



---

---

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

**Estudio de la capacidad coordinante del ligante  $S(C_6H_3SH)_2O$   
hacia metales divalentes blandos.**

**Un estudio estructural de compuestos  $[M^{II}\{S(C_6H_3S)_2O\}(PPh_3)]$   
(M = Pd, Pt)**

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICO**

Presenta:

**Jaime Alberto Rosas Ortiz**

Director de tesis:

**Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez**

Co-director:

**M. en Q. Diego Martínez Otero**




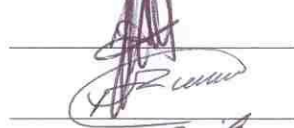
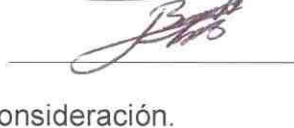




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
LICENCIATURA EN QUÍMICA

M. en C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,  
DIRECTOR DE CONTROL ESCOLAR  
DE LA U.A.E.H.,  
Presente:

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado al pasante de Licenciatura en Química **Jaime Alberto Rosas Ortiz**, quien presenta el trabajo de titulación "**Estudio de la capacidad coordinante del ligante  $S(C_6H_3SH)_2O$  hacia metales divalentes blandos. Un estudio estructural de compuestos  $[M^II\{S(C_6H_3S)_2O\}(PPh_3)]$  ( $M = Pd, Pt$ )**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	<b>Dra. Noemí Andrade López</b>	
PRIMER VOCAL:	<b>Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez</b>	
SEGUNDO VOCAL:	<b>Dr. Heraclio López Ruiz</b>	
TERCER VOCAL:	<b>Dra. Gloria Sánchez Cabrera</b>	
SECRETARIO:	<b>Dra. Verónica Salazar Pereda</b>	
PRIMER SUPLENTE:	<b>Dr. Francisco Javier Zuno Cruz</b>	
SEGUNDO SUPLENTE:	<b>Dr. Benito Flores Chávez</b>	

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE  
"Amor, Orden y Progreso"  
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 17 de mayo de 2010.



Dra. Claudia Coronel Olivares.  
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE HIDALGO



CENTRO DE INVESTIGACIONES  
QUÍMICAS

La presente tesis se realizó bajo la dirección del **Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez** y el asesoramiento del M. en Q. Diego Martínez Otero en el laboratorio de Química Inorgánica del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Esta tesis se realizó con el financiamiento del proyecto: “Estudio de la capacidad coordinante de ligantes poliheterocíclicos tricalcogenados promotores de interacciones secundarias donador-aceptor en compuestos que contienen elementos pesados de los grupos 13 y 14” apoyado por CONACYT (Ref; 83157).

*A mis padres*

## AGRADECIMIENTOS

*En primer lugar a Dios, por permitirme llegar hasta este punto.*

*A mis padres por darme la vida y porque gracias a todo el apoyo que me han brindado he alcanzado esta meta, por su cariño y consejos.*

*A mis hermanos por todos los momentos agradables que hemos pasado juntos.*

*A mi abuelita y mis tíos por la ayuda que me han brindado.*

*Al Dr. José Guadalupe por haberme aceptado en su grupo de trabajo y por animarme a hacer esta tesis, que ha sido una experiencia sumamente enriquecedora; porque a pesar de sus múltiples ocupaciones me brindó atención y me ayudó a resolver las dudas que surgieron durante la elaboración de este trabajo y antes, durante la licenciatura; por los debates tan agradables que se originaron.*

*A Diego por la enorme paciencia que tuvo al enseñarme a trabajar en el laboratorio, por su apoyo, disposición y por su amistad.*

*A todos mis compañeros del laboratorio, Gaby, Edmundo, Uvaldo, Pío y Simplicio por el apoyo que me brindaron pero sobre todo por soportarme.*

*A mis sindicales, los doctores Noemí, Verónica, Gloria, Francisco, Heraclio y Benito por sus sugerencias y aportaciones a este trabajo.*

*A mis profesores de la licenciatura por todas sus enseñanzas.*

*A mis compañeros de generación por haber compartido conmigo nueve semestres y por brindarme su amistad.*

*Y finalmente, a CONACYT por el financiamiento de este trabajo.*

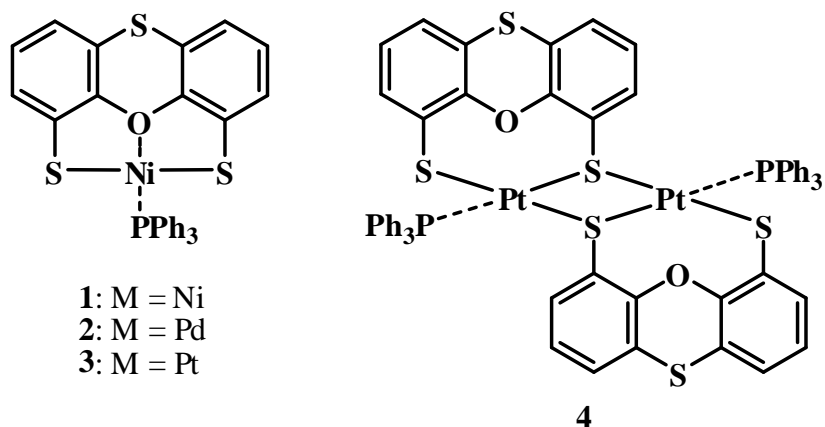
## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Å	Angstrom ( $10^{-10}$ m)
AcO <sup>-</sup>	Anión acetato
Bu	Butilo
COSY [ <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H]	En RMN, Espectroscopía de correlación homonuclear (por sus siglas en inglés Correlation Spectroscopy)
EM-IE	Espectrometría de masas por impacto electrónico
EtO <sup>-</sup>	Anión etóxido
eV	Electrón-voltio
HETCOR [ <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H]	En RMN, Correlación de desplazamiento químico heteronuclear (por sus siglas en inglés, Heteronuclear Chemical Shift Correlation)
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
m/z	Relación masa-carga
oe	Orden de enlace
ORTEP	Siglas en inglés, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Fenilo
pm	Picómetro
ppm	Partes por millón
RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono desacoplado de protón
RMN de <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo desacoplado de protón
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	Tetrametiletilendiamina
Tol	Tolueno
V	Volumen
Z	Número de unidades asimétricas en la celda unitaria
δ	Desplazamiento químico
ρ <sub>cal</sub>	Densidad calculada
Σ <sub>rcov</sub>	Suma de radios covalentes
Σ <sub>rvdW</sub>	Suma de radios de van der Waals

## RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de los compuestos **1–4**. Se encontró un método alternativo para la síntesis del compuesto **1** al anteriormente reportado.

Los compuestos fueron obtenidos mediante la reacción de los cloruros metálicos respectivos con el ligante 4,6-dimercaptofenoxatiina y trifenilfosfina.



Los compuestos **2–4** fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja y Raman, Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ ), espectrometría de masas, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal.

El estudio de difracción de rayos X de **2** y **3** mostró un átomo metálico central tetracoordinado con una geometría cuadrada.

La reacción del cloruro de platino y el ligante  $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$  generó dos especies: una mononuclear en la cual el ligante se coordina de forma tridentada (**3**) y una dinuclear en la cual actúa como bidentado (**4**) lo que es una evidencia de la versatilidad del ligante tricalcogenado.

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1 GENERALIDADES .....</b>	<b>1</b>
1.1 Metales del grupo 10.....	2
1.1.1 Aspectos generales .....	2
1.1.2 Número de coordinación .....	3
1.1.3 Contracción lantánida .....	5
1.2 Ligantes tridentados .....	7
1.3 Referencias .....	8
<b>Capítulo 2 ANTECEDENTES .....</b>	<b>9</b>
2.1 Introducción.....	10
2.2 4,6-dimercaptofenoxatiina como ligante.....	11
2.3 Compuestos con metales del grupo 10.....	16
2.3.1 Ligantes azufrados.....	16
2.3.1.1 Coordinación del ligante bis(2-mercaptofenil)tioéter.....	16
2.3.1.2 Ligantes ditiolfosfina .....	20
2.3.2 Ligantes difosfina.....	23
2.4 Referencias .....	27
<b>Capítulo 3 OBJETIVOS .....</b>	<b>28</b>
Objetivo General.....	29
Objetivos Particulares.....	29
<b>Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>30</b>
4.1 Síntesis de los complejos $[M^{II}\{S(C_6H_3S)_2O\}PPh_3]$ .....	31
4.2 Espectrometría de masas .....	34
4.3 Espectroscopía de infrarrojo .....	36
4.4 Espectroscopía Raman .....	40
4.5 Resonancia Magnética Nuclear .....	44
4.5.1 RMN de $^1H$ .....	44
4.5.2 RMN de $^{13}C\{^1H\}$ .....	53
4.5.4 RMN de $^{31}P\{^1H\}$ .....	59
4.6 Estructura molecular .....	62
4.6 Estructura cristalina.....	70
4.7 Referencias .....	74

<b>Capítulo 5 CONCLUSIONES .....</b>	<b>76</b>
<b>Capítulo 6 PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>78</b>
6.1 Consideraciones Generales.....	79
6.2 Síntesis de los compuestos <b>1-4</b> .....	80
6.2.1 Síntesis de $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ ( <b>1</b> ) .....	80
6.2.2 Síntesis de $[\text{Pd}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ ( <b>2</b> ) .....	82
6.2.3 Síntesis de $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ ( <b>3</b> ) y $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]_2$ ( <b>4</b> ).....	84
6.3 Referencias .....	86

---

---

**Capítulo 1**

**GENERALIDADES**

---

---

## 1.1 Metales del grupo 10

### 1.1.1 Aspectos generales <sup>1</sup>

Un mineral de níquel era conocido en China hace 2000 años; los mineros sajones estaban familiarizados con este mineral de color rojizo, NiAs, el cual se parece superficialmente al Cu<sub>2</sub>O. Estos mineros atribuyeron al diablo su incapacidad para extraer el cobre de esta fuente y llamaron al mineral "Kupfernickel" (cobre del Viejo Nick). En 1751, A. F. Cronstedt aisló un metal impuro de algunos minerales suecos; lo identificó como el componente metálico del Kupfernickel y llamó "níquel" al nuevo metal.

El platino fue utilizado por los antiguos artesanos egipcios en lugar de la plata, sin darse cuenta. También fue utilizado por los indígenas de Ecuador antes de la conquista española para realizar pequeños artículos de joyería. En 1736, A. de Ulloa, astrónomo español y oficial de la marina, observó un metal difícil de manejar en las minas de oro de lo que es ahora Colombia; este metal era conocido por los pobladores como *platina* (en español, plata pequeña). En 1741, C. Wood llevó a Inglaterra las primeras muestras del metal y, a raíz de la publicación del informe de Ulloa en 1748, la investigación de sus propiedades comenzó en Inglaterra y Suecia. Llegó a ser conocido como "oro blanco" (término ahora utilizado para describir a una aleación Au/Pd) o el "octavo metal" (los siete metales Au, Ag, Hg, Cu, Fe, Sn y Pb, conocidos desde tiempos remotos). Se experimentó gran dificultad en su manejo a causa de su punto de fusión elevado (Tabla 1.1) y a su naturaleza frágil debido a las impurezas de Fe y Cu que contiene en su estado nativo.

En 1803, mientras estudiaba un mineral que contenía platino, W. H. Wollaston aisló e identificó un nuevo metal de las aguas madres una vez que el platino hubo sido precipitado en forma de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] de su disolución en agua regia. A ese metal lo nombró paladio, como el recién descubierto asteroide Pallas, que tomó su nombre de la diosa griega de la sabiduría (παλλάδιον, *palladion*, de Palas).

El níquel es el séptimo metal de transición más abundante y el vigésimo segundo elemento más abundante en la corteza terrestre (99 ppm); la abundancia de paladio y platino es menor que la del níquel.

La mayor parte de la producción total de níquel es utilizada en aleaciones ferrosas y no ferrosas; sólo una pequeña cantidad es usada como catalizador en la hidrogenación de aceites vegetales insaturados y en acumuladores tales como las baterías Ni/Fe. Entre 35 y 40% de la

producción de platino y aproximadamente la mitad de la producción de paladio son usadas en el control catalítico de las emisiones de escapes de automóviles; una cantidad similar de Pt es usada en joyería y 18% en las industrias de petróleo y vidrio. El principal uso del paladio se encuentra en la manufactura de componentes electrónicos (46%), pero 25% es usado en odontología y 10% para hidrogenación y deshidrogenación catalíticas.

Tabla 1.1. Algunas propiedades de los metales del grupo 10.<sup>2</sup>

<b>Propiedad</b>	<b>Ni</b>	<b>Pd</b>	<b>Pt</b>
Número atómico	28	46	78
Número de isótopos naturales	5	6	6
Masa atómica	58.6934(2)	106.42(1)	195.078(2)
Configuración electrónica	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
Electronegatividad	1.8	2.2	2.2
Radio metálico (no. Coordinación 12)/pm	124	137	138.5
Radio iónico efectivo II (no. coordinación 6)/pm	83	100	94
Punto de fusión (°C)	1455	1552	1769
Punto de ebullición (°C)	2920	2940	4170
Densidad (20 °C)	8.908	11.99	21.45

### 1.1.2 Número de coordinación y geometría<sup>1,3</sup>

Una lista típica de las geometrías adoptadas por compuestos de los elementos del grupo 10 se muestra en la tabla 1.2. El número de oxidación máximo es 6+, pero es logrado solamente por el elemento más pesado en el compuesto [PtF<sub>6</sub>]; níquel y paladio sólo alcanzan un número 4+. En el otro extremo, paladio y platino no suelen presentar números de oxidación por debajo de cero. Para el níquel, el número de oxidación 2+ es sin duda el más común al igual que para paladio; tanto [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> como [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> se forman en soluciones acuosas. Para el platino, sin embargo, los números de oxidación 2+ y 4+ son comunes y forman una parte muy importante de la química de coordinación.

Tabla 1.2. Geometrías locales adoptadas por compuestos de los elementos del grupo 10.

Número de oxidación	Número de coordinación	Geometría local	Ejemplos de compuestos con Ni	Ejemplos de compuestos con M = Pd, Pt
0 ( $d^{10}$ )	3	Triangular	$[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-2-Me})_3\}_3]$	$[\text{M}(\text{PPh}_3)_3]$
	4	Tetraédrica	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	$[\text{M}(\text{PF}_3)_4]$
1 ( $d^9$ )	4	Tetraédrica	$[\text{NiBr}(\text{PPh}_3)_3]$	—
	3	Triangular	$[\text{Ni}(\text{NPh}_2)_3]^-$	—
2 ( $d^8$ )	4	Tetraédrica	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	—
		Cuadrada	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{MCl}_4]^{2-}$
	5	Bipirámide de base triangular	$[\text{Ni}(\text{PPhMe}_2)_3(\text{CN})_2]$	$[\text{M}(\text{L}^1)\text{I}]^+$
3 ( $d^7$ )	6	Pirámide de base cuadrada	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$	$[\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}]^+$
		Octaédrica	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$
	7	Prisma de base triangular	NiAs	—
	7	Bipirámide de base pentagonal	$[\text{Ni}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	—
4 ( $d^6$ )	4	Cuadrada	—	$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]^-$
	5	Bipirámide de base triangular	$[\text{NiBr}_3(\text{PEt}_3)_2]$	—
	6	Octaédrica	$[\text{NiF}_6]^{3-}$	$[\text{PdF}_6]^{3-}$
5 ( $d^5$ )	6	Octaédrica	$[\text{NiF}_6]^{2-}$	$[\text{MCl}_6]^{2-}$
	8	Antiprisma de base cuadrada	—	$[\text{Pt}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}_3]$
6 ( $d^4$ )	6	Octaédrica	—	$[\text{PtF}_6]^-$
	6	Octaédrica	—	$[\text{PtF}_6]$

L<sup>1</sup>, tris-(2-difenilarsinofenil)arsina,  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-AsPh}_2)_3$ .

L<sup>2</sup>, 1,2-fenilenbis{(2-dimetilarsinofenil)-metilarsina}.

L<sup>3</sup>, 1,2-bis(dimetilarsino)benceno

L<sup>4</sup>, 2,6-diacetilpiridinbis(ácido benzoico hidrazona).

En los compuestos de los metales del grupo 10, un número de coordinación 6 rara vez es excedido. El níquel en su estado divalente exhibe una variedad amplia e interesante de números de coordinación y geometrías locales que existen a menudo en equilibrio entre sí, mientras que paladio(II) y platino(II) tienen una marcada preferencia por la geometría cuadrada.

Las especies  $d^8$ , como  $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  y  $Pt^{2+}$  forman complejos cuadrados; el requisito para estabilizar tales complejos es la presencia de ligantes no voluminosos de campo fuerte que sean enlazantes  $\pi$  lo suficientemente buenos como para compensar la “pérdida” energética al preferir el número de coordinación 4 en vez de 6. Por ejemplo, para  $Ni^{2+}$ , el ion cianuro forma un complejo cuadrado, mientras que el amoníaco y el agua forman especies octaédricas de número de coordinación 6 y el cloruro, bromuro y yoduro producen complejos tetraédricos. En el caso de los metales pesados, los requerimientos estéricos son menos importantes y en todos los ligantes se incrementa la fuerza del campo. En estas condiciones, aún los aniones tetracloropaladato(II) y tetracloroplatinato(II) son cuadrados de bajo espín.

### 1.1.3 Contracción lantánida <sup>1,2</sup>

Los radios de los iones lantánidos en estado de oxidación III ( $Ln^{III}$ ) disminuyen en forma regular de  $La^{III}$  a  $Lu^{III}$  (Figura 1.1). Esta tendencia se conoce como *contracción lantánida*. Esta contracción se produce porque, a pesar de que cada incremento en la carga nuclear es exactamente compensado por un aumento simultáneo de carga electrónica, las características direccionales de los orbitales  $f$  causan que los electrones  $4f^n$  se protejan poco entre ellos mismos y a su vez protejan poco a otros electrones de la carga nuclear. Así, cada carga positiva que se añade al núcleo produce un aumento neto de atracción en la nube de carga electrónica total y cada ion se contrae ligeramente en comparación con su predecesor. Tiene algunos efectos químicos interesantes; por ejemplo, el  $pK_a$  del protón ácido del  $Lu^{3+}$  hidratado es significativamente menor que para el  $La^{3+}$  (7.6 vs 8.5) porque el ion  $Lu^{3+}$  de menor tamaño puede polarizar a su alrededor moléculas de agua más fuertemente.

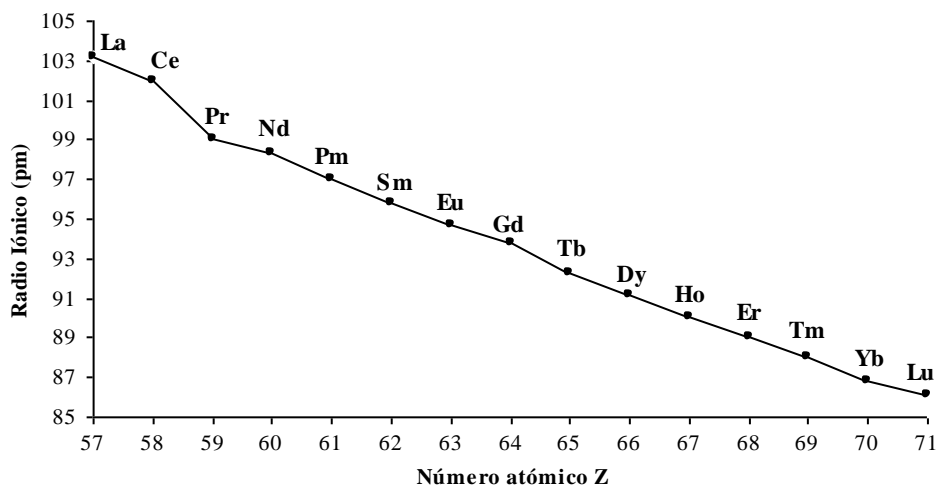


Figura 1.1. Variación del radio catiónico (3+) en compuestos hexacoordinados de lantano y de lantánidos.

Algunas consecuencias de la contracción lantánida son las siguientes:

1) La pequeñez y regularidad de la reducción de tamaño de un catión  $\text{Ln}^{\text{III}}$  al siguiente dificulta su separación. La contracción lantánida ocasiona radios prácticamente idénticos para Zr y Hf (0.86 vs 0.85 Å), lo cual hace que la separación química de Zr y Hf sea una de las más difíciles en toda la tabla periódica.

2) El holmio(III) tiene un radio que se ha reducido lo suficiente para ser casi idéntico al del itrio(III), es por ello que este elemento mucho más ligero está asociado invariablemente con los lantánidos más pesados.

3) Al pasar de la primera a la segunda serie de transición se observa un aumento en el tamaño de los átomos dentro de cada grupo; por tanto podría esperarse que se produzca un aumento también al pasar de la segunda a la tercera. La interpolación de los lantánidos y su contracción casi cancela ese aumento con el resultado de que en cada grupo de elementos de transición, los miembros de la segunda y tercera series tienen tamaños y propiedades muy similares.



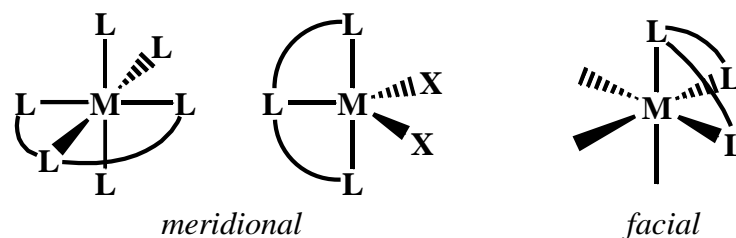


Figura 1.3. Tipos de coordinación de los ligantes tridentados.

Así, la dietilentriamina al ser flexible es estereoquímicamente no demandante mientras que la terpiridina sólo se puede coordinar cuando los tres átomos de nitrógeno donadores y el ion metálico se encuentran en el mismo plano.

### 1.3 Referencias

- <sup>1</sup> N. N. Greenwood y A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*, 2ª edición. Butterworth-Heinemann. Gran Bretaña, 1997. pp. 1144-1150, 1232-1234.
- <sup>2</sup> W. W. Porterfield. *Inorganic chemistry: a unified approach*, 2ª edición. Academic Press. Estados Unidos de América, 1993. pp. 83, 84, 498, 499, 922, 923.
- <sup>3</sup> J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Química inorgánica: principios de estructura y reactividad*, 4ª edición. Oxford University Press. México, 1997. pp. 504-506.
- <sup>4</sup> F. A. Cotton y G. Wilkinson. *Química inorgánica avanzada*. Limusa. México, 2005. pp. 101, 102.
- <sup>5</sup> G. Rayner-Canham. *Química inorgánica descriptiva*, 2ª edición. Pearson Educación. México, 2000. p. 121.

---

---

**Capítulo 2**

**ANTECEDENTES**

---

---

## 2.1 Introducción

La química de los metales de transición, la cual incluye la participación de ligantes que contienen azufre como donador, recibe un gran interés actualmente debido a su relevancia en la biología, a sus múltiples aplicaciones industriales y a su importancia en el ámbito de la síntesis de nuevos compuestos. Así, diversos compuestos de metales de transición con ligantes azufrados forman la parte inorgánica de los centros biológicos activos de algunas metaloproteínas y enzimas; en consecuencia, algunos de ellos han encontrado aplicaciones en farmacología y química industrial. En cuanto a la síntesis química, los compuestos tiolato-metales de transición han recibido especial interés debido a su capacidad para adoptar diferentes estructuras y nuclearidades.<sup>1</sup>

Por otra parte, diversos compuestos que contienen anillos de ocho miembros del tipo A, A' y B (Figura 2.1) han sido ampliamente estudiados con el objetivo de entender la hipervalencia de los elementos de los grupos 14 y 15. Un gran número de determinaciones estructurales conteniendo diferentes ligantes exocíclicos R y R' ha sido reportado; estos estudios mostraron que los anillos poseen una interacción transanular 1---5 fuerte por medio del centro metálico aceptor M (ácido de Lewis) y el grupo donador X (base de Lewis), permitiendo un incremento en el número de coordinación de M.

La interacción M---X es un factor estabilizante para obtener una conformación de tipo botebote, la cual es poco estable en anillos homocíclicos tales como el ciclooctano; algunos de los factores que afectan la magnitud de esta interacción son la electronegatividad de X y Y así como la naturaleza de los ligantes exocíclicos R.<sup>2</sup>

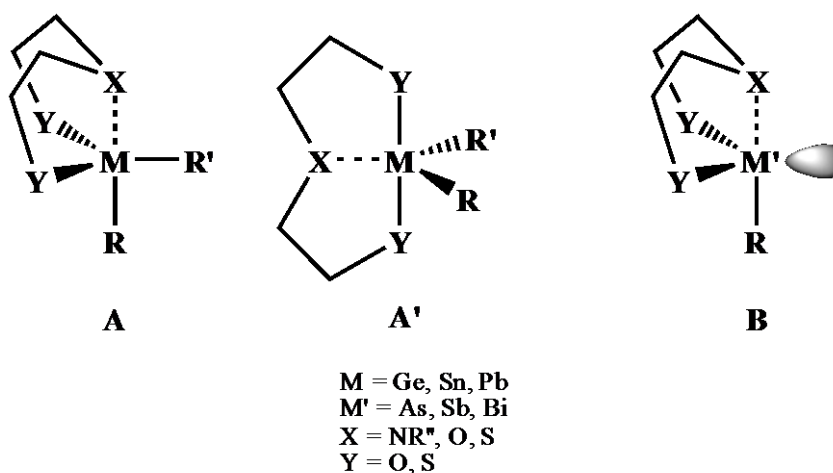


Figura 2.1. Heterociclos de ocho miembros con interacción transanular.

## 2.2 4,6-dimercaptofenoxatiina como ligante

Debido a su estructura, el ligante  $S(C_6H_3SH)_2O$ , 4,6-dimercaptofenoxatiina (**I**) (Figura 2.2), puede formar compuestos análogos a los del tipo A o B (Figura 2.1). Así, se ha estudiado la capacidad coordinante de dicho ligante hacia elementos de los grupos 13 a 16.<sup>3-7</sup>

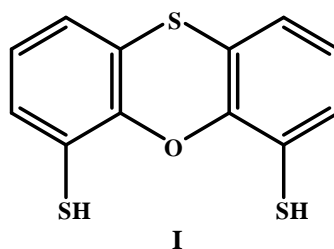


Figura 2.2. Ligante 4,6-dimercaptofenoxatiina

Por ejemplo, se ha informado de la coordinación del ligante  $S(C_6H_3SH)_2O$  hacia elementos del grupo 13 (Al, Ga e In). En particular, a partir de la estructura molecular obtenida por difracción de rayos X de monocristal del compuesto con Ga (**IIb**) se comprobó que el ligante actúa como tridentado, en donde el átomo central se encuentra pentacoordinado mediante tres enlaces covalentes, dos de ellos provenientes de los azufres de tipo tiolato del ligante y uno del grupo metilo, además de contar con dos interacciones adicionales, una de ellas mediante el átomo de oxígeno del ligante y otra por parte del átomo de oxígeno de una molécula de THF (Figura 2.3). También se observó que la conformación que adopta el anillo de ocho miembros es de tipo bote-bote consistente con una interacción de tipo transanular.<sup>3</sup>

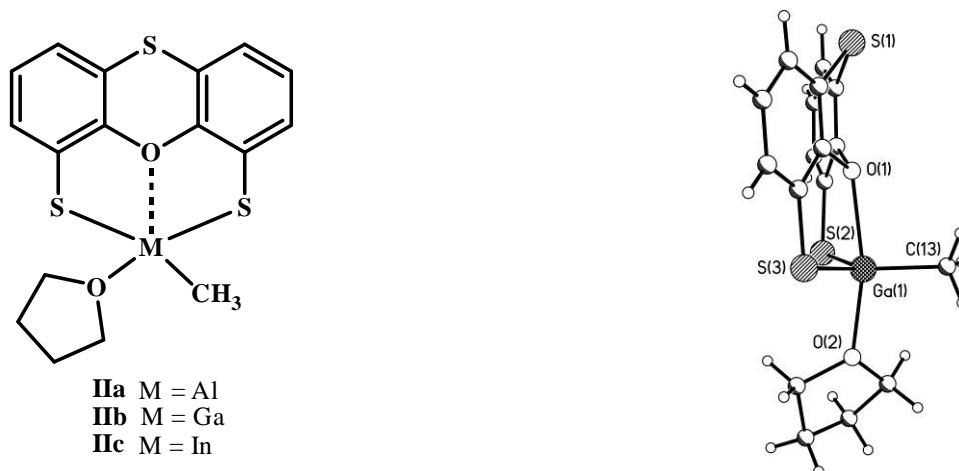


Figura 2.3. Compuestos con metales del grupo 13 y estructura molecular del compuesto de galio.

Al probar la capacidad coordinante del ligante **I** hacia germanio se observó que, en estado sólido, los compuestos con dos ligandos orgánicos exocíclicos (**IVa, b**) presentan una geometría local tetraédrica distorsionada en el Ge(IV) central mientras que los compuestos con ligandos halogenuro (**Va-c**) muestran una geometría de coordinación bipirámide de base triangular e interacciones intramoleculares O---Ge considerablemente fuertes debido a un incremento de la acidez de Lewis en el átomo de germanio (Figuras 2.4 y 2.5).<sup>4</sup>

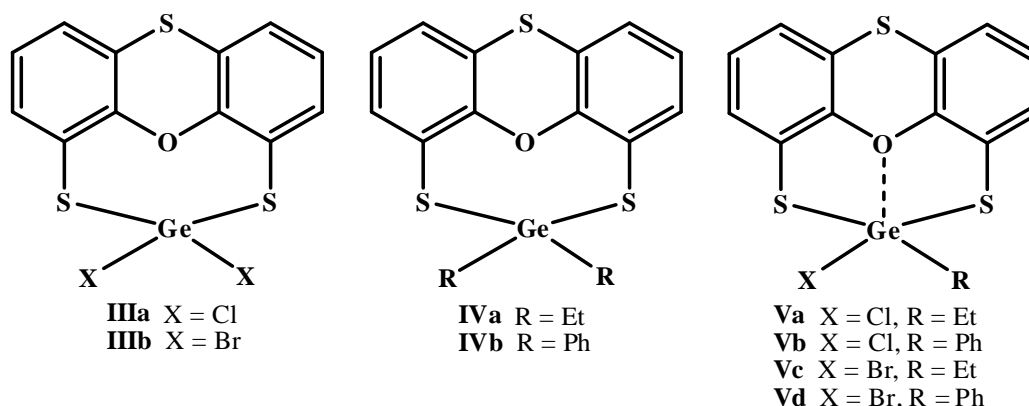


Figura 2.4. Compuestos derivados de germanio(IV).

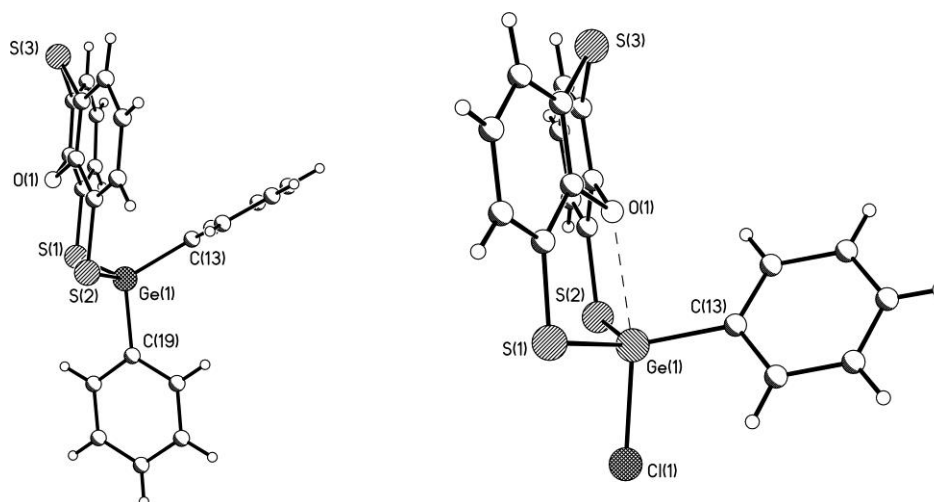


Figura 2.5. Estructuras moleculares de **IVb** y **Vb**.

La figura 2.6 muestra algunos compuestos con estaño.<sup>5</sup> Con base en los datos de desplazamiento químico de  $^{119}\text{Sn}$  en disolución, los compuestos con ligandos orgánicos exocíclicos

así como el espirociclo muestran un número de coordinación cuatro mientras que los que tienen ligandos cloro presentan número de coordinación cinco. En estado sólido, los compuestos difenilado **VI** y espirocíclico **VIII** poseen una geometría local tetraédrica distorsionada en el átomo de estaño aceptor en tanto que el compuesto **VII** con el ligando cloro adopta una geometría de bipirámide de base triangular con una interacción transanular intramolecular O---Sn debido al aumento en la acidez del Sn(IV) (Figura 2.7).

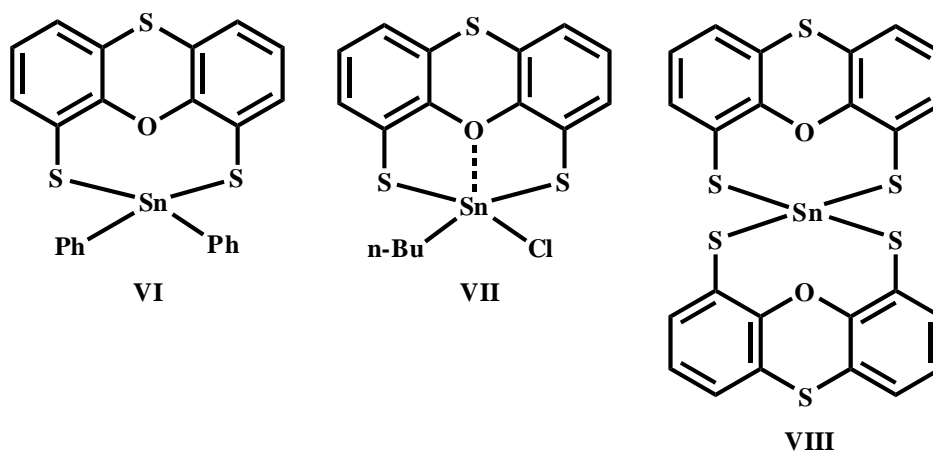


Figura 2.6. Compuestos con estaño(IV).

