



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

REACTIVIDAD DE CLORO- Y NITRO-TIOFENOS
FRENTE A COMPLEJOS DE (Pt. Pd y Ni)(O),
CON TRISRIETILFOSFINA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

GEORGINA

MIRALRIO

GOMEZ



MEXICO, D. F.

1998



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

267727

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dra. Lena Ruiz Azuara.

VOCAL: Dr. Hugo Torrens Miquel

SECRETARIO: Dr. Juventino García Alejandre.

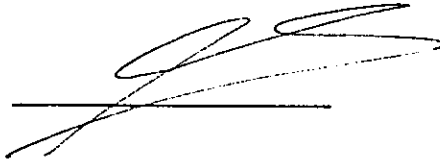
PRIMER SUPLENTE: M en C. Jorge Morgado Moreno.

SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Noé Zuñiga Villareal

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, laboratorio 304.

Asesor: Dr. Juventino García Alejandre.

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke, positioned above a solid horizontal line.

Sustentante: Georgina Miralrio Gómez.

A handwritten signature in black ink, appearing as a dense cluster of vertical and diagonal strokes, positioned above a solid horizontal line.

A mis padres:

Por el cariño y dedicación que siempre me han brindado.

A mis hermanos:

Paty, Gabriela y Octavio,

por los grandes momentos que hemos construido,

toda una vida.

Con cariño.

Agradecimientos

Un especial agradecimiento a mi asesor, Dr. Juventino García por su invaluable orientación y guía en la realización de este trabajo, y por su amistad.

A los habitantes del laboratorio 304: A Plinio, Jorge, Alma, Federico, Alexander, Geras, Maira, Chela, Caro y Chuy, por todo el apoyo, las enseñanzas y los buenos cuates.

Con un especial cariño a Alejandro, por estar junto a mí en todo momento.

A mis amigos: Mauro, Luis, Enrique, Adriana, Edith e **Ismael**.

Quienes con su apoyo y amistad hicieron de esta estancia un gran placer.

A los profesores Lena Ruiz y Hugo Torrens, el tiempo empleado en la revisión de esta tesis, así como sus atinadas observaciones.

Finalmente deseo agradecer a la U.N.A.M y a la Facultad de Química, todo lo que me dieron

INDICE

	Página
Abreviaturas	i
Introducción	1
Objetivos	4
Hipótesis	5
Capítulo I. Antecedentes	
1.1 Coordinación de tiofenos con metales de transición	6
1.2 Inserción de complejos metálicos al enlace C,S del anillo tiofenico	12
1.3 Efectos estericos y electronicos de los sustituyentes en el anillo tiofénico	21
Capítulo II Método Experimental	
2.1 Instrumentación	26
2.2 Síntesis de los compuestos $[M(PEt_3)_3]$	
2.2.1 Síntesis de Pt(0): $[Pt(PC_2H_5)_3]_3$	27
2.2.2 Síntesis de Pd(0): $[Pd(PC_2H_5)_3]_3$	28
2.2.3 Síntesis de Ni(0): $[Ni(PC_2H_5)_3]_3$	29
2.3 Reacciones de obtención de los metalaciclos	
Reacciones con $[Pt(PC_2H_5)_3]_3$	
2.3.1 Síntesis de $[Pt(C,S-3CIT)(PEt_3)_2]$	31
2.3.2 Síntesis de $[Pt(C,S-2CIT)(PEt_3)_2]$	32
2.3.3 Síntesis de $[Pt(C,S-3NO_2T)(PEt_3)_2]$	33
Reacciones con $[Pd(PC_2H_5)_3]_3$	
2.3.4 Síntesis de $[Pd(C,S-3CIT)(PEt_3)_2]$	34
2.3.5 Síntesis de $[Pd(C,S-2CIT)(PEt_3)_2]$	35
2.3.6 Síntesis de $[Pd(C,S-3NO_2T)(PEt_3)_2]$	36
Reacciones con $[Ni(PC_2H_5)_3]_3$	
2.3.7 Síntesis de $[Ni(C,S-3CIT)(PEt_3)_2]$	37

