



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE Pd(II) Y Pt(II) CON EL LIGANTE 3-TIOPENTANO-1,5- DITIOLOATO Y SUS DERIVADOS TRITIOÉTERES FLUORADOS

El presente trabajo de tesis, que forma parte de la investigación realizada en el Laboratorio de Química de Metales de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, tiene como objetivo principal la síntesis y caracterización de compuestos de Pd(II) y Pt(II) con el ligante 3-tiopentano-1,5-ditioolato y sus derivados tritioéteres fluorados. Los resultados obtenidos se presentan en los capítulos siguientes.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A:

JAVIER BORAU GARCÍA



MÉXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Javier Borja García

FECHA: 04/ Junio / 2007

FIRMA: Javier

Jurado asignado:

Presidente Dr. Hugo Torrens Miquel

Vocal Dra. Laura María Gasque Silva

Secretario Dr. Juventino José García Alejandre

1er. Suplente Dra. Erika Martín Arrieta

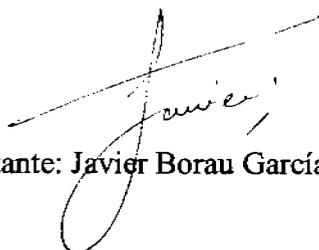
2º. Suplente Dr. David Morales Morales

Sitio en donde se desarrolló el tema

Departamento de Química Inorgánica, División de Estudios de Posgrado,
Laboratorio 209, Facultad de Química, UNAM.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Hugo Torrens Miquel', with a horizontal line drawn through the middle of the signature.

Asesor del tema: Dr. Hugo Torrens Miquel

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Javier Borau García', written in a cursive style.

Sustentante: Javier Borau García

Agradecimientos.

A Dios...

A mi asesor el Dr. Hugo Torrens Miquel, por haberme aceptado en tu grupo de investigación, apoyarme a lo largo de toda mi carrera y la realización de este proyecto de investigación y por la gran formación química que me forjó durante todo este tiempo.

Al H. Jurado por la dedicación que le brindaron a este proyecto con sus recomendaciones y críticas constructivas para la mejor realización de esta tesis.

A Ruy, por todo el apoyo que me diste durante este tiempo en el 209 y por haber compartido todos tus conocimientos conmigo.

A la UNAM, máxima casa de estudios y a la Facultad de Química que ha sido y siempre será un segundo hogar para mí, gracias por todos los recuerdos que de esta institución me llevo.

A la USAI por todos los servicios prestados para la óptima realización de este proyecto. En especial gracias a Marco por las estructuras cristalinas y a Rosa y Víctor por los espectros de RMN y por la paciencia al enseñarme usar los equipos.

Agradezco el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (proyecto 44494-Q) y de DGAPA-UNAM (proyecto IN119305) otorgado durante la realización de este proyecto de investigación.

Quiero dedicar este trabajo a:

Mis padres, Javier y Mari Carmen por todo el apoyo y el cariño que me han dado a lo largo de mi vida, por haberme ayudado a realizar con éxito mi sueño de convertirme en Químico.

Mis hermanas Geo y Ale que no se imaginan cuanto las quiero.

Mis abuelitos, Enrique, Mary y Cuca por todas esas alegrías que hemos compartido gracias por estar ahí en todo momento.

Mis tíos y mis primas, Jorge, Vero, Martha, Arturo, Rubén, Gaby, Ana Paula, Claudia y Martha por siempre estar ahí en todo momento en el que los necesite y por siempre impulsar mis sueños.

Fernanda, Armando, Roberto y Diego por todo el tiempo que convivimos durante la carrera y por todas las experiencias que nos unieron e hicieron crecer juntos. A Ariel, Paola, Esteban, Ajax, Daniel, Otto, Ale, Ferny y Ruy por todos esos momentos tan especiales que compartimos, esas horas de domino, de ajedrez, de conquián, viuda, mentirosa, billar y lo que no puede faltar que hicieron de esta experiencia en la UNAM única e irrepetible. Gracias por hacer de este mi segundo hogar.

Josh, Serch, Tito, Pablail, Pame, Luis Fernando, Lucia y Eugenio, por todo el apoyo que me han dado durante tanto tiempo, las alegrías, los momentos vividos, las enseñanzas los regaños y todo lo demás.

Mi familia canadiense por todo el cariño que me dieron y por recordarme que no es necesario compartir sangre en las venas para ser familia.

“El que no vive para servir...

... No sirve para vivir.”

Índice.

I. Introducción	1
II. Antecedentes	3
II.1. El Ligante 3-tiopentano-1,5-ditiolato $S(CH_2CH_2S)_2^{2-}$ (tpdt).	3
II.2. Reacción de sustitución nucleofílica bimolecular S_N2 para la síntesis de sulfuros.	11
II.3. Reacción de adición nucleofílica a los azufres del ligante $S(CH_2CH_2S)_2^{2-}$ ya coordinado.	12
III. Hipótesis y Objetivos	13
IV. Resultados y Discusión	14
IV.1. Compuestos azufrados.	14
IV.2. Compuestos fluoro-azufrados.	24
V. Procedimiento Experimental	47
V.1. Síntesis y caracterización de los compuestos azufrados.	48
V.2. Síntesis y caracterización de los ligantes fluoro-azufrados.	50
V.3. Síntesis y caracterización de los compuestos fluoro-azufrados.	51
Conclusiones	53
Anexo I	54

I. Introducción.

El continuo interés en la química de compuestos de metales de transición que contengan ligantes con azufre como átomo donador de electrones, está estimulado por su gran relevancia en procesos industriales y biológicos.¹ El azufre en un ligante de coordinación, proporciona características específicas a una molécula, como por ejemplo en una gran variedad de compuestos de tioéteres corona, distintas propiedades redox son atribuidas en parte a la esfera de coordinación del azufre.²

Esta área de la química es muy abundante en lo que respecta a compuestos azufrados mono- y bidentados,³ así como en compuestos homo o hetero-polinucleares que contengan ligantes monotiolados (RS-) o ditiolados (-SRS-), pero mucho menos abundante en lo que respecta a compuestos que contengan ligantes tridentados del tipo ditiol-tioéter como el 3-tiopentano-1,5-ditiolato, $S(CH_2CH_2S)_2^{2-}$ (tpdt).⁴ Debido a lo anterior la información que existe en la literatura sobre compuestos que contengan ligantes tridentados de azufre del tipo ditiol-tioéter o del tipo tritioéter está limitada, siendo el ligante tridentado de azufre tritioéter corona 1,4,7-tritiaciclono-nano del que más información se conoce.⁵

La posibilidad de funcionalizar los azufres tiolato de los ligantes tridentados del tipo ditiol-tioéter es de gran interés debido a la cantidad de posibilidades sintéticas que existen, lo que generaría una gran variedad de compuestos que puedan presentar diferentes propiedades electrónicas y/o estéricas.

¹ Por ejemplo estos artículos: (a) Rauchfuss, T. B. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, **14**. (b) *Transition Metal Sulfur Chemistry-Biological and Industrial Significance*; Stiefel, E. I.; Matsumoto, K., Eds.; ACS Symposium Series **653**; **1996**. (c) Howard, J. B.; Rees, D. C. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, **2965**. (d) Sellman, D.; Sutter, J. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, **460**. (e) Burgess, B. K.; Lowe, D. J. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, **2983**. (f) Dubois, M. R. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, **1**. (g) Curtis, M. D.; Druker, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, **1027**. (h) Bianchini, C.; Meli, A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, **109**. (i) Sánchez-Delgado, R. A. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, **287**. (j) Holm, R. H.; Ciurli, S.; Weigel, J. A. *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, **1**.

² G.S. Hanan, J.E. Kickham & S. J. Loeb; *Organometallics.* **1992**, *11*, **3063-3068**.

³ (a) Müller, A.; Diemann, E. In *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G.; Gillard, R. D.; McCleverty, J. A., Eds.; Pergamon Press: Oxford, **1987**; Vol. 2, Chapter 16.1, pp 526-531. (b) Bennett, M. A.; Khan, K.; Wenger, E. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G.; Shriver, D. F.; Bruce, M. I., Eds.; Pergamon Oxford, **1995**; Vol. 7, pp 522-523. (c) Blower, P. J.; Dilworth, J. R. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, **121**. (d) Dance, I. G. *Polyhedron* **1986**, *5*, **1037**. (e) Krebs, B., Henkel, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, **769**. (f) Dance, I.; Fisher, K. *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, **637**.

⁴ Richard Y. C. Shin, Martin A. Bennett, Lai Yoong Goh, Wei Chen, David C. R. Hockless, Weng Kee Leong, Kazushi Mashima, and Anthony C. Willis. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, **96-106**.

⁵ (a) Gregory J. Grant, Shawn M. Carter, A. LeBron Russel, Ivan M. Poullaos & Donald G. VanDerveer. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*.

Los compuestos de paladio y platino que contienen azufre como átomo donador, han sido muy estudiados debido a sus diversas propiedades y aplicaciones, como por ejemplo: actividad catalítica.⁶ Sin embargo, la información que se tiene sobre estos metales de transición con ligantes tridentados de azufre es también muy poca, por lo que este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de los compuestos de coordinación $[M(S(CH_2CH_2S)_2)(PPh_3)]$ (M= Pd, Pt) y $[M(CH_3CN)(S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3)_2)](BF_4)_2$ (M=Pd, Pt y n=3,5,7).

La decisión de utilizar cadenas perfluoradas de la forma general $X-(CH_2)_mR_{fn}$ se debe a que estos compuestos presentan como función primaria controlar la afinidad a fases fluoradas de los compuestos a los que se encuentran enlazadas. Las cadenas perfluoradas también pueden ser vistas como moduladoras de las propiedades electrónicas de la molécula en la que se encuentren, ya que están permanentemente enlazadas y funcionan como bases de Lewis. Es importante mencionar que esta capacidad moduladora es directamente proporcional al número de grupos metileno $-(CH_2)_m-$ que separen a la cadena perfluorada del resto de la molécula, por lo que estos grupos son considerados espaciadores. Debido a esto, el cambio en el número de grupos metileno permite modular la acidez o basicidad de Lewis del sitio activo de la molécula a la que se encuentre enlazada la cadena perfluorada. Un valor grande de m dará como resultado una molécula con propiedades similares a una análoga no fluorada, mientras que un valor pequeño de m dará como resultado una molécula con un mayor carácter ácido. Es importante recalcar que existen otras propiedades que pueden ser moduladas por cadenas perfluoradas; éste es el caso de la solubilidad y punto de fusión entre otras. Todas estas capacidades moduladoras son tanto de interés científico como práctico, esperando que se extiendan a una gran variedad de aplicaciones.⁷

El trabajo que se presenta a continuación trata de ligantes fluoroazufrados, los cuales no han sido aún estudiados por otros grupos. Por lo tanto, se tiene un sistema nuevo con ligantes tridentados del tipo ditiol-tioéter y del tipo tritioéter con sustituyentes

⁶ (a) K. Yu, W. Sommer, J. M. Richardson, M. Weck & C. W. Jones; *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 161-171.

⁷ John A. Gladysz, Dennis P. Curran, István T. Horváth. *Handbook of Fluorous Chem.* Wilcbey-VCH ed. **2004**, Chapter 5. Pg 41-42.

fluorados, que se espera le confieran a los compuestos nuevas características y propiedades debido a la influencia que estos grupos tienen sobre el centro metálico.

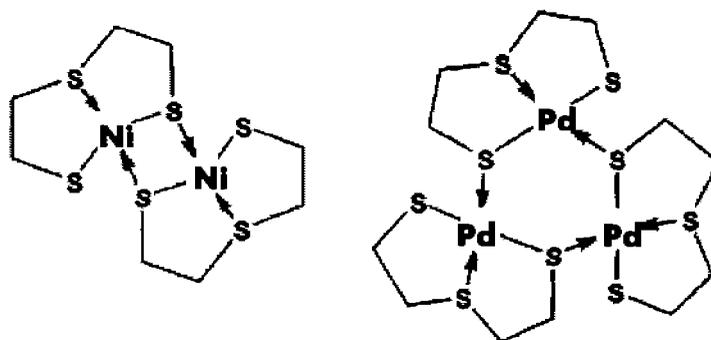
II. Antecedentes.

II.1. El ligante 3-tiopentano-1,5-ditiolato $S(CH_2CH_2S)_2^{2-}$ (tpdt).

En esta sección se describen los estudios más relevantes que se han realizado con el 3-tiopentano-1,5-ditiolato (tpdt); en su función como ligante en compuestos de coordinación; haciendo énfasis en su versatilidad en las formas de coordinación que presenta.

El tpdt es un ligante tridentado potencialmente quelante del tipo ditiolato-tioéter, sintetizado por primera vez por Mathias en 1942.⁸ Él observó que el tpdt generaba precipitados insolubles cuando se hacía reaccionar con sales de Pb, Hg, Cu, Cd, Co, Pd, Pt y Au; lamentablemente no llevó a cabo ninguna investigación más profunda de estos compuestos.

Posteriormente en 1968, Barclay, G.A.; Mc Partlin, E.M. y Stephenson N.C. llevaron a cabo un estudio más riguroso sobre la formación de compuestos divalentes de Ni, Pd, Pt, Hg, Pb y Co con este ligante (tpdt), observando que en cada uno de estos compuestos existía una relación molar 1:1 entre el ligante y el metal. Los estudios espectroscópicos, magnéticos y de conductividad realizados para los compuestos de Ni(II) y Pd(II) fueron consistentes con una configuración molecular que presenta estructuras neutras, tetra-coordinadas puenteadas por azufre. Estos resultados fueron confirmados mediante un estudio de rayos-X de mono-cristal, que muestran la obtención de un dímero para el caso de Ni(II) y de un trímero para el caso de Pd(II) Figura 1.⁹



⁸ Mathias, S., *Bolm Fac. Filos. Cienc. Letr. Univ. S Paulo*, 1942, 14 (Química No. 1), 75 (*Chem. Abstr.*, 1946, 40, 2792).

⁹(a) Barclay, G. A., McPartlin, E. M. & Stephenson, N. C. *Austr. J. Of Chem.* 1968, 21, 2669-2674. (b) Barclay, G. A., McPartlin, E. M. Stephenson, N. C. *Acta Cryst B25* .1969, 1262. (c) McPartlin E.M. & N.C. Stephenson. *Acta Cryst B25*. 1969, 1659.

Figura 1. Estructura del dímero y trímero encontrados por G.A. Barclay *et al.*

Recientemente se ha prestado un mayor interés a compuestos que contengan ligantes tridentados de azufre del tipo ditiol-tioéter, encontrándose una gran variedad en las formas de coordinación de estos ligantes así como un gran número de aplicaciones.

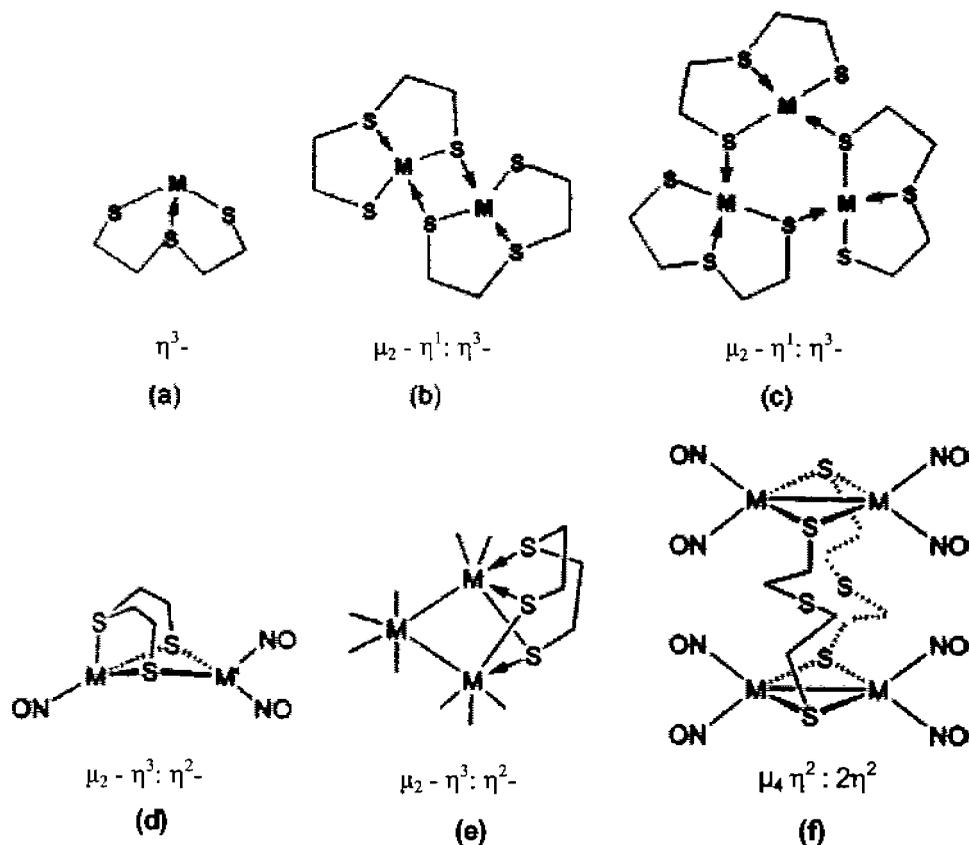
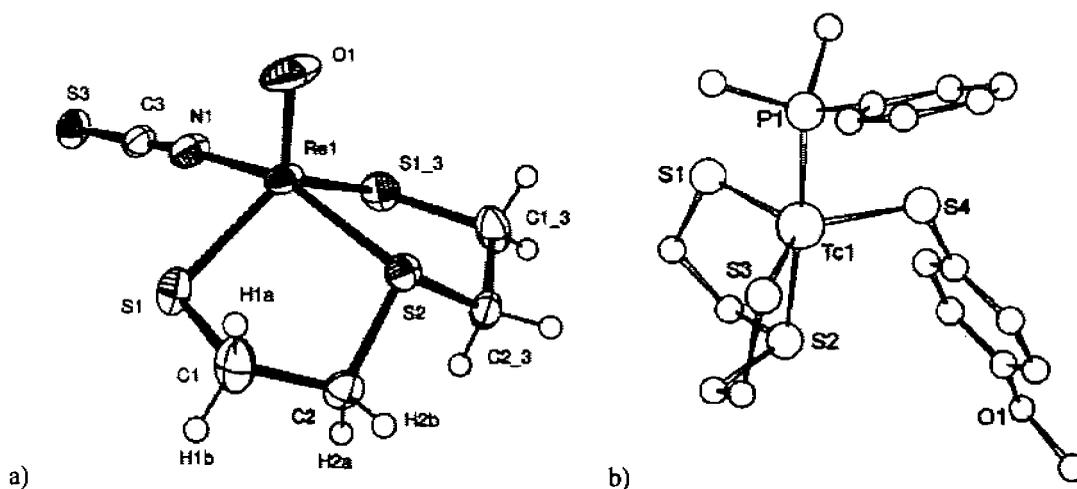


Figura 2. Diferentes formas de coordinación del ligante 3-tiopentano-1,5ditiolato. (a) Monómero. (b) Dímero puentado por azufres. (c) Trímero puentado por azufres. (d) y (e) Compuestos binucleares puentados por 2 azufres. (f) Compuesto tetra nuclear puentado por 2 moléculas de tpd.

El tpd es un ligante que permite obtener una gran variedad de compuestos (Figura 2). Los estudios más relevantes para este ligante son aquellos en los que presenta una forma de coordinación del tipo η^3 , con la que se han obtenido compuestos con una gran variedad de metales como por ejemplo: con metales de transición temprana (Nb, Ta, Re y Tc),¹⁰ con metales de transición tardía (Ru) y con metales del grupo representativo (Sn).¹¹

¹⁰(a) Tatsumi, K.; Sekiguchi, Y.; Nakamura, A.; Cramer, R. E.; Rupp, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1358. (b) Fietz, T.; Spies, H.; Pietzsch, H.-J.; Leibnitz, P. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 233. (c) Spies, H.; Fietz, T.; Pietzsch, H.-J.; Johannsen, B.; Leibnitz, P.; Reck,

Los compuestos del ligante tpd_t obtenidos con Re y Tc han sido de gran interés desde los años noventa, hasta hoy en día, debido a que este ligante permite formar compuestos de coordinación del tipo “3 + 1 + 1” los cuales representan una herramienta muy útil para el diseño de radio-farmacéuticos.¹² La coordinación del tipo “3 + 1 + 1” se refiere a compuestos penta coordinados que contienen un ligante tridentado y dos ligantes mono dentados distintos Figura 3. La importancia de este ligante en este tipo de compuestos se debe a que la incorporación de un fragmento biológicamente activo se ve limitada a la sustitución de alguno de los dos ligantes mono dentados, pues el tpd_t muestra una gran resistencia a la sustitución incluso frente a grupos cisteínicos presentes en medios biológicos, que es una de las mayores preocupaciones en este campo de investigación y al mismo tiempo el tpd_t, al ser un ligante tridentado, también protege al resto de la molécula al momento de la sustitución de alguno de los otros dos ligantes por un fragmento biológicamente activo, lo que permite una funcionalización fácil y eficiente, el mayor reto hoy en día en el campo de la radio-farmacéutica.¹³



G.; Scheller, D.; Klostermann, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2277. (d) Maresca, K. P.; Bonavia, G. H.; Babich, J. W.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 252.

¹¹ (a) Richard Y. C. Shin, Martin A. Bennett, Lai Yoong Goh,† Wei Chen, David C. R. Hockless, Weng Kee Leong, Kazushi Mashima, and Anthony C. Willis. *Organometallics*, **2005**, *24*, 4265-4273. (b) Cea-Olivares, R.; Lomelí, V.; Hernández-Ortega, S.; Haiduc, I. *Polyhedron*, **1995**, *14*, 747.

