



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y caracterización de compuestos de Platino(II)
con dppe y fluorofeniltiolatos

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA

PRESENTA

MARTHA ALEJANDRA CABALLERO MUÑOZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX

AÑO 2017



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROFESOR: HUGO TORRENS MIQUEL

VOCAL: PROFESOR: MARCOS FLORES ALAMOS

SECRETARIO: PROFESOR: MARTHA FLORES LEONAR

1ER. SUPLENTE: PROFESOR: SUSANA PORCEL GARCÍA

2° SUPLENTE: PROFESOR: LUIS GUILLERMO MORENO ALCÁNTAR

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO B, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, LABORATORIO 209.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Hugo Torrens Miquel

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar

SUSTENTANTE:

Martha Alejandra Caballero Muñoz

Este trabajo fue presentado en:

51° Congreso Mexicano de Química y

35° Congreso Nacional de Educación Química

Alejandra Caballero-Muñoz, Guillermo Moreno-Alcántar, Marcos Flores-
Álamos, Hugo Torrens Miquel

en la modalidad de cartel estudiantil

en el área de Química Inorgánica

28 de septiembre al 1° de octubre del 2016

Pachuca, Hidalgo, México.

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por permitir ser una miembro de su comunidad durante los últimos ocho años, por la excelente educación que me brindo y por permitirme mi crecimiento en el ámbito profesional.

A la **Facultad de Química** por brindarme la oportunidad de desarrollar aún mas

Al **Dr. Hugo Torrens**, por regalarme una de las más grandes oportunidades de mi vida, enseñarme que de los fracaso se puede aprender más que de los éxitos, que muchas veces menos es más. Por guiarme en los comienzos de este camino, por su apoyo a pesar de las circunstancias. Sobre todo por su infinita paciencia hacia conmigo ¡Gracias!

Al **M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar**, por brindarme su apoyo, ayudarme con los problemas que se presentaron al realizar esta tesis, su tiempo y dedicación en el desarrollo de la misma. Pero sobre todo por ser un gran amigo.

Al **Conacyt** por el apoyo financiero el proyecto CB-2012/177498 y a la **DGAPA-UNAM** por el apoyo financiero el proyecto IN-202314

Al jurado el **Dr. Marcos Flores Álamos**, la **Dra. Susana Porcel García** y, a la **M. en C. Martha Flores Leonar**, por el tiempo dedicado en la revisión y corrección de 2012esta tesis y su disposición.

A la **M. en C. Rosa Isela del Villar Morales**, a la **Dra. Nayeli López Balbiux** y a la **Dra. Minerva Monroy Barretos** por los análisis de RMN, sin los cuales este trabajo estaría incompleto.

Al **Dr. Marcos Flores Álamos** por lo análisis de difracción de rayos X sin los cuales sin los cuales este trabajo no hubiera sido posible.

A la **Q. Marisela Gutiérrez Franco** por los estudios realizados de espectroscopía vibracional.

Al **M. en I. Victor Hugo Lemus Neri** por los estudios de análisis elemental

ÍNDICE

1. Introducción.....	7
2. Antecedentes.....	9
2.1 ¡Platino!.....	9
2.1.1 Historia e importancia	9
2.1.2 Platino(II).....	10
2.2 Fosfinas	16
2.2.1 Efecto quelato.....	17
2.2.2 Ángulo de mordida.....	18
2.2.3 ³¹ P - RMN y su acoplamiento con ¹⁹⁵ Pt.....	19
2.3 Tiolatos.....	20
2.4 Metalofilia	23
2.4.1 Tipo de interacciones	25
2.4.2 Metaloligantes	26
2.4.2.1 Metaloligantes como soporte de interacciones metalofílicas.....	26
3. Objetivos.....	30
4. Experimental.....	32
4.1 Reactivos y equipos.....	32
4.1.1 Reactivos	32
4.1.2 Equipos.....	33
4.2 Síntesis de materias primas	34
4.2.1 Síntesis de tiolatos de plomo(II).....	34
4.2.2 Síntesis de [PtCl ₂ (dppe)].....	34
4.2.3 Síntesis de los compuestos [Pt(SR _F) ₂ dppe].....	35
5. Resultados y análisis	38
Análisis elemental.....	38
5.1 Compuesto: [PtCl ₂ dppe]	39
5.2 Compuesto 1: [Pt(SC ₆ F ₅) ₂ dppe]	43
5.3 Compuesto 2: [Pt(SC ₆ HF ₄ - 2, 3, 5, 6) ₂ dppe]	50
5.4 Compuesto 3: [Pt(SC ₆ H ₃ F ₂ -2,4) ₂ dppe].....	53
5.5 Compuesto 4: [Pt(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,4) ₂ dppe].....	57

5.6 Compuesto 5: [Pt(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5) ₂ dppe]	61
5.7 Compuesto 6: [Pt(SC ₆ H ₄ F-2) ₂ dppe]	69
5.8 Compuesto 7: [Pt(SC ₆ H ₄ F-3) ₂ dppe]	75
5.9 Compuesto 8: [Pt(SC ₆ H ₄ F-4) ₂ dppe]	80
5.10 Compuesto 9: [Pt(SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2)) ₂ dppe]	83
5.11 Compuesto 10: [Pt(SC ₆ H ₄ (CF ₃ -4)) ₂ dppe]	86
5.12 Compuesto 11: [Pt(SC ₆ H ₄ ((CF ₃) ₂ -3,5)) ₂ dppe]	89
5.13 Análisis global.....	95
6. Conclusiones	101
7. Bibliografía	102
8. Abreviaciones.....	105
9. Anexos.....	106

1. Introducción

México es el segundo lugar a nivel mundial de producción de fluorita aportando un 15% de la producción mundial, el segundo de azufre elemental con un 13% y de ácido sulfhídrico con un 20%¹; por ello, es necesaria la explotación de estos recursos de forma adecuada. El grupo de investigación del Dr. Hugo Torrens en el cual se realizó la presente tesis, se ha concentrado en el estudio de compuestos de coordinación con ligantes fluoroazufrados, lo que permite impulsar vigorosamente la investigación científica y tecnológica, junto con la conversión de estas riquezas en elementos de mayor interés y valor.

La presencia de átomos de flúor en la estructura molecular modifica las propiedades de los materiales, por ejemplo: la polaridad, el punto de ebullición y/o fusión, debido a la formación de puentes de hidrógeno². Las sustancias estudiadas por el Dr. Hugo Torrens³ de fórmula $[Pt(SR_F)triphos]^+$ (donde SR_F es un ligante tiolato cuyos sustituyentes poseen en su estructura al menos un átomo de flúor) permiten apreciar que a menor grado de fluoración la influencia *trans* del tiolato aumenta. Lo anterior puede favorecer o crear interacciones como las metalofílicas, interacciones metal-metal, por medio del uso de ligantes fluorados que propicien la formación de puentes hidrógeno intermoleculares, lo que a su vez podrá disminuir la distancia entre los centros metálicos⁴.

El enlace carbono-flúor es uno de los más fuertes con una entalpía de formación de enlace de $\Delta H = 108.3 \text{ kcal/mol}^2$. Lo anterior, le confiere a los fluorocarbonados características únicas, como las del teflón: resistencia a altas temperaturas, impermeabilidad, aislante eléctrico, entre otras.⁵ Debido a sus propiedades particulares de los compuestos fluorocarbonados se han convertido de uso común. Sin embargo, su producción a nivel industrial ha acarreado dificultades debidas al mal manejo de los residuos, las cuales ha sido asociadas con daños a la salud^{6,7}. Uno de los problemas en el tratamiento de dichas sustancias radica en su resistencia física y química, ya que evitan su funcionalización o degradación.

En los últimos años se ha hecho uso de metales de transición, como una alternativa para activar el enlace carbono-flúor. Una forma de realizarlo es a través de la síntesis de compuestos de coordinación, donde los ligantes contengan enlaces C-F, permitiendo el aprovechamiento de las propiedades inherentes de este grupo. El objetivo es incrementar

el uso que se les pueda dar a este tipo de sustancias, por ejemplo como catalizadores en la reacción de Heck que es promovida por derivados con ligantes tipo pinza de paladio y fluorofeniltiolatos⁸ o como metaloligantes los cuales son por lo general más estables que sus análogos orgánicos⁹.

Por otra parte, uno de los elementos de mayor importancia tanto por su valor económico y diversos usos es el platino. La gran relevancia del platino se debe principalmente a sus propiedades fisicoquímicas, teniendo que: cuando se encuentra como platino (0) una de las pocas maneras de hacerlo reaccionar es con agua regia, que es la mezcla de ácido nítrico y clorhídrico (ambos concentrados) en proporción 3:1 respectivamente¹⁰; el *cis*-platino es ocupado como antitumoral debido a su capacidad de entrar entre las hebras de ADN e impedir su replicación, lográndolo gracias a la acción conjunta de los ligantes y su característica geometría cuadrada que presenta en los compuesto de platino (II) ^{9,11,12}.

El grupo de investigación a cargo del Dr. Hugo Torrens ha llevado a cabo la síntesis de diversos derivados de platino(II), [Pt(SR_F)COD] que han servido como activadores del enlace C-F¹³. Aunado a lo anterior su nueva línea de investigación se enfoca en la síntesis y estudio de productos con interacciones metalofílicas (interacción metal-metal).

En el presente trabajo se describe y fundamenta, el estudio de derivados de platino con ligantes fluoroazufrados. Los productos [Pt(SR_F)₂dppe] fueron sintetizados por reacciones de desplazamiento de ligante a partir del compuesto [PtCl₂(dppe)] y estudiados por medio de espectrometría de masas, análisis elemental, IR, ¹H - RMN, ³¹P {¹H,¹⁹F} - RMN y difracción de rayos X. El objetivo final en el diseño de estas sustancias, contempla que en fases posteriores sirvan como metaloligantes los cuales puedan sostener interacciones metalofílicas, que a su vez promuevan el comportamiento luminiscente de los compuestos.

2. Antecedentes

2.1 ¡Platino!

2.1.1 Historia e importancia

Uno de los metales con mayor impacto es el platino, debido principalmente a sus múltiples usos en los diferentes quehaceres humanos, como en: la joyería, donde los objetos producidos a partir de dicho metal son de gran valor comercial; en sistemas computacionales como parte de los capacitores; automóviles por medio de los convertidores catalíticos (que permiten la transformación de hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, en nitrógeno, vapor de agua que son menos nocivos, con la finalidad de disminuir el impacto ambiental^{14,15}). En general, el catalizador de un carro es una mezcla de platino, rodio y paladio. Frecuentemente, los derivados de platino son utilizados como catalizadores en la síntesis química.

El atributo del platino que ha llamado más la atención es su peculiar color blanco metálico, provocando que en el pasado fuera confundido fácilmente con plata y por lo cual obtuvo el nombre de *platinum* siendo el diminutivo de *platina* del español antiguo¹⁶.

Los primeros registros europeos que se tiene son por parte de Ullua y se remontan al año de 1736, donde se reporta un yacimiento en Ecuador. Con técnicas modernas de análisis se pudo descubrir rastros de platino en tumbas hechas de oro del año 1200 a.C. provenientes de Egipto¹⁷.

Este elemento recibe la denominación de metal noble debido a su alta resistencia a la corrosión y oxidación provocada por condiciones ambientales, por lo cual son pocas las maneras de hacerlo reaccionar entre las cuales destacan: i) agua regia y ii) potasa caustica fundida a 500°C. Otras características del platino son: alta ductilidad, maleabilidad, y conductividad¹⁰.

Finalmente, su papel en el área de la química inorgánica ha sido clave para el desarrollo de la misma. Entre algunas de las contribuciones más destacadas se pueden mencionar los estudios realizados por Alfred Werner en 1896, donde a través del estudio de los isómeros $[\text{PtX}_2(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$ ¹⁸ se constituyeron las bases de la química de coordinación. En el

área de la bioinorgánica en la década de 1960 se descubrió la acción como antitumoral del *cis*-platino (*cis*-diamino-dicloroplatino(II)).

2.1.1.2 Del átomo

El platino se encuentra ubicado en el grupo 8, periodo seis de la tabla periódica. En el estado de oxidación cero posee sus orbitales *d* llenos. Se puede encontrar en diferentes estados de oxidación: 0, I, II, III IV, V y VI. Algunas características de estas especies son: como platino (0) los ligantes con los cuales suelen formar enlaces son del tipo π ácidos como CO o fosfinas terciarias, asimismo tiende a formar cúmulos, tal como $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_n^{2-}$. Con platino (I) es posible la formación de enlaces M-M. La mayoría de los derivados de platino(III) son especies di nucleares, donde un átomo de platino se encuentra estado de oxidación II y otro en IV; tanto el estado V y VI se encuentran como compuestos fluorados. Sin embargo, los estados de oxidación más estables y usualmente encontrados son el II y IV del primero se hablará con mayor detalle en la sección características del platino(II). Finalmente, el platino (IV) se presenta típicamente hexacoordinado por ejemplo $[\text{Pt}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3]^{19}$.

El platino en cualquiera de sus estados de oxidación, se puede considerar como un ácido de Lewis, lo que le permite la formación de diversos compuestos de coordinación, entre los que destacan los que contienen fosfinas y arcinas, siguiendo los tiolatos y por último los halogenuros con los cuales forman enlaces lábiles²⁰.

Una diferencia entre las distintas especies de platino que existen, es su geometría, la cual cambiará dependiendo del estado de oxidación debido a la disponibilidad de orbitales en cada uno de ellos. Con platino cero se pueden encontrar en forma trigonal o tetraédrica, donde el número de coordinación del metal es tres y cuatro, respectivamente. Mientras que para estados más oxidados IV, V y VI presentan comúnmente un arreglo octaédrico¹⁹.

2.1.2 Platino(II)

Después de la mitad del siglo XX, Barnett Roseberg descubrió la acción del *cis*-diamindicloroplatino(II) como agente inhibidor a la proliferación de cierto tipo de células cancerígenas¹⁷. Por lo cual se llevó acabo un exhaustivo estudio de dicha sustancia, con lo que se pudo elucidar un mecanismo de acción, en el que se plantea que el *cis*-platino se

introduce a la doble hélice del ADN generando la ruptura de los puentes de hidrogeno entre dos bases nitrogenadas (fig.1.), debido a la formación de enlaces de coordinación con el N7 de la purina de una guanina, de modo que los grupos amino del complejo impiden la formación de puentes de hidrógeno entre el O6 de la guanina más cercana y adenina¹⁷. Para que lo anterior pueda suceder es necesario que el metal presente una geometría cuadrada Las observaciones han sido reafirmadas por Guallar por medio de estudios teóricos²¹.

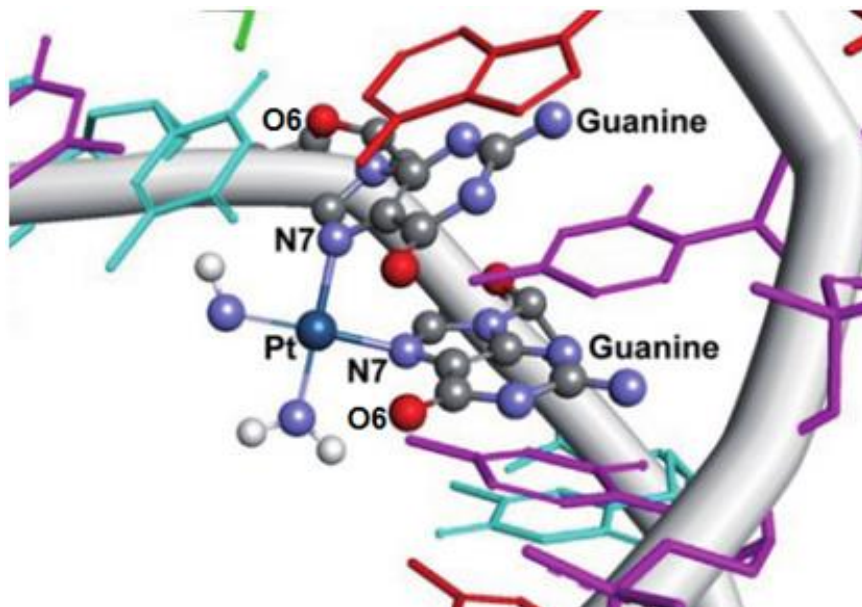


Figura 1. Complejo ADN-(NH₃)₂Pt(II)²².

La capacidad que posee el *cis*-platino como agente antitumoral es un reflejo conjunto de las propiedades de los ligantes con las propias del metal.

La especie ADN-(NH₃)₂Pt(II) es un ejemplo, de cómo los metales de transición con número de coordinación cuatro y configuración electrónica d^8 presentan típicamente una geometría cuadrada. En la Figura 2a se puede observar que los orbitales moleculares de enlace quedan ocupados por completo con los electrones disponibles, en cambio la geometría tetraédrica la cual también se puede presentar para metales con número de coordinación cuatro, queda energéticamente desfavorecida debido a que el HOMO es un orbital de anti enlace, además solo uno de los tres orbitales degenerados se llena, los otros dos quedan parcialmente llenos (Figura 2 b).

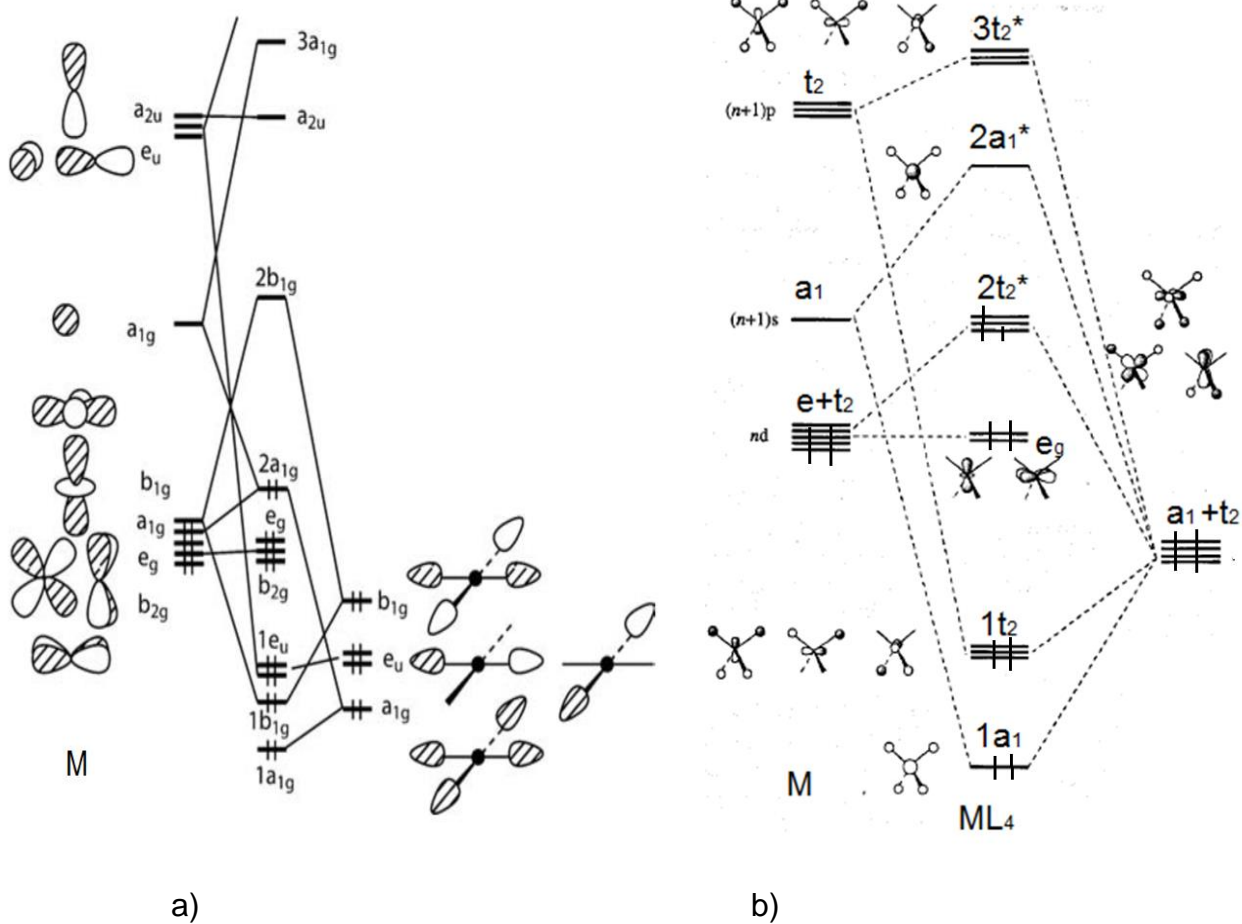


Figura 2. Diagrama de orbitales moleculares para las geometrías a) cuadrada²³ y b) tetraédrica²⁴, para metales con configura d^8 .

Una característica especial que poseen los complejos derivados de platino(II), junto con el paladio(II) y el oro(III)²⁵, es la configuración electrónica d^8 , lo que provoca que estas moléculas se establezcan con 16 electrones en lugar de 18 como es lo usual para los metales de transición. Regresando nuevamente a los orbitales moleculares de la Figura 2.a. se puede observar que solo son requeridos 16 electrones para llenar los orbitales de enlace. El carácter magnético se ve afectado, siendo diamagnéticos.

En resumen, se puede observar por que los derivados de este metal suelen ser ocupados para catalizar diferentes reacciones debido a que el metal puede sufrir ataques nucleofílicos en posición axial. Por lo tanto, la existencia de intermediarios pentacoordinados, a pesar de tener energía elevada, permiten la formación de compuestos de 18 e⁻ lo suficientemente estables como para llevar a cabo reacciones catalíticas.

Hasta el momento se han mencionado diferentes complejos de platino, sin embargo, a pesar de las características ya descritas, en muchos casos se prefiere el uso de otros metales u otras sustancias completamente diferentes, que lleven a cabo la misma función que el derivado de platino. La elección dependerá de distintos factores, uno de los más importantes es la capacidad de que el metal forme un enlace con algún elemento en específico.

La teoría de ácidos y bases de Lewis, plantea que un ácido es una especie capaz de aceptar un par de electrones de otra, y una base es aquella especie que dicho par de electrones de forma que el platino en cualquiera de sus estados de oxidación se considera como un ácido²⁶.

Por otra parte Pearson considera la deformación de la densidad electrónica, para poder clasificar a los ácidos y bases como duros y blandos. Las especies duras son aquellas de tamaño pequeño y densidad electrónica poco polarizable. Mientras que las especies blandas, son aquellas que fácilmente se polarizan y poseen un tamaño grande. Por medio de esta teoría, Pearson resalta el hecho de que los ácidos duros prefieren formar enlaces con las bases duras, y de manera análoga con los ácidos y bases blandas.

Para la teoría de ácidos y bases blandos y duros de Pearson, el platino(II) es considerado como un ácido blando, porque su tamaño es considerado grande y posee un estado de oxidación bajo. Sin embargo, se debe de considerar que tanto los orbitales *d* y *f* no son penetrantes en comparación con los *s* y *p*, por lo cual la densidad electrónica y por ende el radio iónico serán menores según lo que establece Pauling en su relación radio-carga nuclear efectiva, teniendo como consecuencia que pueda formar enlaces con bases de mayor carácter duro. Por lo tanto podrá enlazarse a: halógenos, arsénico, fósforo, azufre y nitrógeno a través de aminas alifáticas, la fuerza de enlace se ordena en la Figura 3⁶

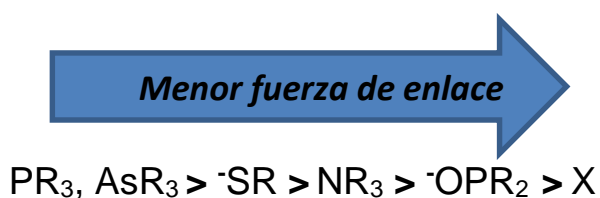
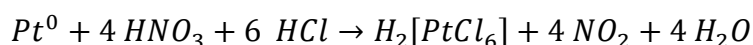


Figura 3. Fuerza del enlace de distintos ligantes con platino(II). R es un grupo orgánico y X representa a los halógenos.

Algunos derivados de platino(II) poseen la siguiente fórmula mínima $[MX_2L_2]$, donde X es un ligante aniónico, y L un ligante neutro, siendo relevantes porque pueden presentar isomería *cis-trans*. Otro tipo de sustancias que sobresalen son las $[MX_4]^{2-}$, que en general son los precursores de todos los demás compuestos.

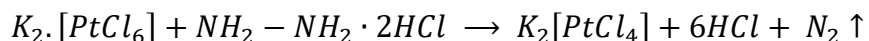
2.1.2.5 Síntesis de materias primas de platino(II)

Como anteriormente se mencionó, una de las pocas maneras de hacer reaccionar el platino metálico es través de agua regia. Por medio de la oxidación de platino(0) a platino(IV), se forma el ácido cloroplatínico como se muestra en la siguiente reacción:



Esquema 1. Síntesis de ácido cloroplatínico

A partir del ácido cloroplatínico, se genera el hexacloroplatinato(IV) de potasio por medio de la reacción con hidróxido de potasio²⁷. Dicha sal es de suma importancia ya que es uno de los principales precursores de platino, al ser tratada con clorhidrato de hidracina, se forma el tetracloroplatinato(II) de potasio (esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de tetracloroplatinato(II) de potasio

El tetracloroplatinato(II) de potasio puede ser sometido a reacciones de sustitución de ligante, por intermediarios de 18 e⁻ que generalmente son pentacoordinados a través de un camino asociativo³ (Figura 4), por ejemplo, la formación de la diclorobistrifenilfosfinaplatino(II).

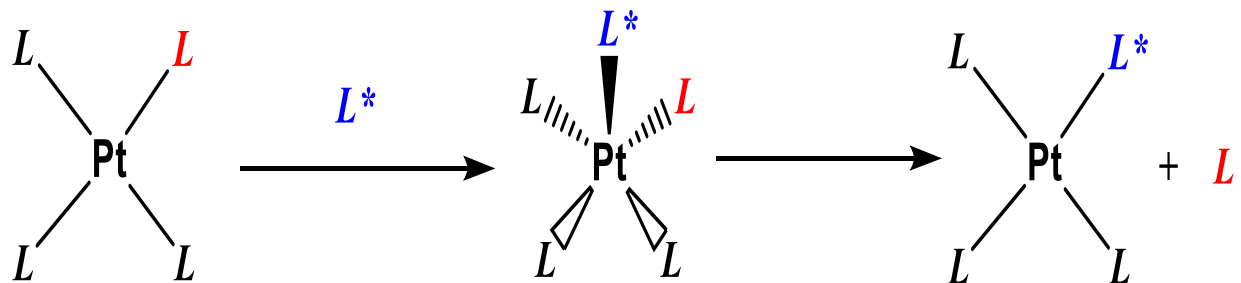


Figura 4. Mecanismo de sustitución de ligantes en complejos cuadrados.

Sin embargo en algunas reacciones de sustitución de ligantes se han reportado algunos intermediarios del tipo $[\text{PtL}_4]^{2+}[\text{PtX}_4]^{2-}$. El caso más representativo es la sal de Magnus (Figura 5). Este tipo de sales presentan características peculiares, una de las más importantes es que en la mayoría de los disolventes son insolubles, los colores que presentan pueden ir desde amarillo, hasta azul, además de que poseen estructura cristalina 1D (Figura 6) la cual se forma a partir de cadenas donde se intercalan el anión y el catión, lo que provoca que los núcleos metálicos puedan interactuar ($d_{\text{Pt-Pt}} \approx 3.25 \text{ \AA}$, para la sal de Magnus), teniendo como consecuencia que muestren carácter de semiconductor o incluso sean fotosensibles²⁸.

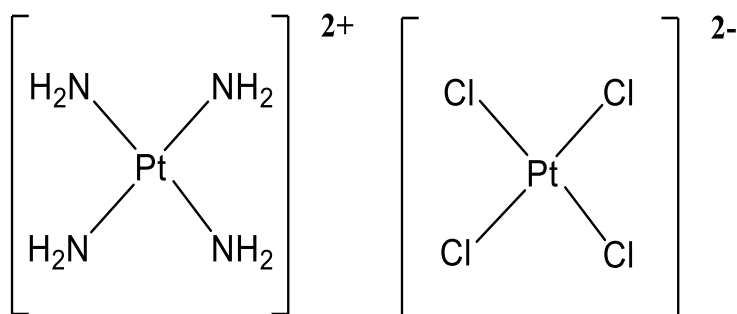


Figura 5. Estructura de la sal de Magnus²⁸

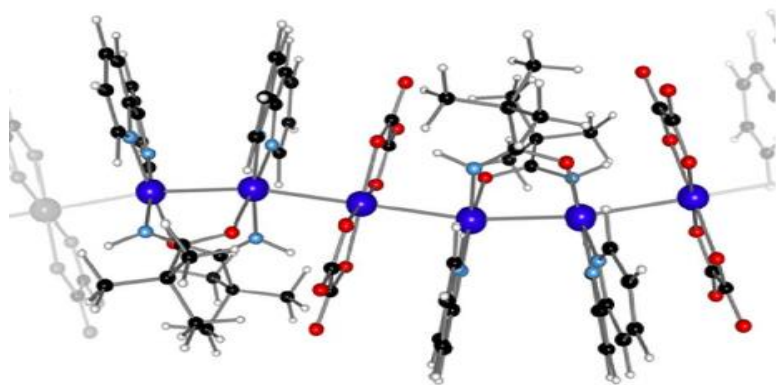


Figura 6. Estructura cristalina de las sales tipo Magnus.

2.2 Fosfinas

Un elemento al cual es afín el platino es el fósforo, el cual posee su propia química la cual es amplia y compleja, de la que solo se abordará una pequeña sección, la correspondiente a los derivados conocidos como fosfinas.

Las fosfinas son derivados del fosfano. En estas un átomo de fósforo poseen tres sustituyentes, los cuales se pueden modificar, y por ende su ambiente electrónico.

Su papel como ligantes se debe a que poseen un par libre de electrones, enlazándose como donadores σ . Sin embargo, si algún sustituyente del fósforo es sustituido por un grupo en el cual este átomo se enlace a un átomo más electronegativo como alcóxidos o halógenos. La fosfina desarrolla un mayor carácter π -aceptor, se puede comparar la capacidad como aceptor de la trifluorofosfina PF_3 con la del carbonilo CO^{29} .

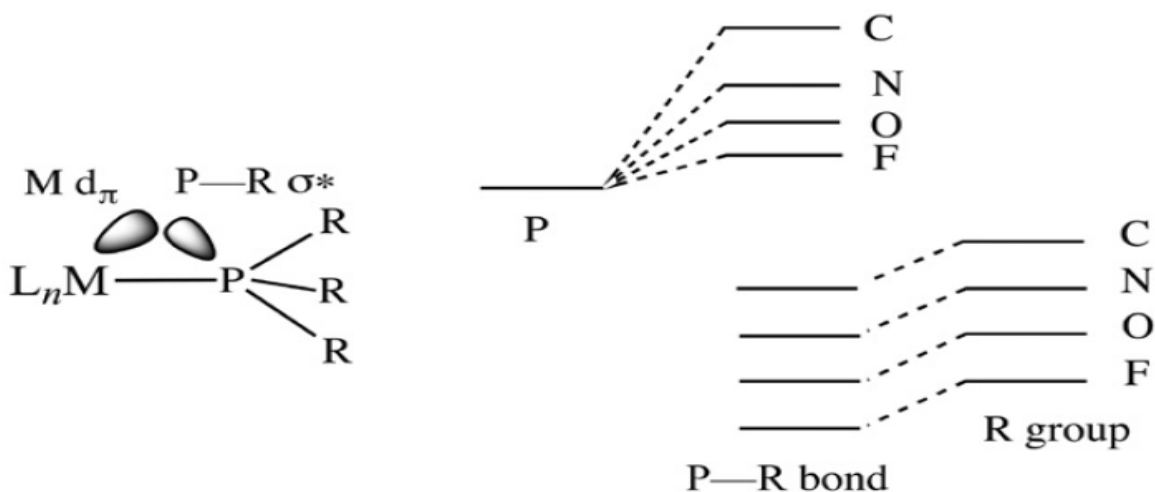


Figura 7. Energía de los orbitales moleculares σ^* del enlace P - R²⁹.

En la Figura 7 se muestra un diagrama de energía para los orbitales moleculares, en donde se puede apreciar que a mayor electronegatividad del sustituyente la energía de los orbitales P-R σ^* disminuye casi a la par de donde se encuentran energéticamente los orbitales d de no enlace del metal, provocando que el fenómeno denominado como retrodonación sea más susceptible de llevarse a cabo, donde el metal dona densidad electrónica de los orbitales d_{π} , hacia los orbitales σ^* ²⁹.

2.2.1 Efecto quelato

Un efecto en particular que se puede presentar en los compuestos de coordinación es el quelato. El efecto quelato se presenta cuando se usan ligantes polidentados, que promueven la estabilidad, algunos factores que contribuyen a ello son:

- Formación de anillos, los de cinco miembros se favorecen, en comparación con otros de menor tamaño, por impedimento estérico (Figura 8).
- Resonancia, dependerá de los átomos donadores y la estructura del ligante, un ejemplo es la 2,4-pentanodiona.
- Entropía, siendo proporcional al número de partículas en el medio, así en una reacción de sustitución de ligantes donde un quelato desplaza a varios monodentados (dependiendo de la cantidad de átomos donadores del quelato), este factor termodinámico aumentará y favorecerá la reacción, como en el caso del esquema 3.
- Cinéticamente se ve favorecido la formación de compuestos con ligantes tipo quelato, ya que una vez que un átomo donador se ha enlazado, los demás requieren una menor energía para realizar lo mismo, debido a la cercanía con el metal³⁰.

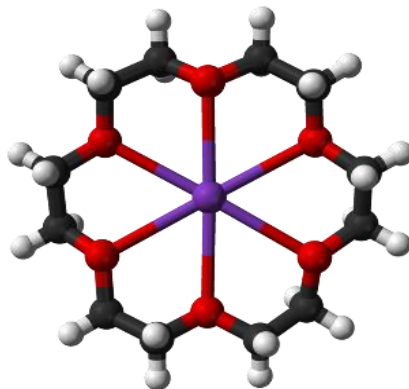
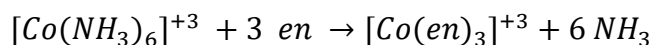


Figura 8. Clorocromato de 6-18 coronapotasio³¹.



Esquema 3. Síntesis de trisetilendiamincobalto(III).

Otra consecuencia del uso de estos ligantes es la modificación de la geometrías, debido a que el ángulo L_1-M-L_2 (sea L un átomo donador del ligante), varía con su uso. Un ejemplo extremo es una geometría octaédrica se convierte en un prisma triangular³⁰, igualmente se puede presentar deformaciones tipo Jahn-Teller.

Debido a que las difosfinas pueden coordinarse como quelato, y a su carácter como base blanda de Pearson su uso como ligantes para formar compuestos de coordinación estables es común.

2.2.2 Ángulo de mordida

El ángulo de cono definido por Tolman²⁹ como el ángulo que se forma entre el metal y los sustituyentes de la fosfina, es una forma de cuantificar el efecto estérico de la misma (Figura 9). Como el ángulo de cono solo puede ser definido para una fosfina monodentada, cuando se tiene un quelato en el cual dos de sus dientes son fosfinas y su unión con el metal es contigua, se define un ángulo entre el metal y los dos fósforos conocido como de mordida, un ejemplo es la bisdifenilfosfinametano (dppm) (Figura 10).

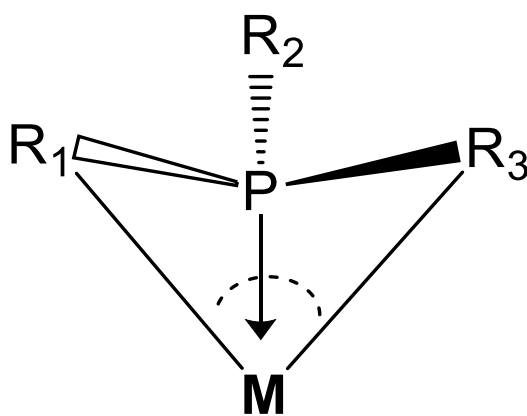


Figura 9. Ángulo de Cono.

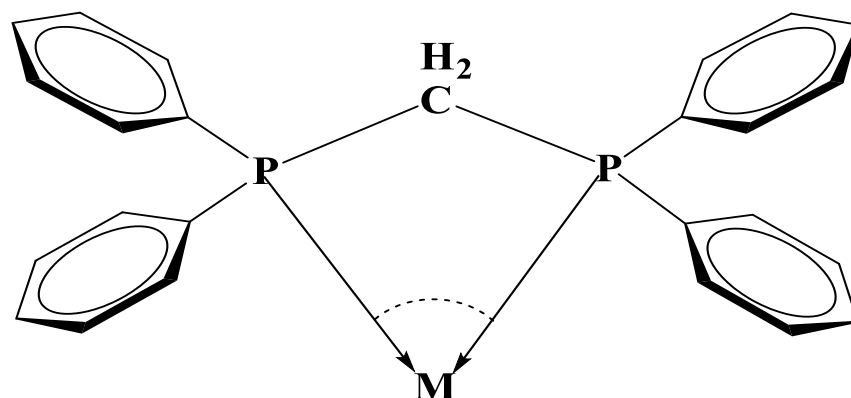


Figura 10. Representación del ángulo de mordida.

Al igual que el efecto quelato, el ángulo de mordida tiene una gran influencia en la geometría que adoptan los compuestos, pues este varía muy poco: para la *dppe* se sabe que es de 71.7° , *dppe* 85.5° y *Xantphos* 107.12° .³²

El uso de difosfinas se debe a la estabilidad que brindan, por medio del ángulo de mordida, asociándose a dos razones principales:

- a) Efectos estéricos sobre el ángulo de mordida, es relativo a las interacciones estéricas, y se modifica por el cambio del puente entre los átomos donadores, pero manteniendo los otros sustituyentes, teniendo como consecuencia directa que al momento de realizar reacciones se modifiquen los estados de transición.
- b) Efecto electrónico, es ocasionado por los cambios en los orbitales, ya que el ángulo de mordida define la hibridación del metal y por consecuencia la energía y reactividad.³³

2.2.3 ^{31}P - RMN y su acoplamiento con ^{195}Pt

Una de las técnicas más usadas en la actualidad para poder caracterizar una sustancia es la resonancia magnética nuclear (RMN), pues brinda la información del entorno magnético de un núcleo. El único requerimiento que se tiene para poder realizar esta técnica es que el núcleo a estudiar tenga un espín diferente de cero $I \neq 0$ y fraccional. Sin embargo, para poder obtener resultados que proporcionen una mayor cantidad de información es deseable que el momento cuadrupolar sea lo más pequeño posible de preferencia cero $Q \approx 0$.³⁴ Como la resonancia se centra en el núcleo se puede distinguir entre los diferentes isótopos de un elemento, las dos condicionantes anteriores serán

distintas, añadiendo la abundancia de cada uno. Los núcleos más favorecidos y comunes son: ^1H , ^{19}F y ^{13}C .

El uso de RMN como técnica de caracterización se debe principalmente a que se puede saber entre que átomos existen interacciones, se sabe que los espines nucleares interactúan magnéticamente entre ellos. A este fenómeno se le conoce como acoplamiento químico y se cuantifica por medio de la constante de acoplamiento J , el acoplamiento químico está definido para la relación entre dos núcleos y se mide en Hz.³⁴

Una ventaja que se presenta al utilizar fósforo es que se puede dar seguimiento a una reacción por medio de RMN, debido a que el isotopo ^{31}P presenta una abundancia del 100 % y un espín nuclear $I = +1/2$.³⁴

Normalmente, la resonancia de ^{31}P , se obtiene desacoplada de protón, debido a que la señal del segundo núcleo mencionado es más intensa, aunque no significa que otros núcleos sensibles también se desacoplen, como el ^{195}Pt que se encuentra en frecuencias cercanas. Lo anterior es de ayuda cuando se trabaja con derivados de dicho metal porque su acoplamiento es fácil de localizar gráficamente, porque se generan señales satélites que se caracterizan por tener un tercio de la intensidad de la señal principal, ya que entre los isotopos activos del platino solo el 195 tiene abundancia relativa significativa para ser detectada de un 33%.³⁵

2.3 Tiolatos

Como ya se ha mencionado otra de las bases con las cuales el platino prefiere enlazarse es el azufre, entorno de este elemento se desarrolla una serie de sustancias conocidas como tiolatos (SR⁻). Al igual que sus análogos con oxígeno, los alcoholes, los tioles son bases de Lewis, el azufre al tener una mayor cantidad de electrones y protones es de mayor tamaño que el oxígeno, así los tioles son blandos en comparación con los alcoholes.²⁶

Los ligantes pseudohalogenos como lo son los tiolatos son de uso común en la química de coordinación. Los ligantes donadores por azufre pueden servir para la obtención de estructuras poco típicas, ya que el calcógeno puede donar más de un par de electrones para formar enlace, de tal forma que se emplean como puentes entre centros metálicos, como

los reportados por Bradley, que a partir de $[Pt_2(\mu-S)_2(PPh_3)_4]$ sintetizó la familia de $[Pt_2(\mu-S)_2(PPh_3)_4PdL]$ algunos ligandos representativos se muestran en la Figura 11.³⁶

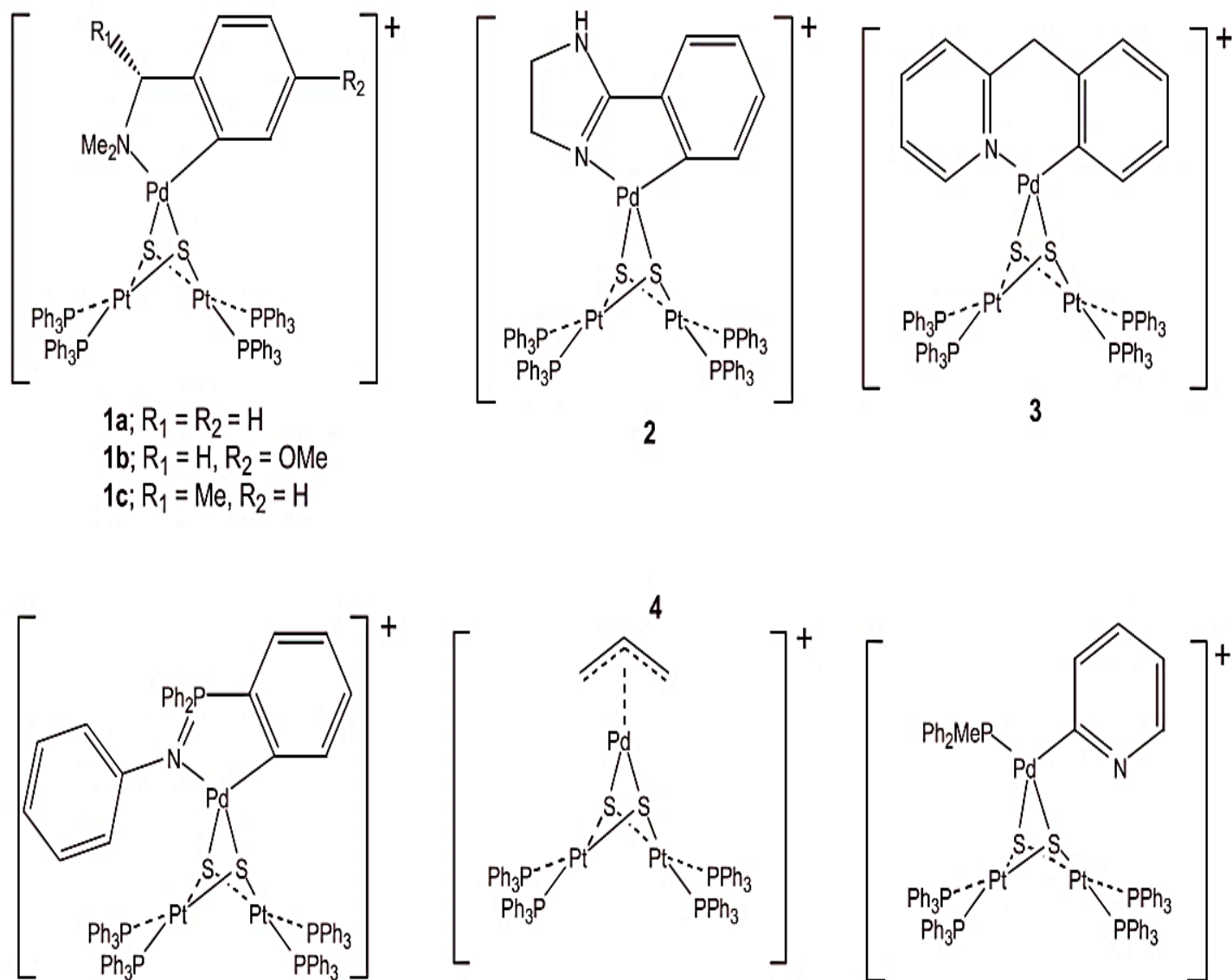


Figura 11. Compuestos con ligantes puente de azufre³⁶.

