 2.10, donde se observan las bandas características entre los 1000 a 1200 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones C-F

COMPUESTO	Bandas características en el I.R. ν (cm ⁻¹)
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ S <i>o</i> -C ₆ H ₄ F)]	1628, 1591, 1486, 1470, 1224, 1169, 1123, 911, 887, 833, 766, 712, 633
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ S <i>m</i> -C ₆ H ₄ F)]	1624, 1592, 1480, 1428, 1220, 1168, 910, 886, 846, 782, 710, 678
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ S <i>p</i> -C ₆ H ₄ F)]	1626, 1586, 1482, 1430, 1226, 1172, 910, 886, 832, 712

Tabla 2.10 Bandas características en el Infrarrojo de los compuestos (C3, C4 y C5)

En principio, esta técnica analítica la utilizamos para verificar si la reacción se lleva a cabo o no, esto lo observamos sumando los espectros de las materias primas para posteriormente compararlos con el espectro del producto, en el cual deben de aparecer las bandas características de ambas materias primas.

Por medio de esta técnica espectroscópica, se pueden observar los enlaces correspondientes a las vibraciones del C-F que se localizan entre 1250-1000 cm^{-1} , C-S de 800-600 cm^{-1} , S-CH₂ de 2700-2630 y 1480 a ~1415.

Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas es una herramienta útil para la elucidación de una estructura, ya que nos proporciona el peso molecular del compuesto, lo cual nos ayuda a descubrir si realmente se trata del compuesto deseado. En la Figura 2.7 se presentan los espectros de cada compuesto monomérico con los correspondientes ditioéteres monofluorados en las diferentes posiciones *orto*, *meta* y *para*.

Los resultados obtenidos por espectrometría de masas se presentan en la tabla 2.11, en los cuales se observa claramente el ion molecular de cada compuesto así como la primera pérdida del compuesto que corresponde a un grupo tiolato (SC₆F₄H).

La pérdida de los siguientes grupos no se pueden identificar, es decir no se encuentran pesos moleculares de iones que correspondan a las señales que se esperan teóricamente en el espectro, esto hace suponer, posiblemente, la existencia de una serie de rearrreglos moleculares, por lo cual la interpretación del espectro se complica. En la Tabla 2.12 se presenta una serie de fragmentación teórica de los compuestos.

COMPUESTO	Ion Molecular	1era pérdida
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ So-C ₆ H ₄ F)]	840	658 -SC ₆ HF ₄
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ Sm-C ₆ H ₄ F)]	840	658 -SC ₆ HF ₄
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ Sp-C ₆ H ₄ F)]	840	658 -SC ₆ HF ₄

Tabla 2.11, Datos de la espectrometría de masas para cada uno de los compuestos (C3, C4 y C5)

COMPUESTO	Pérdida	Valor Teórico
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ F)]	-----	839.70
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ F)]	-SC ₆ HF ₄	658.57
[Pt(SC ₆ HF ₄)(C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ F)]	-SC ₆ HF ₄	447.45
[Pt(C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ F)]	-Pt	282.37
(C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ F)	-SC ₆ H ₄ F	155.21
(C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂)	-CH ₂ CH ₂	127.16

Tabla 2.12 Fragmentación teórica de los compuestos (C3, C4 y C5) en espectrometría de masas.

La fragmentación teórica que se presenta, es similar para los tres compuestos, ya que su única diferencia radica en la posición del átomo de flúor en el ditioéter.

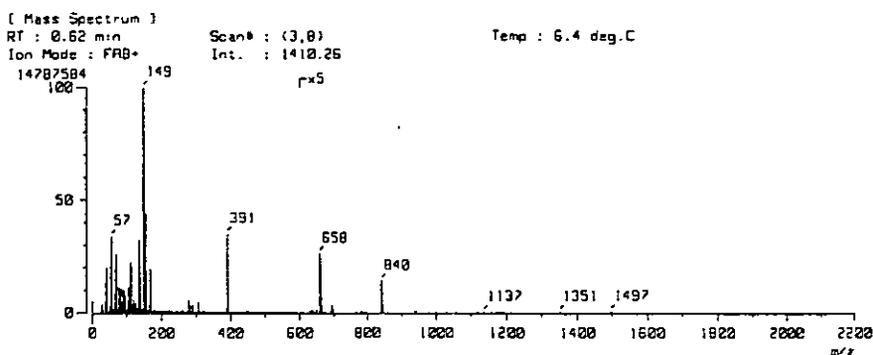
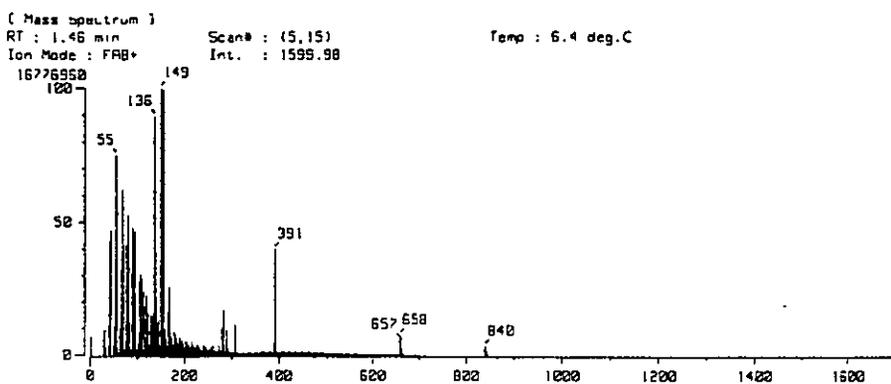
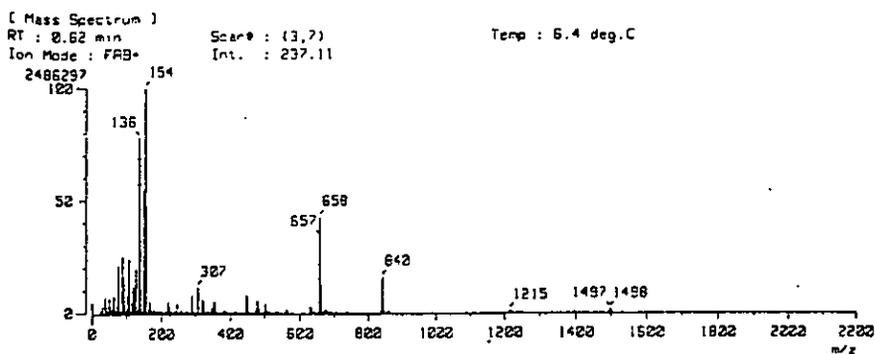


Fig. 2.7 Espectros de Masas de los compuestos monofluorados con el tetrafluorotifenolato

RMN ¹⁹F

Para los estudios realizados en todos nuestros compuestos se obtuvieron los espectros de RMN ¹⁹F a temperatura ambiente Figura (2.8), se utilizó acetona deuterada como disolvente.

Los datos obtenidos en los espectros de RMN ¹⁹F, para los compuestos con ditioéteres monofluorados, se muestran en la tabla 2.13.

Todos los complejos sintetizados, que contienen los ditioéteres monofluorados $[Pt(SC_6HF_4)_2(o-C_6H_4FSCH_2CH_2SO-C_6H_4F)]$, $[Pt(SC_6HF_4)_2(m-C_6H_4FSCH_2CH_2Sm-C_6H_4F)]$ y $[Pt(SC_6HF_4)_2(p-C_6H_4FSCH_2CH_2Sp-C_6H_4F)]$, presentan espectros de RMN ¹⁹F de cierta manera fáciles de interpretar, en ellos se observan las señales esperadas para cada uno de los monómeros.

Se tienen dos señales, las cuales corresponden a los desplazamientos químicos de los átomos de flúor del grupo tiolato (tetrafluorotiofenolato) en las posiciones *orto* y *meta*; ambas señales se encuentran a alto campo. También se tiene una señal a que se encuentra a más bajo campo, esta corresponde al átomo de flúor del ditioéter en las diferentes posiciones, dependiendo del compuesto, *orto*, *meta* y *para*.

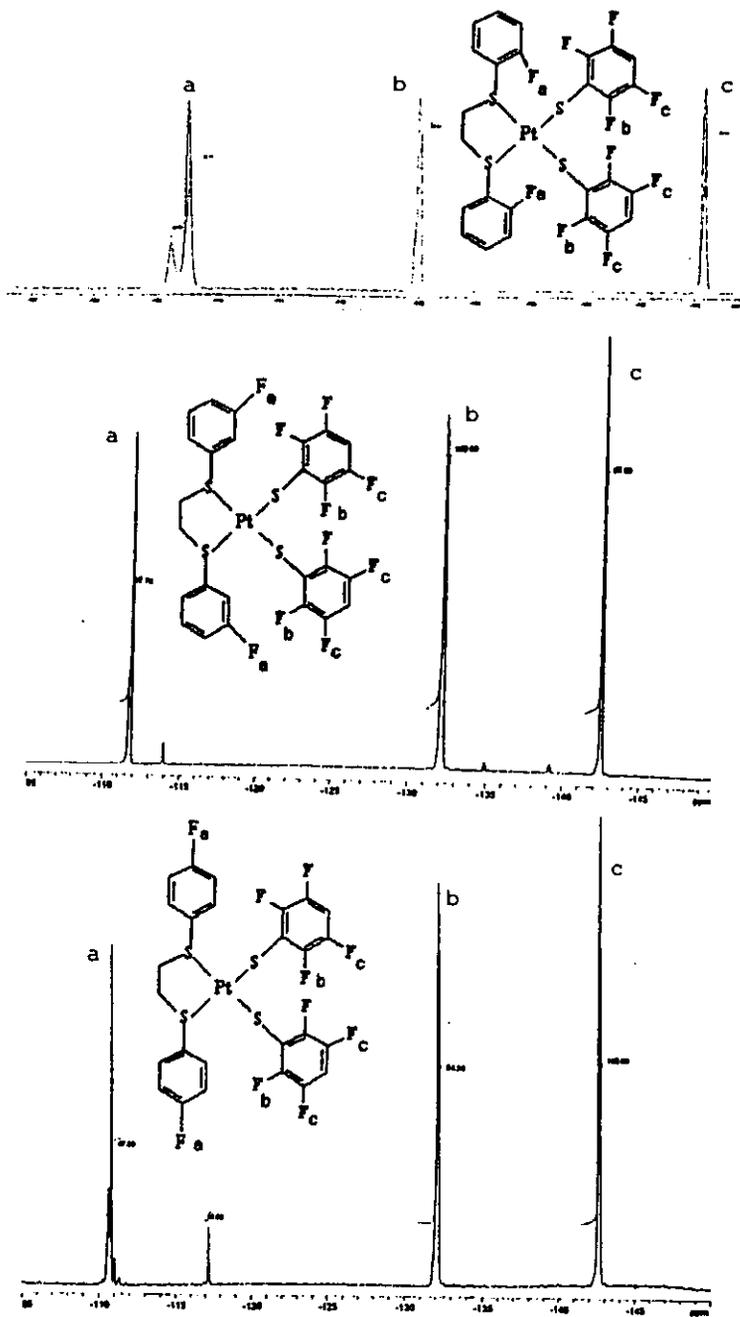


Fig. 2.8 Espectros de RMN ^{19}F de los compuestos monofluorados con el tetrafluorotiofenolato

COMPUESTO	A Isómero anti	B Isómero syn	δ $^{\circ}\text{SC}_6\text{HF}_4$	
			F _o -	F _m -
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ F SCH ₂ CH ₂ So-C ₆ H ₄ F)] Abundancia relativa $\delta(^{19}\text{F})$	80.35% -109.537	19.65% -109.249	-131.980	-142.290
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ F SCH ₂ CH ₂ S <i>m</i> -C ₆ H ₄ F)] Abundancia relativa $\delta(^{19}\text{F})$	79.03% -111.817	20.97% -111.707	-132.191	-142.488
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ F SCH ₂ CH ₂ S <i>p</i> -C ₆ H ₄ F)] Abundancia relativa $\delta(^{19}\text{F})$	77.65% -110.767	22.35% -110.576	-132.080	-142.570

Tabla 2.13 Datos de Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F para los compuestos con ditioéteres monofluorados, en las posiciones *orto*(C3), *meta*(C4) y *para*(C5).

Una característica particular en estos compuestos es la presencia de dos señales muy cercas en el desplazamiento químico que corresponde al flúor del ditioéter monofluorado para las diversas posiciones dentro del anillo aromático. Sus desplazamientos químicos se encuentran muy cercanos, la señal de mayor intensidad la denominamos señal A, esta aparece, en todos los casos, a más alto campo y corresponde al isómero *anti*, ya que supone que tiene mayor estabilidad. La segunda señal que es de menor intensidad se denomina señal B, la cual corresponde al isómero *syn*.

Las otras dos señales, que encontramos en el espectro, se asignan a los átomos de flúor del tetrafluorotiofenolato en las posiciones *meta* y *orto*. Estas señales no presentan modificaciones notorias, en su desplazamiento químico para los tres compuestos sintetizados.

El compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{So-C}_6\text{H}_4\text{F})]$, presenta una relación de 80/20 con respecto a los isómeros *anti-syn*, es decir predomina la posición *anti*, lo cual es fácil de comprobar, gracias al uso de la técnica de difracción de Rayos X de monocristales.

Para los compuestos $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{So-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ y $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{Sp-C}_6\text{H}_4\text{F})]$, se lograron obtener dos monocristales y de esta manera poder aplicar la técnica de difracción de Rayos-X, dando como resultado dos estructuras en las cuales se muestran claramente como predomina el isómero *anti* en estado sólido.

El producto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{Sm-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ no fue posible cristalizarlo, por lo cual no se aplica la técnica de difracción de Rayos-X. Sin embargo, en estado sólido, se espera obtener un isómero *anti*, al igual que los dos compuestos anteriores.

Difracción de Rayos -X

Se lograron obtener dos monocristales uno corresponde al compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{So-C}_6\text{H}_4\text{F})]$ y el siguiente al compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{Sp-C}_6\text{H}_4\text{F})]$, los cuales se difractaron, en un equipo Siemens P4/PC, obteniéndose la siguiente información.

Los datos cristalográficos completos como son; sistema cristalino, grupo espacial, longitudes de enlace, ángulos de enlace, etc., se presentan en el apéndice de este trabajo.

1.- $[Pt(SC_6HF_4)_2(o-C_6H_4FSCH_2CH_2So-C_6H_4F)]$ (C3)

El monocristal corresponde a un sistema cristalino hexagonal, grupo espacial $P6_2$, las dimensiones de la celda unitaria son: $a = 14.8407(9)$, $b = 14.8407(9)$ y $c = 10.6765(11)$ Å. Tiene un Volumen de $2036.4(3)$ Å³, una densidad calculada de 2.054 g/cm³ y un coeficiente de absorción de 5.561 mm⁻¹.

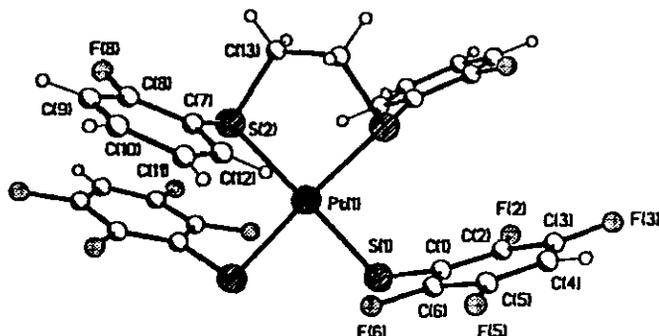


Figura 2.9 Estructura cristalina del compuesto $[Pt(SC_6HF_4)_2(o-C_6H_4FSCH_2CH_2So-C_6H_4F)]$, obtenida por difracción de rayos-X de monocristal.

La estructura anterior tiene una longitud de enlace el Pt-S del ditioéter de 2.288 Å y Pt-S del tiolato de 2.314 Å, la diferencia es de 0.026 Å entre ambos siendo la distancia ligeramente mayor para el grupo tiolato, no obstante se pueden considerar como similares.

Los ángulos de enlace S-Pt-S en el ditioéter son de 89.97° y del S-Pt-S en el tiolato es de 85.26° , la diferencia es de 4.71° , encontramos que el ángulo del enlace del grupo del ditioéter es ca

90°, con lo cual se tiene una geometría de cuadrado distorsionado para el átomo de Pt.

En el caso de los ángulos para los enlaces Pt-S-C del grupo tiolato son de 104.0(3)°, mientras que para el ditióeter se tienen los siguientes valores: 109.3(3) y 103.4(3)°, con esta información se deduce una geometría pseudo-tetraédrica para los átomos de azufre.

2.- [Pt(SC₆HF₄)₂(*p*-C₆H₄FSCH₂CH₂S*p*-C₆H₄F)] (C5)

El monocristal corresponde a un sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$, las dimensiones de la celda unitaria son: $a = 7.5587(8)$, $b = 12.637(1)$, $c = 28.561(4)$ Å y $\beta = 92.40(1)^\circ$. Tiene un Volumen de $2725.9(5)$ Å³, una densidad calculada de 2.046 g/cm³ y un coeficiente de absorción de 5.540 mm⁻¹.

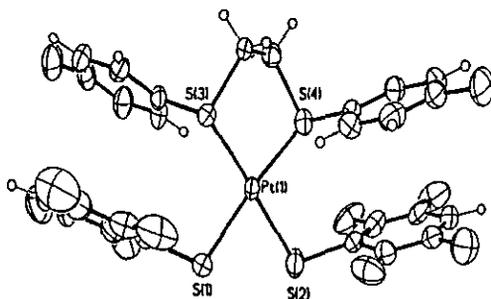


Figura 2.10 Estructura cristalina del compuesto [Pt(SC₆HF₄)₂(*p*-C₆H₄FSCH₂CH₂S*p*-C₆H₄F)], obtenida por difracción de rayos-X en monocristal.

En la estructura se observan que la longitud de enlace entre Pt-S del ditióeter es de 2.289(3) y 2.299(3) Å mientras que el enlace

Pt-S del tiolato es de 2.299(3) y 2.313(3)Å. El valor promedio es de 2.3 Å, lo cual nos indica que todas las distancias son similares.

En lo que se refiere al ángulo de enlace se encuentran los siguientes valores S-Pt-S del ditioéter = 89.67° , cuando se trata del grupo tiolato tiene que el valor = 81.11° , los datos nos indican que el ángulo más cerrado corresponde al tiolato y tiene una diferencia de 8.56° con respecto al del grupo ditioéter, sin embargo en ambos casos los ángulos son menores a los 90° . Por todo lo anterior se puede decir que el átomo de Pt tiene una geometría de cuadrado distorsionado.