2.3.8 Síntesis de $[\text{Ni}(\eta^1\text{-T})(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$	38
2.3.9 Síntesis de $[\text{Ni}(\eta^1\text{-2NO}_2\text{T})(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$	39
Capítulo III. Resultados y discusión	
Compuestos de platino	
3.1 Compuesto $[\text{Pt}(\text{C,S-3CIT})(\text{PEt}_3)_2]$	40
3.2 Compuesto $[\text{Pt}(\text{C,S-2CIT})(\text{PEt}_3)_2]$	55
3.3 Compuesto $[\text{Pt}(\text{C,S-3NO}_2\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$	61
3.4 Compuesto $[\text{Pt}(\text{C,S-2NO}_2\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$	70
Compuestos de paladio	
3.5 Compuesto $[\text{Pd}(\text{C,S-3CIT})(\text{PEt}_3)_2]$	74
3.6 Compuesto $[\text{Pd}(\text{C,S-2CIT})(\text{PEt}_3)_2]$	87
3.7 Compuesto $[\text{Pd}(\text{C,S-3NO}_2\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$	95
Compuestos de níquel	
3.8 Compuesto $[\text{Ni}(\text{C,S-3CIT})(\text{PEt}_3)_2]$	102
3.9 Compuesto $[\text{Ni}(\eta^1\text{-T})(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$	108
3.10 Compuesto $[\text{Ni}(\eta^1\text{-2NO}_2\text{T})(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$	114
Conclusiones	121
Bibliografía	122
Anexo	125

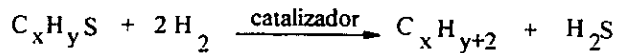
ABREVIATURAS

Cp	η^5 -ciclopentadienilo (C ₅ H ₅)
Cp*	η^5 -pentametilciclopentadienilo (C ₅ Me ₅)
T	Tiofeno
BT	Benzotiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
3-CIT	3-clorotiofeno
2-CIT	2-clorotiofeno
3-NO ₂ T	3-nitrotiofeno
2-NO ₂ T	2-nitrotiofeno
HDS	Hidrodeshidrogenación
PEt ₃	Trisietilfosfina [P-(CH ₂ -CH ₃) ₃]
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
COSY	Correlación homonuclear de desplazamientos químicos
HETCOR	Correlación heteronuclear de desplazamientos químicos
η	Hapto
δ	Desplazamiento químico
ppm	Partes por millón
Hz	Hertz
s	singlete
d	Doblete

dd	Doble de dobles
m	Multiplete
v	frecuencia
diphos	$(\text{Ph})_2\text{-P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}(\text{Ph})_2$
diop	orto-isopropilidem-2,3-dihidroxi-1,4 bisdifenilfosfino butano

INTRODUCCION

La reacción de hidrodesulfuración (HDS) forma parte del proceso de hidrotratamiento del petróleo y se define como la eliminación de azufre de compuestos organoazufrados presentes en este combustible fósil, a través de su conversión a ácido sulfhídrico, en presencia de un catalizador, de acuerdo con la siguiente reacción general⁽¹⁾:



La reacción de HDS es de gran importancia debido principalmente a las siguientes razones:

a) prevenir el envenamiento de los catalizadores que son utilizados en reacciones subsecuentes de refinación como el crackeo y la reformación, b) reducir la cantidad de óxidos de azufre introducidos en la atmósfera, por la combustión de algunos productos provenientes del petróleo y c) eliminar el fuerte olor en los productos de refinación.

En el petróleo crudo el azufre se encuentra en varios tipos de compuestos como tioles, sulfuros, disulfuros y especies aromáticas como tiofeno (T), benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT) (figura 1.1) siendo éstas tres últimas especies muy difíciles de eliminar y más aún sus metilderivados.