Entre algunos de los aspectos que se pueden controlar de la reactividad de los tiolatos es su basicidad, la cual depende de la naturaleza del grupo R y de sus sustituyentes. Dicha característica es de vital importancia porque define si las especies sintetizadas con el metal formarán monómeros, dímeros o algún oligómero de orden mayor.

Un elemento que suele ser utilizado para modificar las propiedades de los tiolatos como de muchos otros ligantes es el flúor. El flúor es el átomo con mayor electronegatividad, promoviendo o favoreciendo diferentes fenómenos como la retrodonación, o incluso la formación de puentes de hidrógeno.

2.3.1 Compuestos con platino

Entre algunos de los compuestos reportados con ligantes tiolatos polifluorados, son la gama sintetizada por Rafael Uso,³⁷ donde con apoyo de diferentes fosfinas bidentadas, logró la síntesis de la familia de $[M(SC_6F_5)_2(L-L)]$ donde L-L = dppe, dppm, y M puede ser Ni, Pd o Pt. Cambiando la fosfina por aminas logró la síntesis y caracterización de la familia $(NR_4)_2 [M(SC_6F_5)_4]$ en este caso R= Me, Et, Prop y But³⁸

Otro ejemplo interesante son las síntesis llevadas a cabo por el Dr. Hugo Torrens en la cual el tiolato funciona como ligante puente entre dos núcleos de platino¹³ los cuales han sido ocupados como activadores del enlace C-F.

El uso de ligantes azufrados en derivados de platino ha servido para el estudio de la influencia *trans* sobre el enlace P-Pt, en estudios realizados por Torrens³ y colaboradores en compuestos tipo $[PtSR_F(\text{triphos})](CF_3SO_3)$, donde $R_F = C_6F_4CF_3-4, C_6F_5, C_6HF_4-4, C_6H_4CF_3-4, C_6H_3F_2-2,4, C_6H_4F-2, C_6H_4F-4$ y C_6H_5 , por medio de la comparación de la distancia Pt - P_{trans}, las constantes de acoplamiento entre platino - fósforo, y estudios de carga de Mulliken para el azufre, notaron la tendencia de que a menor número de átomos de flúor en el ligante azufrado es mayor la influencia. De modo que a menor valor en la constante de acoplamiento la influencia *trans* es mayor, como se puede apreciar en la Figura 12.

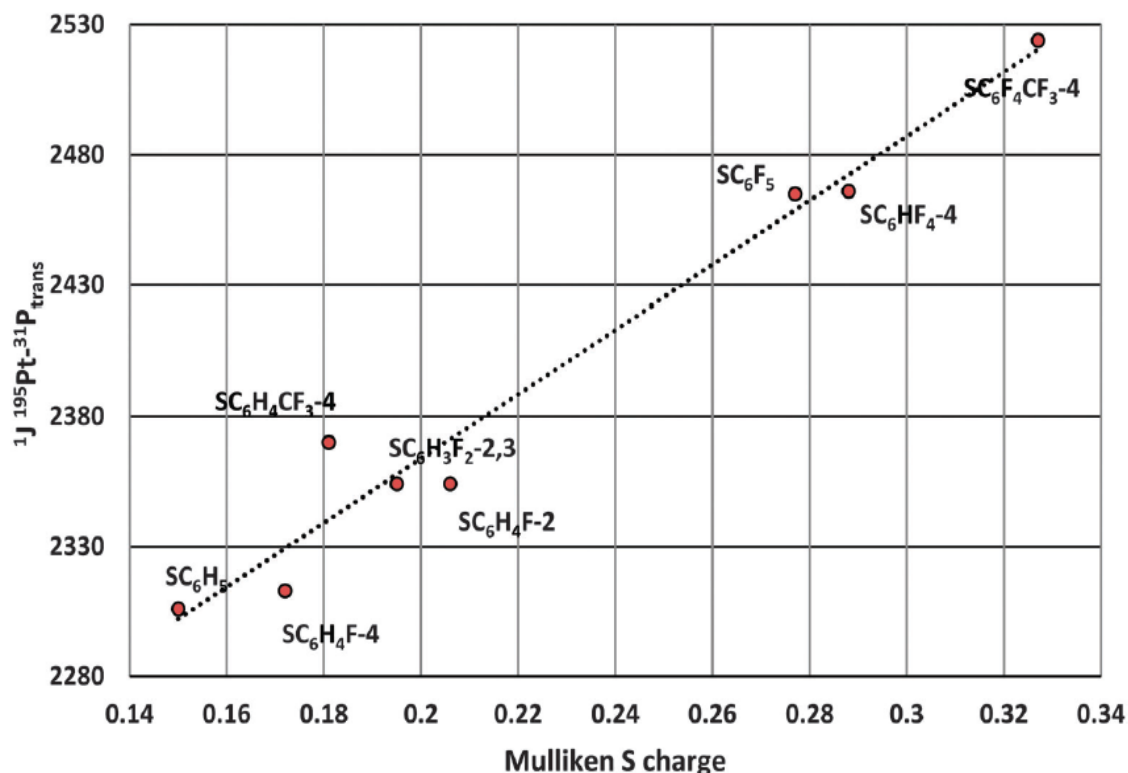


Figura 12. Relación carga de Mulliken S y $1J_{Pt-P}$.³

2.4 Metalofilia

Uno de los metales más usados en la historia de la humanidad, desde el comienzo de las grandes civilizaciones es el oro. Se han encontrado vestigios de dicho material en Bulgaria que datan del año 4000 a.C. Existen medicamentos derivados del oro, el auranofín³⁹ fue el primer anti-artrítico con un metal de transición en su composición.

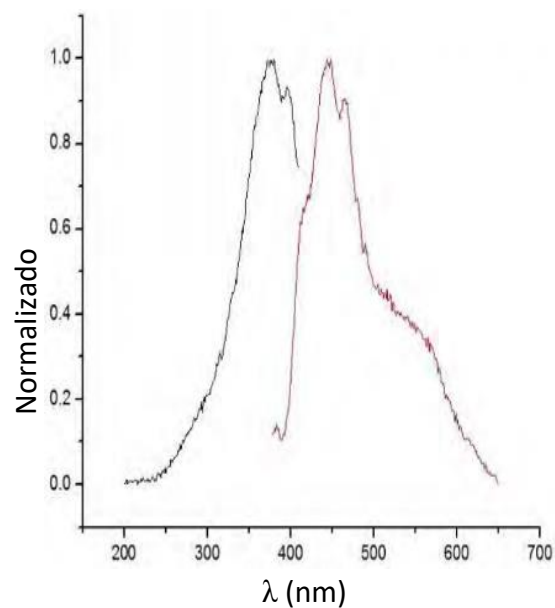
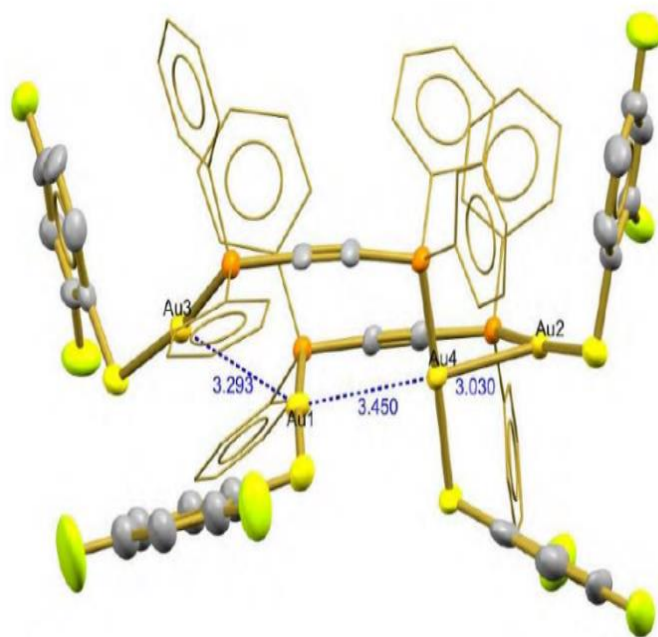
Por lo anterior y al igual que el platino, el oro ha marcado tendencia en la química, desde la alquimia donde se intentaba convertir sustancias en este metal, hasta la actualidad donde existe un sinnúmero de compuestos.

A pesar de todo, en los comienzos la química del oro no era del todo comprendida, como lo marca Puddephatt algunas reacciones y estructuras no podían ser explicadas a través de un modelo de valencia⁴⁰. No fue hasta después del descubrimiento de los efectos relativistas que fue posible explicar muchos de los fenómenos que presenta este metal, como su peculiar color amarillo metálico, otro fenómeno de particular interés que se puede observar en algunas estructuras cristalinas que contiene oro(I), es que la distancia entre

dos átomos de oro es menor a la suma de sus radios de van der Waals aproximadamente 3 Å, por lo cual se podría considerar como un enlace al cual se le conoce como interacción aurofílica.²⁶

Años más tarde se descubrió que el oro no era el único metal en presentar interacciones metal-metal, también se presentan en Pt(0), Ag(I), Cu(I), tal que el fenómeno actualmente se conoce como metalofilia.⁴¹

El gran interés las interacciones metalofílicas se debe a que los compuestos que las presentan suelen tener comportamientos poco esperados, uno de ellos es la luminiscencia, como lo exhibe $[Au_2(SC_6H_3F_2-2,4)_2(\mu-dppa)]$ (Figura 13).



a)

b)

Figura 13. Compuesto $[Au_2(SC_6H_3F_2-2,4)_2(\mu-dppa)]$ que presenta interacciones aurofílicas como se muestra en a) la estructura cristalográfica, además del fenómeno de luminiscencia medido por b) espectro de excitación y emisión.⁴²

2.4.1 Tipo de interacciones

Las interacciones metalofílicas dependen del ligante que se utilice. Algunos de los principales factores que afectan son: el impedimento estérico, la geometría del átomo donador, si tiene la capacidad de coordinarse a más de un centro metálico, a partir de estos se determinará la distancia a la cual los centros metálicos se encuentran uno de otro.

En función del ligante se puede clasificar las interacciones metalofílicas en tres grupos:

- No soportadas, para poder obtenerlas se requiere de ligantes que se coordinen a un átomo de oro a la vez, y poco voluminosos, de forma que permitan el contacto entre los átomos de oro.
- Semisoportadas, donde se requiere del uso ligantes bidentados, para favorecer la interacción. Schmidbaur señala que cuando el ángulo que se forma entre los átomos de oro y el centro del ligante es menor a 90° favorece la interacción ³².
- Totalmente soportadas, donde se hace uso de al menos dos ligantes bidentados, para formar un anillo donde se obliga la interacción (Figura 14).

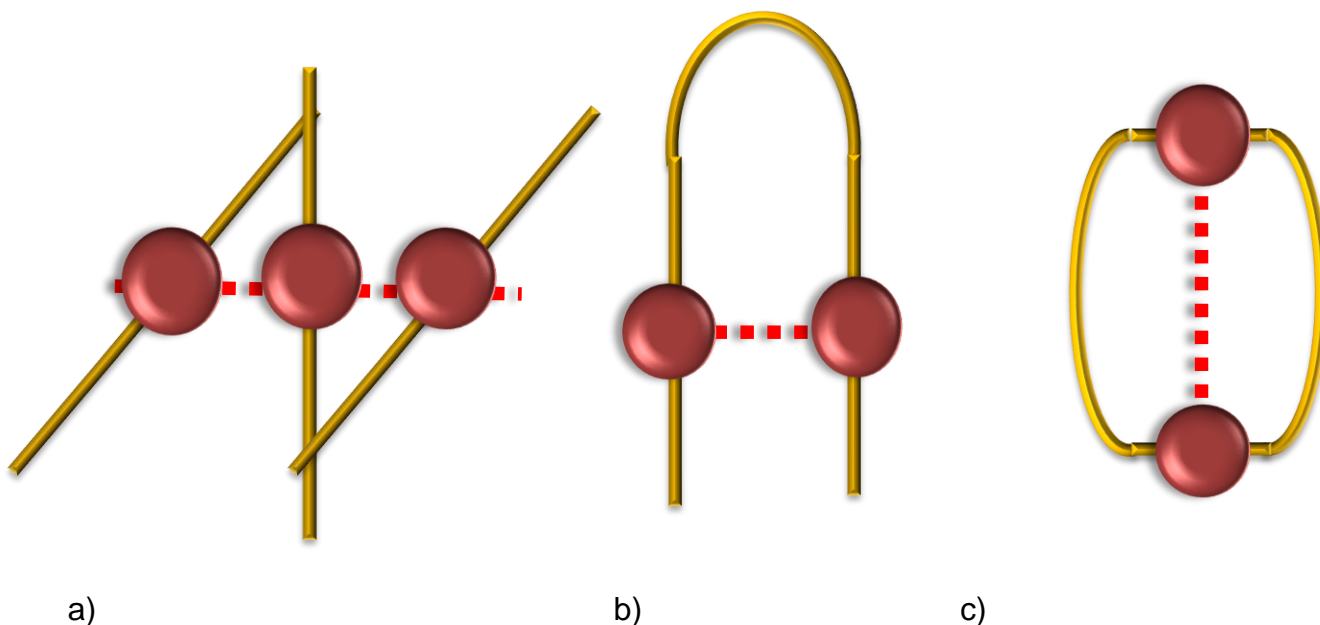


Figura 14. Tipo de interacciones metalofílicas a) no soportadas, b) semisoportadas y c) totalmente soportadas.

2.4.2 Metaloligantes

Debido a los requerimientos de las interacciones metalofílicas, la selección del ligante es sumamente cuidadosa, en el caso de las interacciones semisoportadas, frecuentemente se ocupan ligantes orgánicos; sin embargo, suelen presentar distorsiones geométricas, provocadas principalmente por los sustituyentes de los átomos donadores para disminuir las repulsiones electrostáticas, lo que puede causar que el ángulo M-L-M (metal –ligante-metal) se abra, desfavoreciendo la interacción metalofílica. Por lo anterior, el uso de ligantes que se vean restringidos geométricamente es común, para poder lograrlo existen diversos métodos, por ejemplo tener dobles y triples enlaces como puente entre los átomos donadores o que estén coordinados previamente a otro metal por lo cual tendrán un ángulo definido, a estos últimos se les conoce como metaloligantes.

2.4.2.1 Metaloligantes como soporte de interacciones metalofílicas

En 1960 con el $[(\text{NiN}_2\text{S}_2)_2\text{Ni}]^{2+}$ Busch señaló que los enlaces por puentes disulfuro entre metales son más estables que los análogos con ditioeteres, al punto de que se podían llevar a cabo reacciones con electrófilos. Posteriormente, estas observaciones ayudaron a desarrollar un mecanismo para síntesis de Co-A (Figura15), en este se puede visualizar que los centros metálicos de Cu y Ni son enlazados por medio de puentes de azufre provenientes de dos cisteínas, y que son los responsables de convertir CH_3 y CO en acetil-CoA.⁴³

Otro caso que afirma las aseveraciones hechas por Busch es del complejo rutenio-níquel, el cual es un modelo para entender la acción de la níquel-hierro hidrogenasa.⁴⁴

Se ha comprobado la formación de moléculas tetranucleares níquel - cobre, puenteados por medio de azufres, donde los átomos de cobre presentan interacciones metalofílicas (Figura 16).⁹

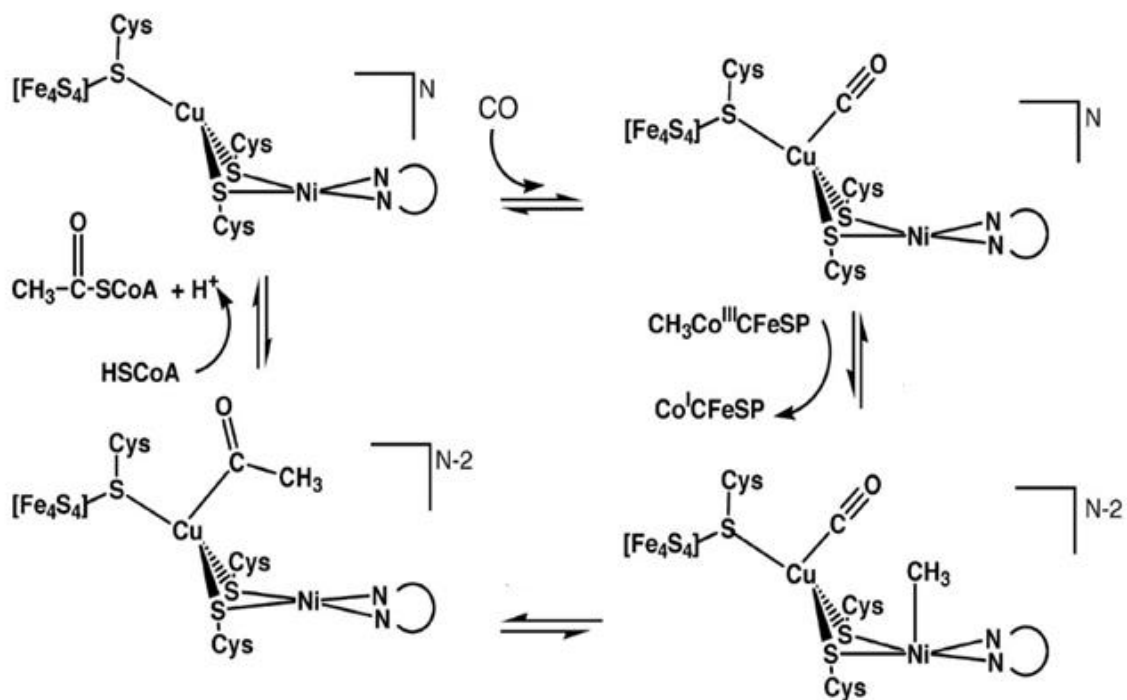


Figura 15. Mecanismo de formación de la acetil coenzima A.³⁸

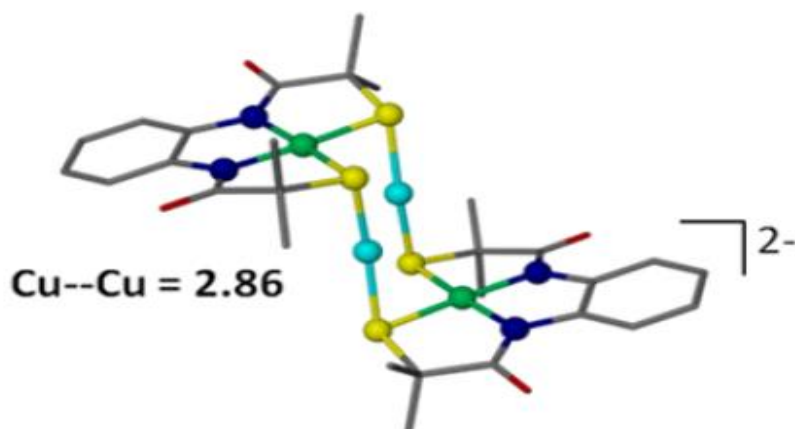


Figura16. Complejo tetra metálico Ni-Cu³⁶.

Otro caso muy interesante son los productos obtenidos por Chen donde a partir de los diferentes metaloligantes de fórmula general $[\text{Pt}(\text{ditiolato})(\text{diamin})]$, en los que el ligante diamin puede ser bpy, dmbpy, phen, Brphen, o dbppy, mientras que el ditiolato : tdt, edt, pdt, y un bloque de construcción del tipo $[\text{M}_2(\text{dppm})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$, siendo el metal cobre o plata, o del compuesto $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2(\text{MeCN})_2]$, se pudieron obtener moléculas tri y tetra

heteronucleares, el esquema de reacción se ejemplifica en la Figura 17, para el caso particular de plata y oro.⁴⁵

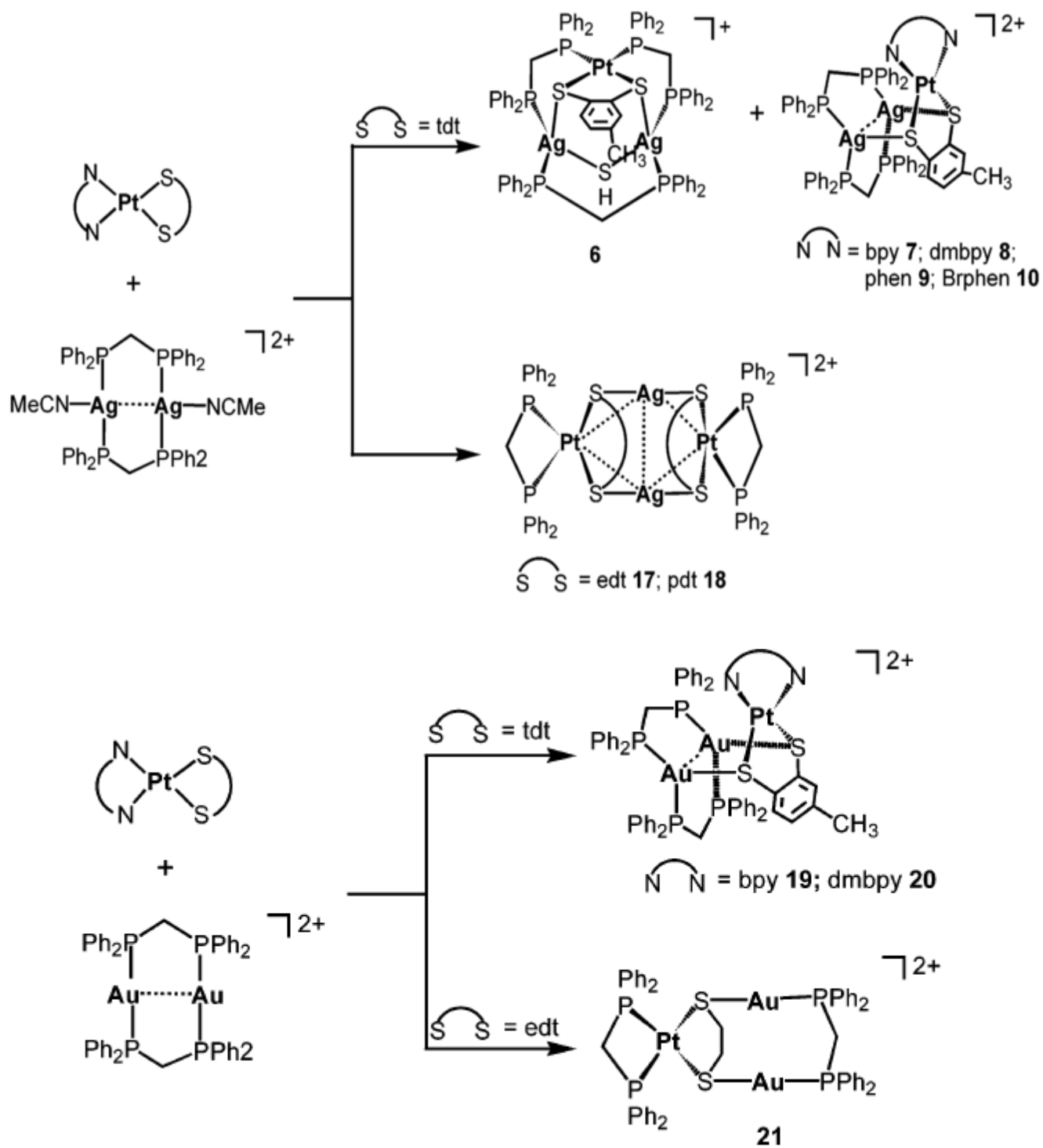


Figura 17. Complejos heteronucleares Au-Pt y Ag-Pt, donde los compuestos 17 y 18 presentan interacción argentofílica.⁴⁵

Los sustancias antes mencionadas, mostraron propiedades luminiscentes provocadas por diferentes fenómenos, es importante resaltar aquellos donde el metaloligante contribuye de manera importante, un caso es el del compuesto 19 que se presenta en la Figura 17, en dicha sustancia existe una transferencia de carga desde el orbital combinado metal-tiolato al π^* de la diamina (Figura18). El mismo comportamiento fue observado en $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{R}(\text{diamin}))]$ por sí solo. Mientras que para el compuesto 20 se conoce que el máximo en el espectro de emisión es provocado por un estado triple $^3[\text{d}(\text{Pt})/\text{p}(\text{S}) \rightarrow \pi^* \text{ diamina}]$ con carácter de la transferencia de carga metal ligante.⁴⁵

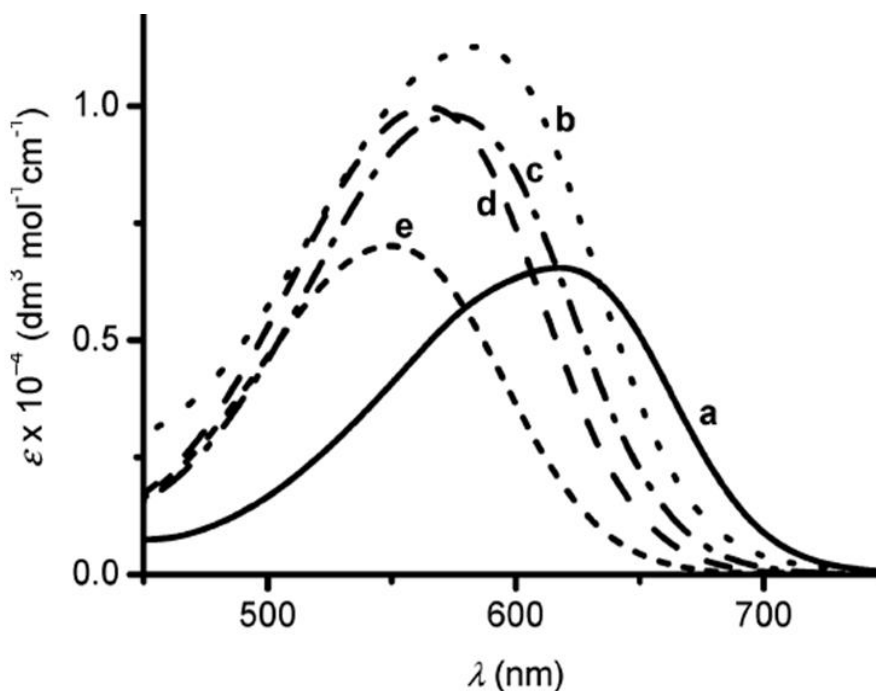


Figura 18. Espectro de emisión del compuesto 19 en (a)THF, (b)acetona, (c) DMF y (e) CH_3CN .⁴⁵

Por último, el metaloligante de platino que es formado insitu en la reacción, es un gran ejemplo de lo discutido hasta el momento. En primer lugar y como lo remarcan los autores el desplazamiento del ligante diamina por la difosfina se debe a la afinidad que tiene el platino por ligantes del segundo tipo sobre los primeros. Lo anterior se debe al carácter de bases de Pearson que presenta cada uno. Segundo, la capacidad que presenta el ligante tiolato para poderse coordinar a más de un centro metálico a la vez y la afinidad que tiene por los metales de transición.

3. Objetivos

- Llevar a cabo la síntesis de derivados de platino(II) de fórmula general $[\text{Pt}(\text{SR}_F)_2\text{dppe}]$ (Figura 21), donde $\text{dppe} = 1,2\text{-bis}(\text{difenilfosfino})\text{etano}$ y $\text{SR}_F = \text{S}(\text{C}_6\text{F}_5)$ **[1]**, $\text{S}(\text{C}_6\text{HF}_4\text{-}2,3,5,6)$ **[2]**, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}2,4)$ **[3]**, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)$ **[4]**, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,5)$ **[5]**, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_1\text{-}2)$ **[6]**, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_1\text{-}3)$ **[7]**, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_1\text{-}4)$ **[8]**, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_1\text{-}2)$ **[9]**, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_1\text{-}4)$ **[10]**, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-}3,5)$ **[11]** (la estructura de los tiolatos se muestra en la Figura 20).
- Caracterizar los productos por medio de IR, EM, ^1H - RMN, ^{19}F - RMN, ^{31}P $\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ - RMN.
- Determinar la influencia *trans* de los ligantes fluoroazufrados en $^1J_{\text{Pt}-\text{P}}$ y $\delta(^{31}\text{P})$.
- Evaluar la influencia de los ligantes fluorados sobre la estructura cristalina de los compuestos.
- Analizar si es posible que los ligantes SR_F , favorezcan el uso de compuestos $[\text{Pt}(\text{SR}_F)_2\text{dppe}]$ como metaloligantes, por medio del ángulo S-Pt-S.

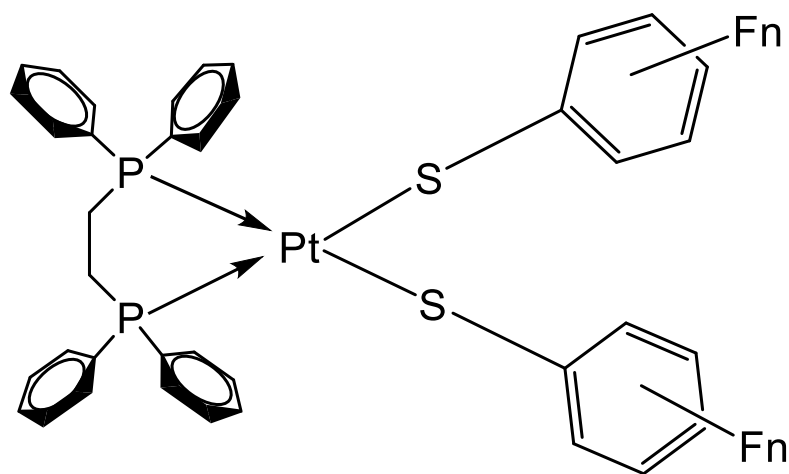


Figura 20. Estructura general de los compuestos [Pt(SR_F)₂dppe].

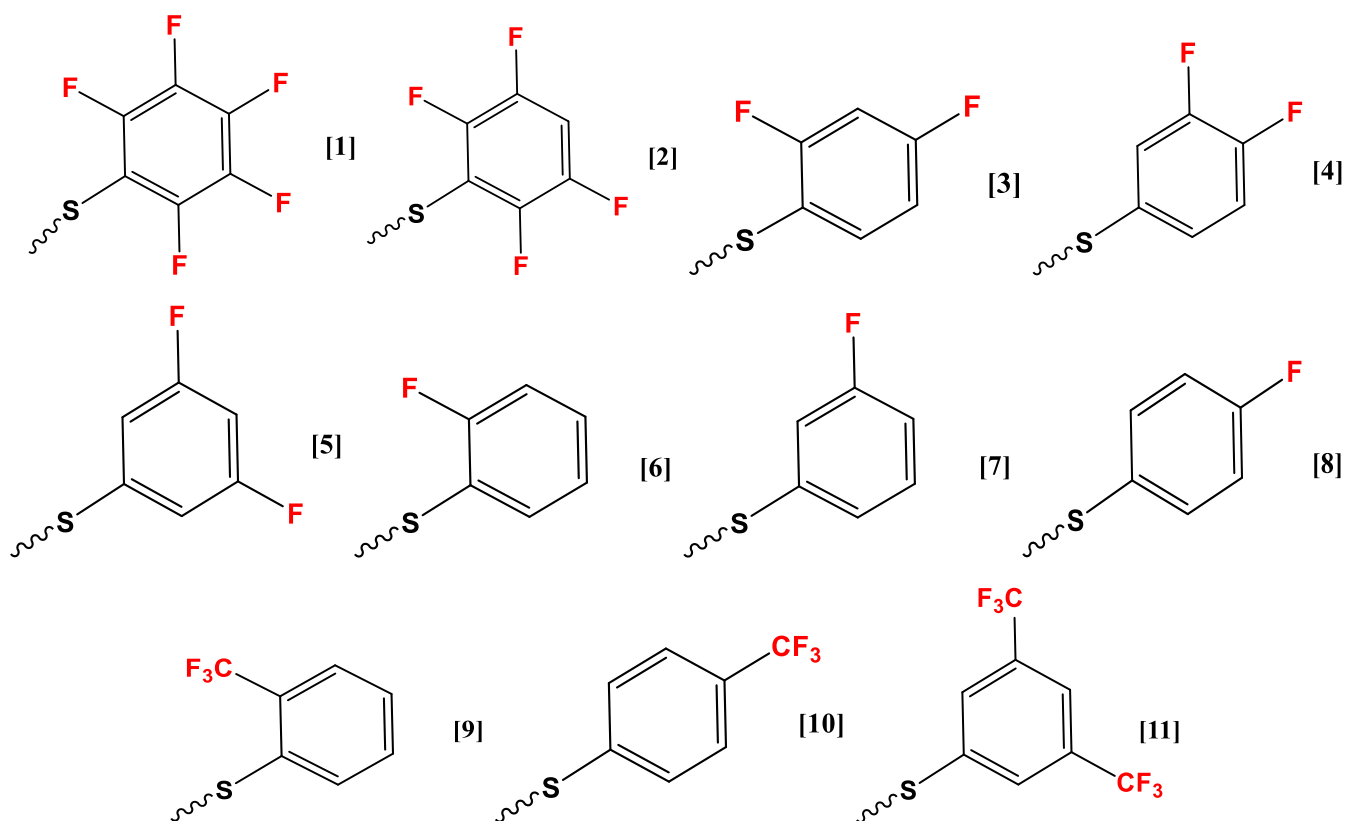


Figura 21. Tiolatos ocupados.

4. Experimental

4.1 Reactivos y equipos

4.1.1 Reactivos

A continuación se presenta la pureza y la fuente comercial de los reactivos utilizados durante formación de los derivados de platino (II) (tabla 1). Las sustancias fueron utilizadas tal cual se obtuvieron del distribuidor sin necesidad de tratamiento previo a las síntesis realizadas.

Tabla 1. Características de los reactivos utilizados.

Reactivo	Marca	% Pureza
Pb(COOCH₃)₂	Merck	98
HSC₆F₅	Sigma Aldrich	97
HS(C₆H₄-2,3,4,5)	Sigma Aldrich	97
HS(C₆H₃F₂-2,4)	Sigma Aldrich	95
HS(C₆H₃F₂-3,4)	Sigma Aldrich	95
HS(C₆H₃F₂-3,5)	Sigma Aldrich	94
HS(C₆H₄F-3)	Sigma Aldrich	95
HS(C₆H₄F-4)	Sigma Aldrich	98
HS(C₆H₄(CF₃)-2)	Sigma Aldrich	96
HS(C₆H₄(CF₃)-4)	Sigma Aldrich	96
HS(C₆H₄(CF₃)₂-3,5)	Sigma Aldrich	97
dppe	Sigma Aldrich	97
K₂[PtCl₄]	Sigma Aldrich	98

Todos los disolventes fueron conseguidos de fuentes comerciales, sin necesidad de tratamiento previo de secado.

4.1.2 Equipos

Los análisis estructurales fueron realizados en la unidad de apoyo a la investigación e industria (USAI) y en el instituto de química de la UNAM (IQ-UNAM).

Los espectros de IR fueron obtenidos por reflectancia total atenuada (ATR), en un equipo FTIR Spectrum RXI Perkin Elmer en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} en la USAI.

Los estudios de análisis elemental se llevaron a cabo en un analizador elemental Perkin Elmer 2400 sensible a carbono, nitrógeno, hidrogeno y azufre, en la USAI.

La espectrometría de masas se realizó por medio de DART⁺ (análisis directo en tiempo real) en un espectrómetro de masas modelo MStation JMS-700 del IQ-UNAM.

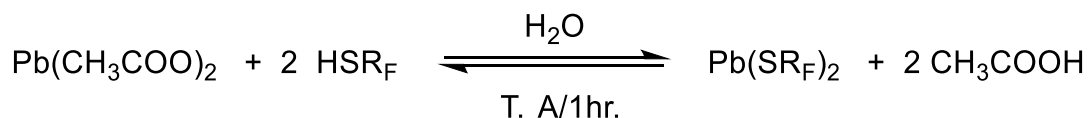
La difracción de rayos X de monocristal, se obtuvo en un difractometro de rayos X-monocristal Gemini (radiación de cobre y molibdeno) con detector Atlas 135 mm de área activa, equipado con baja temperatura Cryojet, los estudios se realizaron a 130 K.

La RMN de los diferentes núcleos fue adquirida en equipos de 400 MHz en la USAI, en el caso de ^1H los espectros fueron referenciados con TMS en un equipo Varian MR y en un Varian VNMRS, los núcleos de ^{19}F y ^{31}P (^1H , ^{19}F) se obtuvieron en el último equipo mencionado, las referencias para los estudios fueron ácido trifluoroacético y ácido fosfórico respectivamente. Se usaron como disolvente CDCl_3 y acetona - D_6 (se especifica en cada compuesto).

4.2 Síntesis de materias primas

4.2.1 Síntesis de tiolatos de plomo(II)

La síntesis de los tiolatos de plomo con formula general $[Pb(SR_F)_2]$, se llevó acabo partiendo de acetato de plomo(II) y el tiol correspondiente como se muestra en el siguiente esquema de reacción:



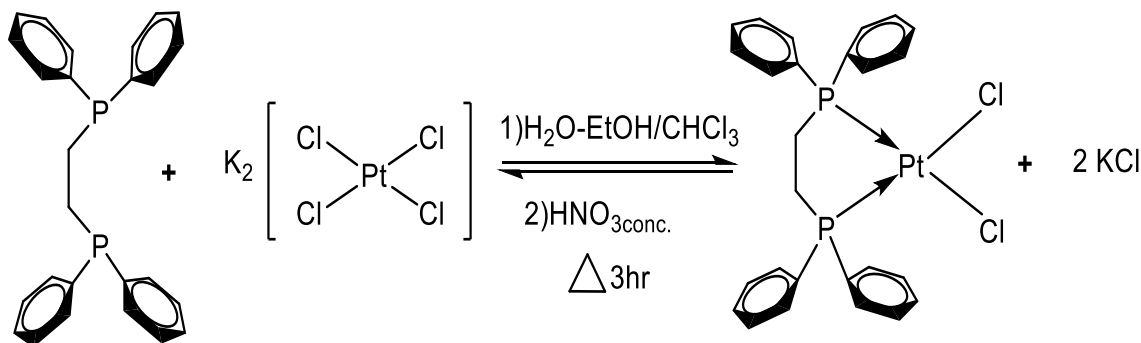
Esquema 4. Síntesis general para los tiolatos de plomo (II).

Se disolvió acetato de plomo (II) en agua destilada y se añadió la cantidad estequiométrica correspondiente de tiol, tras una hora de agitación se observó la formación de un sólido amarillo, después de media hora se filtró y lavó con agua destilada, dejándose secar al vacío. El rendimiento de las diferentes reacciones de síntesis de tiolatos de plomo (II) fue de un mínimo de 90%.

Nota: Como se utilizaron tioles y tiolatos de plomo (II), todas las reacciones se llevaron a cabo en la campana debido a que presentan olores penetrantes. Los residuos de los disolventes fueron separados de los demás, igualmente los sólidos, para posteriormente llevarlos a la unidad de residuos UGA, donde fueron tratados.

4.2.2 Síntesis de $[PtCl_2(dppe)]$

La síntesis de $[PtCl_2(dppe)]$ se llevó a cabo como se indica en el esquema que se muestra a continuación:



Esquema 5. Síntesis de formación de $[PtCl_2dppe]$.