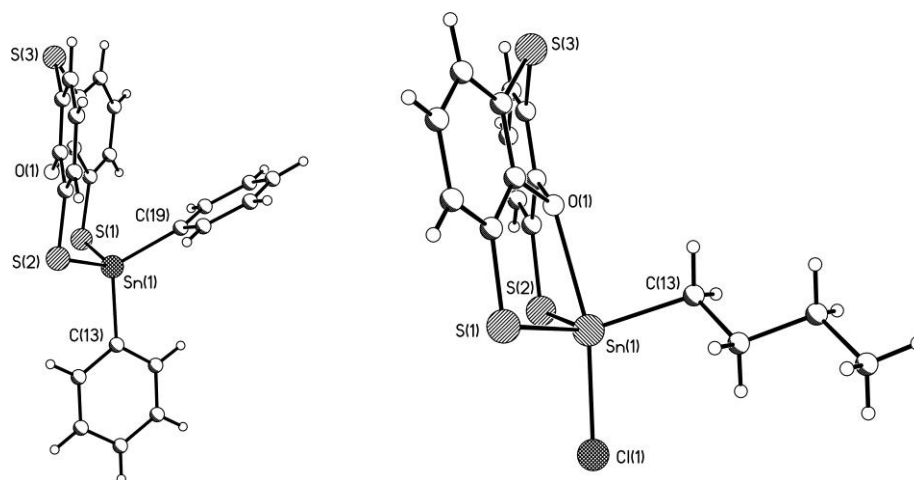
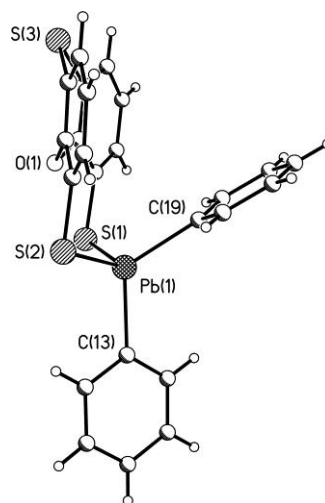


Figura 2.7. Estructuras moleculares de **VI** y **VII**.

Se ha informado que la reacción de **I** con  $\text{Ph}_2\text{PbCl}_2$  produce un compuesto que consta de un anillo de ocho miembros en conformación bote-silla, en donde no se observó la interacción transanular (Figura 2.8).<sup>6</sup>



IX

Figura 2.8. Estructura molecular de difenil(fenoxatiin-4,6-ditiolato)plomo(IV).

También fue sintetizada una serie de compuestos con antimonio conteniendo halógenos como ligantes exocíclicos (Figura 2.9).<sup>7</sup> Por difracción de rayos X del compuesto bromado (**Xb**) se pudo observar la existencia de una interacción intramolecular entre los átomos O y Sb descrita como un enlace secundario. El antimonio(III) presenta una tetracoordinación con geometría de bipirámide de base triangular con una posición ecuatorial vacante, en la cual el átomo donador oxígeno y el ligante bromo ocupan las posiciones axiales, mientras que los dos átomos de azufre del tipo tiolato y el par libre del átomo de antimonio estereoquímicamente activo ocupan las ecuatoriales.

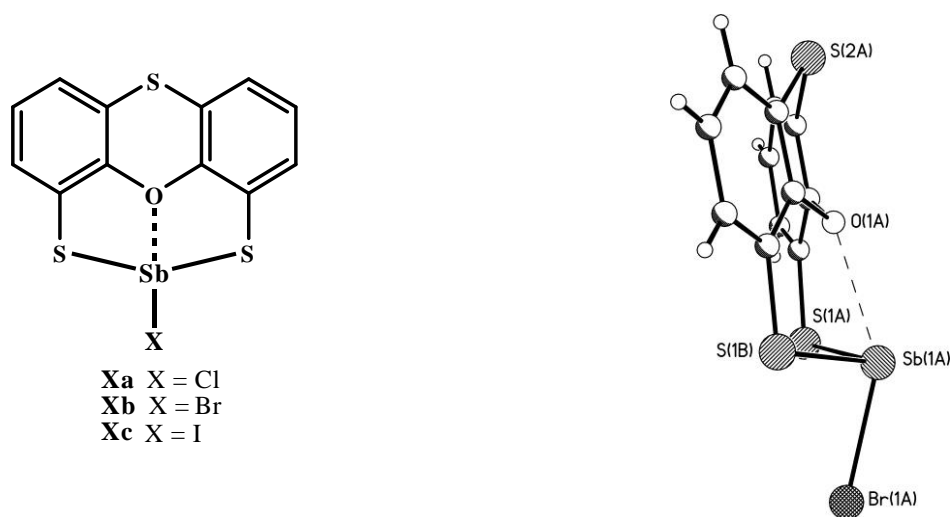


Figura 2.9. Dibenzoestibocinas y estructura molecular del compuesto bromado.

En **Xb** la conformación del anillo central de ocho miembros es del tipo bote-bote debido a la presencia de la interacción O---Sb. Esta conformación es diferente a la observada en la dibenzoestibocina monoclorada [Sb{O(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>}Cl] que fue de bote torcido, y se asemeja a la conformación encontrada en la dibenzoestibocina monoyodada [Sb{O(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>}I].<sup>8</sup> Al parecer, esta diferencia no radica en la interacción transanular O---Sb ya que en ambos casos la distancia es prácticamente igual. La diferencia en la conformación del anillo se debe a la rigidez del ligante calcantrónico **I**.

Se ha informado que la reacción de **I** con TeCl<sub>4</sub> da lugar al compuesto [Te{S(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>O}] (Figura 2.10); el análisis por difracción de rayos X de dicho compuesto mostró una conformación de tipo bote para el anillo de seis miembros central en el fragmento fenoxatiínico y una conformación de tipo bote-silla en el anillo de ocho miembros, lo que evita la interacción transanular entre el átomo de telurio y el átomo de oxígeno. Esta observación fue atribuida a la poca acidez mostrada por el átomo de telurio en estado de oxidación (II).<sup>3</sup>

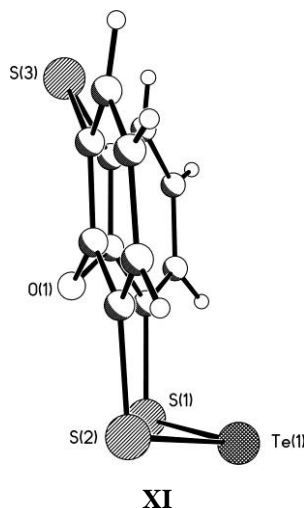


Figura 2.10. Estructura molecular de (fenoxatiin-4,6-ditiolato)telurio(II).

## 2.3 Compuestos con metales del grupo 10

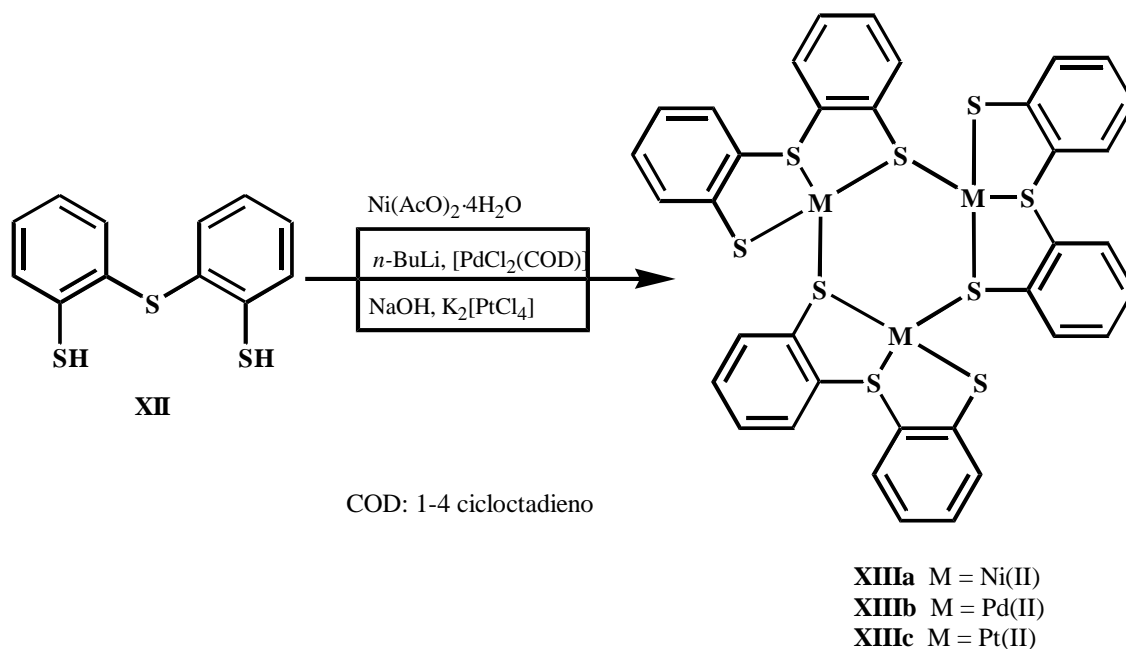
### 2.3.1 Ligantes azufrados

El interés que se tiene en los ligantes azufrados radica principalmente en las características de la química del átomo de azufre y la versatilidad de su capacidad de coordinación hacia la mayoría de los metales, originando la formación de compuestos metálicos estables.<sup>5</sup>

#### 2.3.1.1 Coordinación del ligante bis(2-mercaptofenil)tioéter.<sup>9, 10</sup>

Gran parte del interés actual sobre los compuestos tiolato-tioéter con níquel deriva del descubrimiento de que este metal en esferas de coordinación azufradas forma parte de los centros activos de enzimas tales como las hidrogenasas y CO deshidrogenasas. En la búsqueda de compuestos modelo de estas enzimas, un número considerable de nuevos compuestos de níquel con diferentes conjuntos de ligantes donadores y geometrías se han sintetizado. Sin embargo, los compuestos que exhiben características estructurales (coordinación Ni-S) y funcionales (catálisis de reacciones enzimáticas) han sido bastante raros.

El ligante bis(2-mercaptofenil)tioéter (**XII**) sintetizado por Sellmann *et al.* ha sido coordinado hacia derivados de níquel(II), paladio(II) y platino(II) obteniéndose los respectivos compuestos trinucleares **XIIIa-c** (Esquema 2.1). Estos compuestos exhiben un anillo alternado de seis miembros semejante al ciclohexano en conformación silla que permite una torsión de las tres unidades  $[M\{S(C_6H_4S)_2\}]$  semejante a una hélice (Figura 2.11).



Esquema 2.1. Síntesis de compuestos trinucleares con bis(2-mercaptofenil)tioéter (**XII**).

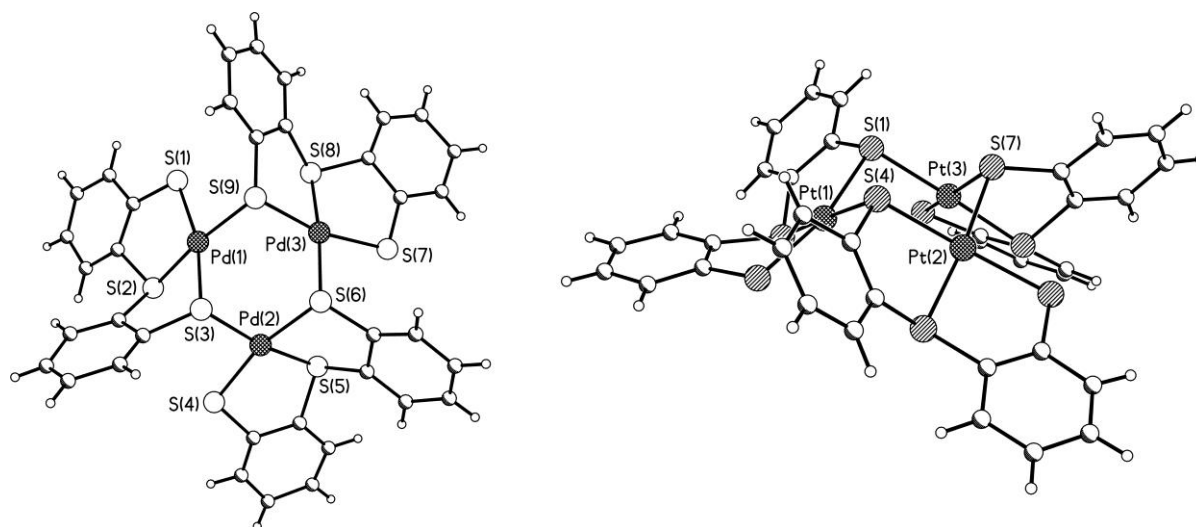
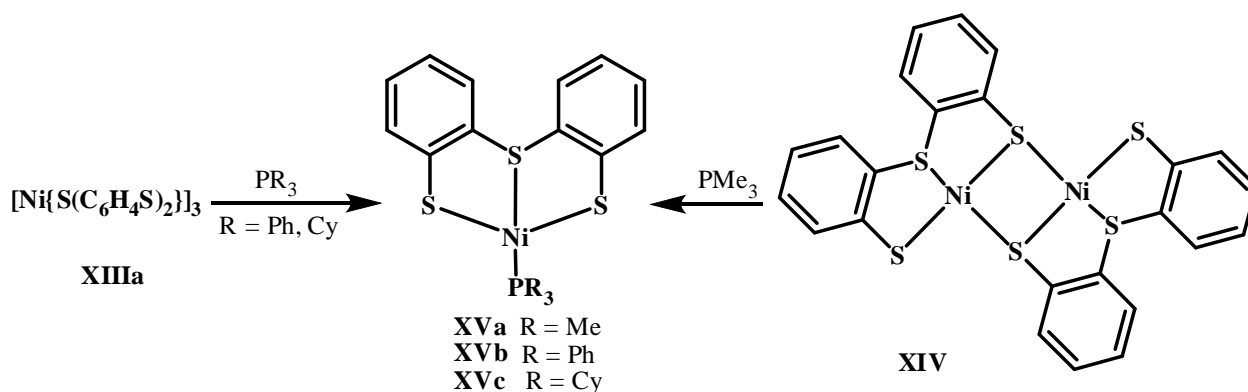


Figura 2.11. Estructuras moleculares de **XIIIb** y **XIIIc**.

La reacción de los compuestos trinucleares con fosfinas voluminosas fue llevada a cabo para probar la labilidad de dichas fosfinas y el potencial para la formación de interacciones C–H⋯Ni en compuestos  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{PR}_3)]$ . Los compuestos  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{PR}_3)]$  con R = ciclohexilo (**XVb**), Ph (**XVc**) fueron rápidamente formados en suspensiones de  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}]_3$  (**XIIIa**) en THF con las respectivas fosfinas; estas últimas mostraron ser inertes a la sustitución y no fueron detectadas interacciones agósticas.

A partir del compuesto trinuclear de níquel(II) extremadamente insoluble se obtuvieron compuestos mononucleares  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{L})]$  con  $\text{L} =$  tiolatos, fosfinas, halógenos y pseudohalógenos, que son mucho más solubles que su precursor (Esquema 2.2).

El compuesto de níquel(II) con el ligante **XII** también presentó una estructura dinuclear (**XIV**). En este compuesto el níquel exhibe una coordinación cuadrada distorsionada por cuatro átomos de azufres donadores; el cuarto sitio de coordinación en cada fragmento  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}]$  está bloqueado por un puente tiolato. El anillo de cuatro miembros  $\text{Ni}_2\text{S}_2$  resultante está plegado a lo largo del eje S-S por lo que la molécula adopta una forma tipo tazón (Figura 2.12). Para investigar la accesibilidad de este cuarto sitio de coordinación una suspensión del compuesto  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}]_2$  fue tratada con una serie de nucleófilos, entre ellos trimetilfosfina, obteniéndose el compuesto **XVa** (Esquema 2.2).



Esquema 2.2. Síntesis de compuestos mononucleares de Ni(II) con trifosfinas exocíclicas.

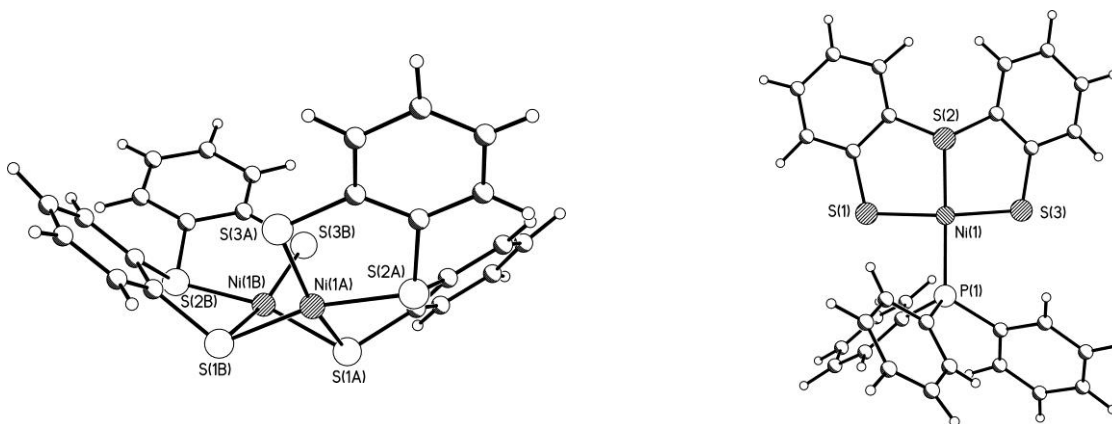
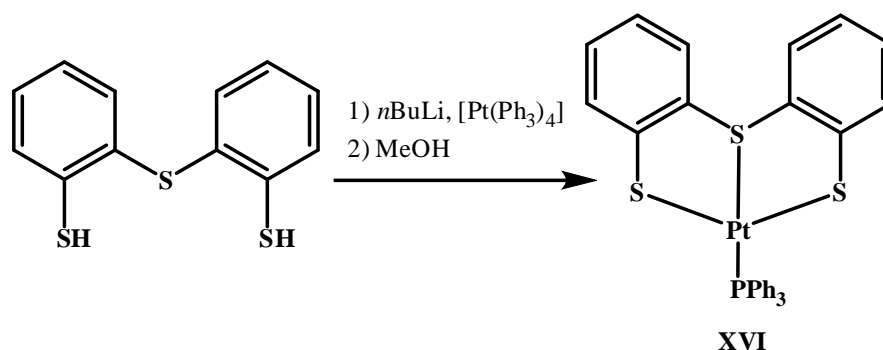


Figura 2.12. Estructuras moleculares de **XIV** y **XVb**.

Un compuesto análogo que tiene como centro metálico a platino(II) (**XVI**) se obtuvo con un bajo rendimiento utilizando el procedimiento mostrado en el esquema 2.3 (Figura 2.13).



Esquema 2.3. Síntesis del compuesto (difeniltioéter-4,6-ditiolato)trifenilfosfinaplatino(II).

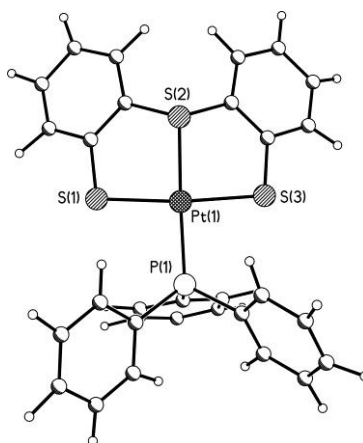


Figura 2.13. Estructura molecular de **XVI**.

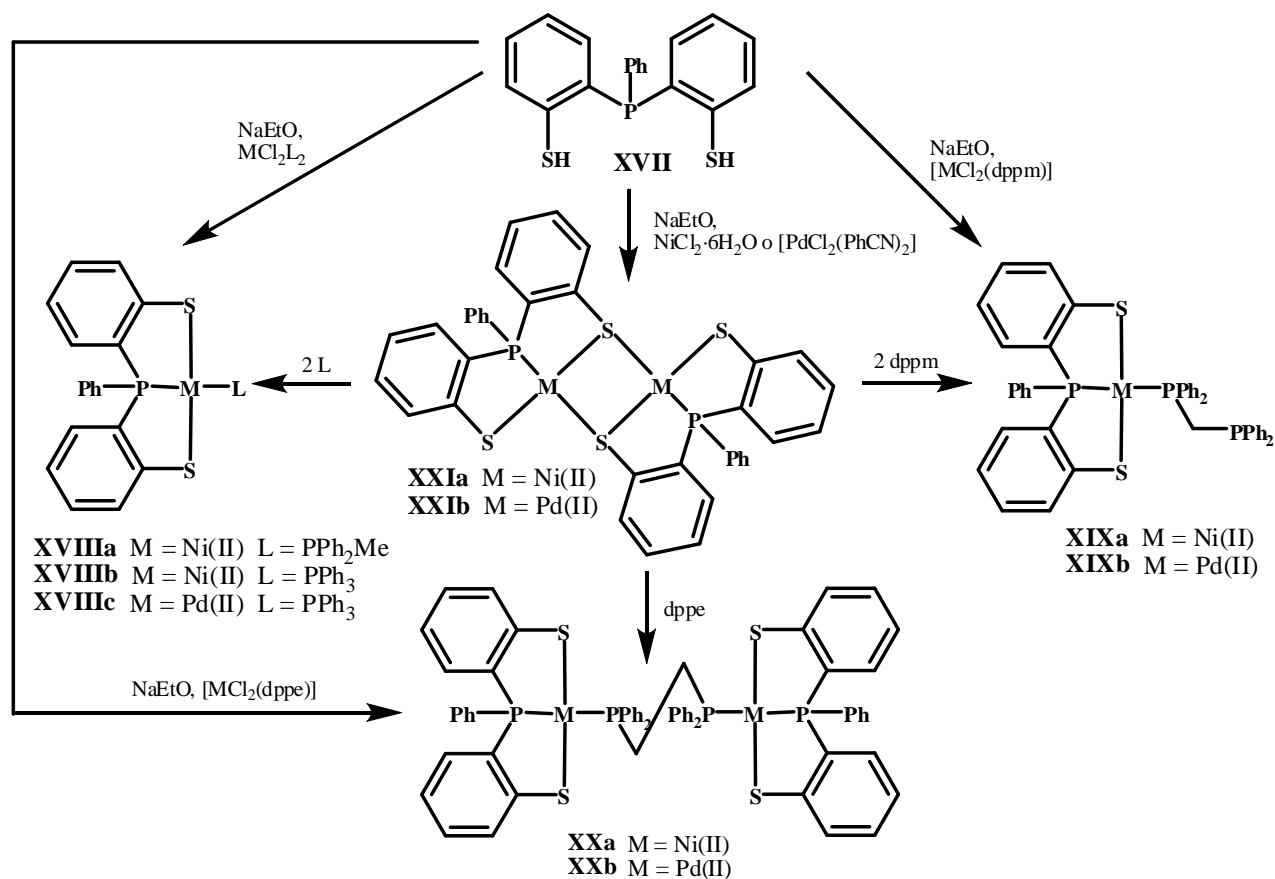
En todos los compuestos del ligante **XII**, los centros metálicos son tetracoordinados y adoptan configuraciones planas distorsionadas. Los compuestos  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}]_2$  (**XIV**) y  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{PMe}_3)]$  (**XVa**) exhiben una distorsión tetraédrica mientras que la coordinación del platino en  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}]_3$  (**XIIIc**) y  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{PPh}_3)]$  (**XVI**) es cercana a cuadrada.

El análisis de la estructuras de rayos X mostró que las distancias M–S(tioéter) son menores que las correspondientes M–S(tiolato) y no son afectadas por los ligantes en posición *trans*. Los fragmentos  $[\text{M}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}]$  mostraron la forma característica de mariposa que surge de la topología rígida de  $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2^{2-}$  y la hibridación  $sp^3$  del átomo donador S(tioéter) central, también responsable de la distorsión tetraédrica de las unidades  $[\text{M}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}\text{L}]$  las cuales no son planas como se espera para los centros metal(II) tetracoordinados de bajo espín,  $d^8$ .

### 2.3.1.2 Ligantes ditiolfosfina

Es bastante común que los compuestos tiolato contengan porciones fosfato, los cuales al actuar como ligantes auxiliares son capaces de aumentar diversas propiedades de interés tales como la adopción de estructuras diversas y diferentes nuclearidades.<sup>11</sup>

Un ejemplo de este tipo de ligantes es el compuesto **XVII**, el cual se hizo reaccionar con compuestos de níquel(II) y paladio(II) en presencia de NaEtO para dar los derivados mononucleares **XVIIIa-c**. Este ligante también dio lugar a otros compuestos mononucleares (**XIX**) así como dinucleares (**XX** y **XXI**) (Esquema 2.4).



Esquema 2.4. Síntesis de compuestos con el ligante ditiolfosfina.

El análisis por rayos X mostró que **XVIIIa** es un compuesto con geometría cuadrada distorsionada *trans* P, P y *trans* S, S, con el átomo de níquel fuera del plano que forman los pares de átomos de azufre y fósforo.

La estructura molecular del compuesto **XXb** mostró dos unidades Pd-fosfinitiolato conectadas entre sí por el ligante dppe. La geometría alrededor de cada paladio es *trans* P, P y *trans* S, S,

cercana a cuadrada. Las distancias Pd–P son diferentes entre sí; el enlace Pd–P(fosfinitiolato) es más corto que el Pd–P(dppe), esto refuerza la idea de que la distancia menor de Pd al fósforo del fosfinitiolato resulta de las restricciones impuestas por el ligante.

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal de **XXIa** revelaron un compuesto dinuclear que consiste de dos unidades Ni-fosfinoditiolato unidas por un doble puente de azufre. Las distancias Ni–P y Ni–S(terminal) son similares a las encontradas en el compuesto **XVIIIa** (Figura 2.14).<sup>1</sup>

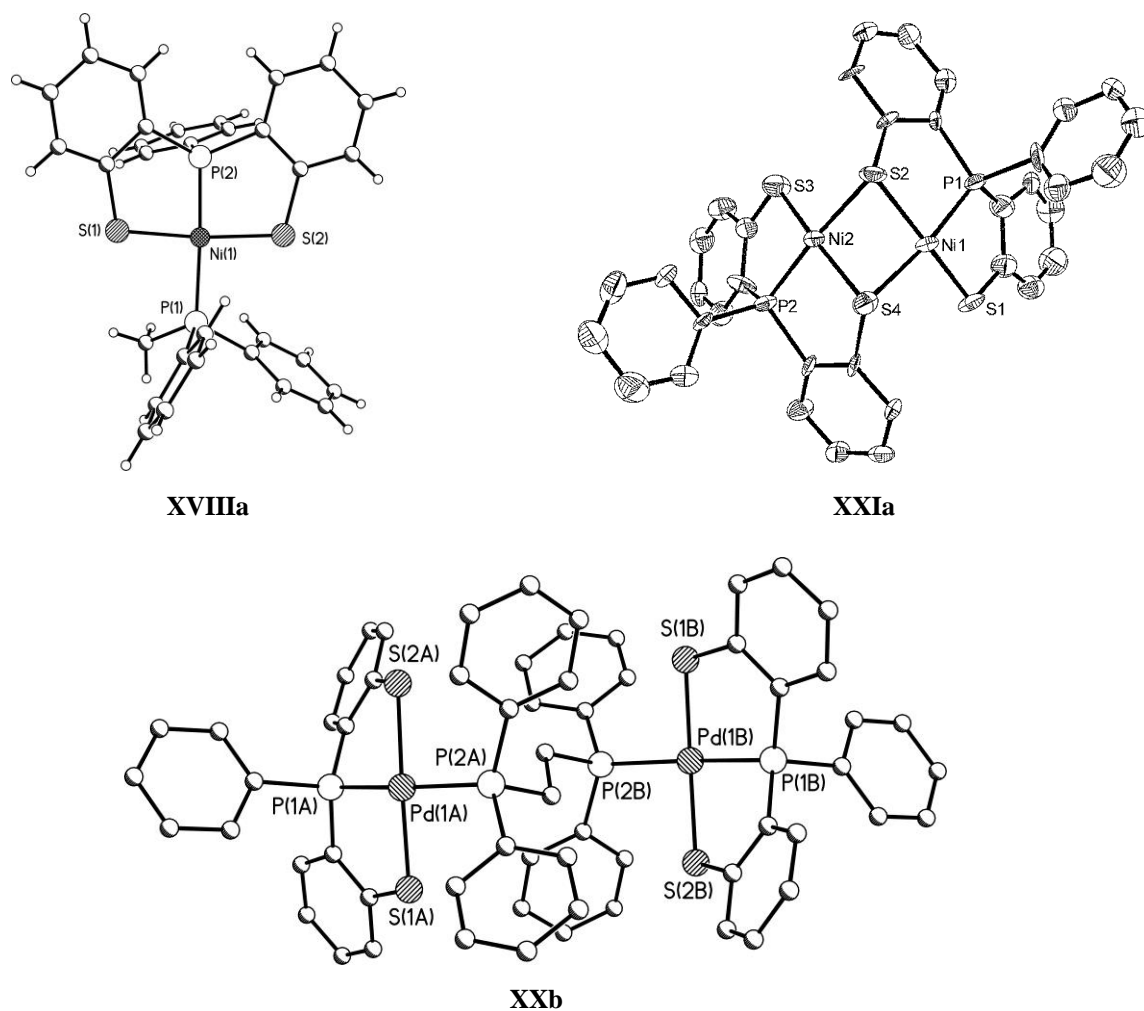
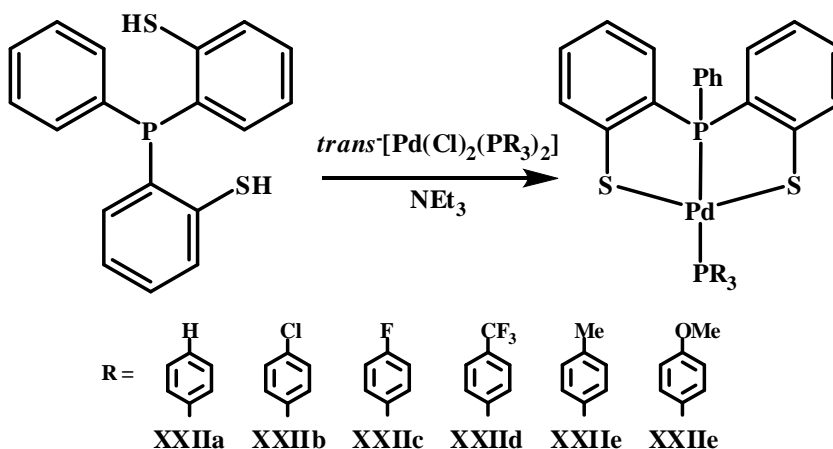


Figura 2.14. Estructura molecular de algunos compuestos con ditiolfosfina (en **XXb** y **XXIa** los hidrógenos han sido omitidos).

Se ha informado de la síntesis de compuestos **XXII** análogos a **XVIII**; el compuesto **XXIIa** fue sintetizado por la adición de ditiolfosfina  $\text{PPh}(\text{2-C}_6\text{H}_4\text{SH})_2$  y  $\text{NEt}_3$  a una disolución de *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  en diclorometano (Esquema 2.5). Su análisis por rayos X mostró un centro metálico

de Pd en un ambiente cuadrado ligeramente distorsionado. La esfera de coordinación está constituida por el ligante  $\text{PPh}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{S})_2^{2-}$  en una forma tridentada S, P, S y completada por un grupo  $\text{PPh}_3$  *trans* al átomo de fósforo del ligante. (Figura 2.15).

Estos compuestos **XXIIa-e** se utilizaron como catalizadores de la reacción de Heck de yodo-, bromo- y clorobenceno con estireno (Esquema 2.5); los compuestos con sustituyentes Cl, F, Me y OMe fueron obtenidos como cristales y analizados por difracción de rayos X observándose en ellos estructuras similares a **XXIIa** (Figura 2.15).<sup>12</sup>



Esquema 2.5. Síntesis de catalizadores de Pd(II) utilizados en la reacción de acoplamiento de Heck.

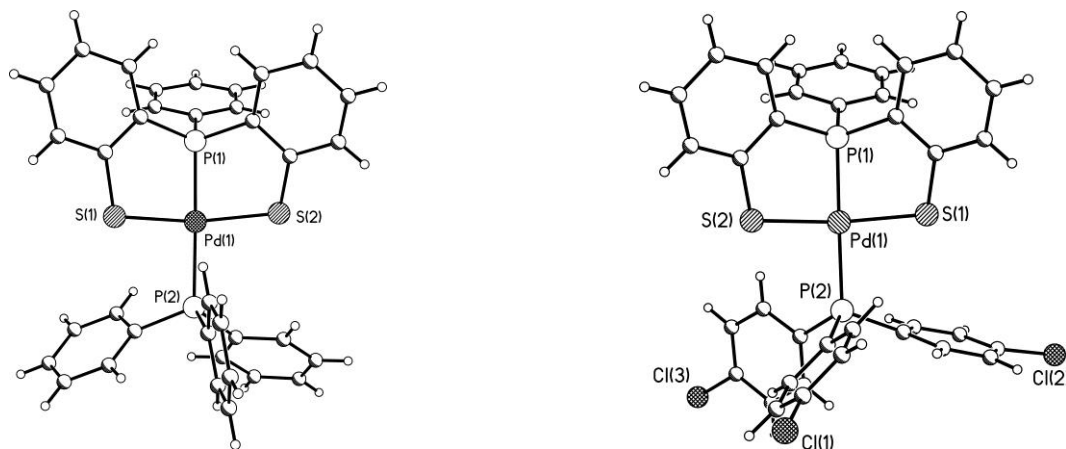


Figura 2.15. Estructuras moleculares de **XXIIa** y **XXIIb**.