Los ángulos formados por Pt-S-C del grupo tiolato son: $110.4(4)$ y $103.5(3)^{\circ}$, en el caso del ditioéter se tienen: $111.4(4)$, $103.5(3)$, $109.0(4)$ y $102.2(4)^{\circ}$, con estos valores en ambos casos se puede decir que la geometría alrededor del átomo de azufre corresponde a un pseudo-tetraedro.

En ambas estructuras cristalinas se encuentran la misma distancia de enlaces del Pt-S para el ditioéter y el tiolato. En el caso de los ángulos de enlace S-Pt-S del ditioéter se tienen las mismas dimensiones, para el caso del tiolato encontramos que los ángulos para el compuesto C3 flúor en posición *orto* es más cerrado (81.11°) que el ángulo (85.26°) del compuesto C5 en posición *para*, mientras que el ángulo Pt-S-C (111.4°) del ditioéter es más abierto por 2° .

II.1.4 [Pt(SC₆HF₄)₂(*m*-C₆H₄CF₃SCH₂CH₂SC₆H₄CF₃)] (C6)

La reacción entre el [PtCl₂(*m*-C₆H₄CF₃SCH₂CH₂SC₆H₄CF₃)] y el para-tetrafluorotiofenolato de plomo Pb(SC₆HF₄)₂, os da como resultado el monómero [Pt(SC₆HF₄)₂(*m*-C₆H₄CF₃SCH₂CH₂SC₆H₄CF₃)], al cual se le realizan el siguiente análisis espectroscópico.

En la tabla 2.14 se presentan algunas propiedades físicas, los valores experimentales y teóricos del análisis elemental del [Pt(SC₆HF₄)₂(*m*-C₆H₄CF₃SCH₂CH₂SC₆H₄CF₃)].

COMPUESTO	Color	Peso Mole- cular.	p.f.	Análisis elemental		
				% C	% H	% S
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ CF ₃)]	Amarillo canario	939.72	> 290	35.79 (35.58)	1.50 (1.47)	13.65 (13.42)

Tabla 2.14 Propiedades físicas del compuesto (C6) y análisis elemental, los valores entre paréntesis son los teóricos.

Este compuesto es totalmente soluble en acetona, parcialmente en diclorometano e insoluble en etanol, acetato de etilo, hexano y benceno.

Espectroscopia Infrarroja

Para el compuesto (C6) se obtuvo su espectro de infrarrojo, en la tabla 2.15 se presentan las bandas más importantes, entre las cuales se encuentran las vibraciones C-F entre 1200-1000 cm⁻¹, fundamentalmente se observa la vibración del grupo CF₃ que se encuentra en un rango de 1350-1100 cm⁻¹, además de las vibraciones C-S y S-CH₂.

COMPUESTO	Bandas características en el I.R. ν (cm ⁻¹)
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃ S CH ₂ CH ₂ S <i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃)]	1726, 1626, 1595, 1483, 1416, 1322, 1271, 1168, 1126, 1070, 909, 795, 710, 694

Tabla 2.15 Bandas características del compuesto C6
[Pt(SC₆HF₄)₂(*m*-C₆H₄CF₃S CH₂CH₂S*m*-C₆H₄CF₃)]

Espectrometría de Masas

Los resultados obtenidos por la espectrometría de masas se presentan en la tabla 2.16, en el espectro (Fig. 2.11) se observa claramente el ion molecular del compuesto (C6) así como la primera pérdida sufrida, la cual corresponde al grupo tiolato (SC₆F₄H). La pérdida de los siguientes grupos no encuentran con facilidad en el espectro, esto hace suponer que existe una serie de rearrreglos moleculares.

COMPUESTO	Ion Molecular	1era pérdida
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃ S CH ₂ CH ₂ S <i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃)]	940	758 -SC ₆ HF ₄

Tabla 2.16 Datos obtenidos del C6 por medio de la espectrometría de masas

En la tabla 2.17 se presenta una fragmentación teórica del compuesto [Pt(SC₆HF₄)₂(*m*-C₆H₄CF₃SCH₂CH₂SC₆H₄CF₃)].

COMPUESTO	Pérdida	Valor Teórico
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]$	-----	939.72
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]$	$-\text{SC}_6\text{HF}_4$	758.59
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]$	$-\text{SC}_6\text{HF}_4$	577.46
$[\text{Pt}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]$	$-\text{Pt}$	382.38
$(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)$	$m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	205.22
$(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2)$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2$	177.16

Tabla 2.17 Fragmentación teórica del compuesto C6

RMN ^{19}F

La técnica de RMN ^{19}F , es una herramienta fundamental en nuestro trabajo experimental, ya que es un parámetro mediante el cual confirmar la presencia del compuesto que se desea sintetizar.

El espectro de RMN de ^{19}F (fig. 2.12), se caracteriza por tener 3 señales, la primera que se encuentra a bajo campo corresponde a los átomos de flúor del grupo CF_3 en posición *meta* del ditioéter, esta señal es un triplete. Las siguientes dos señales que se encuentran a más alto campo corresponde a los átomos de flúor del grupo tiolato, en las posiciones *orto* y *meta*, respectivamente.

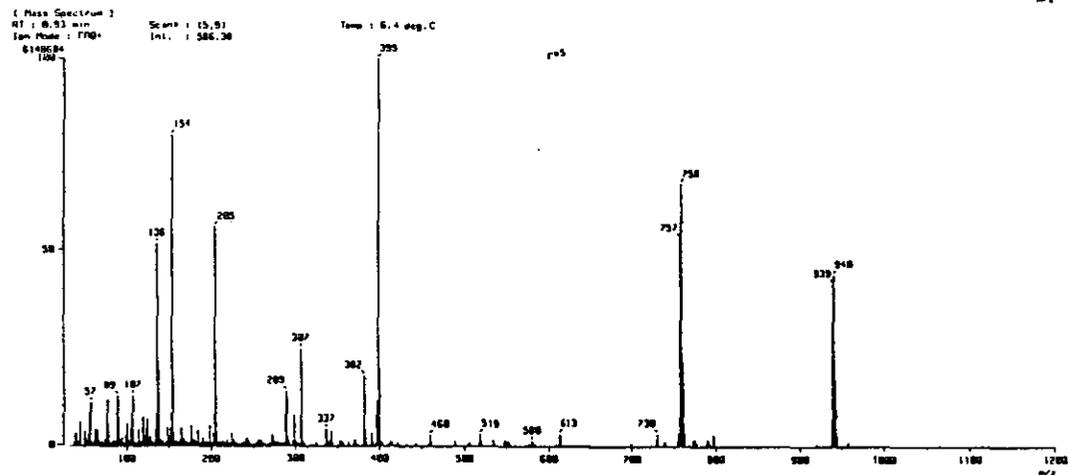
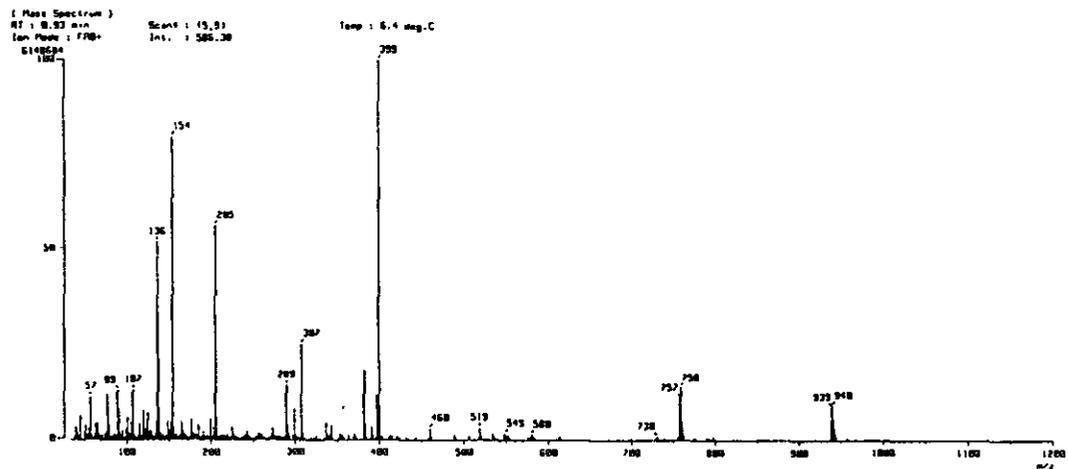


Fig. 2.11 Espectro de Masas de compuesto $[Pt(SC_6HF_4)_2(m-C_6H_4CF_3SCH_2CH_2Sm-C_6H_4CF_3)]$

Los resultados obtenidos para el compuesto (C6) se presentan en la tabla 2.18, en este compuesto, en comparación con los antes mencionados, no presenta isomerización; por el contrario se observa un triplete no simétrico. Este triplete posiblemente se puede deber a un acoplamiento Pt-F, ya que visualizando la estructura en tercera dimensión nos damos cuenta que el flúor se encuentra muy cerca del platino, lo cual daría una explicación lógica a nuestra suposición.

Una técnica que nos ayudaría a confirmar nuestra teoría es la difracción de rayos X para monocristales, el inconveniente que encontramos es no poder obtener un monocristal adecuado, por lo cual solamente se propone que el triplete deformado corresponda a dicho acoplamiento (Pt-F).

Compuesto	Ditioéter δ <i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	δ SC ₆ HF ₄	
		F _o	F _m
[Pt(SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ CF ₃)]	-57.4	-125.92	-136.11

Tabla 2.18 Desplazamientos químicos del compuesto C6

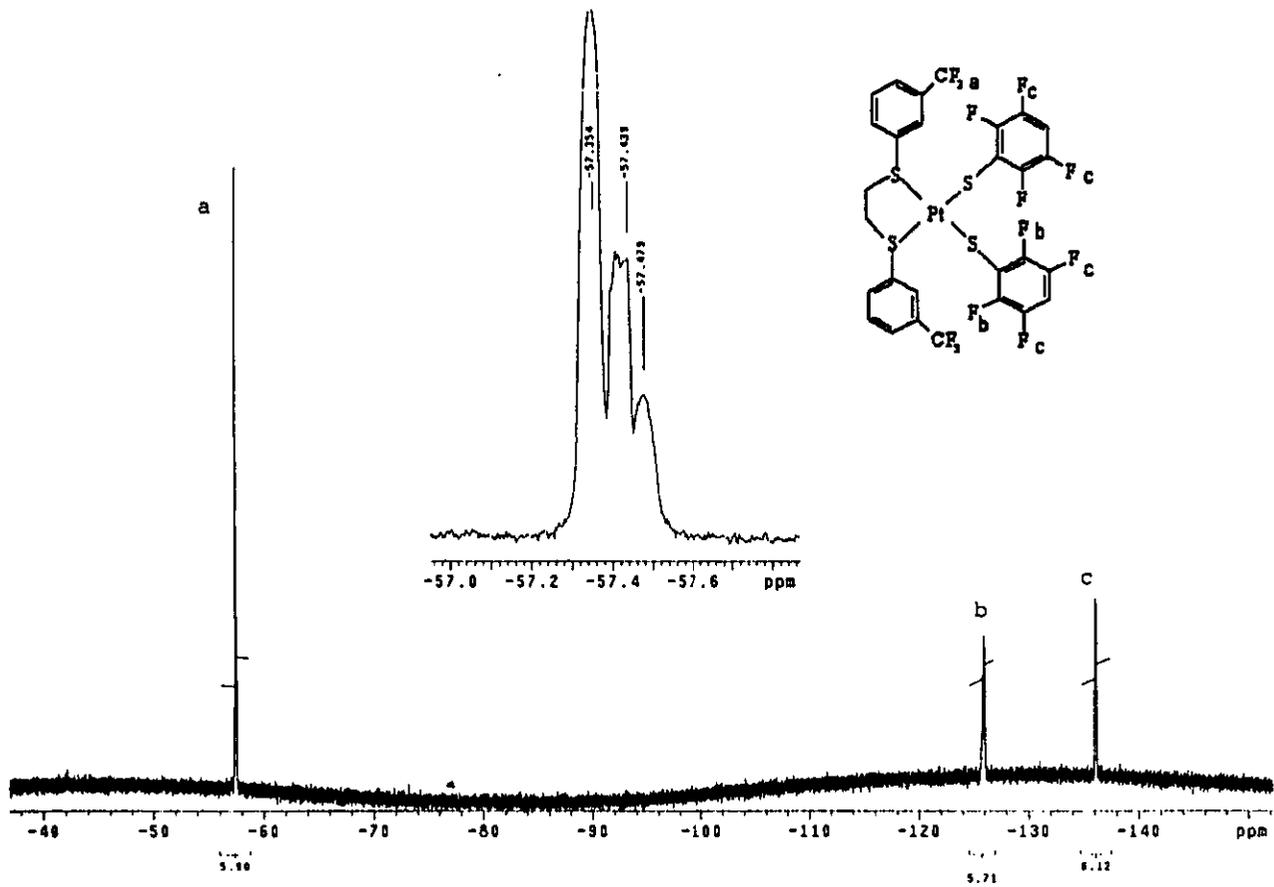
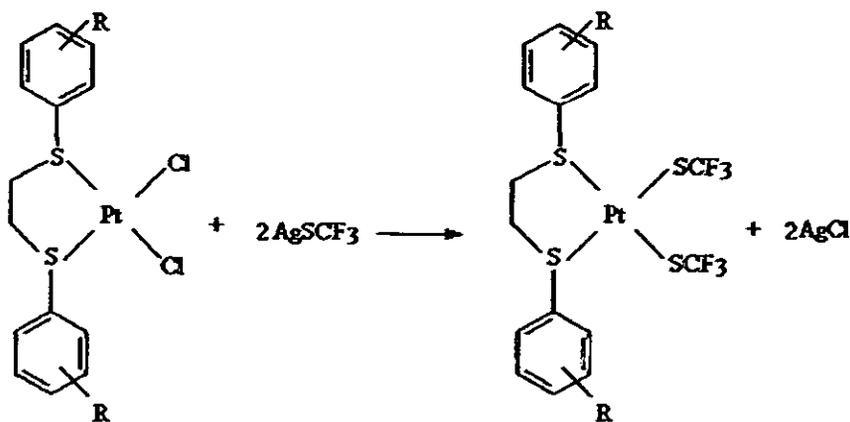


Fig. 2.12 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Sm-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]$

II.2 Compuestos de Pt(II) con ditióéteres fluorados y trifluorometiltiolato

Los complejos de platino del tipo $[PtR_2(RSCH_2CH_2SR)]$, donde $R = SCF_3$ y $R = o-C_6H_4F$, $m-C_6H_4F$, $p-C_6H_4F$, $m-C_6H_4CF_3$, se obtienen mediante la reacción de metátesis entre las disoluciones acetónicas de $[PtCl_2(RSCH_2CH_2SR)]$ con la sal de plata ($AgSCF_3$), protegidas de la luz, se mantiene en agitación a temperatura ambiente. Después de 24 horas de reacción se observa un precipitado de color blanco ($AgCl$), lo cual indica que la reacción se ha llevado a cabo.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Donde R = flúor en posición *o*, *m*, *p* y mCF_3

II.2.1 [Pt(SCF₃)₂((C₆H₄F)SCH₂CH₂S(C₆H₄F))] en las diversas posiciones *orto*(C7), *meta*(C8) y *para*(C9).

Las propiedades físicas así como los análisis elementales respectivos para cada uno de los compuestos sintetizados se presentan en la tabla 2.19.

COMPUESTO	Color	Peso Mole- cular.	P.f	Análisis Elemental		
				% C	% H	% S
[Pt(SCF ₃) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ F)SCH ₂ CH ₂ S(<i>o</i> -C ₆ H ₄ F)]	Amarillo pálido	679.58	170 a 172	28.28 (28.46)	1.78 (1.84)	18.87 (19.08)
[Pt(SCF ₃) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ F)SCH ₂ CH ₂ S(<i>m</i> -C ₆ H ₄ F)]	Amarillo pálido	679.58	190 a 192	28.28 (28.57)	1.78 (1.92)	18.87 (19.04)
[Pt(SCF ₃) ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ F)SCH ₂ CH ₂ S(<i>p</i> -C ₆ H ₄ F)]	Amarillo pálido	679.58	180 a 182	28.28 (28.80)	1.78 (1.90)	18.87 (19.03)

Tabla 2.19 Propiedades físicas de los compuestos (C7, C8 y C9) y análisis elemental, los valores entre paréntesis, son los datos experimentales

En estos compuestos sintetizados, el punto de fusión se encuentran por debajo de los 200 °C, a diferencia de los compuestos con el tetrafluorotioelato.

Todos los compuestos sintetizados son totalmente solubles en acetona, parcialmente en diclorometano y cloroformo, mientras en otros disolventes como etanol, acetato de etilo, benceno y tolueno, son insolubles.

Sintetizar los compuestos que contengan los ditioéteres ⁻SC₆F₅ y ⁻SC₆HF₄, no fue posible realizarlo, probablemente a su inestabilidad. El estudio de este tipo de compuestos requiere de trabajo a bajas temperaturas y por esta razón se cree conveniente realizar un trabajo de Tesis o de investigación dedicado únicamente a este tipo de compuestos.

Espectroscopia Infrarroja

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo para cada uno de los compuestos, estos se corrieron en un intervalo de 4000 a 450 cm^{-1} , en pastillas de bromuro de potasio.

Las bandas más importantes se presentan en la tabla 2.20. Las bandas características de las vibraciones C-F se encuentran en un intervalo de 1000 a 1250 cm^{-1} , sin embargo se encuentra una fuerte absorción entre 1250-1100 cm^{-1} que corresponde, particularmente a un grupo CF_3 . Otras bandas características corresponden a las vibraciones C-S (800-600 cm^{-1}) y S- CH_2 (2700-2630 y 1440-1415 cm^{-1}).

COMPUESTO	Bandas características en el I.R. ν (cm^{-1})
$[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{So-C}_6\text{H}_4\text{F})]$	1593, 1580, 1470, 1411, 1250, 1226, 1169, 1125, 1078, 845, 819, 756, 538, 460
$[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{Sm-C}_6\text{H}_4\text{F})]$	1590, 1485, 1465, 1272, 1233, 1172, 1128, 1084, 842, 753, 618, 523, 467
$[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{Sp-C}_6\text{H}_4\text{F})]$	1586, 1491, 1410, 1293, 1242, 1160, 1076, 1012, 835, 815, 750, 615, 517, 474

Tabla 2.20 Bandas características en el Infrarrojo de los compuestos (C7, C8 y C9).