En un matraz bola de 100 mL equipado con barra de agitación magnética se disolvió 1.5 g de tetracloroplatinato(II) de potasio en una mezcla de 10 mL de agua con 40 mL de etanol, a continuación se agregó una disolución de 1.56 g de dppe en 5 mL de cloroformo, se agitó por 20 minutos hasta la aparición de un precipitado rosa, correspondiente a la sal tipo de Magnus (Figura 22).

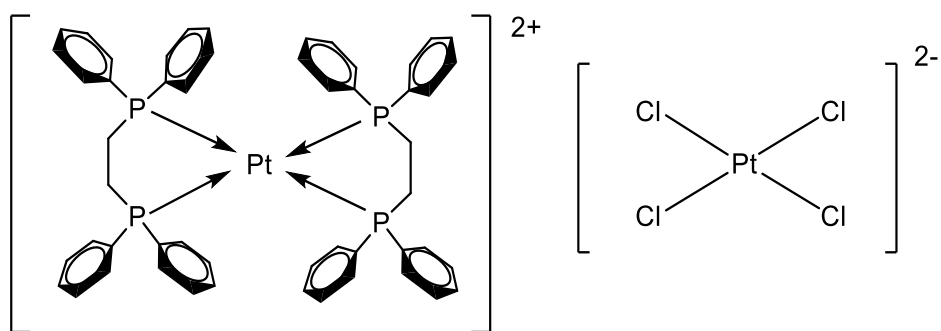
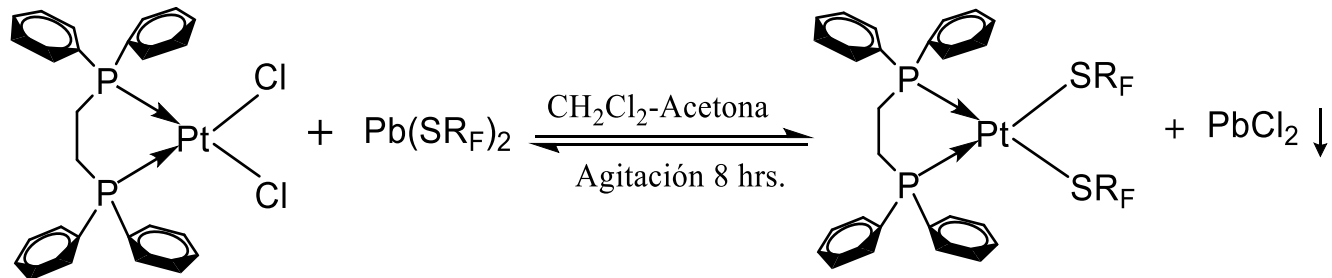


Figura 22. Sal tipo Magnus.

Para poder desestabilizar al intermediario tipo Magnus⁴⁶ es necesario agregar 1 mL de HNO₃ concentrado al 65.7% y calentar hasta reflujo, después de tres horas se puede observar que la mezcla de reacción se torna blanca, correspondiendo a la formación de [PtCl₂dppe]. Una vez obtenido el producto se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente sobre un baño de hielo y agua (debido a que el producto es soluble en cloroformo). A continuación, se filtró al vacío, se lavó con agua fría para eliminar los restos de materia prima de platino y con 3 mL de tolueno frío para eliminar los restos de dppe. El último lavado se debe a que la solubilidad del producto es mayor a la de la dppe en disolventes comunes como acetona y cloroformo. Finalmente, se dejó secar al vacío. El rendimiento de la reacción es del 96%.

4.2.3 Síntesis de los compuestos [Pt(SR_F)₂dppe]

La síntesis de los once compuestos se llevó a cabo de forma similar (esquema 6), a continuación se describe detalladamente la síntesis de [Pt(SC₆F₅)₂dppe].



Esquema 6. Síntesis de reacción general para los compuestos $[\text{Pt}(\text{SR}_F)_2\text{dppe}]$.

En un matraz bola de 50 mL con barra de agitación magnética a una disolución de $[\text{PtCl}_2\text{dppe}]$ (70 mg, 0.105 mol) en 15 mL de cloruro de metileno se agregó la cantidad estequiométrica necesaria de pentafluorobencentiolato de plomo(II) $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ disuelta en 20 mL de acetona (véase nota a). Al contacto con la segunda disolución se notó un cambio de color, la primera pasó de incolora a una amarillo muy tenue, mientras que la segunda en un comienzo era amarillo intenso. Pasadas tres horas se pudo notar claramente la formación de un sólido blanco correspondiente al cloruro de plomo. La mezcla de reacción se dejó un total de siete horas en agitación hasta que por medio de cromatografía en placa fina no se observó restos de materias primas. Posteriormente, se filtró al vacío con una capa celita para eliminar el cloruro de plomo. Finalmente, las aguas madres se dejaron en evaporación lenta, con lo cual se obtuvieron monocristales. El producto se obtuvo con un rendimiento del 97%.

Notas:

- a) En las demás síntesis se agregó directamente el tiolato de plomo a la disolución de $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$ en cloruro de metileno. Cabe aclarar que en la mayoría de los casos los tiolatos de plomo solo son parcialmente solubles en diclorometano; sin embargo, se aprovecha la mínima solubilidad de las sustancias, por lo cual requiere mayor tiempo de agitación.
- b) En los casos donde se observó que pasadas más de doce horas de reacción se observaban rastros de materia prima, se realizó columna para separar el producto

ocupando como eluyente cloruro de metileno-hexano en proporciones 70:30 respectivamente.

c) No en todos los casos se pudo obtener monocristales, en algunos otros se tuvo que realizar recristalización con mezcla CH₂Cl₂-acetona, el primero en la mínima cantidad posible o por medio de difusión de acetona en hexano.

En la siguiente tabla se resumen los rendimientos de las síntesis realizadas.

Tabla 2. Rendimientos de reacciones para síntesis de los compuestos [Pt(SRF)₂dppe].

Producto	Rendimiento (%)	Producto	Rendimiento (%)
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ dppe]	97	[Pt(SC ₆ H ₄ F-3) ₂ dppe]	88
[Pt(SC ₆ HF ₄ -2,3,5,6) ₂ dppe]	92.	[Pt(SC ₆ H ₄ F-4) ₂ dppe]	80
[Pt(SC ₆ H ₃ F ₂ -2,4) ₂ dppe]	93	[Pt(SC ₆ H ₄ (CF ₃)-2) ₂ dppe]	89
[Pt(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,4) ₂ dppe]	65	[Pt(SC ₆ H ₄ (CF ₃)-4) ₂ dppe]	91
[Pt(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5) ₂ dppe]	98	[Pt(SC ₆ H ₄ (CF ₃) ₂ -3,5) ₂ dppe]	68
[Pt(SC ₆ H ₄ F-2) ₂ dppe]	70	-----	

Como se puede observar en la tabla 2 de manera general el método de síntesis es óptimo para la obtención de los compuestos, en el caso de [Pt(SC₆H₃F₂-3,4)₂dppe] se detectó descomposición en las aguas madres debido a un fuerte aroma a tiol después de unos días en evaporación lenta, y al cambio de coloración de amarillo a naranja por lo cual se realizó columna como método de purificación.

5. Resultados y análisis

En el siguiente apartado se describen los resultados de los análisis de caracterización de los compuestos sintetizados.

Análisis elemental

A continuación se presentan los resultados de análisis elemental de las sustancias sintetizadas.

Tabla 3. Análisis elemental del porcentaje de carbono

Compuesto	% C teórico	%C experimental	% Error
[PtCl ₂ dppe]	47.00	47.89	1.89
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ dppe]	46.02	47.45	3.11
[Pt(SC ₆ HF ₄ -2,3,5,6) ₂ dppe]	47.75	48.46	1.49
[Pt(SC ₆ H ₃ F ₂ -2,4) ₂ dppe]	51.64	51.53	0.22
[Pt(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,4) ₂ dppe]	51.64	50.56	2.13
[Pt(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5) ₂ dppe]	51.64	52.27	1.22
[Pt(SC ₆ H ₄ F-2) ₂ dppe]	53.83	55.640	3.36
[Pt(SC ₆ H ₄ F-3) ₂ dppe]	53.83	53.60	0.43
[Pt(SC ₆ H ₄ F-4) ₂ dppe]	53.83	54.32	0.90
[Pt(SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2)) ₂ dppe]	50.69	50.97	0.55
[Pt(SC ₆ H ₄ (CF ₃ -4)) ₂ dppe]	50.69	49.36	2.63
[Pt(SC ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ -3,5) ₂ dppe]	46.54	49.46	6.26

En la tabla anterior solo se exhibe el porcentaje de carbono que poseen los productos, omitiéndose el hidrogeno y azufre, debido a que los compuestos que contienen enlaces C - F suelen presentar desviaciones muy elevadas en análisis elemental, debido a la fuerza de enlace, lo que no permite un completa disociación, segundo la cantidad de enlaces C - F que se logra disociar no solamente lo hace para convertirse en los óxidos de carbono sino también en ácido fluorhídrico, este al ser tan reactivo interactúa con el detector, lo que provoca una lectura errónea, debido a que la técnica se basa en la cuantificación de C, H,S y N por medio de sus óxidos.⁴⁷

5.1 Compuesto: [PtCl₂dppe]

En la presente sección se exhibe el análisis de IR, masas, ¹H - RMN y ³¹P {¹H} - RMN para la materia prima [PtCl₂dppe]. En la tabla 4 se presentan algunas propiedades físicas del compuesto.

Tabla 4. Propiedades de [PtCl₂dppe].

Propiedad	
Aspecto físico	Sólido blanco cristalino
Punto de fusión.	No se observa por debajo de 250 °C
Solubilidad	CH ₂ Cl ₂ >CHCl ₃ > Acetona

IR

En la Figura 23 se muestra el espectro de IR de la materia prima [PtCl₂dppe].

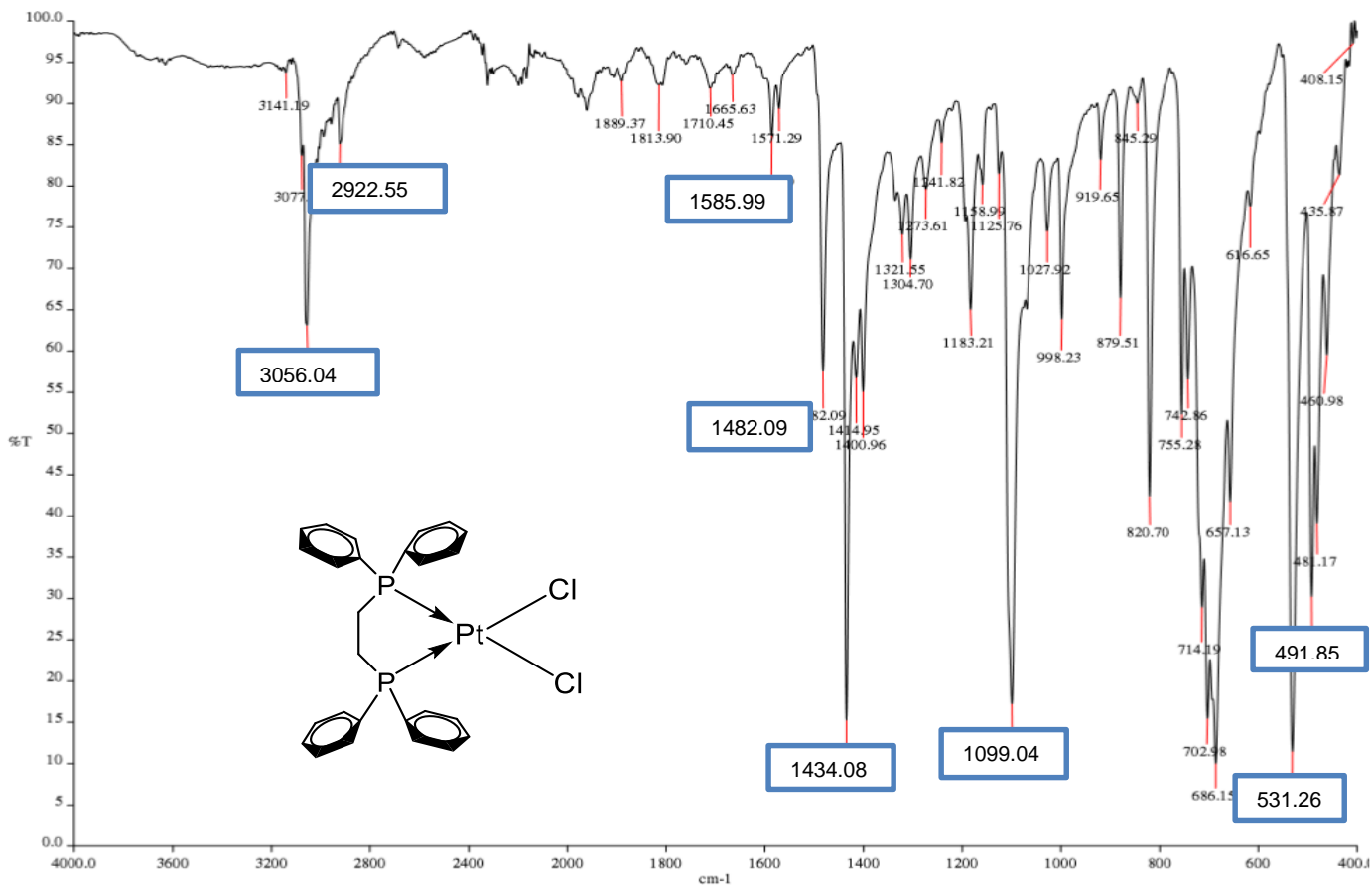


Figura 23. Espectro de IR del compuesto [PtCl₂(dppe)].


En el espectro de IR se observa claramente las señales correspondientes a la parte orgánica del compuesto de platino, de manera que la señal característica de los anillos aromáticos en 3059 cm^{-1} es provocada por los estiramientos de los protones en los fenilos, las de 1590 , y 1475 cm^{-1} por los enlaces C - C en el sistema aromático y los sobretonos que van de 1675 a 1974 cm^{-1} . Igualmente se presenta en 2925 cm^{-1} la señal propia de la vibración asimétrica de los protones en el etano.⁴⁸

Mientras que en la zona 480 a 550 cm^{-1} se pueden observar dos señales muy intensas en 532 cm^{-1} y 493 cm^{-1} , así como en 1100 cm^{-1} , estas son provocadas por las vibraciones simétricas y asimétricas del enlace P - C_{aromatico}.⁴⁸

Las señales presentes entre 660 a 750 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones H₂C - P, sin embargo, se traslapan con las provocadas por los anillos bencénicos que se presentan en la misma zona.

Las asignaciones se resumen en la tabla 5.

Tabla 5. Asignación de las señales de IR de [PtCl₂dppe].

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
C-P	1099	Estiramiento C - P
	531	v C - P
	491	v C - P
	755 a 657	sobretonos
-CH ₂ -CH ₂ -	2922	v asimétrica C - H
	2901	v simétrica C - H
	1434	Doblamiento tipo tijera
	3056	Estiramiento C - H
	1585 y 1482	v C - C
	1889 a 1665	Flexiones fuera del plano
	755 a 657	Sobretonos

RMN

Una de las principales evidencias para afirmar que se ha obtenido el derivado deseado se obtiene por medio de resonancia, sobre la muestra se realizaron estudios de ¹H – RMN y ³¹P {¹H} – RMN, esto estudios se realizaron en CDCl₃.

En la Figura 24 se presenta el espectro de ^1H – RMN de $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$. Se pueden ubicar dos señales la primera en 1.58 ppm y la segunda en 2.10 ppm ambas pertenecen a residuos de disolvente, agua y a acetona respectivamente.

En 2.27 ppm se puede notar un doblete que tiene por origen los protones de los metilenos, al contrario de lo esperado (un triplete que integre para cuatro protones), la señal se desdobla para generar la que se observa en el espectro, esto se debe a que una vez que se ha formado el enlace ente los fósforos del ligante y el metal se forma un anillo de cinco miembros el cual impide la libre rotación de los protones en los carbonos alifáticos provocando que se puedan distinguir entre ellos.

En la zona de los aromáticos se presentan dos señales, la primera en 7.4 ppm, que es el traslape del protón que se encuentra en posición *para* al fósforo y los que se encuentran en *meta*, al contar con cuatro fenilos químicamente y magnéticamente similares la integral de es de **12**. La segunda señal que parece en 7.8 ppm pertenece a los protones en *meta*, que integrar para **7.6** protones.

En la Figura 24 se muestra el espectro de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, se observan tres señales la principal con 50 de intensidad en 38.95 ppm y dos satélites con intensidades relativas 1:3:1 con respecto a la central. El desplazamiento químico reportado para el compuesto es de 41.9 ppm⁴⁹, pero no se conoce la magnitud del campo magnético donde se realizó el experimento, por lo cual no representa un factor para determinar si es el producto o no. A pesar de lo anterior esta señal es de gran relevancia debido a que demuestra el acoplamiento entre los núcleos de ^{195}Pt y ^{31}P ello brinda evidencia de la posible existencia del enlace metal – ligante. Al comparar el dato de la constantes de acoplamiento experimental, $^1J_{\text{Pt}-\text{P}} = 3628.2$ Hz, con la reportada $^1J_{\text{Pt}-\text{P}} = 3622$ Hz, ambos datos se pueden considerar iguales, dicho parámetro a diferencia del anterior proporciona evidencia de que es el compuesto sintetizado podría ser el deseado.

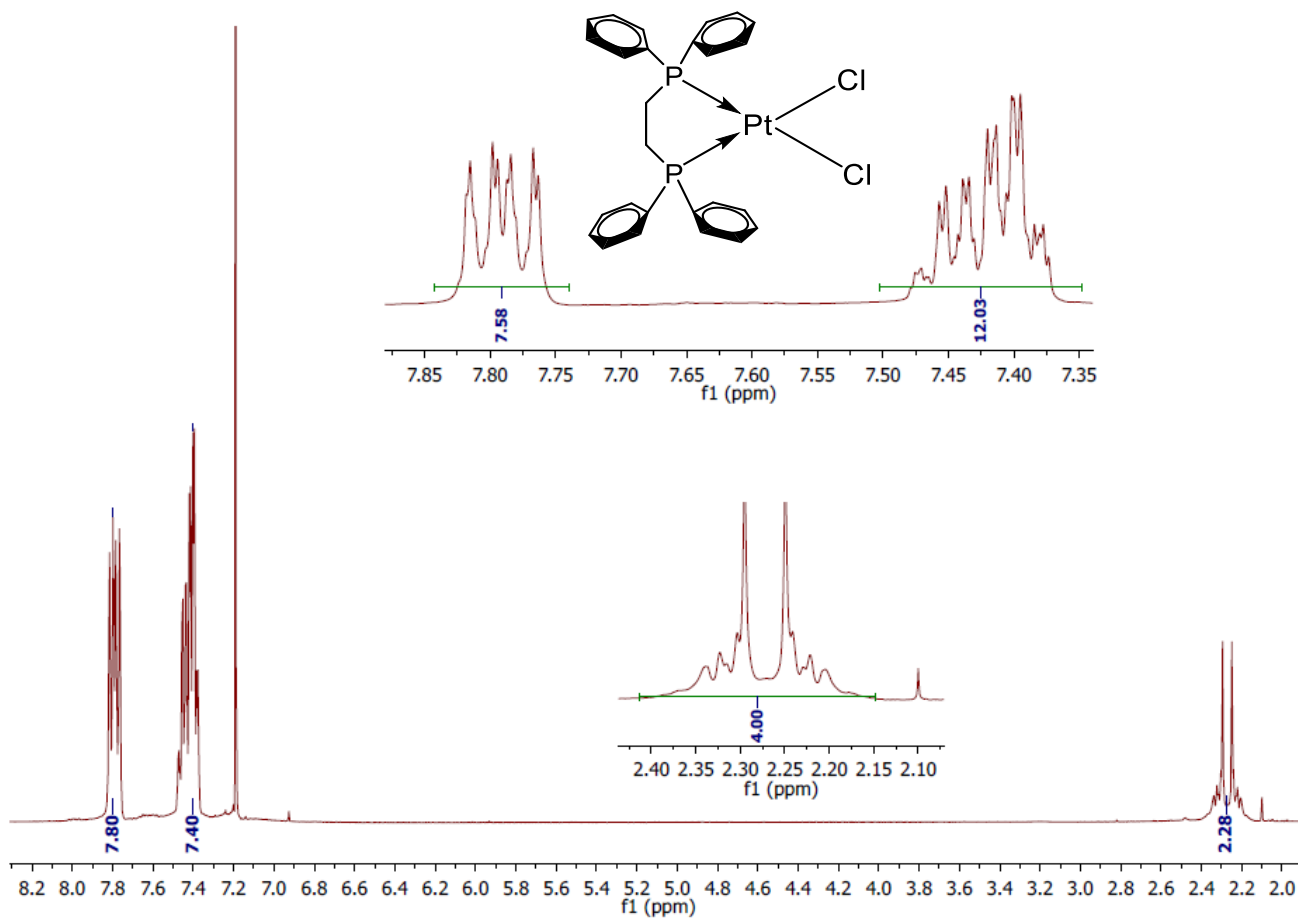


Figura 24. Espectro de ^1H - RMN de $[\text{PtCl}_2\text{dppe}]$.

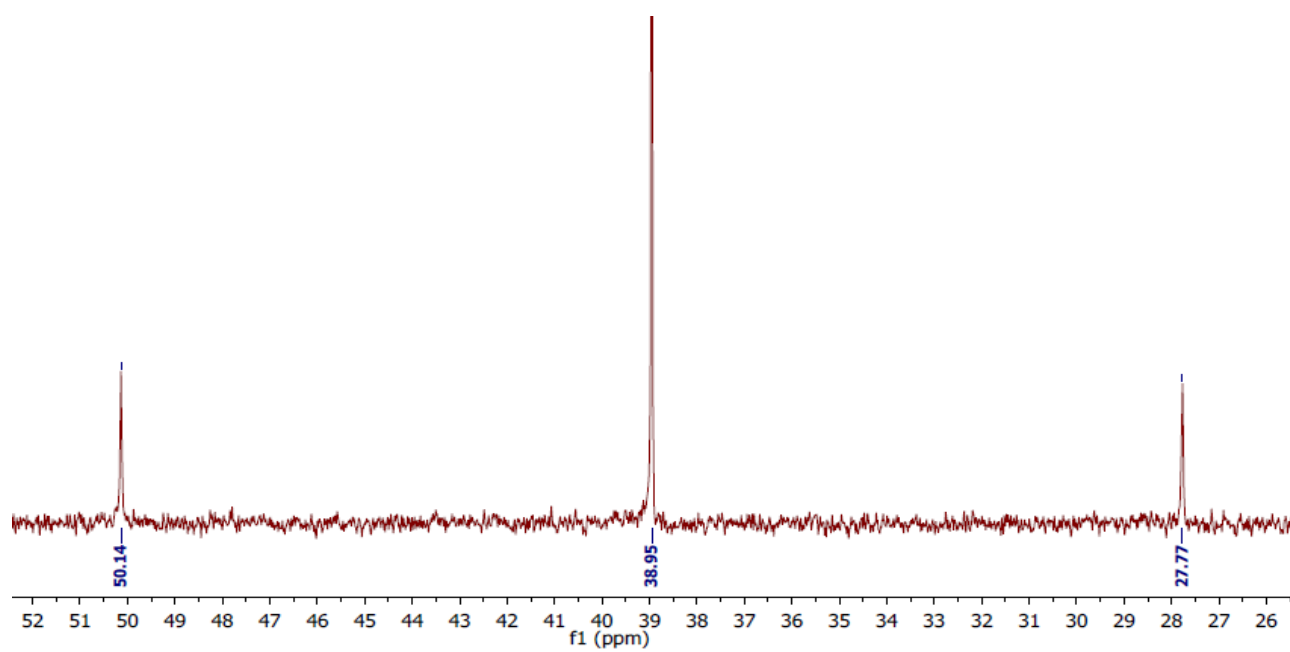


Figura 25. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - RMN de $[\text{PtCl}_2\text{dppe}]$.

5.2 Compuesto 1: [Pt(SC₆F₅)₂dppe]

En la presente sección se muestran los análisis de IR, masas, ¹H - RMN, ³¹P {¹H, ¹⁹F} - RMN, de [Pt(SC₆F₅)₂dppe]. Se presenta en la tabla 6 algunas propiedades físicas del compuesto 1.

Tabla 6. Propiedades de [Pt(SC₆F₅)₂dppe].

Propiedad	
Aspecto físico	Sólido amarillo claro
Punto de fusión.	Descompone en 195 °C
Solubilidad	CH ₂ Cl ₂ >CHCl ₃ >acetona

IR

En la Figura 26 se muestra el espectro de IR de [Pt(SC₆F₅)₂dppe], se remarcan las señales características de cada grupo funcional. Las mismas se detallan en la tabla 7.

Tabla 7. Asignación de las señales de IR del [Pt(SC₆F₅)₂dppe].

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
C-F	1473	Estiramiento C - F
	1077	v C - F
	970	v C - F
C-P	1105	Estiramiento C - P
	535	v C - P
	485	v C - P
	751 a 659	Sobretonos
-CH ₂ -CH ₂ -	2932	v asimétrica C - H
	2870	v simétrica C - H
	1437	Doblamiento tipo tijera
	3077	Estiramiento C - H
	1503	v C - C
	1978 a 1574	Flexiones fuera del plano
	751 a 659	Sobretonos

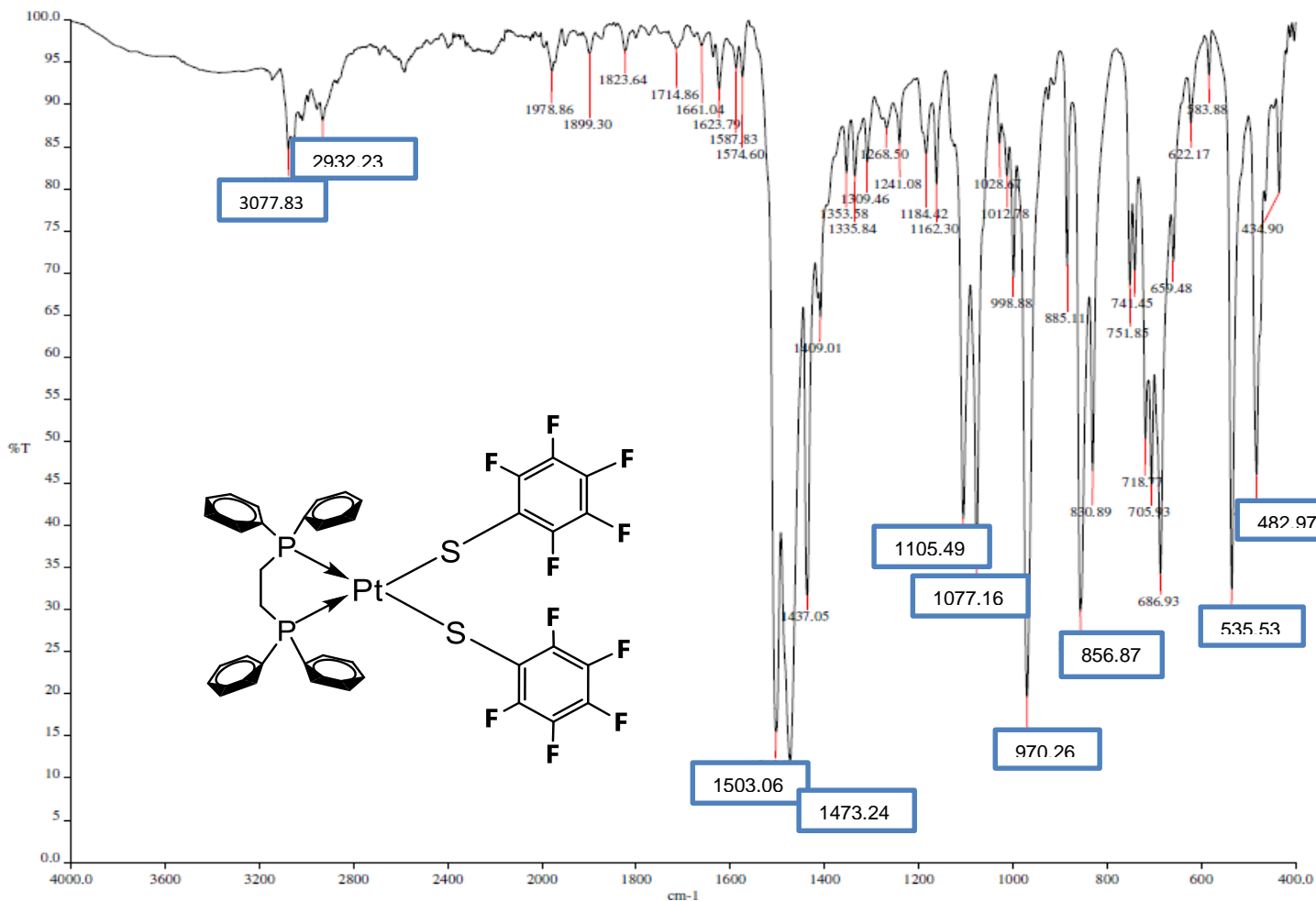


Figura 26. Espectro de IR de [Pt(SC₆F₅)₂dpep].

EM

En la Figura 27 se muestra el espectro de masas del compuesto 1, que va de 0 a 1000 m/z, donde se presentan las estructuras de los fragmentos que originan las señales de mayor relevancia para el análisis.

En 792 m/z se puede observar el pico base corresponde al fragmento donde se ha perdido un tiolato como ligante

Del lado derecho del pico base se presenta el ión molecular, con un 5% de intensidad, el cual tiene una relación masa carga que pertenece al valor de la masa del producto más uno. Dicha señal se compara con el patrón isotópico modelado con Chem Draw®, son iguales, por lo cual es una confirma extra de que posiblemente sea el producto deseado.

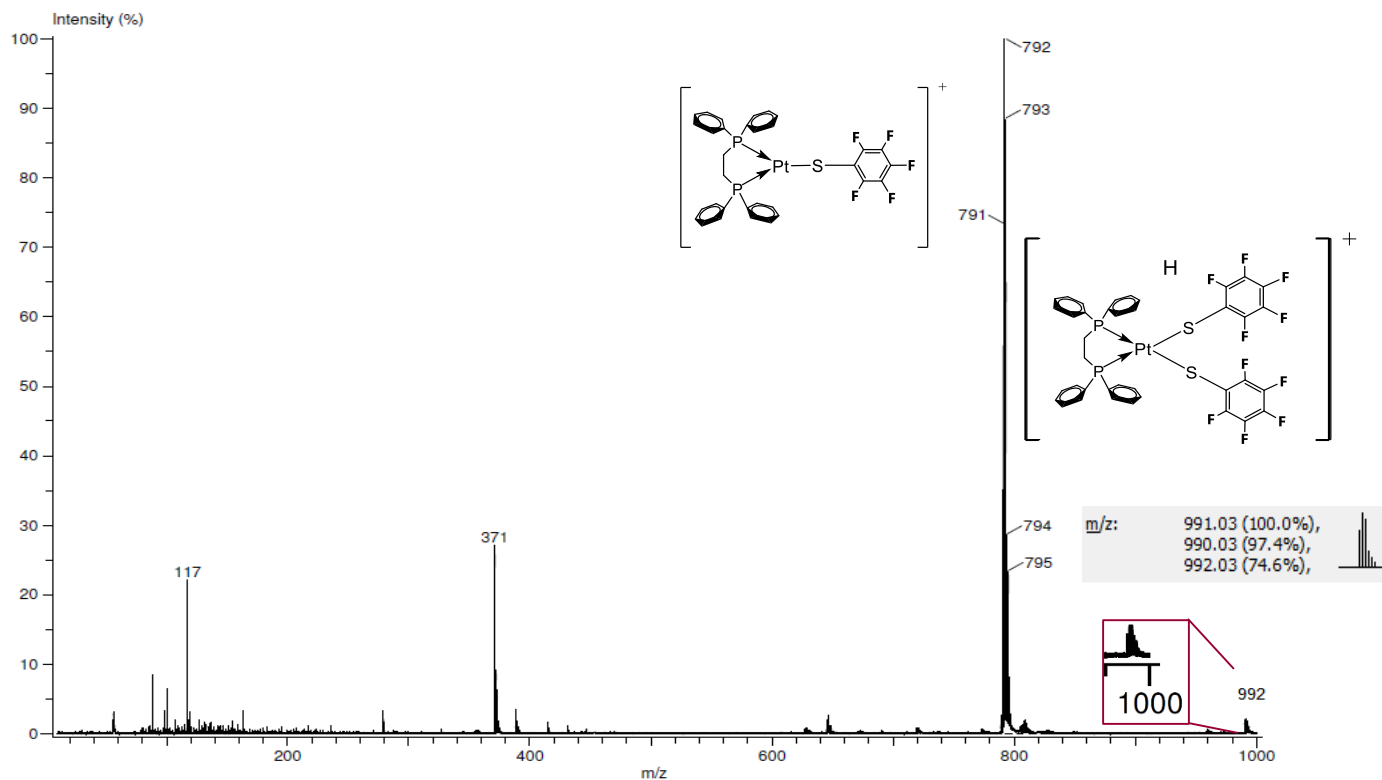


Figura 27. Espectro de masas de $[Pt(SC_6F_5)_2dppe]$.

RMN

El espectro de 1H - RMN se puede ver en la Figura 28. En 2.27 ppm se tiene el multiplete que integra para **4** generado por los protones en los metilos de la dppe.

Entre 7.37 a 7.63 ppm se tiene un multiplete, que integra para **12**, el cual se ha designado como traslape de las señales de los protones en posiciones 3 y 4 de los anillos de fenilo en el ligante difosfina.

En 7.77 ppm se tiene un multiplete que integra para **6.70** protones esa señal es atribuible a los protones en *orto*. En 7.89 ppm se ve otro grupo de señales que posee la misma multiplicidad que el primero este integra para **1.33** protones, entre ambos se obtiene la cantidad de protones esperados para dicha posición.

Los estudios fueron realizados en $CDCl_3$ como disolvente.

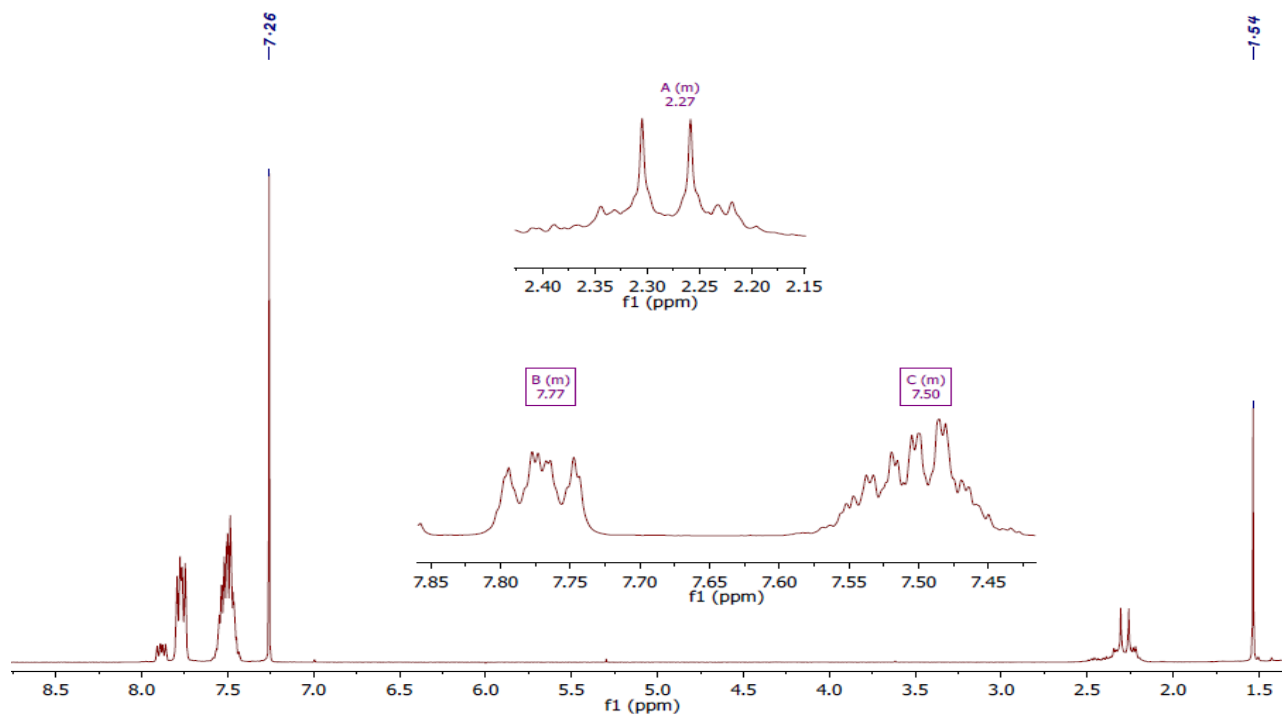


Figura 28. Espectro de ¹H - RMN de [Pt(SC₆F₅)₂dppe].

Finalmente, en el espectro de ³¹P {¹H, ¹⁹F} (Figura 29), se puede observar un singulete con las señales satélites generadas por el enlace con ¹⁹⁵Pt en 45.51 ppm y que posee una ¹J_{Pt - P} = 3628.8 Hz

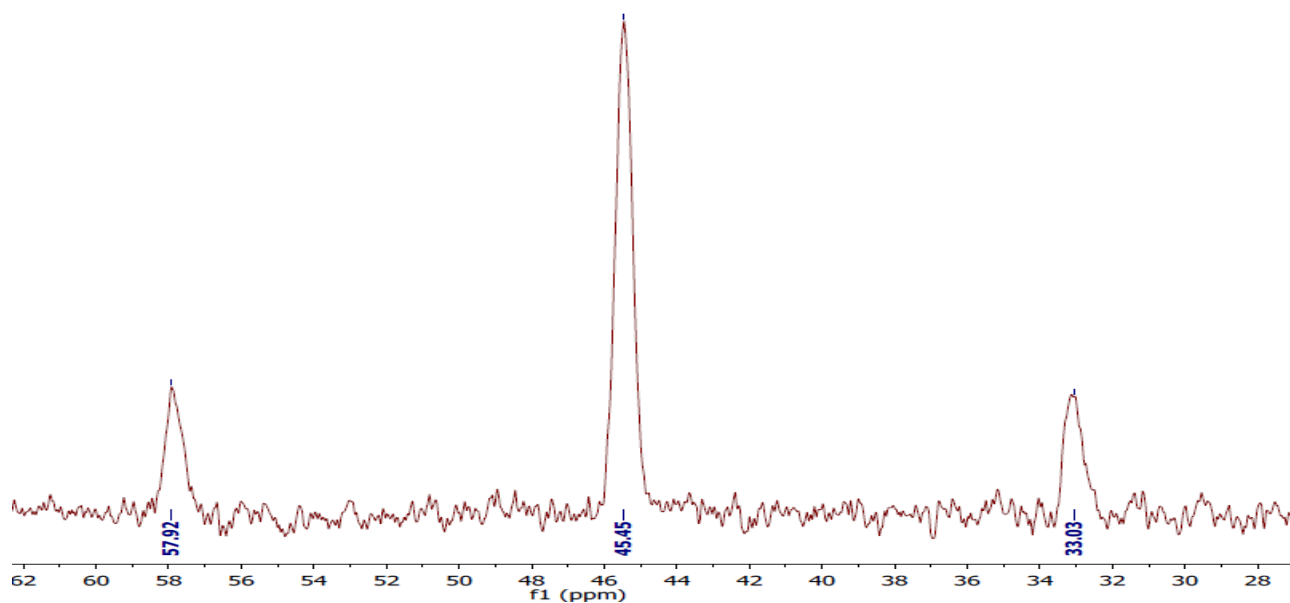


Figura 29. Espectro de ³¹P {¹H, ¹⁹F} - RMN de [Pt(SC₆F₅)₂dppe].

Difracción de rayos X

Se pudo obtener cristales de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}]$ (Figura 30), en esta sección se realiza una descripción detallada de la estructura del compuesto con base en los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X de monocristal. Algunos parámetros para la molécula son: $\text{P} - \text{Pt} = 2.239 \text{ \AA}$, $\text{S} - \text{Pt} = 2.357$ y el ángulo $\text{S} - \text{Pt} - \text{S} = 99.3^\circ$ (Figura 31).

La estructura cristalina muestra un empaquetamiento alternado (Figura 32), permitiendo que los átomos de flúor de una molécula generen puentes de hidrógeno con los protones de los fenilos del ligante dppe de la molécula vecina (Figura 33).

En la Figura 33 se puede ver que un flúor en posición *orto* tiene contacto con el centro de densidad electrónica del otro anillo fluorado, en química supramolecular se conoce a este tipo de interacción como apilamiento π desplazado. Lo anterior tiene como repercusión que la distancia entre los anillos de los ligantes tiolato sea menor (3.3710 \AA) y que a su vez se de una interacción flúor-centroide (3.366 \AA)

Otro factor importante, es la posición de los átomos de azufre (Figura 34) que se encuentran apuntando en direcciones opuestas uno con respecto al otro, por lo cual los pares de electrones libres de estos átomos se encuentran igualmente en direcciones opuestas. Lo último es importante porque dichos electrones son los que posteriormente podrán ser ocupados para enlazarse con átomos de oro.