¹² (a) Spies, H.; Johannsen, B.; *Analyst* **1995**, *120*, 775-777. (b) Pirmettis, I. C.; Papadopoulos, M. S.; Chiotellis, E.; *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 2539-2546. (c) Liu, S.; Edwards, D. S. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2235-2268. (d) Spies, H.; Pietzsch, H. J.; Johannsen, B. In *Technetium, rhenium and other metals in chemistry and nuclear medicine SGEEditoriali PadoVa*; **1999**; Vol. 5, pp 101-108.

¹³ (a) H. Spies,* B. Noll, St. Noll, M. Findeisen, P. Brust, R. Syhre and R. Berge; *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. **2002**, *10*, 3523-3528. (b) Hans-Jürgen Pietzsch, Francesco Tisato, Fiorenzo Refosco, Peter Leibnitz, Antje Drews, Sepp Seifert, and Hartmut Spies; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 59-64.

Figura 3. Estructura de Rayos-X de los compuestos de Re y Tc con el ligante tpd. a)[Re(NCS)(O)(η^3 -S(CH₂CH₂S)₂)]; b)[Tc(S-*p*-C6H4-OMe)(η^3 -S(CH₂CH₂S)₂)(PMe₂Ph)]

Estos nuevos compuestos de Re y Tc son muy versátiles debido a la coordinación de tres ligantes distintos en el centro metálico, ya que en principio, cada uno de los tres ligantes puede ser funcionalizado y por lo tanto, este tipo de compuestos es muy adecuado para el diseño de nuevos radio-trazadores.¹³

Para los compuestos sintetizados con Nb y Ta con el ligante tpd también se han obtenido estructuras de rayos-X Figura 4. La síntesis de estos compuestos se vio motivada por la importancia que se cree pueden tener como intermediarios en reacciones de desulfurización de compuestos organoazufrados¹⁴ y en reacciones sintéticas catalizadas por metales de transición que involucran ruptura y formación de enlaces C-S¹⁵. Asimismo, el azufre es un átomo propenso a formar compuestos puenteados del tipo M(μ -SR)M', lo que ha llevado a varios grupos de investigación a utilizar compuestos azufrados como precursores de compuestos polinucleares de metales de transición.¹⁶

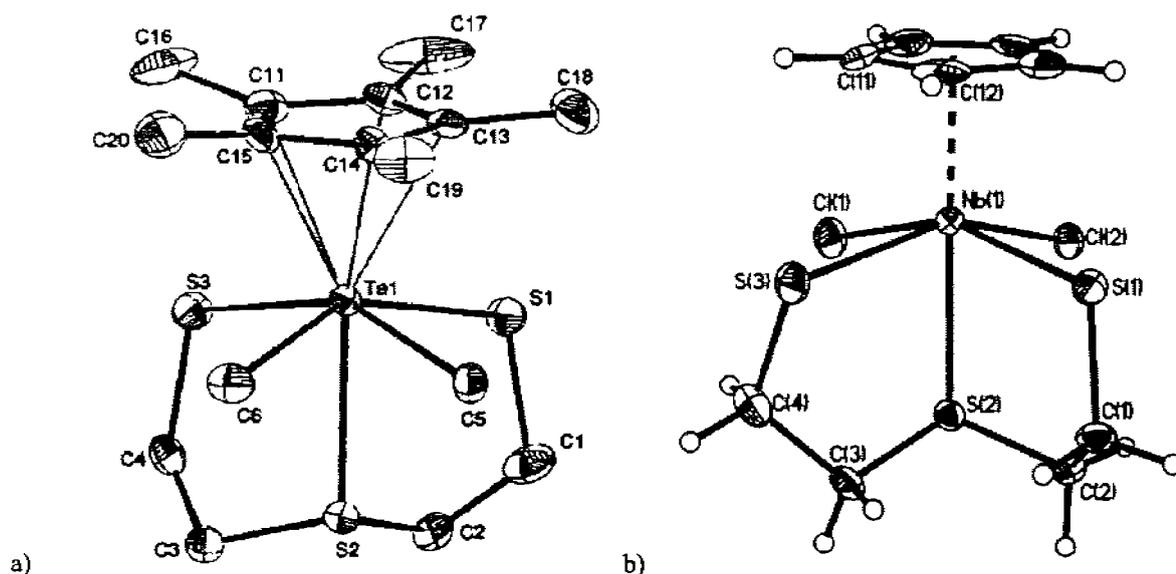
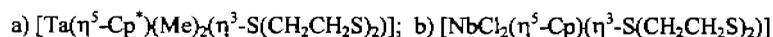


Figura 4. Estructura de Rayos -X de los compuestos de Ta y Nb con el ligante tpd.

¹⁴ (a) Massoth, F. E. *Adv. Catal.* **1978**, *27*, 265. (b) Nishikata, M. *Energy Fuels* **1988**, *2*, 214. (c) Orr, W. L. *Oil Sand and Oil Shale Chemistry*; Verlag Chemie: Weinheim, **1978**; p 223. (d) Sánchez-Delgado, R. A. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 237. (e) Kwart, H.; Schuit, G. C. A.; Gates, B. C. *J. Catal.* **1980**, *61*, 128. (f) Zaera, F.; Kollin, E. B.; Gland, J. L. *Surf. Sci.* **1987**, *184*, 75.

¹⁵ (a) Okamura, H.; Miura, M.; Takei, H. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 43. (b) Okamura, H.; Takei, H. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3425. (c) Murahashi, S.; Yamamura, M.; Yanagisawa, K.; Mita, N.; Kondo, K. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2488. (d) Kosugi, M.; Shimizu, T.; Migita, T. *Chem. Lett.* **1978**, 13.

¹⁶ Rosa Fandos, Carolina Hernández, Isabel López-Solera, Antonio Otero, Ana Rodríguez, and María José Ruiz; *Organometallics*, **2000**, *19*, 5318-5324.



Los compuestos de Ru con el ligante tpd_t han sido los más estudiados, para estos compuestos se ha encontrado que el ligante se puede coordinar a diferentes centros metálicos. El primer compuesto de Ru con tpd_t fue sintetizado por el grupo de trabajo de Richard Y. C. Shin en 2002, Figura 5.¹⁷ A partir de esta investigación, se ha desarrollado todo un nuevo campo de estudio para entender mejor las formas de coordinación que puede adoptar este ligante. Los Estudios realizados por el mismo grupo de investigación demostraron que el compuesto $[\text{Ru}(\eta^3\text{-S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ y su análogo $[\text{Ru}(\eta^3\text{-S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\eta^5\text{-Cp}^*)]$ reaccionan, de manera inmediata, como ligantes de coordinación del tipo metalo-ditiolatos, y que el ligante tpd_t puede puentear dos centros metálicos a través de sus dos átomos de azufre tiolato en un modo de coordinación $\mu_1\eta^3:2\eta^2$ (Figura 2d y 2e, pág. 5). Esto fue observado por primera vez durante la síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\eta^3\text{-S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ debido a que los átomos de azufre tiolato del ligante tpd_t ya coordinado pueden reaccionar con otra molécula de la materia prima $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]_2$ obteniéndose compuestos diruténicos puenteados por dos tiolatos Figura 6. Esto sucede también cuando se hacen reaccionar compuestos similares de Ru como el $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_2$ y el $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)]_2$ con el ligante tpd_t.¹⁸

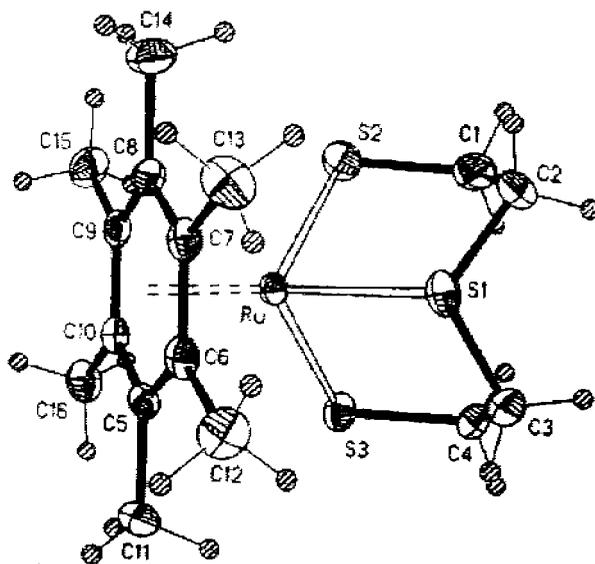


Figura 5. Modelo molecular del compuesto $[\text{Ru}(\eta^3\text{-S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$.

¹⁷ (a) Shin, R. Y. C.; Vittal, J. J.; Zhou, Z.-Y.; Koh, L. L.; Goh, L. Y. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, **220**; **2004**, *357*, **635**. (b) Shin, R. Y. C.; Bennett, M. A.; Goh, L. Y.; Chen, W.; Hockless, D. C. R.; Leong, W. K.; Mashima, K.; Willis, A. C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, **96**.

¹⁸ (a) Shin, R. Y. C.; Ng, S. Y.; Tan, G. K.; Koh, L. L.; Khoo, S. B.; Goh, L. Y. *Organometallics* **2004**, *23*, **547**. (b) Shin, R. Y. C.; Tan, G. K.; Koh, L. L.; Goh, L. Y.; Webster, R.D. *Organometallics* **2004**, *23*, **6108**.

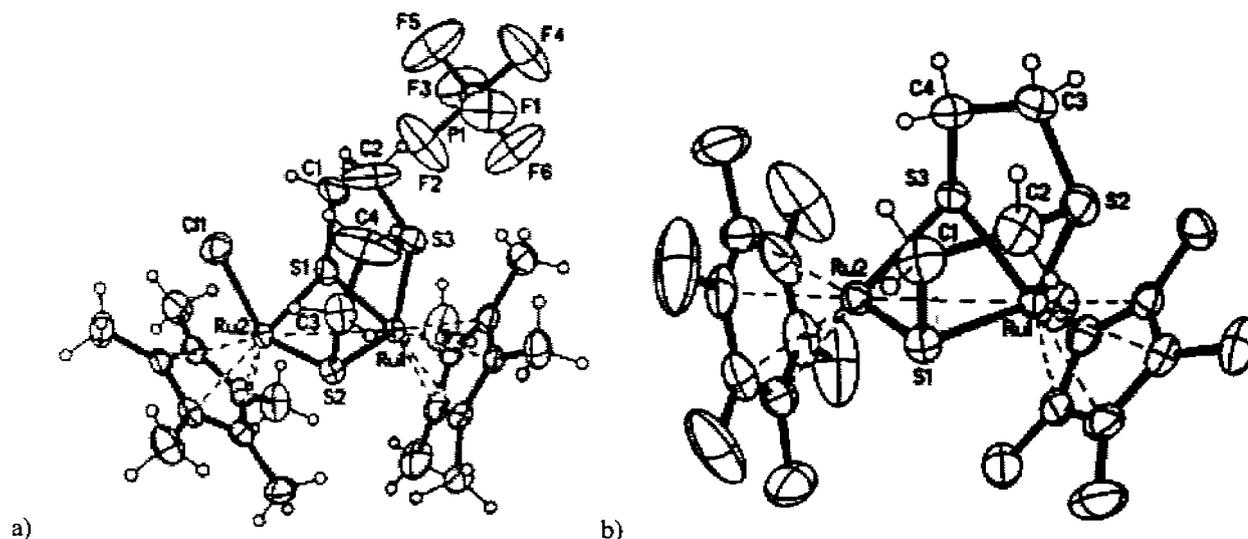


Figura 6. Estructura molecular de los compuestos diruténicos puenteados por los azufres tiolato del tpd

a) $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\mu_1\eta^3\text{:}2\eta^2\text{-S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)\text{RuCl}(\eta^5\text{-Cp}^*)]\text{PF}_6$ y

b) $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\mu_1\eta^3\text{:}2\eta^2\text{-S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$.

El hecho de que los compuestos de Ru con el tpd puedan funcionar como ligantes del tipo metalo-ditiolato y también el hecho de que los compuestos polinucleares sean de gran interés por sus posibles aplicaciones en estado sólido y catálisis, ha impulsado la síntesis de compuestos heterobimetálicos y heterotrimetálicos con los compuestos $[\text{Ru}(\eta^3\text{-S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\eta^5\text{-Cp}^*)]$ y $[\text{Ru}(\eta^3\text{-S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$. El grupo de investigación de Richard Y. C. Shin, obtuvo exitosamente una gran variedad de este tipo de compuestos con diferentes metales de los grupos 10, 11 y 14, un esquema de la mayoría de estos compuestos se muestra en la figura 7.¹⁹

¹⁹ Richard Y. C. Shin, Martin A. Bennett, Lai Yoong Goh,† Wei Chen, David C. R. Hockless, Weng Kee Leong, Kazushi Mashima, and Anthony C. Willis. *Organometallics*, **2005**, *24*, 4265–4273.

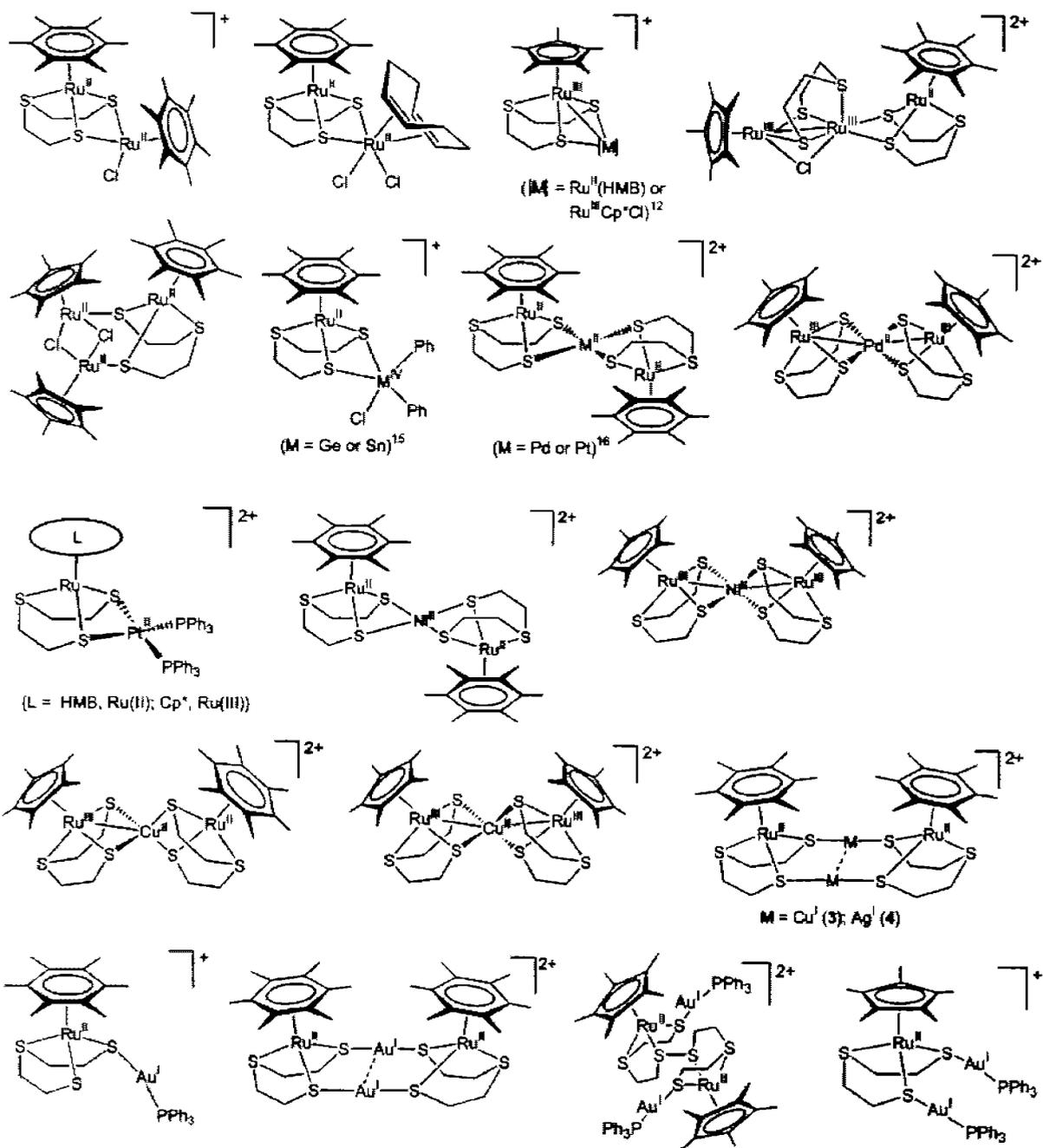


Figura 7. Compuestos heterobimetalicos y heterotrimetalicos con el ligante puente tpd.
 El contra ión para todos los casos es PF₆⁻.

Otra importante investigación con el ligante tpd_t fue llevada a cabo por el grupo de trabajo de Marcetta Y. Darensbourg. Ellos sintetizaron exitosamente un compuesto polinuclear de Fe con el ligante tpd_t que presenta la forma de coordinación $\mu_4\eta^2: 2\eta^2$ (Figura 2f, pág. 5). En el compuesto $[\text{Fe}_4(\mu_4\eta^2: 2\eta^2\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})_2(\text{NO})_8]$, los dos ligantes tpd_t funcionan como ligantes puente entre cuatro átomos de Fe, no como ligantes quelantes y el azufre tioéter de ambos ligantes no se encuentra coordinado (Figura 8). El interés por este tipo de compuestos se debe a la semejanza que pueden tener con los cúmulos de FeS, los cuales se cree pueden servir, como transportadores de grupos NO y también a que son análogos a los sistemas biológicos en los que dos átomos de azufre provenientes de grupos cisteínicos (CYS) de una misma proteína, se coordinan a un átomo de hierro generando los compuestos $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CYS})_2]$.²⁰

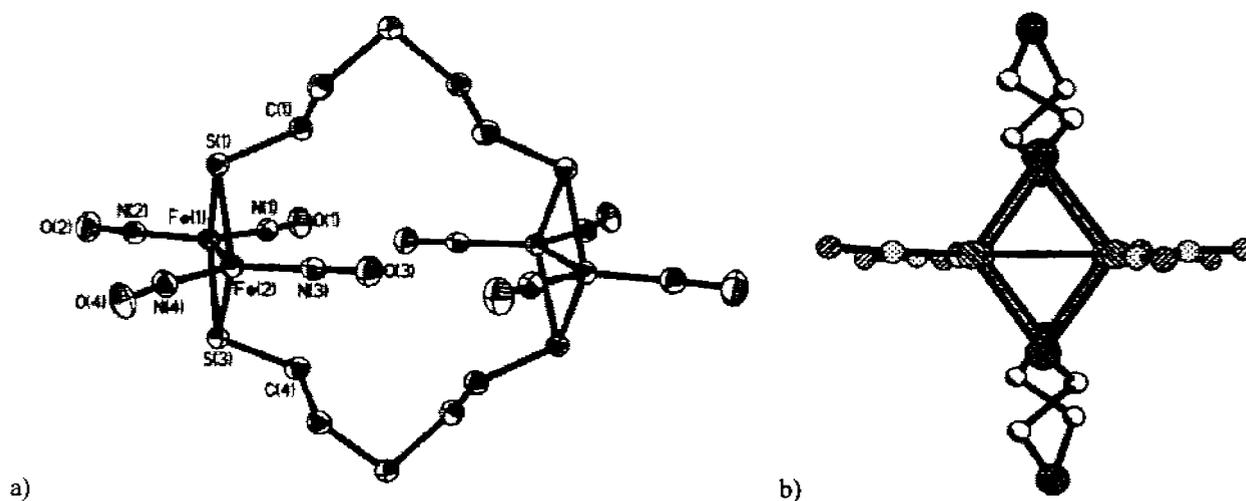


Figura 8. a) Estructura molecular del compuesto $[\text{Fe}_4(\mu_4\eta^2: 2\eta^2\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})_2(\text{NO})_8]$.
b) Vista perpendicular al enlace Fe-Fe.

Es importante mencionar que los estudios de Barclay, G.A.; Mc Partlin, E.M. y Stephenson N.C.; es la única información previa que existe en referencia al estudio del ligante tpd_t coordinado η^3 a paladio o platino.

²⁰ Chao-Yi Chiang, Matthew L. Miller, Joseph H. Reibenspies y Marcetta Y. Darensbourg, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 10867-10874.

II.2. Reacción de sustitución nucleofílica bimolecular S_N2 para la síntesis de sulfuros.

Una reacción de sustitución nucleofílica S_N es aquella en la que un grupo rico en electrones, nucleófilo (Nu:⁻), ataca a un grupo pobre en electrones, electrófilo (E), este ataque promueve la expulsión de algún grupo saliente unido al electrófilo (X:⁻). Una reacción S_N2, es llamada bimolecular debido a que dos moléculas intervienen en el paso cinético determinante de la reacción, la cual se lleva a cabo con una inversión de la estereoquímica en el átomo de carbono que actúa como E. Su mecanismo tiene la particularidad de que el Nu:⁻ entrante ataca al E desde una dirección opuesta a X:⁻. Cuando el Nu:⁻ llega a un lado del sustrato y se enlaza al E, X:⁻ es expulsado por el lado contrario, con lo que se invierte la configuración estereoquímica Figura 9.

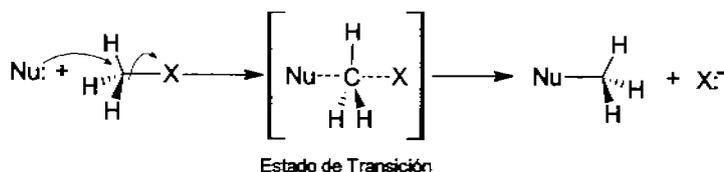


Figura 9. Esquema de reacción de sustitución nucleofílica bimolecular.