### 2.3.2 Ligantes difosfina

Los compuestos fosfina-metal de transición son usados ampliamente como catalizadores para muchas aplicaciones industriales importantes. Un gran número de los catalizadores usan ligantes fosfina monodentados y las reactividades de los compuestos son entendidas en gran parte en términos de efectos estéricos y electrónicos. En muchos casos se ha encontrado que los ligantes difosfina bidentados aumentan la velocidad y selectividad para ciertas reacciones comparadas con los ligantes monofosfina.

Una serie de compuestos formados con ligantes difosfina tales como bis{2-(dietilfosfino)fenil}éter (depPE) y 9,9-dimetil-4,5-bis(dietilfosfino)anteno (EtXantphos) con metales del grupo 10 fue sintetizada en un esfuerzo por correlacionar la capacidad para donar hidruros con el ángulo de mordida del ligante (Figura 2.16); se encontró que la capacidad donadora de este grupo de compuestos es dependiente del ángulo de mordida y de los sustituyentes de la fosfina.<sup>13</sup>

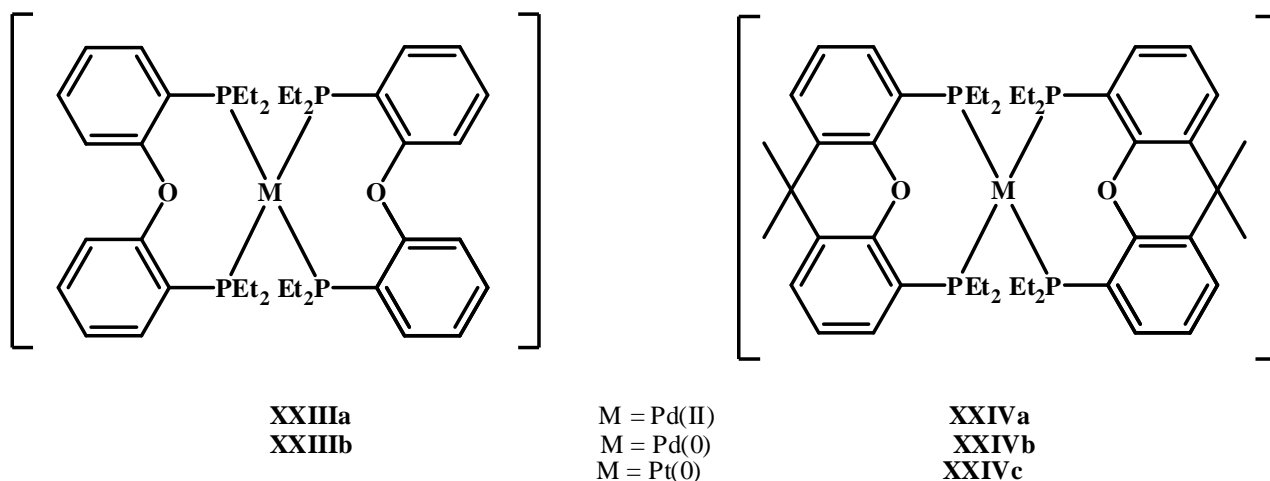


Figura 2.16. Compuestos obtenidos a partir de los ligantes depPE y EtXantphos.

Por difracción de rayos X se encontró que los cationes  $[\text{Pd}(\text{depPE})_2]^{2+}$  (**XXIIIa**) y  $[\text{Pd}(\text{EtXantphos})_2]^{2+}$  (**XXIVa**) muestran geometría cuadrada distorsionada tetraedralmente, típica de los metales  $d^8$ . La distorsión tetraédrica aumenta con el incremento del ángulo de mordida del ligante, lo cual es evidenciado por el aumento del ángulo diedro entre los dos planos definidos por el átomo de paladio y los dos átomos de fósforo de cada ligante difosfina. En el catión  $[\text{Pd}(\text{EtXantphos})_2]^{2+}$  el ligante posee un ángulo de mordida de casi  $140^\circ$  y los dos átomos de fósforo

de la difosfina están *trans* uno de otro. No obstante, el menor ángulo P–Pd–P promedio es  $95.8^\circ$  con un ángulo diedro de  $55.4^\circ$  entre los planos definido por estos ángulos que da como resultado una geometría intermedia entre cuadrada y tetraédrica. Las especies neutras Pd(depPE)<sub>2</sub> (**XXIIIb**) y Pd(EtXantphos)<sub>2</sub> (**XIVb**) tienen una geometría tetraédrica distorsionada típica de los compuestos  $d^{10}$ . Los ligantes tienen ángulos de mordida mayores que aquellos en las especies Pd(II) y cercanos a los esperados para una geometría tetraédrica. Para el mismo ligante el ángulo de mordida incrementa aproximadamente  $13^\circ$  cuando el estado de oxidación del metal cambia de Pd(II) a Pd(0). Los ángulos diedros entre los planos de los ligantes son entre  $80^\circ$  y  $90^\circ$ . Con un aumento en el ángulo de mordida, hay una pequeña disminución en el ángulo diedro presumiblemente debido a los efectos estéricos (Figuras 2.17 y 2.18).

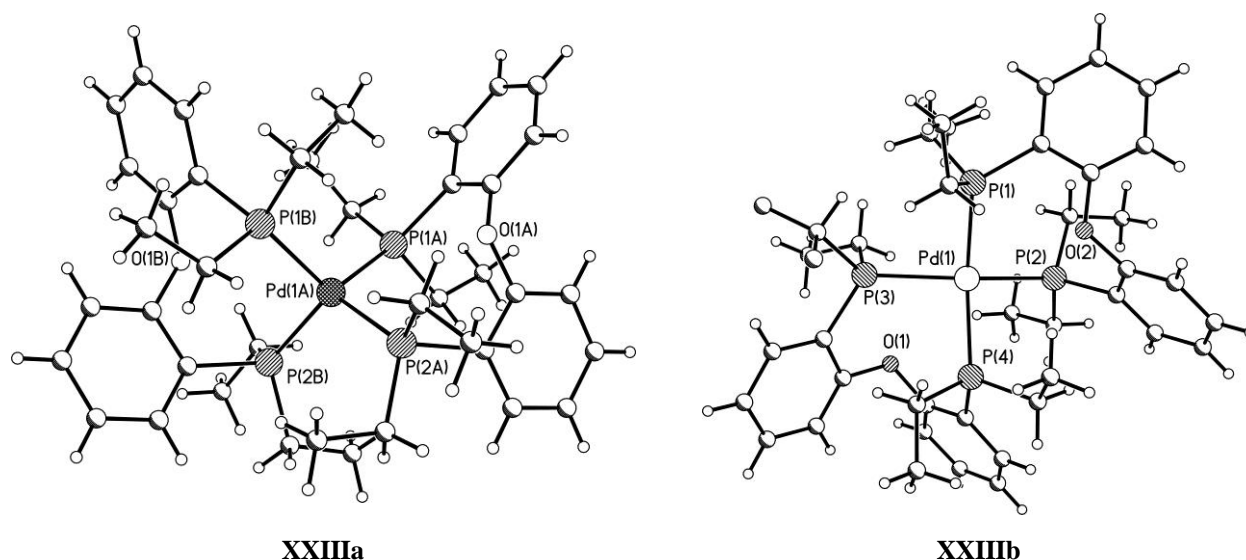


Figura 2.17. Estructura molecular de algunos compuestos con el ligante depPE.

La geometría del centro metálico en el compuesto neutro **XXIVc** es tetraédrica ligeramente distorsionada. El ángulo de mordida promedio es  $108.2^\circ$  y el ángulo diedro entre los dos planos formados por los átomos de fósforo de cada ligante difosfina y el platino es  $80.4^\circ$ , cercano a los  $90^\circ$  para un tetraedro (Figura 2.18).<sup>14</sup>

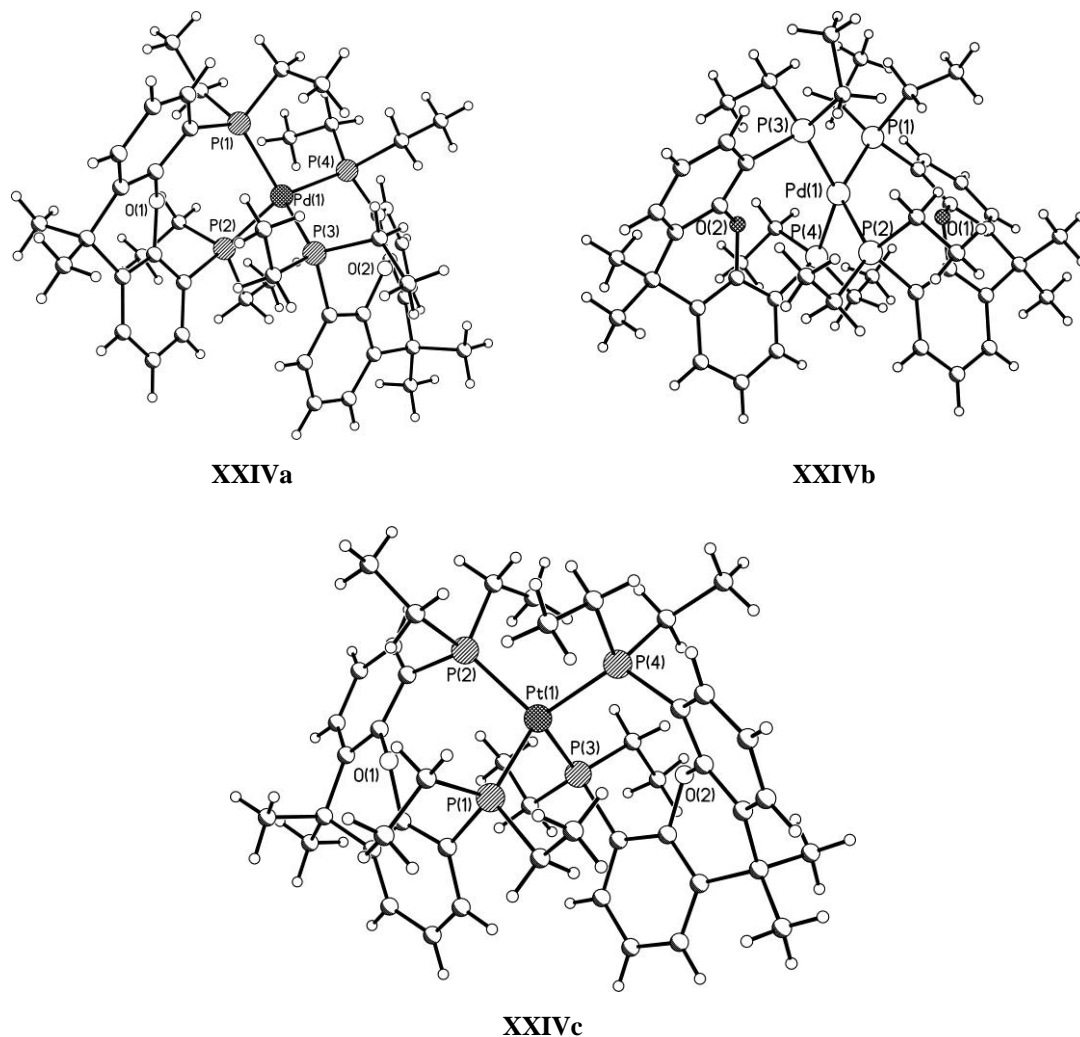
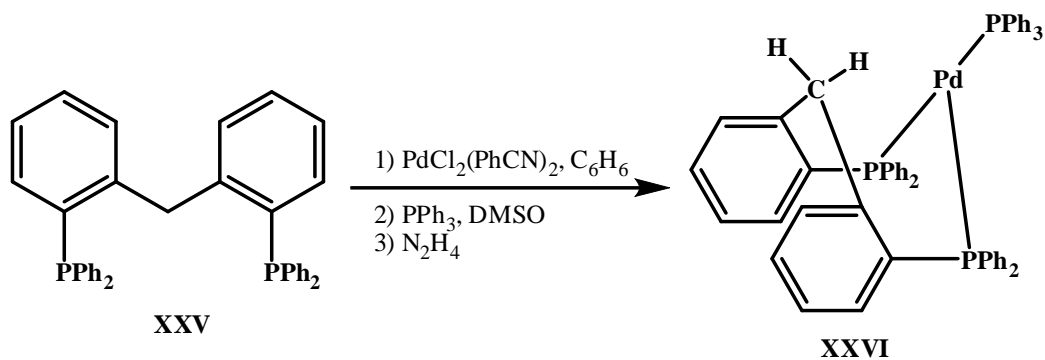
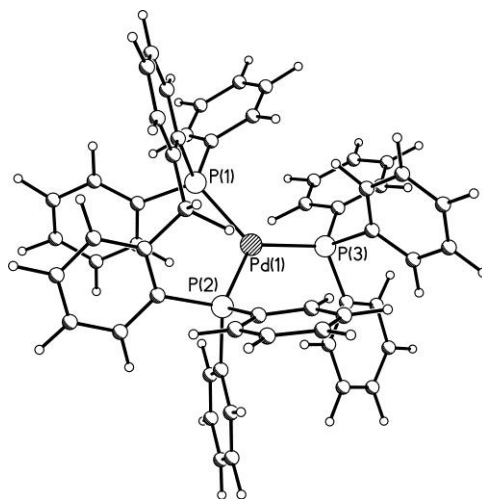


Figura 2.18. Estructura molecular de algunos compuestos con el ligante EtXantphos.

Por otra parte, en el esquema 2.6 se muestra la reacción del ligante bidentado **XXV** que llevó a la formación del compuesto de paladio en el que la trifenilfosfina se encuentra como ligante exocíclico (**XXVI**). El análisis por difracción de rayos X de dicho compuesto mostró que el paladio se encuentra trigonalmente coordinado a los átomos de fósforo y está fuera del plano formado por los tres átomos donadores. El anillo quelato de ocho miembros asume una conformación bote-bote y permite la diferenciación de los protones *endo* y *exo* del metileno (Figura 2.19). El impedimento estérico aunado a la interacción débil del metal con el hidrógeno *endo* del metileno puente proporciona una cavidad de protección para centros metálicos reactivos coordinadamente insaturados.<sup>15</sup>

Esquema 2.6. Síntesis del compuesto **XXVI**.Figura 2.19. Estructura molecular de **XXVI**.

En resumen, se ha observado que el ligante 4,6-dimercaptofenoxatiina (**I**), con el que se trabajará en la presente tesis, se coordina a centros metálicos del bloque *p* de forma monodentada o tridentada dependiendo de la acidez de Lewis del metal; la tercera unión, cuando existe, no es propiamente un enlace sino una interacción transanular. Se ha visto además que ligantes análogos en estructura y con donadores similares, como el bis(2-mercaptofenil)tioéter o la ditiolfosfina, se coordinan a centros metálicos divalentes del grupo 10 (metales que se utilizarán en este trabajo) de forma tridentada por medio de dos enlaces covalentes y uno de coordinación adquiriendo una geometría local semicuada.

Con base en estos antecedentes, a continuación se presentan los objetivos de la presente tesis.

## 2.4 Referencias

- <sup>1</sup> E. Cerrada, L. R. Falvello, M. B. Hursthouse, M. Laguna, A. Luquin y C. Pozo-Gonzalo. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002), 826.
- <sup>2</sup> R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, M. M. Moya-Cabrera. *Coord. Chem. Rev.* (2005) **249**, 859.
- <sup>3</sup> D. Martínez-Otero. *Estudio de la capacidad coordinante de ligantes tricalcogenados promotores de interacción D–A en heterociclos de ocho miembros (D=O, S; A=Te<sup>II</sup>, Al<sup>III</sup>, Ga<sup>III</sup>, In<sup>III</sup>). Un estudio estructural.* Tesis de maestría. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México, 2008.
- <sup>4</sup> B. Flores-Chávez, J. G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López, V. García-Montalvo y E. Aquino-Torres. *Polyhedron* (2009) **28**, 782.
- <sup>5</sup> B. Flores-Chávez. *Hipervalencia en compuestos de germanio, estaño y plomo conteniendo el fragmento {S(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>O}A vía interacciones transanulares O---A (A=Ge, Sn, Pb). Un estudio estructural.* Tesis de doctorado. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México, 2009.
- <sup>6</sup> S. González-Montiel, B. Flores-Chávez, J. G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López, J. A. Cogordan. *Polyhedron* (2009) **28**, 467.
- <sup>7</sup> R. Rojas Navarrete. *Síntesis y caracterización estructural de complejos [Sb{S(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>O}L] con ligantes L mono- y bidentados.* Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México, 2008.
- <sup>8</sup> J. G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López, S. González Montiel, G. Merino y A. Vela, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 3554.
- <sup>9</sup> D. Sellmann, D. Häußinger y F. W. Heinemann. *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999), 1715.
- <sup>10</sup> D. Sellmann, F. Geipel, F. W. Heinemann. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000), 271.
- <sup>11</sup> V. Gómez-Benítez, S. Hernández-Ortega y D. Morales-Morales. *Inorg. Chim. Acta* (2003) **346**, 256.
- <sup>12</sup> V. Gómez-Benítez, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano y D. Morales-Morales. *Inorg. Chim. Acta* (2007) **360**, 2128.
- <sup>13</sup> J. W. Raebiger, A. Miedaner, C. J. Curtis, S. M. Miller, O. P. Anderson, D. L. DuBois. *J. Am. Chem. Soc.* (2004) **126**, 5502.
- <sup>14</sup> A. Miedaner, J. W. Raebiger, C. J. Curtis, S. M. Miller y D. L. DuBois. *Organometallics* (2004) **23**, 2670.
- <sup>15</sup> W. Lesueur, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa y C. Rizzoli. *Inorg. Chem.* (1997) **36**, 3354.

---

---

**Capítulo 3**

**OBJETIVOS**

---

---

## Objetivo General

Llevar a cabo un estudio estructural de compuestos que contienen al ligante policalcogenado  $S(C_6H_3S)_2O^{2-}$  y elementos de transición del grupo 10 en estado de oxidación (II) para comparar la magnitud de la interacción O---M (M = Ni, Pd y Pt) y su efecto sobre la conformación del sistema policalcogenado.

## Objetivos Particulares

1. Sintetizar y caracterizar estructuralmente compuestos de coordinación formados por centros metálicos  $M^{II}$  del grupo 10 y el ligante ditiolato  $\{S(C_6H_3S)_2O\}^{2-}$ .
2. Describir la geometría local del átomo central y la geometría global de los compuestos de coordinación formados.
3. Comparar la magnitud de la interacción O---M (M = Ni, Pd y Pt) en los compuestos sintetizados.

---

---

**Capítulo 4**

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

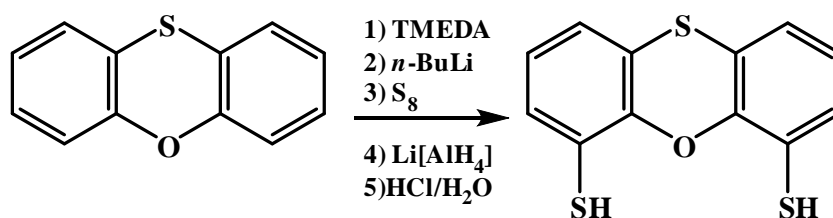
---

---

En este capítulo se describe la síntesis de los complejos  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  (**1**),  $[\text{Pd}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  (**2**),  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  (**3**) y  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]_2$  (**3**) y su caracterización estructural por medio de diferentes técnicas.

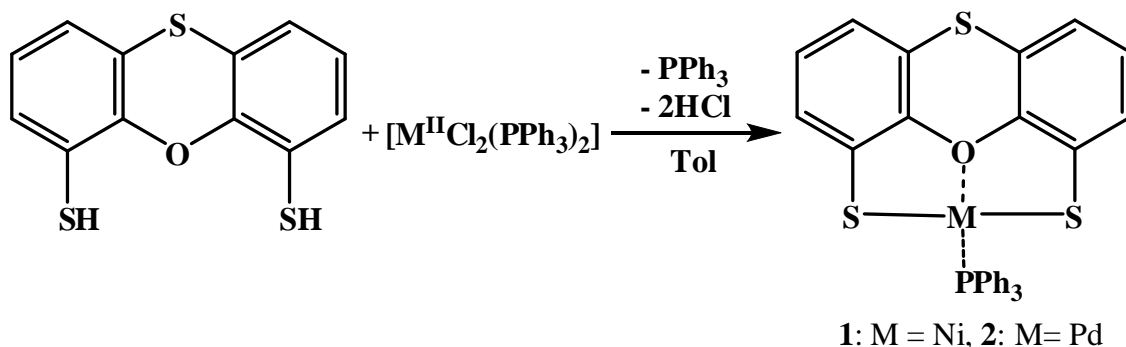
#### 4.1 Síntesis de los complejos $[\text{M}^{\text{II}}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$

El ligante 4,6-dimercaptofenoxatiina (**I**) fue obtenido por el método previamente reportado por nuestro grupo de investigación, de acuerdo al esquema de reacción 4.1.<sup>1</sup>



Esquema 4.1. Síntesis de la 4,6-dimercaptofenoxatiina.

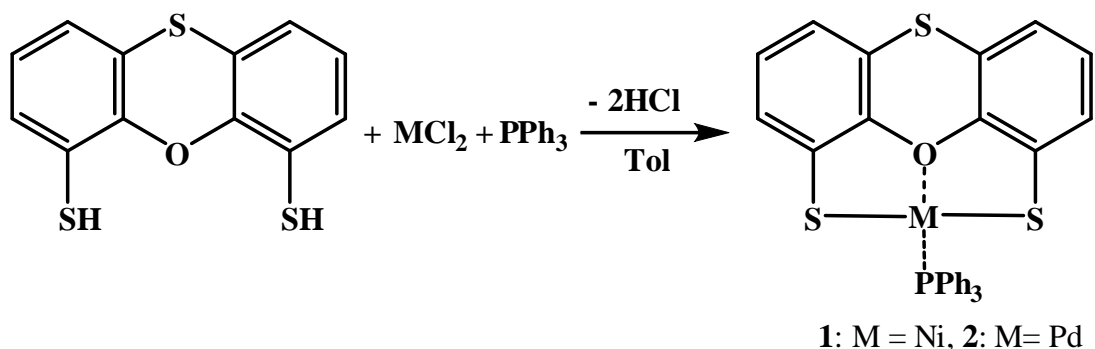
La síntesis del compuesto **1** ha sido previamente descrita; su caracterización fue realizada con base en espectroscopía de IR, espectrometría de masas y difracción de rayos X de monocristal<sup>2</sup>; con fines comparativos y para llevar a cabo su caracterización en disolución se sintetizó nuevamente. El compuesto **2** fue preparado usando una metodología similar (Esquema 4.2).



Esquema 4.2. Síntesis de los compuestos **1** y **2**, método A.

El compuesto  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  fue preparado a partir de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{PPh}_3$ <sup>3</sup>; el compuesto  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  fue adquirido comercialmente. Un método alternativo para obtener a **1** y **2**, y evitar

un paso en la síntesis de **1** en particular, es llevar a cabo la reacción directa entre el cloruro del metal y la posterior adición de trifenilfosfina usando también tolueno como medio de reacción (Esquema 4.3).

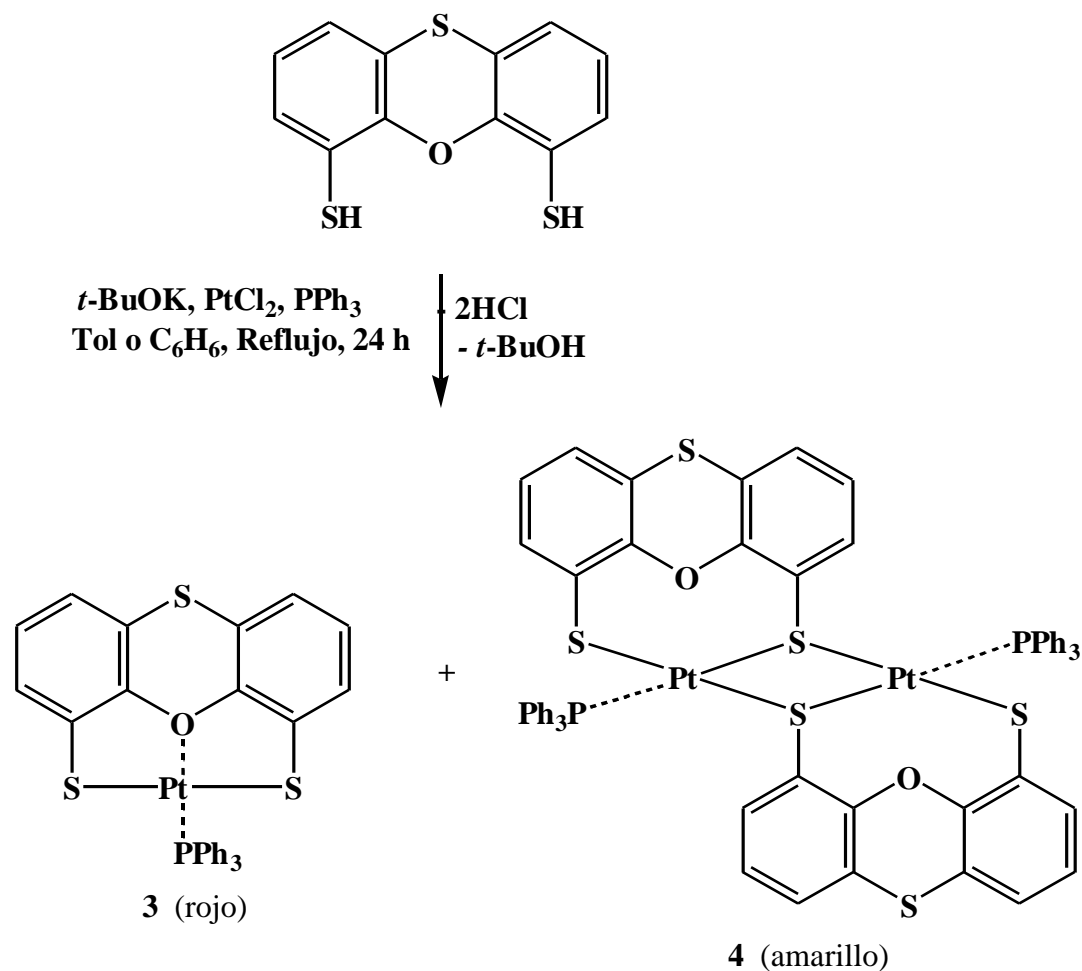


Esquema 4.3. Síntesis de los compuestos **1** y **2**, método B.

Se obtuvieron cristales color marrón de ambos compuestos por evaporación lenta del disolvente. Los cristales de  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  (**1**) mostraron un intervalo de fusión 185-186 °C (informado 180-187 °C<sup>2</sup>) y los de  $[\text{Pd}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  (**2**) en 208-209 °C.

Los complejos  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  (**3**) y  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]_2$  (**4**) fueron sintetizados por la reacción de la 4,6-dimercaptofenoxatiina con *ter*-butóxido de potasio para formar el ditiolato y la posterior adición de cloruro de platino(II) y trifenilfosfina (Esquema 4.4).

De la reacción se obtuvo una disolución roja que al evaporarse lentamente el disolvente llevó a la formación de dos tipos de cristales: rojos estables al medio ambiente y amarillos inestables, los primeros en muy baja proporción. Cuando los cristales amarillos fueron separados de la disolución, en un corto tiempo se transformaron en un polvo amarillo (punto de descomposición 146-148 °C) impidiendo su análisis completo por difracción de rayos X, lo cual se atribuye a la pérdida de disolvente de cristalización. Los datos que se lograron obtener fueron los de la celda cristalina y un modelo estructural preliminar consistente con la estructura asignada para **4** (Esquema 4.4). Por otra parte, los cristales rojos fueron adecuados para llevar a cabo estudios de difracción; su intervalo de fusión fue 210-212 °C y fueron identificados como  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  (**3**).

Esquema 4.4. Síntesis de los compuestos **3** y **4**.

El polvo originado por los cristales amarillos fue calentado a 150 °C en estado sólido y se transformó paulatinamente en polvo rojo; este polvo fue recrystalizado por evaporación lenta de su disolución en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Los cristales obtenidos de esta recrystalización fueron sometidos a su análisis por resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X de monocristal comprobándose que se trata del mismo compuesto que forma los cristales rojos obtenidos al inicio (**3**).

La reacción fue repetida utilizando benceno como disolvente observándose un resultado similar.

## 4.2 Espectrometría de masas

El espectro de masas por impacto electrónico del compuesto **3** (Figura 4.1) muestra cuatro cúmulos de picos de mayor intensidad. El primero está centrado en  $m/z = 719$  (90 %) que corresponde al ion molecular  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]^+$ ; en el segundo grupo se observa el pico base en  $m/z = 262$  y es asignado a  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]^+$ , el pico que aparece en  $m/z = 183$  (95%) pertenece al catión  $[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}]^+$  y el último en  $m/z = 108$  (50%), a  $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}]^+$ .<sup>4</sup>

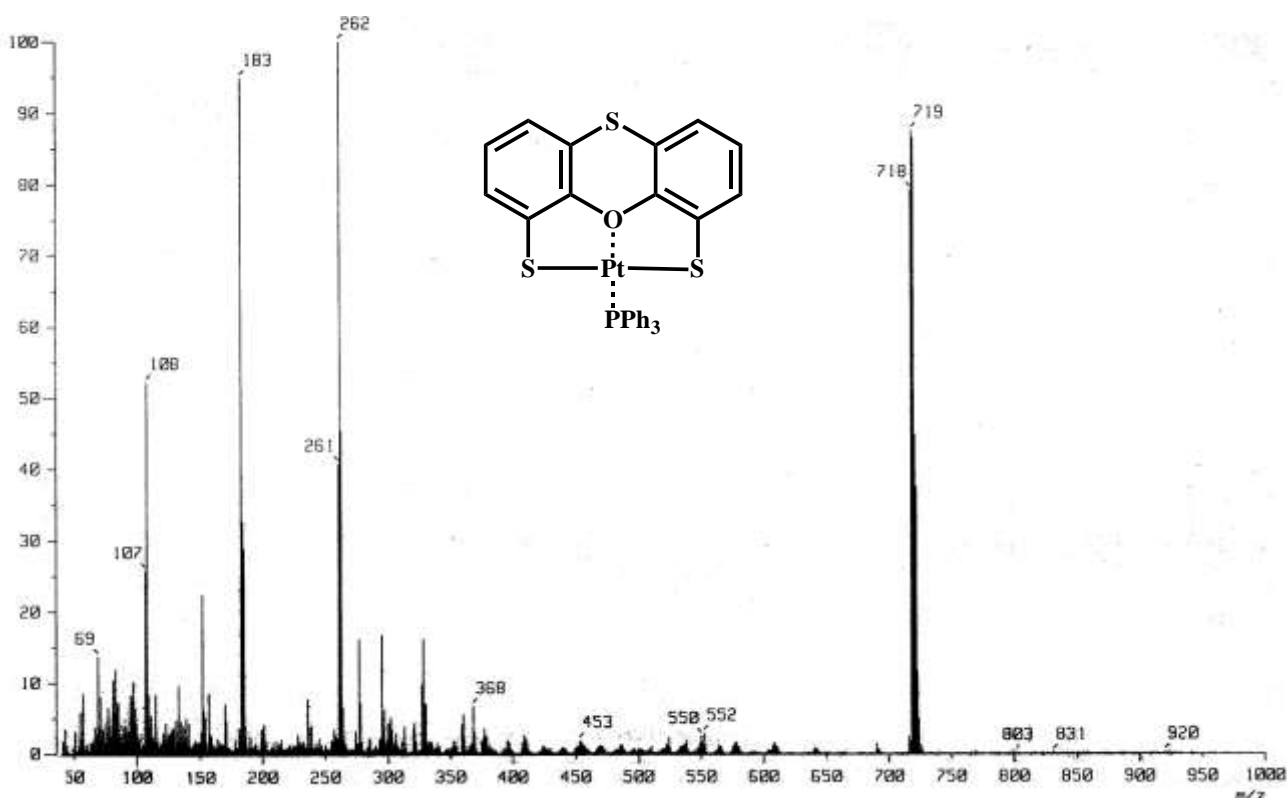


Figura 4.1. Espectro de masas por impacto electrónico de **3**.

Al comparar el patrón isotópico observado en el espectro con el calculado mediante el análisis de abundancia de isótopos<sup>5</sup> se corrobora la existencia de **3**, cuyo peso molecular es 719 g/mol, por la similitud en la distribución isotópica (Figura 4.2).

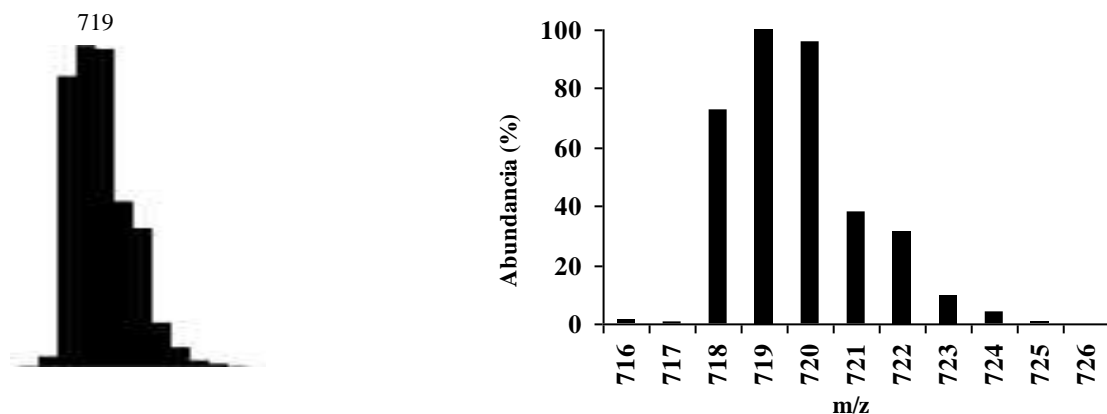


Figura 4.2. Espectro de masas por impacto electrónico de **3**, experimental (izq.) y calculado (der.) por las abundancias isotópicas relativas del fragmento  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]^+$ .