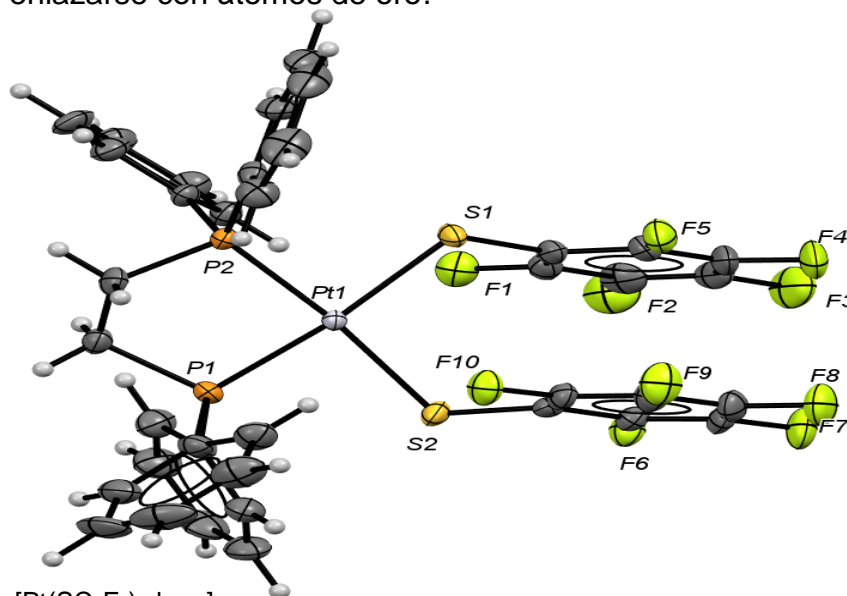


Figura 30. Vista en perspectiva de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}]$.

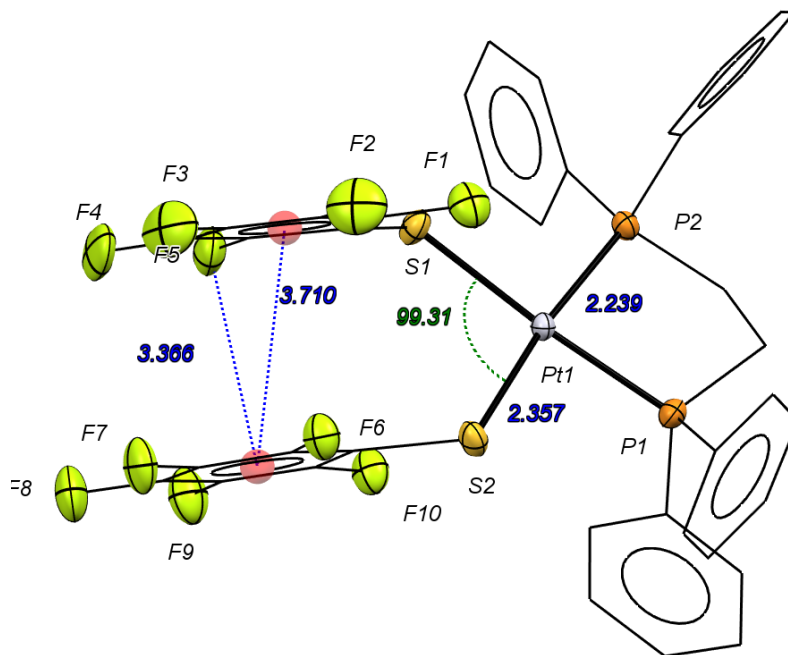


Figura 31. Apilamiento π en $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}]$.

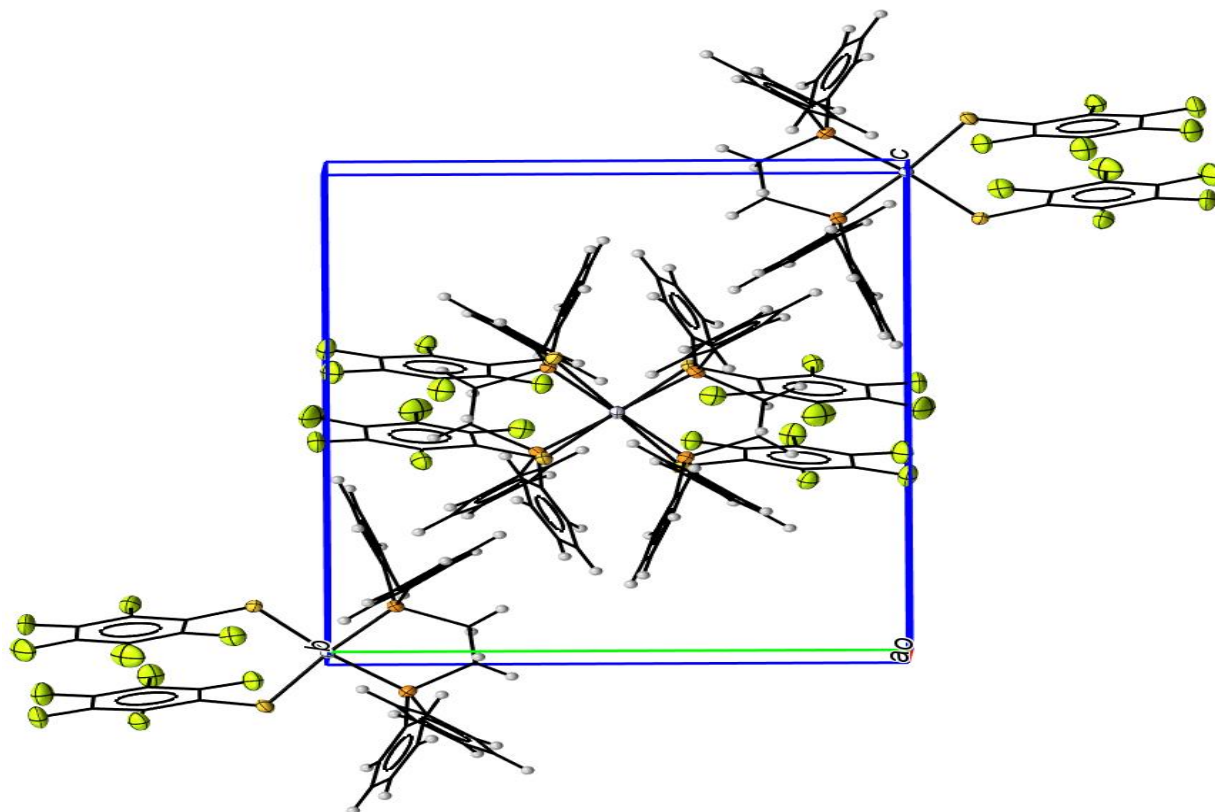


Figura 32. Red cristalina de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}]$.

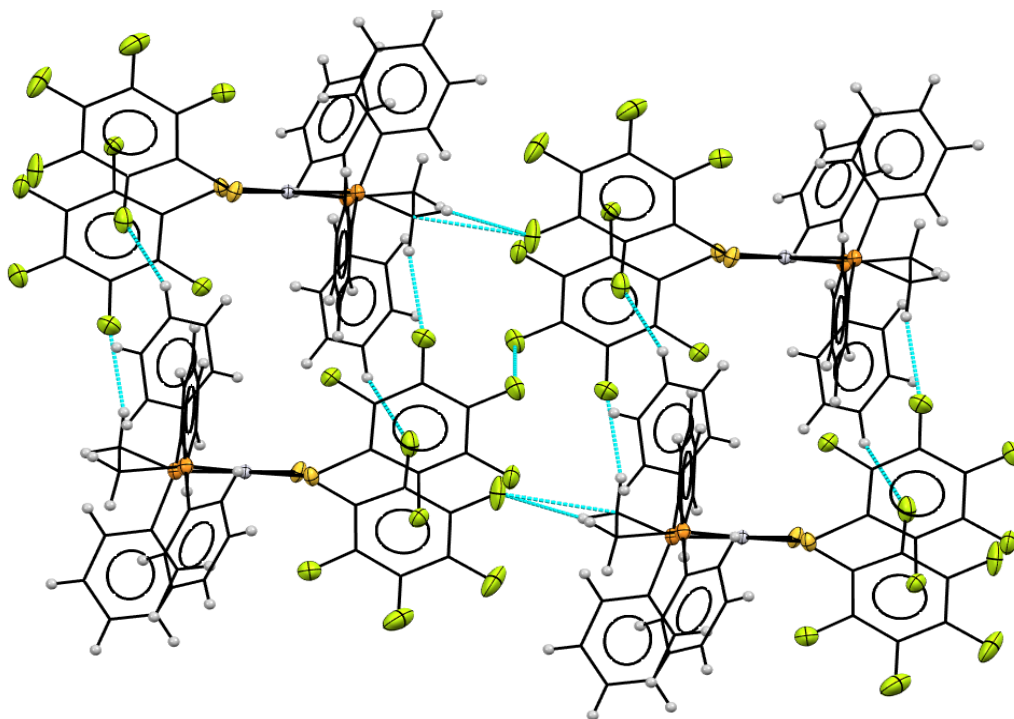


Figura 33. Puentes de hidrogeno en la red de [Pt(SC₆F₅)₂dppe].

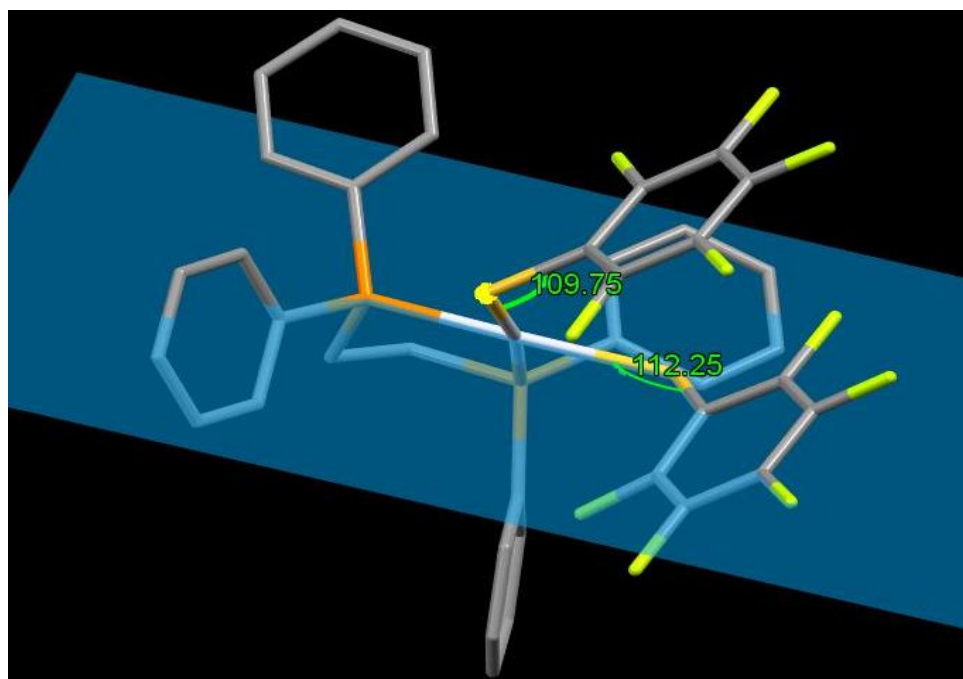


Figura 34. Plano platino-azufre-carbono.

Un análisis de los ángulos del compuesto y de los demás compuestos de los cuales se cuenta con la estructura cristalina se realiza en la sección Análisis.

5.3 Compuesto 2: [Pt(SC₆HF₄- 2, 3, 5, 6)₂dppe]

En esta sección se presentan los resultados de IR, masas, ¹H - RMN y ³¹P {¹H, ¹⁹F} - RMN del [Pt(SC₆HF₄-2, 3, 5,6)₂dppe].


Tabla 8. Propiedades de [Pt(SC₆HF₄-2,3,5,6)₂dppe].

Propiedad	
Aspecto físico	Sólido amarillo claro
Punto de fusión.	Descompone en 190 °C
Solubilidad	CH ₂ Cl ₂ >CHCl ₃ >acetona

IR

Para el compuesto 2 se muestra el espectro de IR (Figura 35 y la tabla 9) donde se resumen las asignaciones.

Tabla 9.Asignación de las señales de IR del [Pt(SC₆HF₄-2, 3, 5, 6)₂dppe].

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
C-F	1482	Estiramiento C – F
	1167	v C – F
	908	v C – F
	884	v C – F
C-P	1105	Estiramiento C-P
	534	v C - P
	484	v C - P
	751 a 660	Sobretonos
-CH ₂ -CH ₂ -	2924	v asimétrica C - H
	2852	v simétrica C - H
	1424	Doblamiento tipo tijera
	3063	Estiramiento C-H
	1623 y1590	v C -C
	1898 a 1675	Flexiones fuera del plano
	751 a 660	Sobretonos

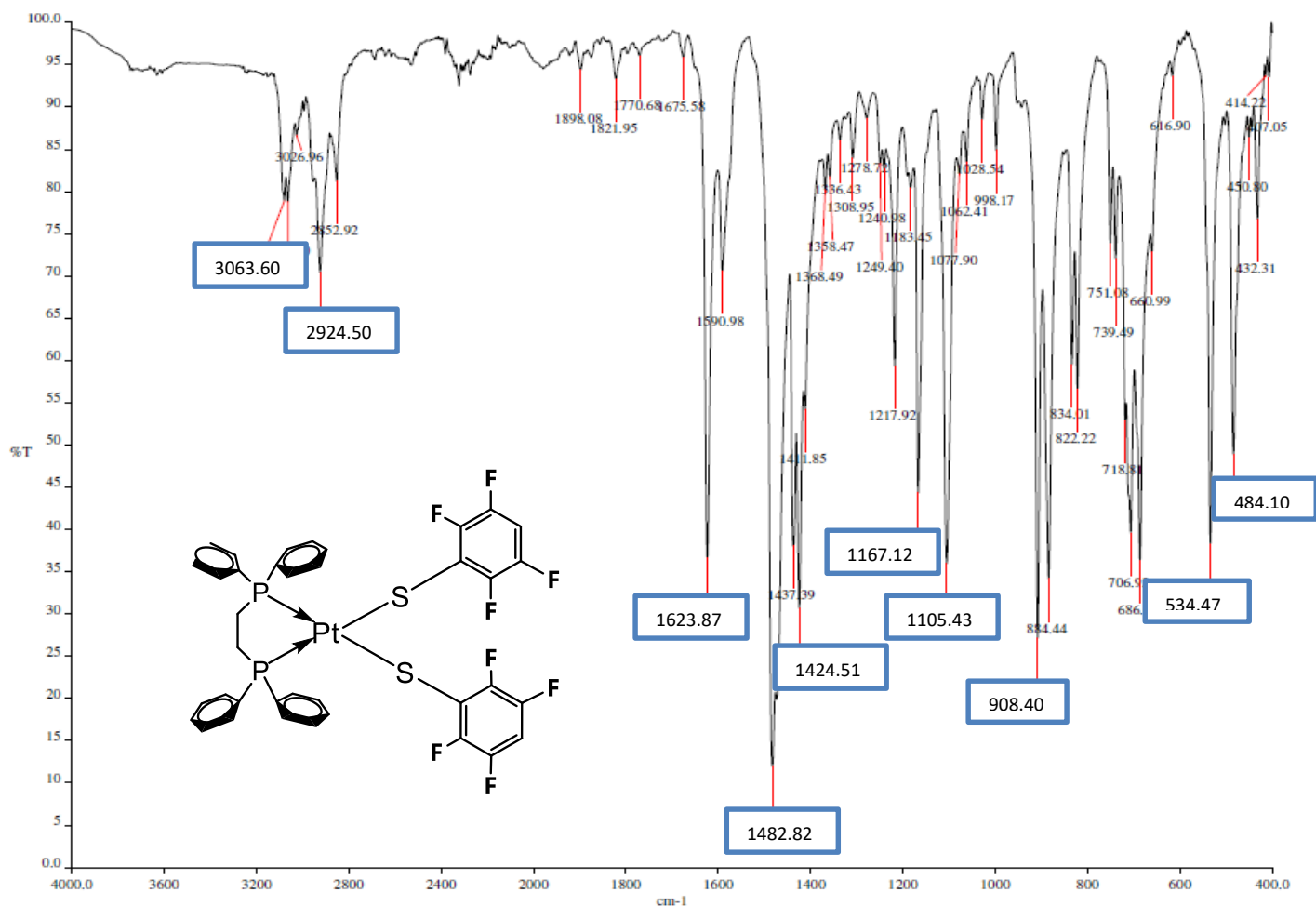


Figura 35. Espectro de IR de [Pt(SC₆HF_{4-2,3,5,6})₂dppe].

RMN

En la Figura 36 se presenta el espectro de protón para el compuesto 2, en la esquina superior izquierda se muestra completo. En 6.62 ppm se presenta una impureza de tiolato.

En 2.35 ppm se presenta un multiplete generado por los protones de los metilenos del ligante dppe.

El triple de triples que se encuentra en 6.48 ppm y que integra para 2 protones, se debe a los protones del tiolato, como se tiene dos equivalentes la integral corresponde. Para estos protones cabe esperar un triplete por su acoplamiento con los átomos de flúor en *alfa*; sin embargo, debido a su acoplamiento con los átomos de flúor en *beta* cada un pico se desdobra en tres.

En 7.50 ppm se ubica un multiplete que pertenece a los protones de los fenilos en posiciones *meta* y *orto* al fósforo en el ligante dppe. Por último en 7.75 ppm la señal debida a los protones en *meta* y *para* al fósforo del ligante dppe.

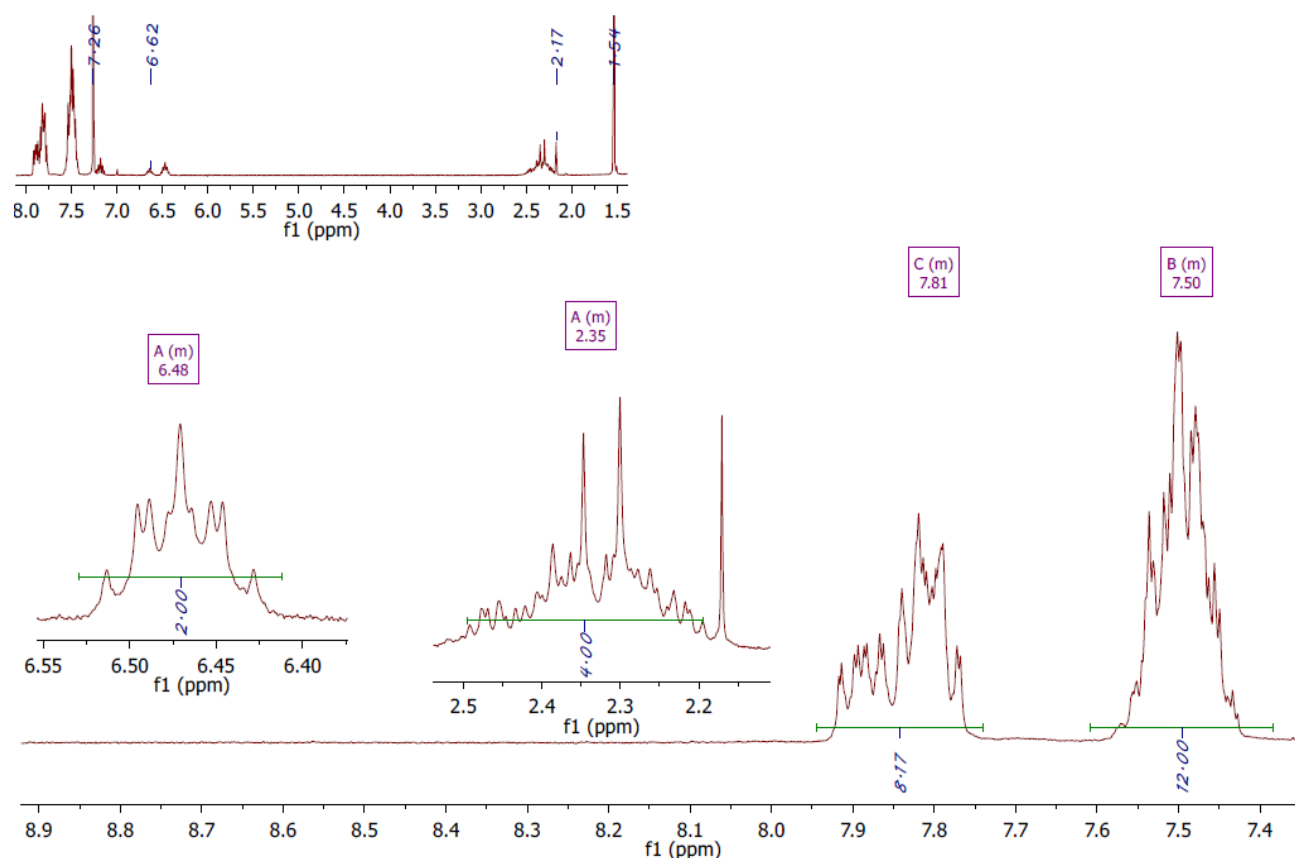


Figura 36. Espectro de ¹H - RMN de [Pt(SC₆HF₄-2, 3, 5, 6)₂dppe]. Se hacen ampliaciones entre 2.2 a 2.6 ppm, 6.40 a 6.55 ppm y 7.4 a 8.9 ppm.

En la Figura 37 se encuentra el espectro de ³¹P {¹H, ¹⁹F} del compuesto 2, como se esperaba el singulete ubicado en 45.17 ppm y sus satélites presenta la relación de intensidades 1:3:1, con una constante de acoplamiento ¹J_{Pt - P} = 2973.2 Hz.

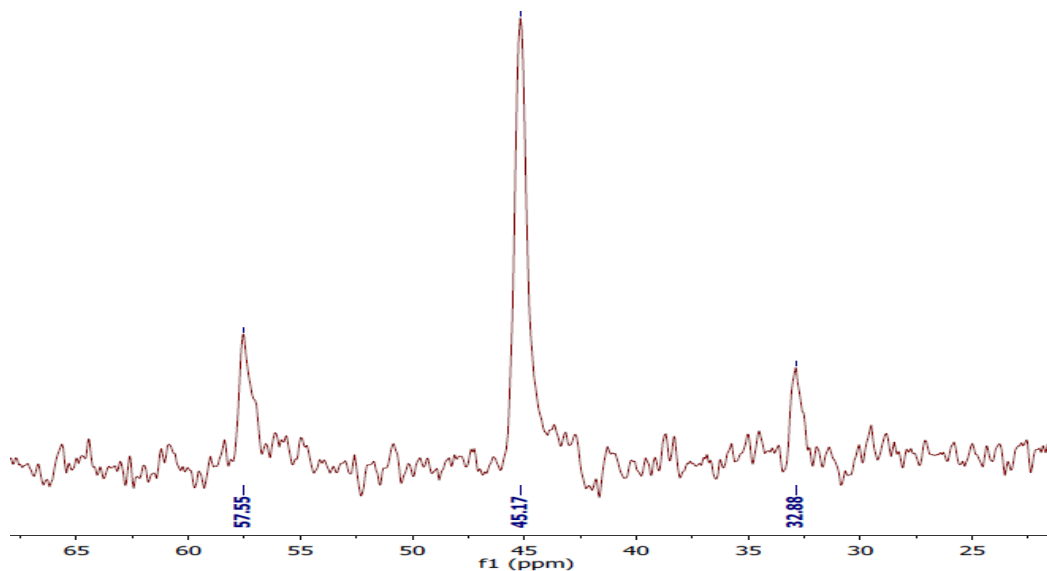


Figura 37. Espectro de ^{31}P $\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ - RMN de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4\text{-}2, 3, 5, 6)_2\text{dppe}]$.

Los experimentos fueron obtenidos en CDCl_3 como disolvente.

5.4 Compuesto 3: $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}2,4)_2\text{dppe}]$

En esta sección se describen los análisis realizados para aseverar la obtención de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}2,4)_2\text{dppe}]$, se realizó: análisis elemental, anteriormente explicado en la sección 5.0, espectrometría de masas, IR y ^1H - RMN.


También se obtuvieron algunas de las propiedades físicas del producto, las que se resumen en la tabla 10.

Tabla 10. Propiedades de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}2,4)_2\text{dppe}]$.

Propiedad	
Aspecto físico	Sólido amarillo
Punto de fusión.	Descompone en 170 °C
Solubilidad	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{acetona}$

A continuación se presenta el espectro de IR y las asignaciones hechas en la Figura 38 y tabla 11.

Tabla 11. Asignación de señales de IR de [Pt(SC₆H₃F₂-2,4)₂dppe].

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
C-F	1472	Estiramiento C - F
	1258 y 1132	ν C - F
	959	ν C - F
	836	ν C - F
C-P	1103	Estiramiento C-P
	532	ν C - P
	481	ν C - P
	745 a 635	Sobretonos
-CH ₂ -CH ₂ -	2920	ν asimétrica C - H
	2853	ν simétrica C - H
	1435	Doblamiento tipo tijera
	3053	Estiramiento C - H
	1588 y 1580	ν C - C
	1963 a 1675	Flexiones fuera del plano
	745 a 635	Sobretonos

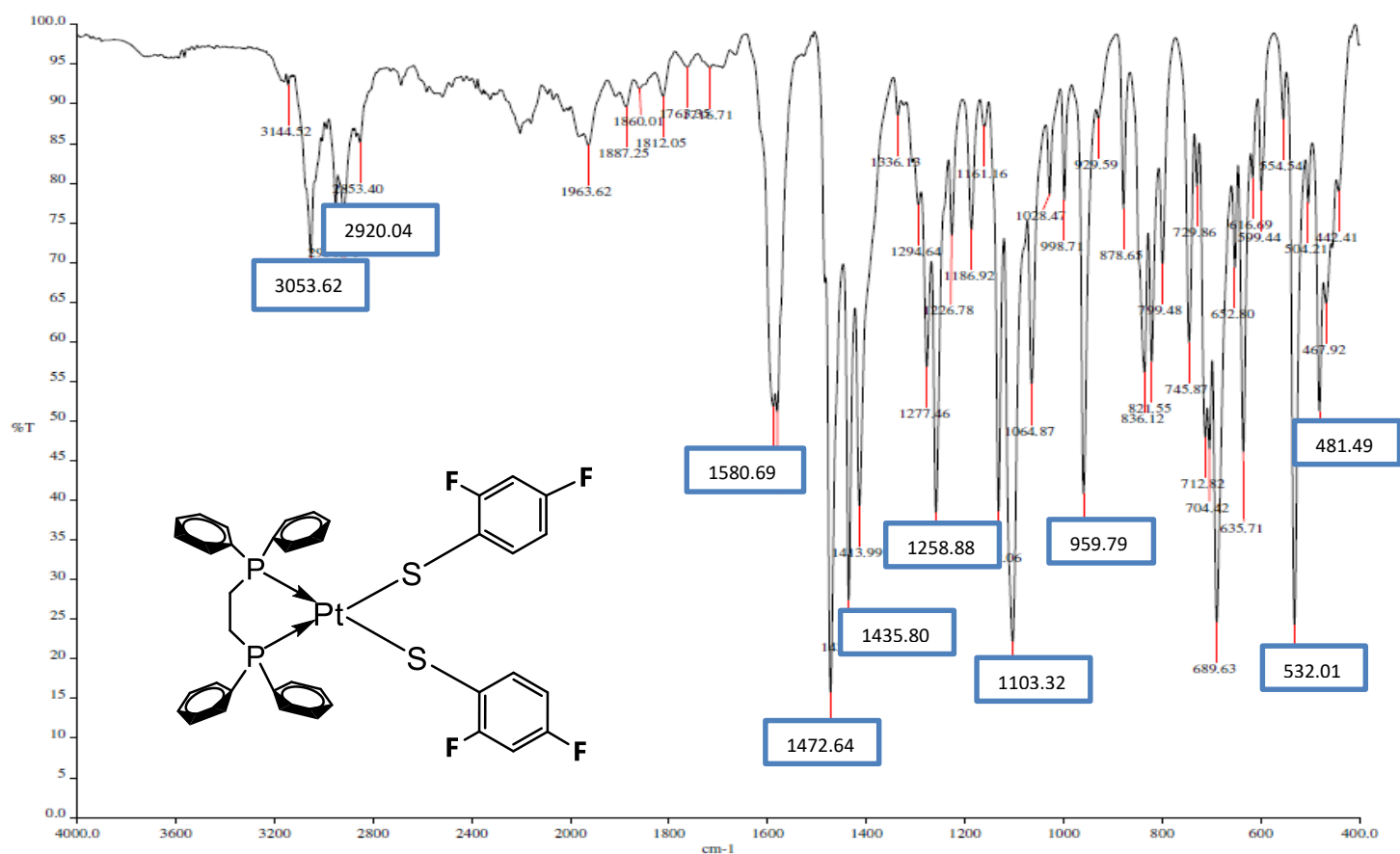


Figura 38. Espectro de masas de [Pt(SC₆H₃F₂-2,4)₂dppe].

EM

En la Figura 39 se muestra los resultados obtenidos de espectrometría de masas que va de 0 a 1000 m / z.

En el espectro se puede observar en 884 m/z, con 10 % de abundancia la señal que corresponde a la masa del producto esperada más uno, al comparar el patrón isotópico con el modelado con el programa Chem Draw®, se puede observar que son semejantes.

El pico base corresponde a la señal que se muestra en 213 m/z, sin embargo pertenece a la matriz ocupada en el análisis, por lo cual se toma como referencia la señal en 738 m/z con un 80% de la intensidad, que a su vez representa al fragmento que se genera por la pérdida de un tiol como ligante, igualmente se muestra su patrón isotópico.

En 415 m/z se puede observar la señal del fragmento que se propone como $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3)_2(\text{H})_2]^+$.

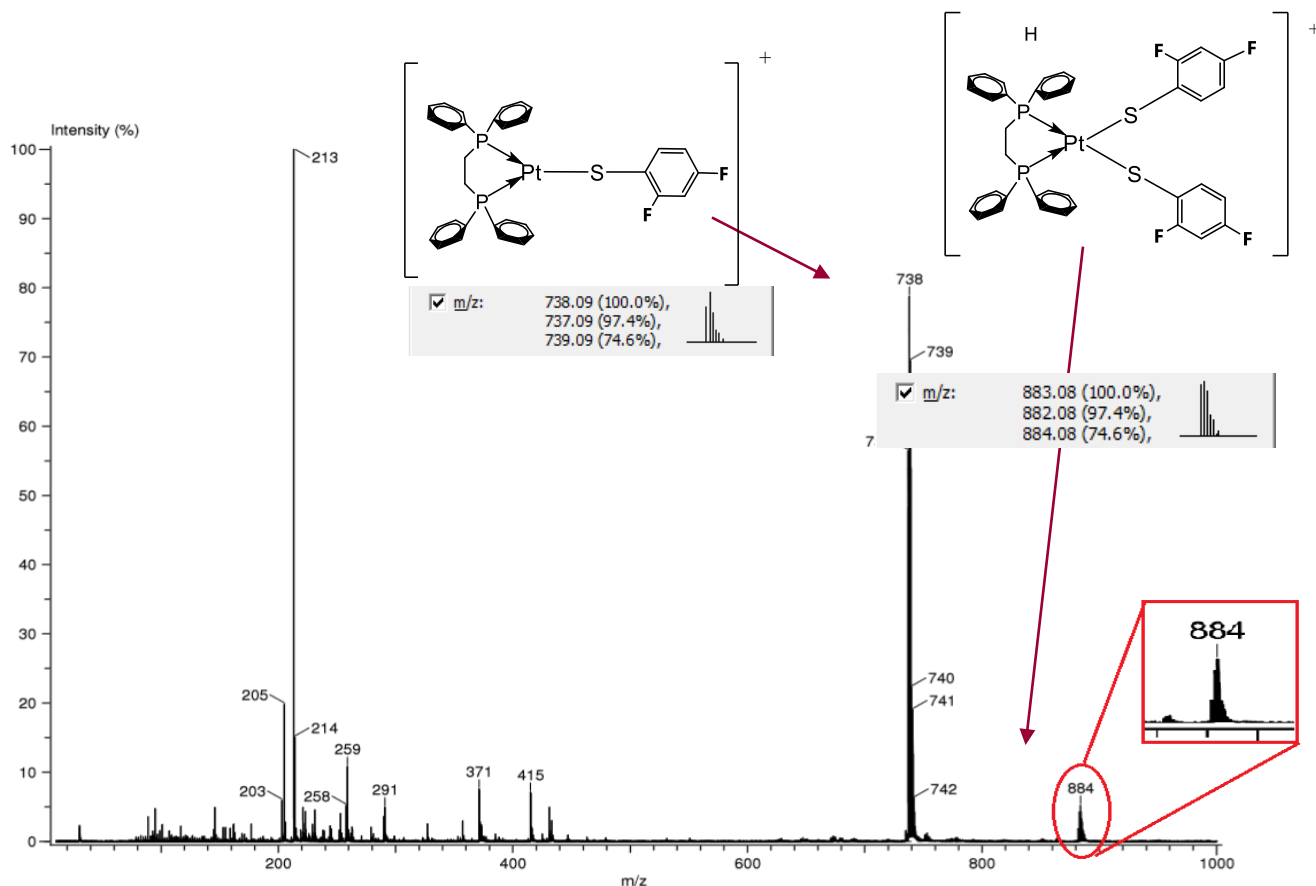


Figura 39. Espectro de IR de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)_2\text{dppe}]$.

RMN

Para el espectro de protón del compuesto 3 (Figura 40) se realizó una simulación del tior correspondiente (presentada en color azul), lo anterior con el fin de realizar una asignación correcta de los protones en los anillos fluorados del producto que están entre 6.50 ppm y 7.20 ppm, se presentan tres conjuntos de señales, cada uno integra para 2 protones como era de esperar. La señal de 6.55 ppm se debe al protón en posición 3. En 6.85 ppm se encuentra el protón en posición 5, el cual es un multiplete debido a que no solo se encuentra acoplado con el flúor y el protón en *alfa*, sino también con el flúor en *para* al mismo. Finalmente, el multiplete de 7.15 ppm pertenece al protón en posición 6, este se encuentra acoplado a ambos flúor pero como se halla el azufre no se resuelve bien la señal.

En 2.30 ppm está el múltiplete de los protones del etilo de la dppe, en la zona de los aromáticos se ubican los protones de los fenilos de este mismo ligante. El grupo de señales de los fenilos de la dppe se presentan en 7.47 ppm los protones en *meta* y *para* y en 7.79 ppm los que están en *orto*.

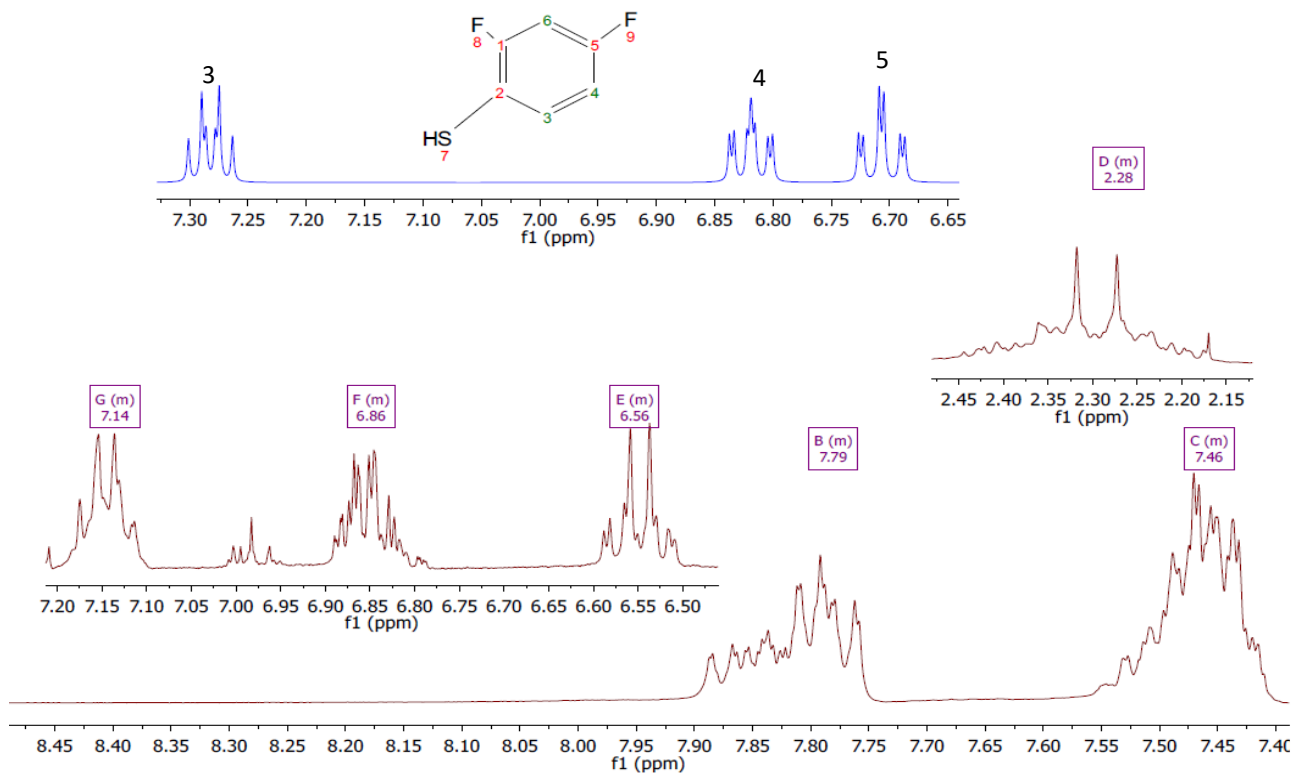


Figura 40. Espectro de ¹H - RMN de [Pt(SC₆H₃F₂-2,4)₂dppe].

Los espectros de RMN fueron obtenidos en CDCl₃.

5.5 Compuesto 4: [Pt(SC₆H₃F₂-3,4)₂dppe]

La caracterización de [Pt(SC₆H₃F₂-3,4)₂dppe], se realizó por medio de análisis elemental, anteriormente explicado sección 5.0, espectrometría de masas, IR, y ¹H - RMN.

Las propiedades físicas del producto, se resumen en la tabla 12.

Tabla 12. Propiedades de [Pt(SC₆H₃F₂-3,4)₂dppe].

Propiedad	
Aspecto físico	Sólido amarillo
Punto de fusión.	Descompone en 190 °C
Solubilidad	CH ₂ Cl ₂ >CHCl ₃ >acetona

IR

En la tabla 13 se muestran las asignaciones de grupos funcionales que provocan las vibraciones en el espectro de IR (Figura 41) realizadas para el compuesto 4.

Tabla 13.Asignación de las señales de IR de [Pt(SC₆H₃F₂-3,4)₂dppe].

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
C-F	1491	Estiramiento C - F
	1265 y 1184	v C - F
	1064	v C - F
C-P	1105	Estiramiento C-P
	536	v C - P
	483	v C - P
	769 a 647	Sobretonos
-CH ₂ -CH ₂ -	2981	v asimétrica C - H
	2828	v simétrica C - H
	1437	Doblamiento tipo tijera
	3059	Estiramiento C - H
	1586	v C - C
	1823 a 1675	Flexiones fuera del plano
	769 a 647	Sobretonos

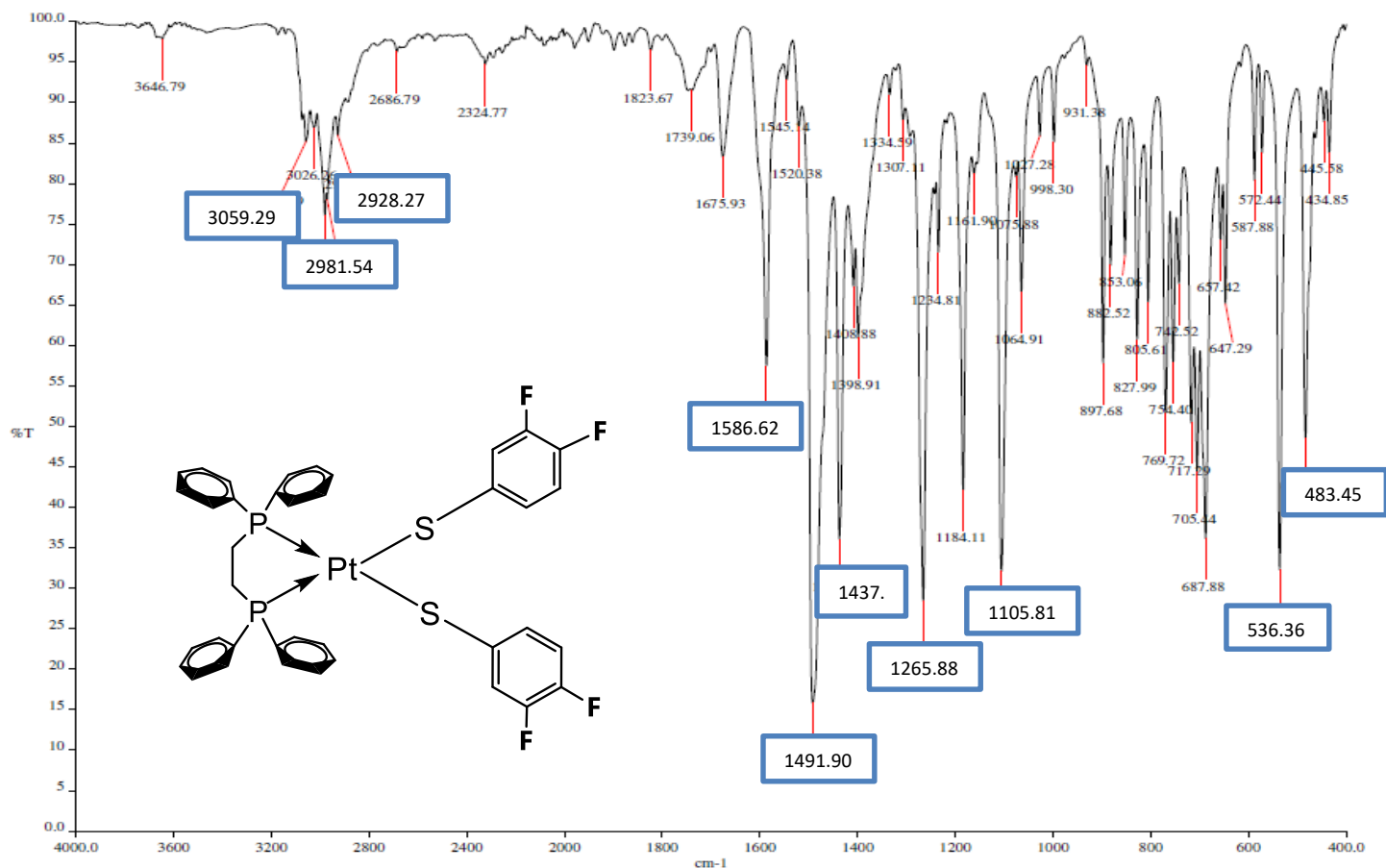


Figura 41. Espectro de IR de [Pt(SC₆H₃F₂-3,4)₂dppe].

