

Investigación

Compuestos perazufrados de platino(II) con ditioéteres y tiolatos fluorados. Estructuras cristalinas de $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})]$, $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})]$ Y $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})]$

Jorge Bautista,¹ Agustí Bertran,² Sylvain Bernès,³ Ubaldo Duran² y Hugo Torrens^{2*}

¹ Facultad de Farmacia, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Ciudad Universitaria, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62210 Cuernavaca, Morelos, México.

² División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., México. Tel / fax 56223724; E-mail: torrens@servidor.unam.mx

³ Centro de Química, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Boulevard 14 Sur 6303, San Manuel, 72570 Puebla, Puebla, México.

A la memoria del Dr. Francisco Giral González, entrañable maestro y amigo

Recibido el 12 de noviembre del 2002; aceptado el 14 de febrero del 2003

Resumen. En este artículo se describen la síntesis y caracterización de los compuestos *cis*-[$\text{PtCl}_2(\text{R}_f\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SR}_f)$], $\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_5, p\text{-SC}_6\text{HF}_4, o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}, m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}, p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}, m\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$, y las reacciones de estos compuestos con $(\text{SC}_6\text{F}_5)^-$ y $(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)^-$ que generan *cis*-[$\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{R}_f\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SR}_f)$] y *cis*-[$\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{R}_f\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SR}_f)$], $\text{R}_f = o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}, m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}, p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}, m\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$. Para estos compuestos, los datos de RMN de ^{19}F obtenidos a diferentes temperaturas, muestran la presencia e interconversión de isómeros *syn* y *anti*, consistente con un cambio conformacional rápido del metalociclo y una inversión de configuración lenta en los átomos de azufre del ditioéter. Se describen también las estructuras cristalinas y moleculares de los compuestos [$\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})$], [$\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})$] y [$\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})$], determinadas mediante difracción de rayos-X.

Palabras clave: Fluorotiooles, fluorotioéteres, platino, TVRMN, rayos-X.

Introducción

La química de coordinación de compuestos azufrados —tiolatos, tioéteres, etcétera— es un área en desarrollo desde hace décadas. Su interés nace de la importancia que este tipo de compuestos tiene en procesos catalíticos, de dehidrodesulfuración de petróleo, en sistemas biológicos, y en síntesis química, entre muchos otros. La química equivalente con ligantes fluorados [1,2], es mucho más joven, proporcionalmente menos conocida, pero no menos relevante, sobre todo considerando que los compuestos fluorados juegan cada día un papel más prominente en la farmacología moderna [3], el diseño de nuevos materiales [4] y la catálisis en el área de compuestos organofluorados [5].

Además de la relevancia apuntada arriba, nuestro interés en compuestos fluoroazufrados tiene dos componentes regionales: México es un importante productor mundial tanto de

Abstract. This paper describes the synthesis and characterization of compounds *cis*-[$\text{PtCl}_2(\text{R}_f\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SR}_f)$], $\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_5, p\text{-SC}_6\text{HF}_4, o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}, m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}, p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}, m\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$, and the reactions of these compounds with $(\text{SC}_6\text{F}_5)^-$ and $(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)^-$ yielding *cis*-[$\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{R}_f\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SR}_f)$] and *cis*-[$\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{R}_f\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SR}_f)$], $\text{R}_f = o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}, m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}, p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}, m\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$. Variable temperature ^{19}F RMN of these complexes, show the presence and interconversion of *syn* and *anti* isomers, consistent with a fast flipping of the metalocycle ring and a slow inversion of configuration at the sulfur atoms of the dithioether. The molecular and crystalline structures of compounds [$\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})$], [$\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})$] and [$\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})$], solved by X-ray diffraction are also described.

Key words: Fluorothiooles, fluorothioethers, platinum, VTNMR, X-ray.

azufre como de fluorita [6], —materia prima para la obtención del flúor— y el esfuerzo apuntado a estos dos recursos naturales nos es intelectualmente grato.

Hidrógeno y flúor son dos especies isolobales, cuyo intercambio es la base de innumerables procesos químicos. Esta sustitución tiene dos consecuencias generales. La primera es topológica, producto del cambio de dimensiones entre hidrógeno y flúor. La segunda es electrónica, derivada de la diferencia en el carácter electroatractor entre ambos átomos. Es posible generalizar, *grosso modo*, que una molécula perfluorada es estereoquímicamente semejante a su análoga normal y que, sin embargo, electrónicamente es totalmente distinta. La actividad química derivada de cambios morfológicos es apenas alterada mientras que la actividad dependiente de parámetros electrónicos puede llegar a ser opuesta.

Nuestro interés en la química de los metales de transición con ligantes fluoroazufrados tiene muchos años y uno de los

temas que nos ocupa de modo recurrente es el de los centros metálicos unidos exclusivamente a átomos de azufre o perazufrados [7]. En este artículo, se describen la síntesis y caracterización de los compuestos *cis*-[PtCl₂(R_fSCH₂CH₂SR_f)], R_f = C₆F₅ **1**, *p*-SC₆HF₄ **2**, *o*-SC₆H₄F **3**, *m*-SC₆H₄F **4**, *p*-SC₆H₄F **5**, y *m*-SC₆H₄(CF₃) **6**, precursores de los compuestos perazufrados *cis*-[Pt(SC₆F₅)₂(R_fSCH₂CH₂SR_f)] R_f = *o*-SC₆H₄F **7**, *m*-SC₆H₄F **8**, *p*-SC₆H₄F **9**, *m*-SC₆H₄(CF₃) **10** y *cis*-[Pt(*p*-SC₆HF₄)₂(R_fSCH₂CH₂SR_f)] R_f = *o*-SC₆H₄F **11**, *m*-SC₆H₄F **12**, *p*-SC₆H₄F **13**, *m*-SC₆H₄(CF₃) **14**, el estudio de RMN de ¹⁹F-^{{1}H} a diferentes temperaturas y las estructuras cristalinas y moleculares de [Pt(SC₆F₅)₂(*p*-C₆H₄FSCH₂CH₂-*p*-SC₆H₄F)] **9**, [Pt(*p*-SC₆HF₄)₂(*o*-C₆H₄FSCH₂CH₂-*o*-SC₆H₄F)] **11** y [Pt(*p*-SC₆HF₄)₂(*p*-C₆H₄FSCH₂CH₂-*p*-SC₆H₄F)] **13**, determinadas mediante difracción de rayos-X.

Resultados y discusión

Los compuestos con fórmula general [PtX₂(RSCH₂CH₂SR)] pueden originar diferentes isómeros generados, como se muestra en la Fig. 1, por la posición relativa de los substituyentes del azufre entre sí -*syn* y -*anti*- y/o respecto a la configuración del ciclo PtS₂C₂, isómeros **A**, **B** y **C**.