En los espectros de los compuestos **1** y **2** también fueron observados los tres picos en  $m/z = 262$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]^+$ ;  $m/z = 183$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}]^+$ ; y  $m/z = 108$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}]^+$ , aunque el pico correspondiente al ion molecular no fue observado.

### 4.3 Espectroscopía de infrarrojo

El espectro de infrarrojo de los compuestos **1–4** fue obtenido en el intervalo de 4,000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . La muestra fue preparada en solución de  $\text{CHCl}_3$  y obtenida en película.

Con fines comparativos, se describe el espectro de IR del compuesto **1**. En el espectro de  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  se observan las bandas de vibración de tensión C–H de los anillos aromáticos en la región de 3,056  $\text{cm}^{-1}$ . La ausencia de la banda de vibración S–H del ligante libre (2,552  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>1</sup> indican la coordinación en su forma aniónica. La vibración de tensión C=C de las estructuras aromáticas se encuentra en la región 1,466-1,437  $\text{cm}^{-1}$ . La banda de vibración de tensión asimétrica C–O–C se presenta entre 1,219 y 1,182  $\text{cm}^{-1}$ . En 1,117  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda de tensión del fragmento  $\text{PC}_6\text{H}_5$  (modo *q* de vibración).<sup>6, 7</sup> Se aprecian las bandas de flexión fuera del plano C–H y C=C de los sistemas aromáticos en 720 y 693  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Las señales entre 542 y 517  $\text{cm}^{-1}$  corresponden también al fragmento  $\text{PC}_6\text{H}_5$  (modo *y* de vibración).<sup>6, 8</sup>

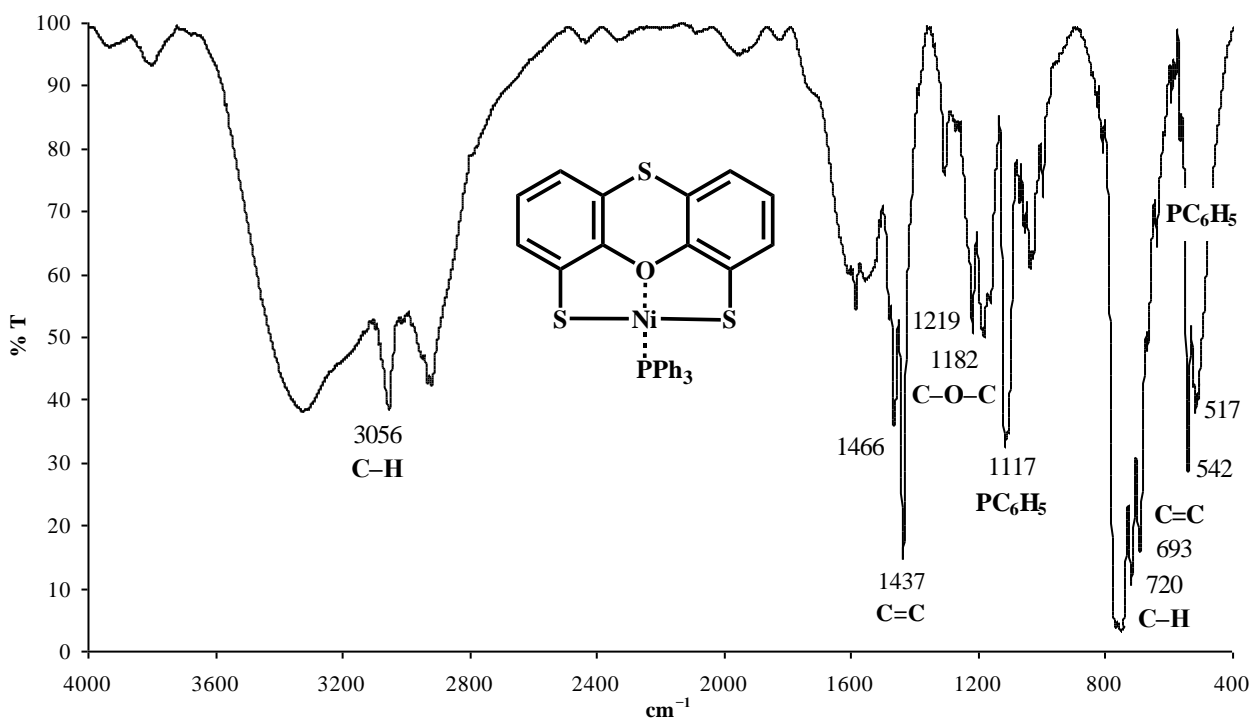


Figura 4.3. Espectro de IR del compuesto **1**.

Para el complejo de paladio (**2**) se aprecian las bandas de tensión C–H en  $3,054\text{ cm}^{-1}$  y C=C en el intervalo  $1,587\text{-}1,401\text{ cm}^{-1}$ , ambas de los sistemas aromáticos. En la región  $1,216\text{-}1,172\text{ cm}^{-1}$  fueron observadas las bandas correspondientes a la vibración de tensión asimétrica C–O–C. La banda de tensión del fragmento  $\text{PC}_6\text{H}_5$  (modo  $q$  de vibración) aparece en  $1,097\text{ cm}^{-1}$ . La banda de flexión fuera del plano C=C se encuentra a  $707\text{-}692\text{ cm}^{-1}$ . Entre  $539$  y  $512\text{ cm}^{-1}$  aparecen bandas pertenecientes al fragmento  $\text{PC}_6\text{H}_5$  (modo  $y$  de vibración).

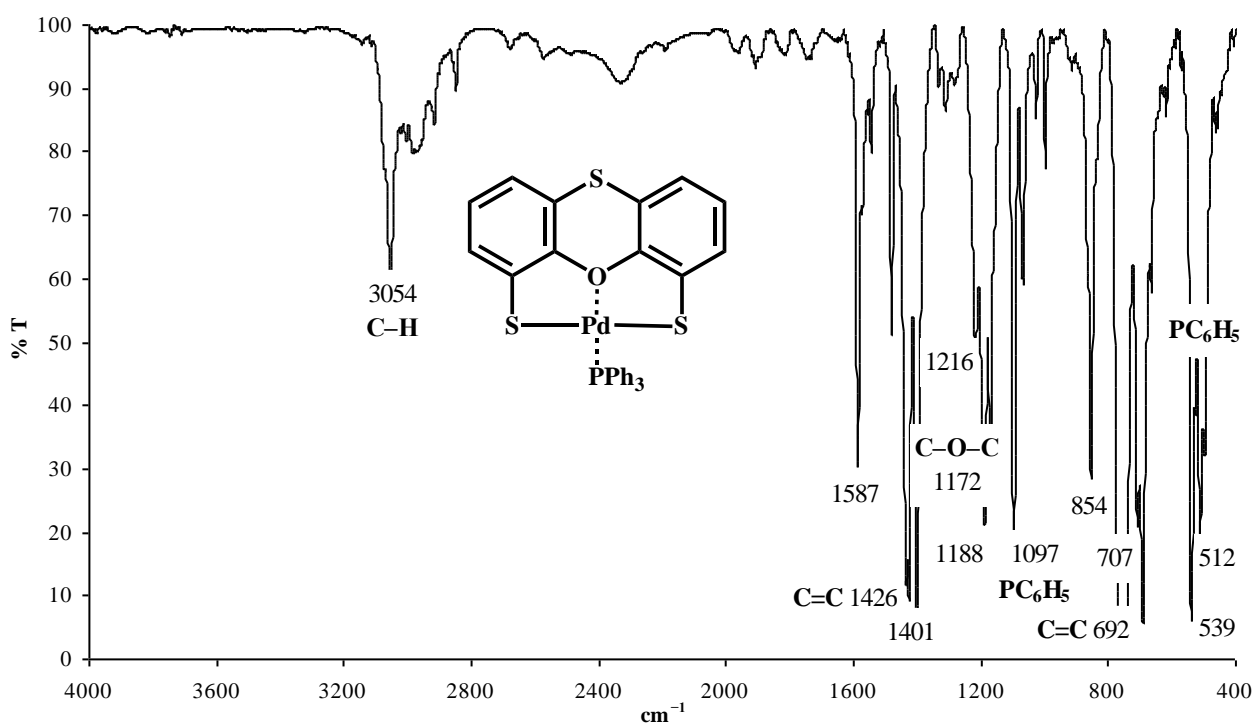


Figura 4.4. Espectro de IR del compuesto **2**.

En el espectro de IR de  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  se observaron: las bandas de tensión aromáticas C–H ( $3,059\text{ cm}^{-1}$ ) y C=C ( $1,589\text{--}1,403\text{ cm}^{-1}$ ), la vibración de tensión asimétrica C–O–C ( $1,216\text{--}1,188\text{ cm}^{-1}$ ), la banda de flexión fuera del plano C=C ( $694\text{ cm}^{-1}$ ) y las bandas correspondientes al fragmento  $\text{PC}_6\text{H}_5$  ( $1,100$  y  $552\text{ cm}^{-1}$ ).

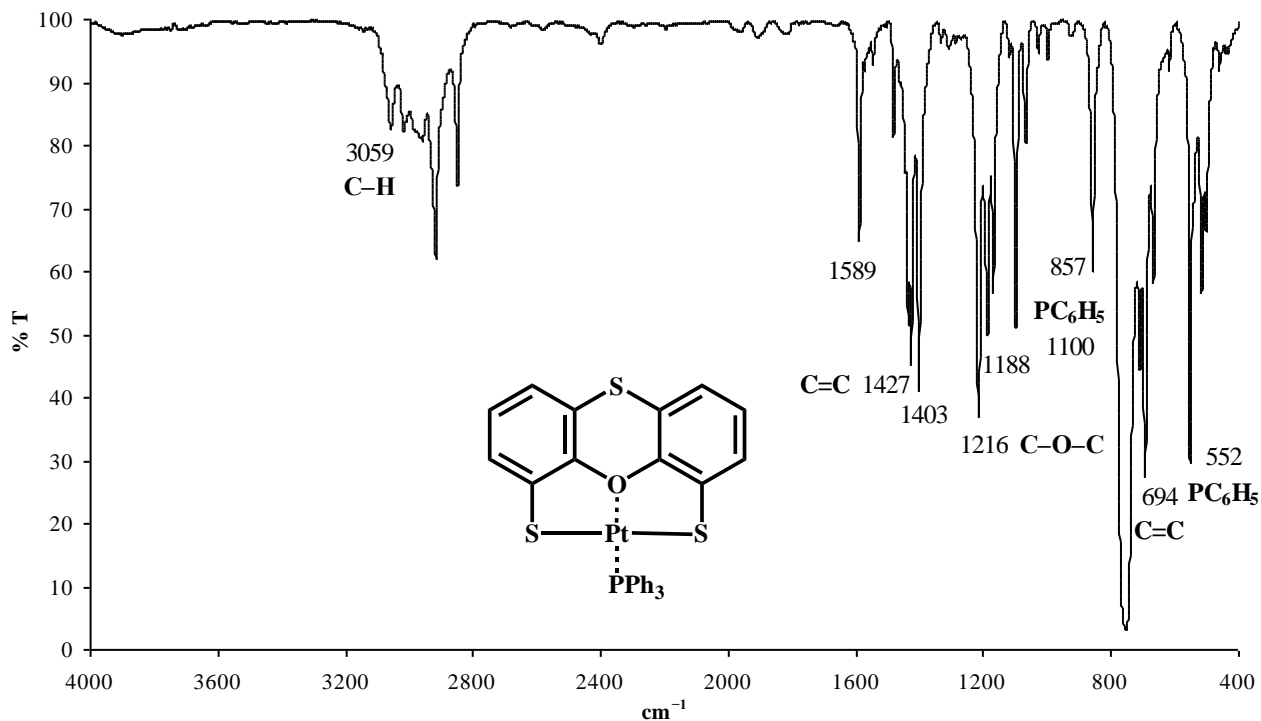


Figura 4.5. Espectro de IR del compuesto 3.

En el espectro de infrarrojo de **4** se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión C–H ( $3,054\text{ cm}^{-1}$ ) y C=C ( $1,480\text{-}1,402\text{ cm}^{-1}$ ) aromáticas, la banda de tensión asimétrica C–O–C ( $1,233\text{ cm}^{-1}$ ), la bandas de flexión fuera del plano C–H ( $770\text{ cm}^{-1}$ ) y C=C ( $692\text{ cm}^{-1}$ ) de los anillos aromáticos y las bandas correspondientes al fragmento  $\text{PC}_6\text{H}_5$  ( $1,097$  y  $535\text{-}513\text{ cm}^{-1}$ ).

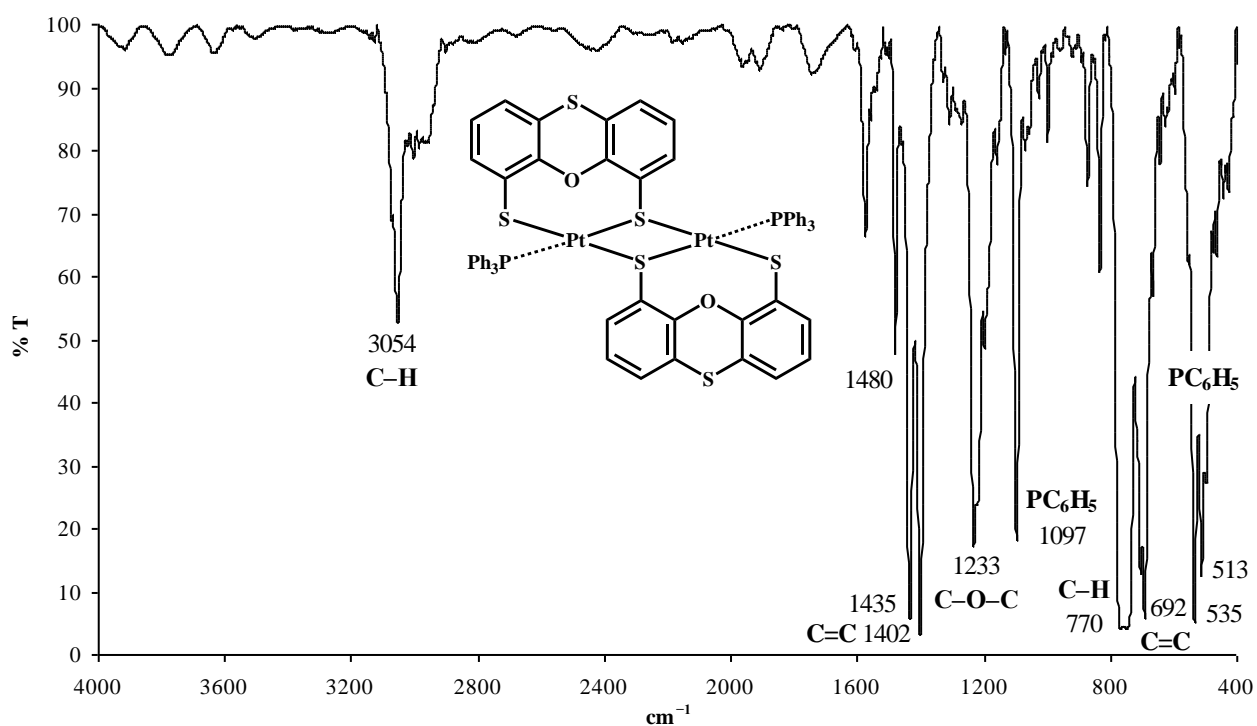


Figura 4.6. Espectro de IR del compuesto **4**.

En ninguno de los espectros aparece la banda correspondiente al enlace S–H presente en el ligante libre.

#### 4.4 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman fueron obtenidos con potencia de 220-350 mW y en el intervalo de 3,600-100  $\text{cm}^{-1}$ .

La figura 4.7 muestra el espectro Raman del compuesto  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ . Se observan las bandas de tensión de los enlaces C–H ( $3,049 \text{ cm}^{-1}$ ) y C=C ( $1,585\text{-}1,569 \text{ cm}^{-1}$ ) aromáticos, a  $1,172\text{-}1,069 \text{ cm}^{-1}$  se aprecia la banda de tensión asimétrica del fragmento C–O–C; en  $999 \text{ cm}^{-1}$  aparece la banda de vibración de tensión C–C simétrica de los grupos fenilo<sup>9</sup>. De acuerdo a la literatura, la señal a  $343 \text{ cm}^{-1}$  pertenece al enlace Ni–S<sup>10</sup> y la banda a  $251 \text{ cm}^{-1}$  al enlace Ni–P.<sup>8</sup>

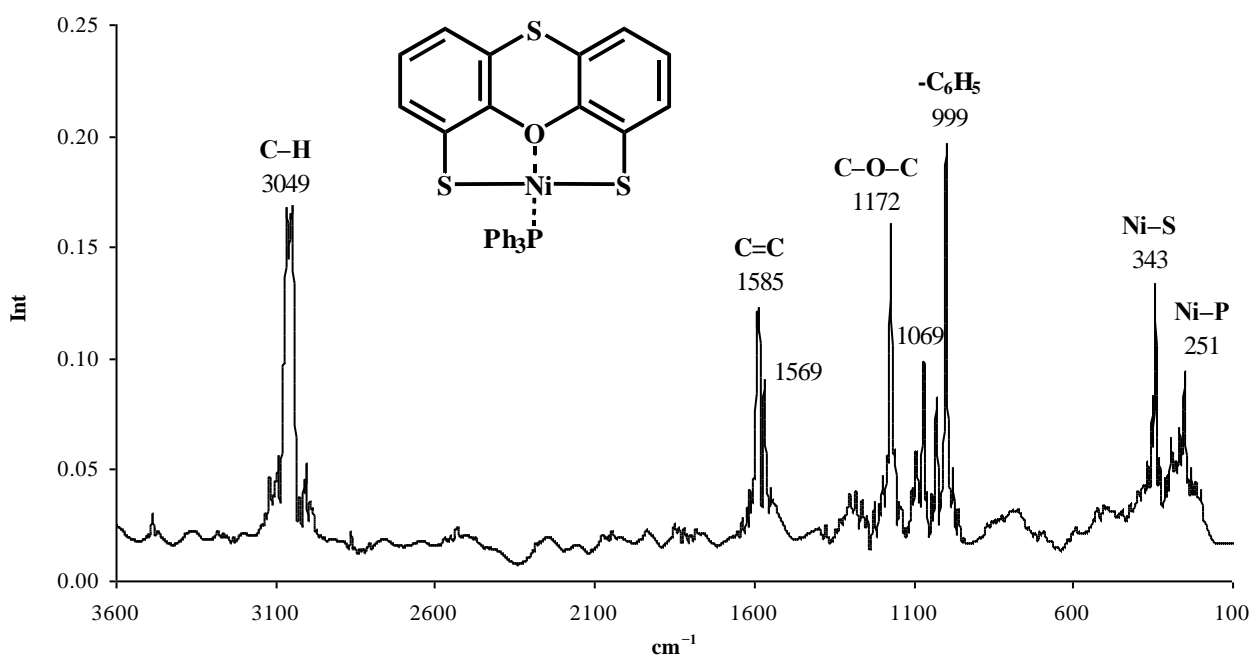


Figura 4.7. Espectro de Raman del compuesto **1**.

El espectro del complejo de paladio (**2**) muestra las bandas de tensión C–H y C=C aromáticas a 3,055 y 1,585  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, la tensión asimétrica C–O–C entre 1,173 y 1,065  $\text{cm}^{-1}$ , la banda de vibración de tensión C–C simétrica de los grupos fenilo a 1,000  $\text{cm}^{-1}$  y a 349  $\text{cm}^{-1}$  la banda correspondiente al enlace Pd–S.<sup>6,11</sup> Se propone que el enlace Pd–P es la banda en 228  $\text{cm}^{-1}$ .

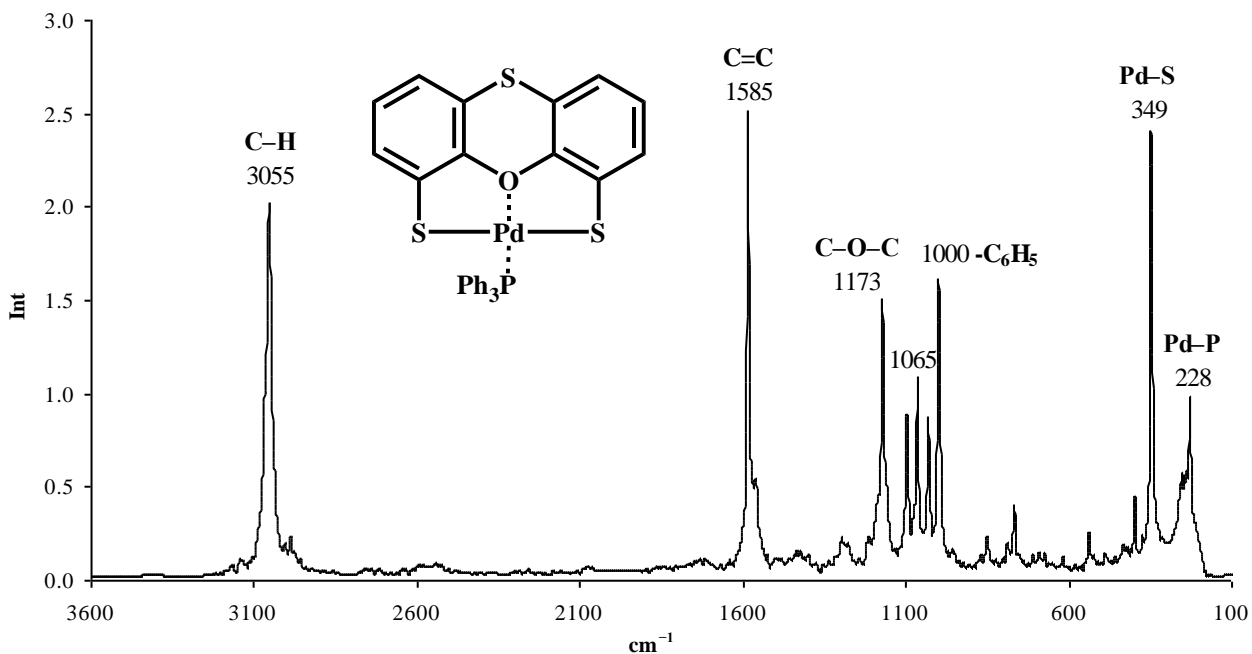


Figura 4.8. Espectro de Raman del compuesto **2**.

El espectro del compuesto **3** muestra las señales correspondientes a los enlaces C–H aromáticos ( $3,062\text{ cm}^{-1}$ ), la vibración C=C igualmente aromática ( $1,587\text{--}1,570\text{ cm}^{-1}$ ), la banda de tensión asimétrica C–O–C ( $1,169\text{--}1,070\text{ cm}^{-1}$ ) y la banda de vibración de tensión C–C simétrica de los grupos fenilo ( $999\text{ cm}^{-1}$ ). En  $351\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda correspondiente al enlace Pt–S de acuerdo a anteriores reportes.<sup>11, 12, 13</sup> La banda en  $204\text{ cm}^{-1}$  se asigna al enlace Pt–P.

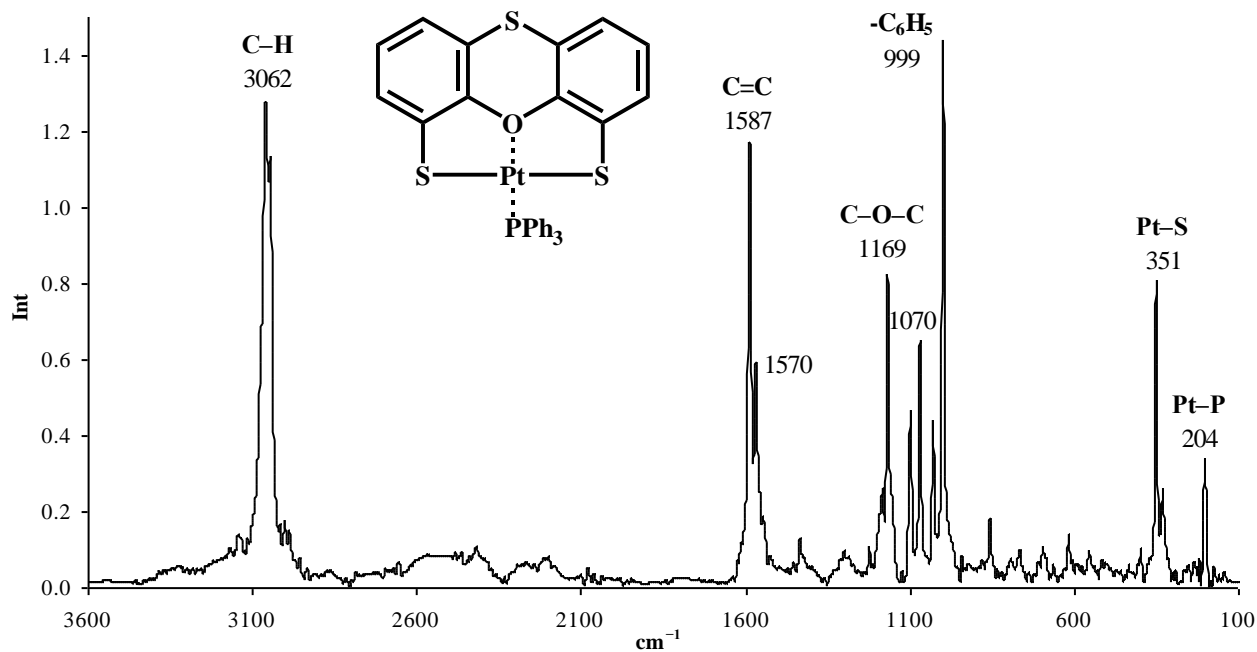


Figura 4.9. Espectro de Raman del compuesto **3**.

En el espectro del compuesto **4** se observaron las señales pertenecientes a las tensiones C–H ( $3,054\text{ cm}^{-1}$ ) y C=C ( $1,586\text{--}1,560\text{ cm}^{-1}$ ) aromáticas, la banda de tensión asimétrica C–O–C ( $1,222\text{--}1,098\text{ cm}^{-1}$ ), la banda de tensión simétrica C–C de los grupos fenilo ( $1,001\text{ cm}^{-1}$ ) y en  $785\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que puede ser la correspondiente al anillo aromático monosustituido del tolueno de cristalización.<sup>14, 15</sup> Las bandas que aparecen en  $324$  y  $218\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a los enlaces Pt–S y Pt–P respectivamente.

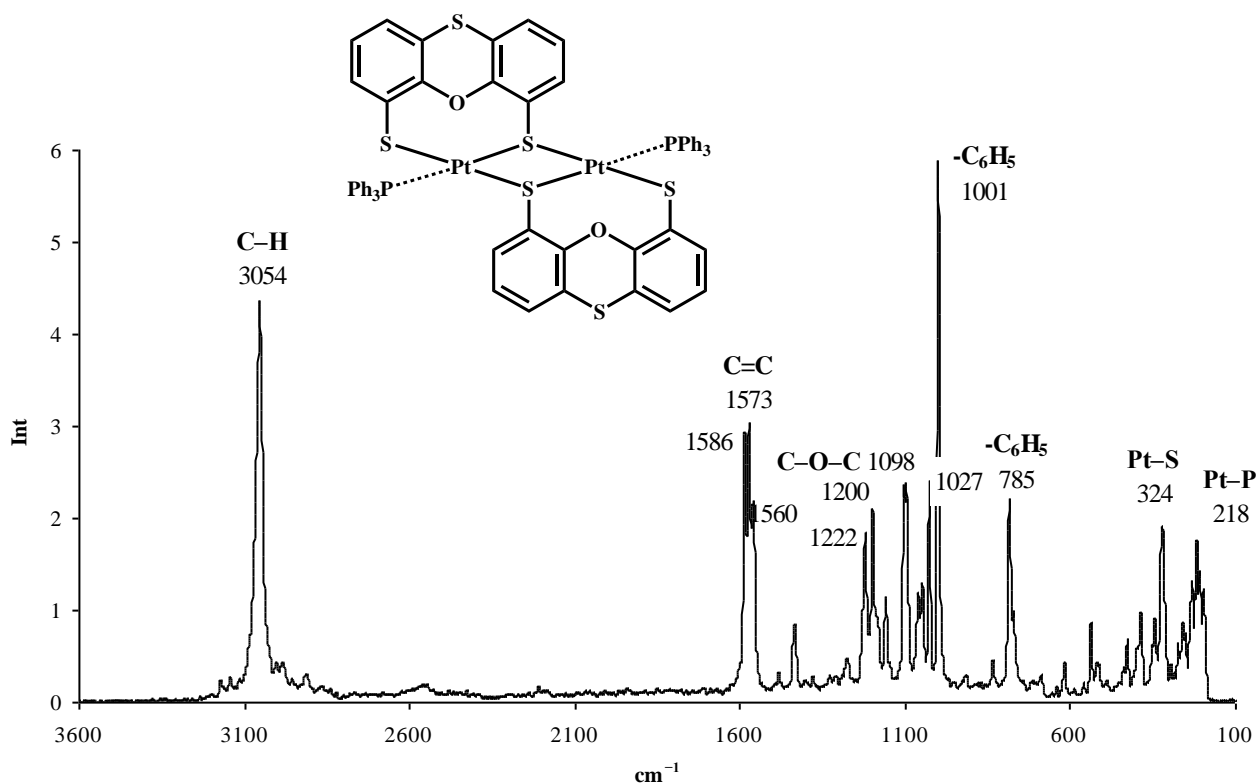


Figura 4.10. Espectro de Raman del compuesto **4**.

En ninguno de los espectros aparece la banda de tensión S–H del ligante libre ( $2,548\text{ cm}^{-1}$ )<sup>16</sup> confirmando su presencia en la forma desprotonada.

## 4.5 Resonancia Magnética Nuclear

### 4.5.1 RMN de $^1\text{H}$

El espectro de resonancia de protón del compuesto  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  (**1**) en  $\text{CDCl}_3$  (Figura 4.11) muestra seis señales en la zona de protones aromáticos. La señal doble a frecuencias menores (6.52 ppm) con constante de acoplamiento  $^3J_{\text{H}_5,\text{H}_4} = 7.7$  Hz y que integra para dos protones es asignada a los H5 que son los átomos de hidrógeno más protegidos por su proximidad al grupo tioéter. En 6.73 ppm aparece una señal doble de dobles ( $^3J_{\text{H}_4,\text{H}_3} = ^3J_{\text{H}_4,\text{H}_5} = 7.7$  Hz) que integra para dos protones y corresponde a los hidrógenos en posición *para* al grupo éter (H4). La última señal del sistema fenoxatiínico se encuentra en 7.01 ppm como una doble con  $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4} = 7.7$  Hz que integra para dos protones y pertenece a H3 que está desprotegido por el grupo tiolato. No fue observada la señal simple para los protones del grupo tiol de la 4,6-dimercaptofenoxatiina (4.10 ppm)<sup>1</sup> confirmando la presencia de la forma aniónica del ligante. El segundo grupo de señales lo conforman los protones de la trifenilfosfina; los más protegidos son los hidrógenos en posición *meta* al átomo de fósforo (H9) observados en 7.44 ppm seguidos por los hidrógenos *para* (H10) en 7.52 ppm y corresponden a dos señales múltiples que integran para seis y tres protones respectivamente; la señal doble de dobles en 7.9 ppm que integra para seis protones es asignada a los protones *orto* de la fosfina (H8), los más desprotegidos, muestra el acoplamiento a tres enlaces con el átomo de fósforo ( $^3J_{\text{H}_8,\text{P}} = 10.6$  Hz) y con el hidrógeno adyacente ( $^3J_{\text{H}_8,\text{H}_9} = 7.7$  Hz).

El espectro de **1** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  muestra cambios en el desplazamiento químico y en la resolución de las señales. Las dos señales correspondientes a H5 y H3 se observan como doble de dobles en 6.17 y 7.06 ppm respectivamente, integran para dos protones cada una y presentan constantes de acoplamiento de igual magnitud ( $^3J_{\text{H}_5,\text{H}_4} = ^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{H}_5,\text{H}_3} = 1.5$  Hz); la señal correspondiente a H4 aparece como doble de dobles ( $^3J_{\text{H}_4,\text{H}_3} = ^3J_{\text{H}_4,\text{H}_5} = 7.7$  Hz) que integra para dos protones en 6.32 ppm. La señal para los protones en posiciones *meta* (H9) y *para* (H10) a fósforo aparece como un multiplete que integra para nueve protones en 6.99 ppm; los H8 se observan como una señal doble de doble de dobles por el acoplamiento a tres enlaces con el átomo de fósforo ( $^3J_{\text{H}_8,\text{P}} = 11.7$  Hz)<sup>17</sup> y con los hidrógenos adyacentes ( $^3J_{\text{H}_8,\text{H}_9} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{H}_8,\text{H}_{10}} = 1.8$  Hz) en 7.95 ppm.