EM

El análisis de masa revela que el ión molecular en 884 m/z y 2000 de intensidad, corresponde a la masa del producto más uno (Figura 42).

El segundo pico con mayor abundancia en 117 m/z es de la difosfina puentada por dos etilos.

El pico base en 738 m/z representa la molécula cuando ha perdido un ligante tiolato.

El pico con 1200 de abundancia en 89 m/z, ha sido asignado a la difosfina cuando ha perdido todos los fenilos y solo tiene el puente de etilo.

En 31 m/z se observa el átomo de fósforo solo.

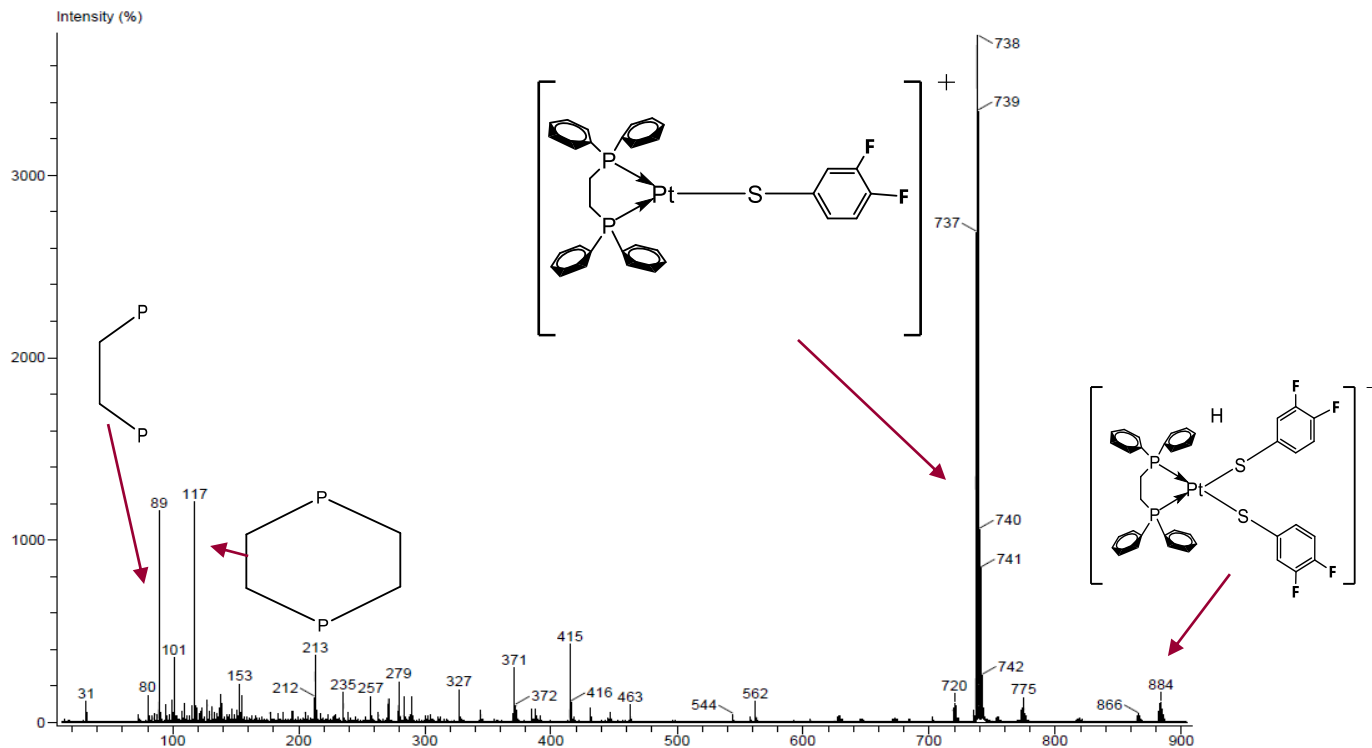


Figura 42. Espectro de masas de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_2\text{dppe}]$.

Difracción de rayos X

La Figura 43 es una representación de la estructura de $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_2\text{dppe}]$.

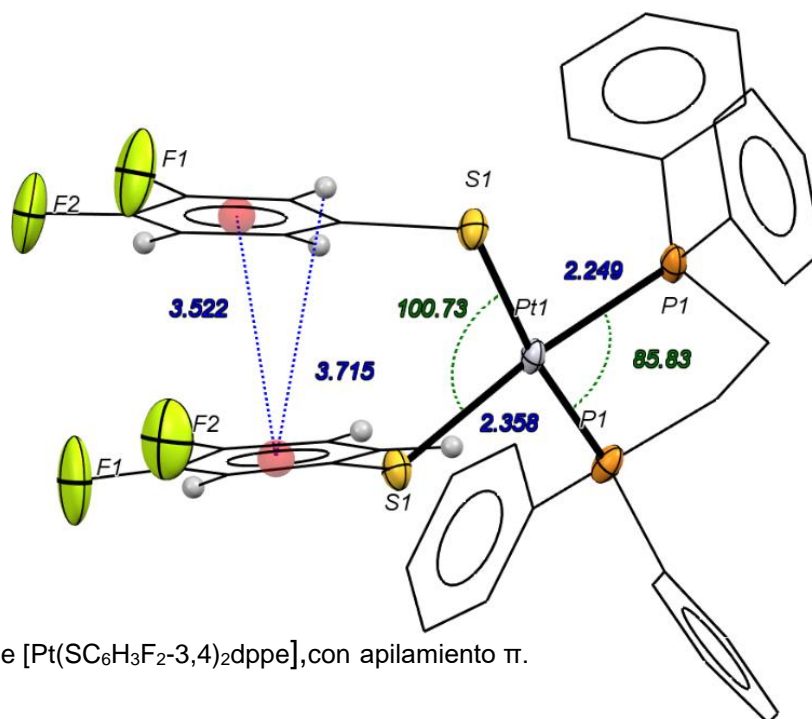


Figura 43. Perspectiva de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_2\text{dppe}]$, con apilamiento π .

En la estructura del $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)_2\text{dppe}]$, se puede observar que el ángulo S-Pt-S es 100.73° , mayor de lo esperado (90°), debiéndose a que a diferencia de la sustancia perfluorada el apilamiento π no se encuentra tan desfazado, pues presenta una distancia entre centroides menor que el primero (3.710 \AA para el producto pentafluorado y 3.522 \AA para el difluorado), por lo cual una estrategia que tiene la molécula para disminuir las repulsiones electrostáticas es aumentar dicho ángulo.

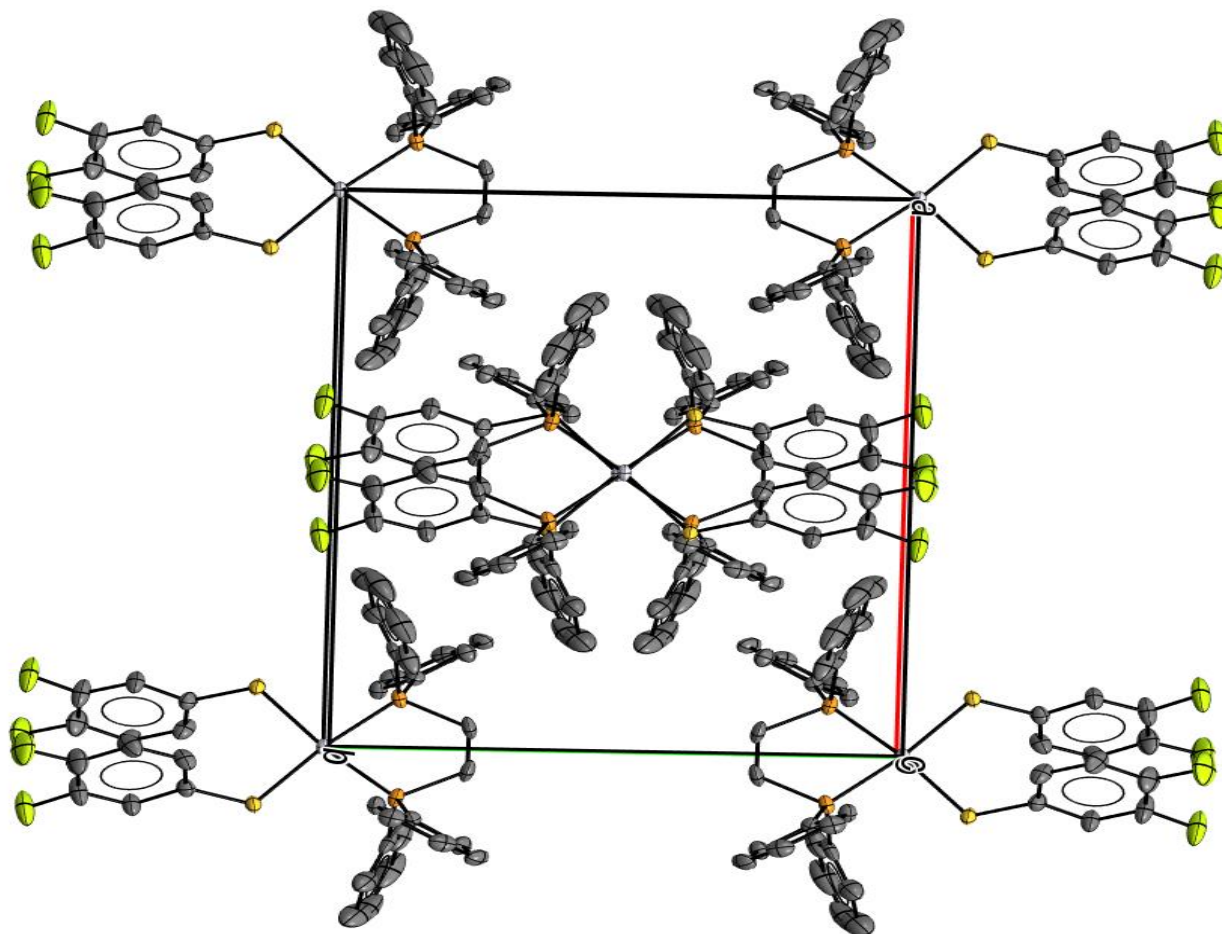


Figura 44. Red cristalina de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)_2\text{dppe}]$.

Por otra parte la red cristalina muestra un ordenamiento alternado, donde la molécula del centro en el plano frontal, se encuentra justamente arriba de la molécula en la misma posición del plano trasero. La disposición de las moléculas permite la formación de puentes de hidrógeno (Figura 45), que favorecen la estabilidad de la red cristalina.

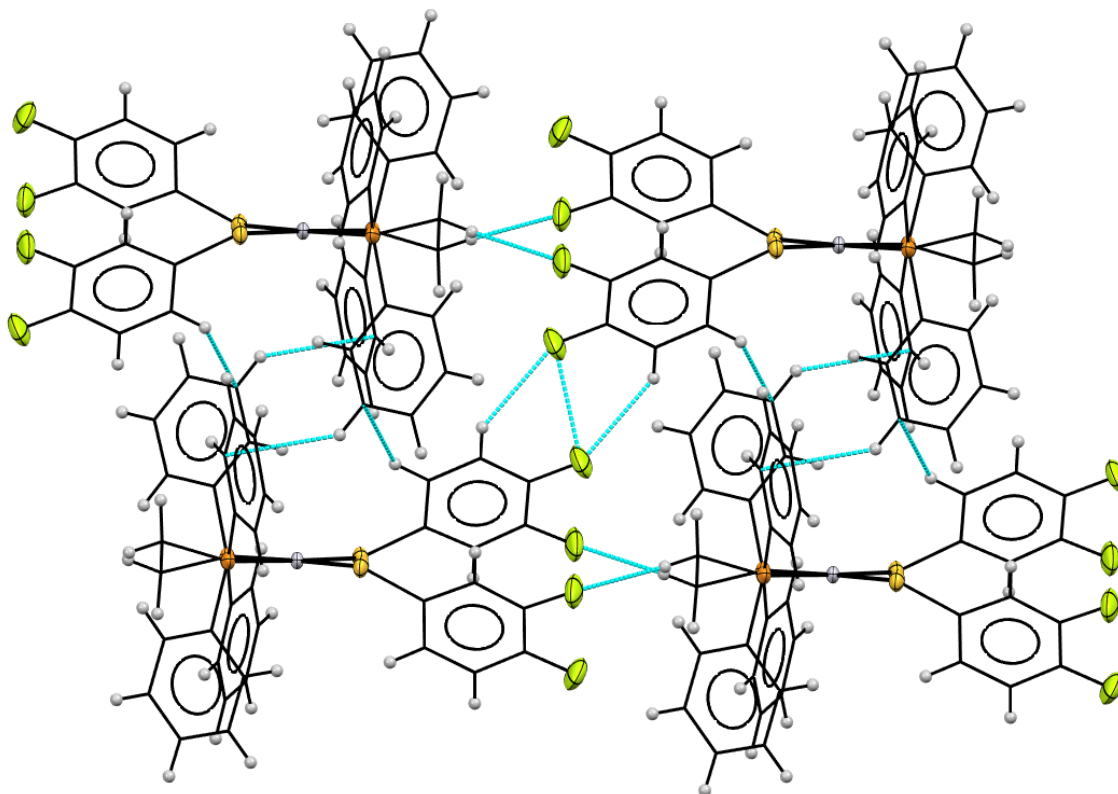


Figura 45. Puentes de hidrogeno en la $[Pt(SC_6H_3F_2-3,4)_2dppe]$.

5.6 Compuesto 5: $[Pt(SC_6H_3F_2-3,5)_2dppe]$

El compuesto $[Pt(SC_6H_3F_2-3,5)_2dppe]$ se caracterizó por medio de análisis elemental, IR, 1H - RMN, ^{19}F - RMN, ^{31}P $\{^1H, ^{19}F\}$ - RMN, espectrometría de masas y difracción de rayos X.

Como una primera caracterización se tomó punto de fusión del producto y se comprobó su solubilidad en los disolventes orgánicos comunes (Tabla 14).


Tabla 14. Propiedades de $Pt(SC_6H_3F_2-3,5)_2dppe]$.

Propiedad	
Aspecto físico	Sólido amarillo
Punto de fusión.	Descomponen en 210 °C
Solubilidad	$CH_2Cl_2 > CHCl_3 > acetona$

IR

En la Figura 46 se muestra el espectro de IR del compuesto 5, mientras que en la tabla 15 se encuentran las asignaciones de las señales características de cada grupo funcional presente.

Tabla 15. Asignación de las señales de IR del [Pt(SC₆H₃F₂-3,5)₂dpppe].

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
C-F	1433	Estiramiento C-F
	1268 y 1184	v C-F
	973	v C-F
C-P	1105	Estiramiento C-P
	533	v C-P
	480	v C-P
	750 a 665	Sobretonos
-CH ₂ -CH ₂ -	2927	v asimétrica C-H
	2894	v simétrica C-H
	1411	Doblamiento tipo tijera
	3087	Estiramiento C-H
	1600 y 1574	Núcleo bencénico
	1972 a 1673	Flexiones fuera del plano
	750 a 665	Sobretonos

Como se puede observar en la tabla la zona que va de 750 a 665 cm⁻¹ es común para el enlace C - P y los anillos de fenilo, y se debe a que las señales de ambos grupos se traslapan en este intervalo, por lo cual realizar una asignación es complicado.

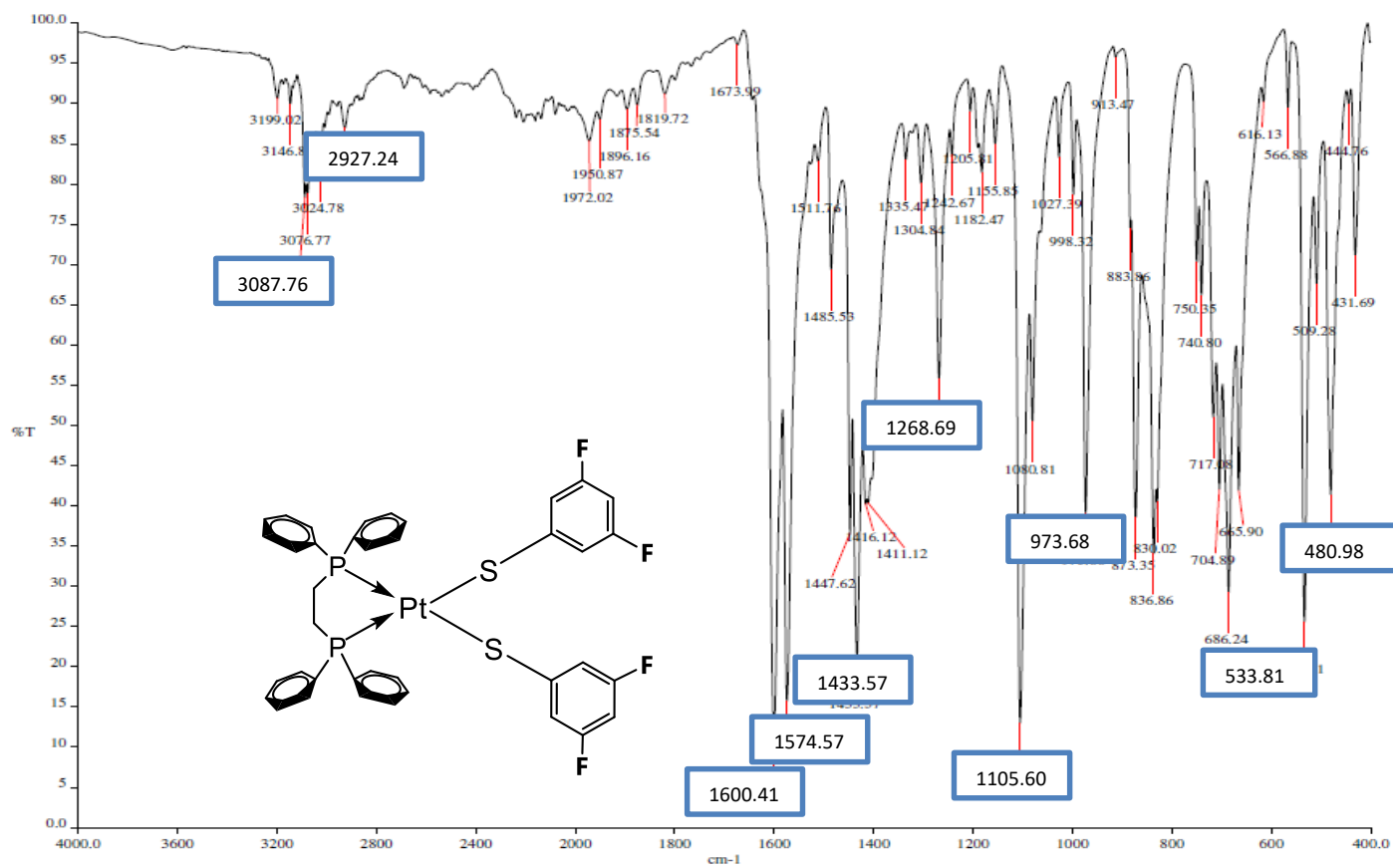


Figura 46. Espectro de IR de [Pt(SC₆H₃F₂-3,5)dppe].

EM

En el espectro de masas (Figura 47), el señal en 738 m/z corresponde al pico base, el que a su vez se ha sido asignado a la especie [Pt(SC₆H₃F₂-3,5)dppe]⁺, que es generada durante el análisis por la pérdida de un tiol como ligante.

La última señal con un 5% de intensidad, es designada como el ión molecular el cual coincide con la masa del producto más uno, por lo cual se puede concluir que se tiene los átomos deseados en las proporciones requeridas para el compuesto.

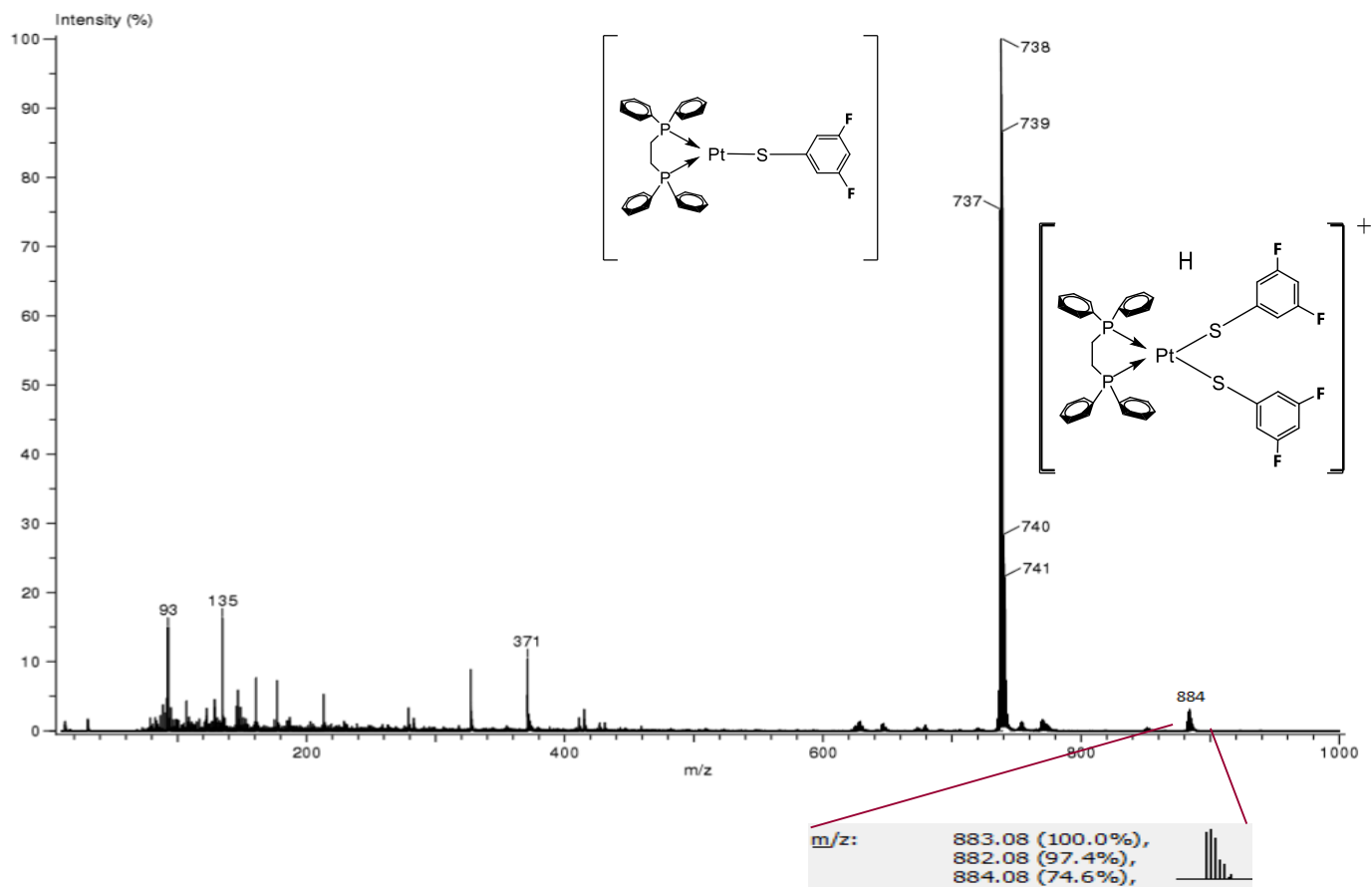


Figura 47. Espectro de masas de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,5)_2\text{dppe}]$.

RMN

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{19}F y ^{31}P $\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ para $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,5)_2\text{dppe}]$ se muestran en las Figuras 48, 49 y 50 respectivamente. Estos fueron obtenidos en Acetona- D_6 .

La resonancia de ^1H (Figura 48) se expone completa en el recuadro remarcado en la esquina superior derecha.

En 2.04 ppm se ve un quintuplete el cual es generado por acetona hexadueterada, la cual fue utilizada como disolvente para llevar a cabo los experimentos de resonancia, en tanto en 2.80 ppm se observa una segunda señal de la misma intensidad teniendo como origen agua que se encuentra en el medio, finalmente en 5.62 ppm señala la existencia de diclorometano en el medio, como residuo de disolvente de la síntesis.

En 2.67 ppm se presentan la señal que integra para **4** causada por los protones de los metilos en la dppe, comparado con la misma señal de la materia prima [PtCl₂dppe] esta se encuentra a mayores ppm, indicando la desprotección que genera el ligante tiolato cuando sustituye a los cloruros del precursor. También es interesante remarcar el hecho de que al comparar las mismas señales, la del derivado con ligantes fluorados posee un mayor desdoblamiento, lo cual indica que los protones interactúan en un mayor grado que los del clorado.

En la zona de los aromáticos se exhiben cuatro conjuntos de señales, el que se halla en 7.84 ppm pertenece a los protones en *meta* al fósforo de los fenilos de la dppe, el de 7.51 ppm corresponde a la superposición de las señales generadas por los protones en *para* y *meta*, designados por analogía con las mismas señales generadas en el precursor.

Las señales en 6.24 ppm y 6.65 ppm son de gran relevancia porque demuestran la existencia de los ligantes fluoroazufrados en el compuesto, la primera mencionada es un triple de triples¹, lo que demuestra el acoplamiento de los protones en *para* al átomo de azufre con los flúor que se encuentran en *meta*. La segunda a manera de un doble de dobles, demuestra el acoplamiento de los protones en *orto* con los átomos de flúor. Las integrales de las señales son **2** y **4** para los protones en posiciones *para* y *orto* respectivamente, lo que revela la existencias de dos equivalentes.

En la Figura 49 se expone el espectro de ³¹P {¹H, ¹⁹F}, como cabe esperar que la señal principal en 49.53 ppm presente acoplamiento con el núcleo de ¹⁹⁵Pt, viéndose gráficamente por medio de las satélites en 40.50 ppm y 58.5 ppm, que exhiben un tercio de la intensidad de la señal principal, concordando con los señalado en el marco teórico. La constante de acoplamiento para el sistema es de ¹J_{Pt-P}= 2983.8 Hz

Finalmente, el espectro de ¹⁹F (Figura 50), solo se muestra una señal que al ser ampliada se visualiza como un triplete, lo que revela que los átomos de flúor son químicamente y magnéticamente equivalentes, además de que muestran acoplamiento con los protones vecinos.

¹ Se aclara que las connotaciones solo se le dan por la gran similitud que se presenta con este tipo de señales; sin embargo, estas no son correctas, porque el espectro al mostrar acoplamiento entre dos núcleos diferentes se convierte en un espectro de segundo orden.

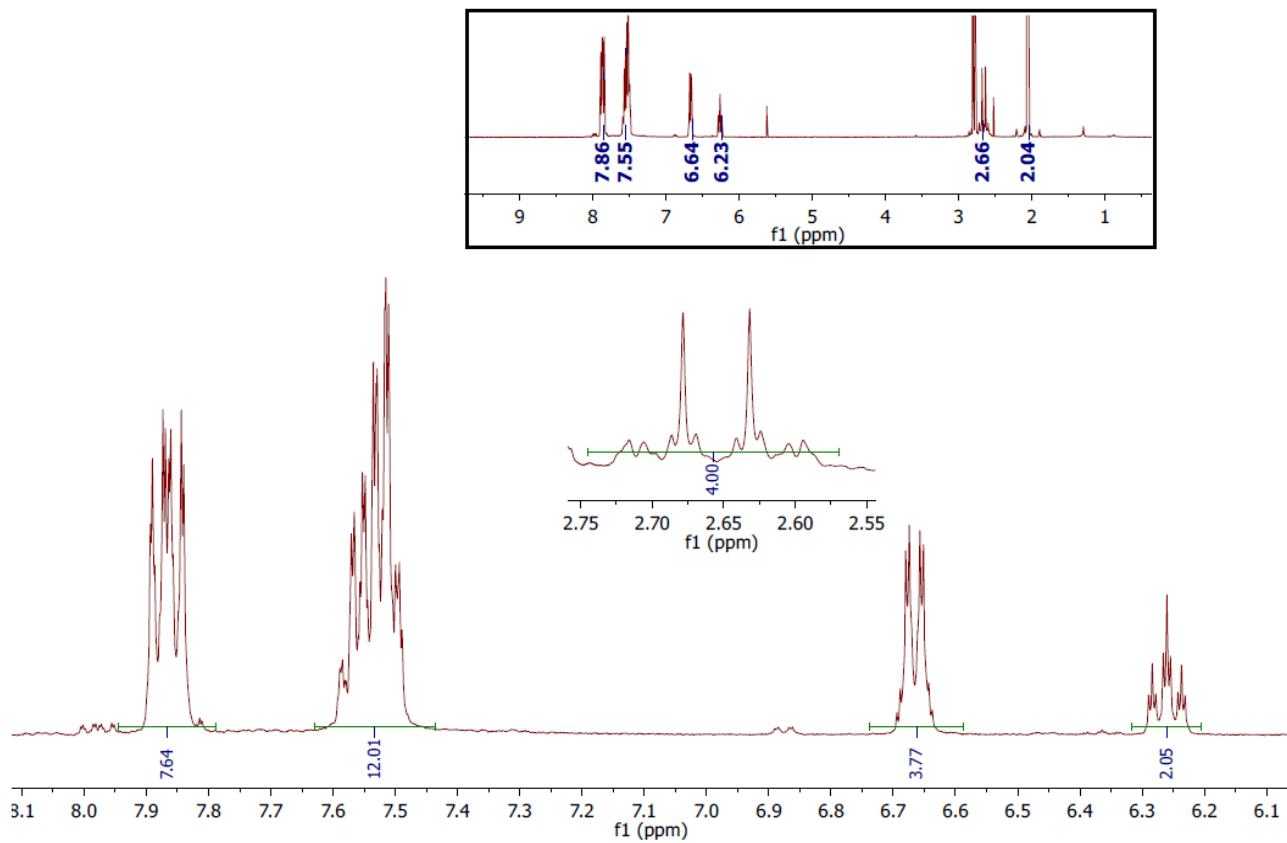


Figura 48. Espectro de ^1H - RMN de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,5)_2\text{dppe}]$.

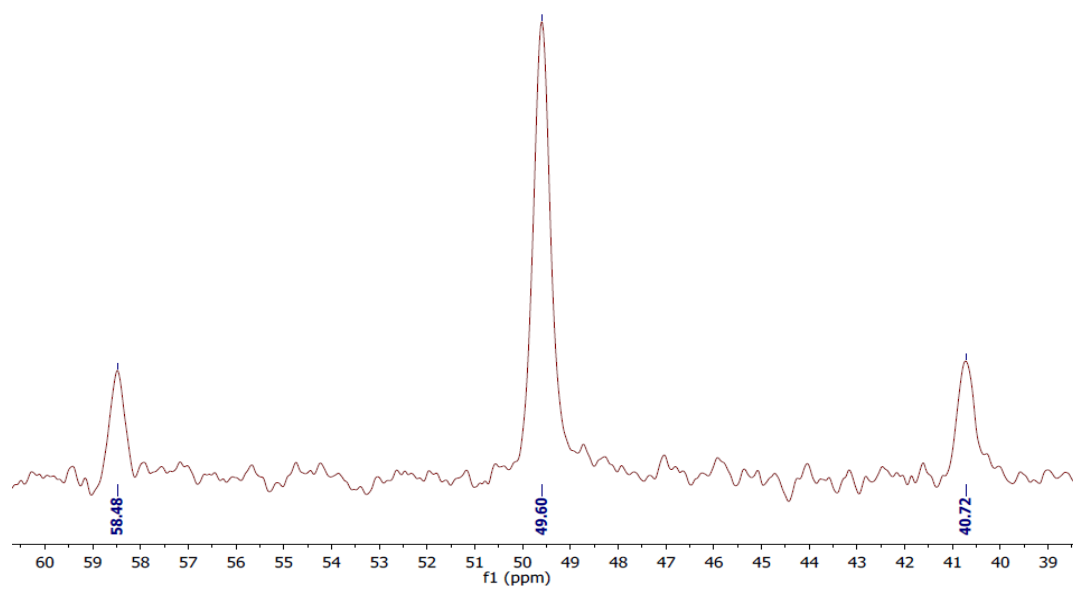


Figura 49. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H},^{19}\text{F}\}$ - RMN de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,5)_2\text{dppe}]$.

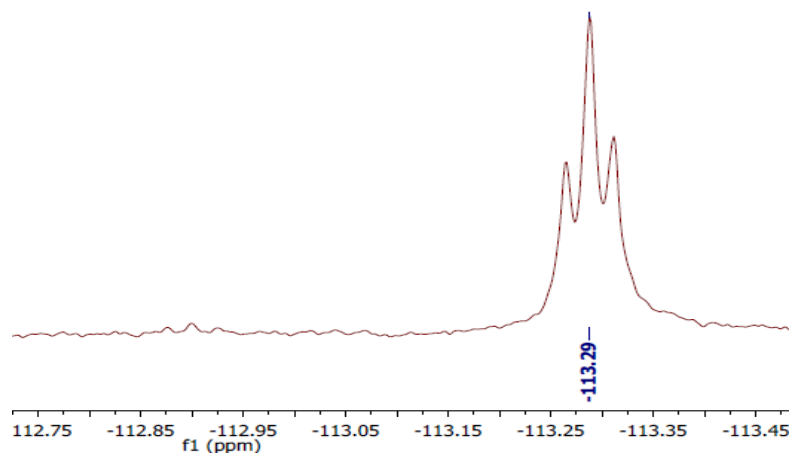


Figura 50. Espectro de ^{19}F - RMN de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2\text{dppe}]$.

Difracción de rayos X

La estructura cristalina del compuesto (Figura 51) al igual que en los dos casos pasados muestra un apilamiento π , este se encuentra desfasado, la distancia entre los centroides es de 3.709 Å. Lo anterior permite que existan interacciones entre los protones en *orto* y el centro de densidad electrónica del otro anillo (3.531 Å).

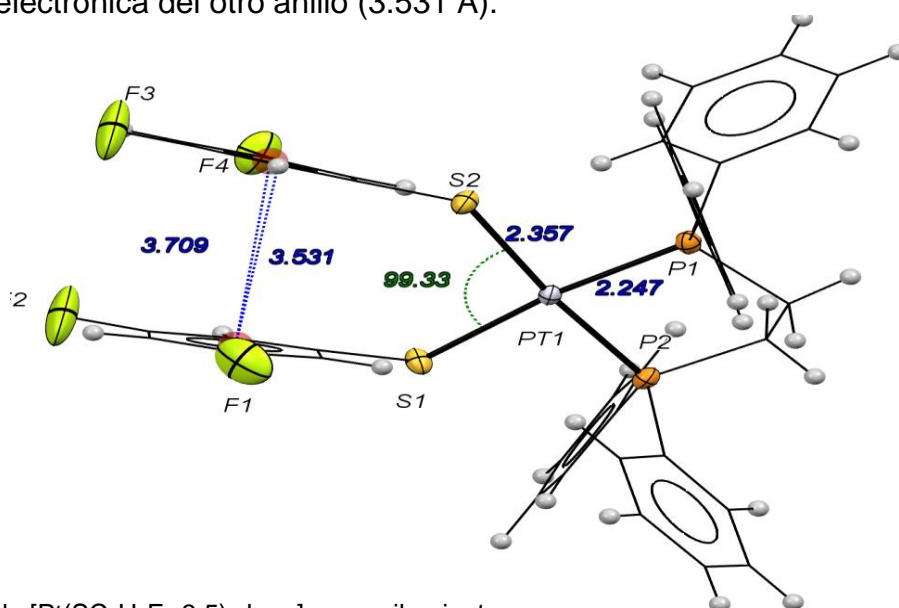


Figura 51. Perspectiva de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2\text{dppe}]$ con apilamiento π .

Al igual que en el caso anterior las moléculas muestran un empaquetamiento alternado en la red cristalina (Figura 52), lo que le brinda estabilidad, permitiendo la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares (Figura 53). Además se puede observar que las moléculas se encuentran eclipsadas.

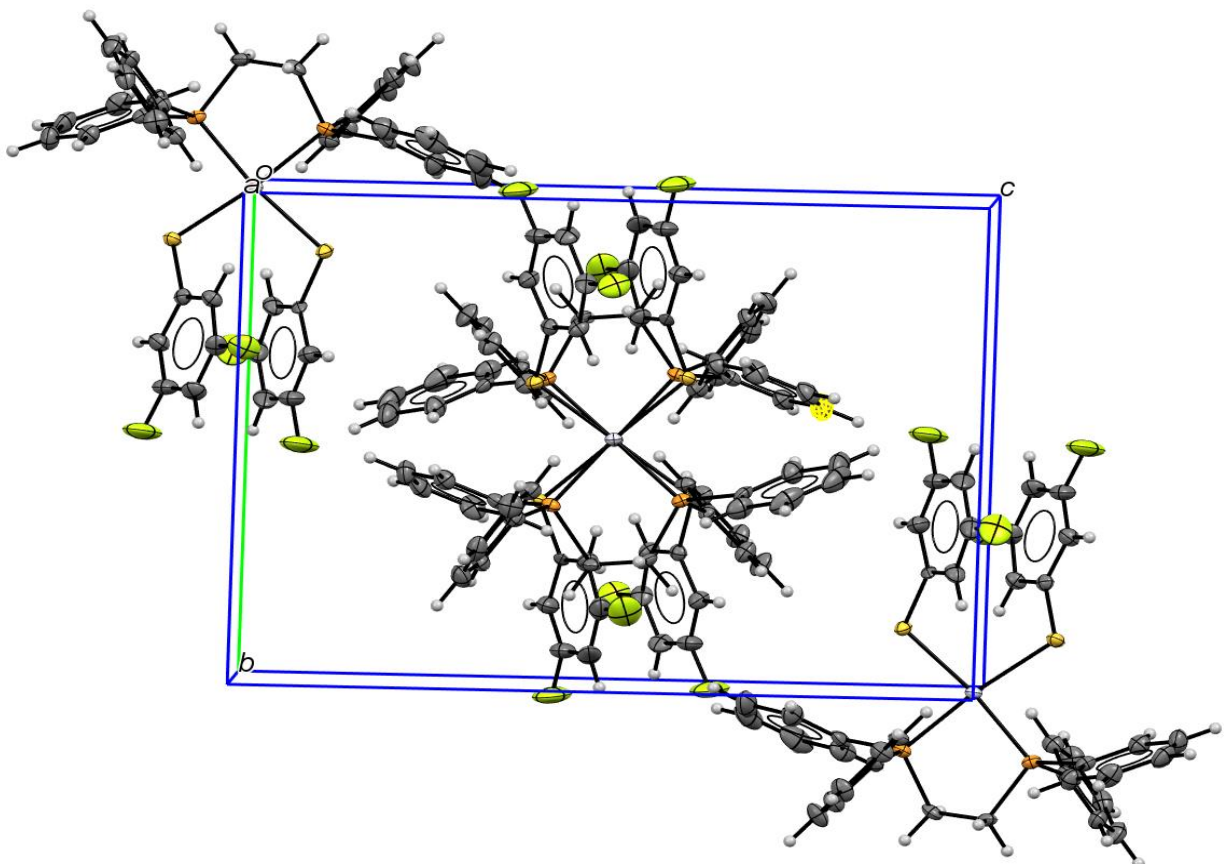


Figura 52. Red cristalina de [Pt(SC₆H₃F₂-3,5)₂dppe].

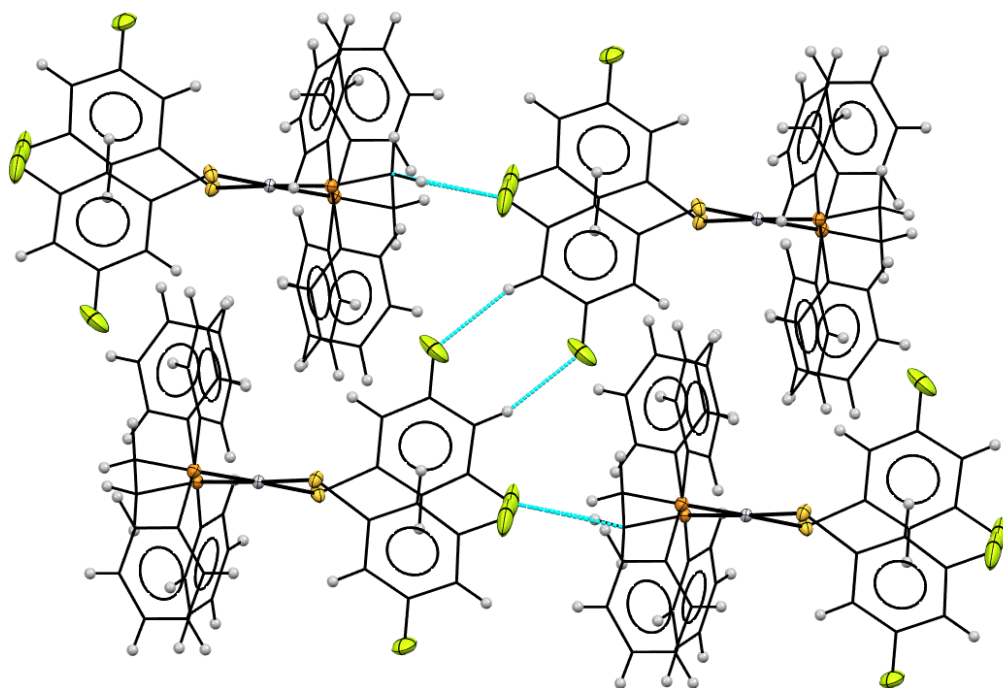


Figura 53. Puentes de hidrogeno en [Pt(SC₆H₃F₂-3,5)₂dppe].

El conjunto de análisis demuestra la obtención del compuesto 5, los resultados de RMN e IR, aseveran el hecho de que el ión molecular corresponde a la masa deseada. Al mismo tiempo la obtención de la estructura cristalina es la prueba concluyente de la síntesis del producto deseado.

5.7 Compuesto 6: [Pt(SC₆H₄F-2)₂dppe]

La sustancia [Pt(SC₆H₄F-2)₂dppe] se caracterizó por medio de análisis elemental, IR, ¹H - RMN, espectrometría de masas y difracción de rayos X.