En nuestro caso, en particular, nos interesa la síntesis de sulfuros a partir de tioles, que ocurre mediante una sustitución nucleofílica bimolecular. Para esto es necesario tratar el tiol primero con una base; por ejemplo, NaOH, para obtener el ion tiolato, RS⁻ correspondiente, el cual puede experimentar una reacción con un halogenuro de alquilo primario o secundario para dar como resultado un sulfuro o tioéter, el halogenuro funciona como grupo saliente en la reacción. Esta reacción se efectúa siguiendo un mecanismo S_N2 como el que se muestra en la figura 9.²¹

²¹ McMurry John; *Química Orgánica*; 5ta Ed. Edit. Thomson International 2001. Cap. 11 pp. 386-391; Cap. 18 pp. 729.

II.3. Reacción de adición nucleofílica a los azufres tiolato del ligante $S(CH_2CH_2S)$ ya coordinado.

Las reacciones de adición nucleofílica a los azufres tiolato del ligante $tpdt$ ya una vez coordinado, han sido poco investigadas. En su mayoría, esta rama de investigación se centra en reacciones de formación de anillos, en las que se utiliza como sustituyente a un di bromuro de la forma $Br(CH_2)_nBr$, el cual se adiciona en ambos azufres tiolato del ligante $tpdt$, generando tioéteres corona desde 8 hasta 12 miembros, Figura 10. Esta reacción de formación de anillos, se ha llevado a cabo por ejemplo, para el compuesto de rutenio $[Ru(\eta^3-S(CH_2CH_2S)_2)(\eta^6-C_6Me_6)]$ y para el compuesto de molibdeno $[Mo(\eta^3-S(CH_2CH_2S)_2)(CO)_3]$.^{22y23}

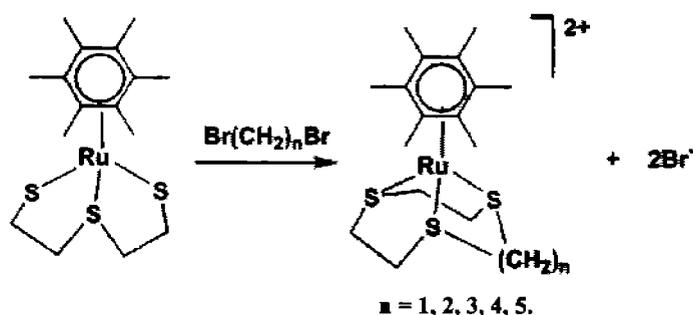


Figura 10. Esquema de la reacción de formación de anillos tioéteres corona a partir del ligante $S(CH_2CH_2S)$.

Otra de las reacciones conocidas para funcionalizar el ligante $tpdt$, una vez que se encuentra coordinado, es la adición de un yodo-alkilo; siendo la más simple la adición de yodometano Figura 11.

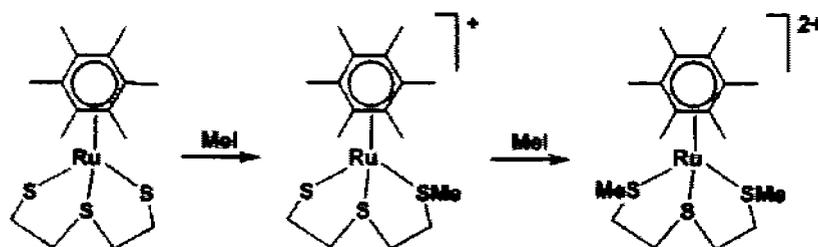


Figura 11. Esquema de reacción de adición nucleofílica de MeI a los azufres tiolato del ligante $S(CH_2CH_2S)_2$.

Es importante observar que las reacciones reportadas para la funcionalización del ligante 3-tiopentano-1,5-ditiolato solo han sido realizadas en compuestos octaédricos, hexacoordinados y que no presentan la posibilidad de experimentar una adición oxidante.

²² Shin, R. Y. C.; Bennett, M. A.; Goh, L. Y.; Chen, W.; Hockless, D. C. R.; Leong, W. K.; Mashima, K.; Willis, A. C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 96.

²³ (a) Sellmann, D.; Zapf, L. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 57. (b) Smith, R. J.; Salek, S. N.; Went, M. J.; Blower, P. J.; Barnard, N. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3165.

III. Hipótesis y Objetivos.

- Es posible funcionalizar los azufres tiolato del ligante 3-tiopentano-1,5-ditiolato coordinado a Pd o Pt, a través de una adición oxidante de una especie RI, seguida de una migración de R al azufre tiolato.
- Es posible funcionalizar los azufres tiolato del ligante 3-tiopentano-1,5-ditiolato por medio de una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular y posteriormente coordinar el compuesto tritioéter a Pd o Pt.
- Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación $[M(S((CH_2)_2S)_2)(PPh_3)]$; (M = Pd, Pt).
- Funcionalizar los azufres tiolato de los compuestos de coordinación $[M(S((CH_2)_2S)_2)(PPh_3)]$; (M = Pd, Pt) con cadenas perfluoradas del tipo $I(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3$; (n = 3,5,7). Como método de síntesis de los compuestos de coordinación $[M(PPh_3)(S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3)_2)]I_2$; (M = Pd, Pt y n = 3,5,7).
- Sintetizar y caracterizar los ligantes tridentados fluoroazufrados $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3)_2$ (n = 5,7).
- Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación $[M(CH_3CN)(S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3)_2)](BF_4)_2$; (M = Pd, Pt y n = 5,7).

IV. Resultados y Discusión.

En este capítulo se hace una aproximación a cada reacción que se llevo a cabo durante este trabajo, describiendo para cada caso los aspectos más importantes así como los resultados obtenidos y su análisis.

IV.1. Compuestos azufrados.

Reacción 1:



M: Pd, Pt.

Esta reacción se lleva a cabo disolviendo por separado en cloroformo el ligante $S(CH_2CH_2SH)_2$ y el compuesto $[MCl_2(PPh_3)_2]$; posteriormente se agrega la disolución del complejo a la disolución del ligante en un periodo de 30 min. La reacción se lleva a reflujo por 24 hrs. A la mezcla de reacción se le agrega EtONa/EtOH para neutralizar el HCl que se forma in situ y también para que el $S(CH_2CH_2SH)_2$ que no haya reaccionado se transforme en la sal insoluble en cloroformo $S(CH_2CH_2SNa)_2$. Se filtra la mezcla de reacción y se lleva a sequedad. El sólido obtenido se lava con hexanos para eliminar la PPh_3 que se obtiene como subproducto.

El producto $[Pd(S(CH_2CH_2S))_2(PPh_3)]$ es un sólido cristalino de color rojo, soluble en cloroformo y se obtiene con un rendimiento del 85.7%. $[Pd(S(CH_2CH_2S))_2(PPh_3)]$ se caracterizó por RMN 1H Figura 1, RMN ^{31}P , espectroscopía de masas FAB $^+$ y difracción de rayos-x de monocristal.

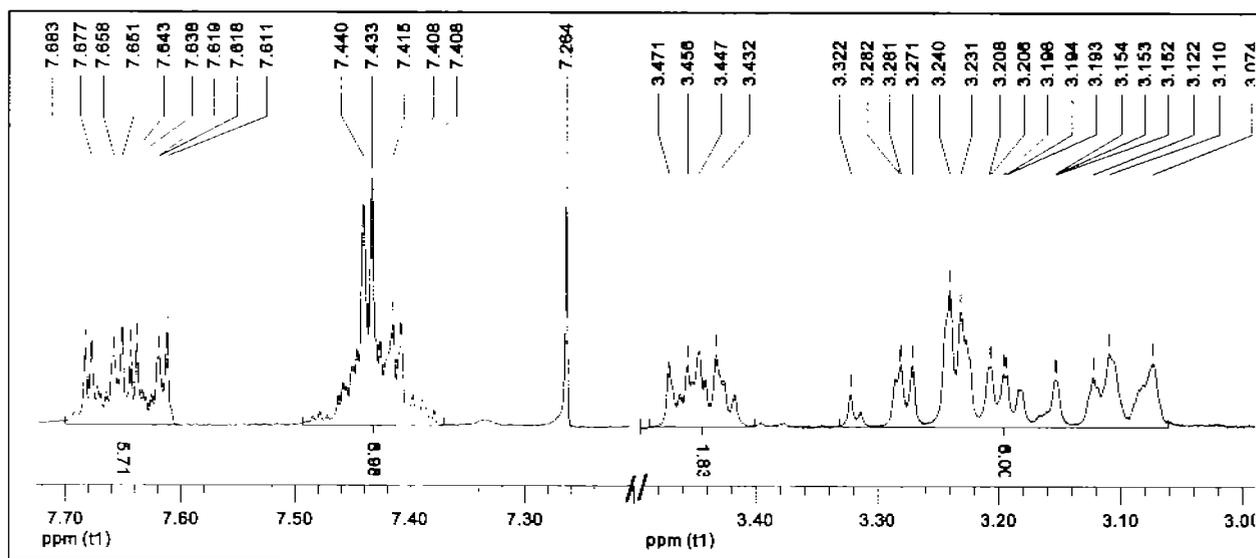


Figura 1. Espectro de RMN 1H de $[Pd(S(CH_2CH_2S))_2(PPh_3)]$.

En el espectro de RMN ^1H de $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ se observan dos zonas de señales, una que corresponde a la parte aromática de la molécula y la otra a la parte alifática. En la parte aromática se observa la presencia de dos multipletes; uno alrededor de 7.65 ppm que integra para 6 protones y el otro alrededor de 7.43 ppm que integra para 9 protones. Al igual que en el caso del espectro de RMN ^1H para $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ el multiplete que se encuentra a campos más bajos corresponde a los protones de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina que se encuentran en posición *orto* al fósforo por las mismas razones ya discutidas. En la parte alifática del espectro se puede observar la presencia de multipletes de segundo orden ya que el compuesto presenta un sistema del tipo AA'BB'; la integral global de estos multipletes equivale a 8 protones que concuerda con el valor esperado para los protones provenientes del ligante 2,2'-ditioetiltioeter.

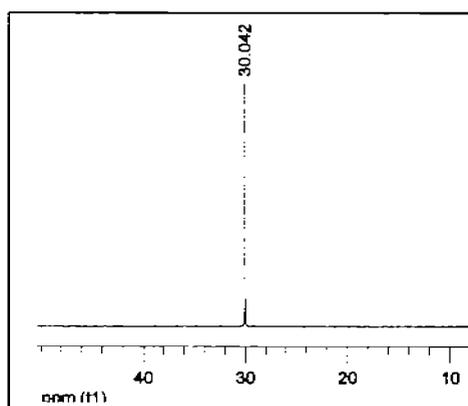


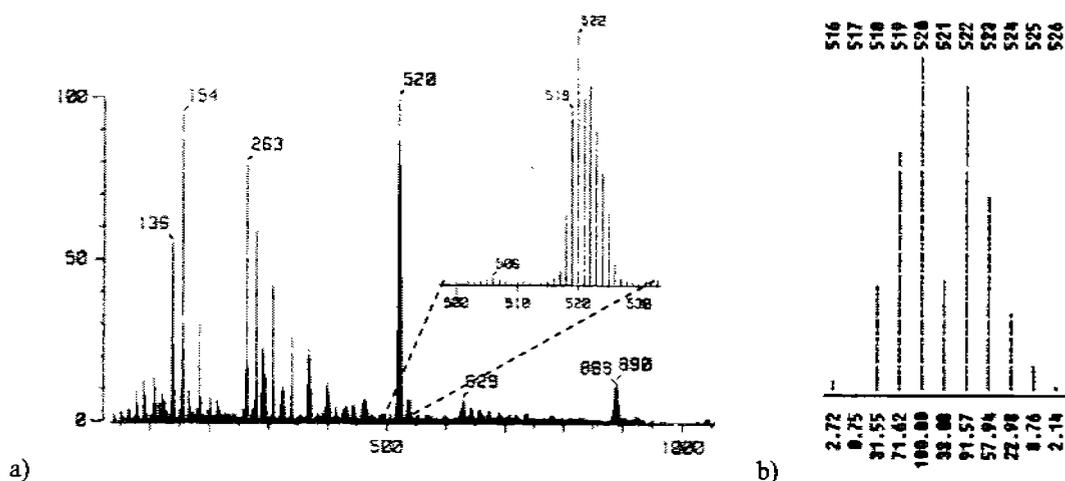
Figura 2. Espectro de RMN ^{31}P de $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$.

En el espectro de RMN ^{31}P de $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ Figura 2, se observa una sola señal, singulete en 30.04 ppm, debido a que solo se tiene un fósforo en la molécula.

En el espectro de masas FAB^+ de $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ Figura 3.a (y en varios otros espectros de masas a lo largo de esta tesis) se pueden observar fragmentos con una relación m/z superior a la del ión molecular del compuesto en estudio; esto se puede deber a: A) impurezas en el producto, B) que en espectroscopía de masas FAB^+ los fragmentos generados, pueden asociarse formando cúmulos²⁴.

En el espectro de la Figura 3.a se observa el ion molecular $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{PPdS}_3$ ($m/z = 521$) con una abundancia relativa del 100%. También se logra observar un fragmento importante; la trifenilfosfina; $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$ ($m/z + 1 = 263$) con una abundancia relativa del 80%. Se simula el espectro teórico del patrón isotópico para el compuesto Figura 3.b y se observa que éste presenta una buena relación con el patrón isotópico observado en el espectro experimental.

²⁴ W. Henderson and J.S. McIndoe, *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds: Tools - Techniques - Tips*. 1ªed. John Wiley & Sons, Ltd. 2005, pp. 62-71.



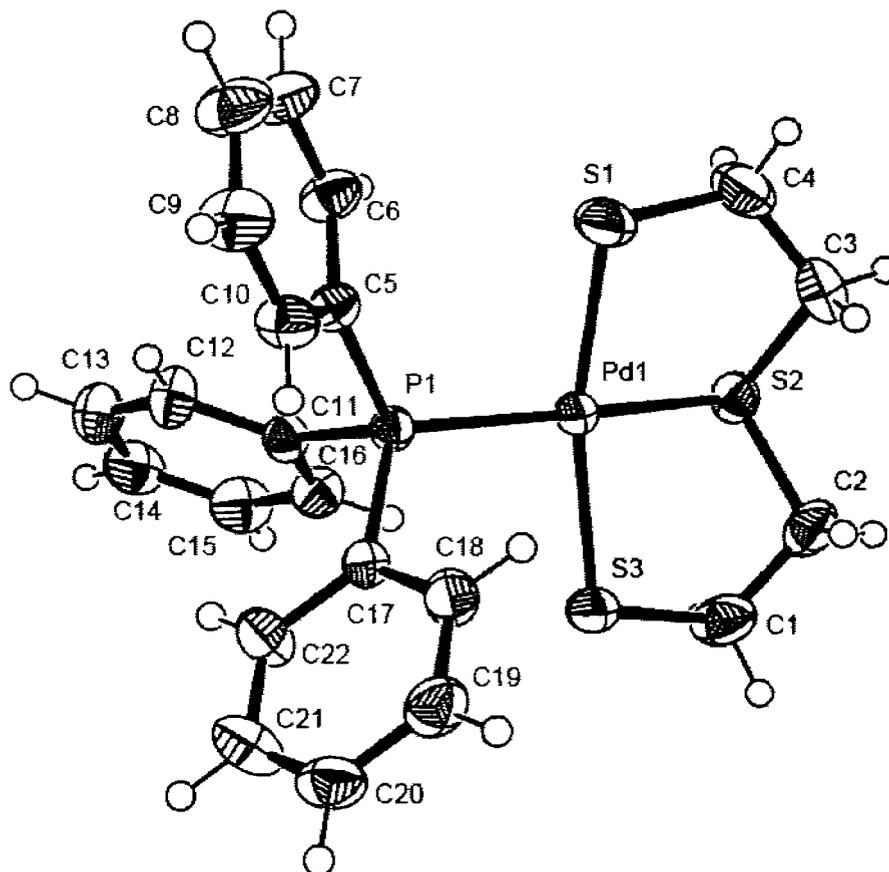
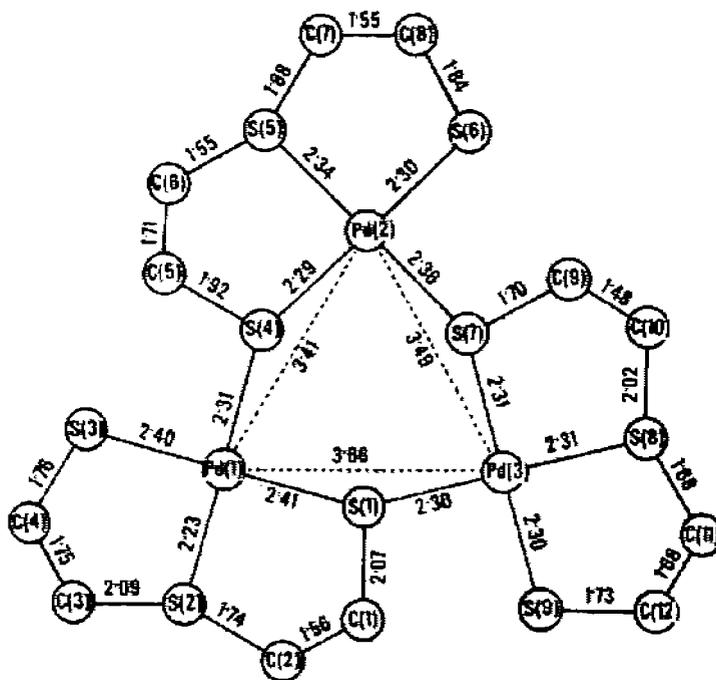


Figura 4. Estructura de rayos X de la molécula $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$, con los elipsoides dibujados al 50 % de probabilidad.

Tabla 2. Distancias de enlace y ángulos de la molécula de $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$.			
Enlace.	Distancia [Å].	Enlaces.	Ángulo [°].
Pd1-S1	2.3101(7)	S1-Pd1-S2	87.17(3)
Pd1-S2	2.2827(6)	S2-Pd1-S3	87.14(2)
Pd1-S3	2.3248(6)	S1-Pd1-P1	95.49(3)
Pd1-P1	2.2846(6)	S3-Pd1-P1	92.58(2)
S1-C4	1.825(3)	S1-Pd1-S3	164.91(3)
S3-C1	1.832(3)	S2-Pd1-P1	169.71(2)
C4-C3	1.508(4)	Pd1-S1-C4	103.40(10)
S2-C3	1.807(3)	S1-C4-C3	114.0(2)
S2-C2	1.810(3)	C4-C3-S2	107.28(19)
C2-C1	1.516(4)	C3-S2-Pd1	102.40(9)
P1-C5	1.826(2)	C3-S2-C2	105.29(14)
P1-C11	1.828(2)	Pd1-S2-C2	102.57(9)
P1-C17	1.823(2)	S2-C2-C1	106.35(19)
		C2-C1-S3	113.05(19)
		C1-S3-Pd1	102.90(9)
		Pd1-P1-C5	118.17(7)
		Pd1-P1-C11	110.73(7)
		C5-P1-C17	104.63(9)
		C11-P1-C17	104.10(9)

Analizando los datos obtenidos de distancias de enlace y ángulos de la estructura de rayos X de la molécula de $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ se puede observar que alrededor del metal el compuesto muestra una geometría de plano cuadrado distorsionada con respecto a la ideal y que los tres azufres muestran una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada, estas distorsiones en ambos casos, se deben en gran medida a la formación de los dos metalociclos de cinco miembros.

Los valores de distancias y ángulos alrededor del centro metálico son muy similares a los que se encuentran para la molécula del trímero reportado de Pd con el ligante 2,2'-ditioetiltioeter $[\text{Pd}_3(\mu_2-\eta^1: \eta^3-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$ Figura 5²⁵, que tiene un promedio de enlace Pd-S de 2.32 Å mientras que el compuesto $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ presenta valores de enlace Pd-S, con los azufres tiolato del ligante, de 2.317 Å, a diferencia del enlace Pd-S, con el azufre tioéter del ligante que es de 2.28 Å, esto se debe a que el enlace Pd1-S2 forma parte de los dos metalociclos de cinco miembros formados. En el compuesto $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ se observan valores angulares de 87.17° y 87.14° para los ángulos S-Pd-S internos de los metalociclos de cinco miembros, valor muy similar al de los ángulos S-Pd-S internos de los metalociclos de cinco miembros del trímero $[\text{Pd}_3(\mu_2-\eta^1: \eta^3-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$ que tienen un valor promedio de 88.16°. Los ángulos alrededor de los átomos de azufre del $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ presentan valores entre 102° y 105°, que son valores muy similares para el caso del trímero reportado que presentan un valor promedio de 104.4°.



El átomo de fósforo del compuesto $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$, también muestra una geometría tetraédrica distorsionada, los ángulos del fósforo C-P-C tienen un valor promedio de 104.1° el cual es similar con el valor promedio para los ángulos C-P-C del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ que es de 104.9° y también con el valor promedio para los ángulos C-P-C en la trifenilfosfina que es de 103.1° . También se puede hacer una comparación entre los ángulos Pd-P-C que para el compuesto $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ tienen un valor promedio de 114.4° muy similar al que se encuentra reportado para el promedio de los ángulos Pd-P-C del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ que es de 113.8° .^{26y27}

El producto análogo con platino, $[\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ es un sólido cristalino de color naranja, soluble en cloroformo y se obtiene con un rendimiento del 91.7%. $[\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ se caracteriza por RMN ^1H Figura 6, RMN ^{31}P , espectroscopía de masas FAB⁺ y difracción de rayos-x de mono-cristal.