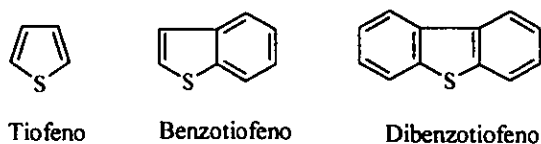


Figura 1.1. Tiofeno y sus derivados aromáticos

Los catalizadores utilizados industrialmente en el proceso de HDS son a base de sulfuro de molibdeno, MoS_2 , soportado en Al_2O_3 con la adición de algún otro metal como promotor (cobalto o níquel)⁽²⁾. La disponibilidad y el bajo costo del molibdeno hacen que este sea la base del catalizador de mayor uso a nivel industrial, sin embargo se sabe que catalizadores a base de otros metales como Ru, Rh, Ir, Pt, Pd y Ni presentan una alta actividad catalítica para hidrodesulfurar especies menos reactivas⁽³⁾.

A pesar de que la reacción de HDS es una de las de mayor aplicación a nivel industrial en todo el mundo, el mecanismo de reacción no ha sido aclarado totalmente. No se sabe como interactúan el catalizador, el H_2 y las especies organoazufradas, ni tampoco se conoce con certeza como influyen los aspectos estéricos o electrónicos dentro de la adsorción de las moléculas orgánicas sobre la superficie. Es por esto que, varias áreas de la química, se han preocupado por desarrollar modelos de HDS que puedan aumentar el conocimiento de los pasos elementales de esta reacción.

Actualmente las reacciones homogéneas de tiofenos con complejos de metales de transición, constituyen un modelo, utilizado para tratar de elucidar el mecanismo de HDS.

Resulta de particular interés las adiciones oxidativas de apertura del anillo tiofeno, donde se tienen trabajos con metales en bajos estados de oxidación (Co, Rh, Ir, ó Ru) para la

formación de tiometalaciclos^(19,23,24). En estudios recientes con Pt (0), se a encontrado que un modo de activación de tiofeno y metil tiofenos (3-metiltiofeno, 2 -metiltiofeno), es la reacción que involucra la ruptura del enlace C-S por la inserción del complejo [Pt(PEt₃)₃] formando especies denominadas tioplatinaciclos^(27,31) (figura 1.2). En el se describe la importancia que presenta los aspectos estéricos y electrónicos que pueden alterar la reactividad de estas especies organoazufradas.

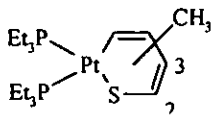


Figura 1.2. Metiltioplatinaciclo

Con base en estos antecedentes, la orientación esencial de este trabajo de tesis, es estudiar la reactividad de tiofenos sustituidos por grupos electroatrayentes (3-clorotiofeno, 2-clorotiofeno, 2-nitrotiofeno y 3-nitrotiofeno) con los complejos de [Pt(PEt₃)₃], [Pd(PEt₃)₃] y [Ni(PEt₃)₃], como una forma de estudiar los aspectos que marcan la diferencia en reactividad de las especies organicas, así como comparar la estabilidad de los tiometalaciclos o especies obtenidas debido a las diferencias de los tres centros metálicos.

OBJETIVOS

General

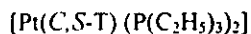
Estudiar la reactividad de cloro- y nitro-tiofenos frente a complejos metálicos de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$ y $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$, examinando diversas condiciones de reacción.

Específicos

- Síntesis de los complejos metálicos $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$ y $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$.
- Establecer las condiciones de reacción que permitan la activación de las especies tiofénicas frente a los complejos de $\text{Pt}(0)$, $\text{Pd}(0)$ y $\text{Ni}(0)$.
- Caracterizar los productos principales de las reacciones de los complejos $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$, $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$ frente a 3-CIT, 2-CIT y NO_2T
- Analizar los parámetros estéricos y electrónicos que afectan a las reacciones estudiadas y a sus correspondientes productos