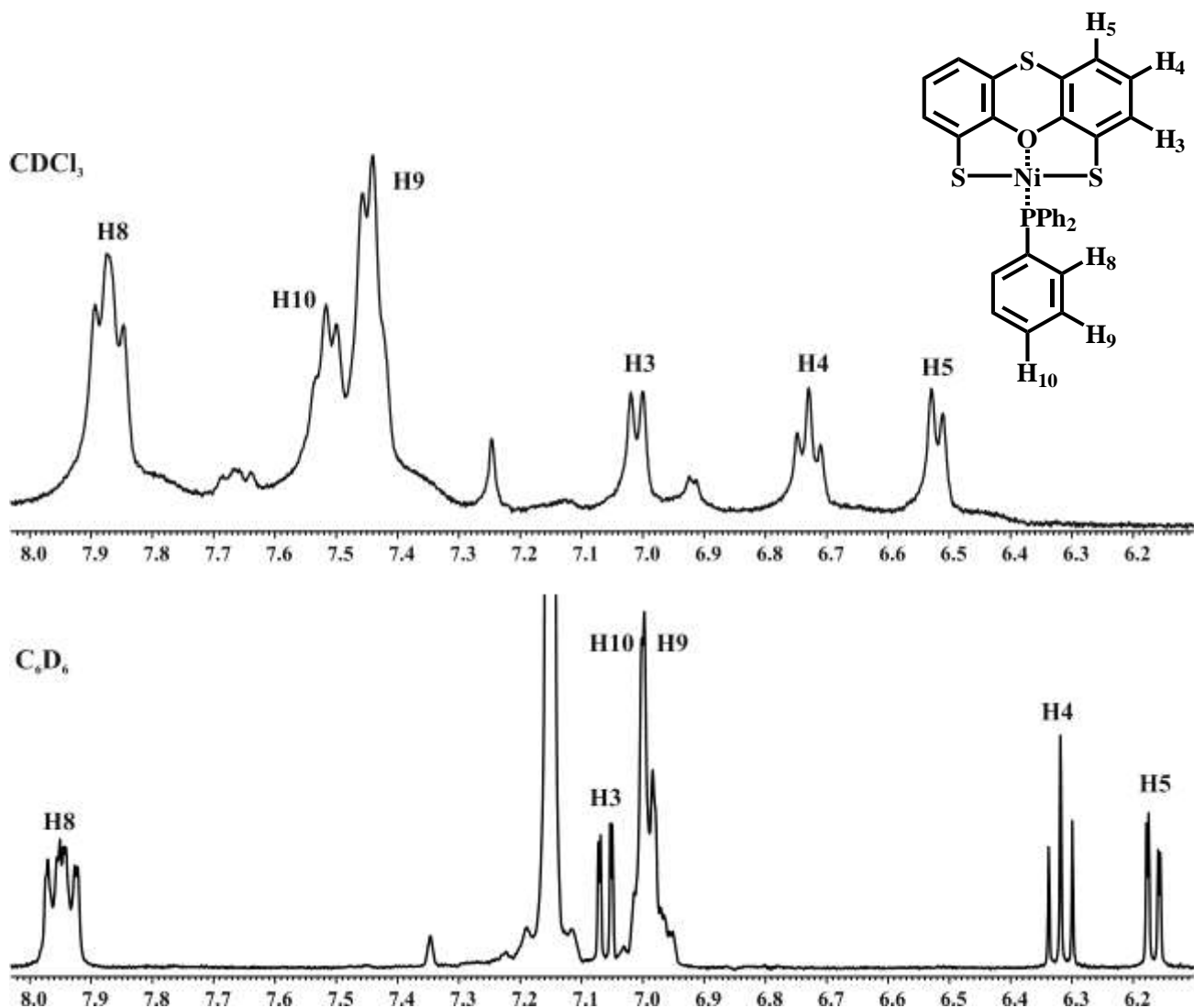


Figura 4.11. Espectro RMN de <sup>1</sup>H de **1** en disolución de CDCl<sub>3</sub> (arriba) y C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (abajo).

El desplazamiento a frecuencias menores de algunas de las señales al utilizar C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> como disolvente se explica por las interacciones *pi* que pueden ocasionar cambios en la protección debido a la corriente diamagnética generada por los anillos bencénicos y su interacción anisotrópica con los diferentes protones del soluto.<sup>18</sup>

El ensanchamiento de las señales de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  puede ser debido a que en disolución **1** sufre un fenómeno dinámico de interconversión entre las geometrías cuadrada y tetraédrica.

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN de  $[\text{Pd}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  en  $\text{CDCl}_3$  (Figura 4.12) muestra una señal doble de dobles ( $^3J_{\text{H}_5,\text{H}_4} = 7.7$  Hz,  $^3J_{\text{H}_5,\text{H}_3} = 1.5$  Hz) en 6.59 ppm correspondiente al hidrógeno *orto* al grupo tioéter (H5). Aparece un protón más desprotegido (H4) en 6.78 ppm como una señal doble de dobles con  $^3J_{\text{H}_4,\text{H}_3}$ ,  $^3J_{\text{H}_4,\text{H}_5} = 7.7$  Hz; también es observada una señal doble de dobles ( $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{H}_3,\text{H}_5} = 1.5$  Hz) en 7.07 ppm asignada a los protones *orto* al grupo tiolato (H3). El segundo grupo de señales, correspondiente a los fenilos, aparece a frecuencias mayores; los protones en posición *meta* (H9) y *para* (H10) al átomo de fósforo se aprecian como señales múltiples en 7.47 y 7.54 ppm respectivamente; mientras que los protones *orto* (H8) a dicho átomo se desplazan a campo más bajo mostrándose como una señal doble de doble de dobles ( $^3J_{\text{H}_8,\text{P}} = 12.8$  Hz,  $^3J_{\text{H}_8,\text{H}_9} = 7.0$  Hz,  $^4J_{\text{H}_8,\text{H}_{10}} = 1.5$  Hz) en 7.76 ppm debido a la desprotección por el átomo de fósforo.

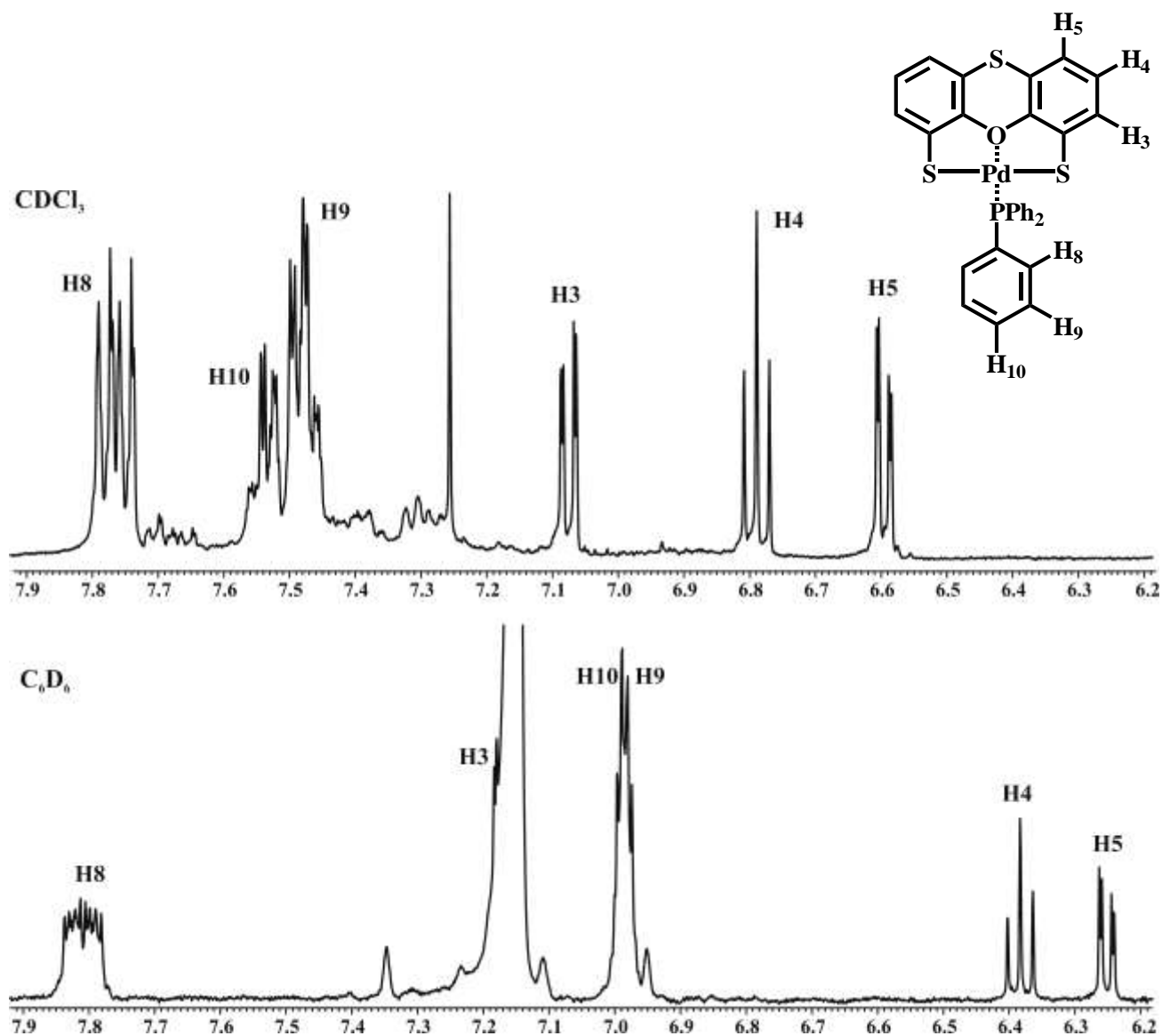


Figura 4.12. Espectro RMN de <sup>1</sup>H de **2** en disolución de CDCl<sub>3</sub> (arriba) y C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (abajo).

En el espectro del compuesto **2** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> los protones del ligante ditiolado se observan como una señal doble de dobles (<sup>3</sup>J<sub>H<sub>5</sub>,H<sub>4</sub></sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H<sub>5</sub>,H<sub>3</sub></sub> = 1.7 Hz) en 6.25 ppm correspondiente al hidrógeno en posición *orto* al tioéter (H5), una señal doble de dobles con <sup>3</sup>J<sub>H<sub>4</sub>,H<sub>3</sub></sub> = <sup>3</sup>J<sub>H<sub>4</sub>,H<sub>5</sub></sub> = 7.5 Hz

en 6.38 ppm (H4) y una señal del hidrógeno *orto* al tiolato (H3) traslapada con la señal del disolvente (benceno) en 7.17 ppm<sup>19</sup>. En 6.98 ppm se aprecia una señal múltiple que se asigna a los protones H9 y H10 de los grupos fenilo. Un protón mucho más desprotegido, el *orto* al átomo de fósforo (H8), aparece como una señal doble de doble de dobles ( ${}^3J_{\text{H8,P}} = 12.4$  Hz,  ${}^3J_{\text{H8,H9}} = 6.6$  Hz,  ${}^4J_{\text{H8,H10}} = 2.9$  Hz) en 7.81 ppm.

El espectro de  ${}^1\text{H}$  RMN de  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  en  $\text{CDCl}_3$  (Figura 4.13) muestra señales similares a las de los otros dos complejos. Para el grupo de señales del ligante se observa una señal doble de dobles ( ${}^3J_{\text{H5,H4}} = 7.7$  Hz,  ${}^4J_{\text{H5,H3}} = 1.5$  Hz) correspondiente al hidrógeno más protegido (H5) en 6.53 ppm; una señal doble de dobles con  ${}^3J_{\text{H4,H3}} = {}^3J_{\text{H4,H5}} = 7.7$  Hz en 6.79 ppm que pertenece al hidrógeno *para* al grupo éter (H4) y una señal doble de dobles ( ${}^3J_{\text{H3,H4}} = 7.7$  Hz,  ${}^4J_{\text{H3,H5}} = 1.5$  Hz) en 7.14 ppm asignada a H3. A frecuencias mayores (7.48 ppm) se observa una señal múltiple correspondiente a los hidrógenos en posiciones *meta* (H9) y *para* (H10) al átomo de fósforo; y los protones más desprotegidos, los *orto* al átomo de fósforo (H8), aparecen como una señal doble de doble de dobles ( ${}^3J_{\text{H8,P}} = 12.8$  Hz,  ${}^3J_{\text{H8,H9}} = 6.6$  Hz,  ${}^4J_{\text{H8,H10}} = 1.8$  Hz) en 7.76 ppm.

Al igual que en los compuestos **1** y **2** al utilizar  $\text{C}_6\text{D}_6$  como disolvente, las señales de los hidrógenos 4, 5, 9 y 10 se desplazan a frecuencias bajas. El hidrógeno más protegido (H5) aparece como una señal doble de dobles ( ${}^3J_{\text{H5,H4}} = 7.7$  Hz,  ${}^4J_{\text{H5,H3}} = 1.5$  Hz) en 6.15 ppm, el hidrógeno *para* al grupo éter (H4) se observa como una señal doble de dobles ( ${}^3J_{\text{H4,H3}}, {}^3J_{\text{H4,H5}} = 7.7$  Hz) en 6.35 ppm; la señal múltiple en 6.99 ppm fue asignada a los hidrógenos *meta* (H9) y *para* (H10) a fósforo. La señal de H3 aparece como doble de dobles ( ${}^3J_{\text{H3,H4}} = 7.7$  Hz,  ${}^4J_{\text{H3,H5}} = 1.5$  Hz) en 7.19 ppm. La señal más desprotegida (7.86 ppm) corresponde al hidrógeno *orto* al átomo de fósforo (H8) y se observa como doble de doble de dobles ( ${}^3J_{\text{H8,P}} = 12.8$  Hz,  ${}^3J_{\text{H8,H9}} = 7.7$  Hz,  ${}^4J_{\text{H8,H10}} = 1.8$  Hz).

En ninguno de los espectros de RMN de  ${}^1\text{H}$  fue observada la señal simple correspondiente a los protones del tiol de la 4,6-dimercaptofenoxatiina (4.10 ppm en  $\text{CDCl}_3$  y 3.78 ppm en  $\text{C}_6\text{D}_6$ )<sup>1</sup> confirmando la presencia de la forma desprotonada del ligante.

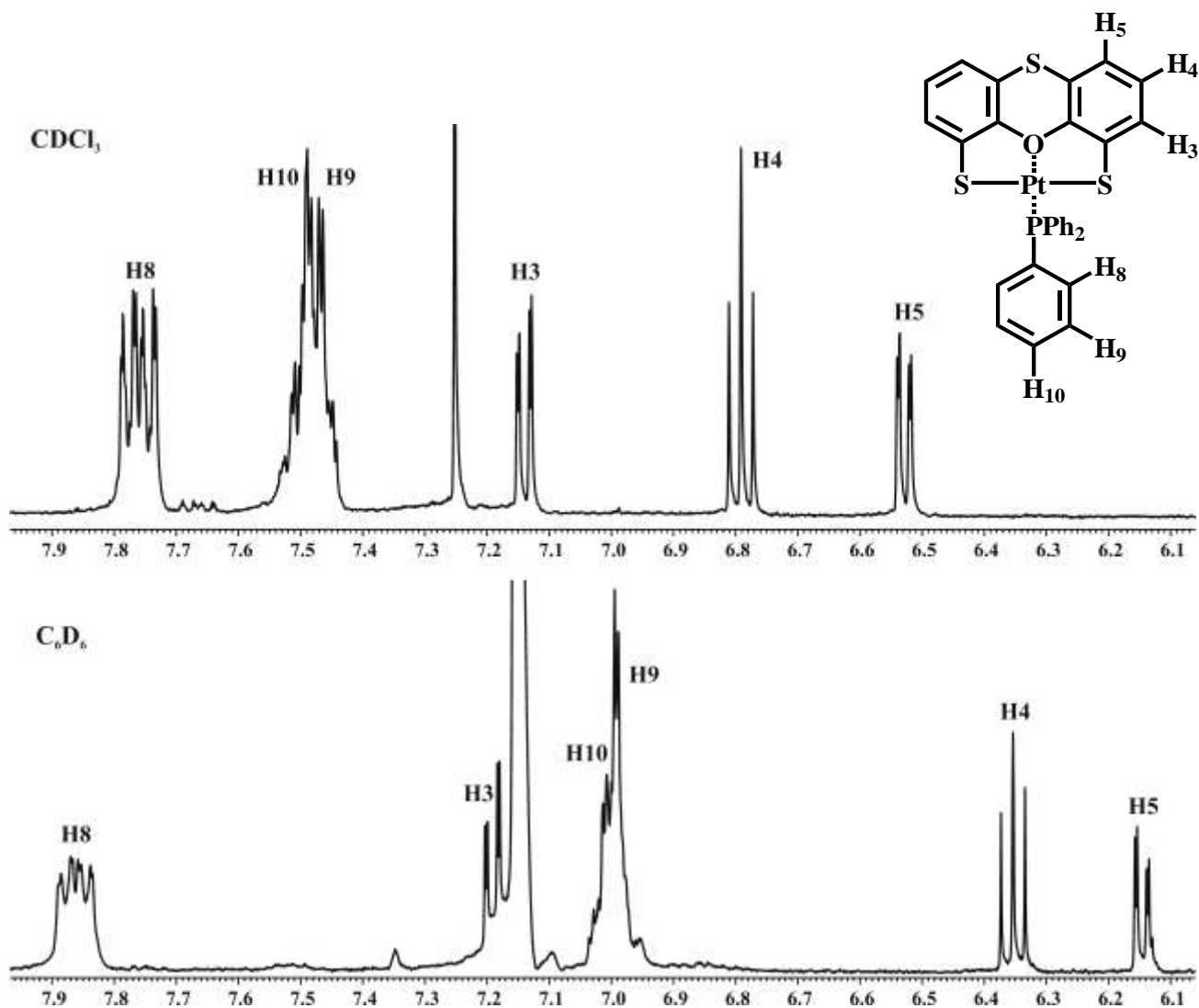


Figura 4.13. Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de **3** en disolución de  $\text{CDCl}_3$  (arriba) y  $\text{C}_6\text{D}_6$  (abajo).

El espectro de los cristales amarillos (**4**) obtenidos de la reacción entre el ligante 4,6-dimercaptofenoxatiina y  $\text{PtCl}_2$  en presencia de  $\text{PPh}_3$  (Esquema 4.4) mostró ciertas diferencias con el espectro de los cristales de color rojo (**3**). En él se observaron señales adicionales características del tolueno utilizado como medio de reacción (señal simple en 2.35 ppm y dos señales múltiples en 7.17

y 7.25 ppm<sup>19</sup>). Se apreció que las señales correspondientes a los seis protones del ligante fenoxatiin-4,6-ditiolato poseen desplazamientos químicos distintos, lo cual implica que se encuentran en ambientes químicos diferentes; las señales de la trifenilfosfina aparecen con el mismo patrón pero desplazamientos ligeramente distintos (Figura 4.14).

Para los protones del ligante fueron asignadas la señal doble de dobles ( $^3J_{H3',H4'} = 7.7$  Hz,  $^4J_{H3',H5} = 1.1$  Hz) en 6.03 ppm y la señal doble ( $^3J_{H3,H4} = 7.7$  Hz) en 7.04 ppm a H3' y H3 respectivamente, los cuales fueron equivalentes en el complejo **3**; esta diferencia es explicada por la interacción entre H3' y platino, el cual ejerce un efecto protector desplazándolo a frecuencia menor<sup>20</sup>; las señales dobles de dobles con  $^3J_{H,H} = 7.7$  Hz en 6.43 y 6.28 ppm a H4' y H4; la señal doble de dobles ( $^3J_{H5',H4'} = 7.7$  Hz,  $^4J_{H5',H3'} = 1.1$  Hz) en 6.94 ppm y la señal doble ( $^3J_{H5,H4} = 7.7$  Hz) en 6.82 ppm a los protones H5' y H5 respectivamente. Los protones de los grupos fenilo se observan como una señal múltiple en 7.22 ppm perteneciente a H9, una señal doble de dobles ( $^3J_{H10,H9} = 7.3$  Hz,  $^4J_{H10,H8} = 1.5$  Hz) en 7.33 ppm para los protones *para* a fósforo (H10) y una señal doble de dobles ( $^3J_{H8,P} = 11.0$  Hz,  $^3J_{H8,H9} = 7.3$  Hz) en 7.44 ppm para los protones más desprotegidos, los H8.

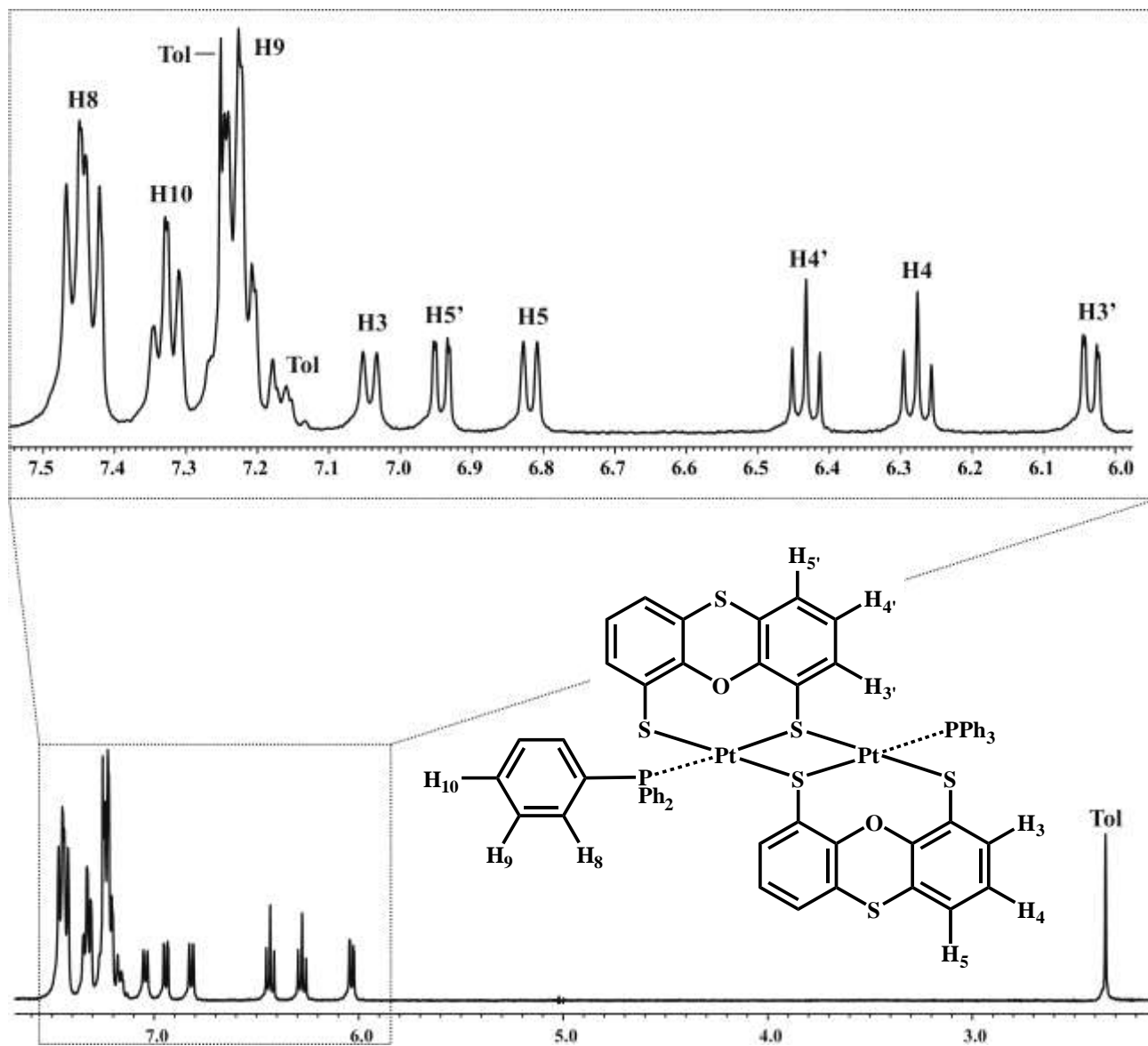


Figura 4.14. Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de **4** en  $\text{CDCl}_3$ .

Mediante un experimento de correlación COSY [ $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ] y con apoyo de un modelo estructural preliminar obtenido por difracción de rayos X del compuesto **4** (Figura 4.15) se hizo la asignación inequívoca de las señales pertenecientes a los hidrógenos del fragmento fenoxatiínico.

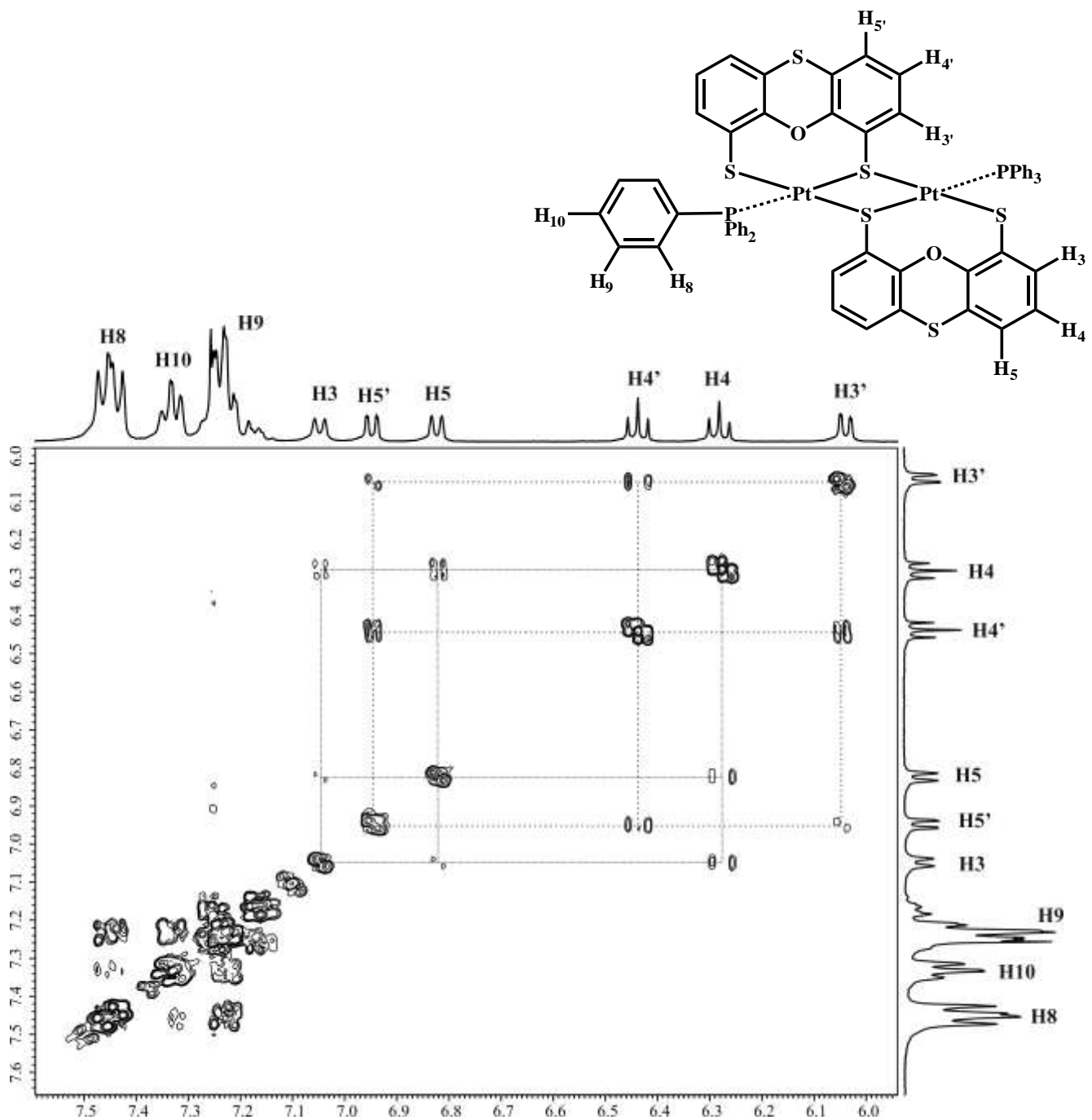


Figura 4.15. Espectro COSY [ $^1\text{H} - ^1\text{H}$ ] del compuesto **4** en  $\text{CDCl}_3$ .

De acuerdo a lo observado en RMN de  $^1\text{H}$ , el tolueno se encuentra aún en solución con el compuesto **4**; esto es apoyado por el resultado del análisis elemental (exp. 52.72% C, 3.22% H), el cual coincide en gran medida con el calculado para la agrupación de una molécula de  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]_2$  y una de tolueno (calc. 52.54% C, 3.29% H).

#### 4.5.2 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

La asignación de las señales del espectro de resonancia de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  del compuesto  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  (**1**) en  $\text{CDCl}_3$  (Figura 4.1) es la siguiente: en 116.8 ppm se encuentra el carbono más protegido del compuesto y es el que está unido al azufre del grupo tioéter (C6); en 119.4 ppm el carbono *orto* al tioéter (C5); en 125.3 ppm el carbono *para* al átomo de oxígeno (C4); en 128.4 ppm el carbono *orto* al grupo tiolato (C3); en 135.5 ppm el carbono *ipso* al tiolato (C2) y en 149.2 ppm, el carbono más desprotegido (C1) por estar unido al átomo de oxígeno muy electronegativo.

Los carbonos de la trifenilfosfina se asignaron de la siguiente manera: en 128.3 ppm aparece una señal doble por el acoplamiento con  $^{31}\text{P}$   $^{17}$  ( $^3J_{\text{C}_9,\text{P}} = 11.5$  Hz) asignado al carbono en posición *meta* al átomo de fósforo (C9); en 129.1 ppm se encuentra el carbono *ipso* a P (C7) como una señal doble con una constante  $^1J_{\text{C}_7,\text{P}} = 52.3$  Hz (similar al valor de constante de acoplamiento  $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$  a un enlace en el compuesto análogo  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{PPh}_3)]$ , **XVb**, reportado en la literatura<sup>7</sup>); en 131.4 ppm aparece en carbono *para* (C10); y el más desprotegido de este conjunto, el carbono *orto* (C8), se observa como una señal doble de  $^2J_{\text{C}_8,\text{P}} = 11.5$  Hz (acoplamiento con P) en 134.6 ppm.

Los compuestos **2** y **3** muestran las mismas tendencias de señales y valores muy próximos de desplazamientos químicos como puede verse en la figura 4.1 y la tabla 4.1. Sólo se observa un cambio en el orden de C3 y C7 en el compuesto  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ . La constante de acoplamiento para C7 en los compuestos **2** y **3** es 53.8 Hz mientras que para C8 y C9 es también de 11.5 Hz (acoplamiento a P) en ambos compuestos.

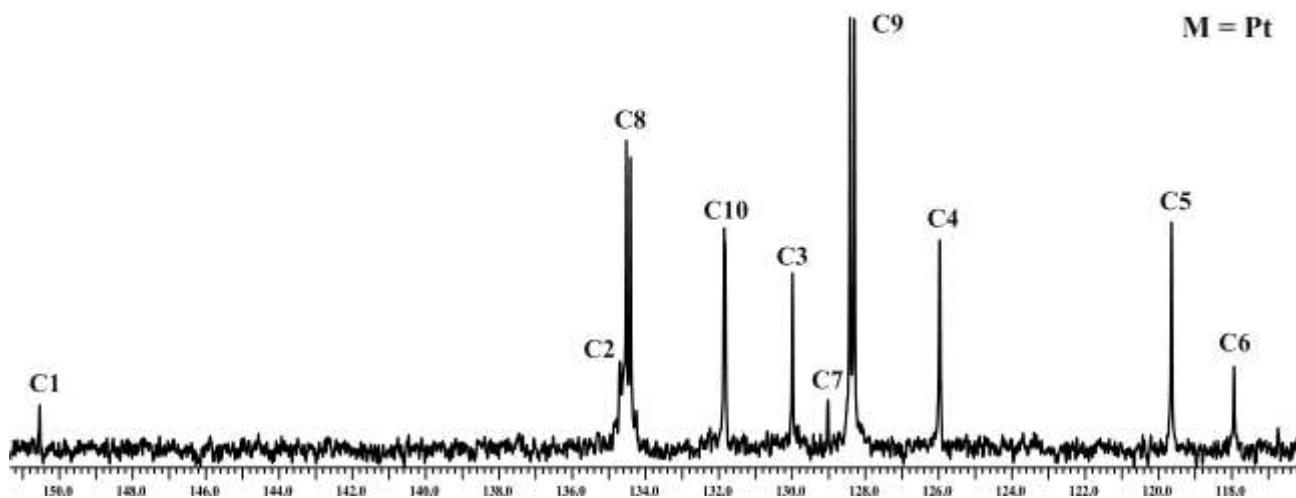
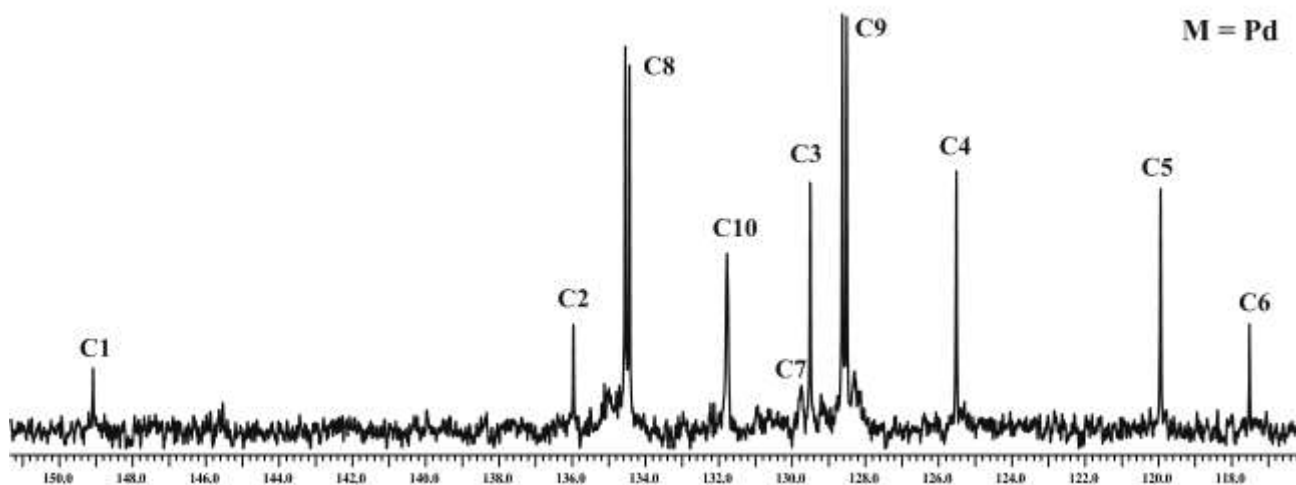
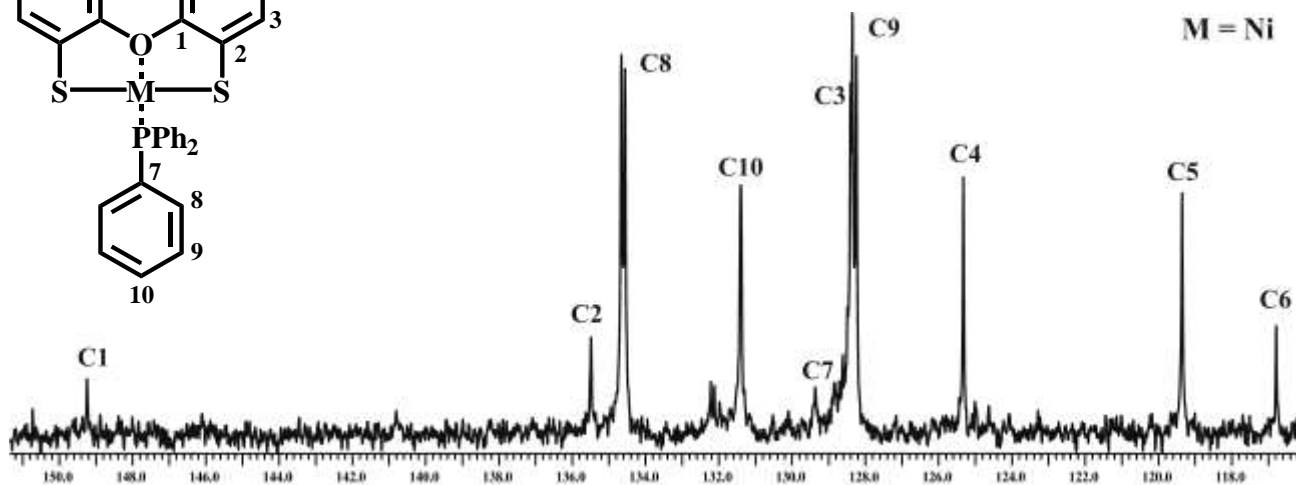
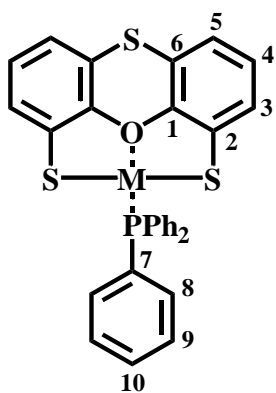


Figura 4.16. Espectro RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **1-3** en  $\text{CDCl}_3$ .