Espectrometría de Masas

Los resultados obtenidos por espectrometría de masas se presentan en la Tabla 2.21, en donde se observa claramente el ion molecular de los compuestos, así como la pérdida que corresponde al grupo tiolato (SCF_3).

Todos los compuestos presentan como resultado espectros de masas complicados (fig. 2.13), en los cuales solamente se puede observar claramente el ion molecular así como su primera pérdida que corresponde a un grupo tiolato (SCF_3), mientras las siguientes señales se complican en su interpretación. La complejidad de los espectros es posible que se deba a rearreglos moleculares entre los iones que se forman con las moléculas dando como resultado nuevas señales.

COMPUESTO	Ion molecular	1era. pérdida
$[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S o-C}_6\text{H}_4\text{F})]$	680	578 - SCF_3
$[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S m-C}_6\text{H}_4\text{F})]$	680	578 - SCF_3
$[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{S p-C}_6\text{H}_4\text{F})]$	679	578 - SCF_3

Tabla 2.21 Resultados de la Espectrometría de Masas y su primera pérdida para los compuestos (C7, C8 y C9).

La espectrometría de masas es de gran utilidad, ya que con esta información nos acercamos más fácilmente a una identificación del compuesto. Sin embargo los resultados experimentales no siempre son favorables. En la siguiente tabla 2.22 se presenta una fragmentación teórica de los compuestos. Cabe recordar que todos los compuestos tienen el mismo peso molecular, su diferencia radica en la posición del átomo de flúor en el anillo aromático (*orto*, *meta* o *para*).

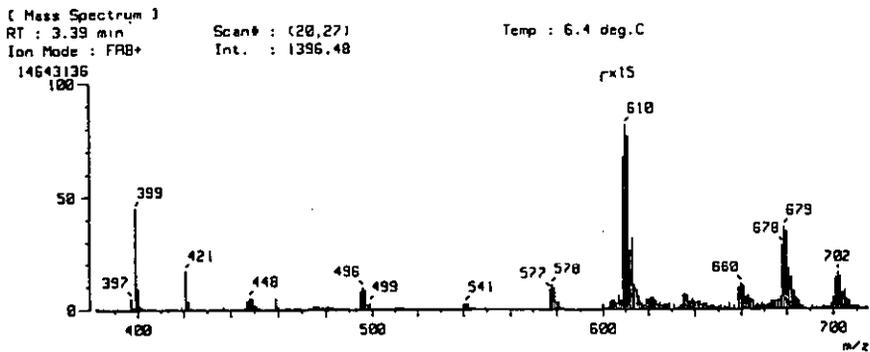
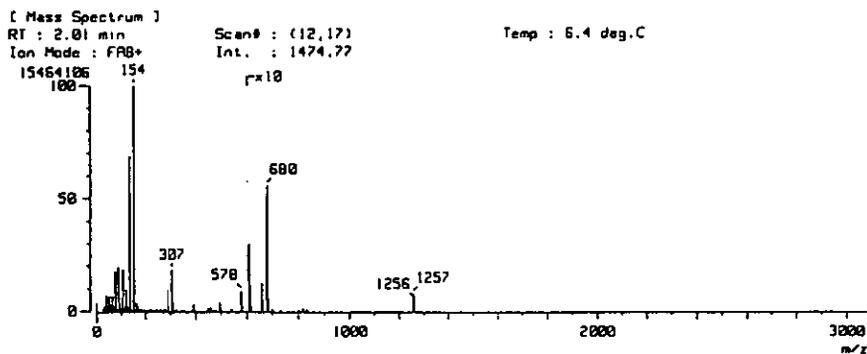
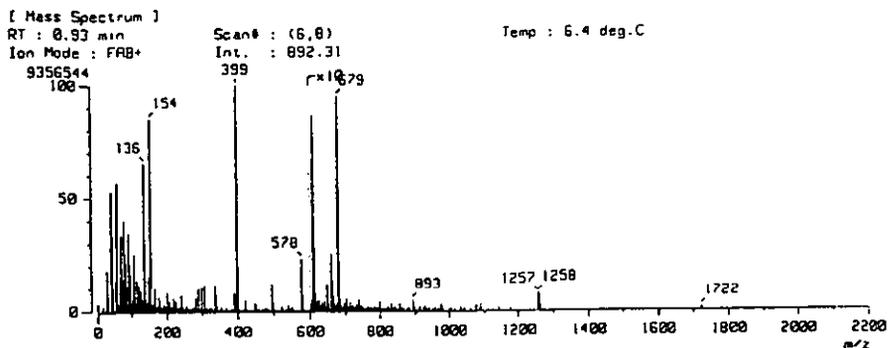


Fig. 2.13 Espectros de Masas de los compuestos monofluorados con el triflorometilolato

COMPUESTO	Pérdida	Valor Teórico
[Pt(SCF ₃) ₂ (C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ F)]	-----	679.58
[Pt(SCF ₃) ₂ (C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ F)]	-SCF ₃	578.51
[Pt(SCF ₃) ₂ (C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ F)]	-SCF ₃	477.45
[Pt(C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ F)]	-Pt	282.37
(C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ F)	-SC ₆ H ₄ F	155.21
C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂	-CH ₂ CH ₂	127.16

Tabla 2.22 Fragmentación teórica de los compuestos (C7, C8 y C9)

RMN ¹⁹F

La técnica que nos ayuda para verificar si realmente se tienen los compuestos deseados, es la Resonancia Magnética Nuclear, particularmente la de flúor (¹⁹F). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 2.23.

COMPUESTO	δ SCF ₃ ppm	δ F ppm	Acoplamiento Pt-F (Hz)
[Pt(SCF ₃) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ SO-C ₆ H ₄ F)]	51.621	F _o -29.574	100.5
[Pt(SCF ₃) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ Sm-C ₆ H ₄ F)]	54.070	F _m -30.575	99.0
[Pt(SCF ₃) ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂ CH ₂ Sp-C ₆ H ₄ F)]	51.870	F _p -32.053	100.8

Tabla 2.23. Desplazamientos químicos en RMN ¹⁹F de los compuestos (C7, C8 y C9) con el tiolato ⁻SCF₃

En los espectros (fig. 2.14) se pueden observar las siguientes señales: Una señal a bajo campo que corresponde a los átomos de flúor del tiolato y una

señal a más alto campo que corresponde al átomo de flúor del ditioéter en las diferentes posiciones dentro del anillo aromático (*orto*, *meta* y *para*)

En los resultados observamos que los desplazamientos químicos de los átomos de flúor, correspondientes a los compuestos del trifluorometiltiolato con los ditioéteres monofluorados en posiciones *orto* y *para* tienen una pequeña diferencia en su desplazamiento (0.249 ppm). Es curioso ver como el desplazamiento químico que corresponde al compuestos del tiolato con el ditioéteres que contiene al flúor en la posición *meta* su desplazamiento se encuentra a más bajo campo (2.2 ppm), con respecto al grupo tiolato dando como resultado el siguiente orden;



En el caso del desplazamiento químico del flúor que corresponde al ditioéter encontramos una variación diferente a la de los flúor del tiolato, ya que estos valores se encuentran en el siguiente orden:



La diferencia del desplazamiento entre el flúor en la posición *orto* y *meta* del ditioéter es de 1.001 ppm, y de la posición *meta* a *para* corresponde a 1.478 ppm.

Otro de los datos que se encuentran reportados en la tabla anterior son los acoplamientos Pt-F, estos se caracterizan por presentar un triplete bien definido en la señal que corresponde a los tres flúor del tiolato, lo cual nos indica que existe una interacción entre el ^{195}Pt y el ^{19}F . Los valores encontrados en promedio son de ca 100Hz.

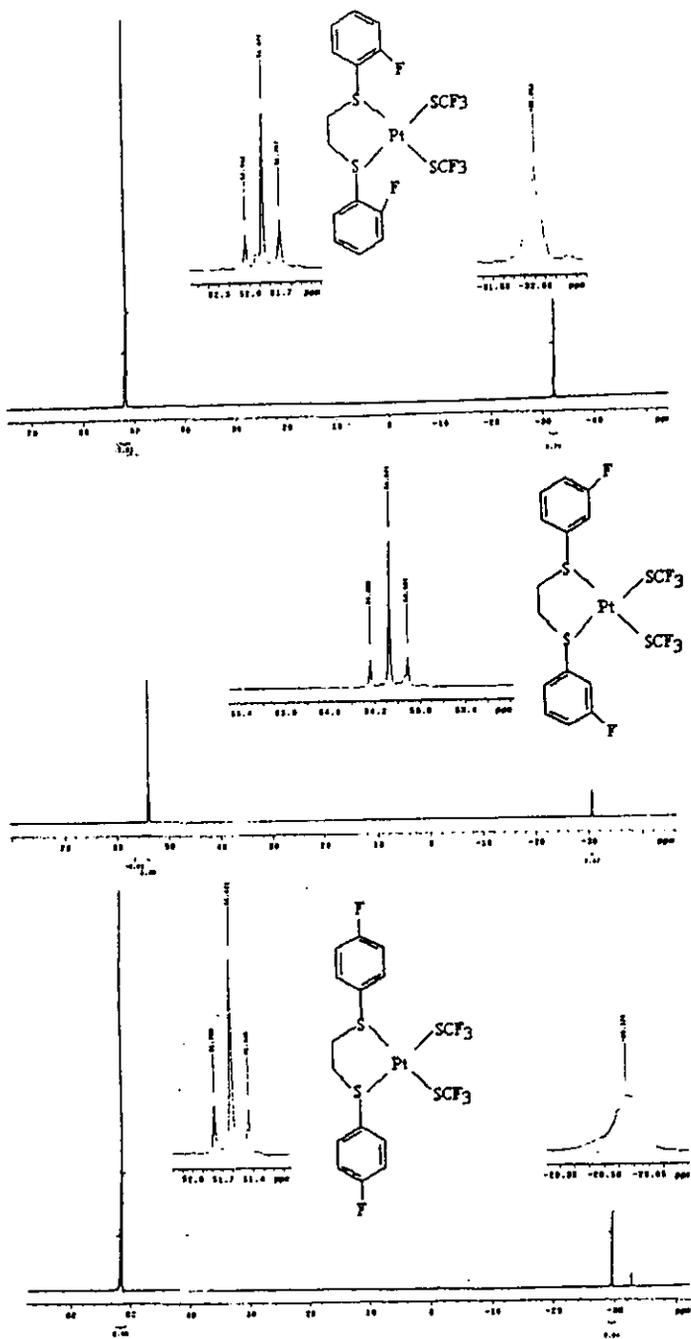


Fig. 2.14 Espectros de RMN ^{19}F de los compuestos monofluorados con el trifluorometilatiolato

Difracción de Rayos -X

Se tienen los datos cristalográficos correspondientes a las estructuras cristalinas de los compuestos: [Pt(SCF₃)₂(*o*-C₆H₄FSCCH₂CH₂So-C₆H₄F)], [Pt(SCF₃)₂(*m*-C₆H₄FSCCH₂CH₂Sm-C₆H₄F)] y [Pt(SCF₃)₂(*p*-C₆H₄FSCCH₂CH₂S*p*-C₆H₄F)]. La información cristalográfica completa se encuentra en el apéndice.

1.- [Pt(SCF₃)₂(*o*-C₆H₄FSCCH₂CH₂So-C₆H₄F)] (C7)

El monocristal corresponde a un sistema cristalino Triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$, las dimensiones de la celda unitaria son: $a = 8.2207(7)$, $b = 8.5025(6)$, $c = 17.5419(13)$ Å, $\alpha = 79.096(6)$ $\beta = 87.869(7)$ $\gamma = 61.109(6)^\circ$. Tiene un Volumen de 1052.04 (14) Å³, una densidad calculada de 2.145 g/cm³ y un coeficiente de absorción de 7.135 mm⁻¹.

En la estructura se observan que la longitud de enlace entre Pt-S del ditioéter es de 2.3050(3) y 2.3047(3)Å mientras que el enlace Pt-S del tiolato es de 2.3340(3) y 2.2936(3)Å. Con los datos antes presentados podemos afirmar que las distancias de enlaces son iguales.

En lo que se refiere al ángulo de enlace se encuentran los siguientes valores S-Pt-S del ditioéter = 89.17^o, cuando se trata del grupo tiolato se tiene que el valor = 82.64^o, los datos nos indican que el ángulo más cerrado corresponde al tiolato y tiene una diferencia de 6.53^o con respecto al del grupo ditioéter, sin embargo podemos deducir que la geometría alrededor del átomo de azufre corresponde a un pseudo-tetraedro.

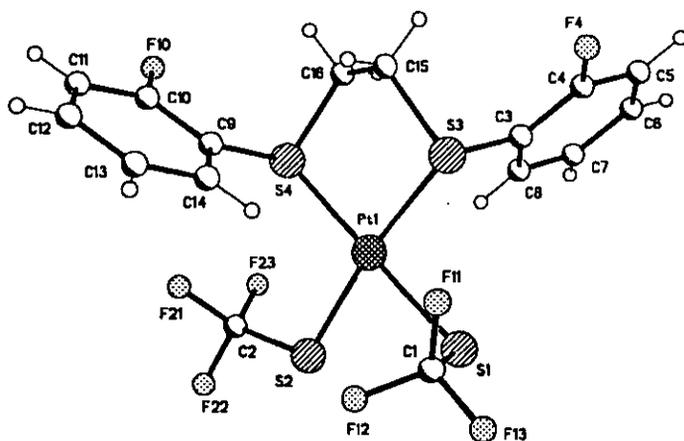


Figura 2.15. Estructura cristalina del compuesto (C7) $[Pt(SCF_3)_2(o-C_6H_4FSCH_2CH_2SO-C_6H_4F)]$ obtenida por difracción de rayos-X de monocristal

Los ángulos formados por el enlace Pt-S-C del grupo tiolato son $101.41(17)$ y $111.59(16)^\circ$, en ambos casos se tiene que el azufre forma una geometría pseudo-tetraédrica. Para el caso del enlace Pt-S- μ C del ditióeter se tienen ángulos de $102.39(15)$ y $103.28(15)^\circ$, mientras que para el ángulo formado entre Pt-S-C se observan los siguientes valores $107.55(16)$ y $106.69(14)^\circ$, con todos estos datos se encuentra una geometría pseudo-tetraédrica para los átomos de azufre.

2.- [Pt(SCF₃)₂(*m*-C₆H₄FSCH₂CH₂Sm-C₆H₄F)] (C8)

El monocristal corresponde a un sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, las dimensiones de la celda unitaria son: $a = 7.9357(9)$, $b = 33.633(3)$, $c = 8.605(1)\text{\AA}$ y $\beta = 116.85(1)^\circ$. Tiene un Volumen de $2725.9(5)\text{\AA}^3$, una densidad calculada de 2.203 g/cm^3 y un coeficiente de absorción de 7.326 mm^{-1} .

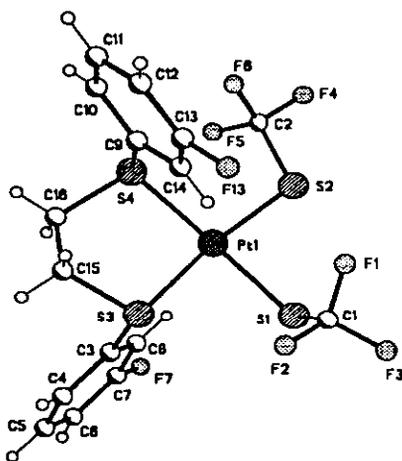


Figura 2.16. Estructura cristalina del compuesto (C8) [Pt(SCF₃)₂(*m*-C₆H₄FSCH₂CH₂Sm-C₆H₄F)] obtenida por difracción de rayos-X de monocristal

Las distancias de enlace del Pt-S del ditióeter tiene los siguientes valores $2.3047(10)$ y $2.3050(10)\text{\AA}$, para el enlace Pt-S del tiolato se encuentran los siguientes datos $2.3340(10)$ y $2.2936(11)\text{\AA}$. Las distancias promedio son de 2.3\AA , lo cual nos indica que todas ellas son similares.

El ángulo del S-Pt-S del ditióeter es de $89.25(6)^\circ$ mientras que para el S-Pt-S del tiolato se tiene un ángulo de $83.09(6)^\circ$. En estos casos, se tienen ángulos que se aproximan a una geometría tetraédrica, para el átomo de azufre.

En el caso del ángulo Pt-S-C del tiolato se tienen dos valores diferentes los cuales son $101.3(3)^\circ$ y $109.8(3)^\circ$ para el grupo ditióeter se presentan los siguientes valores $108.1(2)$, $104.5(2)$, $103.9(2)$ y $101.6(2)^\circ$, con estos datos se puede observar una geometría de pseudo-tetraedro para el átomo de azufre..

3.- [Pt(SCF₃)₂(*p*-C₆H₄FSCH₂CH₂S*p*-C₆H₄F)] (C9)

El monocristal corresponde a un sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, las dimensiones de la celda unitaria son: $a = 8.4908(15)$, $b = 11.7284(18)$, $c = 42.330(8)\text{Å}$ y $\beta = 94.933(14)^\circ$. Tiene un Volumen de $4199.7(13)\text{Å}^3$, una densidad calculada de 2.207 g/cm^3 y un coeficiente de absorción de 7.156 mm^{-1} .

Las distancias encontradas entre el enlace del Pt-S del ditióeter son $2.303(5)$ y $2.297(6)\text{Å}$, mientras que los valores para el Pt-S del tiolato son $2.293(6)$ y $2.327(6)\text{Å}$. Los datos anteriores nos indican que las longitudes de enlace son similares, su valor promedio es de 2.3 Å .

Los ángulos entre S-Pt-S del ditióeter $90.0(2)^\circ$ y del S-Pt-S del tiolato son $84.5(2)^\circ$, mientras los ángulos encontrados entre S-Pt-S del ditióeter y el tiolato son de $98.7(2)$ y $86.9(2)^\circ$.

Con los ángulos del Pt-S-C del ditioéter 109.5(5) y 108.1(6)^o y del Pt-S-μC 100.5(9) y 103.3(10)^o, encontramos que la geometría del átomo de azufre corresponde a un pseudo-tetraedro.