HIPÓTESIS

Si los compuestos tiofeno y metiltiofeno (2-MeT, 3-MeT), pueden activarse mediante el complejo $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, para dar los correspondientes tioplatinaciclos del tipo:



donde T= tiofeno, 2-MeT y 3-MeT

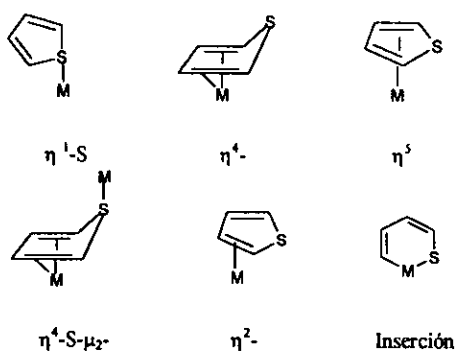
entonces se espera que utilizando una estrategia similar, los complejos equivalentes de Ni(0), Pd(0) y Pt(0), reaccionen con especies tiofenicas: 3-clorotiofeno, 2-clorotiofeno, 2-nitrotiofeno y 3 nitrotiofeno, obteniendose los tiometalaciclos correspondientes.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 Coordinación de tiofenos con metales de transición

Hasta ahora la mayoría de los estudios mecanísticos llevados a cabo tanto en catálisis heterogénea, como en sistemas organometálicos, toman al tiofeno como molécula modelo. La estructura del tiofeno reportada por Angelici⁽⁴⁾ muestra que existe una deslocalización de los electrones π del anillo, lo que le confiere un carácter aromático, de acuerdo a lo anterior, los sitios más probables de coordinación al tiofeno se encuentra en los enlaces $C_{(2)} = C_{(3)}$, $C_{(4)} = C_{(5)}$ y S, donde la densidad electrónica se encuentra presumiblemente concentrada. Los modos de coordinación del tiofeno a centros metálicos discretos o cúmulos dependen del tipo de ligante que acompaña al metal y varían dependiendo del metal. Así los tipos de interacción que se han identificado o propuesto se observan en el esquema (1).



Esquema 1. Tipos de enlaces del tiofeno a metales de transición

Se sugiere que algunos de estos tipos de interacciones, esten involucrados en la activación del tiofeno en las superficies catalíticas que operan en el proceso de HDS. De aquí la importancia de conocer la forma de coordinación y de activación de estas moléculas por centros metálicos. Con este motivo varios grupos de investigación realizan diversos estudios con la finalidad de entender el mecanismo ó forma de activación de estas moléculas hacia centros metálicos.

Uno de los primeros complejos $\eta^1\text{-S-T}$ caracterizado, fue reportado por Shuman⁽⁵⁾ y colaboradores, quienes lograron determinar la estructura del compuesto: $[(\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{T}))]$ (figura 1.3), posteriormente se reportaron las estructuras de $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2\text{T}]^{(6)}$ y $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{ReT}]^{(6b)}$

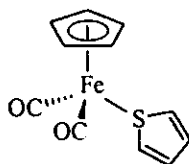


Figura 1.3 Coordinación $\eta^1\text{-S}$

La caracterización de estos compuestos fue muy importante ya que lograron determinar que el enlace del centro metálico al átomo de S del anillo no es planar, como se esperaba; sino piramidal, ocasionando que el metal se encuentre fuera del mismo plano del anillo tiofénico. Para explorar más sobre este efecto, Goodrich⁽⁷⁾ y su grupo sintetizaron otra serie de complejos, pero ahora cambiando el sustituyente azufrado (benzo y dibenzotiofeno), observaron que estos compuestos: $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{BT})]$ y $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{DBT})]$ presentan el

mismo efecto piramidal en el enlace M-S, con ello confirmaron que la inclinación producida en este enlace no es ocasionado por el tipo de sustituyente azufrado (figura 1.4).

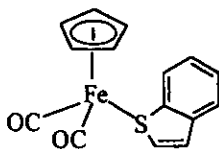


Figura 1.4.Estructura [Cp*(CO)₂Fe(BT)]

En base a lo anterior sugieren que la presencia de este fenómeno se asocia a que el átomo de azufre actúa como un donador de 2e⁻, y para todos los casos la interacción del enlace M-S es muy débil; lo que ocasiona que el tiofeno pueda ser desplazado fácilmente por otros ligantes⁽⁸⁾.