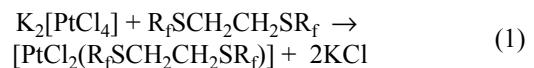
En disolución y a temperatura ambiente, los isómeros **A**, **B** y **C** son, en general, indistinguibles mediante RMN, porque el movimiento del anillo PtS₂C₂ es demasiado rápido para la escala de tiempo de esta espectroscopía. Existen algunos ejemplos con substituyentes R con gran demanda estérica, que permiten detectar estas distintas configuraciones de la cadena —SCR₂CR₂S— a muy bajas temperaturas [8] pero, normalmente, lo único que es posible estudiar, es el promedio dinámico de ambos estereoisómeros, representados por **1** y **2** en la Fig. 1.

Por otro lado, los isómeros *syn* y *anti* de la Fig. 1, también pueden interconvertirse mediante el proceso conocido como *inversión de configuración* [9] en los átomos de azufre. Esta inversión requiere energías entre 40 y 80 KJ mol⁻¹ por lo que a temperatura ambiente ambos isómeros pueden, normalmente, determinarse de manera experimental mediante RMN [9, 10].

Para cada uno de los substituyentes utilizados en este trabajo, el sistema magnético que los define y las señales esperadas en sus respectivos espectros de RMN de ¹⁹F-^{{1}H} son los siguientes: SC₆F₅, A₂B₂C, tres absorciones —*ortho*, *meta* y *para*, con una proporción 2:2:1; *p*-SC₆HF₄, A₂B₂X, dos absorciones —*ortho* y *meta*, con una proporción 1:1; *o*-SC₆H₄F y *m*-SC₆H₄F, ABCDX una absorción; *p*-SC₆H₄F, A₂B₂X, una absorción y *m*-SC₆H₄(CF₃) ABCDX₃, una absorción. SC₆F₅ y *p*-SC₆HF₄ son sistemas de segundo orden y experimentalmente se obtiene la multiplicidad esperada para cada señal. El resto de los grupos SR_f, desacoplados de protón, generan espectros de primer orden. La Tabla 1 reúne los datos de RMN de ¹⁹F-^{{1}H} para los compuestos **1** a **14**.

Compuestos [PtCl₂(R_fSCH₂CH₂SR_f)]

La reacción de los bisulfuros R_fSCH₂CH₂SR_f en los que R_f = C₆F₅, *p*-SC₆HF₄, *o*-SC₆H₄F, *m*-SC₆H₄F, *p*-SC₆H₄F, *m*-SC₆H₄(CF₃), con disoluciones de K₂[PtCl₄] en mezclas acetona-agua, reacción (1), producen los compuestos del tipo *cis*-[PtCl₂(R_fSCH₂CH₂SR_f)], **1** a **6**, obtenidos como sólidos microcristalinos amarillos, estables al aire y solubles en acetona y diclorometano.



Todos los productos son diamagnéticos como se espera para compuestos de platino (II) con una geometría cuadrada plana.

Aunque en espectroscopia vibracional se anticipa la presencia de dos absorciones originadas en los enlaces Pt-Cl para una configuración *cis*, experimentalmente solo se observa una banda ancha sin definición, en el intervalo 330-310 cm⁻¹, probablemente como resultado de la sobreposición de las absorciones esperadas para los isómeros *syn* y *anti*, junto con las correspondientes a los enlaces (Pt-S) que también se presentan, normalmente, en el intervalo 300-350 cm⁻¹ [11]. Los espectros de IR son útiles en función de la caracterización de los compuestos, ya que muestran la presencia tanto de los ligantes como del fragmento PtCl₂. Sin embargo, dada la anchura relativa de las bandas esta espectroscopia resulta insensible a cambios estructurales y por lo tanto solo se informa de las absorciones más relevantes, de los compuestos **1** a **14**, para fines de identificación.

Los espectros de RMN son mucho más informativos sobre las estructuras adoptadas por estos compuestos en disolución. Los compuestos **1** a **6** muestran espectros de RMN consistentes con la presencia de isómeros *syn* y *anti* como se muestra en la Fig. 1.

La presencia de solo dos isómeros requiere que los cambios conformacionales del anillo metalado, sea rápido en la escala de tiempo de RMN, de otra manera, si los isómeros del anillo fuesen distinguibles, sería posible detectar tres diferentes isómeros.

Los isómeros *syn* y *anti* pueden interconvertirse por un proceso de inversión de configuración en los átomos de azufre. A temperatura ambiente, ambos isómeros se encuentran en equilibrio con distinta abundancia relativa como se muestra en la Tabla 1 para cada compuesto. Es importante señalar que la existencia de estos isómeros implica que la inversión de configuración no puede ser, únicamente, de manera simultánea en ambos átomos de azufre.

A partir exclusivamente de datos de RMN, no es posible asignar de manera definitiva al isómero específico (*syn* o *anti*) que genera un conjunto particular de señales. Se ha sugerido antes [8] que el isómero con alta abundancia relativa, corresponde con frecuencia al isómero *anti*, ya que esta geometría minimiza las interacciones estéricas entre substituyentes aromáticos. Aunque ésta es una argumentación razonable, esto

Tabla 1. Parámetros de RMN de ^{19}F -{ ^1H } para los compuestos **1** a **14**.

COMPUESTO	I ^a	$\delta^{19}\text{F}$ (R _f SCH ₂) ₂	$\delta^{19}\text{F}$ (R _f S)-	P _A / P _B ^b
[PtCl ₂ (C ₆ F ₅ SCH ₂) ₂] 1	A	<i>o</i> -132.30 <i>m</i> -161.75 <i>p</i> -153.45 <i>o</i> -129.72 <i>m</i> -159.48 <i>p</i> -145.96		3.6
	B			
[PtCl ₂ (<i>p</i> -C ₆ HF ₄ SCH ₂) ₂] 2	A	<i>o</i> -130.48 <i>m</i> -136.29 <i>o</i> -129.82 <i>m</i> -136.62		4.3
	B			
[PtCl ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂) ₂] 3	A	<i>o</i> -106.78 <i>o</i> -106.68		2.4
	B			
[PtCl ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂) ₂] 4	A	<i>m</i> -109.55		1.5
	B			
[PtCl ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂) ₂] 5	A	<i>p</i> -115.14 <i>p</i> -108.95		1.9
	B			
[PtCl ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CF ₃)SCH ₂) ₂] 6	A	<i>m</i> -61.39 <i>m</i> -61.56		1.8
	B			
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂) ₂] 7	A	<i>o</i> -131.90 <i>m</i> -166.45 <i>p</i> -160.72 <i>o</i> -131.23 <i>m</i> -166.21 <i>p</i> -159.91	<i>o</i> -109.31 <i>o</i> -109.89	3.6
	B			
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂) ₂] 8	A	<i>o</i> -132.12 <i>m</i> -166.01 <i>p</i> -159.42 <i>o</i> -131.23 <i>p</i> -164.32 <i>p</i> -160.31	<i>m</i> -111.5 <i>m</i> -111.7	2.4
	B			
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂) ₂] 9	A	<i>o</i> -131.35 <i>m</i> -166.11 <i>p</i> -160.90 <i>o</i> -131.42 <i>m</i> -166.17 <i>p</i> -161.23	<i>p</i> -110.24 <i>p</i> -110.45	2.7
	B			
[Pt(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CF ₃)SCH ₂) ₂] 10	A	<i>o</i> -132.03 <i>m</i> -160.95 <i>p</i> -153.20 <i>o</i> -129.28 <i>m</i> -159.74 <i>p</i> -146.63	<i>m</i> -13.26 <i>m</i> -13.0	2.6
	B			
[Pt(p-SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂) ₂] 11	A	<i>o</i> -131.98 <i>m</i> -142.29	<i>o</i> -109.54 <i>o</i> -109.25	4.1
	B	<i>o</i> -132.21 <i>m</i> -142.99		
[Pt(p-SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂) ₂] 12	A	<i>o</i> -132.19 <i>m</i> -142.49	<i>m</i> -111.82 <i>m</i> -111.71	3.9
	B	<i>o</i> -132.02 <i>m</i> -142.27		
[Pt(p-SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ FSCH ₂) ₂] 13	A	<i>o</i> -132.08 <i>m</i> -142.57	<i>p</i> -110.77 <i>p</i> -110.58	3.8
	B	<i>o</i> -131.96 <i>m</i> -142.23		
[Pt(p-SC ₆ HF ₄) ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CF ₃)SCH ₂) ₂] 14	A	<i>o</i> -125.92 <i>m</i> -136.11	<i>m</i> -13.46 <i>m</i> -13.33	3.8
	B	<i>o</i> -127.23 <i>m</i> -139.27		