Como una primera caracterización se tomó punto de fusión y se comprobó la solubilidad en los disolventes orgánicos comunes, (tabla 16).


Tabla 16. Propiedades de [Pt(SC₆H₄F-2)₂dppe].

Propiedad	
Aspecto físico	Sólido amarillo
Punto de fusión.	Descompone en 210 °C
Solubilidad	CH ₂ Cl ₂ >CHCl ₃ >acetona

IR

En la tabla 17 se presentan las vibraciones características de los grupos funcionales presentes, mientras que en la Figura 54 se muestra el espectro de IR de la sustancia.

Tabla 17. Asignación de las señales de IR de [Pt(SC₆H₄F-2)₂dppe].

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
C-F	1463	Estiramiento C-F
	1214 y 1066	v C-F
	1027	v C-F
	819	v C-F
C-P	1099	Estiramiento C-P
	528	v C-P
	493	v C-P
	740 a 657	Sobretonos
-CH ₂ -CH ₂ -	2921	v asimétrica C-H
	2851	v simétrica C-H
	1434	Doblamiento tipo tijera
	3054	Estiramiento C-H
	1589 y 1562	Núcleo bencénico
	1828 a 1709	Flexiones fuera del plano
	740 a 657	Sobretonos

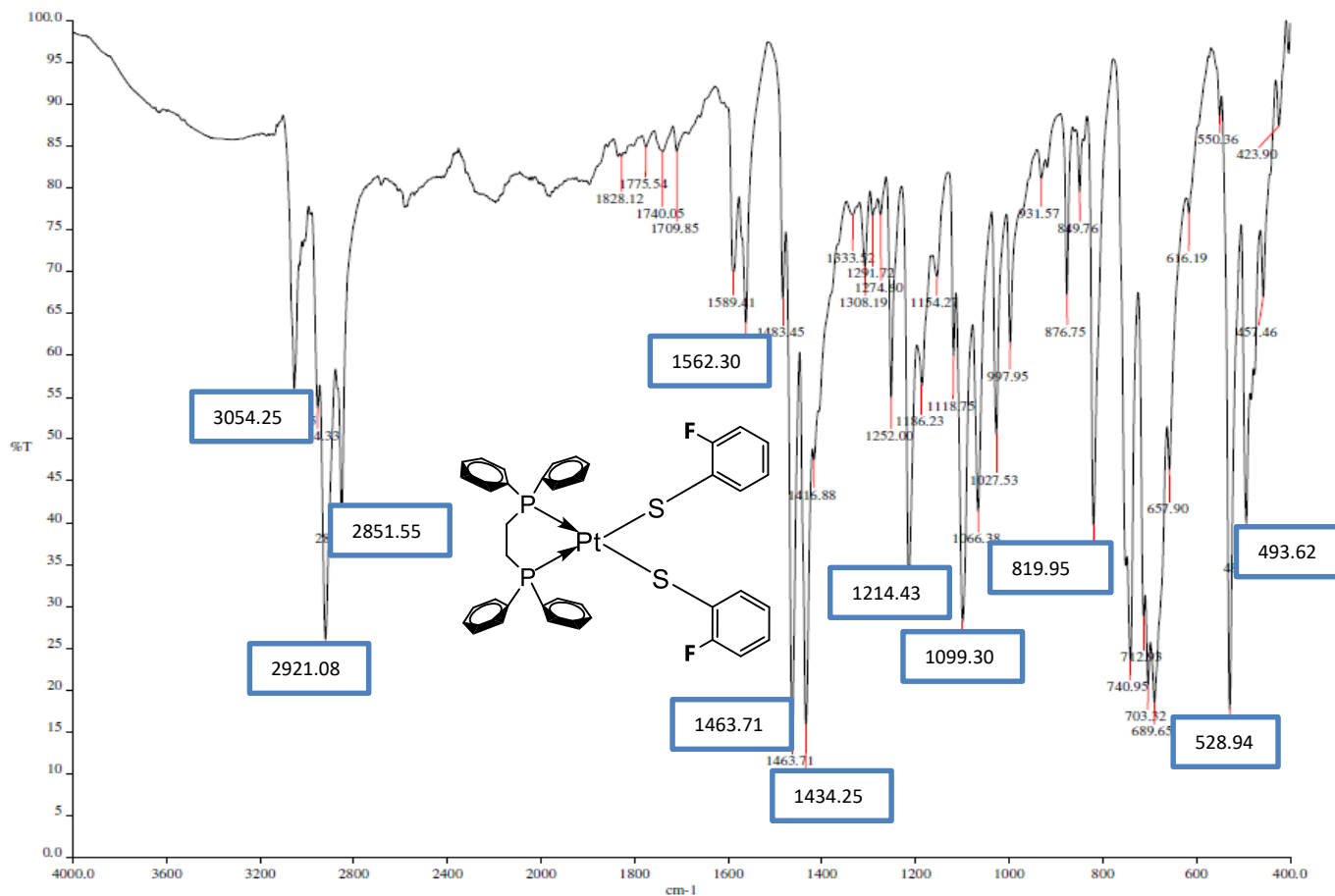


Figura 54. Espectro de IR de [Pt(SC₆H₄F-2)₂dppe].

EM

Como se ve en la imagen 55 el ión molecular en 848 m/z pertenece a la masa del compuesto más uno.

En 720 m/z se encuentra la molécula menos un ligante tiolato y en 547 m/z está el fragmento cuando ha perdido los dos ligantes azufrados.

En 415 m/z se encuentra el aducto $[Pt(H)_2S(P(C_6H_5)_2)]$, en 283 m/z está la matriz ocupada en el análisis. En 117 m/z el fragmento generado de la difosfina con dos etilo puente.

El pico base en 89 m/z corresponde a la difosfina cuando ha perdido todos los fenilo.

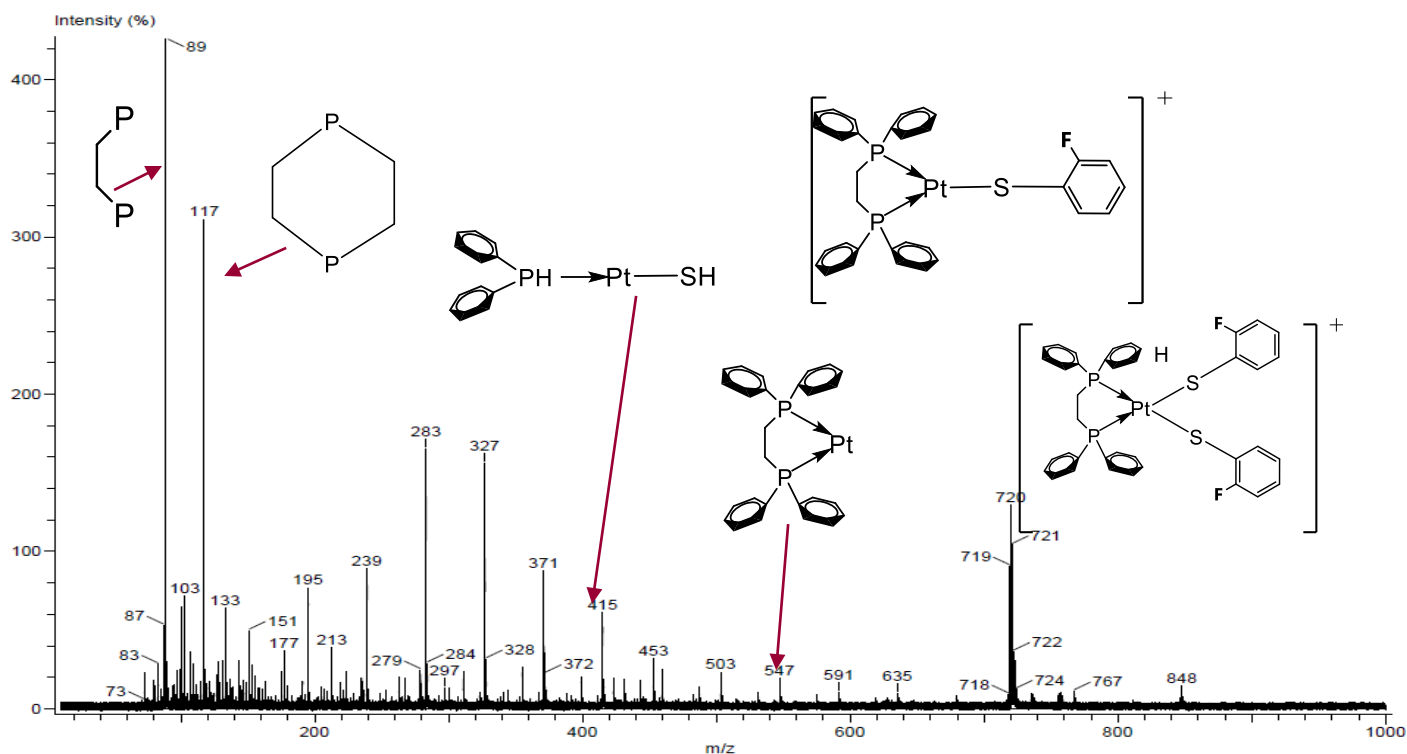


Figura 55. Espectro de masas de $[Pt(SC_6H_4F-2)_2dppe]$.

RMN

En la Figura 56 se representa el espectro de protón del compuesto 6, aunque no se marca en 2.17 pm se tiene trazas de acetona proveniente de la recristalización hecha.

En la ampliación de 2.1 a 2.5 ppm se muestra el multiplete correspondiente a los protones de los metilos de la dppe. En la segunda ampliación que va de 7.30 a 7.95 ppm se encuentran las señales de preasignadas para los protones de los fenilos del mismo ligante. Las señales en ambas extensiones concuerdan con lo esperado.

Para los protones de los anillos fluorados, se realizó una simulación del espectro de protón del tiol correspondiente (en color azul), con el fin de hacer una correcta asignación. La señal en 6.50 ppm se debe al traslape de los protones en posiciones 3 y 5, un ligero desdoblamiento en los picos muestra el acoplamiento con flúor. El multiplete de 6.66 ppm es provocado por el protón en posición 4. Finalmente, se observan dos multiplete uno en 6.77 ppm los protones en *orto* y el otro en 6.85 ppm del dióxido de la fosfina.

En los experimentos se ocupó como disolvente CDCl₃.

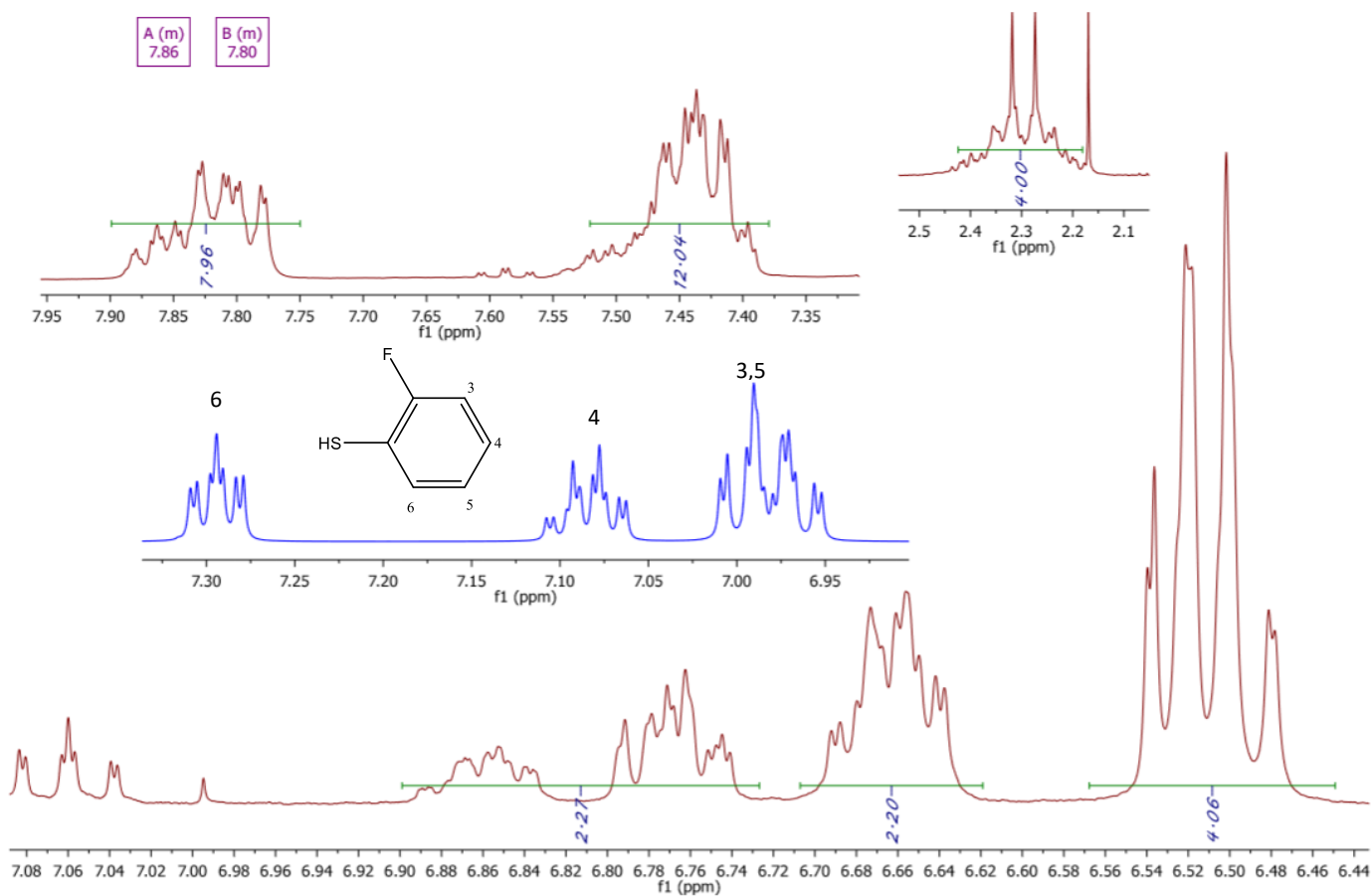


Figura 56. Espectro de ¹H - RMN de [Pt(SC₆H₄F-2)₂dppe.]

Difracción de rayos X

La estructura del compuesto 6 mostrada en el Figura 57 revela un comportamiento particular, como se observa los átomos de flúor se encuentran orientados hacia la misma dirección, este arreglo se favorece gracias a la presencia de moléculas de disolvente de cristalización, acetona, debido a que se forman puentes de hidrógeno entre estas dos moléculas.

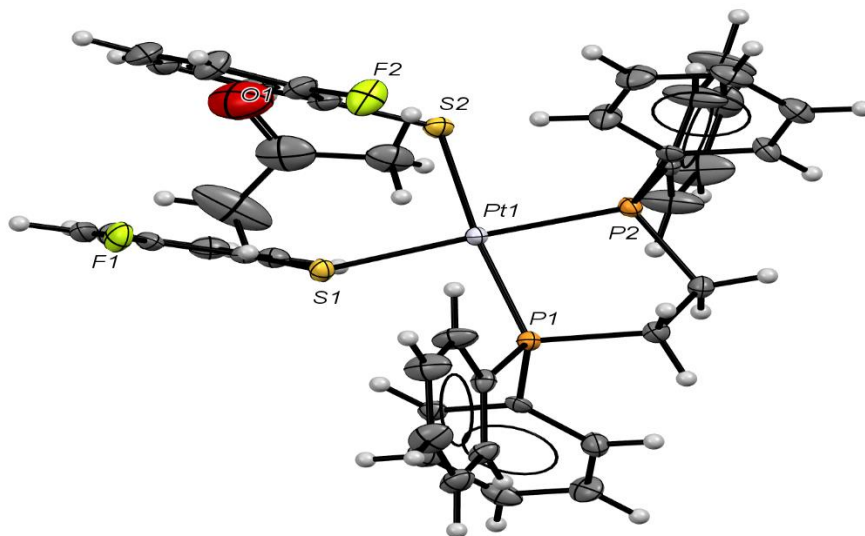


Figura 57. Perspectiva de [Pt(SC₆H₄F-2)₂dppe].

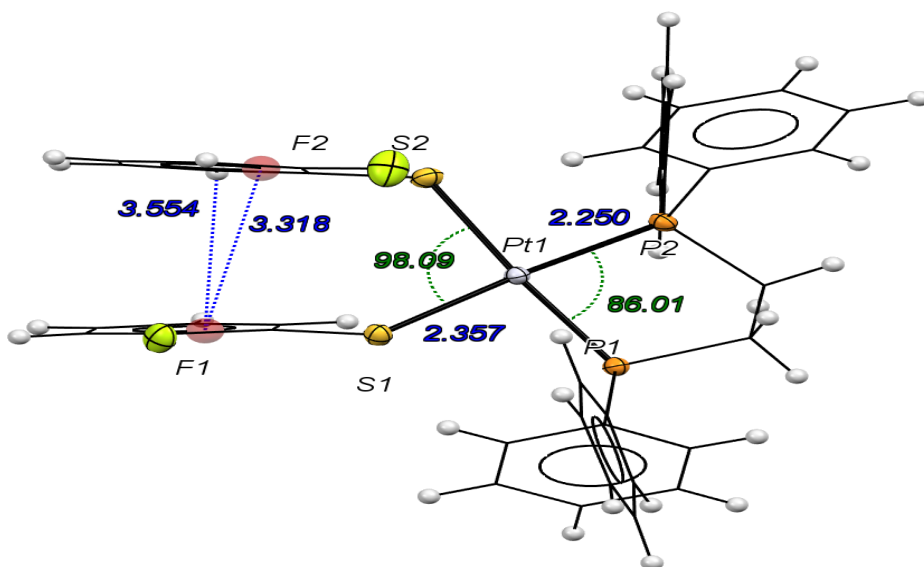


Figura 58. Apilamiento π en Pt(SC₆H₄F-2)₂dppe], se omite la molécula de acetona para una mejor visualización.

Además como en los casos pasados existe un apilamiento π desplazado, la distancia entre los centroides es de 3.316 Å, lo que permite la interacción protón-centro de densidad electrónica con una distancia de 3.554 Å (Figura 58)

Sin embargo, por la presencia de disolvente el arreglo en la red deja de ser alternado (Figura 59), pero se siguen mostrando puentes de hidrógeno intermoleculares entre dos moléculas del derivado, y entre moléculas del disolvente y del compuesto.

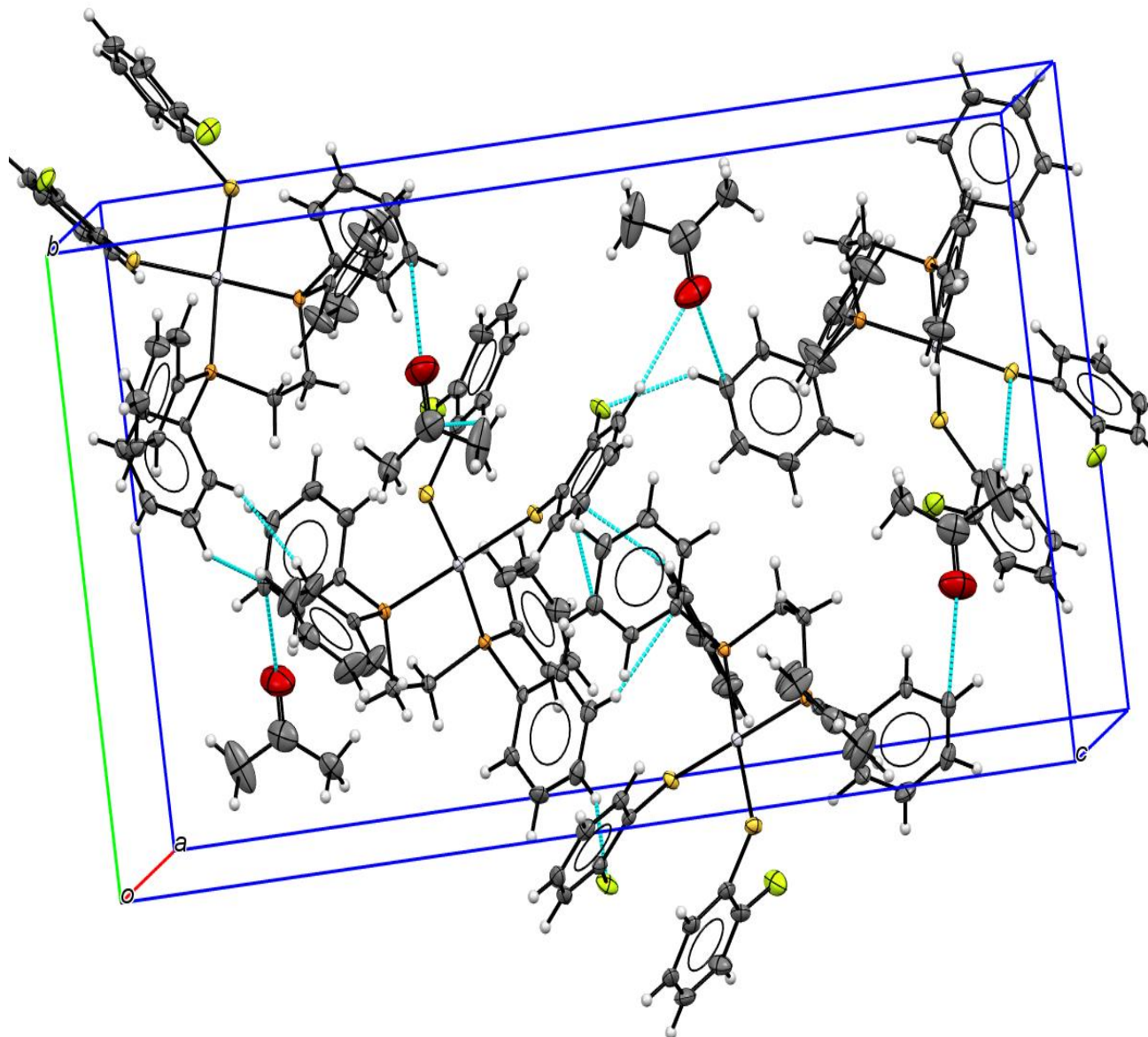


Figura 59. Red cristalina de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)_2\text{dppe}]$.

5.8 Compuesto 7: [Pt(SC₆H₄F-3)₂dppe]

El compuesto [Pt(SC₆H₄F-3)₂dppe] se caracterizó por medio de análisis elemental, IR, ¹H - RMN, espectrometría de masas y difracción de rayos X.

Se tomó punto de fusión del compuesto y se comprobó la solubilidad de [Pt(SC₆H₄F-3)₂dppe] en los disolventes orgánicos comunes (tabla 18).

Tabla 18. Propiedades de [Pt(SC₆H₄F-3)₂dppe].

Propiedad	
Aspecto físico	Sólido amarillo
Punto de fusión.	Descompone en 220 °C
Solubilidad	CH ₂ Cl ₂ > CHCl ₃ > acetona

IR

En la tabla 19 se presenta las vibraciones características de los grupos funcionales presentes, mientras que en la Figura 60 se muestra el espectro de IR de la sustancia.

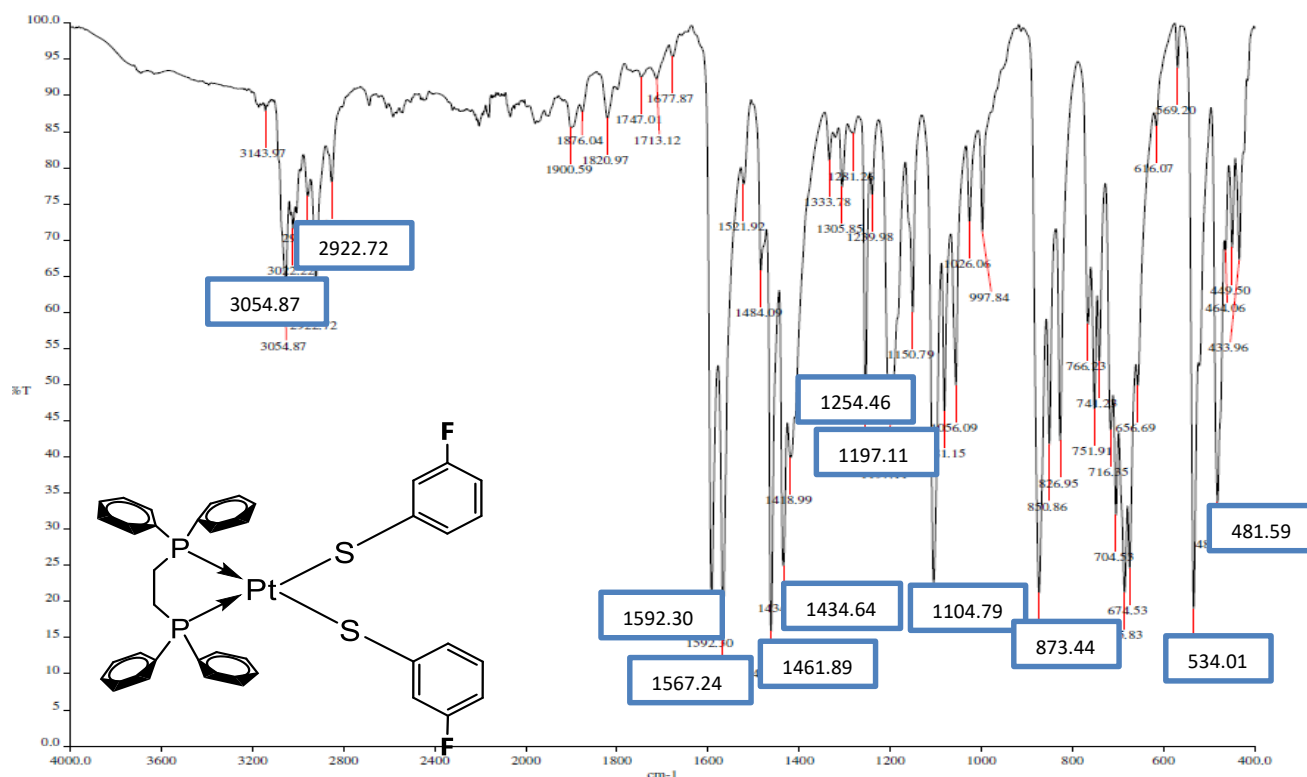



Figura 60. Espectro de IR de Pt(SC₆H₄F-3)₂dppe].

Tabla 19.Asignación de las señales de IR del [Pt(SC₆H₄F-3)₂dppe].

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
C-F	1461	Estiramiento C-F
	1254 y 1197	v C-F
	873	v C-F
C-P	1104	Estiramiento C-P
	534	v C-P
	481	v C-P
	766 a 656	Sobretonos
-CH ₂ -CH ₂ -	2922	v asimétrica C-H
	2852	v simétrica C-H
	1434	Doblamiento tipo tijera
	3054	Estiramiento C-H
	1592 y 1567	Núcleo bencénico
	1900 a 1677	Flexiones fuera del plano
	766 a 656	Sobretonos

RMN

En la Figura 61 en la esquina superior izquierda se tiene una minimización del espectro de protón completo del compuesto 7. En 1.54 ppm se tiene rastros de agua, la señal de mayor intensidad en 7.26 ppm corresponde a cloroformo deuterado.

En 2.25 ppm el multiplete que integra para 4 fue asignado a los protones de los metilos en la dppe. También se hallan las señales ya establecidas a los protones de los fenilos del mismo ligante en 7.42, y 7.73 ppm

En la ampliación de 7.0 a 6.2 ppm se muestran los protones de los anillos fluorados. El multiplete que está en 6.38 ppm corresponde al protón en posición cuatro, para el cual se espera un triplete, pero por su acoplamiento con flúor la señal se desdobla. El multiplete en 6.62 ppm es del protón en posición cinco igualmente se espera un triplete; sin embargo, debido a que en *beta* a este se encuentra el átomo de flúor el pico central se desdobla en dos, a su vez ambos dos picos de mayor intensidad se muestran como dobletes por el acoplamiento con flúor. En 6.88 ppm se ubica un multiplete que pertenece al protón entre el azufre y el flúor. También se halla el doblete del protón en posición seis en 6.79 ppm.

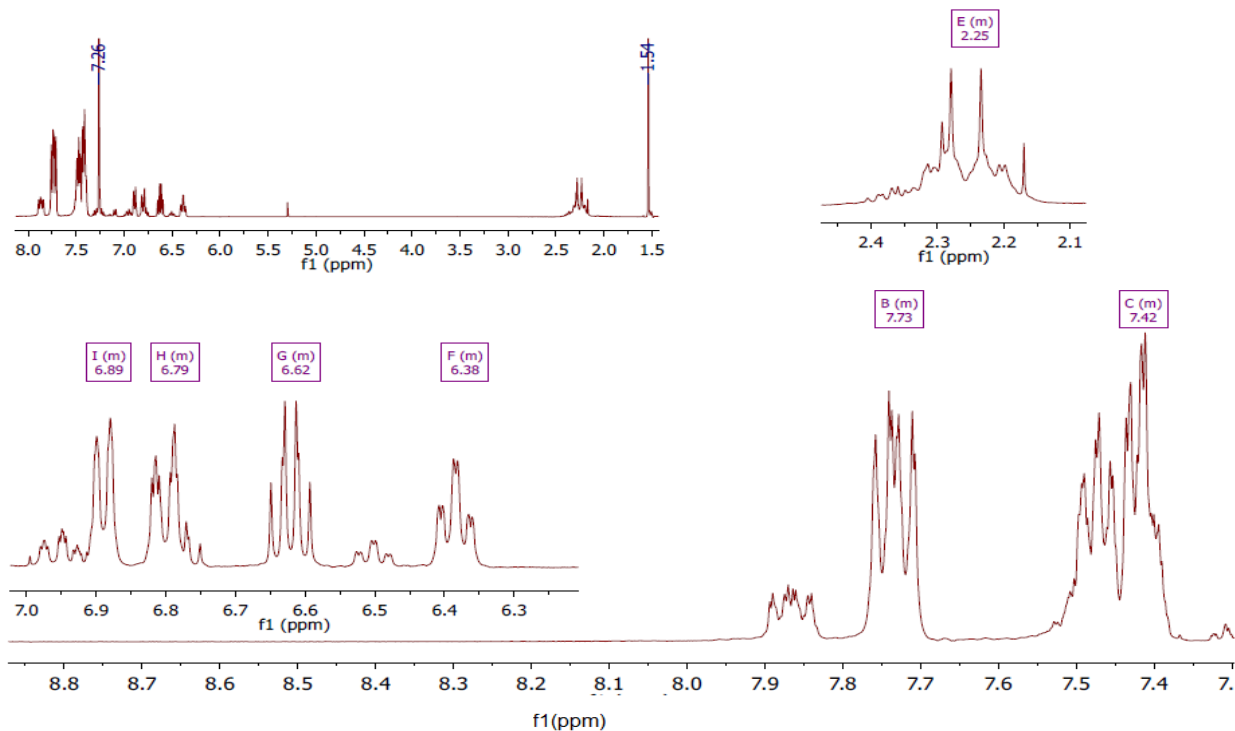


Figura 61. Espectro de ^1H - RMN de $\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2\text{dppe}$].

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ se muestra en la Figura 62, el singlete en 46.03 ppm presenta el típico acoplamiento con platino el cual se observa con los satélites y las intensidades relativas 1:3:1, la constante de acoplamiento para el sistema es de $J_{\text{Pt-P}} = 2889.6$ Hz.

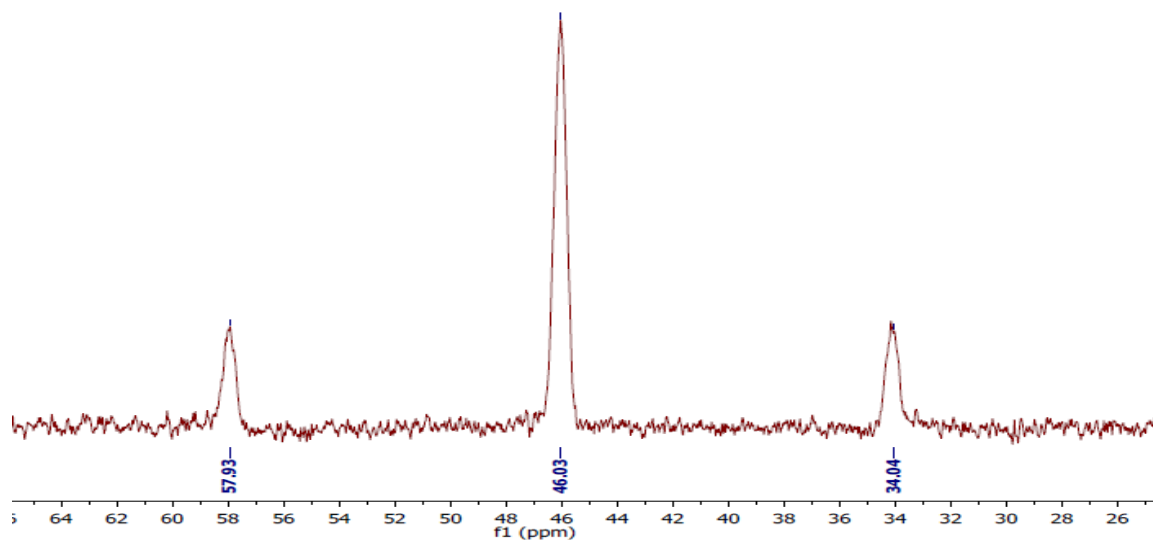


Figura 62. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ - RMN de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2\text{dppe}]$.

Los espectros de RMN fueron obtenidos ocupando CDCl_3 como disolvente.

Difracción de rayos X

La estructura de rayos x del compuesto 7 muestra que existe la misma posibilidad de que los átomos de flúor se encuentren en la misma cara de la molécula o en lados opuestos, es por ello que se puede observar dos átomos de flúor en cada anillo encimados con protones (Figura 63).

Para $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2\text{dppe}]$ se puede ver que el apilamiento π es más desfasado que en los anteriores. La interacción se midió por medio de la distancia entre centroides de los anillos fluorados (3.891 Å) (Figura 64).

Por otra parte la red cristalina muestra un empaquetamiento alternado, donde dos moléculas de compuesto se encuentran una sobre otra. La molécula que se encuentran en el plano trasero tiene dirigidos sus tiolatos a la parte inferior, mientras que las del plano frontal a la parte superior. Ello permite la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares (Figura 65).

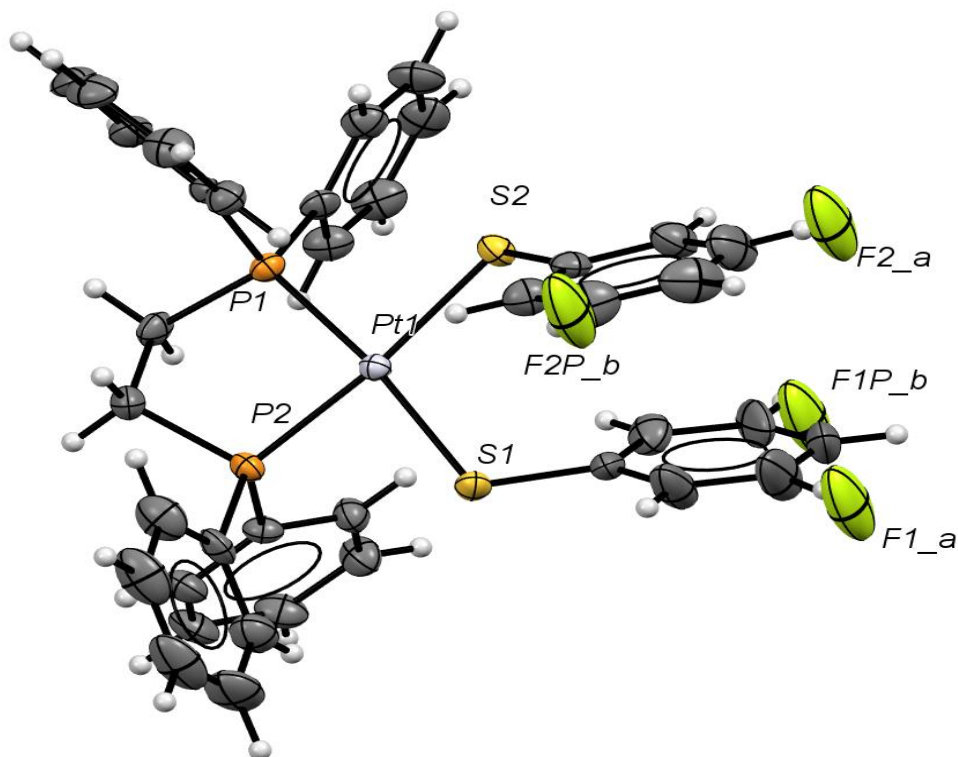


Figura 63. Persepectiva de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2\text{dppe}]$.

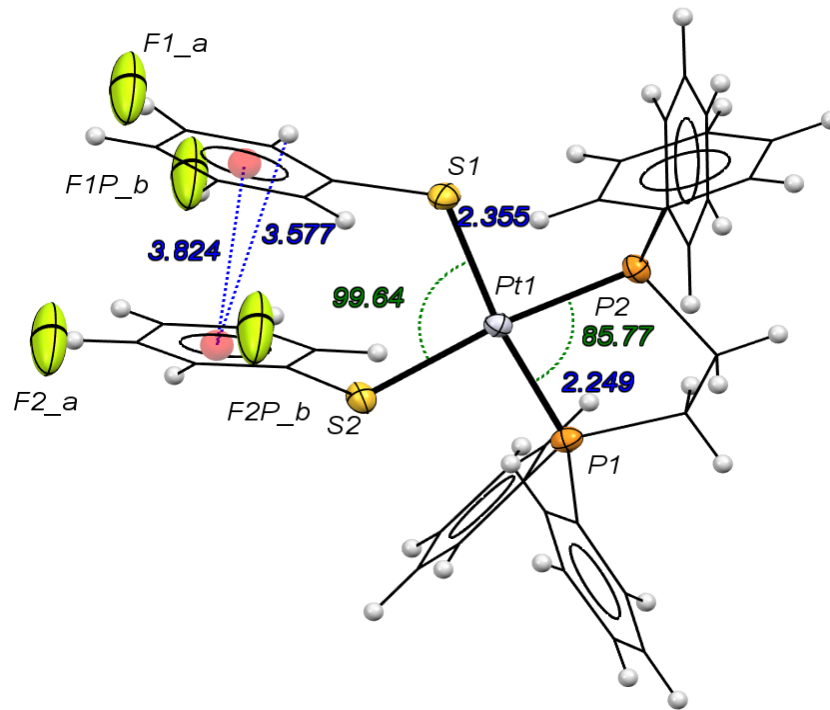


Figura 64. Apilamiento π en $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2\text{dppe}]$.

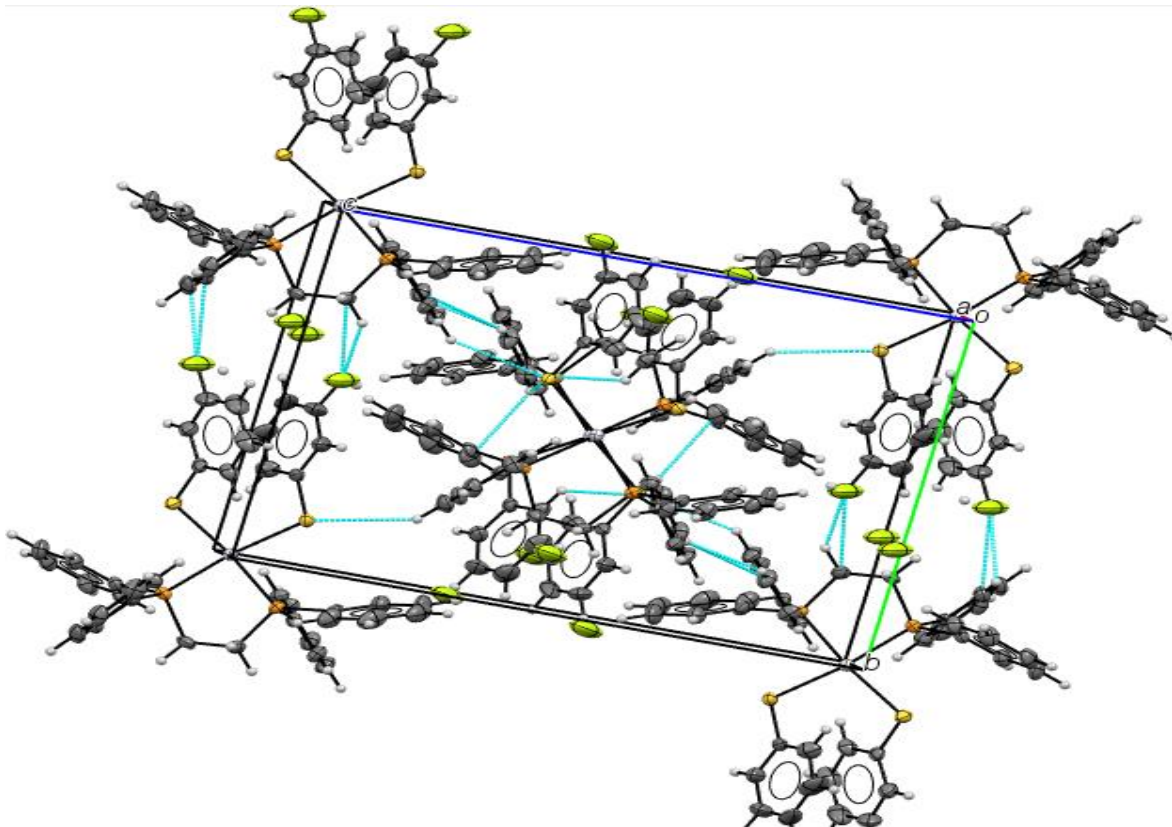


Figura 65. Red cristalina en la red cristalina de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2\text{dppe}]$.

5.9 Compuesto 8: [Pt(SC₆H₄F-4)₂dppe]

El producto [Pt(SC₆H₄F-4)₂dppe] se caracterizó por medio de análisis elemental, IR, ¹H-RMN, espectrometría de masas, y difracción de rayos X.