Pocos compuestos que presentan coordinación η^2 -T han sido identificados, ya que estos se encuentran en equilibrio con la forma η^1 -T. Se ha observado que este comportamiento se presenta en complejos con BT: [Cp*(CO)₂ReBT] sintetizado por el grupo de Angelici⁽⁹⁾ (figura 1.5). Cabe señalar que la ocurrencia de este equilibrio produce la hidrogenación de un alqueno [C₂-C₃] del anillo tiofénico.

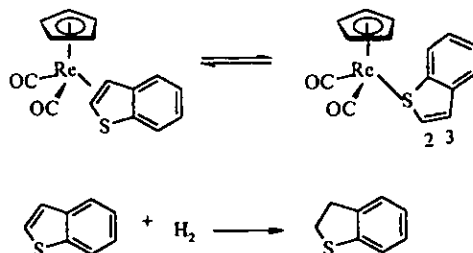
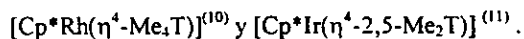


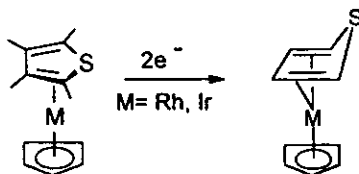
Figura 1.5 Equilibrio $\eta^1 \rightleftharpoons \eta^2$ del complejo $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{ReBT}]$

La presencia de este equilibrio es considerado uno de los primeros pasos en la reacción de HDS del BT, para este último se sugiere que puede hidrogenarse a través de la adición de un metal en bajo estado de oxidación, produciendo dihidrobenzotiofeno.

Solo dos complejos η^4 -T han sido caracterizados a la fecha:



Estos compuestos son obtenidos por reducción de $2e^-$ en complejos η^5 -T (ec. 1.1)



ec. 1.1

En ambas estructuras se observó que el átomo de azufre se inclina fuera del plano de los cuatro átomos que conforman el anillo tiofénico, produciendo un ángulo de 42° . Esta inclinación provocada por el átomo de S, ocasiona, que se produzca una conjugación de

ligante tipo dieno conjugado, existiendo una variación entre un doble y un enlace sencillo (figura 1.6).

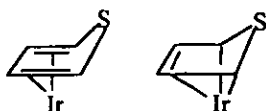


Figura 1.6 Representación de las formas resonantes en la coordinación η^4 -T.

En contraste la poca capacidad de donación del azufre del tiofeno libre; el azufre en complejos η^4 -T muestra ser un excelente donador y por lo tanto presenta la capacidad de coordinar varios ácidos de Lewis, incluyendo metales de transición, dando origen a la forma de coordinación η^4 ,S- μ_2 -T y η^4 ,S- μ_3 -T. En este tipo de complejos uno de los metales se coordina a través del dieno conjugado y el átomo de azufre en forma puenteado al otro metal, un ejemplo de este tipo de estructura son reportados por Angelici⁽¹²⁾ figura 1.7

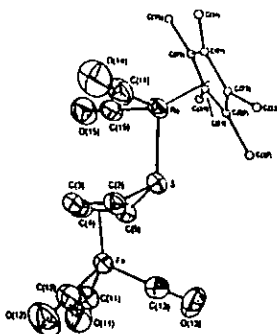


Figura 1.7 Estructura $(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-S-}\mu_2\text{-T})\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$

Otros trabajos reportados sugieren que la coordinación $\eta^5\text{-T}$ representa una de las formas más estables de enlace de tiofeno hacia los complejos de transición. Este comportamiento se debe principalmente a que los 5 átomos del anillo, se unen al metal, comparado a un sistema hidrocarbonado- π normal, esto ocasiona que el enlace producido sea más fuerte y con mayor estabilización.

Existen muchos compuestos η^5 reportados, por ejemplo: $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\eta^5\text{-T})]^{(13)}$ (ver figura 1.8) $[(\text{Me}_4\text{T})\text{RuCl}_3]\text{S}^{+(14)}$, $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\eta^5\text{-T})_3]^{+(15)}$, $[\text{Ru}(\text{Me}_4\text{T})_2]^{2+ (14)}$.