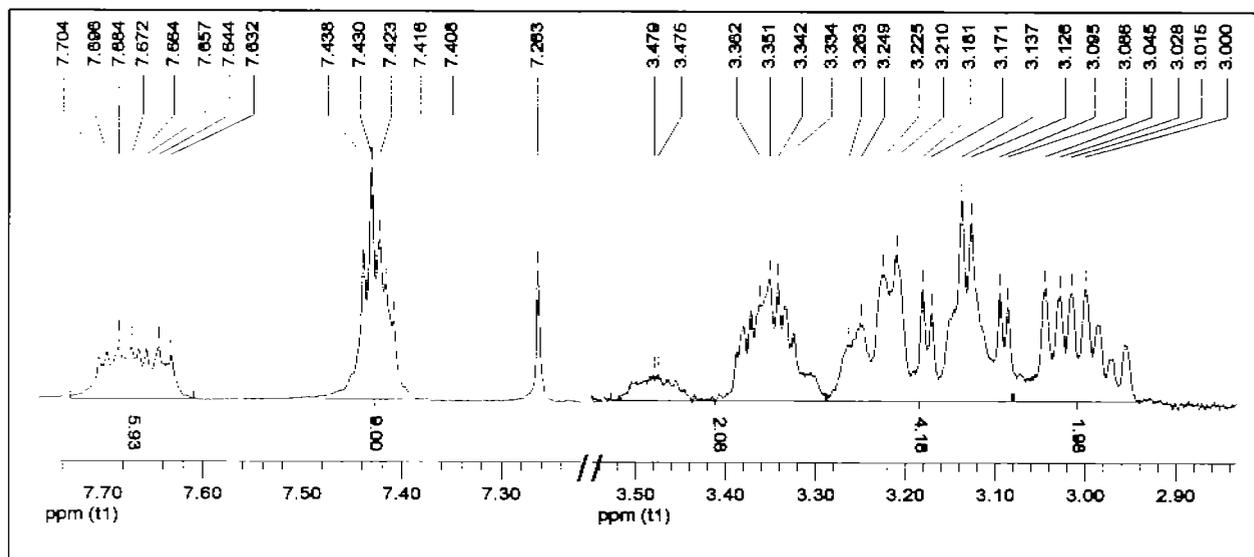


Figura 6. Espectro de RMN ^1H de $[\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$.

En el espectro de RMN ^1H de $[\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ Figura 6, se distinguen dos zonas de señales, una que corresponde a la parte aromática de la molécula y la otra a la parte alifática. En la parte aromática se observa la presencia de dos multipletes; uno alrededor de 7.67 ppm que integra para 6 protones y otro alrededor de 7.43 ppm que integra para 9 protones. Al igual que en el caso del espectro de RMN ^1H para $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$, el multiplete que se encuentra a campos más bajos corresponde a los protones de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina que se

²⁶ B.J.Dunne, A.G.Orpen (1991) *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **47**,345

²⁷ G.Ferguson, R.McCordle, A.J.McAlees, M.Parvez (1982) *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **38**,2679.

encuentran en posición *orto* al fósforo por las mismas razones ya discutidas. En la parte alifática del espectro se observa la presencia de multipletes de segundo orden debido a que, el compuesto presenta un sistema del tipo AA'BB'; la integral global de estos multipletes equivale a 8 protones, lo que concuerda con el valor esperado para los protones provenientes del ligante 2,2'-ditioetiltoeter.

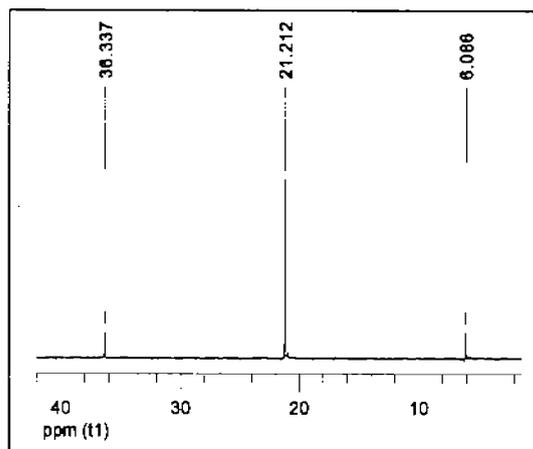


Figura 7. Espectro de RMN ^{31}P de $[\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$.

En el espectro de RMN ^{31}P de $[\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ Figura 7 se observan dos señales, un singulete en 21.21 ppm y un doblete centrado en 21.21 ppm, con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{Pt-P}}$ de 3669.96 MHz. Esto se debe a que, como ya se explico para el caso de $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, se logra observar el acoplamiento que hay entre el ^{31}P y el ^{195}Pt .

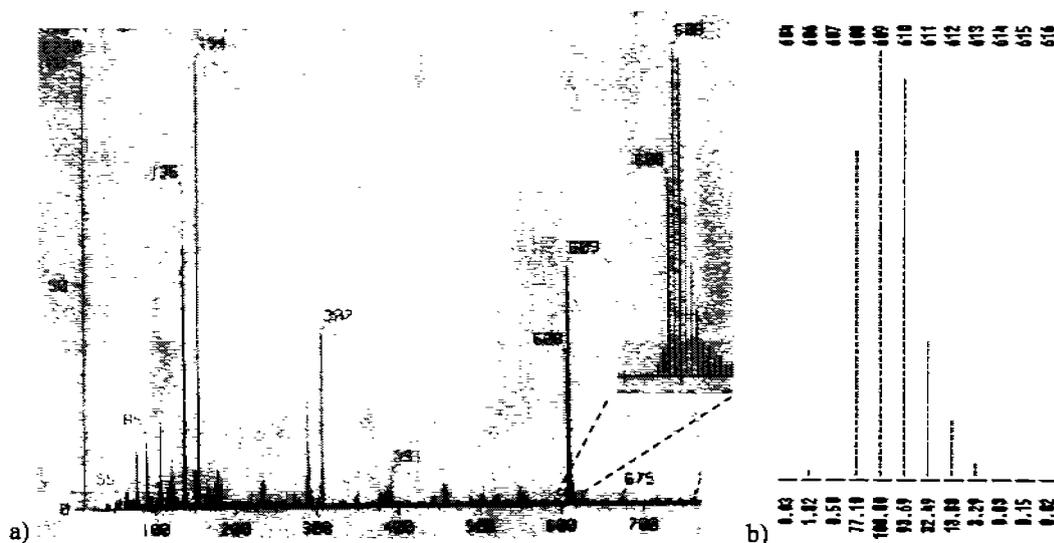


Figura 8. a) Espectro de masas FAB⁺ de $[\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$.
b) Patrón isotópico simulado para $[\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$.

En el espectro de masas FAB⁺ de [Pt(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)] Figura 8.a, se pueden observar fragmentos con una relación m/z superior a la del ión molecular de nuestro compuesto; esto se puede deber a impurezas en el producto, a que en espectroscopía de masas FAB⁺ los fragmentos pueden asociarse con una o más moléculas de la matriz y también a que los fragmentos generados, pueden asociarse en cúmulos²⁸. En el espectro también se observa el ion molecular [M⁺] C₂₂H₂₃PPtS₃ (m/z = 609) con una abundancia relativa del 54%. Se simula el espectro teórico del patrón isotópico para el compuesto Figura 8.b y se observa que este presenta una buena relación con el patrón isotópico observado en el espectro experimental.

El compuesto [Pt(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)] se intentó recristalizar, por medio de evaporación lenta, de una disolución en cloroformo. Esto da como resultado la formación de maclas. Debido a lo anterior, se decidió utilizar otro sistema de cristalización, por medio de evaporación lenta, de una disolución concentrada de [Pt(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)] en cloroformo/tolueno 1:1; con lo que se logran obtener mono-cristales de color naranja brillante, ver Anexo I.

Se adquiere la difracción de rayos-x de un mono cristal de [Pt(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)] y se obtiene que el sistema cristalino es monoclinico y el cristal presenta un grupo espacial P2(1)/n, los cuales son iguales que los obtenidos para el compuesto [Pd(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)]. Las dimensiones y los ángulos de la celda unitaria se presentan en la Tabla 3 y la estructura de rayos X del compuesto [Pt(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)] y algunas de sus distancias de enlace y ángulos se presentan en la Figura 9 y Tabla 4.

²⁸ W. Henderson and J.S. McIndoe; *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds: Tools - Techniques - Tips*. 1^{ed}. John Wiley & Sons, Ltd. 2005, pp. 62-71.

Tabla 3. Datos Cristalográficos y Refinamiento de la Estructura de $[\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$.	
Formula empírica	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{PPtS}_3$
Peso formula	609.64
Temperatura	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$P2(1)/n$
Dimensiones de la celda unitaria.	$a = 9.408(2)$ Å; $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.430(4)$ Å; $\beta = 101.91(2)^\circ$ $c = 14.398(4)$ Å; $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2177.6(9)$ Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.860 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	6.810 mm ⁻¹
F(000)	1184
Tamaño del Cristal	$0.2 \times 0.15 \times 0.1$ mm ³
Intervalo del ángulo para la obtención de datos	1.90 a 27.00°
Intervalos de los índices	$-1 \leq h \leq 12$, $-1 \leq k \leq 20$, $-18 \leq l \leq 18$
Reflexiones obtenidas	5953
Reflexiones independientes	4726 [R(int) = 0.0312]
Completos del ángulo = 27.00°	99.7%
Correcciones de absorción	Empírica
Max. y Min. De transmisión	0.505 y 0.285
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en F^2 de matriz completa
Datos/ restricciones/ parámetros	4726/ 0/ 220
Calidad de ajuste en F^2	1.043
Índices finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0400$, $wR2 = 0.1009$
Índices de R (todos los datos)	$R1 = 0.0510$, $wR2 = 0.1053$
Mayor diferencia entre picos y agujeros	2.923 y -2.242 e.Å ⁻³

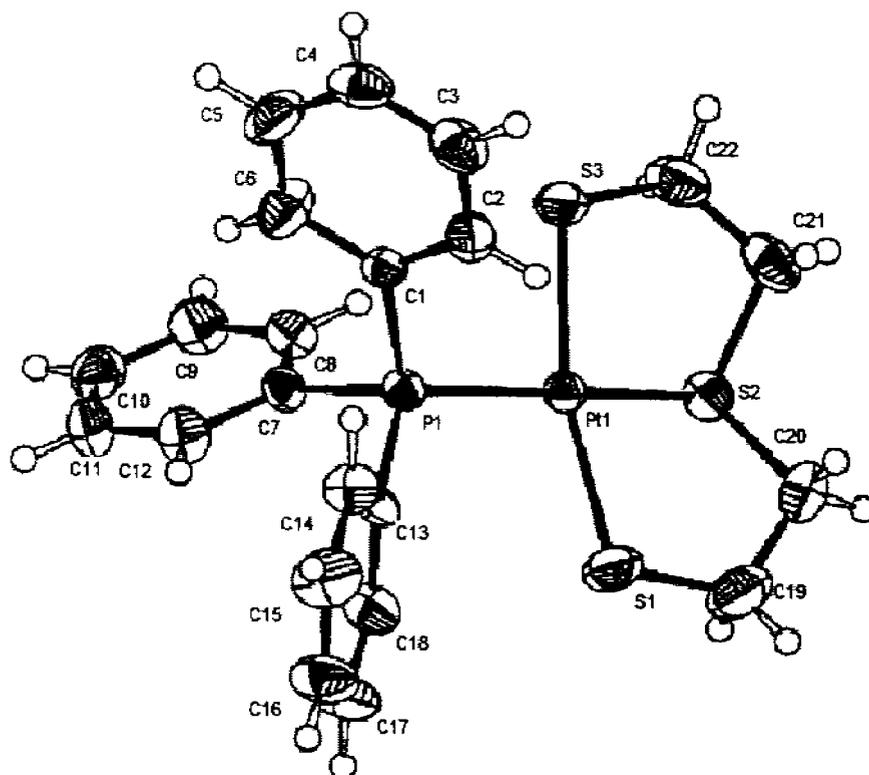


Figura 9. Estructura de rayos X de la molécula $[\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$, con los elipsoides dibujados al 50 % de probabilidad.

Tabla 4. Distancias de enlace y ángulos de la molécula de [Pt(S(CH ₂ CH ₂ S) ₂)(PPh ₃)].			
Enlace.	Distancia [Å].	Enlaces.	Ángulo [°].
Pt1-S1	2.3166(18)	S1-Pt1-S2	87.12(7)
Pt1-S2	2.2878(17)	S2-Pt1-S3	87.18(6)
Pt1-S3	2.3267(17)	S1-Pt1-P1	95.83(7)
Pt1-P1	2.2612(15)	S3-Pt1-P1	92.24(6)
S1-C19	1.829(9)	S1-Pt1-S3	164.98(7)
S3-C22	1.834(8)	S2-Pt1-P1	169.66(6)
C19-C20	1.495(11)	Pt1-S1-C19	103.3(3)
C20-S2	1.811(7)	S1-C19-C20	114.6(6)
S2-C21	1.818(7)	C19-C20-S2	107.7(5)
C21-C22	1.503(11)	C20-S2-Pt1	102.4(3)
P1-C1	1.838(3)	C20-S2-C21	106.0(4)
P1-C7	1.833(3)	Pt1-S2-C21	102.9(2)
P1-C13	1.837(6)	S2-C21-C22	105.9(5)
		C21-C22-S3	114.3(6)
		C22-S3-Pt1	102.4(3)
		Pt1-P1-C1	114.28(15)
		Pt1-P1-C13	117.29(19)
		C1-P1-C7	104.34(19)
		C7-P1-C13	103.8(2)

Analizando los datos obtenidos de distancias de enlace y ángulos de la estructura de rayos X de la molécula de [Pt(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)] se puede observar que alrededor del metal el compuesto muestra una geometría de plano cuadrado distorsionada con respecto a la ideal y que los tres azufres muestran una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada, estas distorsiones en ambos casos, se deben en gran medida a la formación de los dos metalociclos de cinco miembros; esto es muy similar a lo que se observa también para el caso del [Pd(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)].

Los valores de distancias y ángulos alrededor del centro metálico en el [Pt(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)] son muy similares a los que se encuentran para el compuesto análogo de Pd, el [Pd(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)], el cual tiene un promedio de distancia de enlace Pd-S, con los azufres tiolato del ligante, de 2.317 Å mientras que en el compuesto [Pt(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)] los enlaces análogos Pt-S tienen un valor promedio de 2.32 Å. También se puede hacer una comparación entre los valores obtenidos para las distancias de enlace Pd-S de 2.283 Å y Pt-S 2.288 Å con los azufres tioéter del ligante, podemos observar que en ambos casos este es la menor distancia de enlace M-S en la molécula por las razones ya explicadas para el compuesto de Pd. En el compuesto [Pt(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)] se observan valores angulares de 87.18° y 87.12° para los ángulos S-Pt-S internos de los metalociclos de cinco miembros, valor muy similar al de los ángulos S-Pd-S internos de los metalociclos de cinco miembros del compuesto [Pd(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)] que tienen valores de 87.17° y 87.14°. Los ángulos alrededor de los átomos de azufre del [Pt(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)] presentan valores entre 102° y 106°, que son valores muy similares a los que encontramos para el compuesto análogo [Pd(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)] donde presentan valores entre 102° y 105°.

IV.2. Compuestos fluoro-azufrados.

Una vez que se obtuvieron con éxito los compuestos $[M(S(CH_2CH_2S)_2)(PPh_3)]$ ($M = Pd, Pt$). Se procede con las reacciones para funcionalizar los azufres tiolato del ligante $S((CH_2)_2S)_2$ en los compuestos de coordinación. A continuación, se presentan los experimentos más relevantes y los resultados obtenidos.

Reacción 2:



En un matraz de bola de 100 ml se disuelve el compuesto $[Pd(S(CH_2CH_2S)_2)(PPh_3)]$ en cloroformo (25 mL), obteniéndose una disolución de color rojo; posteriormente se adiciona 1 equivalente de la cadena perfluorada mono yodada $ICH_2CH_2(CF_2)_3CF_3$, la reacción se deja en agitación por 24 hrs protegida de la luz con papel aluminio, después de transcurrido el tiempo de agitación se observa un ligero cambio de color en la disolución. Se agrega EtOH (25 mL) al medio de reacción para evitar que al llevar a sequedad, el producto quede como aceite en lugar de ser un sólido cristalino de color anaranjado. El producto de la reacción se intentó caracterizar mediante RMN ^{31}P Figura 10.

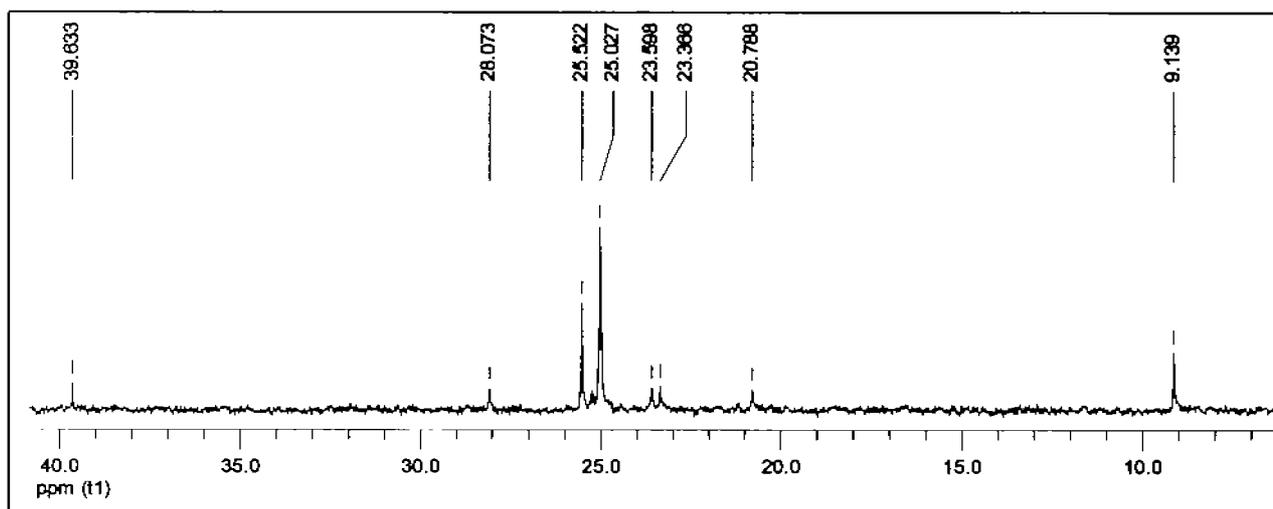
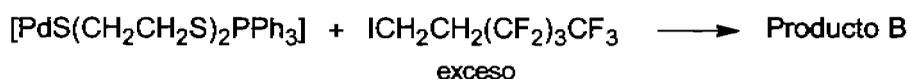


Figura 10. Espectro de RMN ^{31}P de la Mezcla de Reacción A.

En el espectro de RMN ^{31}P de la Mezcla de Reacción A, se puede claramente observar que se tienen varias especies de fósforo ya que se observan 8 señales y debido a que la única fuente de fósforo de la reacción es el reactivo $[Pd(S(CH_2CH_2S)_2)(PPh_3)]$, se puede concluir que tenemos una mezcla de productos. Se llevan a cabo varios intentos por separar y purificar los diferentes

productos sin ningún resultado exitoso. Una de las razones posibles por lo que se pensó se obtuvo una mezcla de productos fue porque solo se había utilizado un equivalente de la cadena perfluorada mono yodada y la funcionalización de los azufres podía ocurrir en los dos azufres de la molécula y podría haber ocurrido dos veces, una vez o ninguna en cada molécula de reactivo $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$. Por lo tanto el siguiente intento por funcionalizar los azufres tiolato del ligante una vez ya coordinado se llevo a cabo utilizando la cadena perfluorada mono yodada como disolvente para dado el caso de que la funcionalización pueda ocurrir dos veces, esto suceda en su totalidad en todo el reactivo, el $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$.

Reacción 3:



En un matraz de bola de 100mL se agregan el compuesto $[\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ y un exceso de la cadena perfluorada mono yodada $\text{ICH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (0.027 moles), la reacción se deja en agitación durante 24 hrs protegida de la luz con papel aluminio, después de transcurrido este tiempo se obtiene una disolución morada. Se agrega EtOH (25 mL) al medio de reacción para evitar que al llevar a sequedad, el producto quede como aceite en lugar de ser un sólido cristalino de color morado oscuro. El producto de la reacción se intentó caracterizar mediante RMN ^{31}P Figura 11.

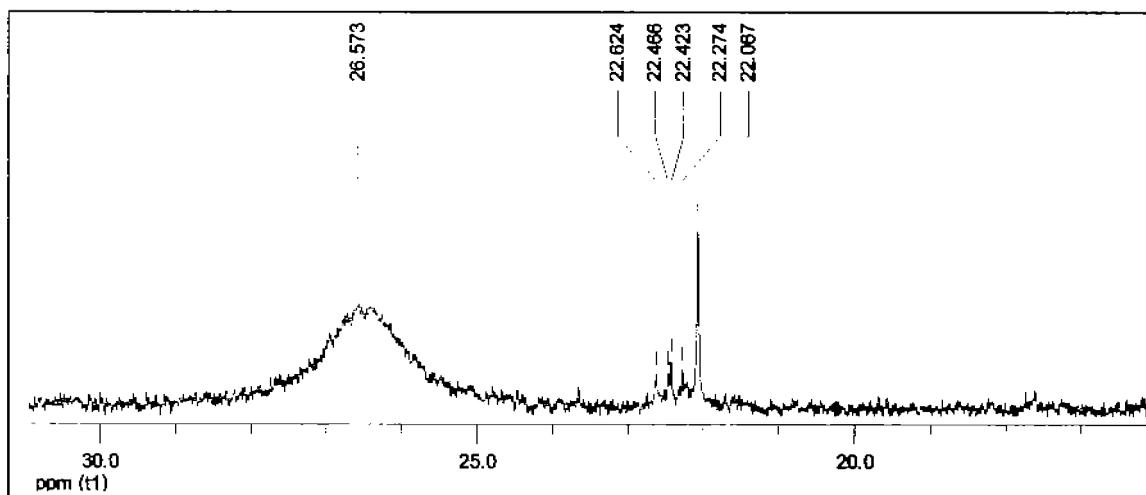
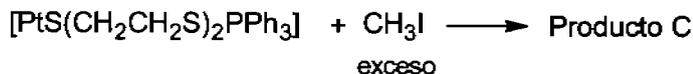


Figura 11. Espectro de RMN ^{31}P de la Mezcla de Reacción B.