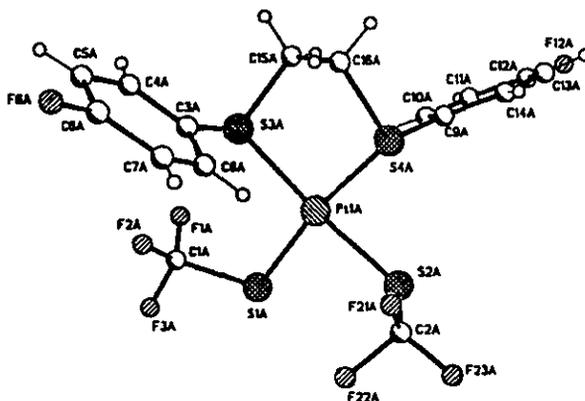


Figura 2.17. Estructura cristalina del compuesto (C9) $[Pt(SCF_3)_2(p-C_6H_4FCH_2CH_2S\mu-C_6H_4F)]$ obtenida por difracción de rayos-X de monocristal.

Haciendo una comparación de las tres estructuras cristalinas nos damos cuenta que las distancias de enlace son aproximadamente similares entre los compuesto, esto nos indica que la posición de átomo de flúor no afecta la distancia.

En el caso de los ángulos de enlace S-Pt-S del ditioéter se incrementa en el siguiente orden *orto* (89.17^o), *meta* (89.25^o) y *para* (90.0), de la misma manera se incrementa el ángulo de enlace S-Pt-S del tiolato en estos casos las diferencias son más grandes *orto* (82.64^o), *meta* (83.09^o) y *para* (90.0^o). Con los datos anteriores observamos que entre más alejado se encuentre el átomo de flúor del centro metálico tendera a formar los ángulos de 90^o para obtener una geometría cuadrada.

II.2.2 [Pt(SCF₃)₂(*m*-C₆H₄CF₃SCH₂CH₂SC₆H₄CF₃)] (C10)

La reacción llevada a cabo entre el [PtCl₂(*m*-C₆H₄CF₃SCH₂CH₂SC₆H₄CF₃)] con la sal de plata (AgSCF₃), protegidas de la luz, manteniéndola en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas, da como resultado una disolución de color amarillo (producto) y un precipitado de color blanco (AgCl). Después de una purificación del producto se realizan los siguientes análisis espectroscópicos.

En la tabla 2.24 se presentan algunas propiedades físicas del compuesto así como su análisis elemental tanto teórico como experimental.

COMPUESTO	Color	Peso Mole- cular	P. f.	Análisis Elemental		
				% C	% H	% S
[Pt(SCF ₃) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ CF ₃)]	Amarillo pálido	779.59	154 a 156	27.73 (28.02)	1.55 (1.67)	16.45 (16.50)

Tabla 2.24 Propiedades físicas y análisis elemental del compuesto (C10).

El compuesto (C10) es soluble en acetona, parcialmente en diclorometano y cloroformo e insoluble en etanol, acetato de etilo, hexano y benceno. Su punto de fusión es de los 154-156^oC al llegar a los 140^oC cambia de color (de amarillo a naranja).

Espectroscopia Infrarroja

Se obtuvo el espectro de infrarrojo del compuesto 4. Las bandas más importantes se presentan en la tabla 2.25. Las bandas características de las vibraciones C-F se encuentran en un intervalo de 1000 a 1200 cm⁻¹, sin

embargo, existen absorciones muy fuertes entre 1250-1100 cm^{-1} , las cuales corresponden a un grupo CF_3 . Otras bandas características corresponden a las vibraciones C-S (800-600 cm^{-1}) y S- CH_2 (2700-2630 y 1440-1415 cm^{-1}).

COMPUESTO	Bandas características en el I.R. ν (cm^{-1})
[Pt(SCF ₃) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃ SCH ₂ CH ₂ S <i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃)]	1726, 1626, 1595, 1483, 1416, 1322, 1271, 1168, 1126, 1070, 909, 795, 710, 694, 649

Tabla 2.25 bandas características en el infrarrojo del compuesto C10.

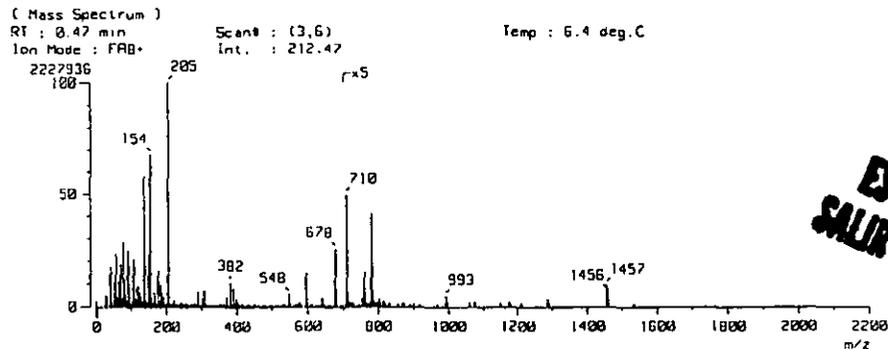
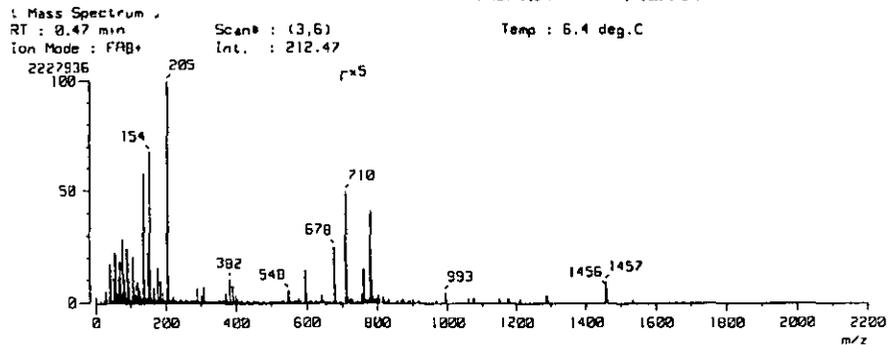
Espectrometría de Masas

Los resultados obtenidos por espectrometría de masas se presentan en la Tabla 2.26, en donde se observa claramente el ion molecular del compuesto, así como la primera pérdida que corresponde al grupo tiolato (SCF_3) (fig. 2.18).

COMPUESTO	Ion molecular	1era. pérdida
[Pt(SCF ₃) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃ SCH ₂ CH ₂ S <i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃)]	780	678 -SCF ₃

Tabla 2.26 Datos de la espectrometría de masas del compuesto C10.

En la tabla 2.27 se presentan un esquema de fragmentación teórico para el compuesto (C10), como ya se a mencionado anteriormente, experimentalmente no se logró obtener un esquema similar ya que, existen rearreglos de la molécula lo cual provoca que los iones moleculares no correspondan a una fragmentación como se esperaría teóricamente, si no por el contrario encontramos valores que no se pueden explicar fácilmente.



ESTA TESTS
 SALIR DE LA
 BIBLIOTECA

Fig. 2.18 Espectro de Masas del compuesto $[Pt(SCF_3)_2(m-C_6H_4CF_3SCH_2CH_2Sm-C_6H_4CF_3)]$

COMPUESTO	Pérdida	Valor Teórico
$[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]$	-----	779.59
$[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]$	-SCF ₃	678.53
$[\text{Pt}(\text{SCF}_3)(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]$	-SCF ₃	577.46
$[\text{Pt}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]$	-Pt	382.38
$(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)$	m-SC ₆ H ₄ CF ₃	205.22
$(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2)$	-CH ₂ CH ₂	177.16

Tabla 2.27 Fragmentación teórica del compuesto C10.

RMN ¹⁹F

La técnica que nos ayuda para verificar si realmente se tienen los compuestos deseados, es la RMN de ¹⁹F. El espectro obtenido (fig. 2.19) presenta las siguientes señales: la primera señal es un triplete, el cual corresponde a los átomos de flúor del CF₃ del grupo tiolato; este triplete corresponde a un acoplamiento Pt-F. La siguiente señal corresponde al CF₃ en posición *meta* del ditioéter, cabe destacar que esta señal presenta una señal pequeña que se encuentra adherida a su derecha, que nos habla de una posible isomerización, de la cual, la señal más grande corresponde al isómero *anti* y la otra señal pequeña al isómero *syn*.

En esta tabla (2.28) se observa como el desplazamiento del grupo tiolato, del ditioéter que tiene un CF₃ en posición *meta*, se encuentra a más alto campo (4.193 ppm) en comparación con el ditioéter monofluorado en la misma posición, sin embargo se observa el caso contrario con el grupo ditioéter, ya que mientras el ditioéter monofluorado se encuentra a más alto campo, el ditioéter con el grupo CF₃ en posición *meta*, se encuentra a más bajo campo. En este caso la diferencia es notoria ya que son 43.844 ppm.

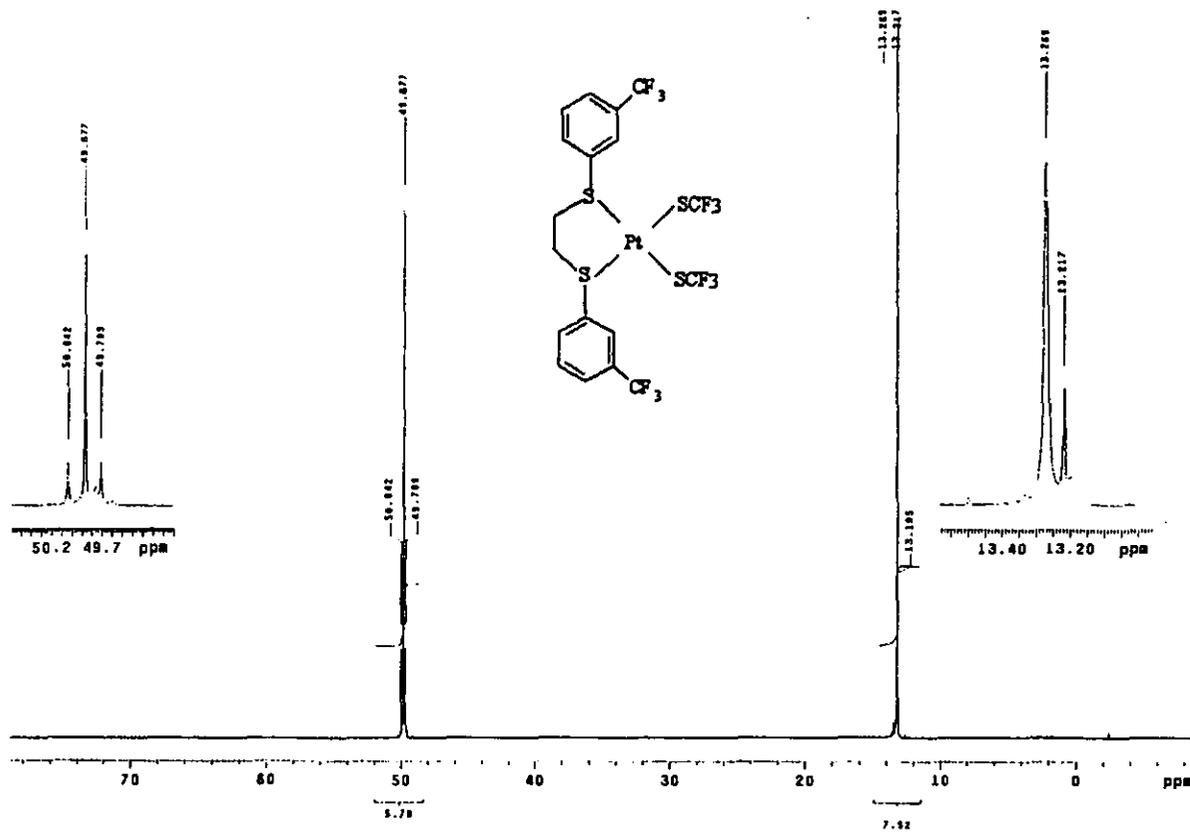


Fig. 2.19 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]$

COMPUESTO	δ SCF ₃ ppm	δ F ppm	Acoplamiento Pt-F (Hz)
[Pt(SCF ₃) ₂ (<i>m</i> - C ₆ H ₄ CF ₃ SCH ₂ CH ₂ S C ₆ H ₄ CF ₃)]	49.877	CF _{3m} 13.269	99.9

Tabla 2.28 Desplazamientos químicos en RMN ¹⁹F del compuesto C10.

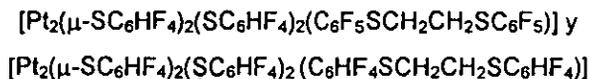
En este compuesto, también encontramos un acoplamiento Pt-F el cual tiene un valor experimental de 99.9 Hz.

CAPITULO III

CONCLUSIONES

Esta capítulo lo dividimos en dos parte, la primera corresponde a las conclusiones para los compuestos con el ligante tetrafluorotiofenol mientras la segunda parte presenta las conclusiones para los compuestos con el ligante triflorometilolato.

III.1.1 En el intento por sintetizar monómeros de Pt(II) del ligante tetrafluorotiofenol con los ditioéteres penta y tetrafluorados, se obtuvieron 2 compuestos bimetalicos como intermediarios más estables, ante de llevarse acabo la reacción de polimerización, cuyas fórmulas semidesarrolladas son:

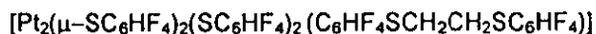
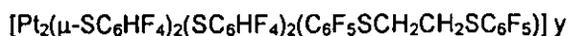


Estos compuestos se caracterizan por ser relativamente estables en estado sólido, mientras que en disolución tienen a polimerizar, sin embargo su corta estabilidad en disolución permitió la caracterización de ambos compuestos bimetalicos por medio de RMN de ^{19}F y espectrometría de Masas.

III.1.2 Se lograron sintetizar 4 nuevos monómeros de Pt(II) con esfera de coordinación perazufrada; de estos compuestos 3 corresponden a los ditioéteres monofluorados en las posiciones *orto*, *meta* y *para*, así como el monómero con el grupo CF_3 en posición *meta*, unidos al tetrafluorotiofenolato.

III.1.3 A los compuestos sintetizados no se determinaron sus puntos de fusión ya que el equipo utilizado abarca un intervalo de temperatura ambiente hasta los 290 °C, posiblemente su punto de fusión sea superior a este valor. Todos son solubles en acetona y parcialmente en diclorometano.

III.1.4 Los compuestos con mayor tiempo de estabilidad en disolución son todos los aquellos que están unidos a ditioéteres monofluorados, mientras que los más inestables son los que contienen ditioéteres tetra y pentafluorados, cuyas formulas semidesarrolladas que se presentan a continuación:



La estabilidad encontrada entre los compuestos en disolución con respecto al tiempo son las siguientes:

$$\text{F}_5 / \text{F}_4 \approx \text{F}_4 / \text{F}_4 \lll m\text{-CF}_3 / \text{F}_4 < \text{F } o\text{-}, m\text{-}, p\text{-} / \text{F}_4$$

Esto significa que los compuestos tetra y pentafluorados son más inestables que los compuesto monofluorados.

III.1.5 En disolución estos compuestos muestran una isomerización *anti-syn*, en una proporción de ca. 80/20 %.

III.1.6 Se lograron obtener dos estructuras cristalinas de los monómeros que contienen los ditioéteres en las posiciones *orto* y *para*, se encuentra una isomería predominantemente *anti*. En estas estructuras se encuentra un distancia de enlace promedio de 2.3Å. La geometría alrededor del átomo de Pt corresponde a un cuadrado distorsionado, en el caso del átomo de azufre se tiene un pseudo-tetraedro.

III.2.1 Con el ligante trifluorometiltiolato se lograron sintetizar 4 nuevos monómeros, 3 corresponden a los ditioéteres monofluorados en las diversas posiciones *orto*, *meta* y *para* así como el monómero con el grupo CF_3 en posición *meta*.

III.2.2 Los compuestos sintetizados tienen un punto de fusión entre 170 a 192 °C, son solubles en acetona y parcialmente en diclorometano. Cabe destacar que estos monómeros, en comparación con los del tetrafluorotiofenolato, son más estables en disolución, así como en estado sólido.

III.2.3 En el estudio por Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F se lograron detectar, para todos los compuestos, constantes de acoplamiento entre ^{195}Pt – ^{19}F , que oscilan entre los valores de 99 a 101 Hz.

III.2.4 Se lograron obtener 3 estructuras cristalinas para los monómeros cuyos ditioéteres monofluorados se encuentran en las posiciones *orto*, *meta* y *para*. Las distancias de enlace encontradas en todas las estructuras tienen un valor promedio de 2.3Å. La geometría del Pt corresponde a un cuadrado distorsionado y para el átomo de azufre se tiene una geometría de pseudo-tetraedro.

CAPITULO IV

Desarrollo experimental

En esta sección se describen la instrumentación analítica utilizada para la caracterización fisicoquímica de los compuestos estudiados, así como los reactivos y condiciones de reacción para la obtención de los mismos.

IV.1 Instrumentación y reactivos

Todos los compuestos fueron caracterizados por espectroscopia vibracional de infrarrojo, en un espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer modelo 1605 en la región de 4000 a 450 cm^{-1} sobre pastillas de KBr.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{19}F a temperatura ambiente fueron realizados con un SDS-360 Mhz y un espectrómetro NT-360 operado a 360 MHz y 338 MHz respectivamente, en Illinois E.U.A. por Spectral Data Services Inc. Los desplazamientos químicos se reportan tomando como referencia TMS $\delta=0$ para el ^1H y CFCl_3 $\delta=0$ para ^{19}F , el disolvente utilizado fue acetona deuterada.

Los espectros de masas fueron obtenidos en un espectrómetro JOEL JMS SX102-A operado a una aceleración de 10 KV. Las muestras fueron determinadas con la ayuda de una matriz de alcohol 3-nitrobenzil, el bombardeo se llevó acabo usando átomos de xenón a 3 KeV.

La determinación de las estructuras cristalinas por difracción de rayos X, se adquirieron en un difractómetro Siemens P4/PC, utilizando radiación de $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda=0.71073\text{Å}$), a un voltaje de 50 KV y una corriente de 30 mA, la temperatura de trabajo es de 298K. La solución se realizó por métodos directos y mapas de Fourier, ayudados por el sistema SHELXTL 5.03 y SHELX97-2.

Los análisis elementales fueron obtenidos en los Laboratorios Galbraith, EUA.

Los puntos de fusión se determinaron en el intervalo de temperatura ambiente a 300°C en un aparato Fisher-Jones y se informan sin corrección.

Los disolventes utilizados fueron de las marcas: Merck, J. T. Baker y Mallinckrodt, en grado analítico, todos fueron secados, usando las técnicas reportadas.