Tabla 4.1. Desplazamientos químicos (ppm) de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **1-3**.

Comp	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7 <sup>d</sup>	C8 <sup>d</sup>	C9 <sup>d</sup>	C10
<b>1</b>	149.2	135.5	128.4	125.3	119.4	116.8	129.1	134.6	128.3	131.4
<b>2</b>	149.1	136.0	129.5	125.5	119.9	117.5	129.5	134.5	128.6	131.8
<b>3</b>	150.6	134.7	130.0	126.0	119.6	117.9	128.8.	134.5	128.4	131.8

<sup>d</sup> señal doble

La multiplicidad del carbono C7 planteada para los compuestos **1-3** es observada con mayor claridad en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  (Figura 4.17); en dicho espectro el carbono unido a fósforo se presenta como una señal doble en 129.7 ppm con  $^1J_{\text{C,P}} = 52.3$  Hz, una constante de igual magnitud a la que se aprecia al utilizar  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. Sin embargo, no se observaron todas las señales ya que las correspondientes a los carbonos C3 y C9 se encuentran traslapadas con la del disolvente.

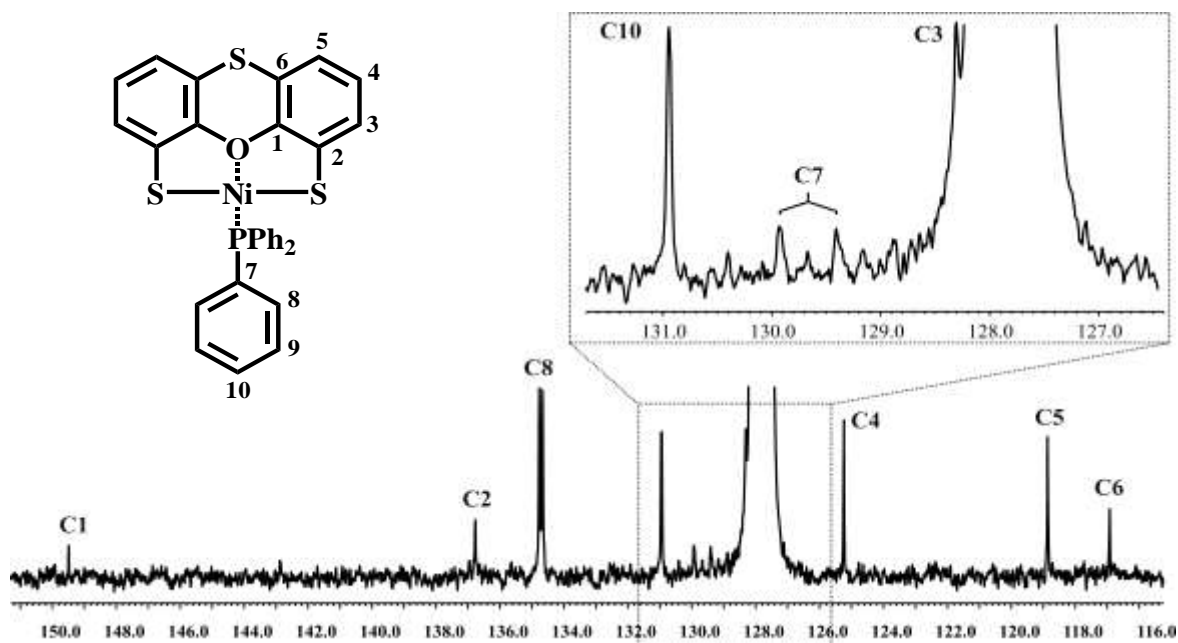
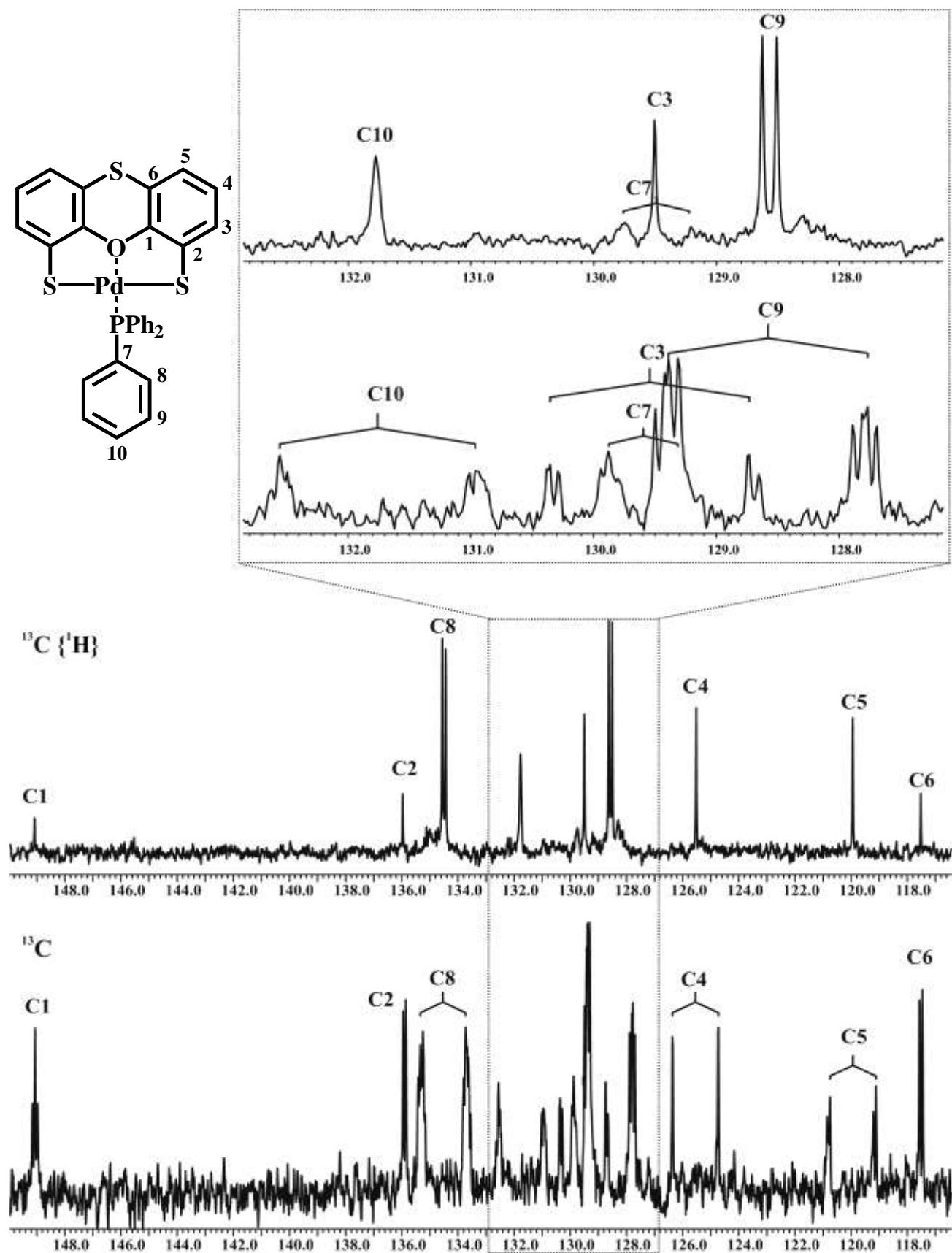


Figura 4.17. Espectro RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **1** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Para poder asignar correctamente las señales correspondientes a los carbonos se hizo un experimento de  $^{13}\text{C}$  acoplado a  $^1\text{H}$  del compuesto **2** (Figura 4.18) en el que se observó que los carbonos C1, C2, C7 y C6 no se encuentran unidos a hidrógenos; y se corroboró que la señal que aparece en 129.5 ppm pertenece al carbono unido al átomo de fósforo.

Figura 4.18. Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  acoplado y desacoplado del compuesto **2** en  $\text{CDCl}_3$ .

Por medio de un experimento de correlación heteronuclear (HETCOR) de  $[\text{Pd}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\}\text{PPh}_3]$  (Figura 4.19) se obtuvo la asignación inequívoca de señales; en él se observó la correlación de los carbonos C3, C4, C5, C8, C9 y C10 con sus respectivos hidrógenos

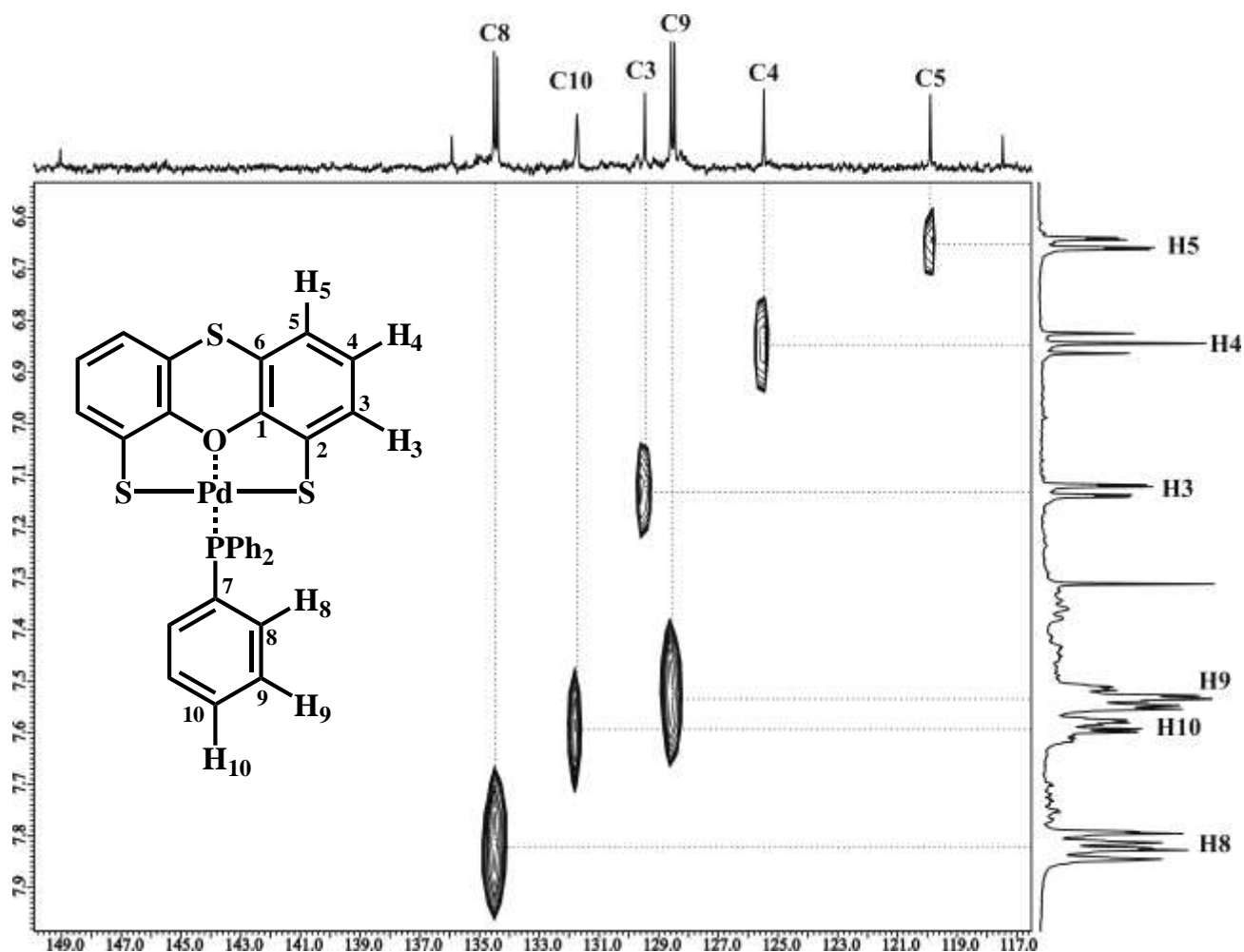


Figura 4.19. Espectro HETCOR [ $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ ] del compuesto **2** en  $\text{CDCl}_3$ .

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto **4** mostró una señal para cada uno de los carbonos del ligante, al igual que los protones. Las señales observadas en 123.3 y 124.0 ppm fueron

asignadas a los carbonos C5 y C5' (los cuales se observaron como equivalentes en el compuesto **3**) respectivamente; las señales en 124.4 y 125.4 ppm a los carbonos del grupo tioéter (C6 y C6'); los carbonos en posición *para* al grupo éter (C4 y C4') aparecen en 124.7 y 124.9 ppm; los carbonos *orto* al grupo tiolato (C3 y C3') en 132.2 y 132.4 ppm; en 134.7 y 135.3 ppm, aquellos del grupo tiolato (C2 y C2'); y los más desprotegidos, los *ipso* a oxígeno (C1 y C1') en 153.3 y 154.1 ppm.

Los protones de la trifenilfosfina permanecen prácticamente sin cambio respecto de **3**; el carbono unido a fósforo (C7) se observa en 129.1 ppm; los carbonos *orto* (C8) y *meta* (C9) a  $^{31}\text{P}$  como señales dobles en 134.7 y 128.1 ppm respectivamente ambas con  $J_{\text{C,P}} = 10.8 \text{ Hz}$ ; y los carbonos en posición *para* (C10) aparecen en 130.7 ppm como señal simple.

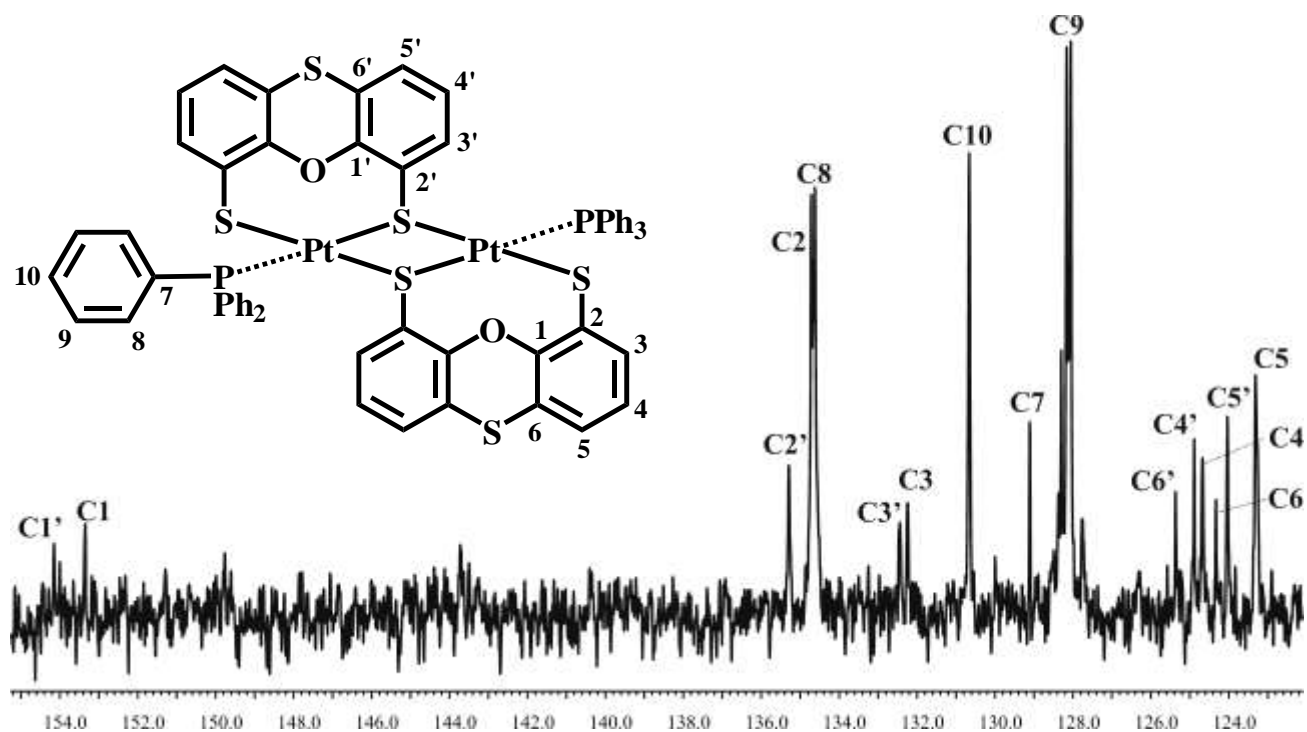


Figura 4.20. Espectro RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **4** en  $\text{CDCl}_3$ .

#### 4.5.4 RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

En la tabla mostrada a continuación aparecen los desplazamientos de los compuestos **1-3** en resonancia de  $^{31}\text{P}$ .

Tabla 4.2. Desplazamientos químicos (ppm) de  $^{31}\text{P}$  de los compuestos **1-3**.

Disolvente	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3<sup>a</sup></b>
$\text{CDCl}_3$	32.6	42.9	13.0 ( $^1J_{\text{P,Pt}} = 4.8$ kHz)
$\text{C}_6\text{D}_6$	33.8	43.2	14.3 ( $^1J_{\text{P,Pt}} = 4.9$ kHz)

<sup>a</sup> - presenta señales satélite debidas al acoplamiento con  $^{195}\text{Pt}$ .

Los espectros de los compuestos **1** y **2** muestran señales simples intensas. El desplazamiento de esta señal en  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  es similar al encontrado en compuestos análogos como:  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{PPh}_3)]$  (**XVb**), 30.4 ppm;  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{PCy}_3)]$  (**XVc**), 28.3 ppm<sup>7</sup> y  $[\text{Ni}\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{PPh}_3)]$  (**XVIIIb**), 26 ppm<sup>21</sup>. El compuesto **2** presenta un desplazamiento distinto al encontrado en los compuestos  $[\text{Pd}\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{PPh}_3)]$  (**XVIIIc**), 22.6 ppm<sup>21</sup> y  $[\text{Pd}\{\text{CH}_2(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2\}(\text{PPh}_3)]$  (**XXVI**), 23.9 ppm.<sup>22</sup>

En los espectros de  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  obtenidos en diferentes disolventes deuterados se observan señales satélite (Figura 4.21). Dado que el núcleo  $^{31}\text{P}$  posee un espín 1/2 se acopla con el núcleo de  $^{195}\text{Pt}$  adyacente a él y que tiene espín 1/2 también. Las señales constan de componentes con intensidades ponderadas correspondientes a los isótopos magnéticamente activos e inactivos del platino. El  $^{195}\text{Pt}$  presenta una abundancia natural de 33.8% (16.9% cada señal satélite) mientras que el resto de sus isótopos no presentan espín nuclear.<sup>23</sup> La constante de acoplamiento  $^1J(^{31}\text{P},^{195}\text{Pt})$  es de 4.8 kHz cuando se utiliza  $\text{CDCl}_3$  como disolvente, muy similar a la obtenida al hacer el experimento en  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $^1J(^{31}\text{P},^{195}\text{Pt}) = 4.9$  kHz.



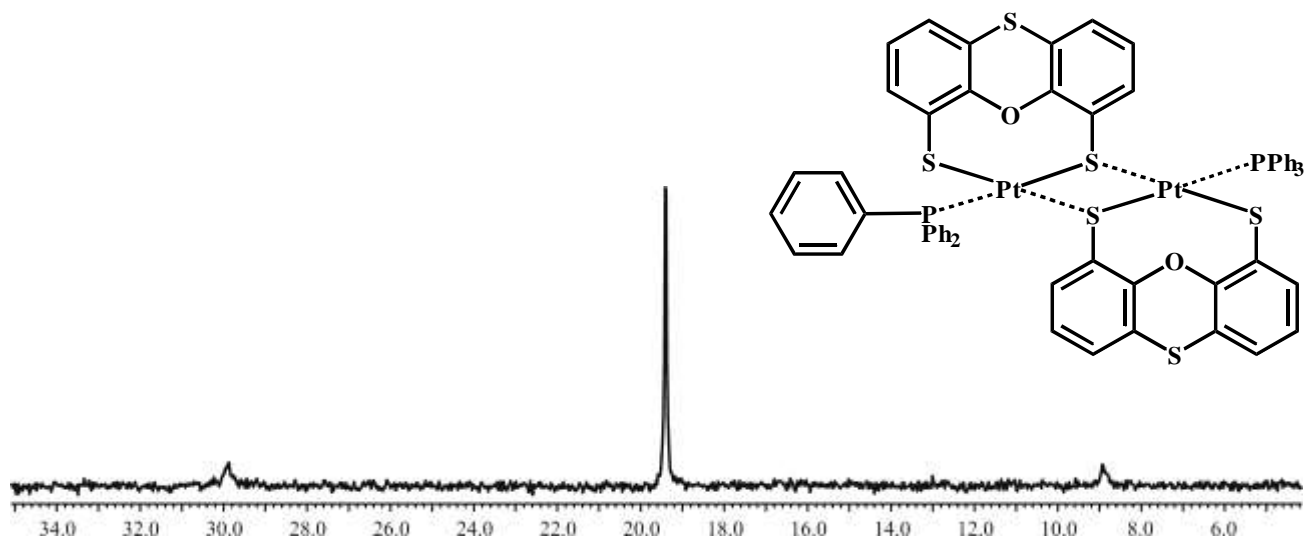


Figura 4.22. Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  del compuesto **4** en  $\text{CDCl}_3$ .

La señal de  $^{31}\text{P}$  en todos los complejos se encuentra a frecuencias mayores que la observada en la trifenilfosfina libre ( $-8 \text{ ppm}^{24}$ ); esto se explica por la transferencia de densidad electrónica del átomo de fósforo al metal.

Al aumentar la blandura a través de un grupo de metales de transición, la magnitud de la diferencia de desplazamiento químico de  $^{31}\text{P}$  de una fosfina coordinada en un complejo respecto al de una  $\text{PR}_3$  libre disminuirá<sup>25</sup>; sin embargo, lo observado para el complejo de Pd no sigue el orden esperado.

#### 4.6 Estructura molecular

Las estructuras cristalina y molecular en estado sólido de los compuestos  $[\text{M}^{\text{II}}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  ( $\text{M} = \text{Pd}$ , **2**;  $\text{M} = \text{Pt}$ , **3**) fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal. Los datos

cristalográficos correspondientes se muestran en la siguiente tabla. Con fines comparativos, se incluyen también los del compuesto **1** (M = Ni) anteriormente reportado<sup>2</sup>.

Tabla 4.3. Datos cristalográficos de las estructuras de los compuestos **1**, **2** y **3**.

	<b>1</b> <sup>2</sup>	<b>2</b>	<b>3</b>
Fórmula	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> Ni O P S <sub>3</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> Pd O P S <sub>3</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> Pt O P S <sub>3</sub>
M (g/mol)	583.33	631.02	719.71
Tamaño del cristal/mm	0.53 × 0.21 × 0.12	0.60 × 0.33 × 0.29	0.50 × 0.11 × 0.09
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P1</i>	<i>P1</i>
a/Å	9.3836(12)	10.2755(10)	10.2802(9)
b/Å	31.343(4)	11.3736(12)	11.3783(10)
c/Å	9.5287(13)	12.2482(12)	12.2483(11)
α/°	90.00	76.964(2)	76.897(2)
β/°	112.359(3)	74.400(2)	74.311(2)
γ/°	90.00	71.567(2)	71.602(2)
V/ Å <sup>3</sup>	2591.8(6)	1292.4(2)	1293.1(2)
Z	4	2	2
ρ <sub>cal</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	1.495	1.622	1.848
μ/mm <sup>-1</sup>	1.075	1.046	5.753
F(000)	1200	636	700
Reflexiones colectadas	31816	11692	12082
Reflexiones únicas, R <sub>int</sub>	5140, 0.0935	5072, 0.0574	5093, 0.0325
Índice final de R[I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0654 wR <sub>2</sub> = 0.1579	R <sub>1</sub> = 0.0445 wR <sub>2</sub> = 0.1165	R <sub>1</sub> = 0.0238 wR <sub>2</sub> = 0.0496
Índice R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.1230 wR <sub>2</sub> = 0.1914	R <sub>1</sub> = 0.0500 wR <sub>2</sub> = 0.1183	R <sub>1</sub> = 0.0354 wR <sub>2</sub> = 0.0512
Método de solución	Directo	Directo	Directo

Del compuesto **4** con moléculas de tolueno como disolvente de cristalización se lograron obtener los datos de la celda cristalina: **4**·(tolueno)<sub>n</sub>, sistema triclínico, grupo espacial *P1* con a = 12.666(4) Å, b = 13.964(4) Å, c = 22.161(7) Å, α = 107.561(6)°, β = 91.781(6)°, γ = 106.489(6)° y V = 3553.7(18) Å<sup>3</sup>.

Las figuras 4.23-4.25 muestran la estructura molecular de los compuesto **1-3** e incluyen la numeración empleada. En la tabla 4.4 se han plasmado los valores de las distancias de enlace y ángulos de torsión más relevantes en dichos complejos.

Tabla 4.4. Distancias de enlace (Å) y ángulos de torsión (°) selectos de los compuesto **1-3**.

	<b>1</b> (M=Ni) <sup>2</sup>	<b>2</b> (M=Pd)	<b>3</b> (M=Pt)
M(1)-O(1)	1.986(4)	2.131(2)	2.146(3)
M(1)-P(1)	2.1539(15)	2.2080(10)	2.1901(11)
M(1)-S(1)	2.1629(16)	2.2843(10)	2.2917(11)
M(1)-S(2)	2.1768(15)	2.2889(10)	2.2866(11)
S(1)-C(2)	1.772(6)	1.761(4)	1.755(4)
S(2)-C(11)	1.752(6)	1.757(4)	1.757(4)
O(1)-C(12)	1.411(6)	1.419(4)	1.423(4)
O(1)-C(1)	1.417(6)	1.421(4)	1.430(5)
P(1)-C(13)	1.829(6)	1.825(4)	1.820(4)
P(1)-C(19)	1.806(6)	1.815(4)	1.819(4)
P(1)-C(25)	1.831(6)	1.818(4)	1.829(4)
O(1)-M(1)-S(1)	88.30(11)	85.85(7)	85.07(7)
O(1)-M(1)-S(2)	87.34(11)	85.72(7)	85.02(7)
P(1)-M(1)-S(1)	93.52(6)	94.21(4)	95.08(4)
P(1)-M(1)-S(2)	90.94(6)	94.27(4)	94.87(4)
O(1)-M(1)-P(1)	173.61(13)	179.59(7)	179.56(9)
S(1)-M(1)-S(2)	175.49(6)	169.45(4)	168.37(4)
C(7)-S(3)-C(6)	101.5(3)	100.10(18)	100.7(2)
C(2)-S(1)-M(1)	97.60(18)	96.54(12)	97.83(14)
C(11)-S(2)-M(1)	97.93(18)	97.09(12)	97.82(14)
C(12)-O(1)-C(1)	122.8(4)	121.3(3)	121.8(3)
C(12)-O(1)-C(1)-C(2)	178.1(4)	158.3(3)	157.3(3)
C(1)-O(1)-C(12)-C(11)	-177.6(4)	-156.1(3)	-159.4(3)
S(2)-M(1)-S(1)-C(2)	15.3(10)	-25.6(3)	-24.2(3)
S(1)-M(1)-S(2)-C(11)	-18.6(10)	29.0(3)	20.5(3)

La geometría local del átomo metálico en **2** y **3** se determina por el análisis de su entorno considerando distancias y ángulos de enlace.

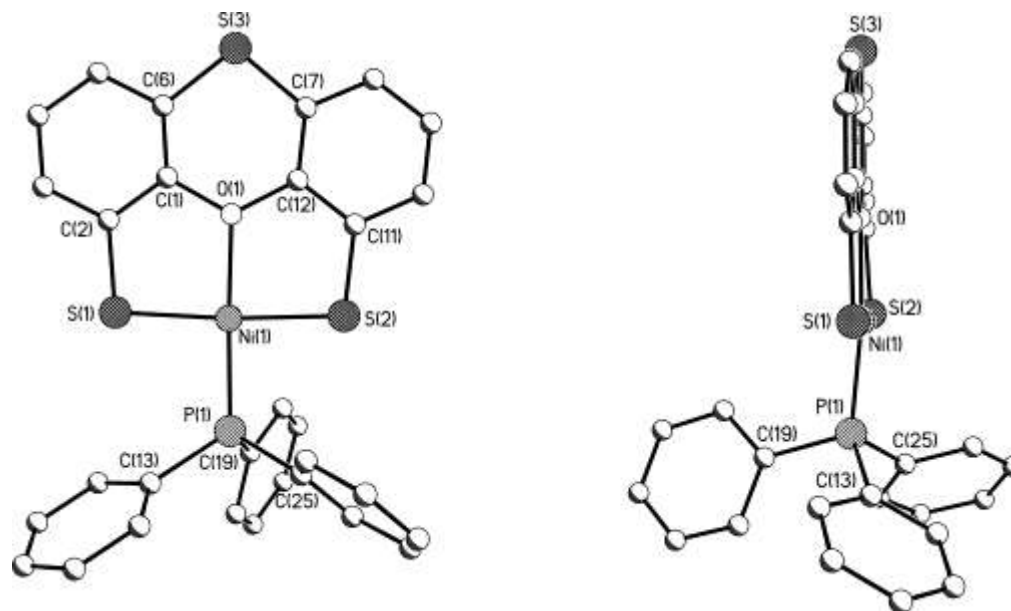


Figura 4.23. Estructura molecular del complejo **1** (los átomos de hidrógeno han sido omitidos).<sup>2</sup>

El complejo  $[\text{Pd}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  muestra una distancia Pd–S que se encuentra en el intervalo 2.2843(10)-2.2889(10) Å, menor pero muy próxima a la suma de radios covalentes  $[\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Pd}, \text{S}) = 2.33 \text{ Å}]^{26}$  y un poco menor que la encontrada en compuestos análogos como  $[\text{Pd}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{StBu})]$  [2.291(1)-2.310(1) Å]<sup>7</sup>,  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-dppe})\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$  (**XXb**) [2.3137(9)-2.3316(10) Å]<sup>21</sup> y  $[\text{Pd}\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{PPh}_3)]$  (**XXIIa**) [2.2995(18)-2.3374(17) Å]<sup>27</sup>.

La longitud del enlace Pd–P es 2.2080(10) Å, 7% menor a la suma de radios covalentes  $[\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Pd}, \text{P}) = 2.37 \text{ Å}]^{26}$  y considerablemente menor a la encontrada en compuestos similares tales como  $[\text{Pd}\{\text{CH}_2(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2\}(\text{PPh}_3)]$  (**XXVI**) [2.289(2) Å]<sup>22</sup>,  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-dppe})\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$  (**XXb**) [2.3402(11) Å],<sup>21</sup>  $[\text{Pd}\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})_3\}]$  (**XXIIb**) [2.3443(15) Å]<sup>28</sup> y  $[\text{Pd}\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{PPh}_3)]$  (**XXIIa**) [2.3476(18) Å]<sup>27</sup>.