^a Isómeros A o B.^b Población del isómero A/Población del isómero B.

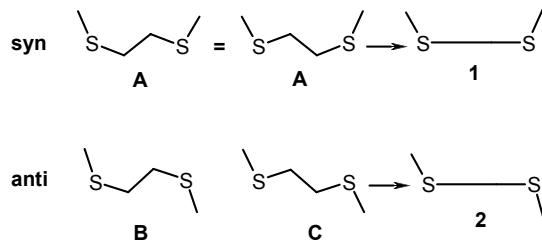


Fig. 1. Isómeros *syn* (A) y *anti* (B y C) derivados de un fragmento $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ dinámico, y *syn* (1) y *anti* (2) generados por un fragmento $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ promedio.

no se refleja en los resultados sobre los compuestos estudiados en este trabajo que muestran grandes diferencias en las proporciones relativas (Intensidad isómero A / intensidad isómero B) que varían de 4.3 para el compuesto 2 a 1.5 para el compuesto 4, a pesar de que los requerimientos estéricos relativos son semejantes.

Como se muestra en la Fig. 2, el espectro de RMN de $^{19}\text{F}-\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1 muestra tres grupos de señales para los isómeros *syn* y *anti* —en un sistema magnético $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}$ — con intensidades relativas 1:3.6. Cada grupo tiene tres absorciones para los núcleos de flúor en posiciones *ortho*, *meta* y *para*, respectivamente, con intensidades relativas de 2:2:1.

El espectro de RMN de $^{19}\text{F}-\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{p-C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{p-C}_6\text{F}_5)]$ 2 muestra dos grupos de señales para los isómeros *syn* y *anti* —en un sistema magnético $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ — con intensidades relativas 1:4.3. Cada grupo tiene dos absorciones para los núcleos de flúor en posiciones *ortho* y *meta* respectivamente, con intensidades relativas de 1:1. Los espectros de RMN de ^1H correspondientes a la zona aromática, también son consistentes con esta asignación y muestran dos tripletes de tripletes de cuasi primer orden.

Los espectros de RMN de $^{19}\text{F}-\{^1\text{H}\}$ de los compuestos $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})]$ 3 a 5, con el núcleo de flúor en las posiciones *ortho*, *meta* y *para*, muestran una sola absorción de RMN para cada isómero en los que las proporciones relativas para cada isómero son 1:2.4 (compuesto 3), 1:1.5 (compuesto 4) y 1:1.9 (compuesto 5).

Finalmente, los espectros de RMN de $^{19}\text{F}-\{^1\text{H}\}$ para el compuesto $[\text{PtCl}_2(m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{SCH}_2\text{CH}_2-m\text{-SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))]$ 6, muestra dos absorciones para $\delta(\text{CF}_3)$, con intensidades relativas 1:1.8 para los isómeros *syn* y *anti*. No se detectan acoplamientos entre protones y núcleos de flúor que, en este caso se encuentran separados por 4 enlaces.

Reacciones de 1 y 2 con $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ y $\text{Pb}(\text{p-SC}_6\text{HF}_4)_2$

Las reacciones de los compuestos $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1 y $[\text{PtCl}_2(\text{p-C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{p-SC}_6\text{HF}_4)]$ 2 con $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ y $\text{Pb}(\text{p-SC}_6\text{HF}_4)_2$ en acetona y a temperatura ambiente, Fig. 3, evolucionan hasta la formación del polímero $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$, informado por Beck *et al.* [12] o el polímero

correspondiente $[\text{Pt}(\text{p-SC}_6\text{HF}_4)_2]_n$, con la liberación de los ligantes disulfuro respectivos.

El seguimiento de esta evolución, mediante RMN de $^{19}\text{F}-\{^1\text{H}\}$ contra tiempo, sugiere la formación de los compuestos $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ y $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{p-C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{p-SC}_6\text{HF}_4)]$ que rápidamente se descomponen en el polímero $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ y los ligantes respectivos. Por su parte, con el tetrafluorobenceno esta reacción es considerablemente más lenta y es posible detectar la formación de los compuestos $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ y $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{p-C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{p-SC}_6\text{HF}_4)]$ que dan lugar a los dímeros $[(\text{p-C}_6\text{HF}_4\text{S})_2\text{Pt}(\mu-\text{SC}_6\text{HF}_4)_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ y $[(\text{p-C}_6\text{HF}_4\text{S})_2\text{Pt}(\mu-\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{p-C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{p-SC}_6\text{HF}_4)]$ probablemente mediante un mecanismo como el que se sugiere en la Fig. 3. Diversos compuestos bimetálicos puenteados por grupos tiolatos, similares a estos, han sido informados previamente por nuestro grupo [13].

Finalmente, estos productos bimetálicos generan el polímero $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2]_n$ con la liberación de los ligantes disulfuro respectivos.

Las especies descritas antes solo existen de manera transiente en disolución y todo intento por obtener muestras sólidas, aun evaporando el disolvente a bajas temperaturas, por ejemplo, conduce exclusivamente al aislamiento de los polímeros y los ligantes respectivos.