Los reactivos empleados ($C_6F_5SCH_2CH_2SC_6F_5$), ($C_6HF_4SCH_2CH_2SC_6HF_4$), (*o*- C_6H_4F) SCH_2CH_2S (*o*- C_6H_4F), (*m*- C_6H_4F) SCH_2CH_2S (*m*- C_6H_4F), (*p*- C_6H_4F) SCH_2CH_2S (*p*- C_6H_4F), (*m*- $C_6H_4CF_3$) SCH_2CH_2S (*m*- $C_6H_4CF_3$), $Pb(SC_6HF_4)_2$ y $AgSCF_3$ se sintetizaron según las técnicas reportadas en la literatura.

Todas las reacciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno, libre de oxígeno, utilizando la técnica de tubos de Schlenk.

IV.2 Preparación de los compuestos de Pt(II) con los ligantes ditióéteres fluorados y tetrafluorotiofenolato

C1.- $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$

En un matraz redondo de 100mL, conteniendo 20 mL de acetona se disuelven 42.4 mg (0.0611 mmol) de cis-dicloro(1,2-bis(pentafluorofeniltio)etano)platino(II) y se mezclan con 34.8mg (0.0611 mmol) de tetrafluorotiofenolato de plomo. La reacción se deja en agitación hasta observar un precipitado de color blanco (PbCl_2). Este se filtra y la disolución se evapora, utilizando una línea de vacío, para obtener un sólido de color amarillo.

El producto se purifica por cromatografía, mediante una columna de silica-gel, utilizando como eluyente una mezcla 2:1 de Hexano-acetona. La fracción colectada evapora nuevamente en la línea de vacío para obtener 16.8 mg (0.0170 mmol) de producto, que representa el 27.8% de rendimiento.

Cabe destacar que el producto obtenido corresponde al dímero que finalmente tiende a descomponerse en disolución. El producto final corresponde a un polímero.

C2.- $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)]$

En un matraz se mezclan 50 mg (0.0761 mmol) de cis-dicloro[1,2-bis(tetrafluorofeniltio)etano]platino(II) disueltos en 25 mL de acetona con 44.2mg (0.0761 mmol) de tetrafluorotiofenolato de plomo. La reacción se deja en agitación, durante este tiempo se precipita un sólido de color blanco que corresponde al PbCl_2 , aproximadamente la reacción tarda unos 20 minutos.

posteriormente es filtrada y evapora la disolución en la línea de vacío, para obtener el compuesto.

Se purifica el producto por medio de la técnica de cromatografía en columna con una mezcla 3:1 de hexano-acetona. Finalmente se evapora el disolvente en la línea para obtenerse 17.2 mg (0.0181 mmol) del producto que representa el 23.82% de rendimiento.

Al igual que el compuesto C1 este tiende a polimerizar en disolución, dando como producto final un polímero.

C3.- [Pt(SC₆H₄F)₂((o-C₆H₄F)SCH₂CH₂S(o-C₆H₄F))]

En un matraz redondo de 100 mL, se colocan en agitación 0.1685g (0.296 mmol) de tetrafluorotiofenolato de plomo en 25 mL de acetona, aproximadamente 30 minutos, posteriormente se le adicionan 0.1623g (0.296 mmol) de cis-dicloro[1,2-bis(o-fluorofenil)etano]platino(II) disueltos en 10 mL de acetona. La reacción se deja en agitación durante 24 horas.

Transcurrido el tiempo de reacción, se observa un precipitado de color blanco, que corresponde al PbCl₂, el cual se filtra. La disolución es evaporada en la línea de vacío. Finalmente se purifica el producto en una columna cromatográfica con una mezcla de eluyente 2:1 de hexano-acetona para obtener 0.2127g (0.2533 mmol) del producto que representa el 85.6% de rendimiento.

C4.- [Pt(SC₆HF₄)₂ ((m-C₆H₄F)SCH₂CH₂S(m-C₆H₄F))]

Se disuelven 0.1255g (0.2204 mmol) de tetrafluorotiofenolato de plomo en 25 mL de acetona, se le agregan 0.1209g (0.2204 mmol) de cis-dicloro[1,2-bis(m-fluorofeniltio)etano]platino(II), previamente disueltos en 10 mL de acetona. La mezcla de reacción se deja en agitación por 24 horas.

Transcurrido el tiempo de reacción se observa un precipitado de color blanco que corresponde al cloruro de plomo PbCl₂, se procede a filtrar y se obtiene una solución de color amarillo a la cual se evapora y se purifica por medio de una columna con una mezcla 2:1 de hexano-acetona. Finalmente se tienen 0.2042 g (0.2431 mmol) de producto que representan un rendimiento del 82.17%.

C5.- [Pt(SC₆HF₄)₂ ((p-C₆H₄F)SCH₂CH₂S(p-C₆H₄F))]

Se colocan 0.1402g (0.2461 mmol) de tetrafluorotiofenolato de plomo disueltos en 25 mL de acetona en un matraz de redondo de 100 mL, al cual se le agregan 0.1350g (0.2461 mmol) de cis-dicloro[1,2-bis(p-fluorofeniltio)etano]platino(II), previamente disueltos en 10 mL de acetona. La reacción se deja en agitación por 24 horas.

Pasado el tiempo de reacción se observa un precipitado de color blanco (PbCl₂), el cual se filtra y la solución amarilla se evapora en la línea de vacío. El sólido color amarillo que se obtiene se purifica para obtener 0.2140g (0.2548 mmol) de producto que representa el 86.11% de rendimiento.

C6.- [Pt(SC₆HF₄)₂ ((m-C₆H₄CF₃)SCH₂CH₂S(m-C₆H₄CF₃))]

En un matraz de redondo de 100mL se colocan 100mg (0.1542 mmol) de cis-dicloro[1,2-bis(m-trifluorometilfeniltio)etano]platino(II), se le adicionan 87.8 mg (0.1542 mmol) de tetrafluorotiofenolato de plomo. La reacción se deja en agitación.

Después de 24 horas de reacción se observa un precipitado blanco que corresponde al cloruro de plomo PbCl₂, el cual se filtra y se obtiene una solución de color amarillo, la cual se evapora y se purifica en una columna con una mezcla de disolventes 2:1 de hexano-acetona, del cual se obtienen 95.8mg (0.1019 mmol) de producto que representan el (66.10 %) de rendimiento.

IV.3 Preparación de los compuestos de Pt(II) con los ligantes ditioéteres fluorados y trifluorometiltiolato de plata

C7.- [Pt(SCF₃)₂ ((o-C₆H₄F)SCH₂CH₂S(o-C₆H₄F))]

En un matraz redondo de 100 mL aislado de la luz, se colocan 48.4mg (0.0885 mmol) de cis-dicloro[1,2-bis(o-fluorofeniltio)etano]platino(II) en 20 mL de acetona con 36.9mg (0.1770 mmol) de trifluorometiltiolato de plata previamente disuelto en 10 mL de acetona. La reacción se deja en agitación por 24 horas.

Transcurrido el tiempo de la reacción, se filtra obteniendo una disolución de color amarilla y un precipitado blanco correspondiente al AgCl. La solución se purifica por cromatografía de columna, con

un eluyente 2:1 de hexano-acetona. Finalmente se obtienen 54.82mg (0.0806 mmol) de producto con un rendimiento del 91.51%

C8. - [Pt(SCF₃)₂ ((m-C₆H₄F)SCH₂CH₂S(m-C₆H₄F))]

Se colocan 59.5 mg (0.1088 mmol) de cis-dicloro[1,2-bis(m-trifluorometilfeniltio)etano]platino(II), disueltos en 25 mL de acetona, con 45.4mg (0.2176 mmol) de trifluorometiltiolato de plata disueltos en 10 mL de acetona. La reacción se deja en agitación por 24 horas, en ausencia de luz.

Transcurrido el tiempo de reacción, se filtra la solución y se obtiene un precipitado blanco correspondiente a cloruro de plata AgCl. Por otra parte la solución se evapora y se obtiene un sólido de color amarillo, el cual se purifica y se obtiene 65.80g (0.0968 mmol) de producto que corresponde al 88.90% de rendimiento.

C9. - [Pt(SCF₃)₂ ((p-C₆H₄F)SCH₂CH₂S(p-C₆H₄F))]

Se disuelven 63.6mg (0.0116mmol) de cis-dicloro[1,2-bis(p-fluorofeniltio)etano]platino(II) en 20 mL de acetona con 48.4mg (0.0232 mmol) de trifluorometiltiolato de plata en 10 mL de acetona. La reacción se deja en agitación por 24 horas, aislado de la luz.

Transcurrido el tiempo de reacción se filtra la solución de la cual se obtiene un precipitado blanco que corresponde al cloruro de plata y la solución restante se evapora, el sólido obtenido se purifica con la ayuda de una columna cromatografica utilizando un mezcla 2:1 de hexano-acetona como eluyente dando como

resultado 70.4mg (0.1036 mol) que representa el 89.00% de rendimiento.

C10. - [Pt(SCF₃)₂ ((m-C₆H₄CF₃)SCH₂CH₂S(m-C₆H₄CF₃))]

En un matraz redondo de 100 mL se disuelven 0.1074g (0.1656 mmol) de cis-dicloro[1,2-bis(m-trifluorometilfenil)etano]platino(II) en 20 ml de acetona. A esta disolución se le adiciona, con agitación, una disolución de 0.0692g (0.3312 mmol) de trifluorometiltiolato en 10 mL de acetona. La reacción se deja en agitación por 24 horas.

Transcurrido el tiempo de reacción se obtiene un precipitado blanco y una disolución de color amarillo, se procede a filtrar, la solución se evapora. La purificación se realiza por medio de una columna de cromatografía utilizando una mezcla 2:1 de hexano-acetona como eluyente. Finalmente se obtienen 0.1130g (0.1449 mmol) del producto que representa el 87.53% de rendimiento.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Müller, A., Diemann, E., Cras, J. A., Willemse, J., Vance, B., Müller-Westerhoff, U. T., Livingstone, S. E., *Comprehensive Coordination Chemistry*, editor Wilkinson, G., 1982, Vol. 2, cap 16(16.1-16.6), pag. 515, Pergamon Press, Oxford
- (2) Blower, P. J., Dilworth, J.R., *Coord. Chem. Rev.*, 1987, 76, 121
- (3) Claver, C; Masdeu, A. M; Ruiz, N; Foces-Foces, C; Cano, F. H; Apreda, C; Oro, L. A; García, J y Torrens, H. J. *Organometallic Chem.*, 1990, 398, 177.
- (4) Nakamura, A; Ueyama, N y Tatsumi, K. *Pure & appl. Chem.*, 1990, 62, 1101
- (5) Dance, Y. G. *Polyhedron*. 1986, 5, 1037.
- (6) Cotton F. Albert and Wilkinson G., *Advance Inorganic Chemistry a comprehensive Text*. 3era. Edition, Ed. Interscience publishers, 1972.
- (7) Mackay K. M. y Mackay R. Ann., *Introducción a la Química Inorgánica Moderna*, Ed. Reverté.
- (8) Cotton F. A., Wilkinson G., *Química Inorgánica*, 3era. Reimpresión, 1986, Ed. Limusa.
- (9) Huheey, J. E. *Química inorgánica, principios de estructura y reactividad*, 4ª edición, ed. Harla.
- (10) Solomons T. W. G., *Química Orgánica.*, 7ª edición, 1992, Ed.Limusa
- (11) Blower, P. J; Dilworth, J. R. *Coor. Chem. Rev.* 1987, 76, 121.
- (12) Cruz-Garritz, D., Chamizo, J. A.; Cruz, M y Torrens, H. *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 1990, 2, 34.
- (13) Cruz-Garritz, D., Chamizo, J. A. y Torrens, H. *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 1989, 331, 18.
- (14) Zahn, H., Zuber,H, *Chem. Ber.*, 1953, 86, 172.

- (15) Robson, P., Stacey, M., Stephens, R., Tatlow, J. C., *J. Chem. Soc.*, 1960, 4754.
- (16) Hagen K. S. y Holm R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5496; *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 418.
- (17) Swenson D., Baenziger N. C. y Coucouvanis C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 1932; Koch, L. E. Maelia y Millar M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **5**, 5944.
- (18) Otsuka S., Kamata M., Hirotsu K. y Higuchi T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 3011.
- (19) Bradbury J. R., Mackay M. F. y Wedd A. G., *Aust. J. Chem.*, 1978, **31**, 2423.
- (20) Herdé, J. L., Senoff, C. U. *J. Chem.*, 1973, **51**, 1016.
- (21) Kravstov, D. N., Kvasov, B. A., Pombrik, S. I., Fedin, E. I., *J. Organometallic Chem.*, 1975, **86**, 383.
- (22) Torrens, H., Bertrán Vila, A., García Alejandro, J., Martín, E., y Sosa P., *Soc. Quím. Méx.*, 1993, **37**(3).
- (23) Brandt, G. A. R., Welcman, N., *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2540.
- (24) Man, E. H., Coffman, D. D., Muetterties, E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 3575.
- (25) Grobe J. y Kober F., *J. Organometallic Chem.*, 1970, **24**, 191.
- (26) King, R. B. y Efraty, A., *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2540.
- (27) Davidson J. L. y Sharp D. W. A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, 107.
- (28) Davidson J. L. y Sharp D. W. A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 1957.
- (29) King R. B. y Welcman N., *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2540.
- (30) King R. B. y Efraty A., *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1376
- (31) Dixon K. R., Moss K. C. y Smith M. A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 1528.

- (32) Holmes-Smith, R. D., Stobart, S. R., *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 538.
- (33) Harris J. F. Jr., *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 2063
- (34) Paech, M. E., *Can. J. Chem.*, 1971, **49**, 644.
- (35) Sharp, D. W. A. y Torrens, H., *Israel J. Chem.*, 1978, **17**, 144.
- (36) Torrens, H., Del Rio F. y Bertran, A., *Sulfur Letters.*, 1992, **15**(1), 11.
- (37) Dixon Keith R., Moss Kenneth C., Smith Martin. *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 1528.
- (38) Larsen Nigel C., Brodie Andrew., Ainscough Eric. *Inorganica Chimica Acta*, 53(1981), L271-L273.
- (39) Torrens H., *Abstr, III Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica*, Zacatecas, México, Apr. 1991, p. 400.
- (40) Torrens H., Morales D., Martín E., Garcia J., *Inorganica Chimica Acta*, 207(1993), 93-96.
- (41) Cross, R. J., Raycroft, D. S., Sharp, D. W. A., Torrens, H., *J. Chem. Soc. Dalton*, 1980, 2434.
- (42) Bertrán, V. A., "*Síntesis de nuevos ditioéteres fluorados y de sus derivados de Platino (II)*", Tesis de Licenciatura 1992, Escuela de Ciencias Químicas, BUAP.
- (43) Cruz-Garritz, D., Le Duc, B. A., López-Tercero, J. A., Martín, E., Torrens, H., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, 1990, **2**, 34.
- (44) Bierschenk T. R. y Lagow Richard J., *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 359.
- (45) Beck, W; Stetter, K. H; Tradós, S y Schwarzahns, E. *Chem. Ber. Acta*. 1967, **100**, 3944.

APÉNDICE

Structure Determination Summary
 Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
 Facultad de Química, U.N.A.M., México, D.F.

Crystal Data

Empirical Formula	$C_{28}H_{14}F_{10}PtS_4$
Color, Habit	Yellow, regular prism
Crystal size	$0.5 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$
Crystal System	Hexagonal
Space group	$P6_1$
Unit cell dimensions	$a = 14.8407 (9) b = 14.8407 (9) c = 10.6765 (11) \text{ \AA}$
Volume	$2036.4 (3) \text{ \AA}^3$
Z	3
Formula weight	839.70
Density (calc.)	2.054 g.cm^{-3}
Absorption coefficient	5.561 mm^{-1}
$F(000)$	1206

Data Collection ⁽¹⁾

Diffractometer used	Siemens P4/PC
Radiation	Mo- K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
High-voltage and tube current	50 KV, 30 mA
Temperature	298 K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2θ Range	$3 - 60^\circ$
Scan type	$\theta/2\theta$
Scan speed	Variable speed, 4 to 60°.mm^{-1} in ω
Scan range (ω)	0.90° + separation between the $K_{\alpha 1}$ and the $K_{\alpha 2}$ positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25% of total scan time
Standard reflections	3 measured every 97 reflections: $4 \bar{3} \bar{4}$, $6 0 \bar{3}$, $8 \bar{4} 3$
Correction from standards	min: 0.93, max: 1.01
Index ranges	$-1 \leq h \leq 18$, $-20 \leq k \leq 1$, $-1 \leq l \leq 15$
Reflections collected	4980
Independent reflections ⁽⁴⁾	2269 ($R_{int} = 6.19 \%$)
Completeness	99.7 % to $2\theta = 60^\circ$
Reflections with $F_o > 4 \sigma(F_o)$	1917
$\langle I / \sigma(I) \rangle$ (all data)	14.28
Absorption correction	Crystal Face Indexing
Transmission factors	min = 0.281, max = 0.455

⁽¹⁾ S.B. is grateful to Dr. Hugo A. Jiménez V., Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, México, D.F., for diffractometer time

Solution and Refinement

System used	SHELXTL 5.03 and SHELX97
Wilson's statistics	$\langle E^2 - 1 \rangle = 0.591$
Solution	Direct methods and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\Sigma [w (F_o - F_c)^2]$
Absolute configuration	Flack parameter: 0.012 (17)
Extinction correction	$x = 0.0005(4)$ where $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \text{Sin}(2\theta)]^{1/4}$
Hydrogen atoms	Riding model, fixed isotropic U
Restraints, constraints ^(b)	1 restraint (polar space group)
Weighting scheme	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.1 P)^2]^{-1}$ where $P = (\max [F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parameters Refined	187
Final R indices ($I > 2 \sigma(I)$) ^(a)	$R_1 = 3.18 \%$, $wR_2 = 8.92 \%$
Final R indices (all data) ^(a)	$R_1 = 4.35 \%$, $wR_2 = 10.04 \%$
Goodness-of-fit ^(a)	0.712
Largest and mean Δ/σ	0.001, 0.000
Data-to-parameters ratio	2269 / 187
Largest difference peak	1.04 e.Å ⁻³
Largest difference hole	-0.95 e.Å ⁻³
Solution and refinement by	Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F. José Ubaldo Durán López, FQ-UNAM, México, D.F.

$$(a) \quad R_w = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

For R_{int} , both summations involve all input reflections for which more than one symmetry equivalent is averaged. For S , m is the number of observed reflections and n is the number of parameters refined.

(b) For non-hydrogen atoms.