La longitud de enlace O---Pd [2.131(2) Å] es 4% mayor a la suma de los radios covalentes  $[\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Pd}, \text{O}) = 2.04 \text{ Å}]^{26}$  pero bastante menor a la suma de radios de van der Waals  $[\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Pd}, \text{O}) = 3.15 \text{ Å}]^{26}$  y presenta un orden de enlace de 0.74, un valor que es mayor al encontrado en compuestos análogos. Por ejemplo, la distancia O---Pd en el catión complejo  $[\text{Pd}(\text{depPE})_2]^{2+}$  (**XXIIIa**) es 3.347-3.445 Å<sup>29</sup>, superior a la suma de radios de van der Waals, por lo que no existe interacción entre los átomos, sin embargo en él la geometría del átomo central es plana distorsionada lo que se observa en los ángulos formados por los átomos de fósforo (de ligantes opuestos) donadores *trans* entre sí (152.7° y 151.9°); y el orden de enlace O---Pd calculado para el compuesto con un ligante también tricíclico,  $[\text{Pd}(\text{EtXantphos})_2]^{2+}$  (**XXIVa**) [2.767-2.848 Å]<sup>29</sup>, fue 0.08, en el cual la interacción es

bastante débil y la distorsión de la planaridad es más pronunciada que en el catión complejo anterior [ángulos entre P,P *trans* (del mismo ligante), 136.3° y 142.6°]. Para los compuestos con donadores tioéter como [Pd{S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>}(StBu)] [2.260(2) Å] y [Pd{S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> (**XIIIb**) [2.257(7) Å]<sup>7</sup> se calculó un *oe* de 1.26 y 1.27 respectivamente, superior al encontrado en el compuesto **2**. Este valor indica que la distancia de un enlace de coordinación en este tipo de complejos es menor que la correspondiente a la suma de los radios covalentes.

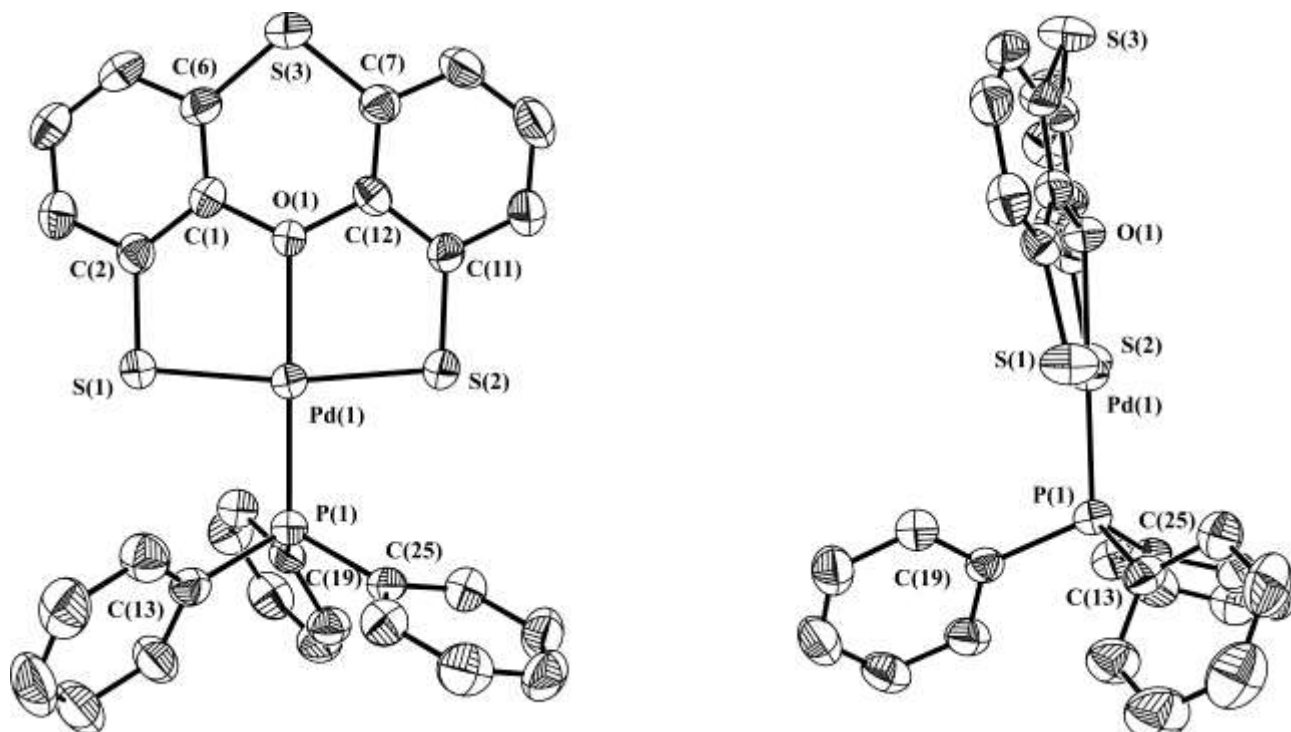


Figura 4.24. Estructura molecular del complejo **2** (ORTEP al 50 % de probabilidad, los átomos de hidrógeno han sido omitidos).

El compuesto **3** muestra una distancia Pt–S que se encuentra en el intervalo 2.2866(11)-2.2917(11) Å, muy próxima a la suma de radios covalentes [ $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Pt}, \text{S}) = 2.30 \text{ Å}$ ]<sup>26</sup> y a las observadas en complejos análogos como [Pt{S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] (**XVI**) [2.312(1) Å] y [Pt{S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> (**XIIIc**) [2.282(4)-2.285(3) Å].<sup>30</sup>

La longitud del enlace Pt–P es 2.1901(11) Å, 10% menor a la suma de radios covalentes [ $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Pt}, \text{P}) = 2.34 \text{ Å}$ ]<sup>26</sup>, cercana a la encontrada en [Pt{S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] (**XVI**) [2.261(1) Å]<sup>30</sup> y [Pt(EtXantphos)<sub>2</sub>] (**XIVc**) [2.2893(18)-2.3124(17) Å]<sup>31</sup> (platino en estado de oxidación cero).

El enlace O---Pt [2.146(3) Å] es 7% mayor a la suma de los radios covalentes [ $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Pt}, \text{O}) = 2.01 \text{ Å}$ ]<sup>26</sup> pero bastante menor a la suma de radios de van der Waals [ $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Pt}, \text{O}) = 3.24 \text{ Å}$ ]<sup>26</sup> y

tiene un  $oe = 0.64$ , distinto al encontrado en complejos en los cuales el átomo azufre tioetéreo actúa como donador: 1.04 en  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}(\text{PPh}_3)]$  (**XVI**) [2.287(1) Å] y 1.16 para  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}]_3$  (**XIIIc**) [2.251(3)-2.254(3) Å].<sup>30</sup> La distancia O---Pt en  $[\text{Pt}(\text{EtXantphos})_2]$  (**XXIVc**), con geometría tetraédrica, es superior a la suma de radios de van der Waals [3.416-3.440 Å]<sup>31</sup> por lo que no existe interacción entre tales átomos.

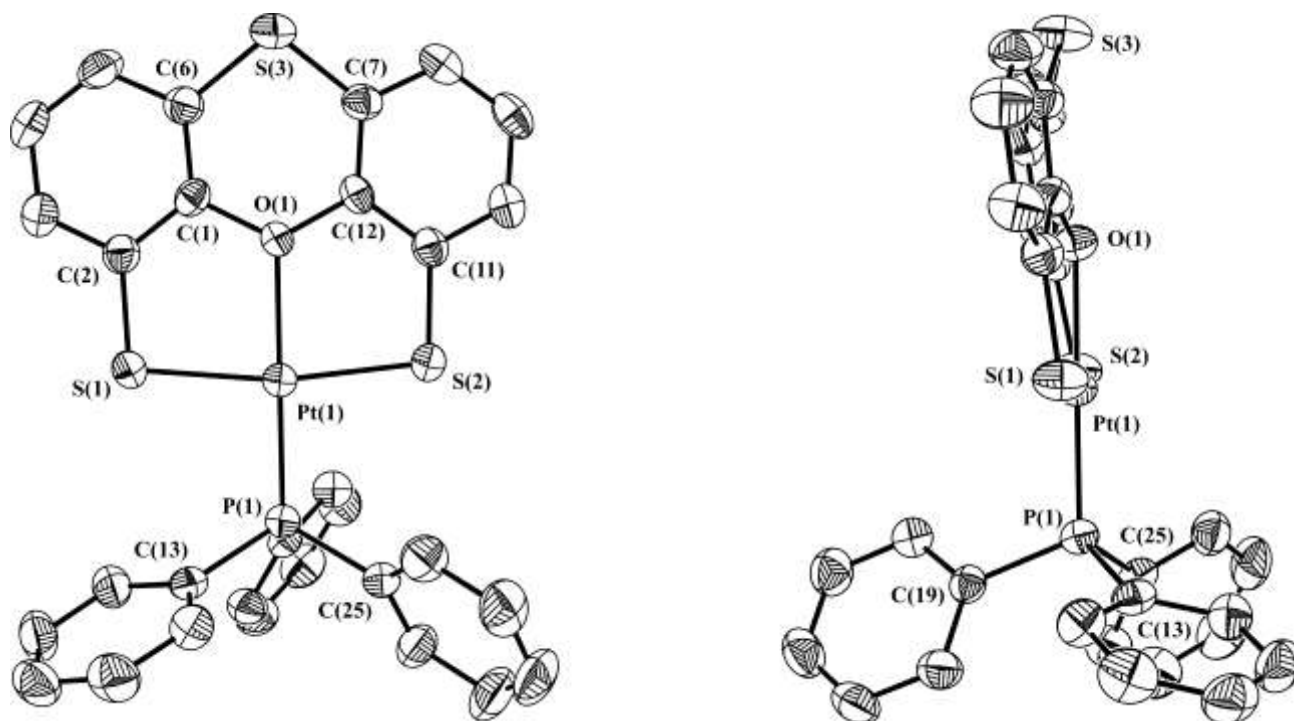


Figura 4.25. Estructura molecular del complejo **3** (ORTEP al 50 % de probabilidad, los átomos de hidrógeno han sido omitidos).

Los pares de distancias S(tiolato)–C son similares y las O–C un poco mayores a las observadas en complejos del ligante fenoxatiin-4,6-ditioato con Ge, Sn y Pb reportados<sup>16</sup>. Las triadas de distancias P–C son similares entre los compuestos **1**, **2** y **3** y con algunos que poseen trifenilfosfina como ligante ya reportados.<sup>7, 22, 27, 30</sup>

Se puede observar que al cambiar de Ni(II) a Pd(II) ocurre un incremento considerable (5 % aproximadamente) en las distancias M–E (E = S, O, P), mientras que al cambiar de Pd(II) a Pt(II) la distancia permanece prácticamente sin cambio o inclusive disminuye como ocurre con Pt–P en el complejo **3**. Lo anterior es atribuido al tamaño similar de estos dos últimos átomos y explicado por el fenómeno de contracción lantánida existente en los metales de transición.

En los compuestos **1** y **2** se encontró un orden de enlace M–O muy similar (0.73 y 0.74 respectivamente), sin embargo, en el compuesto **3** fue calculado de 0.64; esto debido a que el

oxígeno al ser una base dura tiene mayor afinidad por níquel y paladio que por platino el cual el carácter de ácido blando es superior.

El orden de enlace M–O(éter) en **1-3** menor que M–S(tioéter) de los compuestos informados con anterioridad<sup>7, 30</sup> indica que el azufre tiene una mayor afinidad hacia los metales blandos del grupo 10 (en su estado divalente), sin importar la mayor rigidez que se esperaría del fenoxatiin-4,6-ditiolato respecto del bis(2-mercaptofenil)tioéter (**XII**).

Los ángulos alrededor del centro metálico se encuentran dentro de dos grupos: los cercanos a 90° y los próximos a 180°.

Los ángulos O(1)-M(1)-S(1) y O(1)-M(1)-S(2) son bastante similares excepto para el compuesto **1** (87.34° y 88.30°), se encuentran cercanos al ángulo recto, observándose una disminución al bajar a través del grupo 10 (Pd = 85.8° y Pt = 85.0°); se observa un ángulo similar entre los dos últimos como ocurre con su radio covalente.

Otro par de ángulos es el P(1)-M(1)-S(1) y P(1)-M(1)-S(2), próximos entre sí como es esperado en los compuestos **2** y **3**, no así en el complejo de Ni que al igual que en los ángulos anteriores es observada cierta diferencia (90.94° y 93.52°); son todos un poco mayores pero aproximados a un ángulo recto (Pd = 94.2° y Pt = 95.0°). El ángulo aumenta al bajar a través del grupo 10.

En el segundo grupo de ángulos se encuentra O(1)-M(1)-P(1) que en el compuesto **1** disminuye considerablemente hasta 173.61(13)°, pero que en los de Pd y Pt es sumamente aproximado al ángulo llano [179.59(7)° y 179.56(9)° respectivamente].

Por último, el ángulo S(1)-M(1)-S(2) tiene una tendencia Ni > Pd > Pt [175.49(6), 169.45(4)° y 168.37(4)°] siendo todos bastante cercanos a 180°; una vez más se observa similitud entre los complejos de paladio y platino.

El valor de los ángulos analizados indica que el centro metálico adopta una geometría cuadrada (como podemos observar en las figuras 4.23-4.25) característica de los metales del grupo 10 en estado de oxidación II.

Para poder comparar el grado de distorsión de la geometría cuadrada ideal en los complejos se puede tomar en cuenta la distancia existente entre el centro metálico y el plano que forman los átomos S, O, S, P. El resultado es que el complejo de níquel es el que se acerca más a la planaridad (0.047 Å), le sigue el complejo de Pt (0.056 Å) y bastante próximo el de paladio con 0.059 Å (Figura 4.26).

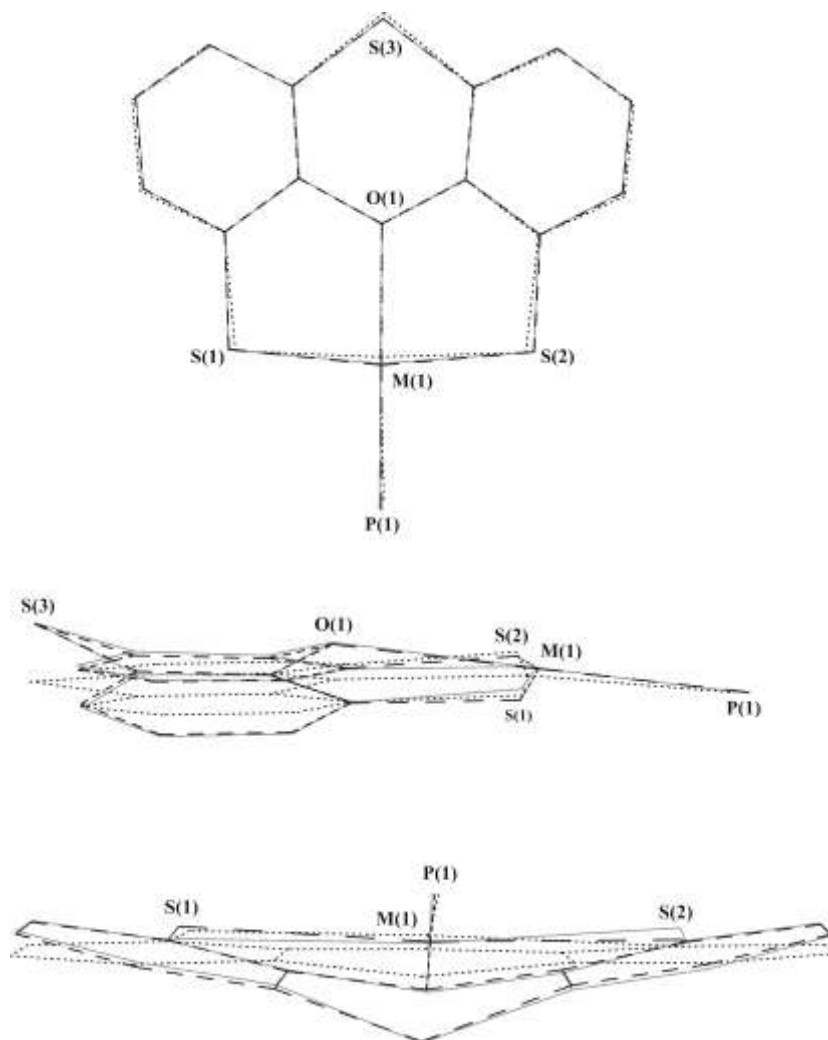


Figura 4.26. Comparación de las estructuras moleculares de **1** (····), **2** (□□) y **3** (----) obtenidas por difracción de rayos X (vistas frontal, lateral y superior).

Con base en las distancias de enlace S-M y O-M, el ligante  $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}^{2-}$  presenta un modo de coordinación tridentado hacia el átomo metálico en los tres compuestos **1-3** por medio de un enlace covalente por el átomo de azufre y un enlace covalente coordinado por el átomo de oxígeno; este comportamiento es similar al de los ligantes ditiolato  $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2]^{2-}$ <sup>7, 30</sup> y  $[\text{PPh}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$ <sup>21, 27, 28</sup> y por completo diferente al de los ligantes depPE y EtXantphos en los complejos  $[\text{Pd}(\text{depPE})_2]^{2+}$  (**XXIIIa**) y  $[\text{M}(\text{EtXantphos})_2]$  [ $\text{M} = \text{Pd}(\text{II}),$  (**XXIVa**);  $\text{Pt},$  (**XXIVc**)]<sup>29, 31</sup> los cuales poseen un átomo de oxígeno en una posición similar. Por último, la trifenilfosfina se une al metal por un enlace covalente coordinado, típico de este compuesto.

El ligante  $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}^{2-}$  genera dos anillos quelato de cinco miembros (M-S-C-C-O) al unirse con el metal(II), como lo hace el ligante ditiolato  $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2]^{2-}$ .<sup>7, 30</sup>

Respecto a la conformación del fragmento fenoxatiin-4,6-ditiolato se observó que en el complejo de níquel se mantiene prácticamente plano (el ángulo entre el plano formado por los átomos O(1), C(1), C(6), S(3) y el plano O(1), C(12), C(7), S(3) es de  $176.09^\circ$ ), mientras que en los compuestos de Pd y Pt se encuentra plegado sobre el eje O---S (ángulo entre planos:  $152.30^\circ$  y  $153.36^\circ$  respectivamente) por lo que el anillo central del fragmento fenoxatiínico adquiere una conformación tipo bote (Figura 4.26), similar a la mostrada por los complejos de Ga, Ge, Sn, Pb, Sb y Te reportados,<sup>16, 32, 33</sup> aunque no tan pronunciada. La flexibilidad del ligante hace posible que se obtengan fragmentos planos como en el caso del complejo de níquel o semiplanos como los de paladio y platino; así, se puede establecer que la conformación del sistema fenoxatiínico en los complejos está determinada principalmente por la naturaleza del centro metálico.

#### 4.6 Estructura cristalina

En la celda unitaria de los compuestos **2-3** (Figura 4.27) se encontraron interacciones débiles intermoleculares, las cuales le dan cohesión al cristal. El empaquetamiento es bastante similar entre los compuestos de Pd y Pt y ligeramente diferente al observado en el complejo de Ni.<sup>2</sup>

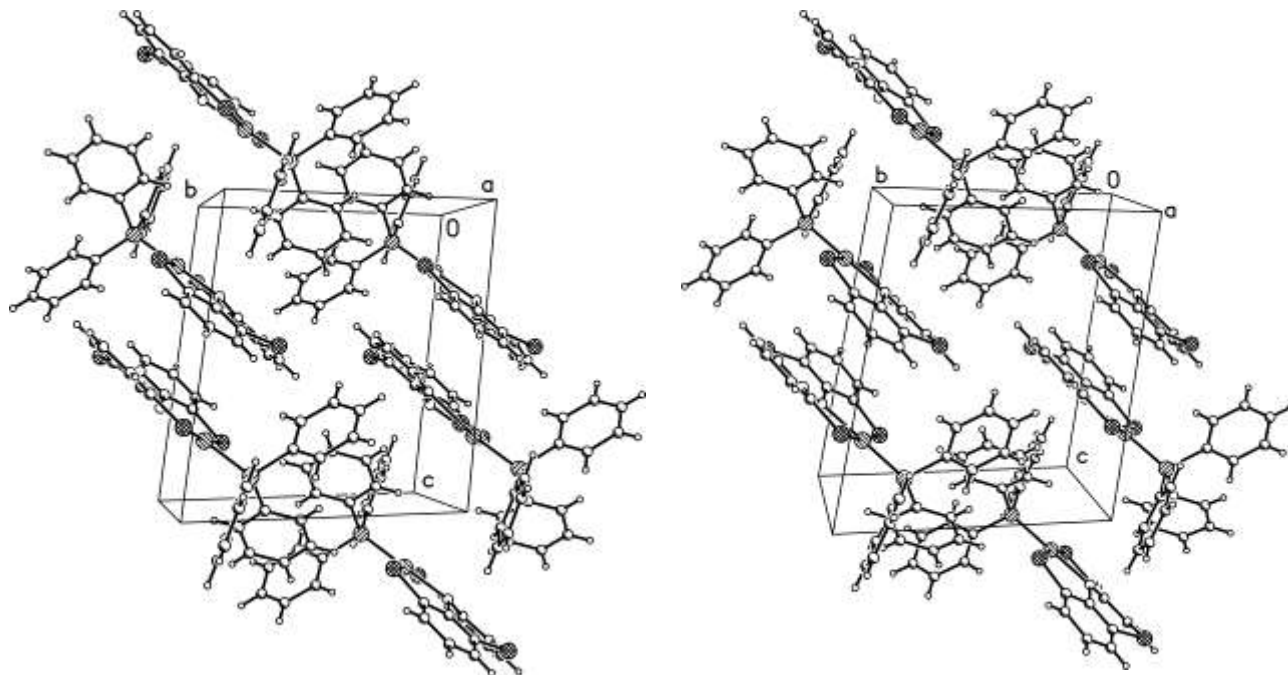


Figura 4.27. Celda unitaria de los compuestos  $[\text{Pd}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ , **2** (izquierda) y  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ , **3** (derecha).

En el compuesto  $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  la presencia de átomos electrodonadores y átomos de características aceptoras ácidas genera la posibilidad de interacciones intermoleculares en el cristal. Así, se establece interacción entre los átomos de Ni(1)-S(3) (Figura 4.28), con distancias de 3.555 Å, ligeramente mayores a la suma de los radios de van der Waals [ $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Ni}, \text{S}) = 3.40 \text{ Å}$ ]. De forma simultánea, el arreglo dimérico de **1** genera un empaquetamiento de los anillos bencénicos del ligante  $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}^{2-}$  cuya distancia es menor a 4.2 Å y que puede ser descrito como empaquetamiento de tipo  $\beta$ , que se caracteriza por interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  paralelo desplazadas.<sup>2</sup>

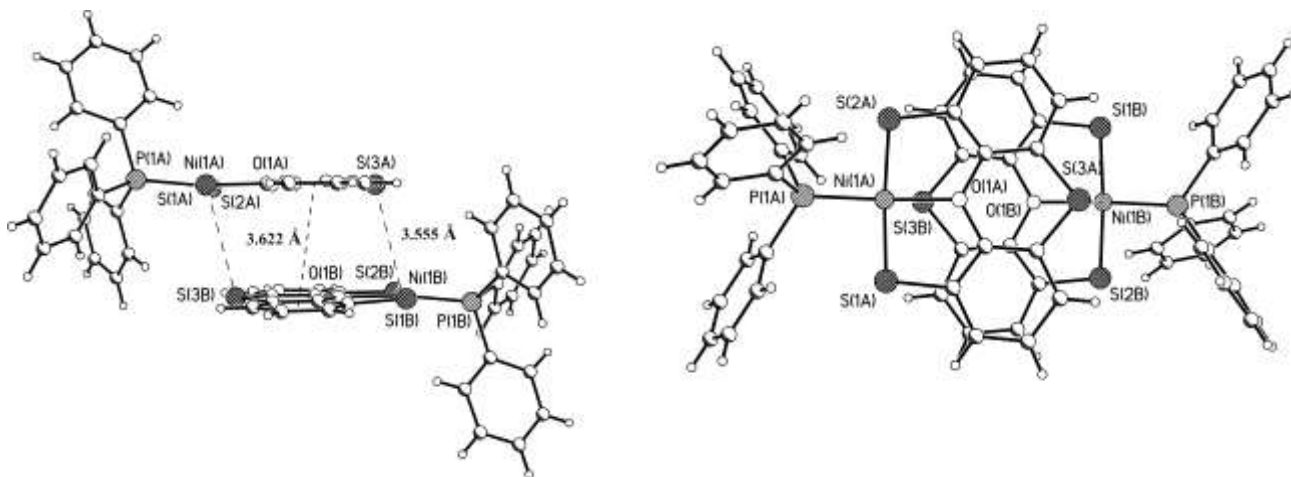


Figura 4.28. Asociaciones diméricas intermoleculares presentes en **1** (vistas lateral y superior).<sup>2</sup>

Los complejos de paladio y platino presentan también interacción de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre dos moléculas por parte del ligante pero sólo entre dos de los anillos, como se observa en las figuras 4.29 y 4.30; en el caso de  $[\text{Pd}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  a una distancia de 3.647 Å y en  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$  a 3.632 Å.

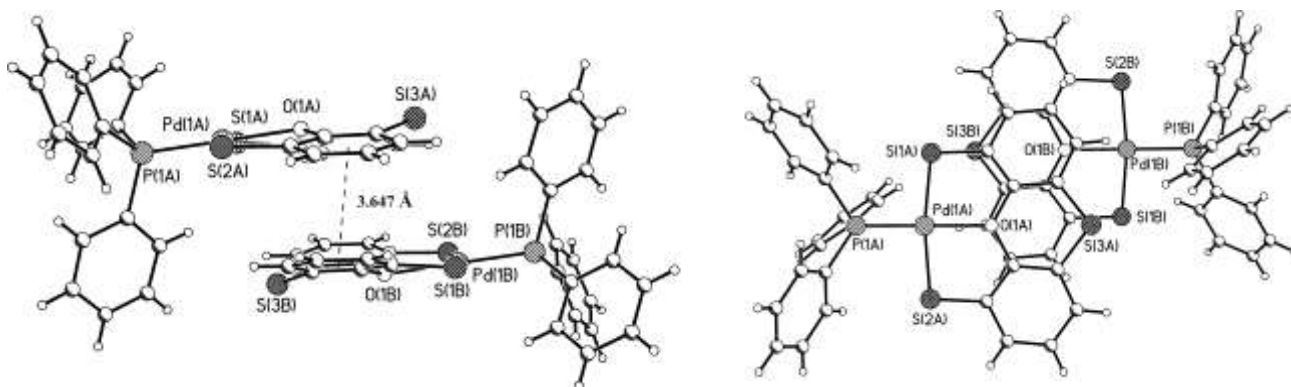


Figura 4.29. Asociaciones diméricas intermoleculares presentes en **2** (vistas lateral y superior).

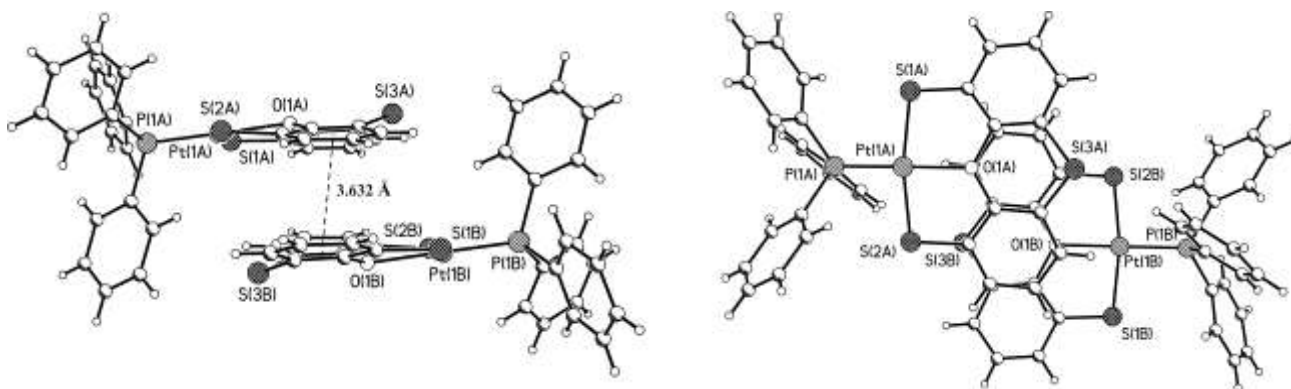


Figura 4.30. Asociaciones diméricas intermoleculares presentes en **3** (vistas lateral y superior).

En el complejo de níquel existe también una interacción entre el azufre del grupo tiolato de una molécula y uno de los hidrógenos de la trifenilfosfina de otra molécula adyacente a 2.894 Å, una distancia menor a la suma de radios de van der Waals [ $\Sigma r_{vdw}(S, H) = 3.00 \text{ Å}$ ]<sup>26</sup>, como se muestra en la figura 4.31.

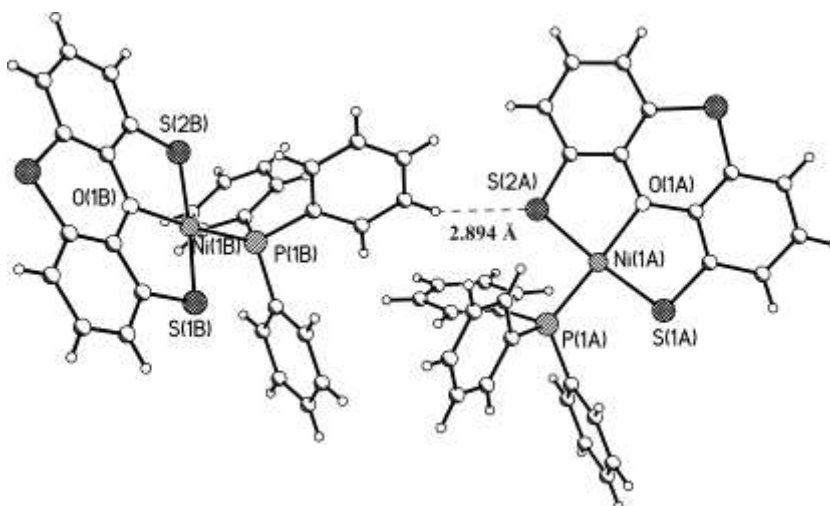


Figura 4.31. Interacciones S(tiolato)⋯H (fenilo) en el complejo **1**.

En el caso de los compuestos **2** y **3**, una interacción semejante permite la asociación de cuatro unidades (Figuras 4.32 y 4.33) con distancias también menores a la suma de radios de van der Waals; en **2** las distancias son 2.938 y 2.975 Å mientras que en **3** son 2.942 y 2.975 Å.

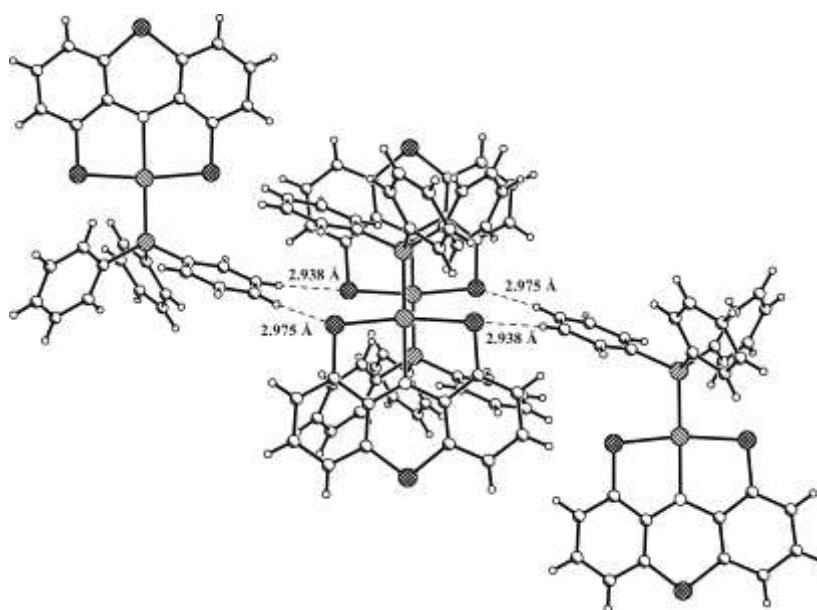


Figura 4.32. Interacciones intermoleculares S(tiolato)⋯H (fenilo) en el compuesto **2**.

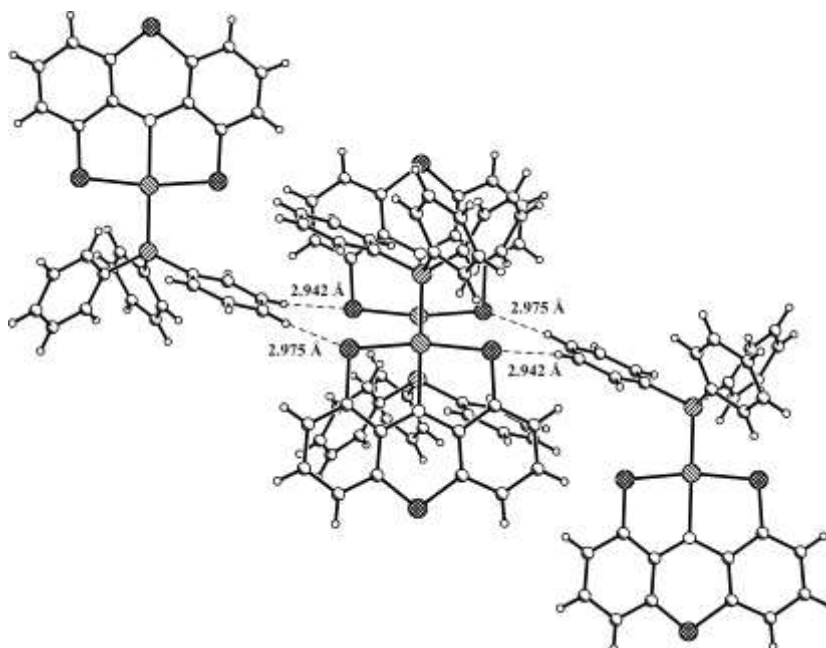


Figura 4.33. Interacciones intermoleculares S(tiolato)⋯H (fenilo) en el compuesto **3**.