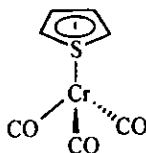


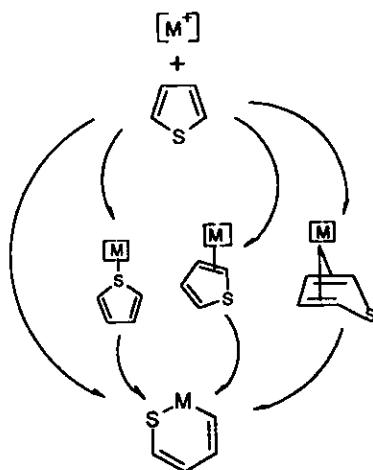
Figura 1.8 Estructura $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\eta^5\text{-T})]$

De acuerdo a la alta estabilización que presenta esta forma de coordinación, se propone^(4,2) que pueda ser esta, la forma que predomina en la superficie activa del catalizador.

1.2 Inserción de complejos metálicos al enlace C-S del anillo tiofénico

En la búsqueda por conocer la interacción de los complejos metálicos de transición con las moléculas tiofénicas, ha llevado a conocer una gran variedad de geometrías de coordinación, así como las reacciones involucradas en dichos complejos. Uno de los estudios más importantes, en esta área se ha enfocado a las reacciones que involucran la apertura del anillo aromático del tiofeno, producido por la adición oxidativa del complejo metálico.

Varios grupos de investigación han reportado, que la estabilidad que presentan algunas formas de coordinación del tiofeno a centros metálicos, puede dar origen a la inserción del metal en el anillo tiofénico, ocasionando una ruptura en el enlace C-S. Lo anterior queda esquematizado a continuación. Esquema (2)



Esquema(2). Rutas de formación de metalociclos.

Estudios realizados por el grupo de Angelici⁽¹⁶⁾ reportan que a través de la reducción de $2e^-$ del compuesto $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-2,5-Me}_2\text{T})$ se transforma a una coordinación η^4 formando el complejo $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-2,5-Me}_2\text{T})$. Especie substancialmente más reactiva, que con especies básicas, tales como Al_2O_3 ó Et_3N , catalizan una reacción de isomerización, produciendo la apertura en el anillo $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C,S-2,5-Me}_2\text{T})$ en donde el metal ha sido insertado en el enlace C-S del anillo de tiofeno, formando un anillo planar de 6 miembros (figura 1.9).

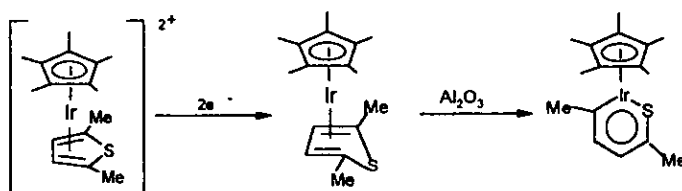


Figura 1.9 Reacción de isomerización del complejo $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-2,5-Me}_2\text{T})$

Por otra parte Bianchini y Sanchez-Delgado describen que el complejo $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^4\text{-benceno})]$ reacciona con tiofeno y dibenzotiofeno, para dar los correspondientes metalaciclos denominados iridatiobencenos: $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^2\text{-C,S-C}_4\text{H}_4\text{S})]^{(17)}$ y $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^2\text{-C,S-C}_8\text{H}_6\text{S})]^{(18)}$ respectivamente (figura 1.10).

De acuerdo con sus resultados establecen que sistemas metálicos ricos en electrones favorecen la apertura del anillo tiofénico.