Compuestos $[\text{Pt}(\text{SR}_f)_2(\text{R}_f\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SR}_f)]$

Los compuestos del tipo $[\text{Pt}(\text{SR}_f)_2(\text{R}_f\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SR}_f)]$, 7 a 14, se obtuvieron como sólidos microcristalinos amarillos, estables al aire y solubles en acetona y diclorometano, a partir de la reacción de metátesis de los compuestos clorados $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1 y $[\text{PtCl}_2(\text{p-C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{p-SC}_6\text{HF}_4)]$ 2 con la sal de plomo $\text{Pb}(\text{SR}_f)_2$ ($\text{R}_f = \text{o-C}_6\text{H}_4\text{F}$, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ y $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$) adecuada, de acuerdo a la siguiente reacción (2).

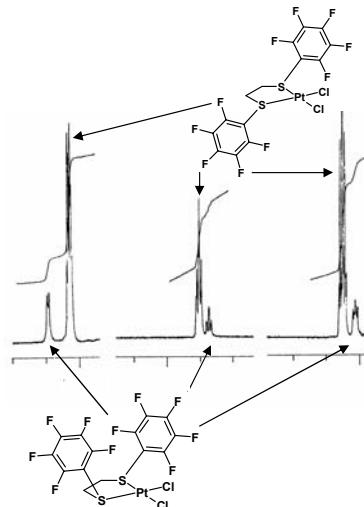


Fig. 2. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}-\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1, mostrando las absorciones de los núcleos *ortho*, *meta* y *para* en los isómeros minoritario (probablemente *syn*) y mayoritario (probablemente *anti*).

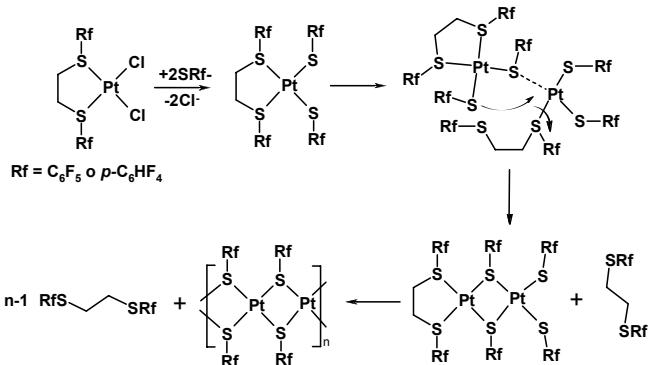


Fig. 3. Posible mecanismo de polimerización de los compuestos $[\text{Pt}(\text{SR}_f)_2(\text{R}_f\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SR}_f)]$ cuando $\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_5$ y C_6HF_4 .

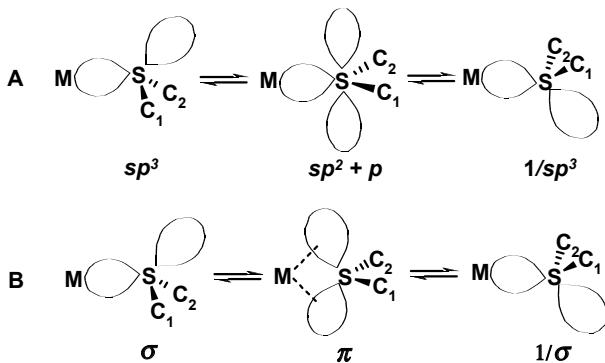
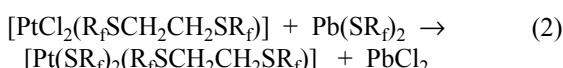


Fig. 4. Posibles mecanismos para la inversión de configuración en átomos de azufre. A: a través de un orbital $sp^3 + p$. B: a través de un enlace π con dos orbitales sp^3 .



Los productos per-azufrados son diamagnéticos como se espera para compuestos de platino(II) con una geometría cuadrada plana. Los espectros de infrarrojo de los compuestos 7 a 14, muestran las bandas características de los ligantes disulfuro y de los fluorobenceniolatos respectivos.

Los espectros de RMN de $^{19}\text{F}-\{\text{H}\}$ de los compuestos 7 a 14, Tabla 1, son consistentes, en todos los casos, con el análisis de los sistemas magnéticos esperados.

Resonancia magnética nuclear a diferentes temperaturas

Los compuestos 7 a 14 se estudiaron mediante RMN de $^{19}\text{F}-\{\text{H}\}$ a diferentes temperaturas entre ca. 20 °C y 40 °C en disoluciones en acetona (temp. eb. = 55 °C) y entre 20 °C 100 °C en disoluciones en dimetilsulfóxido (temp. eb. = 54 °C / 5mm).

En todos los casos, las dos señales que se observan a temperatura ambiente, correspondientes a los isómeros *syn* y *anti*,

se acercan, ensanchan y, eventualmente, coalescen en una señal única al elevar la temperatura. Se ha tomado como la temperatura de coalescencia aquella en la que la señal tiene anchura máxima y curva continua.

La temperatura de coalescencia depende del metal, del substituyente en los átomos de azufre y de la naturaleza de los ligantes *trans* a los átomos de azufre que invierten su configuración. Por ejemplo, en los compuestos de Pt(II) $[\text{PtX}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)]$, análogos a los estudiados en este trabajo, las temperaturas de coalescencia son: 100 °C para X = Cl, 93 °C para X = Br y 87 °C para X = I [14]; mientras que en los compuestos $[\text{PtCl}_2(\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{SR})]$, las temperaturas de coalescencia son: 100 °C para R = Me, 80 °C para R = Et, 95 °C para R = nPr , 92 °C para R = nBu [14] y 130 °C para R = CF_3 [8].

Por lo tanto, la temperatura de coalescencia disminuye en el mismo sentido en que aumenta la influencia *trans* del ligante aniónico ($\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$) ya que el efecto de estas sustituciones resultan en el debilitamiento del enlace S-Pt reduciendo la energía necesaria para la inversión de configuración en el azufre. Por otro lado, la temperatura de coalescencia aumenta con la electronegatividad del substituyente en los átomos de azufre probablemente porque se desfavorecen los intermediarios ($sp^2 + p$) y π , Fig. 4, considerados en los dos mecanismos de inversión de configuración normalmente aceptados.

En acuerdo con estas tendencias, nosotros encontramos que en el intervalo de 20 °C a 110 °C, las señales de los isómeros *syn* y *anti* de los compuestos $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ 1 y $[\text{PtCl}_2(\text{p-C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{-p-SC}_6\text{HF}_4)]$ 2 prácticamente no varían por lo que las temperaturas de coalescencia para estos compuestos son muy superiores a los 110 °C. Desafortunadamente, estos compuestos descomponen rápidamente a altas temperaturas. Por su parte, los compuestos 3 a 6 en los que se ha disminuido la electronegatividad grupal del substituyente en los átomos de azufre, pero en los que ésta electronegatividad es probablemente semejante entre los cuatro ligantes, muestran temperaturas de coalescencia similares, entre 70 y 90 °C, como se especifica en la Tabla 2.

Tabla 2. Temperaturas de coalescencia para los compuestos 1 a 14.