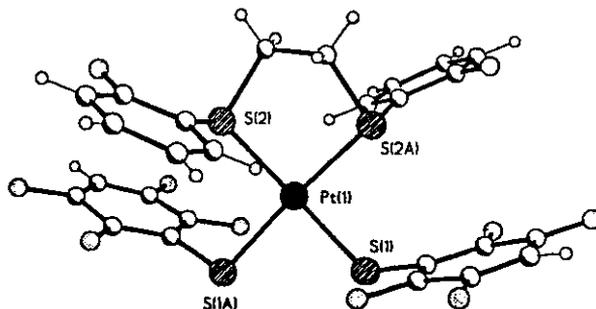


Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
Pt(1)	5000	5000	129(1)	39(1)
S(1)	5638(2)	6219(2)	-1465(3)	56(1)
S(2)	4195(2)	3760(2)	1645(2)	48(1)
C(1)	6918(7)	7092(6)	-1006(10)	51(2)
C(2)	7237(11)	8110(7)	-699(14)	83(4)
C(3)	8284(19)	8762(10)	-290(2)	143(9)
C(4)	9020(17)	8423(16)	-290(2)	134(8)
C(5)	8667(9)	7476(14)	-630(18)	101(5)
C(6)	7670(6)	6785(7)	-961(11)	57(2)
C(7)	4931(6)	3132(6)	1930(10)	49(2)
C(8)	4426(8)	2143(7)	2447(12)	62(2)
C(9)	4945(10)	1597(8)	2620(13)	73(3)
C(10)	5953(10)	2025(9)	2311(12)	69(3)
C(11)	6477(11)	2973(9)	1780(14)	72(3)
C(12)	5979(7)	3548(9)	1598(13)	65(3)
C(13)	4453(8)	4521(9)	3079(11)	61(2)
F(2)	6570(10)	8444(7)	-700(19)	152(7)
F(3)	8527(13)	9753(6)	-10(2)	224(9)
F(5)	9364(6)	7120(9)	-659(14)	141(5)
F(6)	7396(6)	5805(5)	-1212(9)	80(2)
F(8)	3427(5)	1731(6)	2774(13)	97(3)

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_y tensor.

Table 2. Bond lengths (Å)

Pt(1)-S(2)#1	2.288(2)	Pt(1)-S(2)	2.288(2)
Pt(1)-S(1)#1	2.314(2)	Pt(1)-S(1)	2.314(2)
S(1)-C(1)	1.751(9)	S(2)-C(7)	1.781(8)
S(2)-C(13)	1.826(13)		
C(1)-C(2)	1.378(12)	C(1)-C(6)	1.402(12)
C(2)-F(2)	1.311(18)	C(2)-C(3)	1.43(3)
C(3)-C(4)	1.41(3)	C(3)-F(3)	1.36(2)
C(4)-C(5)	1.28(3)	C(5)-C(6)	1.360(14)
C(5)-F(5)	1.38(2)	C(6)-F(6)	1.328(13)
C(7)-C(8)	1.387(12)	C(7)-C(12)	1.402(13)
C(8)-F(8)	1.337(12)	C(8)-C(9)	1.379(16)
C(9)-C(10)	1.342(17)	C(10)-C(11)	1.346(16)
C(11)-C(12)	1.393(14)	C(13)-C(13)#1	1.53(2)

Weak inter-molecular Hydrogen bond:

F(6) ... H(11) 2.537

Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: #1 -x + 1, -y + 1, z

Table 3. Bond angles (°)

S(2)#1-Pt(1)-S(2)	89.97(12)	S(2)#1-Pt(1)-S(1)#1	173.86(7)
S(2)-Pt(1)-S(1)#1	92.67(8)	S(2)#1-Pt(1)-S(1)	92.67(8)
S(2)-Pt(1)-S(1)	173.86(7)	S(1)#1-Pt(1)-S(1)	85.26(14)
C(1)-S(1)-Pt(1)	104.0(3)	C(7)-S(2)-C(13)	100.8(5)
C(7)-S(2)-Pt(1)	109.3(3)	C(13)-S(2)-Pt(1)	103.4(3)
C(2)-C(1)-C(6)	117.1(10)	C(2)-C(1)-S(1)	121.9(9)
C(6)-C(1)-S(1)	121.0(7)	F(2)-C(2)-C(1)	120.3(12)
F(2)-C(2)-C(3)	121.1(14)	C(1)-C(2)-C(3)	118.5(15)
C(4)-C(3)-F(3)	123(2)	C(4)-C(3)-C(2)	122.2(14)
F(3)-C(3)-C(2)	114(2)	C(5)-C(4)-C(3)	115.2(16)
C(4)-C(5)-C(6)	126.4(19)	C(4)-C(5)-F(5)	117.0(17)
C(6)-C(5)-F(5)	116.6(16)	F(6)-C(6)-C(5)	120.0(11)
F(6)-C(6)-C(1)	119.4(7)	C(5)-C(6)-C(1)	120.5(12)
C(8)-C(7)-C(12)	117.4(8)	C(8)-C(7)-S(2)	118.3(7)
C(12)-C(7)-S(2)	124.2(7)	F(8)-C(8)-C(9)	120.9(9)
F(8)-C(8)-C(7)	118.5(9)	C(9)-C(8)-C(7)	120.7(10)
C(10)-C(9)-C(8)	120.4(10)	C(11)-C(10)-C(9)	121.5(10)
C(10)-C(11)-C(12)	119.6(11)	C(7)-C(12)-C(11)	120.4(10)
C(13)#1-C(13)-S(2)	111.8(5)		

Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: #1 -x + 1, -y + 1, z

Structure Determination Summary
 Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
 Facultad de Química, U.N.A.M., México, D.F.

Crystal Data

Empirical Formula	$C_{26}H_{14}F_{10}Pt_1S_4$
Color, Habit	yellow, regular prism
Crystal size	0.7 x 0.3 x 0.2 mm ³
Crystal System	Monoclinic
Space group	$P 2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 7.5587(8)$ $b = 12.637(1)$ $c = 28.561(4)$ Å
	$\beta = 92.40(1)^\circ$
Volume	2725.9 (5) Å ³
Z	4
Formula weight	839.70
Density (calc.)	2.046 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	5.540 mm ⁻¹
$F(000)$	1608

Data Collection

Diffractometer used	Siemens P4/PC
Radiation	Mo- K_α ($\lambda = 0.71073$ Å)
High-voltage and tube current	50 KV, 30 mA
Temperature	298 K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2θ Range	2 - 50 °
Scan type	$\theta/2\theta$
Scan speed	Variable speed, 4 to 50 °. mn ⁻¹ in ω
Scan range (ω)	1.18 ° + separation between the $K_{\alpha 1}$ and the $K_{\alpha 2}$ positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25% of total scan time
Standard reflections	3 measured every 97 reflections: 0 3 2, 4 3 0, 0 2 16
Correction from standards	min: 0.90, max: 1.00
Index ranges	$-1 \leq h \leq 8$, $-1 \leq k \leq 15$, $-33 \leq l \leq 33$
Reflections collected	6536
Independent reflections ⁽⁴⁾	4772 ($R_{int} = 6.21$ %)
"Observed" reflections	3837 ($F > 4 \sigma(F)$)
$\langle I / \sigma(I) \rangle$ (all data)	13.97
Absorption correction	32 ψ - scans with χ close to 90 °
Transmission factors	min = 0.069, max = 0.121

Solution and Refinement

System used	SHELXTL 5.03
Wilson's statistics	$\langle E^2 - 1 \rangle = 0.917$
Solution	Direct methods and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2]$
Extinction correction	$x = 0.00026(8)$ where $F_c^* = kF_c [1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \text{Sin}(2\theta)]^{-1/4}$
Hydrogen atoms	Riding model, fixed isotropic U
Restraints, constraints ^(b)	None
Weighting scheme	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (0.0204 P)^2 + 20.22 P]^{-1}$ where $P = (\max [F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parameters Refined	371
Final R indices (obs. data) ^(a)	$R_1 = 5.65\%$, $wR_2 = 11.71\%$
Final R indices (all data) ^(a)	$R_1 = 7.96\%$, $wR_2 = 14.37\%$
Goodness-of-fit ^(a)	1.264
Largest and mean Δ/σ	- 0.006, 0.000
Data-to-parameters ratio	4755 / 371
Largest difference peak	1.14 e.Å ⁻³
Largest difference hole	- 1.11 e.Å ⁻³
Solution and refinement by	Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F.

$$(a) \quad R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

For R_{int} , both summations involve all input reflections for which more than one symmetry equivalent is averaged. For S , m is the number of observed reflections and n is the number of parameters refined.

(b) For non-hydrogen atoms.

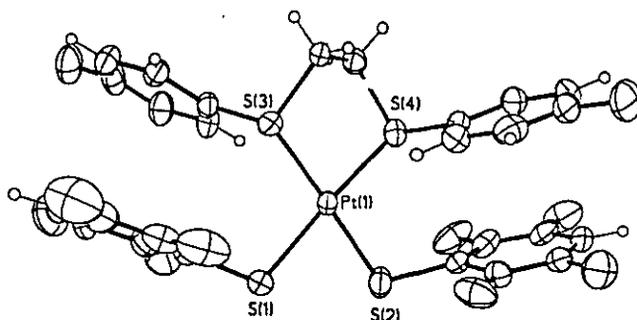


Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
Pt(1)	8226(1)	12212(1)	11583(1)	53(1)
S(1)	10639(5)	12040(4)	12094(1)	93(1)
S(2)	9777(6)	10951(3)	11180(1)	102(2)
S(3)	6853(4)	13518(2)	11994(1)	51(1)
S(4)	5899(4)	12210(2)	11043(1)	56(1)
C(1)	10182(14)	12602(10)	12639(4)	57(3)
C(2)	10540(17)	13637(11)	12755(6)	77(4)
F(2)	11232(11)	14268(8)	12428(4)	127(4)
C(3)	10225(22)	14035(13)	13175(7)	98(6)
F(3)	10567(17)	15050(8)	13271(5)	180(6)
C(4)	9541(20)	13421(17)	13529(5)	97(6)
C(5)	9169(20)	12384(14)	13417(4)	87(4)
F(5)	8457(14)	11737(10)	13744(3)	145(4)
C(6)	9458(17)	11982(10)	12994(4)	65(3)
F(6)	9114(13)	10964(6)	12911(3)	107(3)
C(7)	9148(15)	11082(9)	10584(4)	57(3)
C(8)	10027(14)	11842(9)	10303(4)	56(3)
F(8)	11111(10)	12545(6)	10502(3)	98(3)
C(9)	9591(16)	11918(10)	9839(4)	65(3)
F(9)	10417(11)	12682(7)	9595(3)	106(3)
C(10)	8432(16)	11257(11)	9612(4)	69(4)
C(11)	7667(16)	10513(11)	9863(5)	68(4)
F(11)	6558(10)	9799(8)	9658(4)	118(4)
C(12)	8020(18)	10402(10)	10332(5)	69(3)
F(12)	7233(12)	9613(6)	10572(4)	115(3)
C(13)	5811(13)	12994(9)	12492(3)	51(3)
C(14)	5456(14)	13697(10)	12844(4)	58(3)
C(15)	4692(17)	13307(13)	13249(4)	75(4)
C(16)	4292(17)	12272(14)	13278(4)	76(4)
F(16)	3511(12)	11931(8)	13669(3)	105(3)
C(17)	4647(18)	11566(12)	12933(4)	77(4)
C(18)	5395(17)	11936(10)	12534(4)	70(3)
C(19)	6353(14)	13127(8)	10584(3)	50(3)
C(20)	5435(16)	12971(10)	10153(4)	64(3)
C(21)	5752(19)	13621(12)	9778(4)	76(4)
C(22)	6964(21)	14400(12)	9849(5)	80(4)
F(22)	7303(14)	15045(7)	9474(3)	120(3)

Table 1 (continued). Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
C(23)	7859(18)	14611(10)	10268(5)	74(4)
C(24)	7557(16)	13941(9)	10634(4)	63(3)
C(25)	4908(14)	13855(9)	11616(3)	55(3)
C(26)	4191(14)	12921(10)	11353(4)	62(3)

Equivalent isotropic *U* defined as one third of the trace of the orthogonalized *U_i* tensor

Table 2. Bond lengths (\AA)

Pt(1)-S(4)	2.289(3)	Pt(1)-S(3)	2.299(3)
Pt(1)-S(1)	2.299(3)	Pt(1)-S(2)	2.313(3)
S(1)-C(1)	1.757(11)	S(2)-C(7)	1.757(11)
S(3)-C(13)	1.782(11)	S(3)-C(25)	1.837(10)
S(4)-C(19)	1.793(11)	S(4)-C(26)	1.831(11)
C(1)-C(2)	1.37(2)	C(1)-C(6)	1.41(2)
C(2)-C(3)	1.33(2)	C(2)-F(2)	1.35(2)
C(3)-F(3)	1.34(2)	C(3)-C(4)	1.39(2)
C(4)-C(5)	1.37(2)	C(5)-C(6)	1.34(2)
C(5)-F(5)	1.37(2)	C(6)-F(6)	1.332(14)
C(7)-C(12)	1.39(2)	C(7)-C(8)	1.43(2)
C(8)-F(8)	1.321(12)	C(8)-C(9)	1.35(2)
C(9)-C(10)	1.36(2)	C(9)-F(9)	1.359(14)
C(10)-C(11)	1.33(2)	C(11)-F(11)	1.348(14)
C(11)-C(12)	1.36(2)	C(12)-F(12)	1.360(14)
C(13)-C(14)	1.376(14)	C(13)-C(18)	1.38(2)
C(14)-C(15)	1.40(2)	C(15)-C(16)	1.35(2)
C(16)-F(16)	1.355(13)	C(16)-C(17)	1.37(2)
C(17)-C(18)	1.37(2)	C(19)-C(24)	1.38(2)
C(19)-C(20)	1.40(2)	C(20)-C(21)	1.38(2)
C(21)-C(22)	1.35(2)	C(22)-C(23)	1.38(2)
C(22)-F(22)	1.38(2)	C(23)-C(24)	1.37(2)
C(25)-C(26)	1.49(2)		

Inter-molecular Hydrogen bonds:

F(12) ... H(4A)	2.433	F(8) ... H(26A)	2.495
S(1) ... H(26B)	2.822	F(2) ... H(17A)	2.333
F(3) ... H(18A)	2.549	F(5) ... H(21A)	2.464

Table 3. Bond angles (°)

S(4)-Pt(1)-S(3)	89.67(10)	S(4)-Pt(1)-S(1)	173.92(13)
S(3)-Pt(1)-S(1)	96.09(12)	S(4)-Pt(1)-S(2)	93.20(13)
S(3)-Pt(1)-S(2)	176.3(2)	S(1)-Pt(1)-S(2)	81.11(14)
C(1)-S(1)-Pt(1)	110.1(4)	C(7)-S(2)-Pt(1)	107.1(4)
C(13)-S(3)-C(25)	100.7(5)	C(13)-S(3)-Pt(1)	111.4(4)
C(25)-S(3)-Pt(1)	103.5(3)	C(19)-S(4)-C(26)	101.3(5)
C(19)-S(4)-Pt(1)	109.0(4)	C(26)-S(4)-Pt(1)	102.2(4)
C(2)-C(1)-C(6)	115.7(12)	C(2)-C(1)-S(1)	123.8(10)
C(6)-C(1)-S(1)	120.6(10)	C(3)-C(2)-F(2)	119(2)
C(3)-C(2)-C(1)	123(2)	F(2)-C(2)-C(1)	118(2)
C(2)-C(3)-F(3)	121(2)	C(2)-C(3)-C(4)	122(2)
F(3)-C(3)-C(4)	118(2)	C(5)-C(4)-C(3)	116.3(13)
C(6)-C(5)-F(5)	118(2)	C(6)-C(5)-C(4)	122(2)
F(5)-C(5)-C(4)	120(2)	F(6)-C(6)-C(5)	119.2(13)
F(6)-C(6)-C(1)	119.3(11)	C(5)-C(6)-C(1)	121.5(13)
C(12)-C(7)-C(8)	114.5(10)	C(12)-C(7)-S(2)	125.3(10)
C(8)-C(7)-S(2)	119.5(9)	F(8)-C(8)-C(9)	119.6(12)
F(8)-C(8)-C(7)	120.2(10)	C(9)-C(8)-C(7)	119.7(11)
C(8)-C(9)-C(10)	123.4(12)	C(8)-C(9)-F(9)	117.0(12)
C(10)-C(9)-F(9)	119.5(12)	C(11)-C(10)-C(9)	117.7(12)
C(10)-C(11)-F(11)	121.1(13)	C(10)-C(11)-C(12)	122.1(12)
F(11)-C(11)-C(12)	116.8(13)	F(12)-C(12)-C(11)	119.9(13)
F(12)-C(12)-C(7)	117.7(13)	C(11)-C(12)-C(7)	122.3(12)
C(14)-C(13)-C(18)	120.6(10)	C(14)-C(13)-S(3)	116.7(9)
C(18)-C(13)-S(3)	122.7(8)	C(13)-C(14)-C(15)	118.4(12)
C(16)-C(15)-C(14)	119.6(12)	C(15)-C(16)-F(16)	117.9(13)
C(15)-C(16)-C(17)	122.6(12)	F(16)-C(16)-C(17)	119.5(14)
C(16)-C(17)-C(18)	118.5(13)	C(17)-C(18)-C(13)	120.4(11)
C(24)-C(19)-C(20)	119.8(11)	C(24)-C(19)-S(4)	123.6(8)
C(20)-C(19)-S(4)	116.6(9)	C(21)-C(20)-C(19)	120.2(12)
C(22)-C(21)-C(20)	117.2(12)	C(21)-C(22)-C(23)	125.1(13)
C(21)-C(22)-F(22)	117.5(14)	C(23)-C(22)-F(22)	117(2)
C(24)-C(23)-C(22)	116.8(13)	C(23)-C(24)-C(19)	120.9(12)
C(26)-C(25)-S(3)	112.2(8)	C(25)-C(26)-S(4)	112.5(8)

Structure Determination Summary
 Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
 Facultad de Química, U.N.A.M., México, D.F.