En el espectro de RMN ^{31}P de la Mezcla de Reacción B se puede observar que se tienen varias especies de fósforo, por lo que nuevamente se tiene una mezcla de productos pues al igual que para la Mezcla de Reacción A, se esperaría una única señal en este espectro, la correspondiente

al fósforo proveniente de la materia prima. Se llevan a cabo varios intentos por separar y purificar los diferentes productos sin ningún resultado exitoso. Esto deja claro que la reacción de funcionalización de los azufres no es tan sencilla como se pensaba y que se obtienen mezclas de productos muy difíciles de separar debido a que son compuestos que presentan baja solubilidad en una gran variedad de disolventes así como la característica de adherirse a la sílica, por lo que la cromatografía no es una opción.

Reacción 4:



En un matraz de bola de 100mL se agrega el compuesto $[\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)(\text{PPh}_3)]$ y un exceso de CH_3I (0.161 moles), con lo que se obtiene una disolución de color naranja, la reacción se deja en agitación durante 24 hrs, durante este tiempo la disolución cambia de color a amarillo, se detiene la agitación y se lleva a sequedad, obteniéndose un sólido cristalino de color amarillo. El producto de la reacción se intentó caracterizar mediante RMN^{31}P Figura 12.

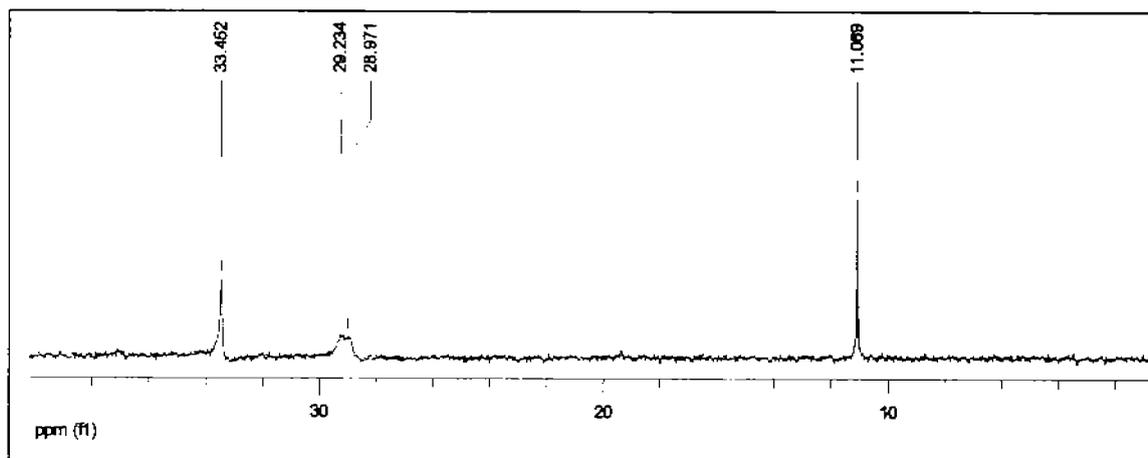


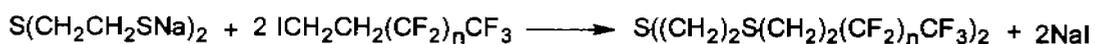
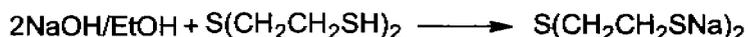
Figura 12. Espectro de RMN^{31}P de la Mezcla de Reacción C.

En el espectro de RMN^{31}P de la Mezcla de Reacción C se puede observar nuevamente que se tiene una mezcla de productos, además, no se observa en ninguna de las señales, el acoplamiento típicamente esperado entre el ^{31}P y el ^{195}Pt , un isotopo del platino, activo en RMN , con una abundancia relativa del 33.7%. Lo que implica que el fósforo no se encuentra coordinado al átomo de Pt, esto hace factible que haya sucedido lo mismo en el caso de las reacciones 4 y 5 y que los productos obtenidos ya no contengan fósforo coordinado a Pd; lo que aumenta el número de

posibilidades probables de productos y por lo tanto dificulta en gran medida la resolución del problema. La mezcla de productos de esta reacción se intentó separar y purificar también sin éxito.

Debido a los resultados negativos que se obtienen al intentar funcionalizar el ligante 2,2'-ditiotioetiloéter una vez ya coordinado, se tomó la decisión de realizar la funcionalización del ligante antes de coordinarlo para así obtener nuevos ligantes fluoroazufrados y realizar posteriormente el estudio de su coordinación a Pd(II) y Pt(II).

Reacción 5:



$n = 5, 7$

Estas reacciones se llevan a cabo como se describe en el procedimiento experimental de este trabajo. Los dos pasos de la reacción utilizan etanol como disolvente.

El producto $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$ es un sólido cristalino blanco, es soluble en cloroformo y en acetonitrilo, su punto de fusión es de 94-95°C y se obtiene con un rendimiento del 82.37%.

El producto $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3)_2$ es un sólido cristalino blanco, es parcialmente soluble en cloroformo y acetonitrilo, su punto de fusión es de 103-104°C y se obtiene con un rendimiento del 74.58 %. El producto $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$ fue caracterizado por RMN ^1H Figura 13, RMN ^{19}F y espectroscopía de masas FAB $^+$.

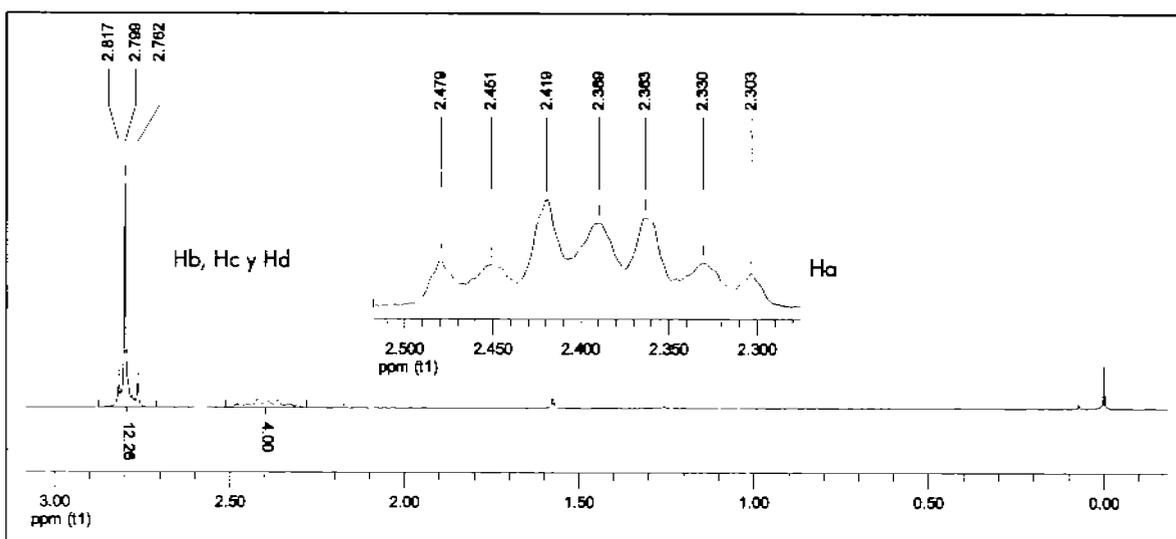


Figura 13. Espectro de RMN ^1H de $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$.

En el espectro de RMN ^1H de $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3)_2$ se pueden observar dos grupos de señales, ambas son multipletes de segundo orden. La primera señal aparece alrededor de 2.39 ppm e integra para 4 protones, la segunda señal aparece alrededor de 2.79 ppm e integra para 12 protones.

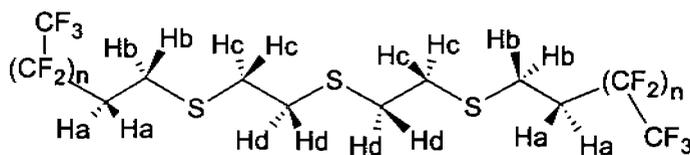


Figura 14. Protones de los ligandos fluoro-azufrados del tipo $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3)_2$.

En la Figura 14 se observa que el compuesto es simétrico y que seis de los ocho grupos metilenos de la molécula se encuentran enlazados a un azufre, a excepción de dos que están enlazados a las cadenas perfluoradas. Esto permite fácilmente asignar las señales que se observan en el espectro de RMN ^1H ; donde el multiplete de segundo orden que aparece a campo más bajo δ 2.79 ppm, corresponde a los 12 protones que se encuentran más desprotegidos (Hb, Hc y Hd), los cuales pertenecen a los metilenos enlazados a los azufres que son átomos electroattractores, por lo que afectan fuertemente a los protones que se encuentran a 2 enlaces de distancia. Mientras que el multiplete de segundo orden que se observa a campo más alto δ 2.39 ppm, corresponde a los 4 protones menos desprotegidos (Ha), que forman parte de los grupos metileno enlazados a las cadenas perfluoradas, que en conjunto no son tan electronegativas como el azufre. También cabe recalcar que el intervalo de frecuencia de la señal correspondiente a los protones de los metilenos unidos a azufres es mucho menor que el intervalo de frecuencia de la señal de los protones de los metilenos unidos a las cadenas perfluoradas, esto se debe a que las constantes de acoplamiento H-H son generalmente menores que las constantes de acoplamiento H-F; algunos ejemplos de los valores de estas constantes se muestran en la Tabla 5.

$^2J_{\text{H-F}}$	46.4 Hz.
$^3J_{\text{H-F}}$	25.2 Hz.
$^2J_{\text{H-H}}$	≈ 7 Hz.
$^3J_{\text{H-H}}$	-8 a -18 Hz.

Tabla 5. Valores promedio para constantes de acoplamiento H-H e H-F a 2 y 3 enlaces de distancia.

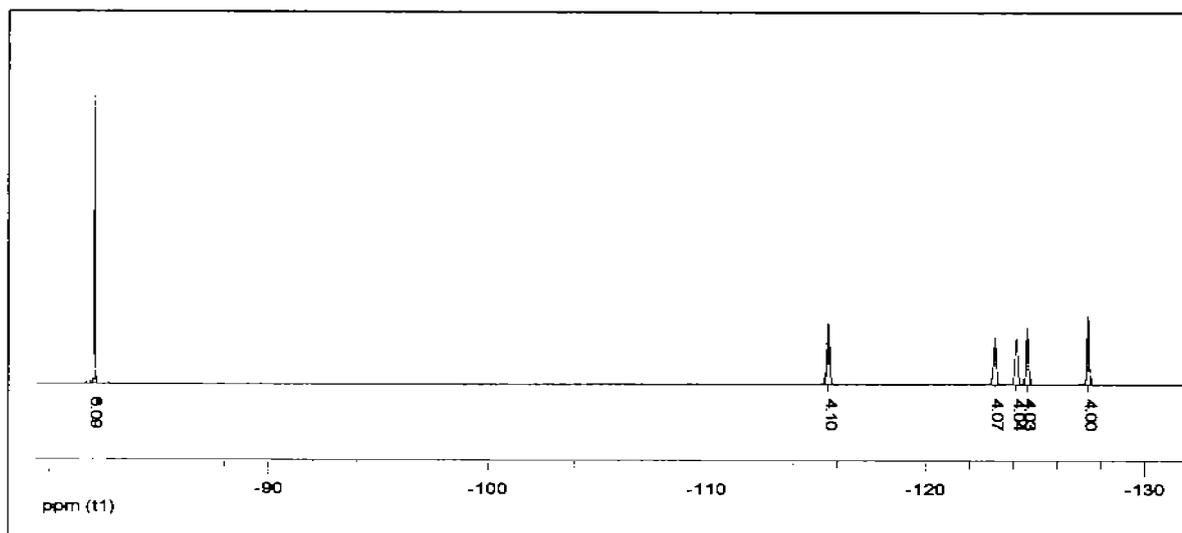


Figura 15. Espectro de RMN ^{19}F de $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$.

En el espectro de RMN ^{19}F de $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$ Figura 15 se observan, 6 señales, una señal integra para 6F y cinco señales integran para 4F cada una. En la figura 16 se muestra un esquema del compuesto resaltando los diferentes átomos de flúor presentes y en la Figura 17 se observan las expansiones de las señales obtenidas en el espectro de RMN ^{19}F .

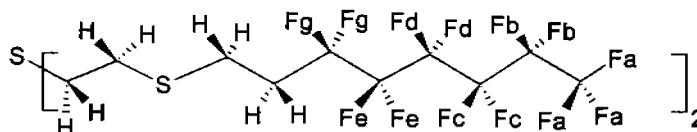


Figura 16. Fluores del ligante fluoroazufrado $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2$.

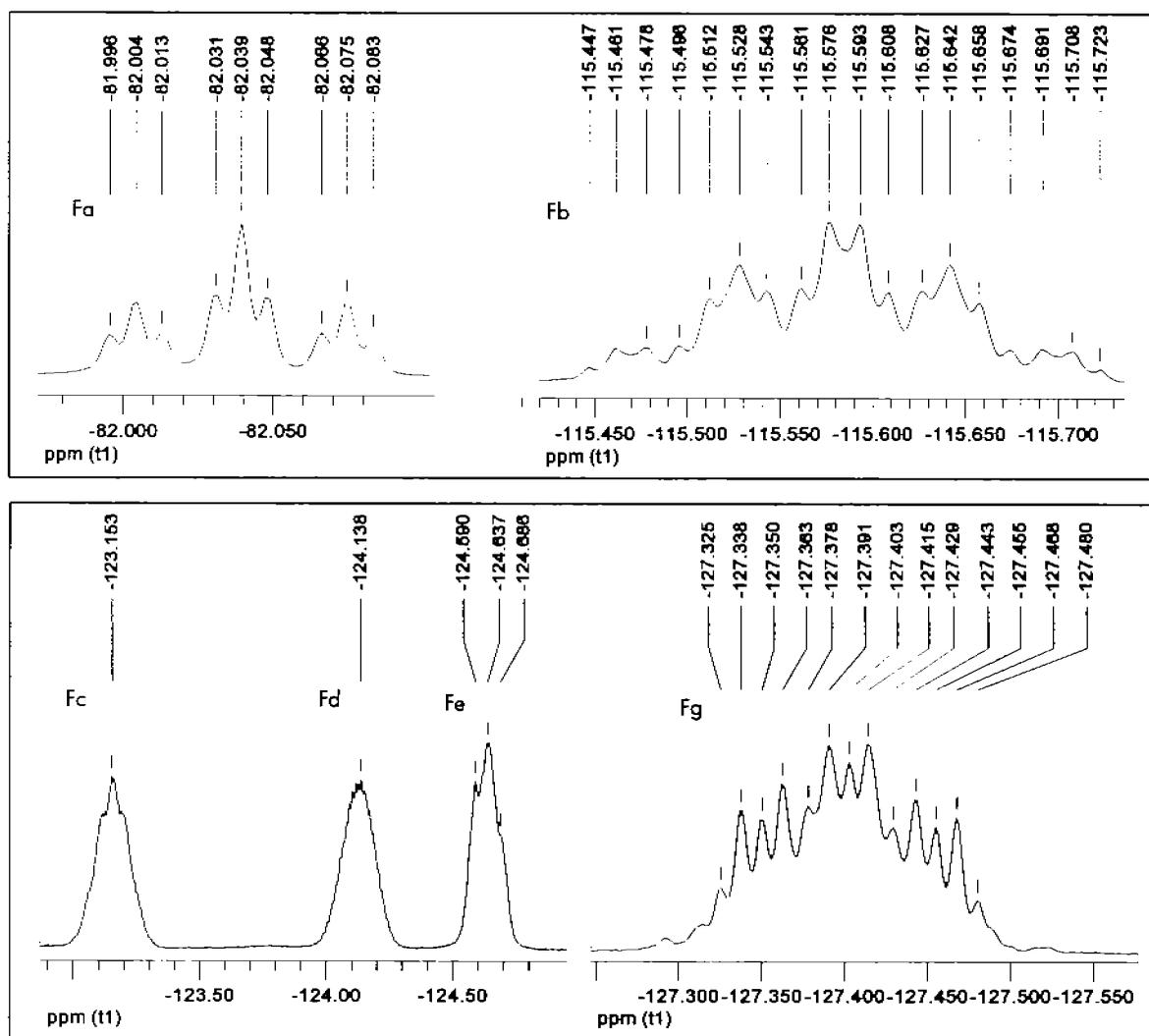


Figura 17. Expansión de las señales obtenidas en el espectro de RMN ^{19}F de $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2$.

La señal del espectro de RMN ^{19}F para el compuesto $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2$ que se encuentra a campo más bajo δ -82.04, corresponde a los F del CF_3 . Esto se puede concluir debido a que es la señal que integra para 6F y además por la multiplicidad que se observa en la señal, un triplete de tripletes, ya que los Fa se acoplan a los Fb y a los Fc con las siguientes constantes de acoplamiento $^3J_{F-F} = 2.39$ Hz y $^4J_{F-F} = 9.87$ Hz. Conforme va aumentando el campo, van

apareciendo las señales de los átomos de flúor provenientes de los grupos CF_2 , comenzando con el que se encuentra enlazado al CF_3 y finalmente la señal que aparece a mayor campo es la señal del CF_2 enlazada a un metileno debido a que es el menos desprotegido ya que tiene una menor densidad electrónica a su alrededor. Es importante denotar que en general las constantes de acoplamiento que involucran núcleos de flúor no siempre decrecen de manera inversamente proporcional con respecto al número de enlaces que separan a los núcleos que estén interactuando; que es como generalmente ocurre con las constantes de acoplamiento protón-protón.²⁹ Por lo tanto, el acoplamiento entre αCF y γCF es por lo general más fuerte que el acoplamiento entre grupos CF adyacentes $\alpha\text{CF}-\beta\text{CF}$ y $\beta\text{CF}-\gamma\text{CF}$.²⁹ Los demás multipletes en el espectro son de segundo orden lo que dificulta la medición de las constantes de acoplamiento. Es importante observar que las señales de los flúores Fc, Fd y Fe aparecen en un intervalo de frecuencia menor a 2 ppm debido a que su entorno magnético es muy similar.

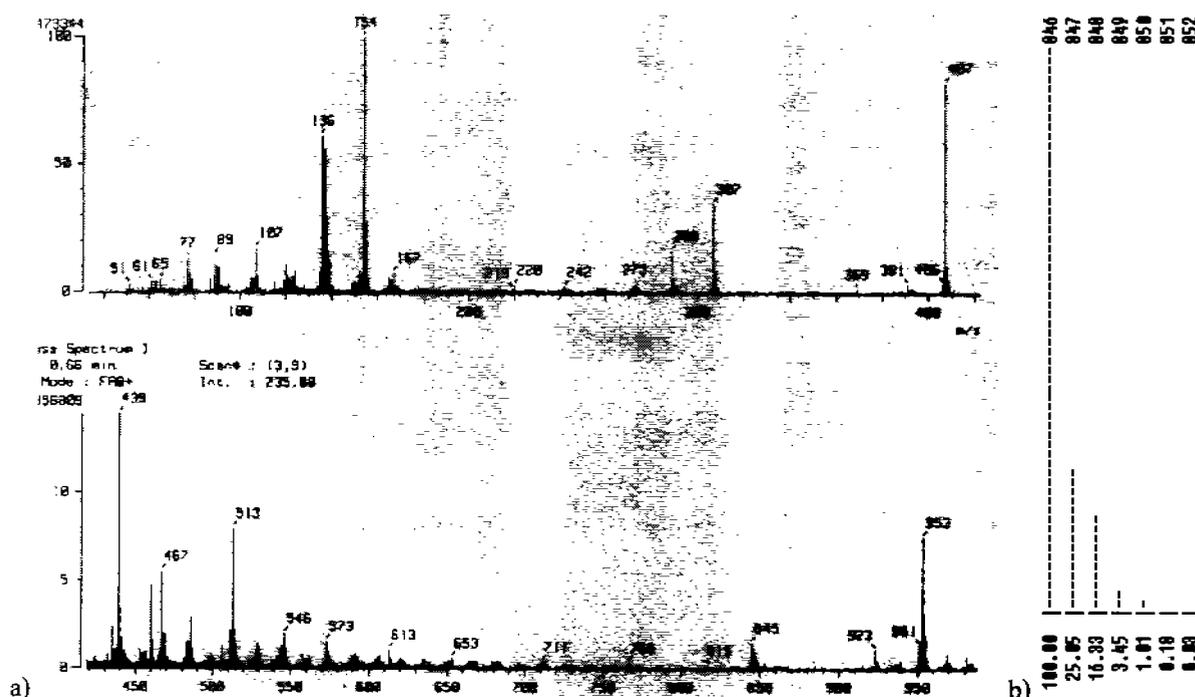


Figura 18. a) Espectro de masas FAB^+ de $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$.
 b) Patrón isotópico simulado para $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$.

En el espectro de masas FAB^+ de $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$ Figura 18.a se observa el ión molecular menos uno $[\text{M}^+ - 1] \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_{26}\text{S}_3$ ($m/z = 845$) con una abundancia relativa del 2%, también se observan varios fragmentos importantes los dos que presentan mayor abundancia son el $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ $[\text{M}^+ - 407] \text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_{13}\text{S}_2$ ($m/z = 439$) con una abundancia relativa del 15% y el $(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ $[\text{M}^+ - 439] \text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_{13}\text{S}_1$ ($m/z = 407$) con una abundancia relativa del

²⁹ Paul Tarrant, "Fluorine Chemistry Reviews". Marcel Dekker INC. New York, 1968. Vol 2. Pp 165-171.

78%. Se simula el espectro teórico del patrón isotópico para el compuesto Figura 18.b y se observa una gran semejanza con el patrón isotópico del espectro experimental.