COMPUESTO	Temp °C
$[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2)_2]$ 1	> 110
$[\text{PtCl}_2(\text{p-C}_6\text{HF}_4\text{SCH}_2)_2]$ 2	> 110
$[\text{PtCl}_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2)_2]$ 3	84
$[\text{PtCl}_2(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2)_2]$ 4	73
$[\text{PtCl}_2(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2)_2]$ 5	77
$[\text{PtCl}_2(\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{SCH}_2)_2]$ 6	78
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2)_2]$ 7	40
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2)_2]$ 8	32
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2)_2]$ 9	37
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{SCH}_2)_2]$ 10	35
$[\text{Pt}(\text{p-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2)_2]$ 11	27
$[\text{Pt}(\text{p-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2)_2]$ 12	26
$[\text{Pt}(\text{p-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2)_2]$ 13	32
$[\text{Pt}(\text{p-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{SCH}_2)_2]$ 14	28

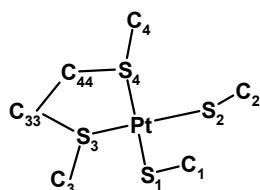


Fig. 5. Numeración utilizada en la Tabla 3 para las distancias y ángulos de enlace en las estructuras cristalinas de los compuestos **9**, **11** y **13**.

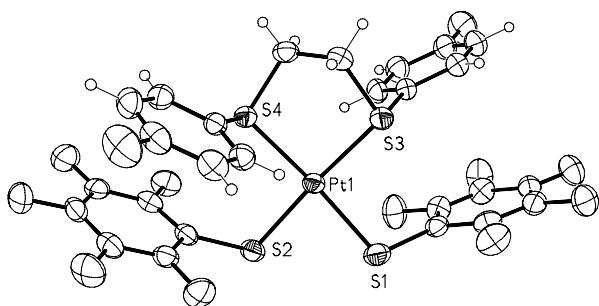


Fig. 6. Diagrama tipo ORTEP del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})]$ **9** con elipsoides vibracionales al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno están representados por esferas de tamaño arbitrario.

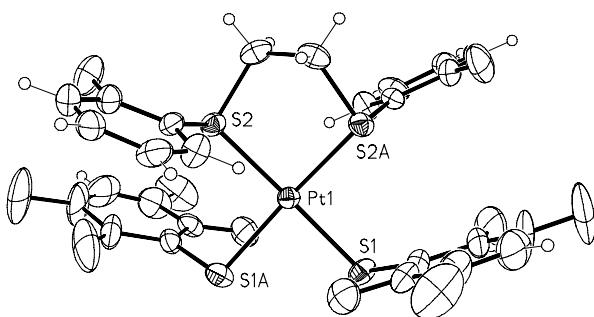


Fig. 7. Diagrama tipo ORTEP del compuesto $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})]$ **11** con elipsoides vibracionales al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno están representados por esferas de tamaño arbitrario. La etiqueta *A* para los átomos S_{1A} y S_{2A} corresponde al operador de simetría $1-x, 1-y, z$.

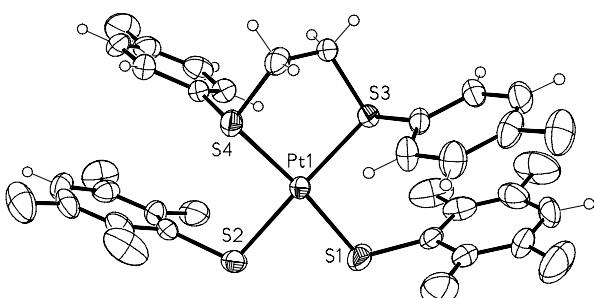


Fig. 8. Diagrama tipo ORTEP del compuesto $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})]$ **13** con elipsoides vibracionales al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno están representados por esferas de tamaño arbitrario.

En contraste, la substitución de los ligantes cloruro por los bencentiolatos (SC_6F_5^-) y ($p\text{-SC}_6\text{HF}_4^-$) reduce las temperaturas de coalescencia en casi 70 °C. Dado el intervalo en que se presentan las temperaturas de coalescencia para estos compuestos, estas fueron determinadas tanto en acetona como en dimetilsulfóxido deuterados. No existe ninguna diferencia significativa entre las temperaturas de coalescencia determinadas en cada uno de estos disolventes y por lo tanto, el mecanismo de inversión de configuración es probablemente un mecanismo no disociativo e independiente del disolvente.

Estructuras moleculares

La obtención de cristales únicos de los compuestos $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})]$ **9**, $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})]$ **11** y $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-}p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})]$ **13**, permitió realizar los estudios de difracción de rayos X correspondientes. Para facilitar la comparación de los parámetros cristalográficos de estos compuestos, la Fig. 5 muestra la numeración utilizada en la Tabla 3 que reúne las principales distancias y ángulos de las moléculas **9**, **11** y **13**. Los diagramas tipo ORTEP para cada una de estas moléculas se muestran en las Figs. 6, 7 y 8.

Las tres moléculas presentan a los átomos centrales de platino unidos a dos átomos de azufre de los ligantes aniónicos con distancias, en el caso del complejo **9**, Pt-S₁, 2.3133 (19) y Pt-S₂, 2.3170(17) Å, prácticamente iguales y a dos átomos de azufre de cada ligante quelato con distancias, también en el caso de **9**, Pt-S₃, 2.3014(17) y Pt-S₄, 2.2982(16) Å, de nuevo similares aunque ligeramente menores a las anteriores. Los ángulos en este núcleo central y la posición del átomo de platino en el plano formado por los cuatro átomos de azufre, forman, prácticamente un cuadrado perfecto.

También en los tres casos, los substituyentes R_f de los átomos de azufre se encuentran alternados en relación al plano S₄ en una configuración *anti* indicando que probablemente esta distribución espacial es la menos conflictiva en términos estéricos y correspondería con la estructura asignada, por RMN de ¹⁹F-^{{1}H}, al isómero predominante en disolución. Esto contrasta con las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{PtCl}_2(\text{CF}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCF}_3)]$ [15], $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CF}_3)\text{CH}(\text{CF}_3)\text{SCH}_3)]$ [16], $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CF}_3)\text{CH}(\text{CF}_3)\text{SCH}_3)]$ [17] y $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{SCF}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)]$ [18] en que, con substituyentes en el azufre considerablemente menores, estos se encuentran mutuamente *syn*.

Los ángulos C-S-Pt (106.2 °, promedio) muestran que las geometrías alrededor de los átomos de azufre son piramidales y muy cercanos a la estructura tetraédrica (109.5 °) y por lo tanto cada átomo de azufre puede considerarse con una hibridación formal *sp*³.