Como una primera caracterización se tomó punto de fusión del compuesto y se comprobó su solubilidad en los disolventes orgánicos comunes (tabla 20).


Tabla 20. Propiedades de [Pt(SC₆H₄F-4)₂dppe].

Propiedad	
Aspecto físico	Sólido amarillo
Punto de fusión.	170 °C
Solubilidad	CH ₂ Cl ₂ >CHCl ₃ >acetona

IR

En la tabla 21 se presenta las vibraciones características de los grupos funcionales presentes, mientras que en la Figura 66 se muestra el espectro de IR de la sustancia.

Tabla 21. Asignación de las señales de IR del [Pt(SC₆H₄F-4)₂dppe].

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
C-F	1475	Estiramiento C-F
	1212 y 1087	v C-F
	814	v C-F
C-P	1103	Estiramiento C-P
	534	v C-P
	482	v C-P
	766 a 656	Sobretonos
-CH ₂ -CH ₂ -	2924	v asimétrica C-H
	2850	v simétrica C-H
	1434	Doblamiento tipo tijera
	3057	Estiramiento C-H
	1583	Núcleo bencénico
	1854 a 1606	Flexiones fuera del plano
	766 a 656	Sobretonos

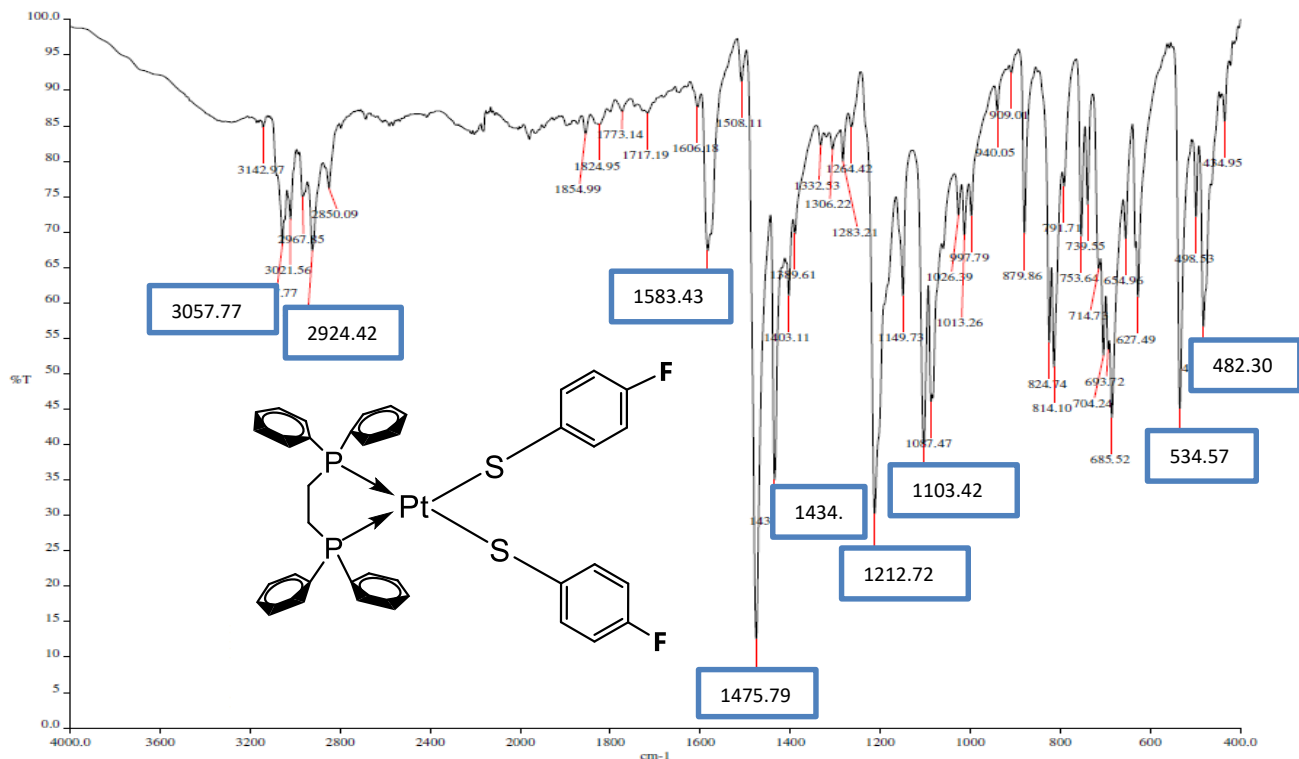


Figura 66. Espectro de IR de $[Pt(SC_6H_4F-3)_2dppe]$.

RMN

El espectro de 1H de $[Pt(SC_6H_4F-4)_2dppe]$ (Figura 67) completo se muestra en la parte superior de la imagen. En 7.26 ppm se ve la señal del disolvente deuterado, cloroformo, en 2.17 ppm residuos de acetona y en 1.55 ppm de agua.

Se presentan las señales característica del ligante dppe en 2.23, 7.45 y 7.74 ppm

Entre 7.00 y 6.30 ppm se encuentran dos señales del ligante flúor azufrado. La señal en 6.38 ppm corresponde a los protones en *orto* y 7.12 ppm aparecen los protones en *meta*, se puede observar un multiplete debido al acoplamiento con flúor.

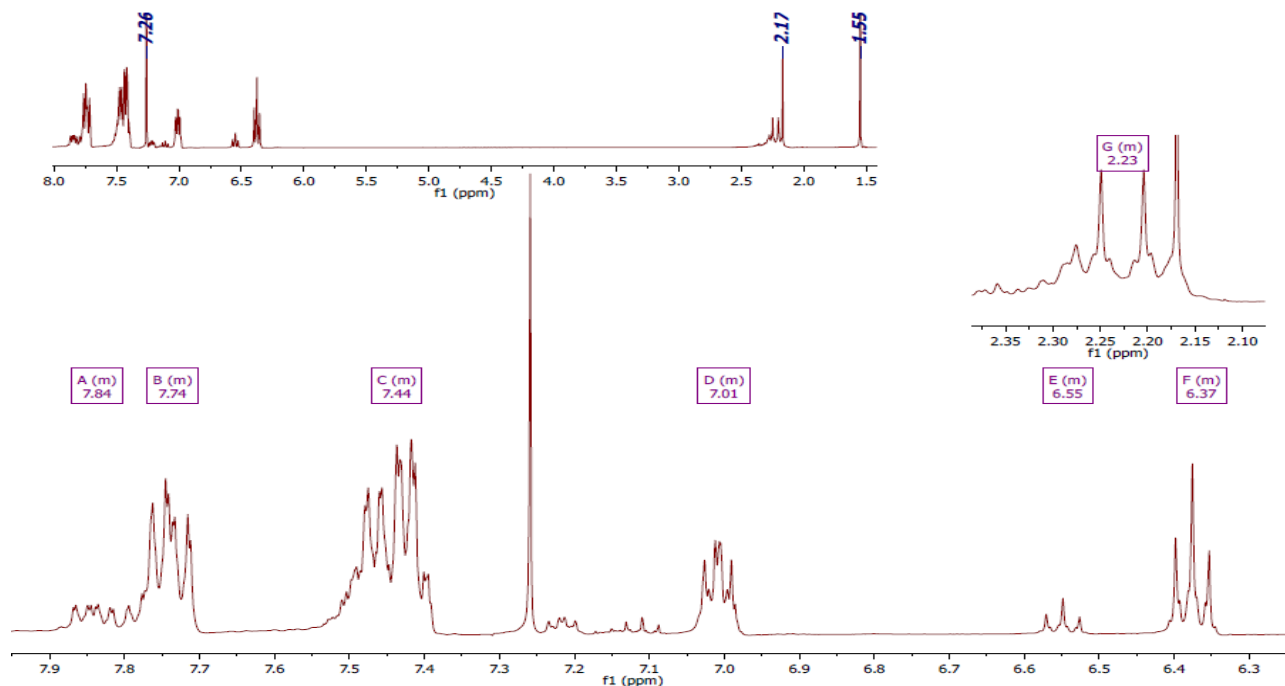


Figura 67. Espectro de ^1H - RMN de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2\text{dppe}]$.

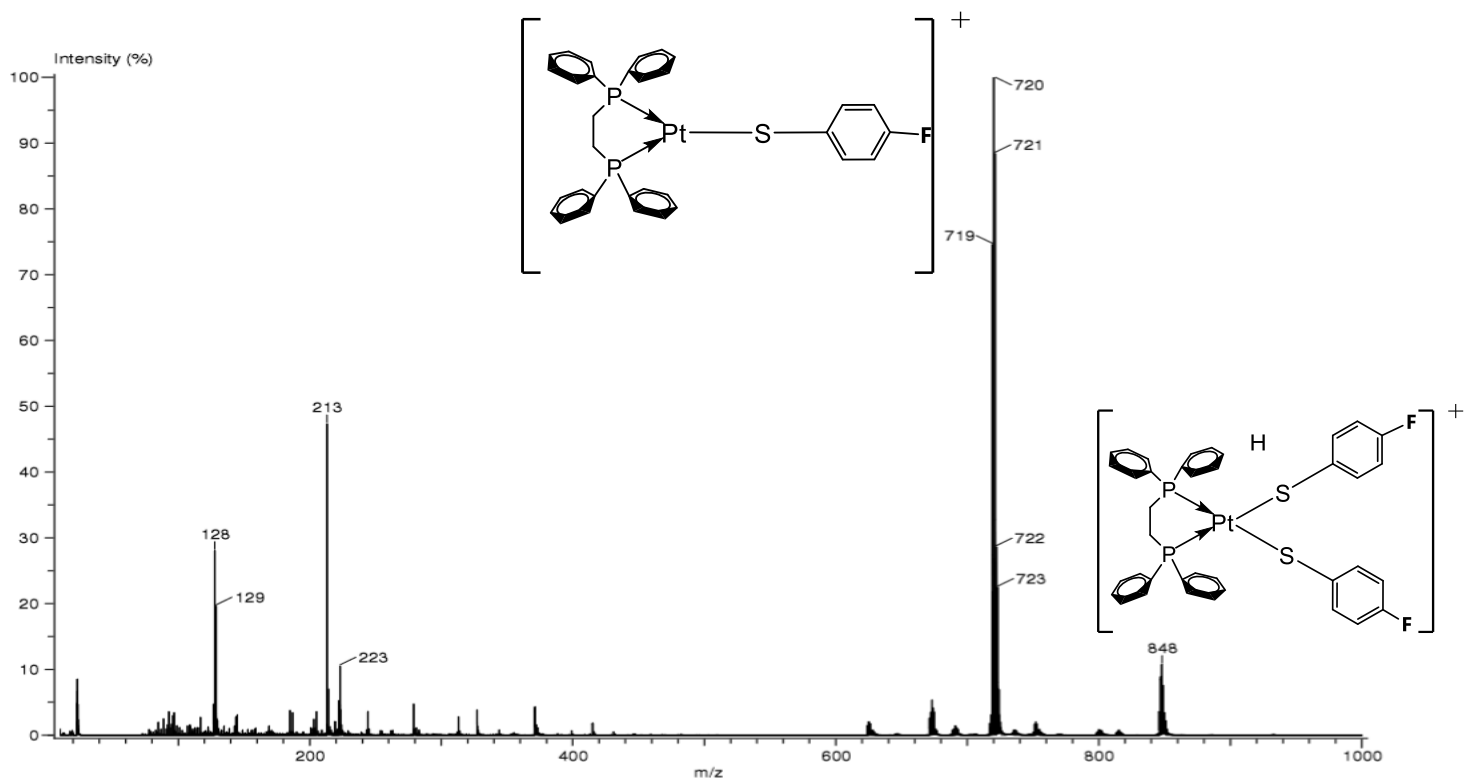


Figura 68. Espectro de masas de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2\text{dppe}]$.

EM

El espectro de masas (Figura 68) muestra dos señales de relevancia, la primera en 720 m/z que es el pico base y pertenece al fragmento donde se ha perdido un tiolato como ligante. El ión molecular en 848 m/z posee 15% de abundancia, coincidiendo con la masa esperada más uno protón

5.10 Compuesto 9: [Pt(SC₆H₄(CF₃-2))₂dppe]

El análisis de [Pt(SC₆H₄(CF₃-2))₂dppe] se llevó a cabo por medio de ¹H - RMN, IR, espectrometría de masas, y análisis elemental. Las principales propiedades físicas del compuesto se resumen en la tabla 22

Tabla 22. Propiedades de [Pt(SC₆H₄(CF₃-2))₂dppe].

Propiedad	
Aspecto físico	Sólido amarillo intenso
Punto de fusión.	Descompone en 210 °C
Solubilidad	CH ₂ Cl ₂ >CHCl ₃ >acetona

IR

La asignación de grupos funcionales en el espectro de IR (Figura 69) se detalla en la tabla 23.

Tabla 23. Asignación de las señales de IR del [Pt(SC₆H₄(CF₃-2))₂dppe].

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
C-F	1459	Estiramiento C – F
	1245y 1152	v C – F
	1027	v C-F
C-P	1101	Estiramiento C-P
	529	v C – P
	484	v C – P
	759 a 656	Sobretonos
-CH ₂ -CH ₂ -	2918	v asimétrica C – H
	2850	v simétrica C – H
	1433	Doblamiento tipo tijera
	3055	Estiramiento C-H
	1587 y 1559	v C – C
	1813 a 1704	Flexiones fuera del plano
	759a 656	Sobretonos

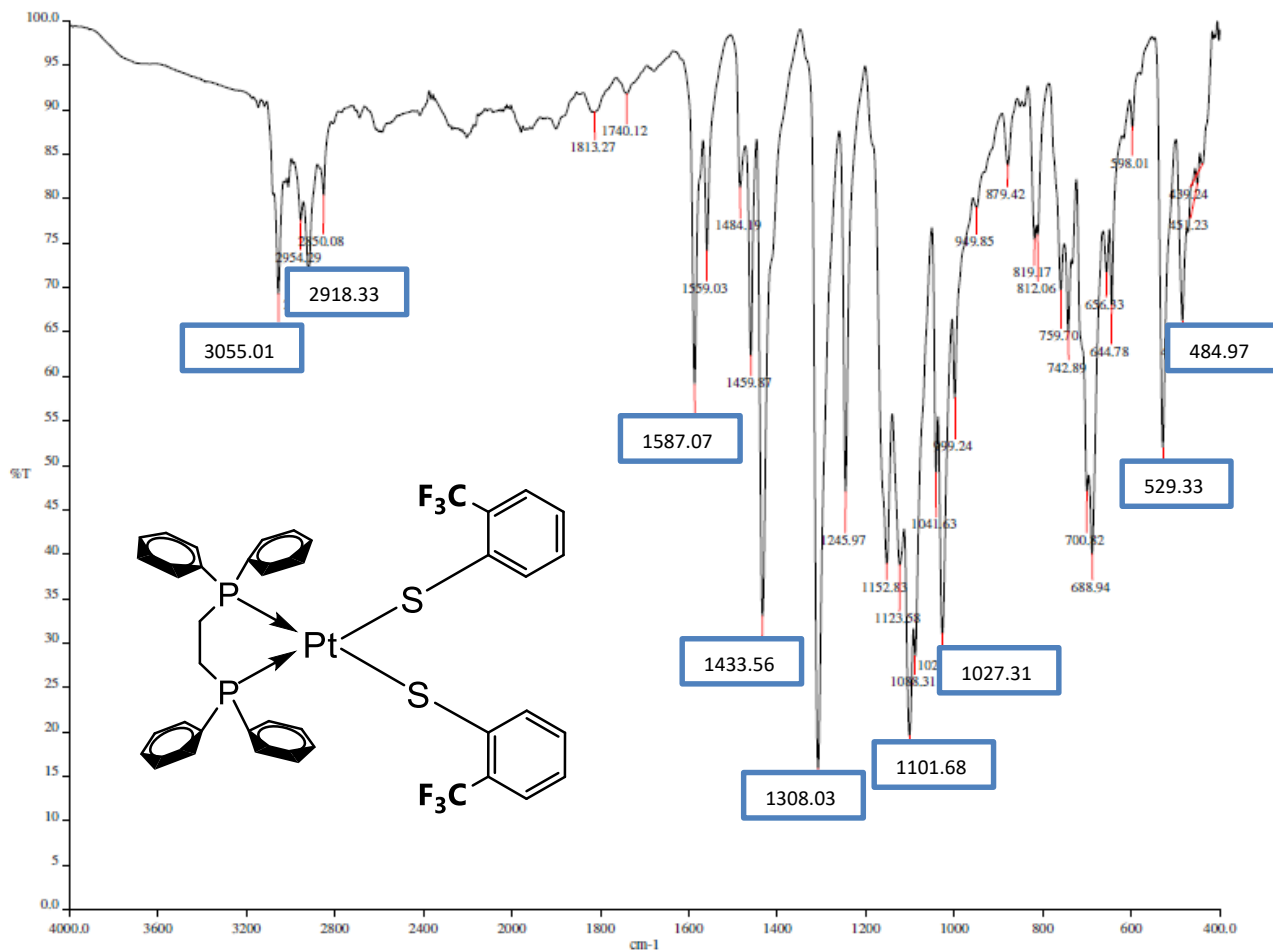


Figura 69. Espectro de IR de $[Pt(SC_6H_4(CF_3-2))_2dppe]$.

EM

En el espectro de masas de $[Pt(SC_6H_4(CF_3-2))_2dppe]$ presentado en la Figura 70, se puede ver que el ión molecular corresponde a la masa del compuesto más uno. Mientras que el pico en 770 m/z es la molécula menos un tiolato.

El pico base en 463 m/z es el aducto formado por el centro metálico, un ligante tiolato y la difosfina solo con el etilo puente.

En 89 m/z y 117 m/z se encuentran los fragmentos de fosfina $P-CH_2-CH_2-P$ y $P-(CH_2-CH_2)_2-P$.

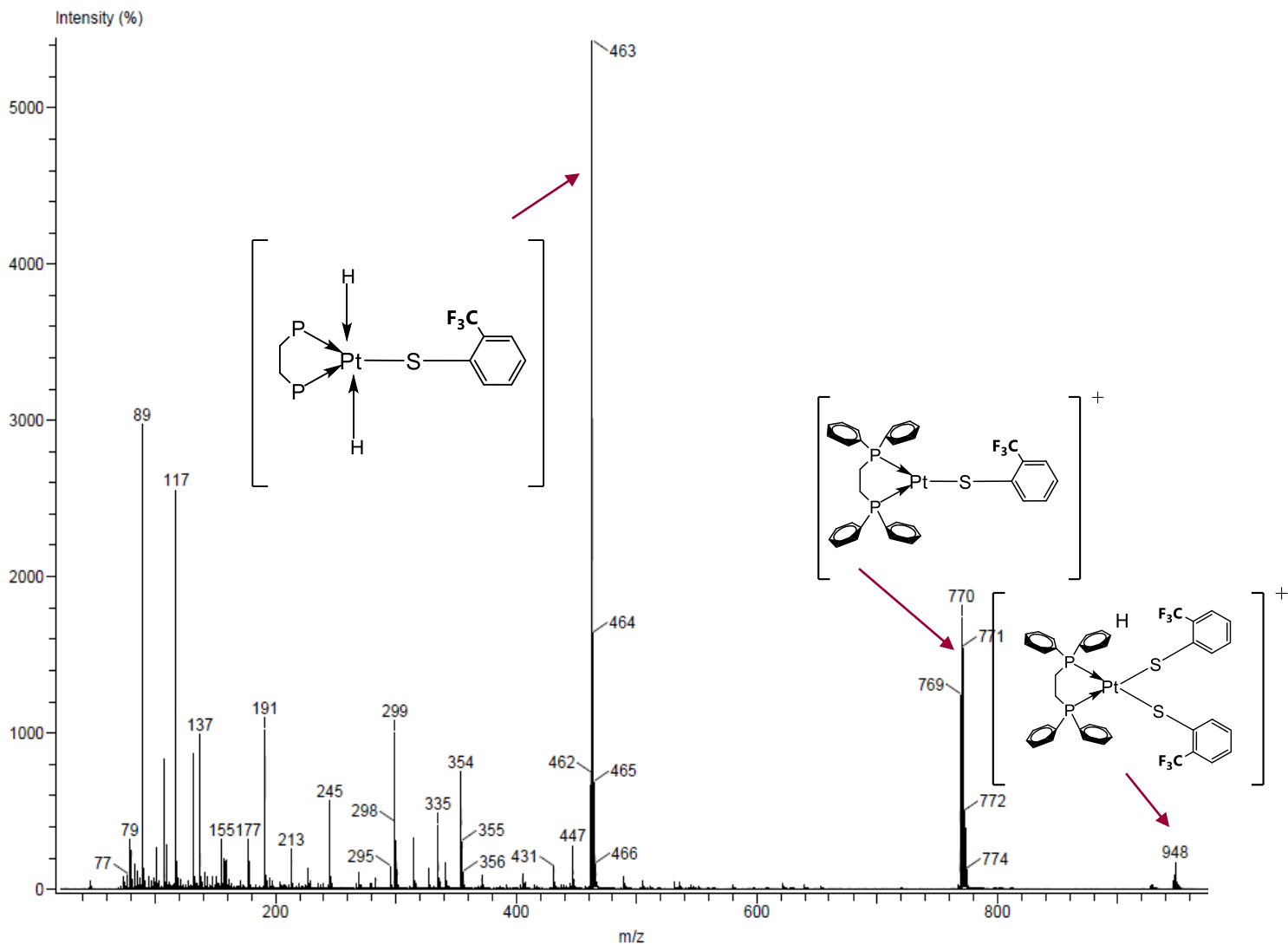


Figura 70. Espectro de masas de $[Pt(SC_6H_4(CF_3-2))_2dppe]$.

RMN

El espectro de protón para $[Pt(SC_6H_4(CF_3-2))_2dppe]$, se muestra en la Figura 71 este muestra las características señales de ligante dppe, en 2.33, 7.40, y 7.77 ppm.

Para $[Pt(SC_6H_4(CF_3-2))_2dppe]$ se espera que los protones en el anillo fluorado sean magnéticamente diferentes por lo cual tendrán cuatro señales distintas, el triplete de 6.65 ppm pertenece al protón en posición cinco. El triplete en 6.73 ppm es del protón en cuatro. El doblete en 7.08 ppm se debe al protón en posición tres, y el de 7.53 es del protón en seis.

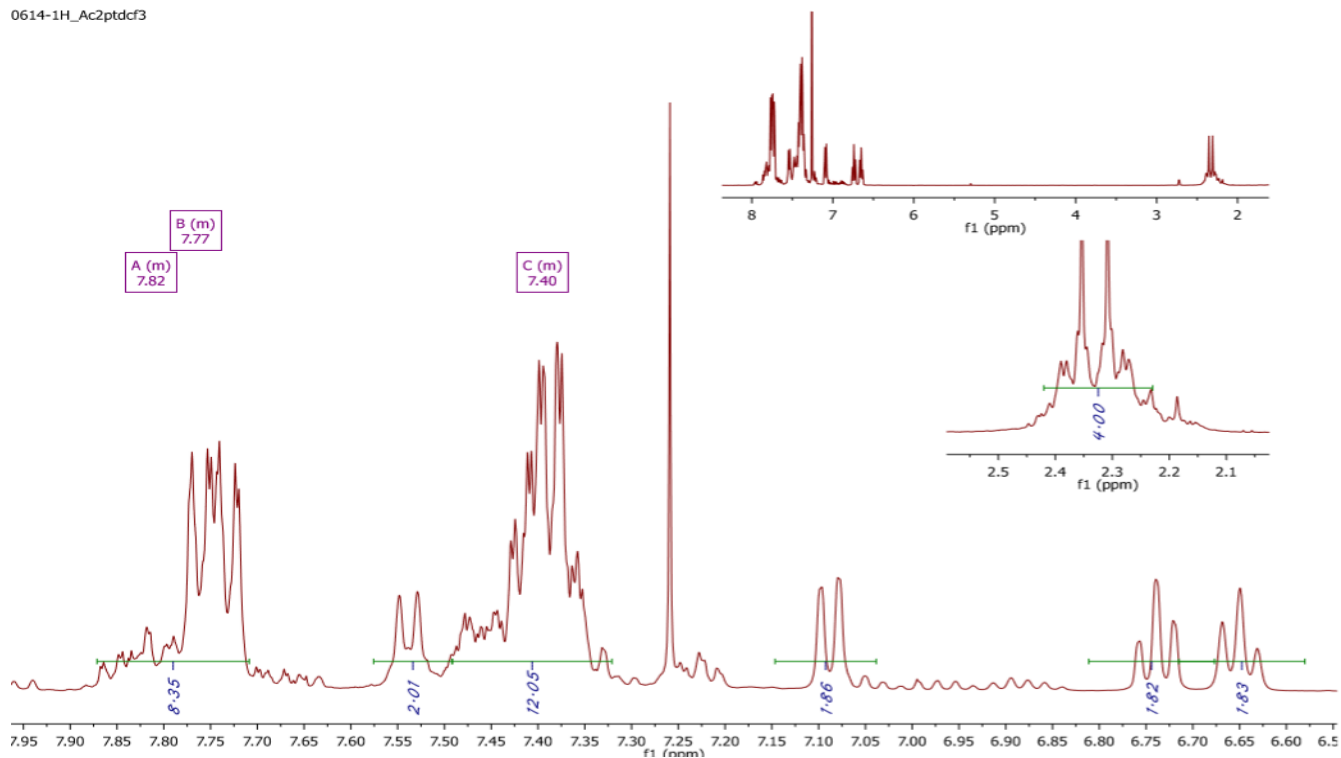


Figura 71. Espectro de ^1H - RMN de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3\text{-}2))_2\text{dppe}]$.

5.11 Compuesto 10: $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3\text{-}4))_2\text{dppe}]$

El compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3\text{-}4))_2\text{dppe}]$ se analizó a través de técnicas como análisis elemental, espectrometría de masas, IR y ^1H - RMN,.

Tabla 24. Propiedades de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3\text{-}4))_2\text{dppe}]$.


Propiedad	
Aspecto físico	Sólido amarillo intenso
Punto de fusión.	Descompone en 190 °C
Solubilidad	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{acetona}$

En la tabla 24 se especifican las principales propiedades físicas del compuesto 10.

IR

En el espectro de IR (Figura 72) se destacan las principales señales características de cada grupo funcional. En la tabla 25 se detalla la asignación realizada.

Tabla 25. Asignación de las señales de IR del $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2\text{dppe}]$.

Grupo funcional	cm^{-1}	Origen
C-F	1321	Estiramiento C - F
	1153 y 1059	ν C - F
	820	ν C - F
C-P	1087	Estiramiento C-P
	533	ν C - P
	480	ν C - P
	743 a 654	Sobretonos
-CH ₂ -CH ₂ -	2923	ν asimétrica C - H
	2853	ν simétrica C - H
	1435	Doblamiento tipo tijera
	3052	Estiramiento C-H
	1597	ν C - C
	1897 a 1760	Flexiones fuera del plano
	743a 654	Sobretonos

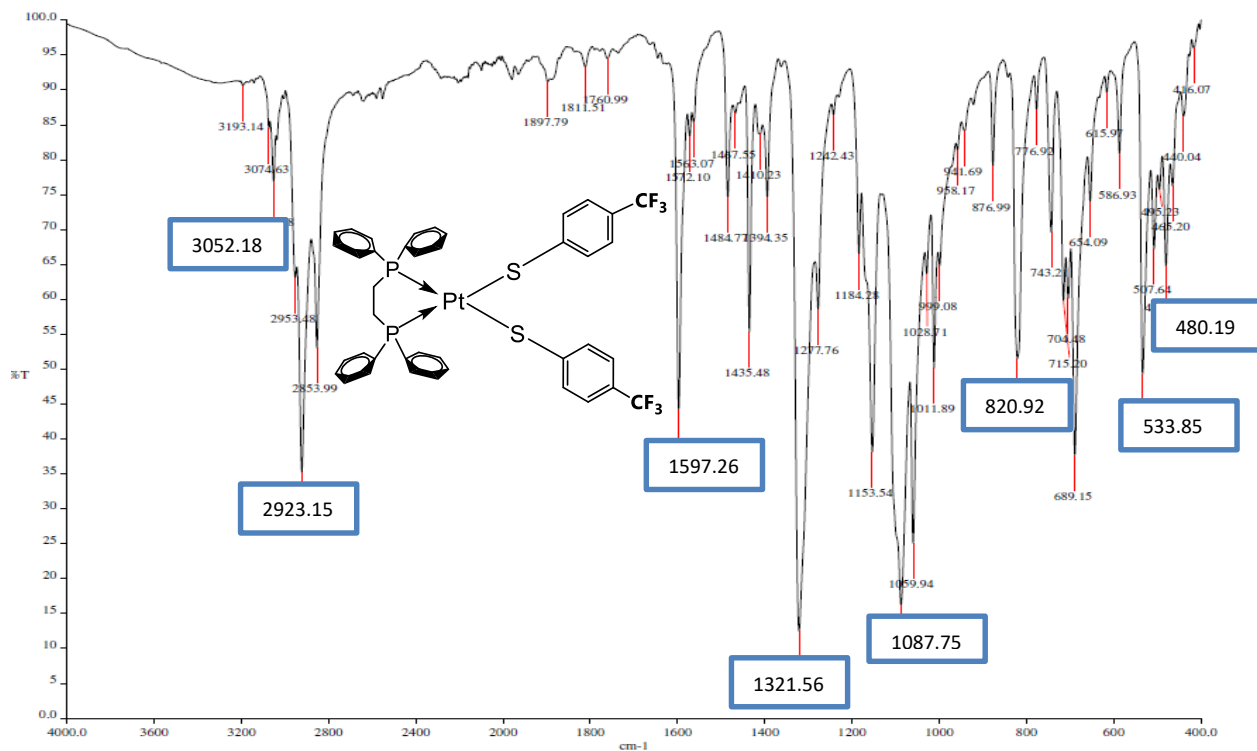


Figura 72. Espectro de IR de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2\text{dppe}]$.

EM

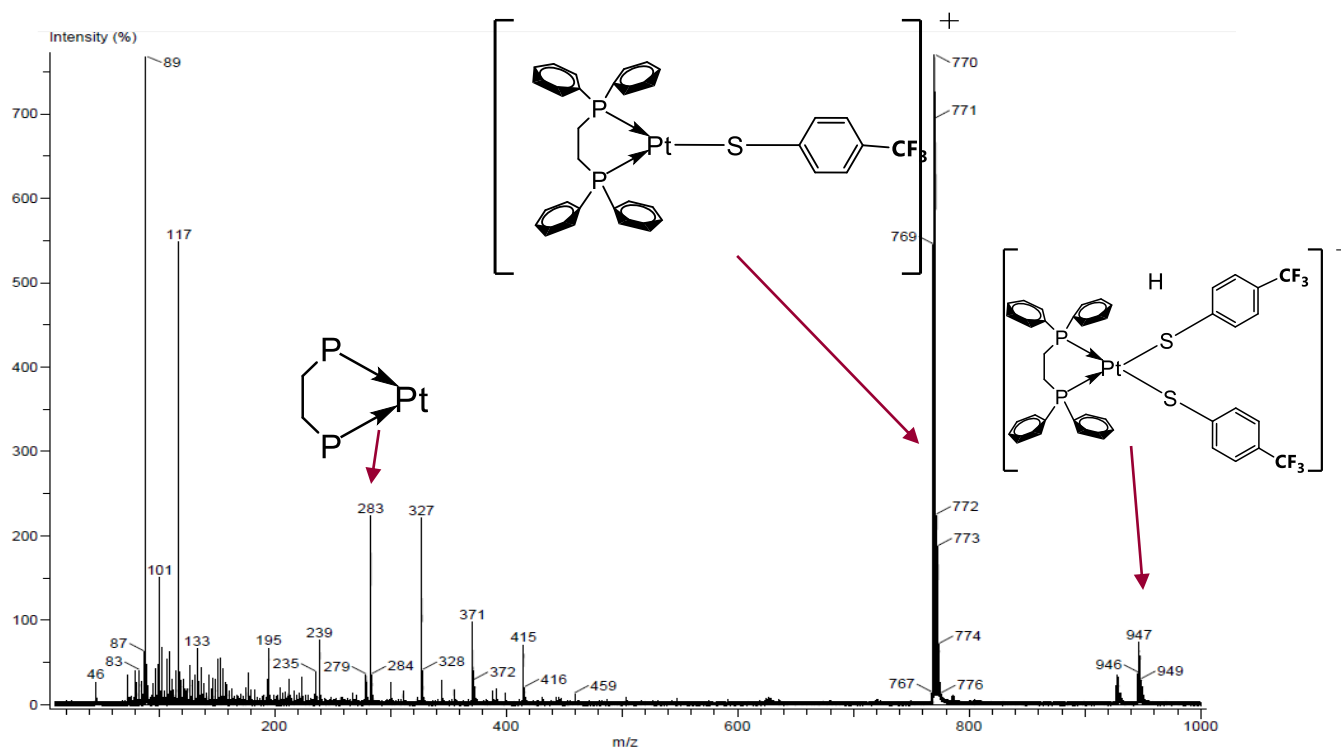


Figura 73. Espectro de masas de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3\text{-4}))_2\text{dppe}]$.

En el espectro de masas (Figura 73) del compuesto 11 se puede observar ión molecular, el cual corresponde a la masa esperada más uno

En 770 m/z se observa el fragmento cuando se ha perdido una ligante tiolato. Mientras que en 283 m/z se representa la especie formada por el núcleo metálico, un ligante difosfina puenteado por un etilo.

En 117 m/z se encuentra P-CH₂-CH₂-P y en 89 m/z el pico base que corresponde a P-CH₂-CH₂-P.

RMN

En la Figura 74 se presenta el espectro de resonancia de protón. Se muestran las señales características del ligante dppe, en 2.32, 7.44, 7.74, y 7.86 ppm.

En la ampliación de 6.80 a 7.20 ppm se pueden ver dos dobletes correspondientes a los protones en *orto* y *meta*, que se acoplan entre ellos.

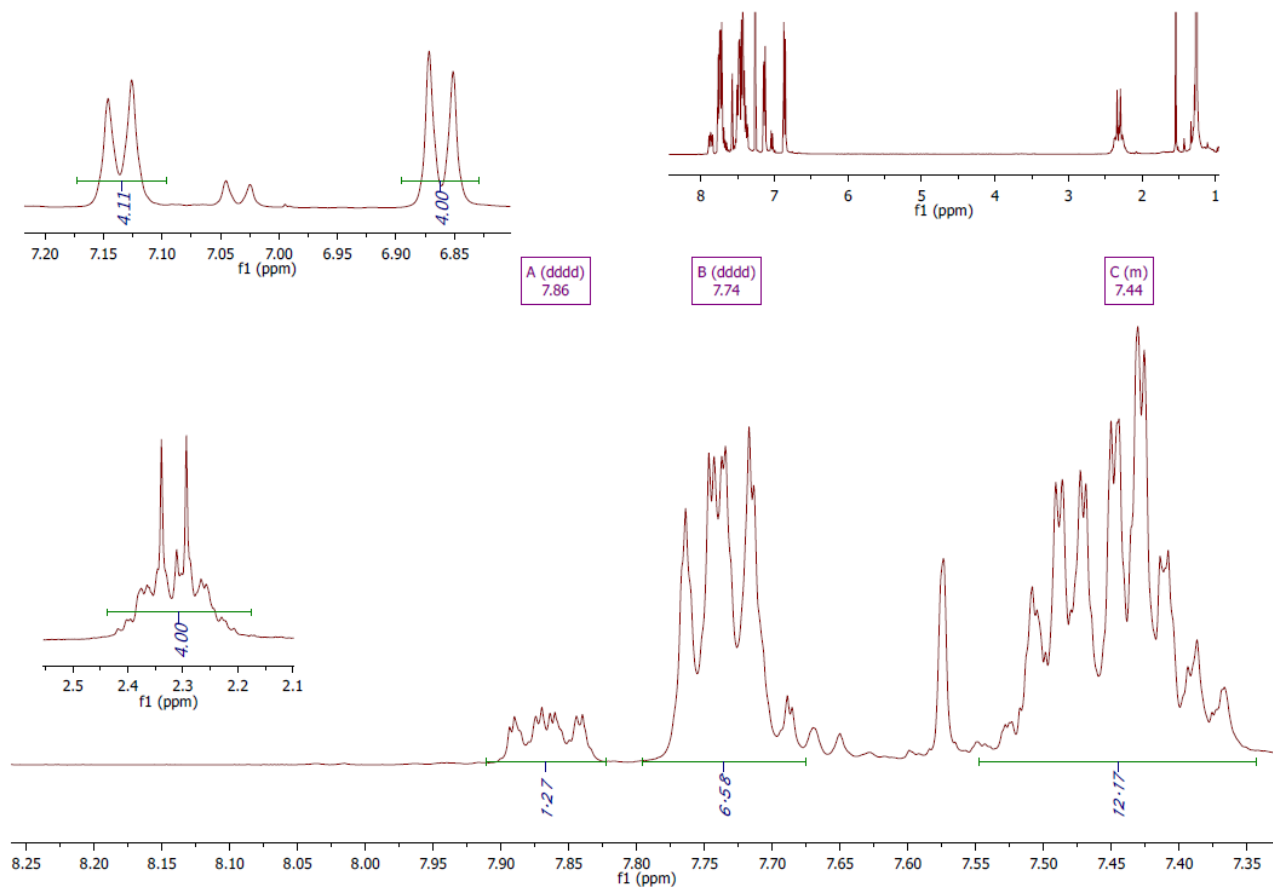


Figura 74. Espectro de ^1H - RMN de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3\text{-4}))_2\text{dppe}]$.

5.12 Compuesto 11: $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4((\text{CF}_3)_2\text{-3,5}))_2\text{dppe}]$

El compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4((\text{CF}_3)_2\text{-3,5}))_2\text{dppe}]$ se analizó a través de técnicas como análisis elemental, espectrometría de masas, IR y ^1H - RMN.

Tabla 26. Propiedades de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4((\text{CF}_3)_2\text{-3,5}))_2\text{dppe}]$.


Propiedad	
Aspecto físico	Sólido amarillo intenso
Punto de fusión.	Descompone en 230°C
Solubilidad	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 \approx \text{CHCl}_3 \approx \text{acetona} \approx \text{acetato de etilo} > \text{hexano}$

En la tabla anterior se especifican las principales propiedades físicas que fueron posibles medir en el laboratorio para el producto.

IR

En el espectro de IR (Figura 75) se destacan las principales señales características de cada grupo funcional. En la tabla 27 se detalla la asignación realizada. Mientras que en la Figura 54 se muestra el espectro de IR de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4((\text{CF}_3)_{2-3,5}))_2\text{dppe}]$.

Tabla 27.Asignación de las señales de IR de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4((\text{CF}_3)_{2-3,5}))_2\text{dppe}]$.

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
C-F	1343 y 1242	Estiramiento C - F
	1170 y 1120	v C - F
	822	v C - F
C-P	1100	Estiramiento C-P
	530	v C - P
	483	v C - P
-CH ₂ -CH ₂ -	747 a 679	Sobretonos
	2922	v asimétrica C - H
	2852	v simétrica C - H
	1436	Doblamiento tipo tijera
	3056	Estiramiento C-H
	1589	v C - C
	1810 a 1604	Flexiones fuera del plano
	747a 679	Sobretonos

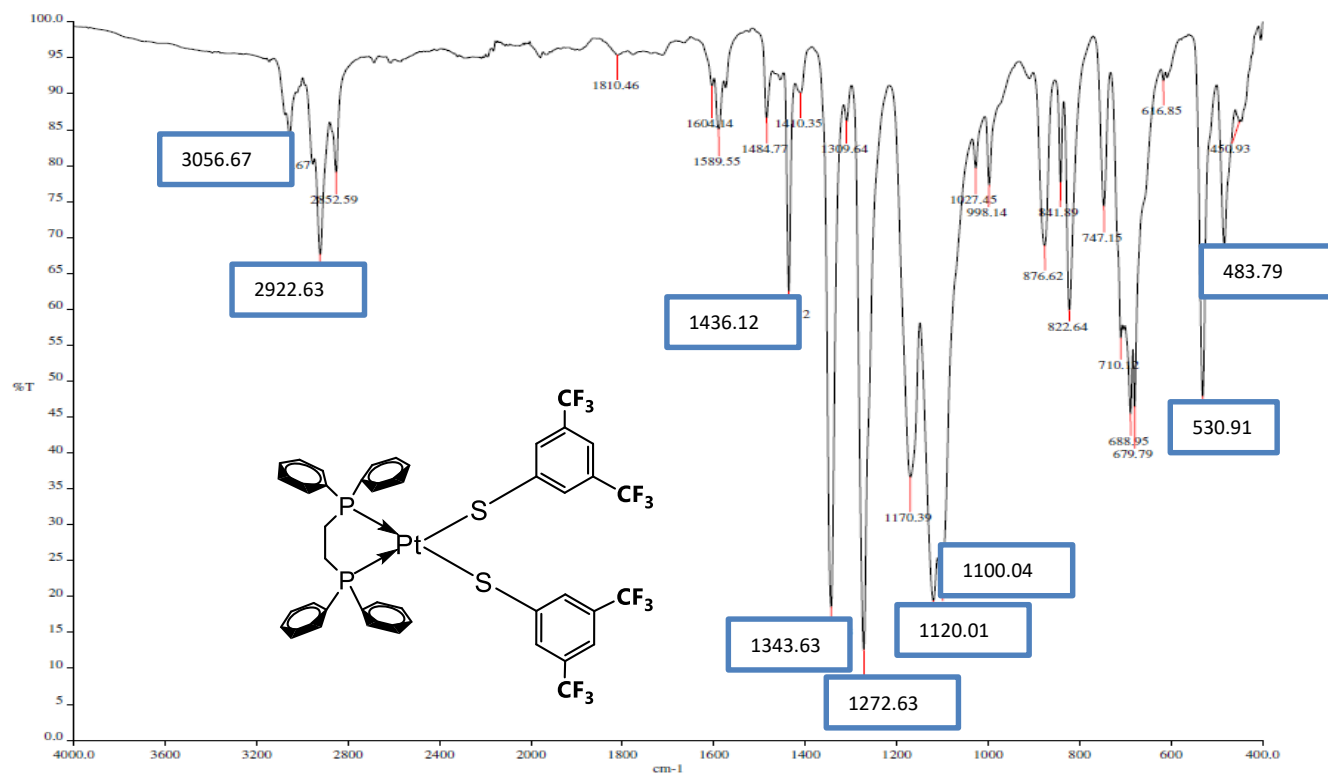


Figura 75. Espectro de IR de $[Pt(SC_6H_4((CF_3)_2-3,5))_2dppe]$.