El producto $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$ fue caracterizado por RMN 1H Figura 19, RMN ^{19}F y espectroscopía de masas FAB^+ .

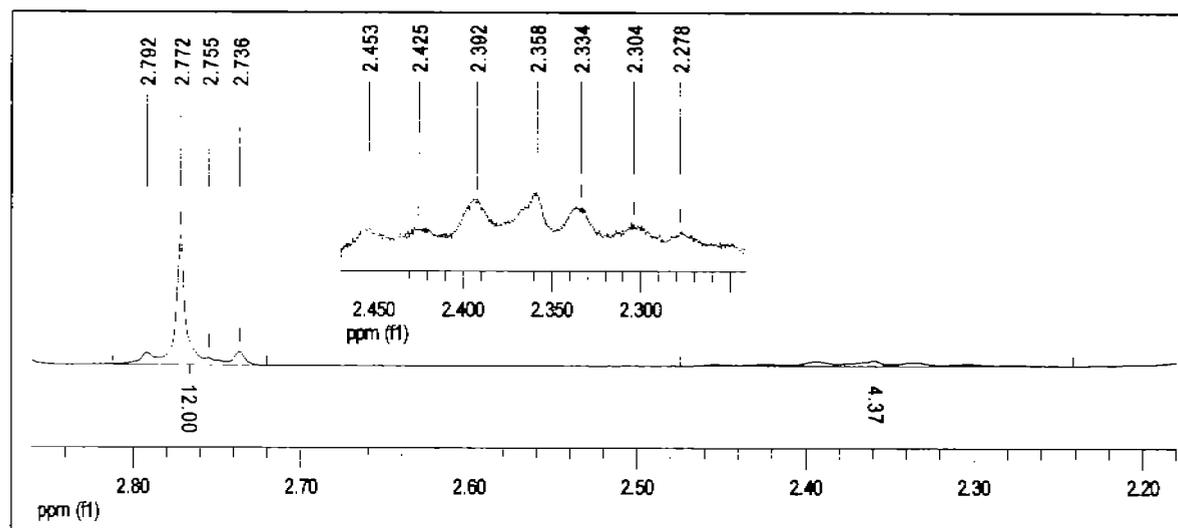


Figura 19. Espectro de RMN 1H de $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$.

En el espectro de RMN 1H de $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$ sucede lo mismo que para el caso del espectro de RMN 1H del compuesto $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2$; dos grupos de señales, ambas multipletes de segundo orden. La primer señal aparece alrededor de 2.77 ppm e integra para 12 protones, la segunda señal aparece alrededor de 2.36 ppm e integra para 4 protones.

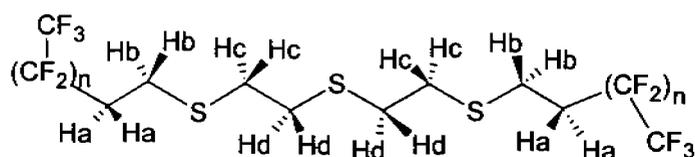


Figura 20. Protones de los ligantes fluoro-azufrados del tipo $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3)_2$.

En la Figura 20 se observa que el compuesto es simétrico y que seis de los ocho grupos metilenos de la molécula se encuentran enlazados a un azufre, a excepción de dos que están enlazados a las cadenas perfluoradas. Esto permite fácilmente asignar las señales del espectro de RMN 1H ; donde el multiplete de segundo orden que aparece a campo más bajo δ 2.77 ppm, corresponde a los 12 protones que se encuentran más desprotegidos (Hb, Hc y Hd), los cuales pertenecen a los metilenos enlazados a los azufres que son átomos electroattractores, por lo que afectan fuertemente a los protones que se encuentran a 2 enlaces de distancia. Mientras que el

multiplete de segundo orden que se observa a campo más alto δ 2.36 ppm, corresponde a los 4 protones menos desprotegidos (Ha), que forman parte de los grupos metileno enlazados a las cadenas perfluoradas, que en conjunto no son tan electronegativas como el azufre. También cabe recalcar que el intervalo de frecuencia de la señal correspondiente a los protones de los metilenos unidos a azufres es mucho menor que el intervalo de frecuencia de la señal de los protones de los metilenos unidos a las cadenas perfluoradas, esto se debe a que las constantes de acoplamiento H-H son generalmente menores que las constantes de acoplamiento H-F como ya se explicó para el compuesto análogo $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_3CF_3)_2$.

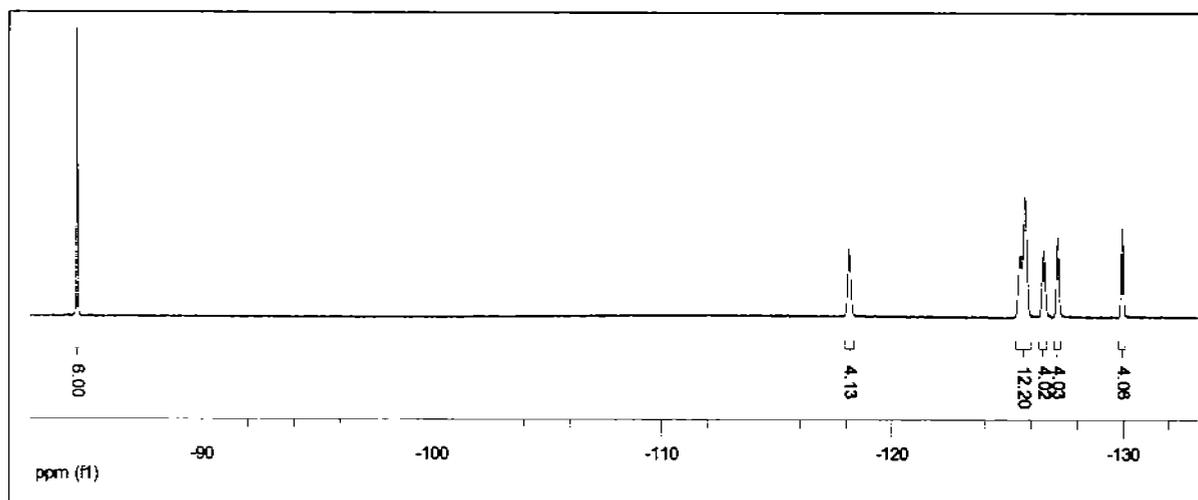


Figura 21. Espectro de RMN ^{19}F de $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$.

En el espectro de RMN ^{19}F de $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$ Figura 21 se observan, 6 señales, una señal integra para 6F , una señal integra para 12F y cuatro señales integran para 4F cada una. En la figura 22 se muestra un esquema del compuesto resaltando los diferentes átomos de flúor presentes y en la Figura 23 se observan las expansiones de las señales obtenidas en el espectro de RMN ^{19}F .

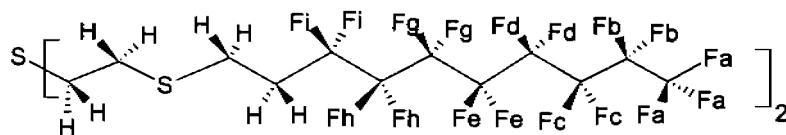


Figura 22. Fluóres del ligante fluoroazufrado $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$.

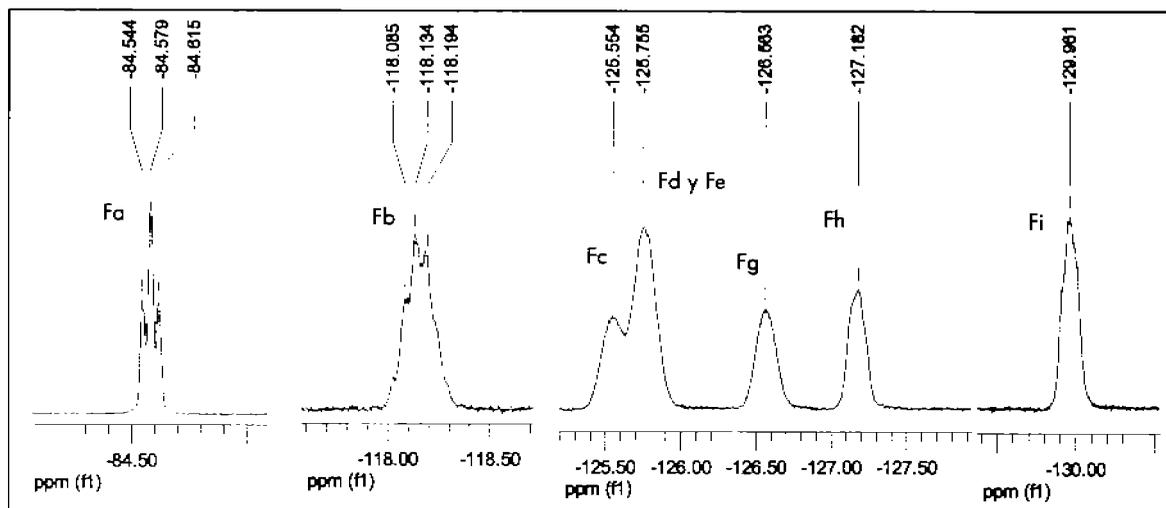


Figura 23. Expansión de las señales obtenidas en el espectro de RMN ^{19}F de $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$.

La señal del espectro de RMN ^{19}F para el compuesto $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$ que se encuentra a campo más bajo δ -84.58, corresponde a los F del CF_3 , esto se puede concluir debido a que es la señal que integra para 6F véase Figura 21 y por la multiplicidad que se observa en la señal, un triplete ya que los Fa se acoplan a los Fc con la siguiente constante de acoplamiento $^4J_{F,F} = 9.87$ Hz. Conforme va aumentando el campo, van apareciendo las señales de los átomos de flúor provenientes de los grupos CF_2 , comenzando con el que se encuentra enlazado al CF_3 y finalmente la señal que aparece a mayor campo es la señal del CF_2 enlazada a un metileno debido a que es el menos desprotegido ya que tiene una menor densidad electrónica a su alrededor. Los demás multipletes en el espectro son de segundo orden, lo que dificulta la medición de las constantes de acoplamiento. Los demás multipletes en el espectro son de segundo orden lo que dificulta la medición de las constantes de acoplamiento. Es importante observar que las señales de los fluóres Fc, Fd y Fe aparecen encimadas esto se debe a que su entorno magnético es prácticamente igual.

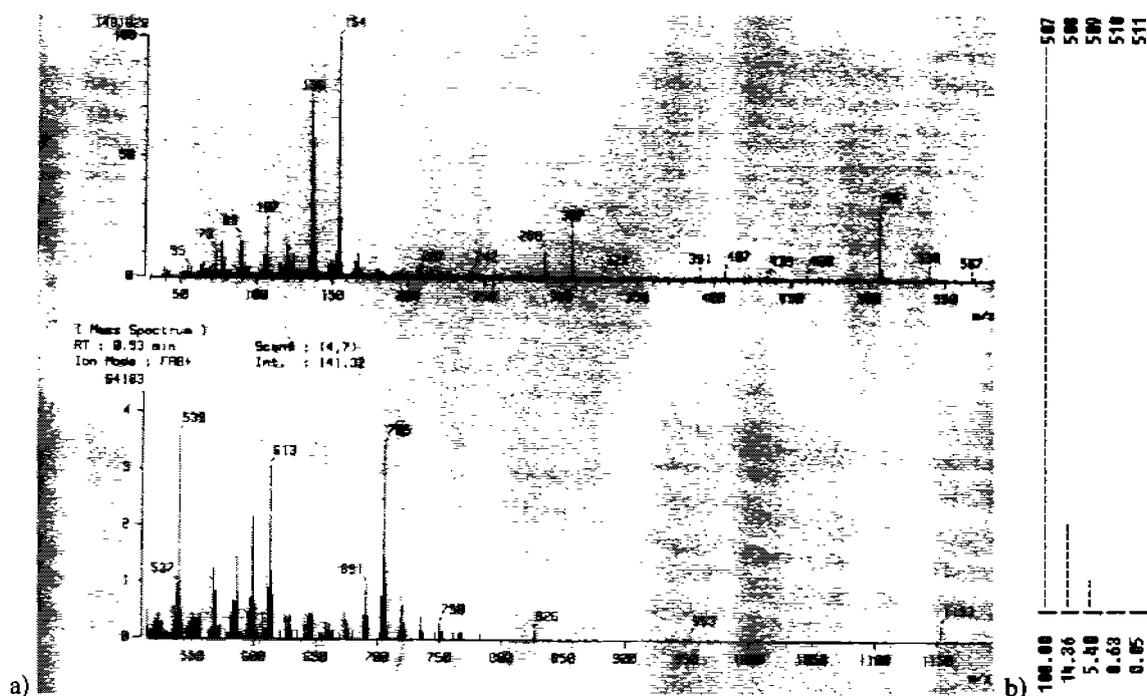


Figura 24. a) Espectro de masas FAB⁺ de $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$.
 b) Patrón isotópico calculado del fragmento $(CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3$.

En el espectro de masas FAB⁺ de $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$ Figura 24.a no se logra observar el ión molecular $[M^{+}]$ $C_{20}H_{16}F_{26}S_3$ ($m/z = 1046$) esto se debe a la labilidad de la molécula. Lo que si se logra observar son varios fragmentos importantes; los dos que presentan mayor abundancia son el $S(CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3$ $[M^{+} - 507]$ $C_{12}H_8F_{17}S_2$ ($m/z = 539$) con una abundancia relativa del 4% y el $(CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3$ $[M^{+} - 539]$ $C_{10}H_8F_{17}S_1$ ($m/z = 507$) con una abundancia relativa del 28%. También logramos observar otro fragmentos importante $CH_2S(CH_2)_2S(CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3$ $[M^{+} - 433]$ $C_{15}H_{14}F_{17}S_3$ ($m/z = 613$). Se simula el espectro teórico del patrón isotópico del fragmento $(CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3$ $[M^{+} - 539]$ $C_{10}H_8F_{17}S_1$ ($m/z = 507$) Figura 24.b para compararlo con el espectro experimental y se observa que presentan una buena correlación.

Reacción 6:



M = Pd, Pt

n = 5, 7.

Las tres reacciones que engloban la síntesis de los compuestos $[M(S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3)_2)(CH_3CN)](BF_4)_2$ (M = Pd, Pt ; n = 5, 7) se llevan a cabo como se describe en el procedimiento experimental de este trabajo. En todas las reacciones se utilizó acetonitrilo como disolvente.

En el caso en el que M = Pd; la primer reacción se lleva a reflujo durante 2 hrs, con lo que se obtiene una disolución de color amarillo claro, se agrega el tetrafluoroborato de plata y se deja en agitación, se precipita cloruro de plata en el seno de la reacción, se filtra por celita para retirar el cloruro de plata, obteniéndose una disolución traslucida de color amarillo fuerte del compuesto $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$.

En el caso en el que M = Pt; la primera reacción se lleva a reflujo durante 2hrs, obteniéndose una disolución de color ligeramente anaranjado, posteriormente se agrega el tetrafluoroborato de plata y se coloca nuevamente la reacción a reflujo protegida de la luz durante 1 hr, durante este tiempo se precipita cloruro de plata en el seno de la reacción, se filtra por celita para retirar el cloruro de plata, obteniéndose una disolución naranja traslucida del compuesto $[Pt(CH_3CN)_4](BF_4)_2$.

El último paso para la obtención de los compuestos del tipo $[M(S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3)_2)(CH_3CN)](BF_4)_2$ se realizó para las cuatro combinaciones posibles entre los dos metales y los dos ligantes fluoroazufrados, a continuación se describen los resultados obtenidos para los cuatro casos.

Caso 1: M = Pd; n = 5.

En esta reacción se adiciona el ligante fluoroazufrado $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2$ a una disolución del compuesto $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ en acetonitrilo, la reacción se deja en agitación durante 24 hrs, después de 4 hrs. de agitación se deja de observar ligante fluoroazufrado no disuelto y la disolución se oscurece apreciablemente. Una vez transcurridas las 24 hrs. la reacción se lleva a sequedad obteniéndose un polvo de color amarillo el cual se redisuelve en acetona y se filtra por celita, las aguas madres se llevan a sequedad y se obtiene el producto de la reacción.

El $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ es un sólido cristalino de color amarillo soluble en acetonitrilo y acetona. Se caracteriza por RMN ^1H Figura 25, RMN ^{19}F y espectroscopía de masas FAB $^+$.

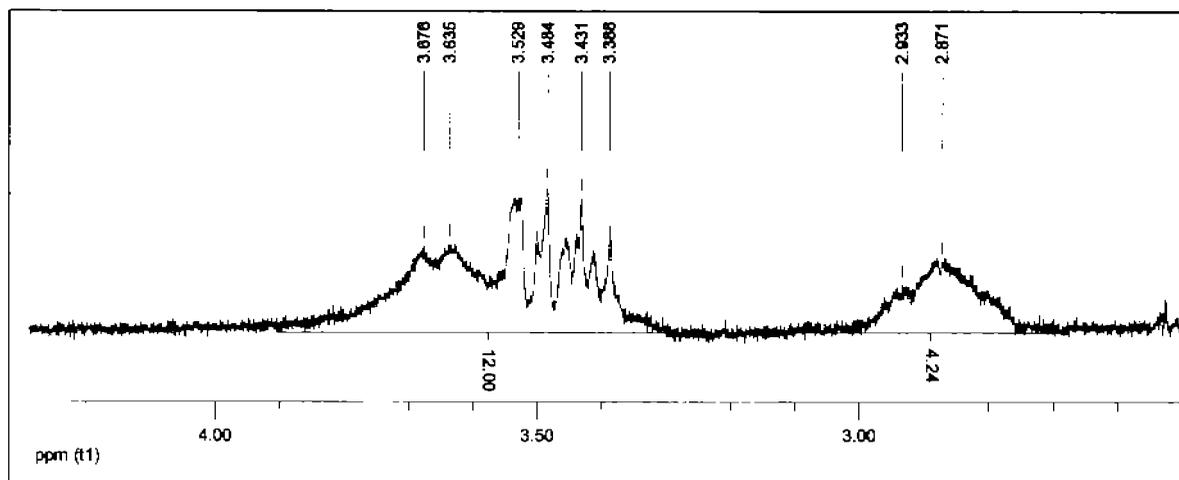


Figura 25. Espectro de RMN ^1H de $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$.

El espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ presenta dos grupos de señales importantes, el primer grupo de señales aparece entre 2.8 y 3 ppm y el segundo grupo de señales aparece entre 3.4 y 3.9 ppm. Ambos grupos de señales están compuestos por multipletes de segundo orden. Estas señales corresponden a los protones del ligante $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$ y así como en el caso del ligante libre, una de las señales integra para 12H mientras que la otra integra para 4H, la explicación de por qué sucede esto es la misma que ya se discutió para el caso del ligante libre en la página 28.

Se puede observar que ambas señales se desplazan a campos más bajos una vez que el ligante se encuentra coordinado pues el centro metálico atrae densidad electrónica de los azufres y éstos a su vez atraen densidad electrónica de los carbonos vecinos lo que afecta el entorno magnético de los protones del ligante. Esto afecta más a los protones de los carbonos enlazados a azufre por lo que se observa que en promedio la señal se desplaza 0.8 ppm, y afecta menos a los protones de los carbonos enlazados a la cadena perfluorada por lo que en promedio la señal se desplaza 0.4 ppm.

También se puede observar que la señal de los 12H, se vuelve mucho más compleja una vez que el ligante se encuentra coordinado, esto se debe a la formación de los dos anillos de cinco miembros hace que los protones de los grupos metileno enlazados a azufres sean diastereotópicos a diferencia de los del ligante libre. Esto queda mucho más claro con la estructura que se presenta a continuación resaltando los hidrógenos de la molécula Figura 31.

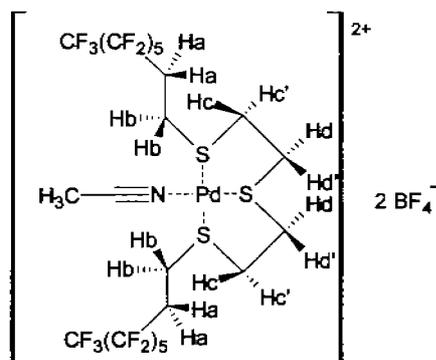


Figura 26. Hidrógenos de la molécula $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$.

De la figura 26 se puede observar que los ocho hidrógenos Hc, Hc', Hd y Hd' se encuentran enlazados a los carbonos de la molécula que pertenecen a los dos metalociclos, lo que los hace distintos entre sí y a los hidrógenos Ha y Hb, los cuales también son distintos unos de otros.

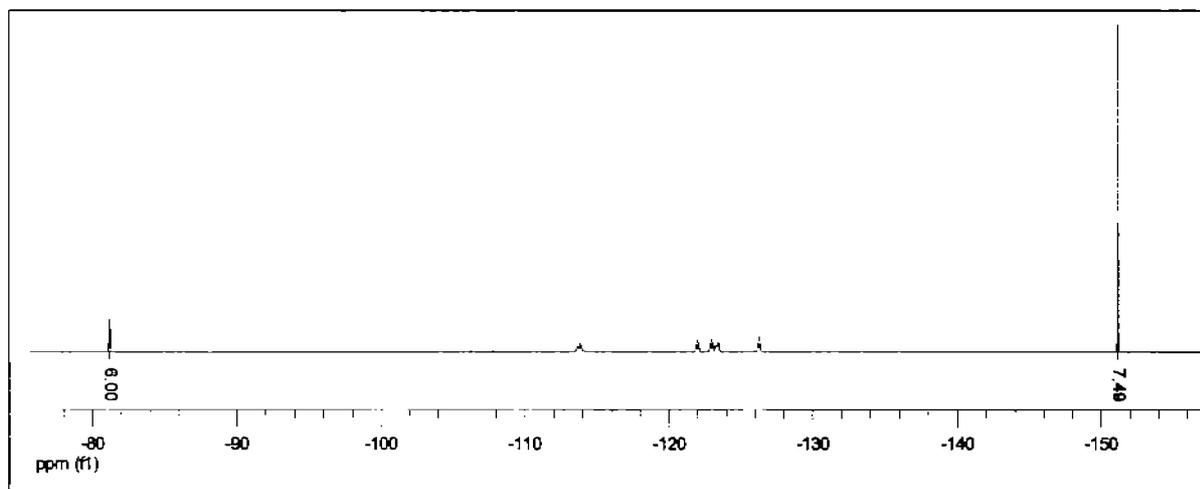


Figura 27. Espectro de RMN ^{19}F de $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$.