Una característica notable de estas estructuras, es el hecho de que el arreglo molecular parece estar estabilizado o, al menos influenciado, por interacciones intermoleculares, involucrando átomos de F. Por otra parte, se verifica claramente el concepto de semejanza desde el punto de vista

estereoquímico, descrito en la introducción. Así, los complejos **9** y **13**, a pesar de tener ligantes tiolatos de fórmulas distintas, cristalizan con parámetros de red muy parecidos y con el mismo grupo espacial (Tabla 4). En el caso de **11**, con un ditioéter sustituido en la posición *ortho*, aparece un cambio de simetría cristalina, sin cambios importantes en la geometría molecular, con respecto a **9** y **13**.

Parte experimental

Todas las operaciones experimentales se llevaron a cabo bajo atmósferas de dinitrógeno libre de oxígeno utilizando líneas dobles de vacío / dinitrógeno con técnicas y aparatos Schlenk. Los disolventes se secaron y degasificaron utilizando técnicas publicadas previamente [19].

Los ligantes disulfuro $R_fSCH_2CH_2SR_f$ ($R_f = C_6F_5$, *p*-SC₆HF₄, *o*-SC₆H₄F, *m*-SC₆H₄F, *p*-SC₆H₄F, *m*-SC₆H₄(CF₃)) [20], los tiolatos de plomo Pb(SR_f)₂ ($R_f = C_6F_5$, *p*-SC₆HF₄, *o*-SC₆H₄F, *m*-SC₆H₄F, *p*-SC₆H₄F, *m*-SC₆H₄(CF₃)) [21] y [PtCl₂(C₆F₅SCH₂CH₂SC₆F₅)] [8, 22] se prepararon de acuerdo con los métodos publicados en la literatura.

Los nuevos compuestos se caracterizaron mediante espectroscopía vibracional IR, determinada en el intervalo 4000-300 cm⁻¹ con un espectrómetro Perkin-Elmer 1330 con estación de datos 1300, en pastillas de CsI.

Los análisis elementales fueron determinados por Galbraith Labs. Inc., E.U.

Los espectros de RMN de ¹H y de ¹⁹F-{¹H} se registraron utilizando espectrómetros Varian 360 y/o Varian NT360 operando a 360 MHz y 282.23 MHz respectivamente por Spectral Data Services Inc (Illinois, E.U.) a partir de disoluciones de acetona-D₆ o (CD₃)₂SO, los desplazamientos químicos son relativos a TMS $\delta = 0$ (¹H) y a CCl₃F $\delta = 0$ (¹⁹F), positivos a bajo campo. Para el control de la temperatura en la cámara se uso una unidad estándar que fue verificada periódicamente con un termocople para asegurar que la temperatura se mantuviera dentro del intervalo de 1 ± °C.

Los espectros FAB se obtuvieron en un espectrómetro de masas JEOL SX102 operando con un voltaje de aceleración de 10 kV. Las muestras fueron desorbiadas de una matriz de alcohol nitrobencílico usando átomos de Xenón de 3 keV. Las mediciones de masa en FAB se llevaron a cabo con una resolución de 3000 usando barridos de campo magnético y la matriz de iones como material de referencia, o con barridos del campo eléctrico con el pico de la muestra flanqueada por dos (polietilenglicol o ioduro de cesio) iones de referencia.

Para cada uno de los tipos de compuestos descritos en este trabajo, [PtCl₂(R_fSCH₂CH₂SR_f)], [Pt(SC₆F₅)₂(R_fSCH₂CH₂SR_f)] y [Pt(*p*-SC₆HF₄)₂(R_fSCH₂CH₂SR_f)] a continuación se ejemplifica un procedimiento detallado de su síntesis.

Síntesis de *cis*-[PtCl₂(*p*-C₆HF₄SCH₂CH₂-*p*-SC₆HF₄)] **2**

0.08 g (0.19 mmol) de potasio tetracloroplatinato(II) K₂[PtCl₄], se disolvieron en una mezcla de agua (5 cm³) y acetona (5 cm³). El disulfuro *p*-C₆F₄HSCH₂CH₂-*p*-SC₆F₄H, (0.075 g, 0.19 mmol) disuelto en acetona (20 cm³) se añadió gota a gota a la disolución de la sal metálica. El color de la disolución cambia lentamente de rojo a amarillo con precipitación de microcristales y después de 24 h a temperatura ambiente el acetona se evaporó en la línea de vacío. El precipitado amarillo del *cis*-[PtCl₂(*p*-C₆HF₄SCH₂CH₂-*p*-SC₆HF₄)] **2** (0.10 g, 0.16mmol,) se filtró y lavó con agua fría y el sólido se seco al vacío, a temperatura ambiente, por 4 h. Los datos físicos y espectroscópicos más relevantes para cada uno de los compuestos obtenidos son: **1**, microcristales amarillos, rend. 86 %, pf 243-245 °C, IR (past. CsI) 1520, 1490-1480, 1095, 970, 865, 330-320 cm⁻¹, FAB⁺ m/z: 692[M]⁺, Anal. C 24.1 %, H 0.6 %, S 9.22 %, calcd para C₁₄H₄Cl₂F₁₀S₂Pt, C 24.29 %, H 0.58 %, S 9.26 %. **2**, microcristales amarillos, rend 76 %, pf 236-237 °C, IR (past. CsI) 1490, 1230, 1180, 1130, 920, 850, 330-320 cm⁻¹, FAB⁺ m/z: 656[M]⁺, Anal. C 25.5 %, H 1.02 %, S 9.58 %, calcd para C₁₄H₆Cl₂F₈S₂Pt, C 25.62 %, H 0.92 %, S 9.77 %. **3**, microcristales amarillos, rend 81 %, pf > 290 °C, IR (past. CsI) 1470, 1260, 840, 760, 330-310 cm⁻¹, FAB⁺ m/z: 548[M]⁺. Anal. C 30.4 %, H 1.9 %, S 11.49 %, calcd

Tabla 3. Principales distancias y ángulos para los compuestos [Pt(SC₆F₅)₂(*p*-C₆H₄FSCH₂CH₂-*p*-SC₆H₄F)] **9**, [Pt(*p*-SC₆HF₄)₂(*o*-C₆H₄FSCH₂CH₂-*o*-SC₆H₄F)] **11** y [Pt(*p*-SC₆HF₄)₂(*p*-C₆H₄FSCH₂CH₂-*p*-SC₆H₄F)] **13**.