En el caso de $[Pt(SC_6H_3((CF_3)_2-3,5))_2dppe]$, se recuerda que posee el mayor porcentaje de error en análisis elemental con un 6.26% superando el límite permitido de 5%, lo que indica que a la hora de realizar el análisis el producto se encontraba contaminado, sin embargo, como se señaló en la sección experimental a todos los compuestos se les realizó cromatografía de placa fina para aseverar su pureza antes de ser enviados a los análisis correspondientes.

Tras obtener los resultados de análisis elemental se volvió a realizar cromatografía en capa fina con las mismas condiciones que la primera vez en esta ocasión se notó una segunda mancha de tamaño mediano y apenas perceptible pegada debajo de la correspondiente al producto. Tomando en cuenta que la sustancia que se recuperó posterior al análisis presentaba una tonalidad más intensa de anaranjado y un leve aroma a tiol, se considera la descomposición de producto.

El subproducto formado por la descomposición del producto se podría asociar a la formación del dímero, donde dos moléculas son unidad por medio de un puente de tiolato

y donde un fósforo donador de la difosfina se descoordina, permitiendo que sea susceptible a la oxidación.

Difracción de rayos X

Finalmente, se muestra la estructura cristalina del compuesto 11 (Figura 76), lo que resalta en ella es que el apilamiento π que se mostraba en los anteriores casos se ve muy desfavorecido por la presencia de los grupo CF_3 , los cuales al tener una gran densidad electrónica provocan que los anillos se repelan en entre ellos. También, se observa que los sustituyentes se encuentran girando sobre su propio eje.

Por otra parte se puede observar que los átomos de azufre se encuentran orientados en direcciones opuestas. Las vacantes para enlazarse al azufre a su vez se ven apantalladas por los grupos CF_3 del ligante tiolato vecino.

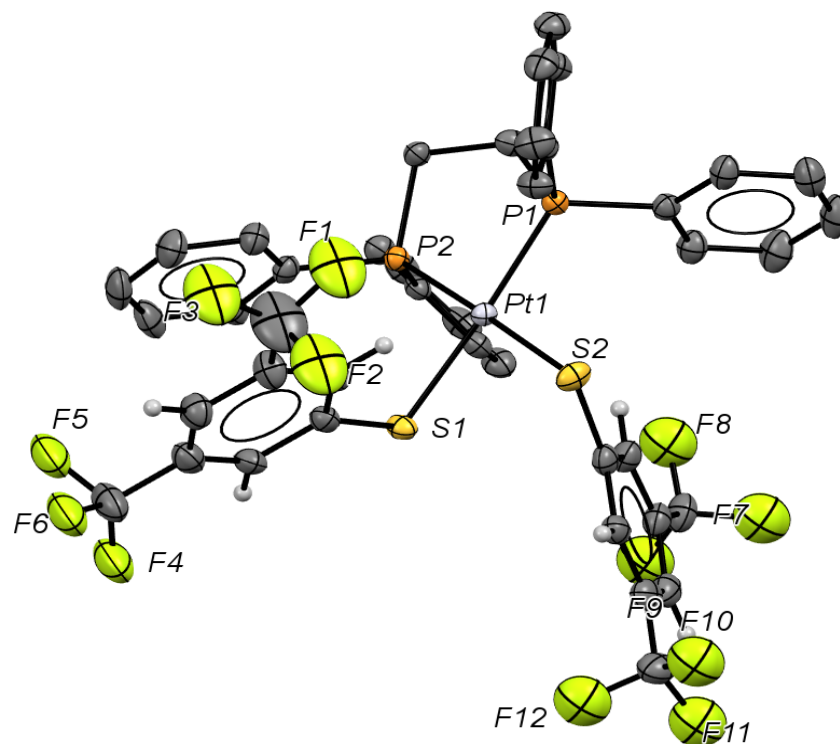


Figura 76. Perspectiva de [Pt(SC₆H₄((CF₃)₂-3,5))₂dppe].

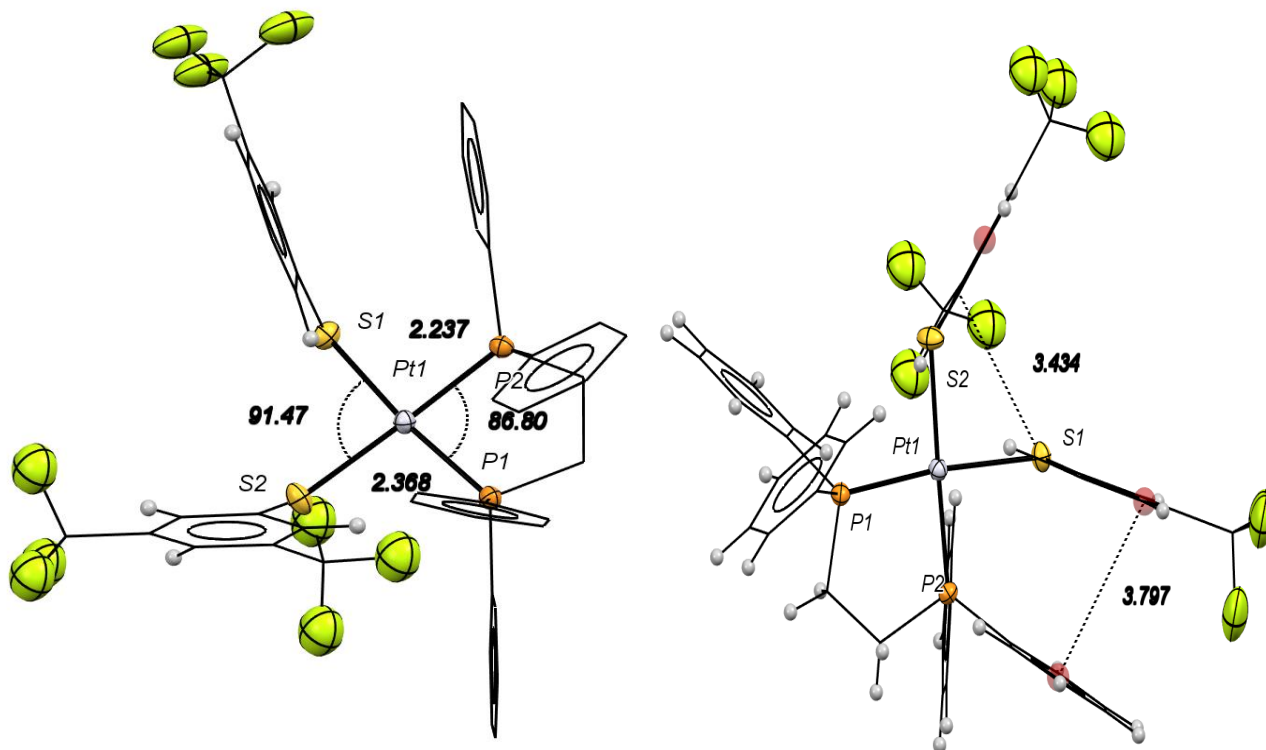


Figura 77. A) distancias, ángulos y B) Apilamiento π en $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4((\text{CF}_3)_2\text{-}3,5))_2\text{dppe}]$.

Un hecho interesante en la estructura molecular del compuesto 11 es la formación de un apilamiento π entre un fenilo de la dppe y un tiolato, dejando que la parte con mayor carencia de densidad electrónica del según anillo aromático mencionado, interactúe con el centro de densidad electrónica del primero. Mientras que el otro grupo tiolato en la molécula se encuentra más cerca del otro azufre. Las dos interacciones se favorecen con el fin de neutralizar las cargas parciales (Figura 77).

Por último, la red cristalina muestra un orden alternado. Sin embargo, como el caso de la sustancia monofluorado en posición *orto*, las moléculas no se encuentra alternadas, pero si permite la formación de puentes de hidrogeno intermoleculares (Figura 78).

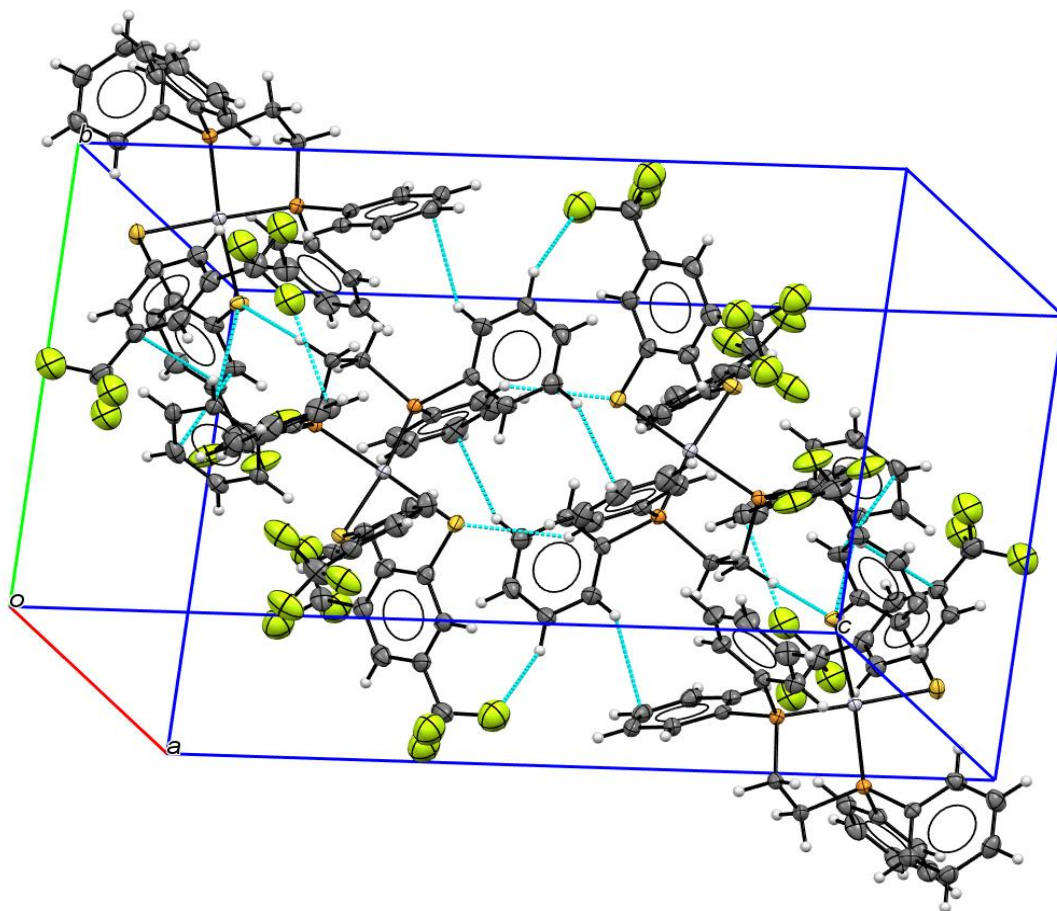


Figura 78. Red cristalina de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4((\text{CF}_3)_2\text{-3,5}))_2\text{dppe}]$.

5.13 Análisis global

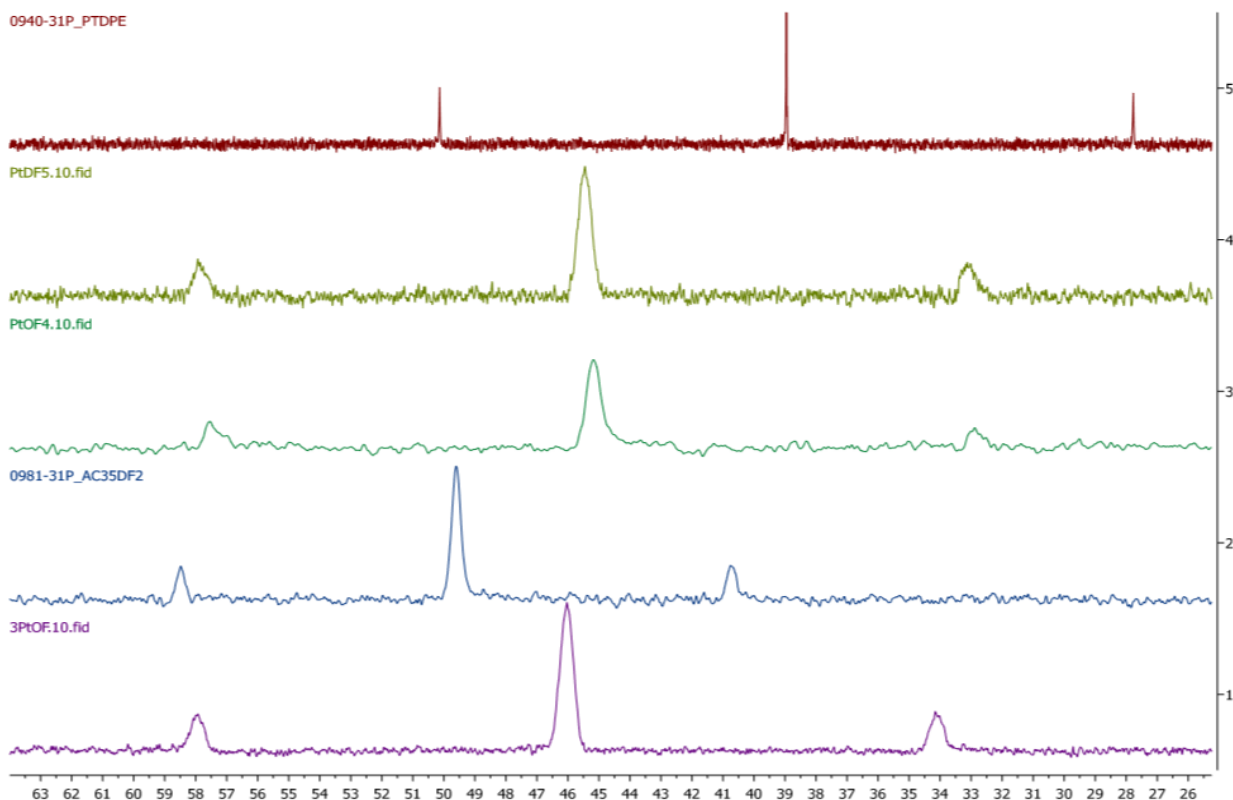


Figura 79. Espectros conjuntos de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ – RMN para la materia prima los compuesto 1, 2, 5 y 7.

En la imagen anterior (Figura 79) se observa el conjunto de espectro de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ de: $[\text{PtCl}_2\text{dppe}]$, $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}]$, $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4\text{-}2,3,5,6)_2\text{dppe}]$, $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,5)_2\text{dppe}]$, $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}3)_2\text{dppe}]$, en dicho orden.

En el espectro conjunto de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ se puede ver que en comparación con la materia prima, los productos con ligantes fluorados aparecen a mayor desplazamiento químico, lo que significa que hay menos apantallamiento, lo que se puede explicar por medio del influencia *trans* (esta tiene carácter termodinámico y describe la estabilidad del enlace metal ligante y como sus propiedades electrónicas afectan al ligante en *trans* a él). Se puede notar que aquellos tiolatos que contienen átomos de flúor solo en posiciones *meta* al azufre tienen un mayor desplazamiento químico y una menor constante de acoplamiento, a diferencia de los que tienen dicho halógeno en alguna otra posición.

Lo anterior tiene por explicación el efecto mesomérico que ejercen los átomos de flúor. Para ilustrar dicho efecto se muestra en la Figura 80 las estructuras de resonancia dependiendo de la posición del heteroátomo en el anillo.

De manera que cuando se tiene un átomo de flúor en posición *meta* en ninguna de las cinco estructuras resonantes el flúor tiene un exceso de densidad electrónica, esta queda posicionada sobre el anillo. Así el átomo de azufre que ha adquirido con una carga parcial positiva compite por la densidad electrónica con el átomo de flúor, sin embargo el halógeno al ser más electronegativo la atrae en mayor proporción, por ende el calcógeno tiene que atraer densidad electrónica de átomo en *trans*, el platino. La anterior puede ser explicación de que sea menor la retrodonación del metal al fósforo, por lo cual el último átomo queda más desprotegido y su resonancia se desplaza a mayores partes por millón.

Por otra parte cuando se tiene flúor ya sea en posición *orto* o *para*, al menos existe una estructura donde dicho átomo tiene un exceso de densidad electrónica (estructuras III.a y II.b, para la posición en *para* y *orto* respectivamente), ya que puede atraer el par de electrones de los carbonos en *orto* a este. Así el azufre, con carga parcial positiva, no necesita atraer tanta densidad electrónica del platino, comparando con el caso pasado, porque puede compensar parcialmente el déficit de electrones con los carbono *orto* a este mismo. Es por ello que el desplazamiento químico y la constante de acoplamiento no se ven tan afectados.

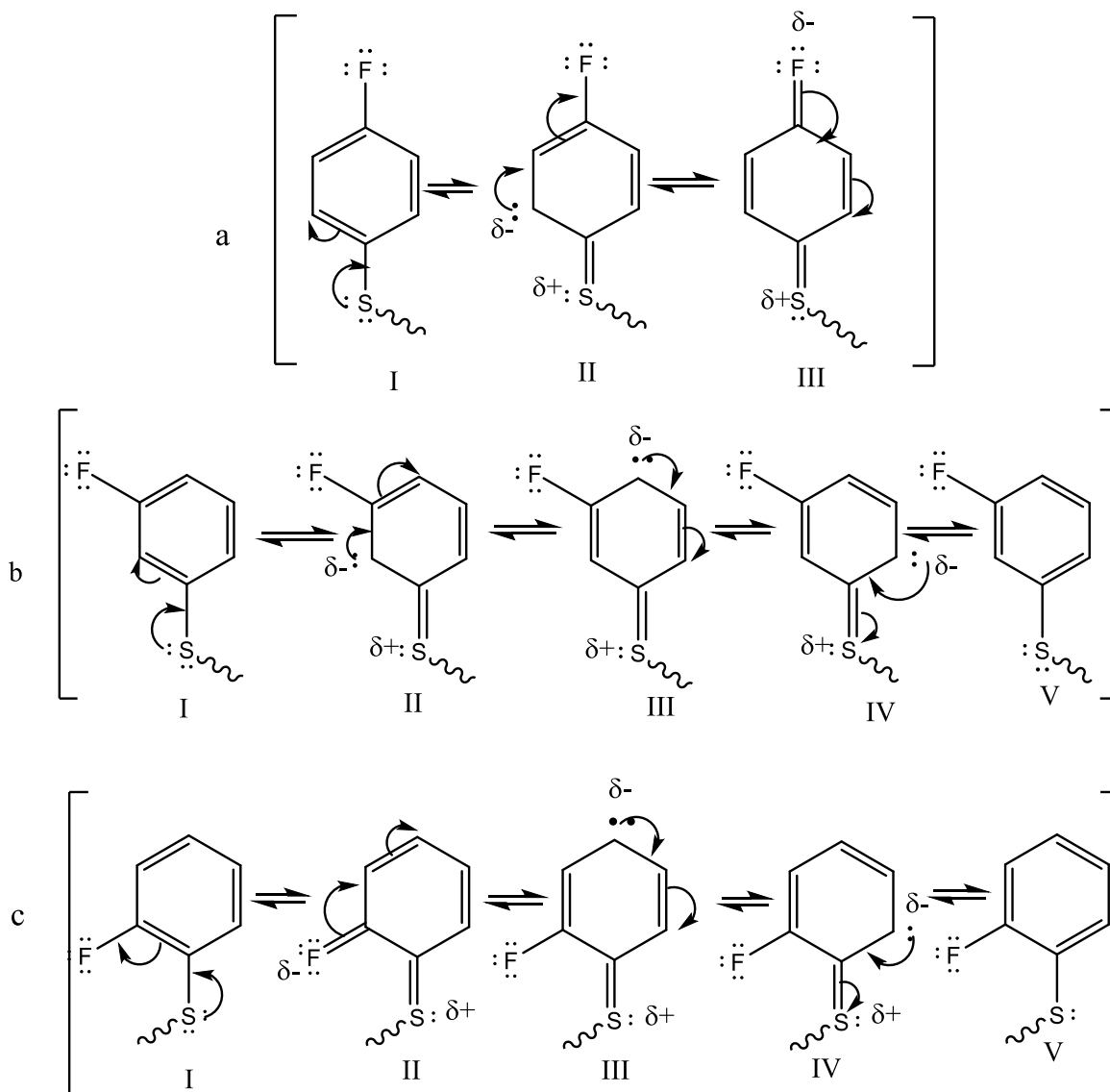


Figura 80. Dirección de los pares electrónicos según la posición del átomo de flúor.

Así la influencia *trans* se ve reflejada como un cambio en la constante de acoplamiento del enlace $^{195}\text{Pt} - ^{31}\text{P}$, (tabla 28).

Las tendencias anteriormente mencionadas se esquematizan en la Figura 81.

Tabla 28. constantes de acoplamiento J_{Pt-P} .

Compuesto	δ (ppm)	$^1J_{Pt-P}$ (Hz)
[PtCl ₂ dppe]	39.02	3628.8
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ dppe]	45.50	2983.8
[Pt(SC ₆ H ₄ H-4) ₂ dppe]	45.21	2982.2
[Pt(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5) ₂ dppe]	49.63	2873.6
[Pt(SC ₆ H ₄ F-3) ₂ dppe]	46.08	2889.6

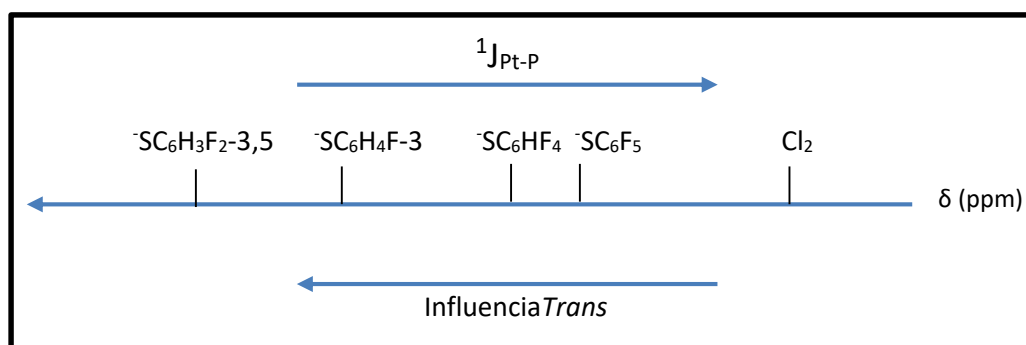


Figura 81. Tendencia de la influencia *trans* según el grado de fluoración.

Lo anterior tiene fuertes repercusiones en la estabilidad de los compuestos, vaya que a mayor influencia *trans* la probabilidad de que estos se descompongan es mayor, debido a que el enlace Pt - P será más lábil y en consecuencia el fósforo tendrá mayor probabilidad de oxidarse.

Tabla 29. Parámetros estructurales: a) promedio de las dos distancias que se tiene para el enlace, b) promedio de las magnitudes que se tiene para el ángulo c) distancia del enlace S₁-Pt (este tiolato posee apilamiento π-π), d) distancia del enlace S₂-Pt ,e) distancia del enlace P-Pt en *trans* a S₁ y f) distancia del enlace P-Pt en *trans* a S₂.

Compuesto	^a Distancia	^a Distancia	∠S – Pt – S (°) ^b	∠P – Pt – P (°) ^b	Distancia centroide- centroide (Å)
	P – Pt (Å)	S – Pt (Å)			
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ dppe]	2.243	2.356	99.31	85.98	3.710
[Pt(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,4) ₂ dppe]	2.248	2.353	99.33	85.93	3.522
[Pt(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5) ₂ dppe]	2.249	2.358	100.73	85.54	3.709
[Pt(SC ₆ H ₄ F-2) ₂ dppe]	2.246	2.360	98.09	86.01	3.310
[Pt(SC ₆ H ₄ F-3) ₂ dppe]	2.248	2.357	99.64	85.77	3.824
[Pt(SC ₆ H ₃ {(CF ₃) ₂ - 3,5}) ₂ dppe]	2.250 ^e	2.368 ^c	91.47	86.86	-----
	2.237 ^f	2.378 ^d			

Al comparar los valores de las distancia tanto del enlace P-Pt y S-Pt (tabla 29) se nota que la variación de estos parámetros es mínima. Ello habla que no importa el grado de fluoración, la posición de los heteroátomos ni el impedimento estérico.

Por otra parte, el ángulo P – Pt – P es similar entre las moléculas, y es muy próximo al reportado (85. 5°) en todas las muestras.

El caso del ángulo S – Pt – S la variación entre los compuestos con átomos de flúor unidos directamente al anillo es de ± 1°, considerando un ángulo promedio de 99.42 °. Así el que posee un ángulo mayor 100.73°, debe su apertura a las repulsiones que existen entre los átomos de flúor de un anillo con los del otro tiolato, estas mismas se incrementan debido a que el apilamiento π-π no se encuentra muy desfasado, pues la distancia centroide – centroide es la segunda más chica (3.522 Å). El ejemplo contrario la molécula con el menor ángulo de 98.09°, no presenta tantas repulsiones, a pesar de que los átomos de flúor están dirigidos hacia la misma dirección, originándose en el hecho de que la molécula de acetona está formando puentes de hidrogeno con la molécula lo que permite estabilizarla. Mientras

que para él $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\{(\text{CF}_3)_{2-3,5}\})_2\text{dppe}]$, dicho parámetro muestra un gran cambio, esto se explica porque uno tiolatos está formando apilamiento π con un fenilo de la dppe la repulsiones entre los anillos fluorados es menor y el ángulo no tiene que abrir tanto como en los demás casos.

Entonces se puede decir que el ángulo S – Pt – S, depende de las interacciones de repulsión y atracción que existan entre los anillos fluorados, destacando el apilamiento $\pi - \pi$ y que tan desfasado sea.

6. Conclusiones

- A través de la metodología propuesta se sintetizó los compuestos del tipo $[\text{Pt}(\text{SR}_F)_2\text{dppe}]$. con rendimientos que van del 65 % al 98 %.
- El análisis de los productos por medio de IR, análisis elemental, ^1H - RMN, en algunos casos ^{31}P $\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ - RMN y ^{19}F - RMN, espectrometría de masas y rayos X permitieron identificar y analizar su comportamiento. Encontrando que a menor grado de fluoración la influencia *trans* del tiolato es mayor.
- Por medio de la comparación entre el desplazamiento químico en los espectros de ^{31}P $\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ - RMN y las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{Pt}-\text{P}}$ se pudo determinar la influencia *trans* de los ligantes SR_F . Tal es el caso de $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$ que tiene una $^1J_{\text{Pt}-\text{P}} = 3628.8$ Hz y $\delta = 39.02$ ppm, que al comparar con $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2\text{dppe}]$ con $^1J_{\text{Pt}-\text{P}} = 2873.6$ Hz y $\delta = 49.63$ ppm, se pudo determinar que la influencia *trans* dependerá de la posición de los átomos de flúor en el anillo, así aquellos en los que se encuentran en posición *meta* se desplazan a mayores ppm y poseen una menor constante.
- Con análisis de difracción de rayos X de los compuestos, se ha establecido que las interacciones $\pi - \pi$ desplazadas y los puentes de hidrogeno intermoleculares contribuyen a la estabilización de las moléculas y su red cristalina y que estas depende el impedimento estérico de los ligantes SR_F .
- Como el ángulo S-Pt-S en los compuestos sintetizados es cercano a 90° , se puede decir que dichas sustancias podrán ser ocupadas como metaloligantes que favorezcan interacciones metalofílicas semi-soportadas.

7. Bibliografía

- (1) National Minerals Information Center, U. **2012**.
- (2) Gladysz, J. A.; Jurisch, M. Springer Berlin Heidelberg, 2011; pp 1–23.
- (3) Cervantes, R.; Tiburcio, J.; Torrens, H. *New J. Chem.* **2015**, 39 (1), 631–638.
- (4) Romo, G. Isomerización en compuesto de coordinación de oror(I) con 1, 2-(bisdifenilfosfino)etileno y ligantes tilato fluorados, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- (5) Dupont. Teflon PTFE, fluoropolymer resin http://www.rjchase.com/ptfe_handbook.pdf (accessed May 30, 2017).
- (6) Nicole, W. *Environ. Health Perspect.* **2013**, 121 (11–12), A340.
- (7) Trudel, D.; Horowitz, L.; Wormuth, M.; Scheringer, M.; Cousins, I. T.; Hungerbühler, K. *Risk Anal.* **2008**, 28 (2), 251–269.
- (8) Gonzalez Guadarrama, M. de J. Aplicacion de catalizadores de paladio con ligantes tipo pinza SCS, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- (9) Denny, J. A.; Darensbourg, M. Y. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (11), 5248–5273.
- (10) Hartley, F. R. *Chemistry of the platinum group metals : recent developments*; Elsevier, 1991.
- (11) Chemical & Engineering News: Top Pharmaceuticals: Cisplatin <http://pubs.acs.org/cen/coverstory/83/8325/8325cisplatin.html> (accessed May 30, 2017).
- (12) Pruefer, F. G.; Lizarraga, F.; Maldonado, V.; Melendez-Zajgla, J. J. *Chemother.* **2008**, 20 (3), 348–354.
- (13) Rivera, G.; Bernès, S.; Torrens, H. *Polyhedron* **2007**, 26 (15), 4276–4286.
- (14) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (9), 1931–1951.
- (15) NASA GISS: Science Briefs: Greenhouse Gases: Refining the Role of Carbon Dioxide https://www.giss.nasa.gov/research/briefs/ma_01/ (accessed May 30, 2017).
- (16) Online Etymology Dictionary http://www.etymonline.com/index.php?allowed_in_frame=0&search=platinum (accessed May 15, 2017).
- (17) King, B. R. *Inorganic Chemistry*, Second.; Wiley-VCH, 1993.
- (18) Kauffman, B. G. B. *Platin. Met. Rev.* **1997**, 21 (1), 34–40.
- (19) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Química inorgánica avanzada*; Limusa, 1986.
- (20) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Principios de estructura y reactividad*. 1997, pp 148–162.

- (21) Cabeza De Vaca, I.; Lucas, M. F.; Guallar, V. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11* (12), 5598–5605.
- (22) García-Ramos, J. C.; Galindo-Murillo, R.; Cortés-Guzmán, F.; Ruiz-Azuara, L. *J. Mex. Chem. Soc.* **2013**, *57* (3), 245–259.
- (23) Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M. H. *Orbital Interactions in Chemistry: Second Edition*; 2013.
- (24) media/77d/77d483fc-3114-4938-95da-fa85561e57b4/phpnnoqmq.png (PNG Imagen, 715 × 591 píxeles) <http://d2vlcm61l7u1fs.cloudfront.net/media%2F77d%2F77d483fc-3114-4938-95da-fa85561e57b4%2Fphpnnoqmq.png> (accessed Jun 6, 2017).
- (25) Elschenbroich, C. *Organometallics*; Wiley-VCH, 2006.
- (26) Rayner-Canham, G. *Química Inorgánica Descriptiva*, Fifth.; W. H. Freeman and Company: New York, 2000.
- (27) Ellis, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *3* (6), 3215–3218.
- (28) Hendon, C. H.; Walsh, A.; Akiyama, N.; Konno, Y.; Kajiwara, T.; Ito, T.; Kitagawa, H.; Sakai, K. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (May), 11950.
- (29) Crabtree, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals*; Wiley-VCH, 2005; Vol. 354.
- (30) Clarke, F. W. *Library (Lond)*. **1999**, No. June.
- (31) Kotlyar, S. A.; Zubatyuk, R. I.; Shishkin, O. V.; Chuprin, G. N.; Kiriya, A. V.; Kamalov, G. L.; IUCr. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2005**, *61* (2), m293–m295.
- (32) Freixa, Z.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Dalt. Trans.* **2003**, *77*, 1890.
- (33) Birkholz Mandy-Nicole, F. Z. and P. W. N. M. van L. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (4).
- (34) Poole, C. P.; Fernández Ferrer, J.; Vilardell Coma, J.; Farach, H. A. *Teoría de la resonancia magnética*; Reverté, 1976.
- (35) Juris Meija*, Tyler B. Coplen, Michael Berglund, Willi A. Brand, P. D. B.; Manfred Gröning, Norman E. Holden, Johanna Irrgeher, R. D. L.; Thomas Walczyk and Thomas Prohaska. *Pure Appl. Chem.* **2016**, *88* (3), 27.
- (36) White, B. C.; Harrison, D.; Henderson, W.; Nicholson, B. K.; Andy Hor, T. S. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363* (11), 2387–2393.
- (37) Us, R.; Fornics, J.; Us, M. A.; Herrero, S. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 137–144.
- (38) Usón, R.; Forniés, J.; Usón, M. A.; Apaolaza, J. A. *Inorganica Chim. Acta* **1991**, *187* (2), 175–180.
- (39) Sigel, A.; Sigel, P. D. H. *Metal Ions in Biological Systems*, 41.; Marcel Dekker Inc, 2004.
- (40) Richard J. Puddephatt. *The chemistry of gold -*; Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.

- (41) Katz, M. J.; Sakai, K.; Leznoff, D. B.; Leznoff, D. B.; Kobayashi, M.; Yokoyama, T.; Tanaka, H.; Kuroda, S.; Toriumi, K. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1884.
- (42) Delgadillo Ruiz Rafael Adrian. síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de oro(I) con bis(difenilfosfina) acetileno y ligandos fluoroazufrados, Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- (43) Doukov, T. I.; Iverson, T. M.; Seravalli, J.; Ragsdale, S. W.; Drennan, C. L. *Science (80-.)*. **2014**, *343* (6120), 567 (2002).
- (44) Ogo, S.; Ichikawa, K.; Kishima, T.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Kusaka, K.; Ohhara, T. *Science (80-.)*. **2013**, *339* (6120), 682–684.
- (45) Chen, Y. D.; Zhang, L. Y.; Shi, L. X.; Chen, Z. N. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (23), 7493–7501.
- (46) Westland, B. A. D. *J. Chem. Soc.* No. 3060, 3060–3067.
- (47) Hernández Toledo Hugo Cesar. Síntesis de nuevos compuestos de oro(I) con fluoroarilfosfinas y fluorotiolatos, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- (48) Nakanishi Koji. In *Infrared Absorption Spectroscopy, Practical*; Science, 1963; p 648.
- (49) Burrows, A. D.; Coleman, M. D.; Mahon, M. F. *Polyhedron* **1999**, *18*, 2665–2671.

8. Abreviaciones

a.C	antes de Cristo	Hz.....	Hertz
°C	grados Celsius	RMN.....	resonancia magnética nuclear
HOMO.....	orbital molecular de mayorenergía ocupado	Å.....	amstrongs
NO ₂ ⁻	ion nitrito	μ.....	ligante puente
NR ₃	amina	Co-A.....	coenzima A
PR ₃	fosfina	diami.....	generalización de ligantes con dos centros donadores por nitrógeno del tipo amina
AsR ₃	arsina	difosfina...	generalización de ligantes con dos centros donadores por fósforo.
SR.....	tiolato	IR.....	infrarrojo
SR _F	tiolato fluorado	FTIR.....	infrarrojo por transformada de Fourier
COD.....	1,5-Ciclooctadieno	EM.....	espectrometría de masas
X.....	halógeno	CDCl ₃	cloroformo deuterado
¹ J _{Pt,P}	constante de acoplamiento a un enlace de distancia entre platino-fósforo	Acetona-D ₆	acetona deuterada
ẽ.....	electrón	K.....	Grados Kelvin
d _{Pt-Pt}	distancia platino –platino	nm.....	nanómetro
σ*	sigma de antienlace	conc.....	concentrado
dppm.....	bisdifenilfosfinametano	g.....	gramos
dppe.....	bisdifenilfosfinaetano	mg.....	miligramos
dppa.....	bisdifenilfosfinaacetileno	mL.....	mililitros
¹ H.....	protón	hrs.....	horas
³¹ P.....	fósforo treinta y uno	cm.....	centímetros
¹⁹⁵ Pt.....	platino ciento noventa y cinco	ppm.....	partes por millón
¹⁹ F.....	Flúor diecinueve	m/z.....	relación masa carga
Q.....	momento cuadrupolar	δ.....	desplazamiento químico
		v.....	vibración
		λ.....	longitud de onda

9. Anexos

Tabla 30. Datos cristalográficos para [Pt(SC₆F₅)₂dppe].

Empirical formula	C38 H24 F10 P2 Pt S2
Formula weight	991.72
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 15.9329(11) Å a = 90°. b = 12.8718(6) Å b = 109.744(9)°. c = 18.3589(16) Å g = 90°.
Volume	3543.8(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.859 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.250 mm ⁻¹
F(000)	1928
Crystal size	0.600 x 0.180 x 0.120 mm ³
Theta range for data collection	3.445 to 29.556°.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 20, -17 ≤ k ≤ 17, -25 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	30577
Independent reflections	8762 [R(int) = 0.0503]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8762 / 0 / 478
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0574
R indices (all data)	R1 = 0.0733, wR2 = 0.0708
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.077 and -1.540 e.Å ⁻³

Tabla 31. Datos cristalográficos para [Pt(SC₆H₃F₂-3,5)₂dppe].

Identification code	shelx
Empirical formula	C38 H30 F4 P2 Pt S2
Formula weight	883.77
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 15.3646(8) Å a = 90°. b = 12.7358(5) Å b = 108.143(6)°. c = 18.3067(9) Å g = 90°.
Volume	3404.2(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.724 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.388 mm ⁻¹
F(000)	1736
Crystal size	0.300 x 0.130 x 0.080 mm ³
Theta range for data collection	3.407 to 29.530°.
Index ranges	-21<=h<=19, -17<=k<=17, -23<=l<=24
Reflections collected	19536
Independent reflections	8069 [R(int) = 0.0412]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8069 / 0 / 412
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0637
R indices (all data)	R1 = 0.0654, wR2 = 0.0760
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.313 and -1.362 e.Å ⁻³

Tabla 32. Datos cristalográficos para [Pt(SC₆H₃F₂-3,4)₂dppe].

Empirical formula	C ₃₈ H ₃₀ F ₄ P ₂ Pt S ₂
Formula weight	883.77
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 18.0597(11) Å a = 90°. b = 12.6797(6) Å b = 107.535(7)°. c = 15.5943(9) Å g = 90°.
Volume	3405.0(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.724 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.387 mm ⁻¹
F(000)	1736
Crystal size	0.560 x 0.470 x 0.240 mm ³
Theta range for data collection	3.667 to 29.272°.
Index ranges	-24<=h<=15, -11<=k<=16, -18<=l<=21
Reflections collected	7993
Independent reflections	3983 [R(int) = 0.0385]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3983 / 0 / 213
Goodness-of-fit on F ²	1.055
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0747
R indices (all data)	R1 = 0.0466, wR2 = 0.0834
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.675 and -1.926 e.Å ⁻³

Tabla 33. Datos cristalográficos para [Pt(SC₆H₄F-2)₂dppe].

Empirical formula	C ₄₁ H ₃₈ F ₂ O P ₂ Pt S ₂
Formula weight	905.86
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 9.5777(3) Å a = 90°. b = 14.5205(4) Å b = 90°. c = 26.0432(8) Å g = 90°.
Volume	3621.91(19) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.661 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.121 mm ⁻¹
F(000)	1800
Crystal size	0.420 x 0.220 x 0.160 mm ³
Theta range for data collection	3.429 to 29.556°.
Index ranges	-12<=h<=12, -18<=k<=20, -34<=l<=35
Reflections collected	23853
Independent reflections	8736 [R(int) = 0.0374]
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8736 / 0 / 444
Goodness-of-fit on F ²	1.050
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0547
R indices (all data)	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0569
Absolute structure parameter	-0.016(3)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.089 and -0.803 e.Å ⁻³

Tabla 34. Datos cristalográficos para [Pt(SC₆H₄F-3)₂dppe].

Empirical formula	C ₃₈ H ₃₂ F ₂ P ₂ Pt S ₂
Formula weight	847.78
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 15.2719(8) Å a = 90°. b = 12.6207(6) Å b = 108.263(6)°. c = 18.3865(9) Å g = 90°.
Volume	3365.3(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.673 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.427 mm ⁻¹
F(000)	1672
Crystal size	0.440 x 0.270 x 0.160 mm ³
Theta range for data collection	3.433 to 29.489°.
Index ranges	-21<=h<=19, -16<=k<=15, -24<=l<=25
Reflections collected	31620
Independent reflections	8214 [R(int) = 0.0589]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8214 / 0 / 408
Goodness-of-fit on F ²	1.088
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0832
R indices (all data)	R1 = 0.0559, wR2 = 0.0962
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.165 and -2.108 e.Å ⁻³

Tabla 36. Datos cristalográficos para [Pt(SC₆H₃{(CF₃)₂-3,5})₂dppe].

Empirical formula	C ₄₂ H ₃₀ F ₁₂ P ₂ Pt S ₂
Formula weight	1083.81
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 13.5492(3) Å a = 90°. b = 13.1795(3) Å b = 92.006(2)°. c = 22.5695(5) Å g = 90°.
Volume	4027.80(16) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.787 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.754 mm ⁻¹
F(000)	2120
Crystal size	0.560 x 0.280 x 0.110 mm ³
Theta range for data collection	3.422 to 25.350°.
Index ranges	-16<=h<=16, -15<=k<=15, -27<=l<=27
Reflections collected	91457
Independent reflections	7356 [R(int) = 0.0392]
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7356 / 9 / 495
Goodness-of-fit on F ²	1.066
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0432, wR2 = 0.1015
R indices (all data)	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1103
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	2.740 and -2.541 e.Å ⁻³