En el espectro de RMN ^{19}F de $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ Figura 27 se observan 7 señales. La señal que aparece en -151 ppm, es un singulete delgado que integra para 8F que son los provenientes de los dos contra aniones del compuesto, los tetrafluoroboratos. Las otras 6 señales, del espectro corresponden a los flúores del ligante fluoroazufrado, a continuación se muestra una expansión de estas señales Figura 28.

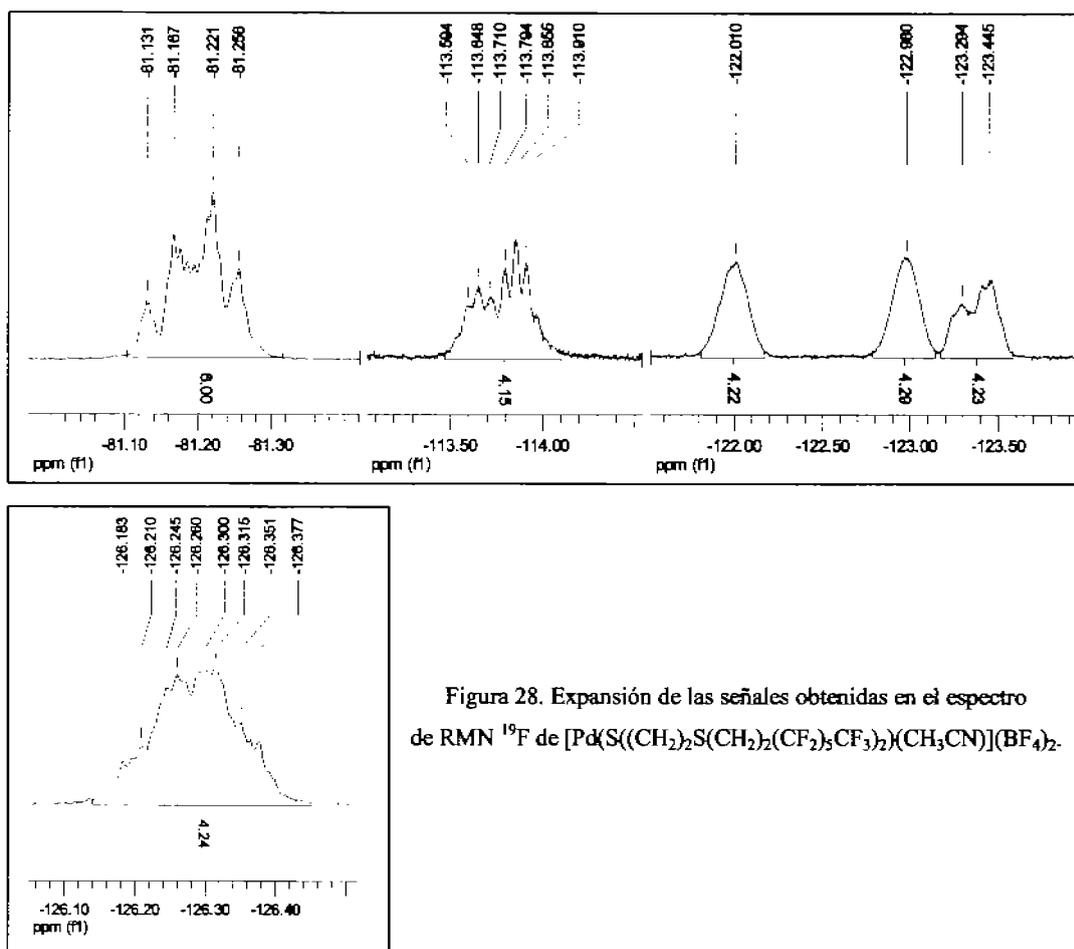


Figura 28. Expansión de las señales obtenidas en el espectro de RMN ^{19}F de $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$.

Para las señales de RMN ^{19}F del $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ se observa, algo muy similar que para el caso del ligante libre, observamos las seis señales. En la expansión del espectro se puede observar que entre los siguientes intervalos de frecuencia: 81.1 y 81.3, 113.5 y 114.1, 123.2 y 123.6, 126.1 y 126.5 no solo se observa una señal, sino que se logran observar dos señales encimadas, como si la señal estuviese duplicada. Una posible explicación para esto es que en el compuesto, las cadenas perfluoradas pueden encontrarse en una configuración *anti* o *syn* con respecto al plano de los dos metalociclos de cinco miembros y esto hace que el entorno magnético de los átomos de flúor de las cadenas perfluoradas sea distinto, las dos configuraciones se muestran en la Figura 29.

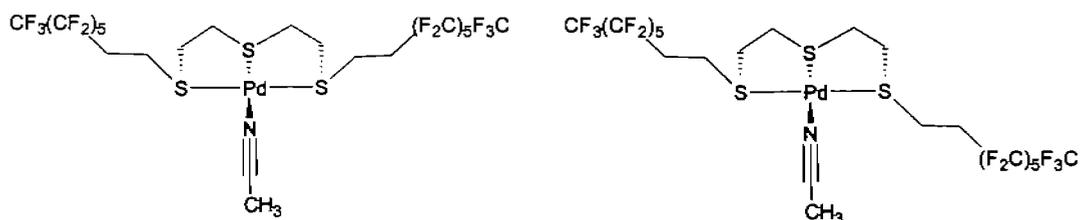


Figura 29. (a) Cation del compuesto $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ con las cadenas perfluoradas en posición *syn*. (b) Cation del compuesto $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ con las cadenas perfluoradas en posición *anti*.

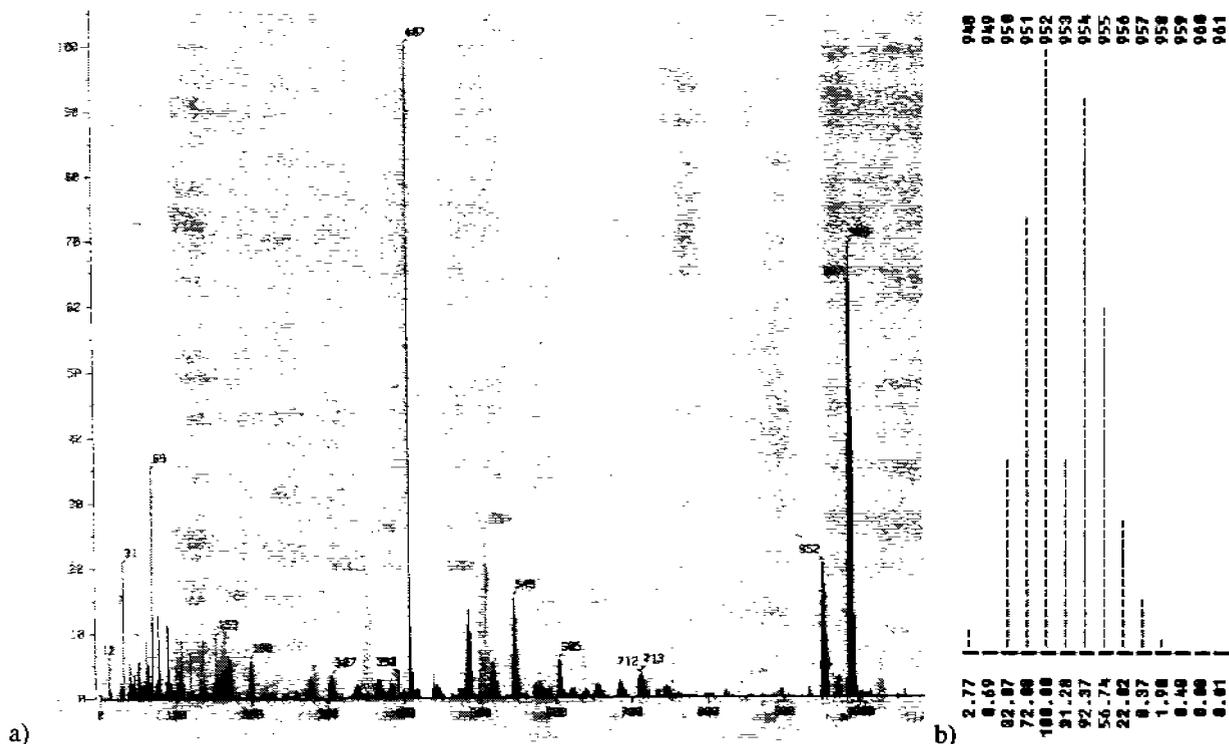


Figura 30. a) Espectro de masas FAB^+ de $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$.
 b) Patrón isotópico calculado del fragmento $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]^+$.

En el espectro de masas FAB^+ de $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ Figura 30.a se logra observar el ión molecular menos cuatro unidades de masa $[\text{M}^{++} - 4] \text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{F}_{26}\text{NPdS}_3$ ($m/z = 989$) con una abundancia relativa del 70%. También se logran observar dos fragmentos importantes los cuales son: el ión molecular menos el acetonitrilo $[\text{M}^{++} - \text{CH}_3\text{CN}] \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_{26}\text{PdS}_3$ ($m/z = 952$) con una abundancia relativa del 20% y el fragmento del ligante fluoroazufrado $(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ $[\text{M}^{++} - 586] \text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_1\text{F}_{13}$ ($m/z = 407$) que es el pico base de nuestro espectro de masas. Esta última señal también se observa como pico base en el espectro de masas FAB^+ del ligante fluoro azufrado libre Se simula el espectro teórico del patrón isotópico del fragmento $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]^+$ Figura 30.b para compararlo con el espectro experimental y se observa que presentan una buena correlación.

Caso 2: M = Pd; n = 7.

En esta reacción se adiciona el ligante fluoroazufrado $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$ a una disolución del compuesto $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ en acetonitrilo, la reacción se deja en agitación durante 24 hrs. después de 7 hrs. de agitación se deja de observar ligante fluoroazufrado no disuelto y la disolución se obscurece apreciablemente. Una vez transcurridas las 24 hrs. la reacción se lleva a sequedad a vacío obteniéndose un polvo de color amarillo el cual se redisuelve en acetona y se filtra por celita, las aguas madres se llevan a sequedad y se obtiene el producto de la reacción.

El $[Pd(S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2)(CH_3CN)](BF_4)_2$ es un sólido cristalino de color amarillo, parcialmente soluble en acetonitrilo y acetona. Se caracteriza por RMN 1H Figura 31, RMN ^{19}F y espectroscopía de masas FAB^+ .

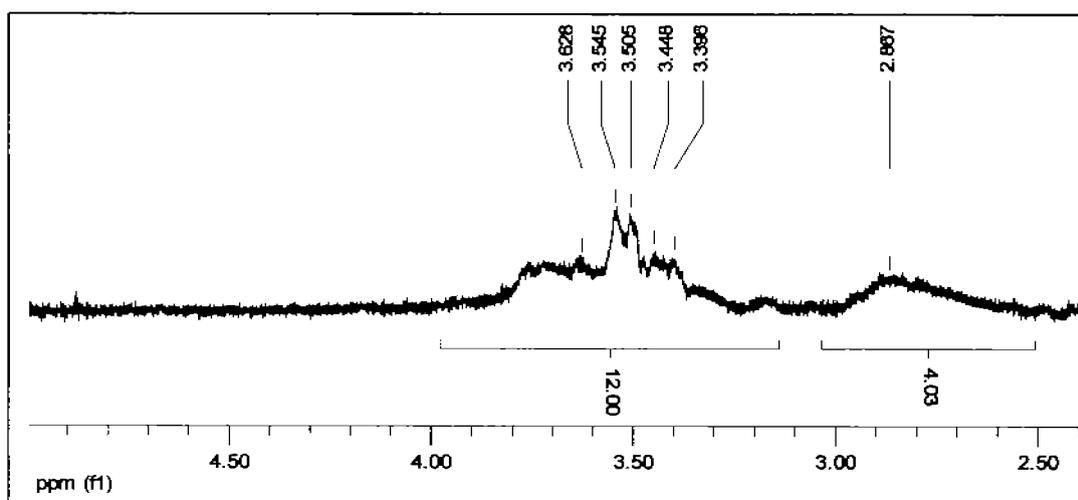


Figura 31. Espectro de RMN 1H de $[Pd(S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2)(CH_3CN)](BF_4)_2$.

El espectro de RMN 1H del compuesto $[Pd(S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2)(CH_3CN)](BF_4)_2$ muestra dos grupos de señales importantes, el primer grupo de señales aparece entre 2.5 y 3 ppm y el segundo grupo de señales aparece entre 3.1 y 3.9 ppm. Ambos grupos de señales están compuestos por multipletes de segundo orden. Estas señales corresponden a los protones del ligante $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$ y, al igual que en el caso del ligante libre, una de las señales integra para 12H mientras que la otra integra para 4H.

Se puede observar que ambas señales se desplazan a campos más bajos una vez que el ligante se encuentra coordinado pues el centro metálico atrae densidad electrónica de los azufres y estos a su vez atraen densidad electrónica de los carbonos vecinos lo que afecta el entorno magnético de los protones del ligante. Esto afecta más a los protones de los carbonos enlazados a azufre por lo que se observa que en promedio la señal se desplaza 0.8 ppm, y afecta menos a los

protones de los carbonos enlazados a la cadena perfluorada por lo que en promedio la señal se desplaza 0.4 ppm.

También se puede observar que la señal de los 12H, se vuelve mucho más compleja una vez que el ligante se encuentra coordinado, esto se debe a la formación de los dos anillos de cinco miembros hace que los protones de los grupos metileno enlazados a azufres ya no sean semejantes como lo eran en el caso del ligante libre.

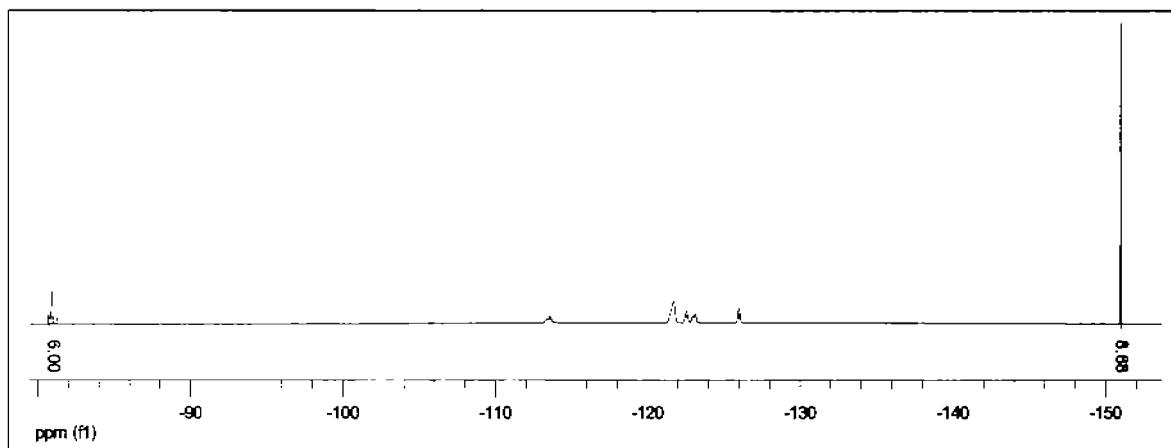


Figura 33. Espectro de RMN ^{19}F de $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$.

En el espectro de RMN ^{19}F de $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ Figura 33 se observan 7 señales. La señal que aparece en -151 ppm, es un singulete delgado que integra para 8F que son los provenientes de los dos contra aniones del compuesto, los tetrafluoroboratos. Las otras 6 señales, del espectro corresponden a los flúores del ligante fluoroazufrado, a continuación se muestra una expansión de estas señales Figura 34.

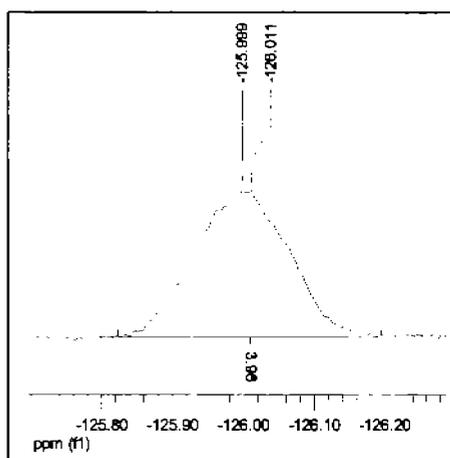
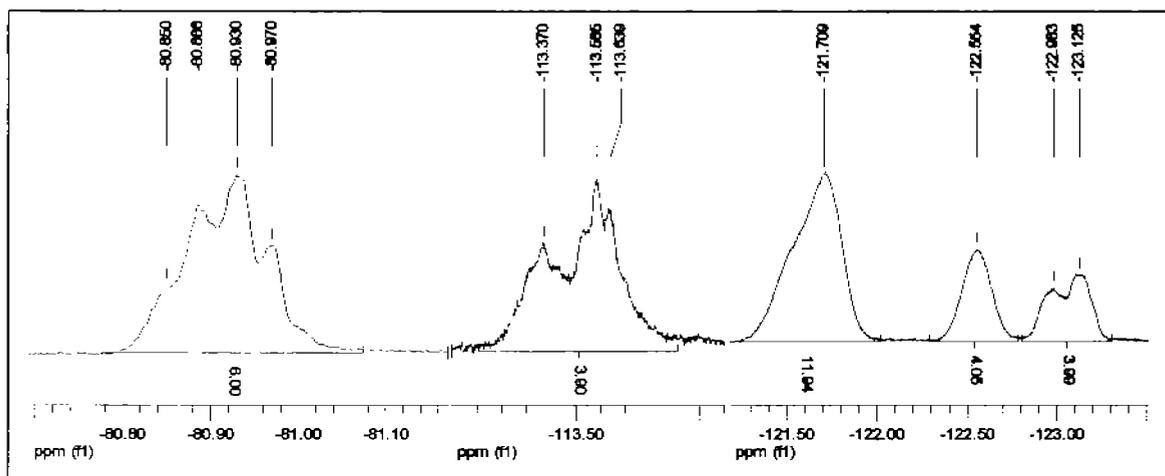


Figura 34. Expansión de las señales obtenidas en el espectro de RMN ^{19}F de $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$.

Para las señales de RMN ^{19}F del $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ se observa, algo muy similar que para el caso del ligante libre, observamos las seis señales. En la expansión del espectro se puede observar que entre los siguientes intervalos de frecuencia: 80.8 y 81.1, 113.2 y 113.8, 121.3 y 121.9, 122.8 y 123.3, 125.8 y 126.2 no solo se observa una señal, sino que se logran observar dos señales encimadas, como si la señal estuviese duplicada, al igual que en el caso anterior. Una posible explicación para esto es que en el compuesto, las cadenas perfluoradas pueden encontrarse en una configuración *anti* o *syn* con respecto al plano de los dos metalociclos de cinco miembros y esto hace que el entorno magnético de los átomos de flúor de las cadenas perfluoradas sean distintos, al igual que para el caso del compuesto $[\text{Pd}(\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$.

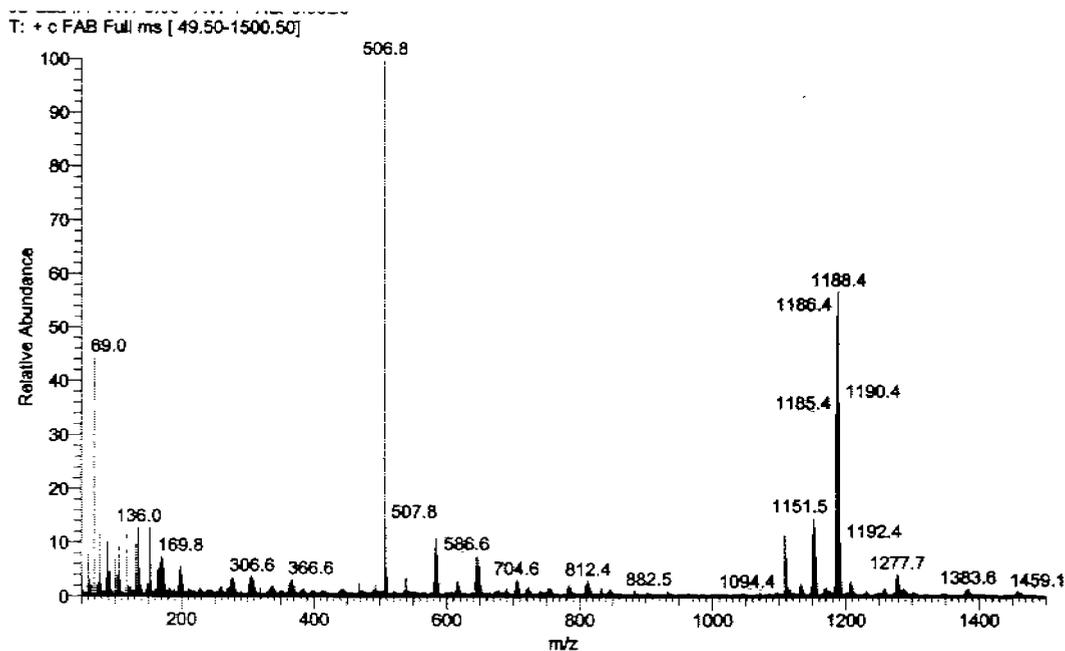


Figura 35. Espectro de masas FAB⁺ de [Pd(S((CH₂)₂S(CH₂)₂(CF₂)₇CF₃)₂)(CH₃CN)](BF₄)₂.