Crystal Data

Empirical Formula	$C_{16}H_{12}F_8PtS_4$
Color, Habit	Yellow prism
Crystal size	$0.35 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Crystal System	Triclinic
Space group	$P \bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 8.2207 (7) \text{ \AA}$ $b = 8.5025 (6) \text{ \AA}$ $c = 17.5419 (13) \text{ \AA}$ $\alpha = 79.096 (6)^\circ$ $\beta = 87.869 (7)^\circ$ $\gamma = 61.109 (6)^\circ$
Volume	$1052.04 (14) \text{ \AA}^3$
Z	2
Formula weight	679.59
Density (calc.)	2.145 g.cm^{-3}
Absorption coefficient	7.135 mm^{-1}
$F(000)$	644

Data Collection

Diffractometer used	Siemens P4/PC
Collected at	USAI, Fac.de Química, UNAM
Radiation	Mo- K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
High-voltage and tube current	50 KV, 30 mA
Temperature	295 K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2θ Range	$4.74 - 59.98^\circ$
Scan type	$\theta / 2\theta$
Scan speed	Variable speed, 4 to $60^\circ \text{ min}^{-1}$ in ω
Scan range (ω)	0.90° + separation between the $K_{\alpha 1}$ and the $K_{\alpha 2}$ positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25% of total scan time
Standard reflections	3 measured every 97 reflections: $5 \bar{3} \bar{2}, 1 \bar{4} \bar{4}, 2 \bar{1} 8$
Correction from standards	min: 0.97, max: 1.02
Index ranges	$-1 \leq h \leq 11, -10 \leq k \leq 11, -24 \leq l \leq 24$
Reflections collected	7261
Independent reflections ^(*)	6097 ($R_{int} = 2.38 \%$)
Completeness	99.5 % to $2\theta = 59.98^\circ$
Reflections with $F_o > 4 \sigma(F_o)$	5330
$\langle I / \sigma(I) \rangle$ (all data)	15.68
Absorption correction	50 ψ - scans with χ close to 90°
Transmission factors	min = 0.130, max = 0.223

Solution and Refinement

System used	SHELXTL 5.03 and SHELX97-2
Wilson's statistics	$\langle E^2 - 1 \rangle = 0.744$
Solution	Direct methods and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2]$
Extinction correction	$x = 0.0019$ (3) where $F_c^2 = kF_o^2 [1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Hydrogen atoms	Riding model, fixed isotropic U
Restraints, constraints ^(b)	None
Weighting scheme	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0314 P)^2 + 0.1258 P]^{-1}$ where $P = (\max [F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parameters Refined	263
Final R indices ($I > 2 \sigma(I)$) ^(a)	$R_1 = 2.84 \%$, $wR_2 = 6.56 \%$
Final R indices (all data) ^(a)	$R_1 = 3.70 \%$, $wR_2 = 6.92 \%$
Goodness-of-fit ^(a)	1.013
Largest and mean Δ/σ	0.002, 0.000
Data-to-parameters ratio	6097 / 263
Largest difference peak	0.95 e.Å ⁻³
Largest difference hole	-0.94 e.Å ⁻³
Solution and refinement by	Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F.

$$(a) \quad R_w = \frac{\sum |F_o^2 - F_c^2|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

For R_w , both summations involve all input reflections for which more than one symmetry equivalent is averaged. For S , m is the number of observed reflections and n is the number of parameters refined.

(b) For non-hydrogen atoms.

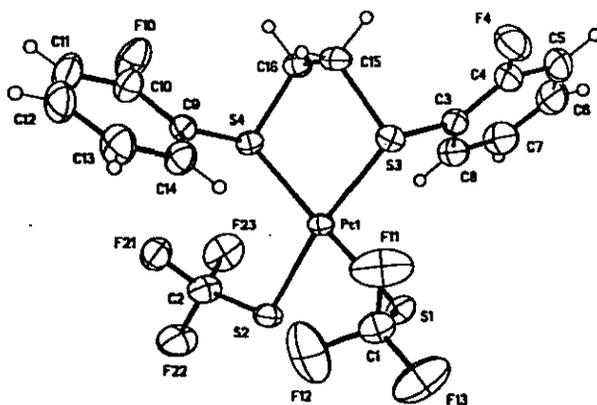


Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
Pt(1)	431(1)	7337(1)	2681(1)	36(1)
S(1)	-240(2)	9390(2)	3512(1)	50(1)
S(2)	-2689(1)	9118(1)	2331(1)	51(1)
S(3)	3500(1)	5799(1)	3151(1)	45(1)
S(4)	1149(1)	5254(1)	1883(1)	42(1)
C(1)	475(7)	10908(6)	2979(3)	58(1)
F(11)	2245(6)	10132(5)	2828(3)	113(2)
F(12)	-434(9)	11799(7)	2307(3)	136(2)
F(13)	243(7)	12174(6)	3364(3)	120(2)
C(2)	-3447(6)	8164(7)	1704(3)	62(1)
F(21)	-2583(5)	7940(5)	1035(2)	78(1)
F(22)	-5254(5)	9269(6)	1507(3)	108(2)
F(23)	-3228(6)	6506(5)	2005(3)	96(1)
C(3)	3681(6)	4273(5)	4039(2)	49(1)
C(4)	5343(7)	3376(6)	4476(3)	62(1)
F(4)	6775(5)	3635(5)	4209(2)	84(1)
C(5)	5589(11)	2220(8)	5177(3)	86(2)
C(6)	4113(12)	1950(8)	5447(3)	92(2)
C(7)	2449(10)	2810(8)	5017(3)	83(2)
C(8)	2218(8)	3988(6)	4315(3)	61(1)
C(9)	1783(5)	6150(5)	991(2)	44(1)
C(10)	2055(8)	5273(7)	374(3)	62(1)
F(10)	1905(7)	3726(5)	488(2)	99(1)
C(11)	2429(10)	5930(10)	-346(3)	87(2)
C(12)	2608(9)	7479(10)	-455(3)	82(2)
C(13)	2385(9)	8364(9)	147(3)	76(2)
C(14)	1979(7)	7713(7)	870(3)	59(1)
C(15)	4651(6)	4159(5)	2509(3)	50(1)
C(16)	3423(6)	3421(5)	2294(3)	50(1)

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Table 2. Bond lengths (Å)

Pt(1)-S(2)	2.2936(11)	Pt(1)-S(4)	2.3047(10)
Pt(1)-S(3)	2.3050(10)	Pt(1)-S(1)	2.3340(10)
S(1)-C(1)	1.766(5)	S(2)-C(2)	1.770(5)
S(3)-C(3)	1.789(4)	S(3)-C(15)	1.829(4)
S(4)-C(9)	1.780(4)	S(4)-C(16)	1.818(4)
C(1)-F(12)	1.305(7)	C(1)-F(13)	1.312(6)
C(1)-F(11)	1.317(6)		
C(2)-F(22)	1.333(6)	C(2)-F(23)	1.334(6)
F(21)	1.346(6)	C(2)-	
C(3)-C(4)	1.373(7)	C(3)-C(8)	1.391(7)
C(4)-F(4)	1.350(7)	C(4)-C(5)	1.374(8)
C(5)-C(6)	1.391(11)	C(6)-C(7)	1.370(10)
C(7)-C(8)	1.387(7)		
C(9)-C(10)	1.380(6)	C(9)-C(14)	1.391(6)
C(10)-F(10)	1.357(6)	C(10)-C(11)	1.368(8)
C(11)-C(12)	1.372(10)	C(12)-C(13)	1.366(9)
C(13)-C(14)	1.382(7)	C(15)-C(16)	1.511(6)

Table 3. Bond angles (°)

S(2)-Pt(1)-S(4)	98.54(4)	S(2)-Pt(1)-S(3)	172.28(4)
S(4)-Pt(1)-S(3)	89.17(4)	S(2)-Pt(1)-S(1)	82.64(4)
S(4)-Pt(1)-S(1)	178.58(4)	S(3)-Pt(1)-S(1)	89.64(4)
C(1)-S(1)-Pt(1)	101.41(17)	C(2)-S(2)-Pt(1)	111.59(16)
C(3)-S(3)-C(15)	100.28(19)	C(3)-S(3)-Pt(1)	107.55(16)
C(15)-S(3)-Pt(1)	103.28(15)	C(9)-S(4)-C(16)	100.3(2)
C(9)-S(4)-Pt(1)	106.69(14)	C(16)-S(4)-Pt(1)	102.39(15)
F(12)-C(1)-F(13)	105.3(5)	F(12)-C(1)-F(11)	105.2(5)
F(13)-C(1)-F(11)	105.0(5)	F(12)-C(1)-S(1)	114.8(4)
F(13)-C(1)-S(1)	111.0(4)	F(11)-C(1)-S(1)	114.6(4)
F(22)-C(2)-F(23)	107.3(4)	F(22)-C(2)-F(21)	106.5(5)
F(23)-C(2)-F(21)	103.7(4)	F(22)-C(2)-S(2)	109.1(3)
F(23)-C(2)-S(2)	115.0(4)	F(21)-C(2)-S(2)	114.8(3)
C(4)-C(3)-C(8)	118.8(4)	C(4)-C(3)-S(3)	117.8(4)
C(8)-C(3)-S(3)	123.4(4)	F(4)-C(4)-C(5)	119.1(5)
F(4)-C(4)-C(3)	119.1(5)	C(5)-C(4)-C(3)	121.8(6)
C(4)-C(5)-C(6)	118.9(6)	C(7)-C(6)-C(5)	120.4(6)
C(6)-C(7)-C(8)	119.9(7)	C(7)-C(8)-C(3)	120.2(6)
C(10)-C(9)-C(14)	117.6(4)	C(10)-C(9)-S(4)	118.4(4)
C(14)-C(9)-S(4)	124.0(3)	F(10)-C(10)-C(11)	119.3(5)
F(10)-C(10)-C(9)	118.3(4)	C(11)-C(10)-C(9)	122.4(5)
C(12)-C(11)-C(10)	119.1(6)	C(13)-C(12)-C(11)	120.2(5)
C(12)-C(13)-C(14)	120.6(6)	C(13)-C(14)-C(9)	120.1(5)
C(16)-C(15)-S(3)	111.2(3)	C(15)-C(16)-S(4)	111.7(3)

Structure Determination Summary
 Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
 Facultad de Química, U.N.A.M., México, D.F.

Crystal Data

Empirical Formula	$C_{16}H_{12}F_8PtS_4$
Color, Habit	Yellow, irregular
Crystal size	$0.65 \times 0.30 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Crystal System	Monoclinic
Space group	$P 2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 7.9357 (9) \text{ \AA}$ $b = 33.633 (3) \text{ \AA}$ $c = 8.605 (1) \text{ \AA}$ $\beta = 116.85 (1)^\circ$
Volume	$2049.1 (4) \text{ \AA}^3$
Z	4
Formula weight	679.59
Density (calc.)	2.203 g.cm^{-3}
Absorption coefficient	7.326 mm^{-1}
$F(000)$	1288

Data Collection ⁽¹⁾

Diffractometer used	Siemens P4/PC
Radiation	Mo- K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
High-voltage and tube current	50 KV, 30 mA
Temperature	298 K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2θ Range	$3 - 56^\circ$
Scan type	ω
Scan speed	Variable speed, 4 to $60^\circ \text{ min}^{-1}$ in ω
Scan range (ω)	0.82° + separation between the $K_{\alpha 1}$ and the $K_{\alpha 2}$ positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25% of total scan time
Standard reflections	3 measured every 97 reflections: $2\ 2\ \bar{1}$, $2\ 2\ \bar{5}$, $4\ 9\ \bar{1}$
Correction from standards	min: 0.98, max: 1.03
Index ranges	$-1 \leq h \leq 10$, $-1 \leq k \leq 44$, $-11 \leq l \leq 10$
Reflections collected	6177
Independent reflections ⁽¹⁾	4935 ($R_{\text{int}} = 3.46\%$)
Completeness	97.9% to $2\theta = 56^\circ$
Reflections with $F_o > 4\ \sigma(F_o)$	3891
$\langle I / \sigma(I) \rangle$ (all data)	13.57
Absorption correction	34 ψ -scans with χ close to 90°
Transmission factors	min = 0.160, max = 0.368

⁽¹⁾ S.B. is grateful to Dr. Hugo A. Jiménez V., Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, México, D.F. for diffractometer time

Solution and Refinement

System used	SHELXTL 5.03 and SHELX97
Wilson's statistics	$\langle E^2 - 1 \rangle = 0.919$
Solution	Direct methods and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)]^2$
Extinction correction	$x = 0.0025(2)$ where $F_c^2 = kF_o[1 + 0.001 x F_o^2 \lambda^3 \text{Sin}(2\theta)]^{-1/4}$
Hydrogen atoms	Riding model, fixed isotropic U
Restraints, constraints ^(a)	None
Weighting scheme	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0482 P)^2 + 1.82 P]^{-1}$ where $P = (\max[F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parameters Refined	263
Final R indices ($I > 2 \sigma(I)$) ^(a)	$R_1 = 3.92\%$, $wR_2 = 8.91\%$
Final R indices (all data) ^(a)	$R_1 = 5.81\%$, $wR_2 = 9.97\%$
Goodness-of-fit ^(a)	1.084
Largest and mean Δ/σ	0.003, 0.000
Data-to-parameters ratio	4935 / 263
Largest difference peak	1.56 e. \AA^{-3} close to Pt(1)
Largest difference hole	-2.17 e. \AA^{-3} close to Pt(1)
Solution and refinement by	Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F. José Ubaldo Durán López, FQ-UNAM, México, D.F.

$$(a) \quad R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

For R_{int} , both summations involve all input reflections for which more than one symmetry equivalent is averaged. For S , m is the number of observed reflections and n is the number of parameters refined.

- (b) For non-hydrogen atoms.

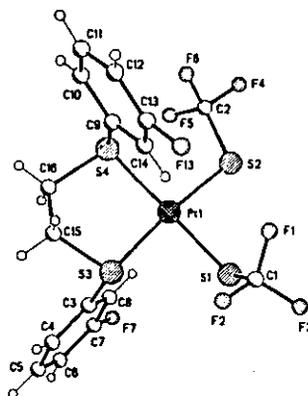


Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
Pt(1)	7194(1)	1131(1)	4368(1)	31(1)
S(1)	5576(3)	628(1)	4984(2)	45(1)
S(2)	8568(3)	1224(1)	7337(2)	44(1)
S(3)	5625(2)	962(1)	1462(2)	37(1)
S(4)	8624(2)	1647(1)	3657(2)	42(1)
C(1)	3426(13)	860(3)	4475(13)	69(2)
C(2)	10590(10)	1531(3)	7990(10)	55(2)
C(3)	6794(9)	544(2)	1113(8)	38(1)
C(4)	6093(10)	401(2)	-579(9)	48(2)
C(5)	6865(12)	61(3)	-891(11)	63(2)
C(6)	8280(11)	-144(2)	452(11)	53(2)
C(7)	8911(11)	8(3)	2093(10)	56(2)
C(8)	8226(10)	342(2)	2463(9)	49(2)
C(9)	6975(9)	2052(2)	3125(9)	42(1)
C(10)	7591(12)	2422(2)	2872(11)	61(2)
C(11)	6364(14)	2746(2)	2438(13)	71(2)
C(12)	4537(15)	2699(3)	2250(12)	72(3)
C(13)	4023(13)	2334(3)	2565(13)	68(2)
C(14)	5204(12)	2005(2)	2994(11)	58(2)
C(15)	6256(9)	1354(2)	374(8)	43(2)
C(16)	8263(9)	1501(2)	1486(9)	45(2)
F(1)	3588(11)	1222(2)	5200(14)	136(3)
F(2)	2343(9)	920(3)	2817(9)	130(3)
F(3)	2407(8)	658(2)	5052(9)	108(2)
F(4)	11473(8)	1550(2)	9735(6)	87(2)
F(5)	11884(6)	1399(2)	7535(7)	77(2)
F(6)	10268(8)	1906(2)	7396(8)	79(2)
F(7)	10322(9)	-192(2)	3407(7)	93(2)
F(13)	2272(8)	2281(2)	2400(11)	106(2)

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Table 2. Bond lengths (Å)

Pt(1)-S(2)	2.3013(17)	Pt(1)-S(4)	2.3023(17)
Pt(1)-S(3)	2.3058(15)	Pt(1)-S(1)	2.3239(17)
S(1)-C(1)	1.742(10)	S(2)-C(2)	1.772(8)
S(3)-C(3)	1.783(7)	S(3)-C(15)	1.814(7)
S(4)-C(9)	1.800(7)	S(4)-C(16)	1.824(7)
C(1)-F(2)	1.306(11)	C(1)-F(3)	1.313(10)
C(1)-F(1)	1.349(12)	C(2)-F(5)	1.330(9)
C(2)-F(4)	1.342(9)	C(2)-F(6)	1.342(10)
C(3)-C(8)	1.381(9)	C(3)-C(4)	1.388(9)
C(4)-C(5)	1.381(11)	C(5)-C(6)	1.377(12)
C(6)-C(7)	1.365(11)	C(7)-C(8)	1.350(11)
C(7)-F(7)	1.356(9)	C(9)-C(14)	1.368(10)
C(9)-C(10)	1.389(10)	C(10)-C(11)	1.396(11)
C(11)-C(12)	1.394(13)	C(12)-C(13)	1.359(13)
C(13)-F(13)	1.343(10)	C(13)-C(14)	1.386(11)
C(15)-C(16)	1.523(9)		

Weak intermolecular Hydrogen bond:

F(7) ... H(8A) 2.469

Table 3. Bond angles (°)

S(2)-Pt(1)-S(4)	98.58(6)	S(2)-Pt(1)-S(3)	172.15(6)
S(4)-Pt(1)-S(3)	89.25(6)	S(2)-Pt(1)-S(1)	83.09(6)
S(4)-Pt(1)-S(1)	176.53(6)	S(3)-Pt(1)-S(1)	89.11(6)
C(1)-S(1)-Pt(1)	101.3(3)	C(2)-S(2)-Pt(1)	109.8(3)
C(3)-S(3)-C(15)	101.6(3)	C(3)-S(3)-Pt(1)	108.1(2)
C(15)-S(3)-Pt(1)	103.9(2)	C(9)-S(4)-C(16)	100.6(3)
C(9)-S(4)-Pt(1)	104.5(2)	C(16)-S(4)-Pt(1)	101.6(2)
F(2)-C(1)-F(3)	106.2(8)	F(2)-C(1)-F(1)	104.2(10)
F(3)-C(1)-F(1)	103.8(8)	F(2)-C(1)-S(1)	115.5(7)
F(3)-C(1)-S(1)	112.0(8)	F(1)-C(1)-S(1)	114.2(7)
F(5)-C(2)-F(4)	105.3(6)	F(5)-C(2)-F(6)	103.9(7)
F(4)-C(2)-F(6)	107.1(7)	F(5)-C(2)-S(2)	115.0(6)
F(4)-C(2)-S(2)	108.8(6)	F(6)-C(2)-S(2)	115.9(5)
C(8)-C(3)-C(4)	120.1(7)	C(8)-C(3)-S(3)	122.6(5)
C(4)-C(3)-S(3)	117.1(5)	C(5)-C(4)-C(3)	119.2(7)
C(4)-C(5)-C(6)	121.0(7)	C(7)-C(6)-C(5)	117.5(8)
C(8)-C(7)-F(7)	119.0(7)	C(8)-C(7)-C(6)	123.8(8)
F(7)-C(7)-C(6)	117.2(7)	C(7)-C(8)-C(3)	118.5(7)
C(14)-C(9)-C(10)	120.8(7)	C(14)-C(9)-S(4)	122.4(6)
C(10)-C(9)-S(4)	116.8(5)	C(9)-C(10)-C(11)	119.3(8)
C(12)-C(11)-C(10)	120.3(8)	C(13)-C(12)-C(11)	118.0(8)
F(13)-C(13)-C(12)	119.2(8)	F(13)-C(13)-C(14)	117.7(8)
C(12)-C(13)-C(14)	123.1(9)	C(9)-C(14)-C(13)	118.4(8)
C(16)-C(15)-S(3)	111.4(4)	C(15)-C(16)-S(4)	111.5(4)

Structure Determination Summary
 Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
 Facultad de Química, U.N.A.M., México, D.F.