Enlace	Distancia (Å)			Átomos	Ángulo (°)		
	9	11	13		9	11	13
Pt-S ₁	2.3133(19)	2.3142(*)	2.299(3)	S ₁ -Pt-S ₂	82.66(7)	85.26(14)	81.11(14)
Pt-S ₂	2.3170(17)	2.314(2)	2.313(3)	S ₃ -Pt-S ₄	89.68(6)	89.97(12)	89.67(10)
Pt-S ₃	3.3014(17)	2.288(2)	2.299(3)	S ₁ -Pt-S ₄	174.19(6)	173.86(7)*	173.92(13)
Pt-S ₄	2.2982(16)	2.288(2)*	2.289(3)	S ₂ -Pt-S ₃	175.66(6)	173.86(7)	176.3(2)
S ₁ -C ₁	1.745(7)	1.751(9)*	1.757(11)	Pt-S ₁ -C ₁	108.2(2)	104.0(3)*	110.1(4)
S ₂ -C ₂	1.771(6)	1.751(9)	1.757(11)	Pt-S ₂ -C ₂	106.4(2)	104.0(3)	107.1(4)
S ₃ -C ₃₃	1.786(7)	1.781(8)	1.782(11)	Pt-S ₃ -C ₃	102.4(2)	103.4(3)	103.5(3)
S ₃ -C ₃	1.820(7)	1.826(13)	1.837(10)	Pt-S ₄ -C ₄	102.6(2)	103.4(3)*	102.2(4)
S ₄ -C ₄₄	1.796(6)	1.781(8)*	1.793(11)	Pt-S ₃ -C ₃₃	110.0(2)	109.3(3)	111.4(4)
S ₄ -C ₄	1.821(7)	1.826(13)*	1.831(11)	Pt-S ₄ -C ₄₄	107.5(2)	109.3(3)*	109.0(4)

* Operador de simetría utilizado para generar átomos enlazados: 1-*x*, 1-*y*, *z*.

Tabla 4. Datos cristalográficos de los compuestos $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-p-SC}_6\text{H}_4\text{F})]$ **9**, $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{o-SC}_6\text{H}_4\text{F})]$ **11** y $[\text{Pt}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FSCH}_2\text{CH}_2\text{-p-SC}_6\text{H}_4\text{F})]$ **13**.

Compuesto	9	11	13
Formula empírica	$\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{PtS}_4$	$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{F}_{10}\text{PtS}_4$	$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{F}_{10}\text{PtS}_4$
Grupo espacial	$\text{P}2_1 / n$	$\text{P}6_2$	$\text{P}2_1 / n$
<i>a</i> , Å	7.7897(8)	14.8407(9)	7.5587(8)
<i>b</i> , Å	12.5298(12)	14.8407(9)	12.637(1)
<i>c</i> , Å	28.518(3)	10.6765(11)	28.561(4)
β , deg	93.681(8)		92.40(1)
<i>V</i> , Å ³	2777.7(5)	2036.4(3)	2725.9(5)
<i>Z</i>	4	3	4
ρ_{calc} g cm ⁻³	2.094	2.054	2.046
μ , cm ⁻¹	54.5	55.6	55.4
<i>t</i> , °C	23	23	23
R_1^{a} % [$F_o > 4 \sigma(F_o)$]	3.55	3.18	5.65
wR ₂ ^b % [datos completos]	8.86	10.04	14.37

^a $R = \sum |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$. ^b $wR = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / w(F_o^2)]^{1/2}$; esquema de ponderación *w*: SHELX97 [24].

para $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{C}_{12}\text{F}_2\text{S}_2\text{Pt}$, C 30.67 %, H 2.2 %, S 11.69 %. 4, microcristales amarillos, rend 77 %, pf 233-234 °C, IR (past. CsI) 1590-1580, 1470, 1220, 870, 780, 680, 330-310 cm⁻¹, FAB⁺ m/z: 548[M]⁺, Anal. C 29.4 %, H 2.1 %, S 11.5 %, calcd para $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{C}_{12}\text{F}_2\text{S}_2\text{Pt}$, C 30.67 %, H 2.2 %, S 11.69 %. 5, microcristales amarillos, rend 84 %, pf 280-282 °C, IR (past. CsI) 1590, 1490, 1240, 1220, 1155, 830, 330-310 cm⁻¹, FAB⁺ m/z: 548[M]⁺, Anal. C 30.2 %, H 1.9 %, S 11.74 %, calcd para $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{C}_{12}\text{F}_2\text{S}_2\text{Pt}$, C 30.67 %, H 2.2 %, S 11.69 %. 6, microcristales amarillos, rend 88 %, pf > 290 °C, IR (past. CsI) 1480, 1435, 1420, 1240, 1170, 910, 890, 850, 710, 360, 320-300 cm⁻¹, FAB⁺ m/z: 648[M]⁺, Anal. C 29.2 %, H 1.74 %, S 9.87 %, calcd para $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{C}_{12}\text{F}_6\text{S}_2\text{Pt}$, C 29.64 %, H 1.87 %, S 9.89 %.

Síntesis de *cis*-[Pt(SC₆F₅)₂(p-C₆H₄FSCH₂CH₂-p-SC₆H₄F)] **9**

[PtCl₂(p-C₆H₄FSCH₂CH₂-p-SC₆H₄F)] (0.082 g, 1.5 mmol) y Pb(SC₆F₅)₂ (0.091 g, 1.5 mmol), se disolvieron en acetona (5 cm³). El color de la disolución cambia entre tonos de amarillo con precipitación de PbCl₂ y después de 24 h a temperatura ambiente se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo *cis*-[Pt(SC₆F₅)₂(p-C₆H₄FSCH₂CH₂-p-SC₆H₄F)] **7** (0.11 g, 1.2 mmol). Los datos físicos y espectroscópicos más relevantes para cada uno de los compuestos obtenidos son: **7**, microcristales amarillos, rend. 86 %, pf > 290 °C, IR (past. CsI) 1507, 1478, 1086, 974, 858, 760 cm⁻¹, FAB⁺ m/z: 875[M]⁺, Anal. C 35.7 %, H 1.8 %, S 13.7 %, calcd para $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{S}_4\text{Pt}$, 35.66 %, H 1.38 %, S 14.64 %. **8**, microcristales amarillos, rend 76 %, pf > 290 °C, IR (past. CsI) 1520, 1480, 1210, 871, 771, 682 cm⁻¹, FAB⁺ m/z: 875[M]⁺, Anal. C 35.5 %, H 1.2 %, S 14.3 %, calcd para $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{S}_4\text{Pt}$, C 35.66 %, H 1.38 %, S 14.64 %. **9**, microcristales amarillos, rend 81 %, pf > 290 oC, IR (past. CsI) 1510, 1480, 1240, 1088, 974, 858, 834 cm⁻¹, FAB⁺ m/z:

875[M]⁺, Anal. C 36.43 %, H 1.48 %, S 15.07 %, calcd para $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{S}_4\text{Pt}$, 35.66 %, H 1.38 %, S 14.64 %. 10, microcristales amarillos, rend 77 %, pf > 290 °C, IR (past. CsI) 1508, 1480, 1326, 1130, 1084, 976, 856 cm⁻¹, FAB⁺ m/z: 975[M]⁺, Anal. C 34.4 %, H 1.2 %, S 13.3 %, calcd para $\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{F}_{16}\text{S}_4\text{Pt}$, C 34.47 %, H 1.24 %, S 13.14 %.