En el espectro de masas FAB⁺ de [Pd(S((CH₂)₂S(CH₂)₂(CF₂)₇CF₃)₂)(CH₃CN)](BF₄)₂ Figura 35 se pueden observar fragmentos con una relación m/z superior a la del ión molecular de nuestro compuesto; esto se puede deber a impurezas en el producto, a que en espectroscopía de masas FAB⁺ los fragmentos pueden asociarse con una o más moléculas de la matriz o asociarse entre sí en cúmulos³⁰. En el espectro también se observa el ión molecular menos cuatro unidades de masa [M⁺ - 4] C₂₆H₁₉F₃₄NPdS₃ (m/z = 1189) con una abundancia relativa del 60%. También se logran observar dos fragmentos importantes los cuales son: el ión molecular menos el acetonitrilo [M⁺ - CH₃CN] C₂₄H₁₆F₃₄PdS₃ (m/z = 1152) con una abundancia relativa del 20% y el fragmento del ligante fluoroazufrado (CH₂)₂S(CH₂)₂(CF₂)₇CF₃ [M⁺ - 686] C₁₀H₈S₁F₁₃ (m/z = 507) que es el pico base de nuestro espectro de masas. Esta última señal también se observa como pico base en el espectro de masas FAB⁺ del ligante fluoro azufrado libre.

³⁰ W. Henderson and J.S. McIndoe; *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds: Tools - Techniques - Tips*. 1st ed. John Wiley & Sons, Ltd. 2005, pp. 62-71.

Caso 3: M = Pt; n = 5.

En esta reacción se adiciona el ligante fluoroazufrado $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2$ a una disolución del compuesto $[Pt(CH_3CN)_4]^{2+} BF_4^-$ en acetonitrilo, la reacción se deja en agitación durante 24 hrs. después de 6 hrs. de agitación se deja de observar ligante fluoroazufrado no disuelto y la disolución pasa de ser translúcida a tener un ligero color amarillo. Una vez transcurridas las 24 hrs. se observa un precipitado de color morado claro en el seno de la reacción, se filtra por celita y se lleva a sequedad a vacío obteniéndose un polvo de color blanco el cual se redissuelve en acetona y se filtra nuevamente por celita, las aguas madres se llevan a sequedad a vacío y se obtiene el producto de la reacción.

El producto de la reacción para el caso 3 es un sólido cristalino de color blanco, soluble en acetonitrilo y acetona. Este compuesto se descompone con el tiempo en un polvo cristalino de color azul, soluble en acetona y presenta un característico olor a aminas.

Caso 4: M = Pt; n = 7.

En esta reacción se adiciona el ligante fluoroazufrado $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3)_2$ a una disolución del compuesto $[Pt(CH_3CN)_4]^{2+} BF_4^-$ en acetonitrilo, la reacción se deja en agitación durante 24 hrs. después de 12 hrs. de agitación se deja de observar ligante fluoroazufrado no disuelto y la disolución pasa de ser translúcida a tener un ligero color amarillo. Una vez transcurridas las 24 hrs. se observa un precipitado de color morado claro en el seno de la reacción, se filtra por celita y se lleva a sequedad a vacío obteniéndose un polvo de color blanco el cual se redissuelve en acetona y se filtra nuevamente por celita, las aguas madres se llevan a sequedad a vacío y se obtiene el producto de la reacción.

El producto de la reacción para el caso 4 es un sólido cristalino de color blanco, parcialmente soluble en acetonitrilo y acetona. Este compuesto también se descompone en un polvo cristalino de color azul, soluble en acetona y también presenta el característico olor de las amina.

Se adquirió el espectro de RMN ^1H Figura 36 y ^{19}F Figura 37 del producto de la reacción para el caso 3 (Producto D).

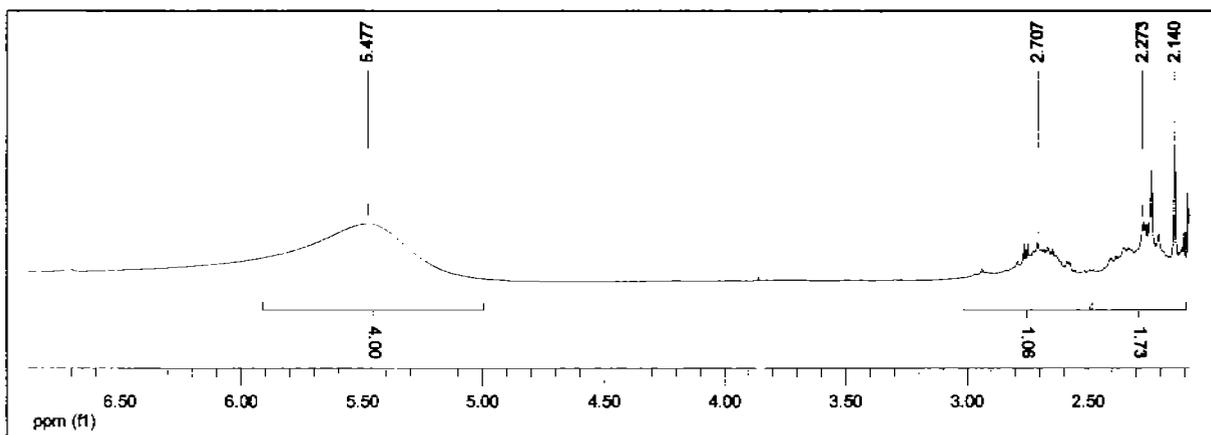


Figura 36. Espectro de RMN ^1H del Producto D.

En el espectro de RMN ^1H del producto D se pueden observar tres señales, un singlete ancho en 5.47 ppm, un multiplete de segundo orden en 2.70 ppm y un multiplete de segundo orden en 2.27 ppm.

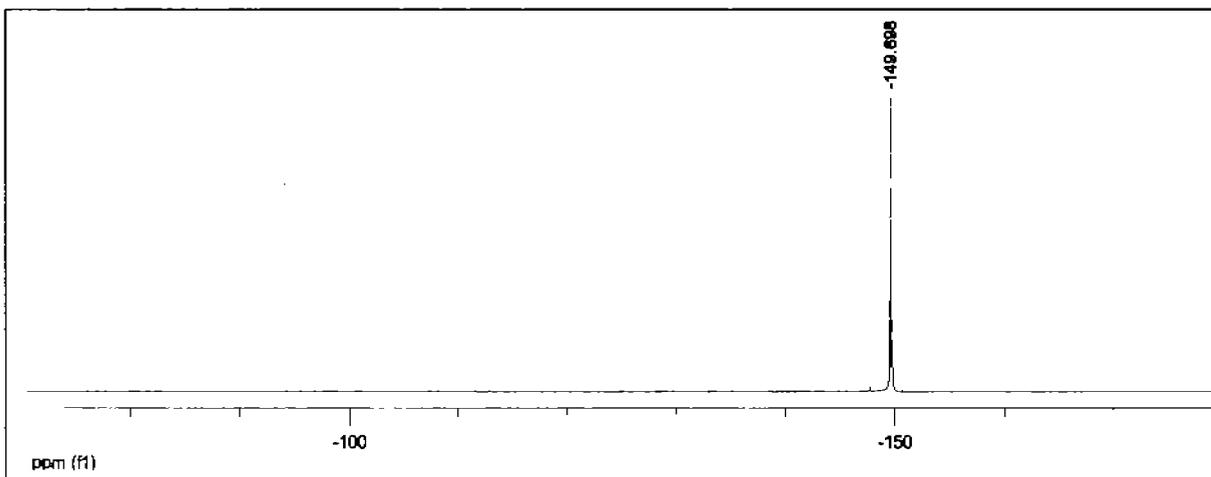


Figura 37. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto de platino azul.

En el espectro de RMN ^{19}F del producto D, observamos una sola señal, un singlete delgado en -149.69 ppm el cual se puede asignar a los átomos de flúor del tetrafluoroborato, por lo que podemos asumir que este sigue siendo el contra ión en el producto D. No se observa ninguna otra señal lo que implica que el ligante fluoroazufrado ya no se encuentra en la molécula.

V. Procedimiento Experimental.

Reactivos y disolventes.

Todos los reactivos y disolventes fueron utilizados sin previa purificación ni tratamiento. Las materias primas PdCl₂, PtCl₂, PPh₃ y S(CH₂CH₂SH)₂ fueron obtenidas de Aldrich Chemical Co., los disolventes/reactivos CH₃CN, CHCl₃, CH₃COCH₃, CH₃OH, CH₃CH₂OH y C₆H₅CH₃ fueron obtenidos de J.T. Baker, y las cadenas perfluoradas I(CH₂)₂(CF₂)_nCF₃, (n = 3, 5 y 7) fueron obtenidas de DAIKIN.

Resonancia magnética nuclear.

Todos los espectros fueron adquiridos en espectrómetros de resonancia magnética de alta resolución Varian modelo Unity-nova operando a 299.7 MHz para ¹H, a 75.5 MHz para ¹³C, a 121 MHz para ³¹P y a 282 MHz para ¹⁹F. Los espectros fueron colectados en CD₃Cl, CD₃COCD₃ y CD₃CN dependiendo de la solubilidad del compuesto que se estuviese analizando. Los desplazamientos químicos se encuentran referidos a:

∂ TMS δ 0; CD₃OCD₂H δ 2.05 ó CD₂HCN δ 1.94 (¹H).

∂ TFA_{Ref. Ext.} δ -77 (¹⁹F).

∂ H₃PO_{4 Ref. Ext.} δ 0 (³¹P).

Espectrometría de masas.

Los espectros de masas FAB⁺ fueron obtenidos en un espectrómetro de masas Jeol (JMS-5X102A) utilizando alcohol *o*-nitrobencílico como matriz y xenón como gas de bombardeo.

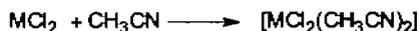
Difracción de rayos-x.

Los espectros de difracción de Rayos-X fueron obtenidos en un Siemens P4 four-cycle diffractometer; trabajando a una temperatura de 298(2)°K, a una longitud de onda de 0.71073 Å y con una corrección de absorción empírica. La estructura fue resuelta por métodos directos usando SHELXS97 y el refinamiento por mínimos cuadrados basado en *F*² se realizó por el método de matrices completas de SHELX97. Todos los átomos diferentes al hidrógeno fueron refinados con parámetros de desplazamiento anisotrópico, sin restricciones ni limitaciones geométricas. Los átomos de hidrógeno se colocaron en las posiciones ideales.

Análisis elemental.

Los datos de análisis elemental fueron obtenidos con un analizador elemental Fisons EA1108.

V.1. Síntesis y caracterización de los compuestos azufrados.



M: Pd, Pt.

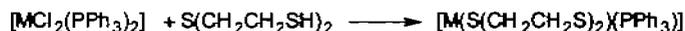
Debido a que el procedimiento experimental es el mismo para el caso en el que el metal es Pd y para el caso en el que el metal es Pt, solamente se describe un procedimiento experimental general. La síntesis de los compuestos $[\text{MCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ se llevo a cabo de acuerdo a lo descrito en la literatura.^{31, 32, 33 y 34.}

En un matraz bola se adicionan 50 ml de CH_3CN (0.961mol), 0.6837 gr de $[\text{MCl}_2]$ (3.85mmol); se utiliza acetonitrilo como disolvente. Se adapta un refrigerante al matraz y se coloca la reacción a reflujo con agitación durante 2 hrs. La reacción se deja enfriar a temperatura ambiente. Se obtiene una disolución de color anaranjada (M=Pd) o de color amarillo (M=Pt). Se extrae el disolvente a vacío, se obtiene un polvo cristalino de color naranja (M=Pd) o de color amarillo (M=Pt).



M: Pd, Pt.

En un matraz bola, se re disuelve el producto de la reacción anterior, en 25 mL de acetonitrilo. Posteriormente se agregan 2.0264 gr de PPh_3 (7.7mmol) y se coloca el sistema en agitación magnética durante 2 hrs, tiempo durante el cual precipita un sólido de color amarillo (M=Pd) o de color blanco (M=Pt), se filtra a vacío y el precipitado se lava con hexanos. Se toma una alícuota del precipitado para análisis.



M: Pd, Pt.

El precipitado obtenido se disuelve en un vaso de precipitados en 25 mL de CHCl_3 . En un matraz bola se agregan 0.49 mL de $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})_2$ (0.5920 gr, 3.85mmol) y 5 ml de CHCl_3 . La disolución del precipitado $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ se adiciona al matraz de bola gota a gota durante un periodo de 30 minutos y bajo agitación. Se coloca un refrigerante y se calienta la mezcla de reacción a reflujo con agitación durante 24 hrs. Se deja enfriar la mezcla de reacción hasta alcanzar

³¹ Robert J. Angelici; *Inorg. Chem.*; **1988**; *27*(1); **85-92**.

³² Mark A. Andres.; *Organometallics*; **1984**; *3*(10); **1479-1484**.

³³ G. Ferguson, R. McCrindle, A.J. McAlees, M. Parvez (1982) *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **38**, **2679**.

³⁴ M.H. Johansson, S. Otto (2000) *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **56**, **e12**.

temperatura ambiente y se agrega un exceso de EtONa/EtOH caliente, periodo en el cual se forma un precipitado de color blanco. La disolución se filtra, se lleva a sequedad y el sólido obtenido se suspende en hexanos (15ml), se filtra a vacío y se obtiene un polvo de color rojo (M=Pd) o de color naranja (M=Pt). En un vaso de precipitados se disuelven 0.1 gr del polvo obtenido en CHCl₃ (5ml) y C₆H₅CH₃ (5ml) después de 24 hrs. se observa la formación de cristales con forma de rombos.

[PdCl₂(PPh₃)₂]

Masas FAB⁺: 666 m/z [M⁺ - Cl].

RMN ¹H: δ 7.71 (m, 12H_o) y δ 7.40 (m, 18H_{m, p}).

RMN ³¹P: δ 20.668 (s).

[PtCl₂(PPh₃)₂]

Masas FAB⁺: 755.6 m/z [M⁺ - Cl].

RMN ¹H: δ 7.49 (m, 12H_o), δ 7.33 (m, 6H_p) y δ 7.17 (m, 12H_m).

RMN ³¹P: δ 11.23 (tr, ¹J_{P-Pt} = 3673.478 Hz).

[Pd(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)].

Masas FAB⁺: 520 m/z [M⁺ - 1].

RMN ¹H: δ 7.65 (m, 6H_o), δ 7.43 (m, 9H_{m, p}), δ 3.45 (m, 2H) δ 3.24 (m, 4H) y δ 3.11 (m, 2H).

RMN ³¹P: δ 30.040 (s).

A.E.: % Teor. C=50.72, H=4.45, S=18.46; % Exp. C=50.98, H=4.42, S=17.04.

[Pt(S(CH₂CH₂S)₂)(PPh₃)].

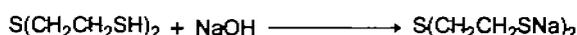
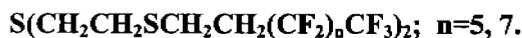
Masas FAB⁺: 609 m/z [M⁺ - 1].

RMN ¹H: δ 7.67 (m, 6H_o), δ 7.43 (m, 9H_{m, p}), δ 3.35 (m, 2H) δ 3.13 (m, 4H) y δ 3.01 (m, 2H).

RMN ³¹P: δ 21.211 (tr, ¹J_{P-Pt} = 3669.960 Hz).

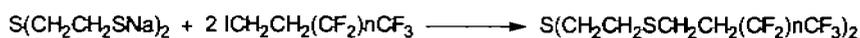
A.E.: %Teor. C=43.34, H=3.80, S=15.77; %Exp. C=44.14, H=3.62, S=14.75.

V.2. Síntesis y caracterización de los ligantes fluoro-azufrados.



Los dos ligantes se sintetizaron bajo el mismo procedimiento experimental, que a continuación se describe para el caso en el que $n = 5$.

En un vaso de precipitados de 150 mL se colocan 0.15 mL de $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})_2$ (0.1824gr, 1.182mmol), 25 mL de EtOH y 0.0945 gr de NaOH (2.364mmol) recién pulverizada. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 2 hrs. a 25°C durante este tiempo la reacción pierde su turbidez y se observa completamente transparente.



$n = 5, 7.$

Posteriormente, a la mezcla de reacción anterior, se adicionan 1.1206 gr de $\text{ICH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ (2.364mmol), la reacción se cubre con papel aluminio y se deja en agitación durante 24 hrs. a 25°C. La mezcla de reacción se filtra, el precipitado se lava con EtOH, se disuelve con 25 mL de CHCl_3 y se realizan extracciones con 15 mL de agua en total. La fase orgánica se recupera, se seca con Na_2SO_4 , se filtra y se lleva a sequedad con lo que se obtiene un sólido cristalino blanco en ambos casos.



P.F.: 94 - 96°C.

Masas FAB^+ : 845 m/z [$\text{M}^+ - 1$].

RMN ^1H : δ 2.799 (m, 12H), δ 2.389 (m, 4H).

RMN ^{19}F : δ -82.038 (tt $^3\text{J}_{\text{F-F}} = 2.39$, $^4\text{J}_{\text{F-F}} = 9.87$ 6F), δ -115.576 (m, 4F), δ -123.153 (m, 4F) δ -124.126 (m, 4F), δ -124.637 (m, 4F) y δ -127.403 (m, 4F).



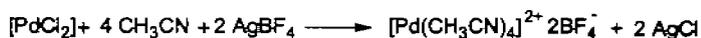
P.F.: 103 - 104°C.

Masas FAB^+ : 613 m/z [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$].

RMN ^1H : δ 2.772 (m, 12H), δ 2.360 (m, 4H).

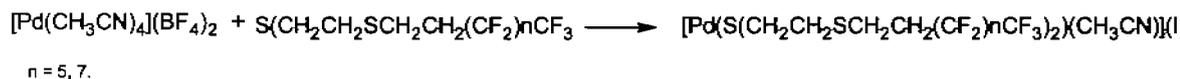
RMN ^{19}F : δ -84.57 (tr $^4\text{J}_{\text{F-F}} = 9.87$, 6F), δ -118.122 (m, 4F), δ -125.641 (m, 12F) δ -126.549 (m, 4F), δ -127.169 (m, 4F) y δ -129.947 (m, 4F).

V.3. Síntesis y caracterización de los compuestos fluoro-azufrados.



La síntesis de los cuatro compuestos fluoroazufrados sigue prácticamente el mismo procedimiento experimental por lo que solo lo describiremos una vez; el procedimiento referente al compuesto $[\text{Pd}(\eta^3\text{-S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$.

En un matraz de bola de 50 mL se adicionan 0.0604gr de PdCl_2 (0.340 mmol) y 30 mL de CH_3CN ; utilizamos el acetonitrilo como reactivo y también como disolvente. Se coloca un refrigerante y se calienta la mezcla de reacción a reflujo con agitación durante 2 hrs. Se deja enfriar la reacción a temperatura ambiente, se adicionan 0.1334 gr de AgBF_4 (0.680 mmol), se deja la mezcla de reacción en agitación durante 30 min., tiempo en el cual aparece un precipitado de color gris, la reacción se filtra por celita.



La disolución obtenida después de filtrar se coloca en un matraz de bola de 50 mL, se le agregan 0.2899gr de $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$ (0.341 mmol) y 10 mL de CH_3CN , la mezcla de reacción se deja con agitación vigorosa durante 24 hrs., se lleva a sequedad, se disuelve en acetona, se filtra por celita y la disolución se lleva a sequedad con lo que se obtiene un sólido cristalino amarillo.



Masas: $m/z = 989 [M^{+} - 4.]$

RMN ^1H : δ 3.483 (m, 12H), δ 2.88 (m, 4H).

RMN ^{19}F : δ -81.221 (m, 6F), δ -113.794 (m, 4F), δ -122.010 (m, 4F), δ -122.980 (m, 4F), δ -123.445 (m, 4F), δ -126.300 (m, 4F) y δ -151.289 (s, 8F).



Masas: $m/z = 1189 [M^{+} - 4.]$

RMN ^1H : δ 3.483 (m, 12H), δ 2.88 (m, 4H).

RMN ^{19}F : δ -80.930 (m, 6F), δ -113.585 (m, 4F), δ -121.709 (m, 12F), δ -122.5542 (m, 4F), δ -122.983 (m, 4F), δ -123.125 (m, 4F), δ -125.999 (m, 4F) y δ -151.256 (s, 8F).

Conclusiones:

- Se lograron sintetizar y caracterizar con éxito los compuestos de coordinación $[MS((CH_2)_2S)_2PPh_3]$; ($M = Pd, Pt$). Lo que comprueba que el uso de un ligante básico como la trifenilfosfina permite evitar la formación de los trómeros reportados de Pd y Pt con el ligante ditiolato tioéter $S((CH_2)_2S)_2$.
- No se logró funcionalizar los azufres tiolato a partir de los compuestos de coordinación $[MS((CH_2)_2S)_2PPh_3]$; ($M = Pd, Pt$) con cadenas perfluoradas del tipo $I(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3$; ($n = 3,5,7$). Debido a los resultados obtenidos para el caso de $n = 3$ ya no se realizaron los estudios con las otras dos cadenas perfluoradas.
- Se lograron sintetizar y caracterizar con éxito los ligantes tridentados fluoroazufrados $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3)_2$ ($n = 5,7$).
- Se lograron sintetizar y caracterizar con éxito los compuestos de coordinación $[PdCH_3CNS((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3)_2](BF_4)_2$; ($n = 5,7$). Con lo que se logra plantear una ruta de síntesis alterna para la obtención de compuestos de coordinación con un ligante tritioéter $S((CH_2)_2S(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3)_2$ ($n = 5,7$), funcionalizado con cadenas perfluoradas.
- No se lograron sintetizar y caracterizar con éxito los compuestos de coordinación análogos con platino.