## 4.7 Referencias

- <sup>1</sup> B. Flores-Chávez, J. G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López, V. García-Montalvo y E. Aquino-Torres. *Polyhedron* (2009) **28**, 782.
- <sup>2</sup> E. Aquino-Torres. *Estudio de la capacidad coordinante del ligante tricíclico S(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SH)<sub>2</sub>O hacia Ge<sup>IV</sup>, Sn<sup>IV</sup> y Ni<sup>II</sup>: Un ligante tridentado altamente flexible diseñado para la formación de sistemas planos*. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México, 2007.
- <sup>3</sup> J. D. Woollins (editor). *Inorganic Experiments*. VCH. Alemania, 1994. p. 101.
- <sup>4</sup> D. H. Williams, R. S. Ward y R. G. Cooks. *J. Am. Chem. Soc.* (1968) **90** (4), 966.
- <sup>5</sup> J. J. Manura y D. J. Manura. *Distribution Calculator and Mass Spec Plotter*. Scientific Instrument Services, Inc. <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>. Marzo, 2009.
- <sup>6</sup> K. Nakamoto. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 5a edición. Parte B. Wiley. Estados Unidos de América, 1997. pp. 263-265.
- <sup>7</sup> D. Sellmann, F. Geipel, F. W. Heinemann. *Eur. J. Inorg Chem.* (2000), 271.
- <sup>8</sup> K. Shobatake y K. Nakamoto. *J. Am. Chem. Soc.* (1970) **92**, 3332.
- <sup>9</sup> E. Smith y G. Dent. *Modern Raman Spectroscopy, a practical approach*. Wiley. Gran Bretaña, 2005. pp 11-13.
- <sup>10</sup> R. S. Czernuszewicz, K. Nakamoto y D. P. Strommen. *J. Am. Chem. Soc.* (1982) **104**, 1515.
- <sup>11</sup> N. N. Greenwood (Editor). *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*. Volumen 5. Royal Chemical Society. Gran Bretaña, 1972. p. 378.
- <sup>12</sup> J. A. Centeno, P. Collery, G. Vernet, R. B. Finkelman, H. Gibb y J. C. Etienne. *Metal ions in biology and medicine*. Volumen 6. John Libbey Eurotext. Francia, 2000. pp. 378.
- <sup>13</sup> G. Davidson (Editor). *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*. Volumen 28. Royal Chemical Society. Gran Bretaña, 1995. p. 290.

- <sup>14</sup> Spectral Database for Organic Compounds (SDBS). National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan. [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)
- <sup>15</sup> R. A. Nyquist. *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*. Academic Press. Estados Unidos de América, 2001. pp. 354, 355, 394.
- <sup>16</sup> B. Flores-Chávez. *Hipervalencia en compuestos de germanio, estaño y plomo conteniendo el fragmento [S(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>O]A vía interacciones transanulares O---A (A=Ge, Sn, Pb). Un estudio estructural*. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México, 2009.
- <sup>17</sup> R. M. Silverstein y F. X. Webster. *Spectrometric identification of organic compounds*, 6a. edición. Wiley. Estados Unidos de América, 1963. pp. 169, 213, 238.
- <sup>18</sup> H. Günther. *NMR Spectroscopy: basic principles, concepts and applications in chemistry*, 2a. edición. Wiley. Gran Bretaña, 1995. pp. 101, 102.
- <sup>19</sup> H. E. Gottlieb, V. Kotlyar y A. Nudelman. *J. Org. Chem.* (1997) **62**, 7512.
- <sup>20</sup> M. Brookhart, M. L. H. Green y G. Parkin. *PNAS* (April 24, 2007) **104** (17), 6908.
- <sup>21</sup> E. Cerrada, L. R. Falvello, M. B. Hursthouse, M. Laguna, A. Luquin y C. Pozo-Gonzalo. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002), 826.
- <sup>22</sup> W. Lesueur, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa y C. Rizzoli. *Inorg. Chem.* (1997) **36**, 3354.
- <sup>23</sup> W. P. Power y R. E. Wasylshen. *Inorg. Chem.* (1992) **31**, 2176.
- <sup>24</sup> L. D. Quin. *A guide to organophosphorus chemistry*. Wiley. Estados Unidos de América, 2000. p. 186.
- <sup>25</sup> O. Kühl. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*. Springer. Alemania, 2008. pp. 83, 84.
- <sup>26</sup> W. W. Porterfield. *Inorganic chemistry: a unified approach*, 2ª edición. Academic Press. Estados Unidos de América, 1993. p. 214.
- <sup>27</sup> V. Gómez-Benítez, S. Hernández-Ortega y D. Morales-Morales. *Inorg. Chim. Acta* (2003) **346**, 256.
- <sup>28</sup> V. Gómez-Benítez, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano y D. Morales-Morales. *Inorg. Chim. Acta* (2007) **360**, 2128.
- <sup>29</sup> J. W. Raebiger, A. Miedaner, C. J. Curtis, S. M. Miller, O. P. Anderson, D. L. DuBois. *J. Am. Chem. Soc.* (2004) **126**, 5502.
- <sup>30</sup> D. Sellmann, D. Häußinger y F. W. Heinemann. *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999), 1715.
- <sup>31</sup> A. Miedaner, J. W. Raebiger, C. J. Curtis, S. M. Miller y D. L. DuBois. *Organometallics* (2004) **23**, 2670.
- <sup>32</sup> D. Martínez-Otero. *Estudio de la capacidad coordinante de ligantes tricalcogenados promotores de interacción D-A en heterociclos de ocho miembros (D=O, S; A=Te<sup>II</sup>, Al<sup>III</sup>, Ga<sup>III</sup>, In<sup>III</sup>). Un estudio estructural*. Tesis de maestría. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México, 2008.
- <sup>33</sup> R. Rojas Navarrete. *Síntesis y caracterización estructural de complejos [Sb{S(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>O}L] con ligantes L mono- y bidentados*. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México, 2008.

---

---

**Capítulo 5**

**CONCLUSIONES**

---

---

- 1.1 En el presente trabajo de tesis se sintetizaron tres nuevos compuestos de paladio (**2**) y platino (**3** y **4**) en estado de oxidación (II) con el ligante ditiolato  $S(C_6H_3S)_2O\}^{2-}$ . Estos compuestos fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja y Raman, resonancia magnética nuclear de  $^1H$ ,  $^{13}C$  y  $^{31}P$ , espectrometría de masas, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal.
- 1.2 Los compuestos **2** y **3** presentan una estructura mononuclear en tanto un estudio preliminar de la estructura molecular del compuesto **4** reveló que es dinuclear.
  - 2.1 El estudio por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **2** y **3** reveló que el átomo central se encuentra tetracoordinado por dos átomos de azufre de tipo tiolato, un átomo de oxígeno de tipo éter y por un átomo de fósforo.
  - 2.2 Un estudio preliminar de la estructura molecular del compuesto **4** reveló que el átomo de  $Pt^{II}$  se encuentra tetracoordinado por dos átomos de azufre de tipo tiolato, por un átomo de fósforo y por un átomo de azufre de tipo puente.
  - 2.3 La geometría local tetracoordinada en torno a los átomos de  $Pd^{II}$  y  $Pt^{II}$  en los complejos **2-4** es cuadrada.
  - 2.4 El ligante  $S(C_6H_3S)_2O\}^{2-}$  presenta un modo de coordinación tridentado hacia los átomos de  $Pd^{II}$  y  $Pt^{II}$  en los compuestos **2** y **3**, similar al informado para el compuesto análogo de  $Ni^{II}$ .
- 3.1 El análisis del orden de enlace para el enlace dativo  $O-M^{II}$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) en los compuestos **1-3** reveló que dicho enlace es más fuerte en los compuestos de níquel y paladio.
- 3.2 Un estudio preliminar de difracción de rayos X en el compuesto **4** reveló que el modo de coordinación es de tipo bidentado, en donde no existe una interacción  $O---Pt^{II}$ .

---

---

**Capítulo 6**

**PARTE EXPERIMENTAL**

---

---

## 6.1 Consideraciones Generales

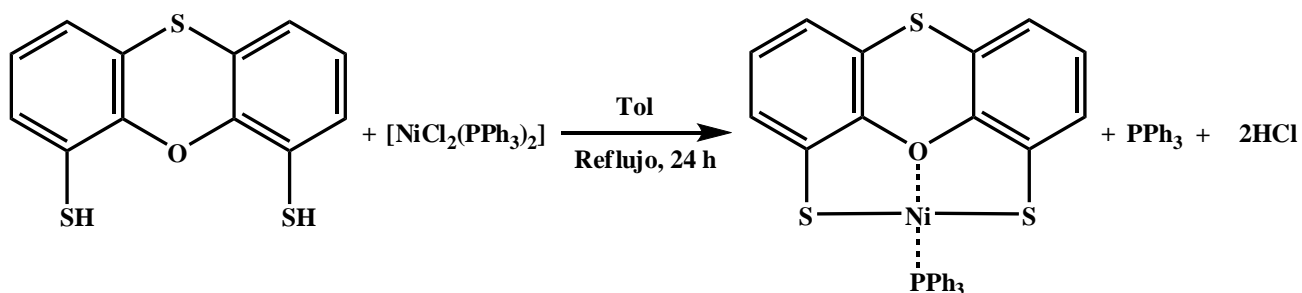
Los disolventes fueron secados y destilados antes de su uso por métodos convencionales.<sup>1</sup> El ligante  $S(C_6H_3SH)_2O$  fue obtenido de un lote previamente preparado en el grupo de trabajo de acuerdo al método informado.<sup>2</sup> El complejo  $[NiCl_2(PPh_3)_2]$  se preparó mediante un método descrito en la literatura.<sup>3</sup> Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Mel-Temp II y se informan sin corregir. Los espectros de masas por impacto electrónico (EI) se registraron con un equipo Hewlett Packard 5989A. Los espectros de IR se obtuvieron en el intervalo  $4,000-400\text{ cm}^{-1}$  en un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer System 2000 como película. Los espectros Raman fueron obtenidos con potencia de 220-350 mW, en el intervalo de  $3600-100\text{ cm}^{-1}$  mediante un espectrofotómetro GX NIR FT-RAMAN. El análisis elemental fue obtenido en un equipo Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400. Los espectros de RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$  y  $^{31}P$  se obtuvieron en un espectrofotómetro JEOL Eclipse 400 a  $25\text{ }^\circ C$  a una frecuencia de 399.78 MHz, 100.53 MHz y 181.83 MHz respectivamente; los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) están reportados en ppm, utilizando como referencia la frecuencia del TMS para  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  y  $H_3PO_4$  para  $^{31}P$ .

Cristales de buena calidad de los compuestos **2** y **3** fueron crecidos por evaporación lenta de una disolución de tolueno y fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal. Los datos fueron colectados a temperatura ambiente en un difractor SMART 6000 CCD Bruker con detector de área y una radiación de Mo- $K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ , monocromador de grafito). Los datos obtenidos fueron tratados utilizando el paquete de software SHELXTL NT Versión 6.14 utilizando refinamiento de mínimos cuadrados F.<sup>2,4</sup> Se aplicó corrección por absorción mediante el uso del programa SADABS.<sup>5</sup> Los parámetros de desplazamiento de átomos no hidrogenoides fueron refinados anisotrópicamente. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron fijadas con un parámetro isotrópico común.

## 6.2 Síntesis de los compuestos 1-4

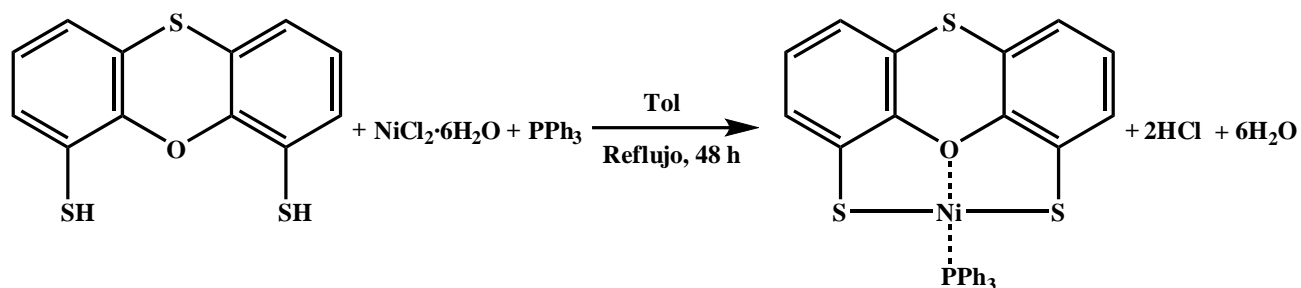
### 6.2.1 Síntesis de $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ (**1**)

*Método A* (informado<sup>6</sup>). En un matraz redondo provisto de un condensador y un agitador magnético se disolvió el ligante  $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$  (100 mg, 0.378 mmol) en tolueno (20 mL aprox.); se adicionó el complejo  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (247 mg, 0.378 mmol); la mezcla resultante se hizo reaccionar durante 24 horas a reflujo. La mezcla de reacción adquirió una coloración café que evoluciona hasta guinda. Se filtró por gravedad obteniéndose una solución guinda y por evaporación lenta del disolvente se obtuvieron cristales color marrón adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento: 90 % (199 mg).



Esquema 6.1. Síntesis del compuesto **1** (método A).

*Método B.* A una solución de  $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$  (100 mg, 0.379 mmol) en tolueno (20 mL aprox.) contenida en un matraz redondo provisto de un condensador y un agitador magnético se agregó  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (90 mg, 0.379 mmol) dando origen a una suspensión amarilla. Cuando fue adicionada trifenilfosfina (119 mg, 0.454 mmol) el color de la mezcla de reacción fue cambiando lentamente a naranja, se oscurece pasando por una tonalidad café clara y finalmente llega hasta guinda. Se hizo reaccionar durante 48 horas a reflujo. El crudo de reacción fue filtrado por gravedad obteniéndose una solución guinda de la que crecieron cristales por evaporación lenta del disolvente. – Rendimiento: 86% (190 mg).

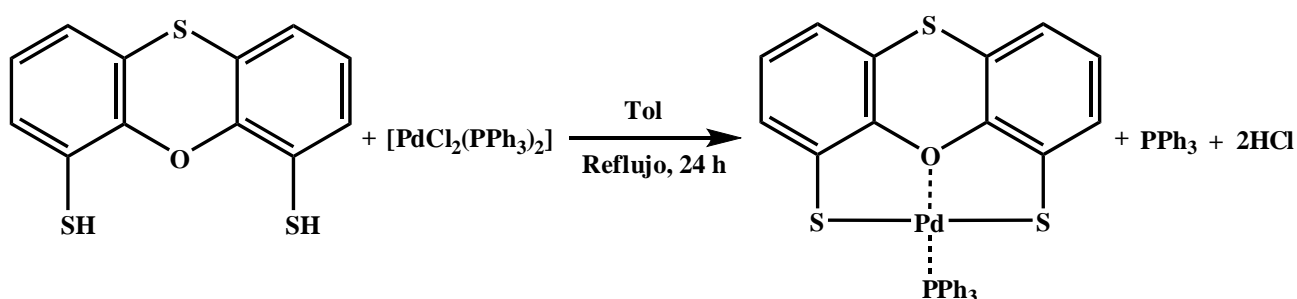
Esquema 6.2. Síntesis del compuesto **2** (método b).

Punto de fusión: 185-186 °C. – IR (película, CHCl<sub>3</sub>)  $\nu$ : 3056, 2921, 1587, 1466, 1437, 1219, 1182, 1117, 752, 720, 693, 542, 517 cm<sup>-1</sup>. – Raman  $\nu$ : 3,049, 1585, 1569, 1172, 1069, 1030, 999, 343, 251 cm<sup>-1</sup>. – RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.87 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H8,P</sub> = 10.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H8,H9</sub> = 7.7 Hz, 6H, H8), 7.52 (m, 3H, H10), 7.44 (m, 6H, H9), 7.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H3,H4</sub> = 7.7 Hz, 2H, H3), 6.73 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H4,H3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H4,H5</sub> = 7.7 Hz, 2H, H4) y 6.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>H5,H4</sub> = 7.7 Hz, 2H, H5) ppm. – RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.95 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H8,P</sub> = 11.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H8,H9</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H8,H10</sub> = 1.8 Hz, 6H, H8), 7.06 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H3,H4</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H3,H5</sub> = 1.5 Hz, 2H, H3), 6.99 (m, 9H, H9 y H10), 6.32 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H4,H3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H4,H5</sub> = 7.7 Hz, 2H, H4) y 6.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H5,H4</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H5,H3</sub> = 1.5 Hz, 2H, H5) ppm. – RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 149.2 (C1), 135.5 (C2), 134.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C8,P</sub> = 11.5 Hz, C8), 131.4 (C10), 129.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>C7,P</sub> = 52.3 Hz, C7), 128.4 (C3), 128.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>C9,P</sub> = 11.5 Hz, C9), 125.3 (C4), 119.4 (C5), 116.8 (C6) ppm. – RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 32.5 ppm. – RMN <sup>31</sup>P (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 33.8 ppm. – Análisis Elemental: calc. 61.77 % C, 3.63 % H; exp. 61.84 % C, 3.48 % H.

### 6.2.2 Síntesis de $[\text{Pd}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ (2)

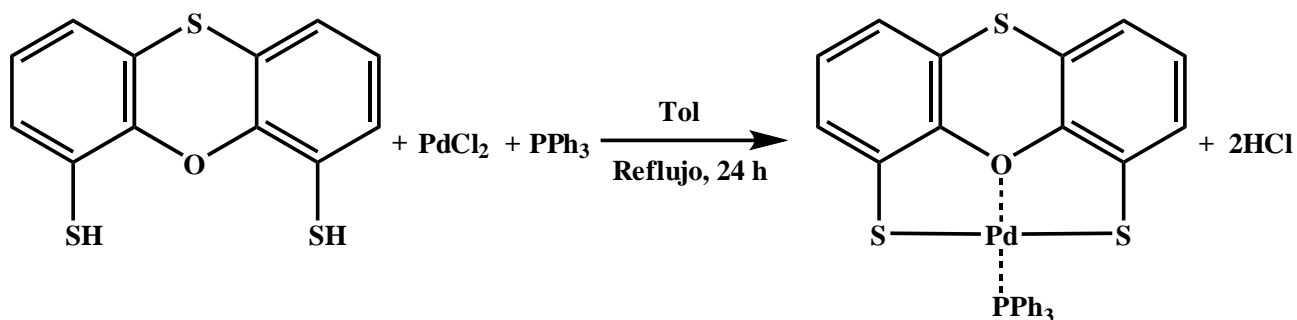
*Método A.* En un matraz redondo provisto de un condensador y un agitador magnético se disolvió  $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$  (123 mg, 0.465 mmol) en tolueno (30 mL aprox.). Se adicionó  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (300 mg, 0.427 mmol); la mezcla de reacción adquirió una coloración naranja y finalmente guinda al término de 24 horas de reflujo. Se filtró por gravedad y por evaporación lenta del disolvente se obtuvieron cristales color marrón adecuados para su estudio por difracción de rayos X. – Rendimiento: 88% (237 mg)

).



Esquema 6.3. Síntesis del compuesto **2** (método a).

*Método B.* A una solución de  $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$  (200 mg, 0.756 mmol) en tolueno (20 mL aprox.) contenida en un matraz redondo provisto de un condensador y un agitador magnético se agregó  $\text{PdCl}_2$  (134 mg, 0.756 mmol), la mezcla de reacción se torna café oscuro y se aclara lentamente. Cuando se adicionó  $\text{PPh}_3$  (238 mg, 0.907 mmol) la mezcla se oscureció nuevamente. Se dejó reaccionar a reflujo durante 24 horas al término de las cuales la mezcla de reacción viró a color rojo ladrillo. Se filtró por gravedad y se obtuvo un sólido naranja y un filtrado guinda; de este último se dejó evaporar lentamente el disolvente obteniéndose cristales color marrón. – Rendimiento: 87 % (309 mg).

Esquema 6.4. Síntesis del compuesto **2** (método b).

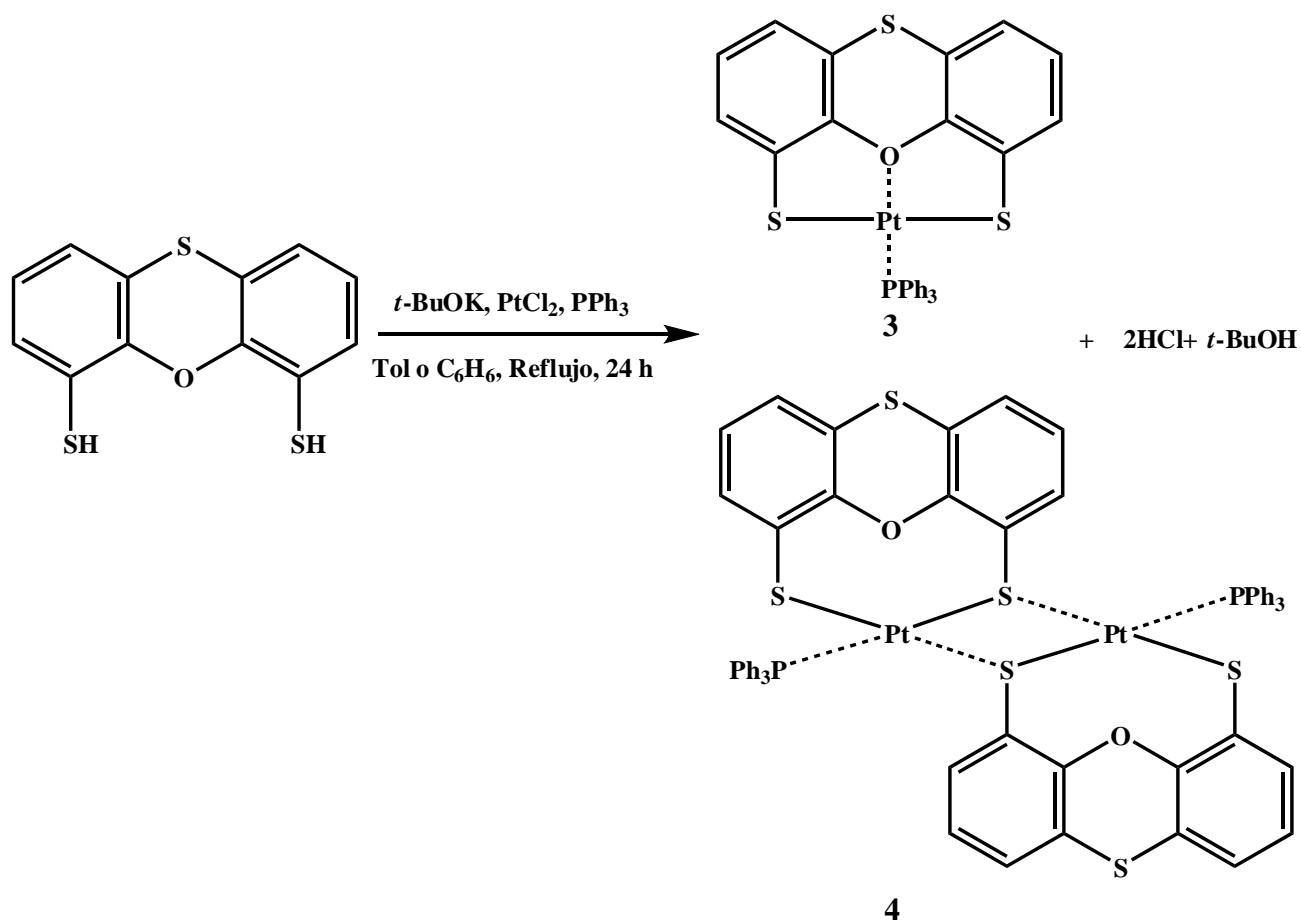
Punto de fusión: 208-209 °C. – IR (película, CHCl<sub>3</sub>)  $\nu$ : 3054, 1587, 1426, 1401, 1216, 1188, 1172, 1097, 854, 756, 707, 692, 539, 512 cm<sup>-1</sup>. – Raman  $\nu$ : 3055, 1585, 1173, 1097, 1065, 1032, 1000, 349, 228 cm<sup>-1</sup>. – RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.76 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H8,P</sub> = 12.81 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H8,H9</sub> = 6.96 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H8,H10</sub> = 1.46 Hz, 6H, H8), 7.54 (m, 3H, H10), 7.47 (m, 6H, H9), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H3,H4</sub> = 7.69 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H3,H5</sub> = 1.46 Hz, 2H, H3), 6.78 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H4,H3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H4,H5</sub> = 7.69 Hz, 2H, H4) y 6.59 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H5,H4</sub> = 7.69 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H5,H3</sub> = 1.46 Hz, 2H, H5) ppm. – RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 7.81 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H8,P</sub> = 12.45 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H8,H9</sub> = 6.64 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H8,H10</sub> = 2.90 Hz, 6H, H8), 7.17 (m, 2H, H3), 6.98 (m, 9H, H9 y H10), 6.38 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H4,H3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H4,H5</sub> = 7.47 Hz, 2H, H4) y 6.25 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H5,H4</sub> = 7.47 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H5,H3</sub> = 1.66 Hz, 2H, H5) ppm. – RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 149.1 (C1), 136.0 (C2), 134.5 (<sup>2</sup>J<sub>C8,P</sub> = 11.53 Hz, C8), 131.8 (C10), 129.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>C7,P</sub> = 53.8 Hz, C7), 129.5 (C3), 128.6 (<sup>3</sup>J<sub>C9,P</sub> = 11.53 Hz, C9), 125.5 (C4), 119.9 (C5), 117.5 (C6) ppm. – RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 42.9 ppm. – RMN <sup>31</sup>P (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 43.2 ppm. – Análisis Elemental: calc. 57.10 % C, 3.35 % H; exp. 57.21 % C, 3.17 % H.

### 6.2.3 Síntesis de $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ (**3**) y $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]_2$ (**4**)

A una suspensión de  $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$  (200 mg, 0.756 mmol) y *t*-BuOK (212 mg, 1.891 mmol) en tolueno (20 mL aprox.) se agregó  $\text{PtCl}_2$  (201 mg, 0.756 mmol) generando la aparición de un color verde olivo en el medio de reacción el cual se conservó después de la adición de  $\text{PPh}_3$  (238 mg, 0.907 mmol). Posteriormente la mezcla de reacción se tornó café, rojo transparente y por último guinda. El crudo de reacción se pasó a través de una columna de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro/celita/sílica gel obteniéndose una solución roja trasparente. Por evaporación lenta del disolvente, se obtuvieron cristales amarillos que pierden su cristalinidad (**4**) y cristales rojos (**3**), estos últimos adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. La separación es difícil pero se pudieron separar manualmente el 8% de cristales rojos (45 mg).

Los cristales amarillos formados pierden disolvente de cristalización y se descomponen originando un polvo amarillo. Cuando este polvo fue colocado en la estufa a 150 °C se transformó lentamente en polvo rojo; este último fue recristalizado por evaporación lenta de su solución en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Mediante su análisis por resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X de monocristal de este último se comprobó que se trata del mismo compuesto que forma los cristales rojos obtenidos al inicio (**3**).

La reacción fue repetida en benceno obteniéndose un resultado similar.

Esquema 6.5. Síntesis del compuesto **3** y **4**.

Cristales rojos (**3**): Punto de fusión: 210-212 °C. – MS-IE  $m/z$  (int. rel.): 262 (pico base)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]^+$ , 183 (95%)  $[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}]^+$ , 719 (90 %)  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]^+$  y 108 (50%)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]^+$ . – IR (película,  $\text{CHCl}_3$ )  $\nu$ : 3059, 2917, 1587, 1436, 1427, 1403, 1216, 1188, 1170, 1100, 857, 755, 710, 694, 552, 517  $\text{cm}^{-1}$ . – Raman  $\nu$ : 3062, 1589, 1570, 1169, 1099, 1070, 1033, 999, 351, 204  $\text{cm}^{-1}$ . – RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  = 7.76 (ddd,  $^3J_{\text{H}_8,\text{P}}$  = 12.81 Hz,  $^3J_{\text{H}_8,\text{H}_9}$  = 6.59 Hz,  $^4J_{\text{H}_8,\text{H}_{10}}$  = 1.83 Hz, 6H, H8), 7.48 (m, 9H, H10 y H9), 7.14 (dd,  $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4}$  = 7.69 Hz,  $^4J_{\text{H}_3,\text{H}_5}$  = 1.46 Hz, 2H, H3), 6.79 (dd,  $^3J_{\text{H}_4,\text{H}_3}$  =  $^3J_{\text{H}_4,\text{H}_5}$  = 7.69 Hz, 2H, H4) y 6.53 (dd,  $^3J_{\text{H}_5,\text{H}_4}$  = 7.69 Hz,  $^4J_{\text{H}_5,\text{H}_3}$  = 1.46 Hz, 2H, H5) ppm. – RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 7.86 (ddd,  $^3J_{\text{H}_8,\text{P}}$  = 12.81 Hz,  $^3J_{\text{H}_8,\text{H}_9}$  = 7.69 Hz,  $^4J_{\text{H}_8,\text{H}_{10}}$  = 1.83 Hz, 6H, H8), 7.19 (dd,  $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4}$  = 7.69 Hz,  $^4J_{\text{H}_3,\text{H}_5}$  = 1.46 Hz, 2H, H3), 6.99 (m, 9H, H9 y H10), 6.35 (dd,  $^3J_{\text{H}_4,\text{H}_3}$  =  $^3J_{\text{H}_4,\text{H}_5}$  = 7.69 Hz, 2H, H4) y 6.15 (dd,  $^3J_{\text{H}_5,\text{H}_4}$  = 7.69 Hz,  $^4J_{\text{H}_5,\text{H}_3}$  = 1.46 Hz, 2H, H5) ppm. – RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 150.5 (C1), 134.7 (C2), 134.5 ( $^2J_{\text{C}_8,\text{P}}$  = 11.53 Hz, C8), 131.8 (C10), 130.0 (C3), 128.8 (d,  $^1J_{\text{C}_7,\text{P}}$  = 53.8 Hz, C7), 128.4 ( $^3J_{\text{C}_9,\text{P}}$  = 11.53 Hz, C9), 126.0 (C4), 119.6 (C5), 117.9

(C6) ppm. – RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 13.00 (s + d,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 4.80$  kHz) ppm. – RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 14.26 (s + d,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 4.86$  kHz) ppm.

Cristales amarillos (**4**): Punto de descomposición: 146-148 °C. – IR (película,  $\text{CHCl}_3$ )  $\nu$ : 3054, 1480, 1435, 1402, 1233, 1097, 770, 751, 705, 692, 535, 513, 494  $\text{cm}^{-1}$ . – Raman  $\nu$ : 3054, 1586, 1573, 1560, 1222, 1200, 1104, 1098, 1027, 1001, 785, 325, 218  $\text{cm}^{-1}$ . – RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.44$  (dd,  $^3J_{\text{H8,P}} = 10.98$  Hz,  $^3J_{\text{H8,H9}} = 7.32$  Hz, 6H, H8), 7.33 (dd,  $^3J_{\text{H10,H9}} = 7.32$  Hz,  $^4J_{\text{H10,H8}} = 1.46$  Hz, 3H, H10), 7.22 (m, 6H, H8), 7.04 (d,  $^3J_{\text{H3,H4}} = 7.69$  Hz, 1H, H3), 6.94 (dd,  $^3J_{\text{H5',H4'}} = 7.69$  Hz,  $^4J_{\text{H5',H3'}} = 1.10$  Hz, 1H, H5'), 6.82 (d,  $^3J_{\text{H5,H4}} = 7.69$  Hz, 1H, H5), 6.43 (dd,  $^3J_{\text{H4',H3'}} = ^3J_{\text{H4',H5'}} = 7.69$  Hz, 1H, H4'), 6.28 (dd,  $^3J_{\text{H4,H3}} = ^3J_{\text{H4,H5}} = 7.69$  Hz, 1H, H4) y 6.03 (dd,  $^3J_{\text{H3',H4'}} = 7.69$  Hz,  $^4J_{\text{H3',H5'}} = 1.10$  Hz, 1H, H3') ppm. – RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 154.1$  (C1'), 153.3 (C1), 135.3 (C2'), 134.7 (C2), 134.7 ( $^2J_{\text{C8,P}} = 10.76$  Hz, C8), 132.4 (C3'), 132.2 (C3), 130.7 (C10), 129.1 (C7), 128.1 ( $^3J_{\text{C8,P}} = 10.76$  Hz, C9), 125.4 (C6'), 124.9 (C4'), 124.7 (C4), 124.4 (C6), 124.0 (C5'), 123.3 (C5) ppm. – RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 13.00 (s + d,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3.4$  kHz) ppm. – Análisis elemental: exp. 52.72% C, 3.22% H; calc. 52.54% C, 3.29%  $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]_2 \cdot \text{tolueno}$ .

Los cristales obtenidos de los compuestos **1-4** fueron lavados con hexano para liberarlos de la trifenilfosfina remanente de la reacción.

### 6.3 Referencias

- <sup>1</sup> W. L. F. Armarego y D. D. Perrin. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4ª edición. Butterworth Heinemann, Gran Bretaña, 1999.
- <sup>2</sup> B. Flores-Chávez, J. G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López, V. García-Montalvo y E. Aquino-Torres. *Polyhedron* (2009) **28**, 782.
- <sup>3</sup> J. D. Woollins (editor). *Inorganic Experiments*. VCH. Alemania, 1994. p. 101.
- <sup>4</sup> SHELXTL 5.10 Bruker AXS, Inc. Madison. WI. USA, 1998.
- <sup>5</sup> SADABS: Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation, Inc. Madison, WI, 1996.
- <sup>6</sup> E. Aquino-Torres. *Estudio de la capacidad coordinante del ligante tricíclico  $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$  hacia  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  y  $\text{Ni}^{\text{II}}$ : Un ligante tridentado altamente flexible diseñado para la formación de sistemas planos*. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México, 2007.