Síntesis de *cis*-[Pt(p-SC₆HF₄)₂(p-C₆H₄FSCH₂CH₂-p-SC₆H₄F)] **13**

[PtCl₂(p-C₆H₄FSCH₂CH₂-p-SC₆H₄F)] (0.082 g, 1.5 mmol) y Pb(p-SC₆HF₄)₂ (0.085 g, 1.5 mmol), se disolvieron en acetona (5 cm³). El color de la disolución cambia entre tonos de amarillo con precipitación de PbCl₂ y después de 24 h a temperatura ambiente se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo *cis*-[Pt(p-SC₆HF₄)₂(p-C₆H₄FSCH₂CH₂-p-SC₆H₄F)] **13** (0.102 g, 1.2 mmol). Los datos físicos y espectroscópicos más relevantes para cada uno de los compuestos obtenidos son: **11**, microcristales amarillos, rend. 86 %, pf > 290 °C, IR (past. CsI) 1628, 1591, 1486, 1470, 1224, 1169, 1123, 911, 887, 833, 766, 712, 633 cm⁻¹, FAB⁺ m/z: 839[M]⁺, Anal. C 37.36 %, H 1.87 %, S 15.76 %, calcd para $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{F}_{10}\text{S}_4\text{Pt}$, C 37.19 %, H 1.68 %, S 15.27 %. **12**, microcristales amarillos, rend 76 %, pf > 290 °C, IR (past. CsI) 1624, 1592, 1480, 1428, 1220, 1168, 910, 886, 846, 782, 710, 678 cm⁻¹, FAB⁺ m/z: 839[M]⁺, Anal. C 36.98 %, H 1.88 %, S 15.60 %, calcd para $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{F}_{10}\text{S}_4\text{Pt}$, C 37.19 %, H 1.68 %, S 15.27 %. **13**, microcristales amarillos, rend 81 %, pf > 290 °C, IR (past. CsI) 1626, 1586, 1482, 1430, 1226, 1172, 910, 886, 832, 712 cm⁻¹, FAB⁺ m/z: 839[M]⁺, Anal. C 37.14 %, H 1.85 %, S 15.25 %, calcd para $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{F}_{10}\text{S}_4\text{Pt}$, C 37.19 %, H 1.68 %, S 15.27 %. **14**, microcristales amarillos, rend 77 %, pf > 290 °C, IR (past. CsI) 1726, 1626, 1595, 1483, 1416, 1322, 1271, 1168, 1126, 1070, 909, 795, 710, 694 cm⁻¹, FAB⁺ m/z: 939[M]⁺, Anal. C 35.58 %, H 1.47 %, S 13.42 %, calcd para $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{F}_{14}\text{S}_4\text{Pt}$, C 35.79 %, H 1.5 %, S 13.65 %.

Los datos cristalográficos de los compuestos **9**, **11** y **13**, se muestran en la Tabla 4. Las intensidades se midieron usando radiación de grafito monocromatizada $Mo-K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) con difractómetros Siemens P4 / PC [23], de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, UNAM (**13**), de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del IPN (**11**) y de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Ciencias Químicas, U.A.N.L. (**9**). Los datos se midieron hasta una resolución correspondiente a $2\theta = 60^\circ$ para **11** y a $2\theta = 50^\circ$ para **9** y **13** y fueron corregidos por los efectos de absorción, indizando las caras del cristal (**11**) o bien de manera semi-empírica, con base a la medición de barridos- ψ . Las estructuras fueron resueltas por métodos directos [24] y refinadas anisotrópicamente excepto para los átomos de hidrógeno (posiciones calculadas), sin restricciones ni constricciones sobre los parámetros geométricos. En los tres casos, las relaciones entre el número de parámetros refinados y el número de datos empleados fue mayor a 12. Se aplicaron esquemas de ponderación adecuados en los tres refinamientos. Los datos cristalográficos completos (archivos CIF) se depositaron en la CCDC, con claves 196583 (**9**), 196584 (**11**) y 196585 (**13**). Los datos de difracción están disponibles vía internet en <http://www.ccdc.cam.ac.uk> o vía el autor principal.

Agradecimientos

Agradecemos a DGAPA-UNAM el apoyo otorgado a través de proyecto IN116001.

Referencias

1. Torrens, H. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *196*, 331.
2. Redón, R.; Cramer, R.; Bernes, S.; Morales-Morales, D.; Torrens, H. *Polyhedron.*, **2001**, *20*, 3119.
3. Spracklin, D.K.; Kharasch, E.D. *Chem. Res. Toxicol.*, **1996**, *9*, 696.
4. Martin, E.; Torrens, H.; Tovilla, J. *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **2000**, *44*, 108.
5. Redón, R.; Torrens, H.; Wang, Z.; Morales-Morales, D. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *654*, 16.
6. Informe Anual de Comercio Exterior, Banco de México, México 2001.
7. Cruz-Garritz, D.; Martin, E.; Mayoh, M.A.; Smith, A.J.; Torrens, H. *Trans. Met. Chem.*, **1991**, *16*, 236.
8. Cross, R.J.; Rycroft, D.S.; Sharp, D.W.A.; Torrens, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2434.
9. Abel, E.W.; Bhargava, S.K.; Orrel, K.G. *Prog. Inorg. Chem.*, **1984**, *32*, 1.
10. Shaver, A.; Morris, S.; Turrin, R.; Day V.M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3622.
11. Adams, D.D.; Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold, London, **1967**.
12. Beck, W.; Tadros, S. Z. *Anorg Allg. Chem.* **1979**, *375*, 231. Beck, W.; Stetter, K.H.; Tadros, S.; Schwarzhans, K.E. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3944.
13. Rivera, G.; Bernes, S.; Rodriguez de Barbarin, C.; Torrens, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5575.
14. Cross, R.J.; Dalgleish, I.G.; Smith, G. J.; Wardle, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 992.
15. Cross, R.J.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K.W.; Rycroft, D.S.; Sharp, D.W.A.; Solomun, T.; Torrens, H. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 291.
16. Hunter, W.N.; Muir, K.W.; Sharp, D.W.A. *Acta Cryst.* **1984**, *C40*, 37.
17. Martin, E.; Toledo, B.; Torrens, H.; Lahoz, F.J.; Terreros, P. *Polyhedron*, **1998**, *17*, 4091.
18. Cano, O.; Leal, J.; Quintana, P.; Torrens, H. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *89*, L9.
19. Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakaro, T.K. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, 4a Ed., Techniques of Chemistry, Vol II, Wiley-Interscience, N.Y. **1970**.
20. Bertran, A.; del Rio, F.; Torrens, H. *Sulfur Lett.*, **1992**, *15*, 11.
21. a) Peach, M.E. *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2699. B) Bertran, A.; Garcia, J.; Martin, E. P. Sosa, H. Torrens, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **1993**, *37*, 185.
22. Ainscough, E.W.; Brodie, A.M.; Larsen, N.G.; Gin, A.; Weiner, M.A. *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, *53*, L271.
23. Fait, J. XSCAnS Users Manual, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI **1991**.
24. G.M. Sheldrick, SHELX97 Users Manual, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.