Crystal Data

Empirical Formula	$C_{16} H_{12} F_8 Pt S_4 \cdot H_2O$
Color, Habit	Pale yellow plate
Crystal size	0.50 x 0.22 x 0.15 mm ³
Crystal System	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 8.4908 (15)$ $b = 11.7284 (18)$ $c = 42.330 (8)$ Å
	$\beta = 94.933(14)^\circ$
Volume	4199.7(13) Å ³
Z	8
Formula weight	697.60
Density (calc.)	2.207 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	7.156 mm ⁻¹
$F(000)$	2656

Data Collection

Diffractometer used	Siemens P4/PC
Collected at	USAI, Fac. de Química, UNAM
Radiation	Mo- K_α ($\lambda = 0.71073$ Å)
High-voltage and tube current	50 KV, 30 mA
Temperature	298 K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2θ Range	3.60 – 46.00°
Scan type	ω
Scan speed	Variable speed, 4 to 60° .min ⁻¹ in ω
Scan range (ω)	1.38° + separation between the $K_{\alpha 1}$ and the $K_{\alpha 2}$ positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25% of total scan time
Standard reflections	3 measured every 97 reflections: 0 2 8, 2 0 2, 2 5 $\bar{1}$ 3
Correction from standards	min: 0.937, max: 1.040
Index ranges	$-1 \leq h \leq 9$, $-1 \leq k \leq 12$, $-46 \leq l \leq 46$
Reflections collected	6046
Independent reflections ^(a)	4552 ($R_{int} = 7.08$ %)
Completeness	77.9 % to $2\theta = 46.00^\circ$
Reflections with $F_o > 4 \sigma(F_o)$	2853
$\langle I / \sigma(I) \rangle$ (all data)	7.81 (for 10350 reflections up to $2\theta = 50.00^\circ$)
Absorption correction	26 ψ - scans with χ close to 90°
Transmission factors	min = 0.281, max = 0.548

Solution and Refinement

System used	SHELXTL 5.03 and SHELX97-2
Wilson's statistics	$\langle E^2 - 1 \rangle = 1.082$ for 10350 reflections up to $2\theta = 50.00^\circ$
Solution	Direct methods and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2]$
Extinction correction	$x = 0.00042(11)$ where $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \text{Sin}(2\theta)]^{-1/4}$
Hydrogen atoms	Riding model, fixed isotropic U . H atoms for water molecules O(1) and O(2) were omitted.
Restraints, constraints ^(b)	Phenyl rings were fitted to regular hexagons with bond lengths of 1.39 Å. Water molecules O(1) and O(2) were refined isotropically.
Weighting scheme	$w = \{\sigma^2 (F_o^2 + (0.1 P)^2 + 0 P)\}^{-1}$ where $P = (\max [F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parameters Refined	556
Final R indices ($I > 2 \sigma(I)$) ^(a)	$R_1 = 7.74\%$, $wR_2 = 21.52\%$
Final R indices (all data) ^(a)	$R_1 = 14.24\%$, $wR_2 = 27.31\%$
Goodness-of-fit ^(a)	1.706
Largest and mean Δ/σ	0.629, 0.054
Data-to-parameters ratio	4552 / 556
Largest difference peak	1.852 e.Å ⁻³
Largest difference hole	-1.772 e.Å ⁻³
Solution and refinement by	Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F. Ezequiel Huipe, Inst. Tecnológico de Morelia.

$$(a) \quad R_w = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

For R_{int} , both summations involve all input reflections for which more than one symmetry equivalent is averaged. For S , m is the number of observed reflections and n is the number of parameters refined.

(b) For non-hydrogen atoms.

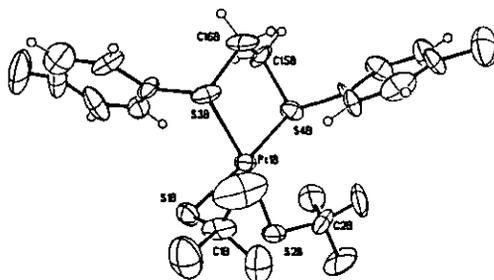


Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Pt(1A)	-3070(1)	9823(1)	3744(1)	53(1)
S(1A)	-5078(6)	10223(5)	4056(2)	69(2)
S(2A)	-5104(7)	9440(6)	3354(2)	79(2)
S(3A)	-962(5)	10335(4)	4094(2)	65(2)
S(4A)	-1355(6)	9317(4)	3377(2)	67(2)
C(1A)	-4270(30)	10710(30)	4463(7)	162(11)
F(1A)	-3570(16)	11699(10)	4448(4)	103(5)
F(2A)	-3341(18)	9909(12)	4600(4)	109(5)
F(3A)	-5536(17)	10825(15)	4621(4)	125(6)
C(2A)	-5460(20)	7990(20)	3375(7)	92(9)
F(21A)	-4361(19)	7339(13)	3427(7)	191(12)
F(22A)	-6275(18)	7790(14)	3649(5)	148(8)
F(23A)	-6450(20)	7585(17)	3155(4)	161(7)
C(3A)	-254(16)	9110(14)	4314(4)	62(6)
C(4A)	850(20)	9310(20)	4570(5)	83(8)
C(5A)	1470(20)	8430(20)	4748(6)	86(8)
C(6A)	1020(20)	7237(17)	4647(4)	83(8)
C(7A)	-80(20)	7060(20)	4389(4)	71(6)
C(8A)	-740(20)	7930(17)	4231(6)	77(8)
F(6A)	1666(18)	6395(11)	4802(4)	118(6)
C(9A)	-1380(20)	10413(13)	3087(4)	69(6)
C(10A)	-1790(30)	11535(14)	3148(7)	95(9)
C(11A)	-1750(30)	12340(20)	2902(5)	88(8)
C(12A)	-1320(20)	11970(20)	2612(5)	113(10)
C(13A)	-840(30)	10850(20)	2574(8)	109(9)
C(14A)	-890(30)	10050(20)	2797(7)	100(10)
F(12A)	-1380(20)	12764(19)	2380(4)	174(8)
C(15A)	567(17)	10584(18)	3817(7)	88(10)
C(16A)	599(19)	9540(20)	3588(7)	101(10)
Pt(1B)	-8036(1)	14113(1)	3716(1)	53(1)
S(1B)	-10071(6)	14524(5)	3330(1)	68(2)
S(2B)	-10061(6)	13695(5)	4013(2)	71(2)
S(3B)	-6298(6)	14622(4)	3355(2)	72(2)
S(4B)	-5944(5)	13581(4)	4067(2)	62(2)
C(1B)	-10400(20)	15880(20)	3411(5)	100(8)
F(1B)	-11420(20)	16349(15)	3179(5)	147(7)
F(2B)	-9250(20)	16610(11)	3442(6)	183(10)
F(3B)	-11200(20)	16156(12)	3652(4)	115(6)
C(2B)	-9310(30)	13310(20)	4402(6)	84(8)
F(21B)	-8495(17)	12321(12)	4428(4)	105(5)

Table 1 (continued). Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
F(22B)	-8439(19)	14069(12)	4557(3)	116(5)
F(23B)	-10493(18)	13101(16)	4589(4)	141(6)
C(3B)	-5233(17)	14802(13)	4285(4)	48(5)
C(4B)	-4090(20)	14600(20)	4534(5)	80(8)
C(5B)	-3510(30)	15537(18)	4717(7)	90(9)
C(6B)	-4020(20)	16579(14)	4635(5)	72(7)
C(7B)	-5120(30)	16750(20)	4377(5)	104(9)
C(8B)	-5740(20)	15840(13)	4205(4)	52(5)
F(6B)	-3460(20)	17448(12)	4829(4)	129(6)
C(9B)	-6320(20)	13532(15)	3064(4)	60(6)
C(10B)	-5920(30)	13850(20)	2765(4)	90(8)
C(11B)	-5970(30)	13100(20)	2505(8)	119(11)
C(12B)	-6370(30)	12030(20)	2569(6)	148(13)
C(13B)	-6860(30)	11720(20)	2862(6)	115(10)
C(14B)	-6810(20)	12450(20)	3098(6)	80(7)
F(12B)	-6330(30)	11258(19)	2354(4)	194(10)
C(15B)	-4370(20)	13406(18)	3822(5)	71(6)
C(16B)	-4330(30)	14310(30)	3594(8)	121(11)
O(1)	-3051(14)	11968(11)	3720(3)	66(4)
O(2)	-8065(14)	16228(11)	3771(3)	59(3)

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Table 2. Bond lengths (Å)

Pt(1A)-S(1A)	2.293(6)	Pt(1A)-S(4A)	2.297(6)
S(3A)	2.303(5)	Pt(1A)-S(2A)	2.327(6)
S(1A)-C(1A)	1.89(3)	S(2A)-C(2A)	1.73(3)
S(3A)-C(3A)	1.787(17)	S(3A)-C(15A)	1.85(2)
S(4A)-C(9A)	1.775(18)	S(4A)-C(16A)	1.84(2)
C(1A)-F(1A)	1.30(3)	C(1A)-F(3A)	1.32(3)
C(1A)-F(2A)	1.33(3)	C(2A)-F(21A)	1.21(3)
C(2A)-F(23A)	1.29(3)	C(2A)-F(22A)	1.42(3)
C(3A)-C(4A)	1.3900	C(3A)-C(8A)	1.48(3)
C(4A)-C(5A)	1.36(3)	C(5A)-C(6A)	1.51(3)
C(6A)-F(6A)	1.28(2)	C(6A)-C(7A)	1.3900
C(7A)-C(8A)	1.32(3)	C(9A)-C(10A)	1.3900
C(9A)-C(14A)	1.39(3)	C(10A)-C(11A)	1.41(3)
C(11A)-C(12A)	1.38(3)	C(12A)-F(12A)	1.35(3)
C(12A)-C(13A)	1.3900	C(13A)-C(14A)	1.33(4)
C(15A)-C(16A)	1.56(3)		
Pt(1B)-S(2B)	2.269(6)	Pt(1B)-S(3B)	2.291(6)
Pt(1B)-S(4B)	2.303(5)	Pt(1B)-S(1B)	2.322(5)
S(1B)-C(1B)	1.66(3)	S(2B)-C(2B)	1.77(2)
C(9B)	1.774(18)	S(3B)-C(16B)	1.92(3)
S(4B)-C(3B)	1.782(16)	S(4B)-C(15B)	1.77(2)
C(1B)-F(2B)	1.30(3)	C(1B)-F(3B)	1.32(3)
F(1B)	1.37(3)	C(2B)-F(22B)	1.29(3)
C(2B)-F(21B)	1.35(3)	C(2B)-F(23B)	1.36(3)
C(3B)-C(4B)	1.3900	C(3B)-C(8B)	1.33(2)
C(4B)-C(5B)	1.41(3)	C(5B)-C(6B)	1.33(3)
C(6B)-F(6B)	1.37(2)	C(6B)-C(7B)	1.3900
C(7B)-C(8B)	1.37(3)	C(9B)-C(10B)	1.3900
C(9B)-C(14B)	1.35(3)	C(10B)-C(11B)	1.40(4)
C(11B)-C(12B)	1.34(4)	C(12B)-F(12B)	1.29(3)
C(12B)-C(13B)	1.3900	C(13B)-C(14B)	1.31(3)
C(15B)-C(16B)	1.44(4)		

Table 3. Bond angles (°)

S(1A)-Pt(1A)-S(4A)	171.2(2)	S(1A)-Pt(1A)-S(3A)	98.7(2)
S(4A)-Pt(1A)-S(3A)	90.0(2)	S(1A)-Pt(1A)-S(2A)	84.5(2)
S(4A)-Pt(1A)-S(2A)	86.9(2)	S(3A)-Pt(1A)-S(2A)	174.2(2)
C(1A)-S(1A)-Pt(1A)	111.0(8)	C(2A)-S(2A)-Pt(1A)	106.0(9)
C(3A)-S(3A)-C(15A)	103.6(9)	C(3A)-S(3A)-Pt(1A)	109.5(5)
C(15A)-S(3A)-Pt(1A)	100.5(8)	C(9A)-S(4A)-C(16A)	100.8(10)
C(9A)-S(4A)-Pt(1A)	108.1(6)	C(16A)-S(4A)-Pt(1A)	103.3(9)
F(1A)-C(1A)-F(3A)	109(2)	F(1A)-C(1A)-F(2A)	113(2)
F(3A)-C(1A)-F(2A)	109(3)	F(1A)-C(1A)-S(1A)	111(2)
F(3A)-C(1A)-S(1A)	104.2(17)	F(2A)-C(1A)-S(1A)	110(2)
F(21A)-C(2A)-F(23A)	110(2)	F(21A)-C(2A)-F(22A)	100(2)
F(23A)-C(2A)-F(22A)	101.4(18)	F(21A)-C(2A)-S(2A)	119.4(16)
F(23A)-C(2A)-S(2A)	116(2)	F(22A)-C(2A)-S(2A)	107.7(18)
C(4A)-C(3A)-C(8A)	119.9(18)	C(4A)-C(3A)-S(3A)	116.4(14)
C(8A)-C(3A)-S(3A)	123.7(13)	C(5A)-C(4A)-C(3A)	121(2)
C(4A)-C(5A)-C(6A)	118.0(19)	F(6A)-C(6A)-C(7A)	121.1(17)
F(6A)-C(6A)-C(5A)	119.1(16)	C(7A)-C(6A)-C(5A)	119.8(17)
C(6A)-C(7A)-C(8A)	121(2)	C(7A)-C(8A)-C(3A)	120.3(19)
C(10A)-C(9A)-C(14A)	123.2(19)	C(10A)-C(9A)-S(4A)	123.1(15)
C(14A)-C(9A)-S(4A)	113.7(15)	C(11A)-C(10A)-C(9A)	118(2)
C(10A)-C(11A)-C(12A)	118(2)	F(12A)-C(12A)-C(11A)	115(2)
F(12A)-C(12A)-C(13A)	124(2)	C(11A)-C(12A)-C(13A)	120(2)
C(14A)-C(13A)-C(12A)	123(2)	C(13A)-C(14A)-C(9A)	117(2)
C(16A)-C(15A)-S(3A)	108.7(13)	C(15A)-C(16A)-S(4A)	110.7(13)
S(2B)-Pt(1B)-S(3B)	170.9(2)	S(2B)-Pt(1B)-S(4B)	99.4(2)
S(3B)-Pt(1B)-S(4B)	89.7(2)	S(2B)-Pt(1B)-S(1B)	83.2(2)
S(3B)-Pt(1B)-S(1B)	87.8(2)	S(4B)-Pt(1B)-S(1B)	174.8(2)
C(1B)-S(1B)-Pt(1B)	100.5(8)	C(2B)-S(2B)-Pt(1B)	109.8(8)
C(9B)-S(3B)-C(16B)	100.7(11)	C(9B)-S(3B)-Pt(1B)	107.7(6)
C(16B)-S(3B)-Pt(1B)	100.6(9)	C(3B)-S(4B)-C(15B)	99.0(9)
C(3B)-S(4B)-Pt(1B)	109.0(5)	C(15B)-S(4B)-Pt(1B)	103.5(7)
F(2B)-C(1B)-F(3B)	101(2)	F(2B)-C(1B)-F(1B)	103(2)
F(3B)-C(1B)-F(1B)	96.9(17)	F(2B)-C(1B)-S(1B)	121.0(16)
F(3B)-C(1B)-S(1B)	120.4(19)	F(1B)-C(1B)-S(1B)	110.2(19)
F(22B)-C(2B)-F(21B)	106.5(19)	F(22B)-C(2B)-F(23B)	104.5(19)
F(21B)-C(2B)-F(23B)	101.1(19)	F(22B)-C(2B)-S(2B)	116.4(17)
F(21B)-C(2B)-S(2B)	115.6(16)	F(23B)-C(2B)-S(2B)	111.1(17)
C(4B)-C(3B)-C(8B)	122.7(16)	C(4B)-C(3B)-S(4B)	116.1(14)

Table 3 (continued). Bond angles (°)

C(8B)-C(3B)-S(4B)	121.2(12)	C(5B)-C(4B)-C(3B)	118(2)
C(4B)-C(5B)-C(6B)	119(2)	F(6B)-C(6B)-C(7B)	122.8(18)
F(6B)-C(6B)-C(5B)	115.9(19)	C(7B)-C(6B)-C(5B)	121.2(19)
C(6B)-C(7B)-C(8B)	121(2)	C(7B)-C(8B)-C(3B)	118.5(17)
C(10B)-C(9B)-C(14B)	116.6(19)	C(10B)-C(9B)-S(3B)	116.9(14)
C(14B)-C(9B)-S(3B)	126.3(16)	C(9B)-C(10B)-C(11B)	124(2)
C(10B)-C(11B)-C(12B)	114(3)	F(12B)-C(12B)-C(13B)	118(2)
F(12B)-C(12B)-C(11B)	120(3)	C(13B)-C(12B)-C(11B)	122(2)
C(14B)-C(13B)-C(12B)	121(2)	C(13B)-C(14B)-C(9B)	122(2)
C(16B)-C(15B)-S(4B)	111.9(16)	C(15B)-C(16B)-S(3B)	115.1(16)