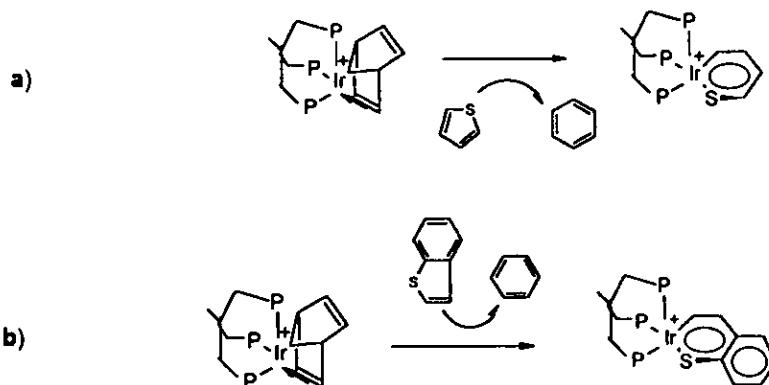


Figura 1.10 Inserción del complejo $((\text{trifos})\text{Ir}(\eta^4\text{-benceno}))^+$, en el enlace C-S de a) T y b) BT para formar iridatiobencenos.

Estudios reportados por el mismo grupo⁽¹⁷⁾ sugieren que la apertura del anillo de los complejos de iridatiobenceno, pueden ser atacados por una fuente de hidruros, dando origen a la formación del hidruro metálico (Tioiridacilo), a través de un aumento de temperatura ocurre una isomerización en el complejo, produciendo el butadienolato correspondiente. Ellos informan que si un exceso de HCl_6 se adiciona al complejo, ocurre la desulfuración del producto formando 1,3-butadieno y los isómeros 1 y 2 butanotioles (figura 1.11). Ellos proponen que esta reacción puede ser una aproximación al proceso de HDS.

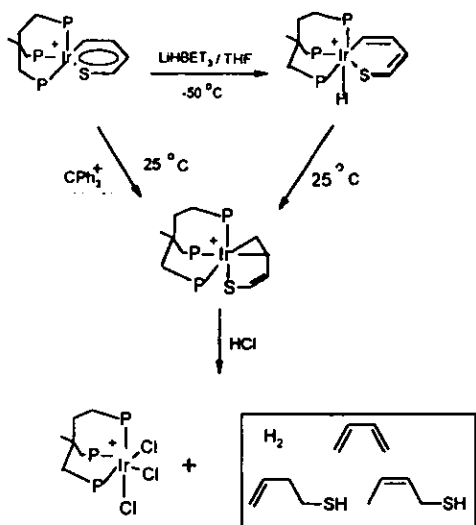
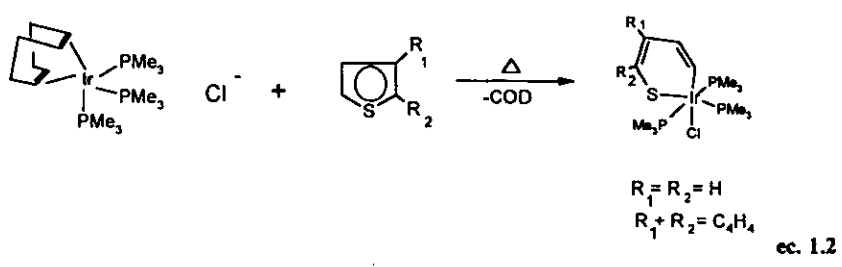


Figura 1.11. Formación del compuesto de iradadienbenzeno, y su posterior desulfurización.

En otro tipo de trabajos, reportados por Selnau y Merola⁽¹⁹⁾ se discute la apertura del anillo de T y BT por el complejo [(COD)Ir(PMe₃)₃]Cl para dar el tioiradaciclo (ec. 1.2).



Por otro lado Jones⁽²⁰⁾ en sus estudios con Rh, describe la existencia de complejos $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C,S-T})]$ y sus derivados metilados. Para ello propone la formación de especies intermediarias para llevar a cabo la adición oxidativa del metal al enlace C-S. Sugiere que puede ocurrir por tres etapas (figura 1.12). La primera implica una inserción directa del metal en el enlace C-S. El segundo mecanismo involucra primero una coordinación η^2 del tiofeno al metal, y posteriormente la inserción del metal. Finalmente se propone una coordinación η^1 entre el centro metálico y el átomo de azufre tiofénico, seguido por una migración al carbono α para dar origen a la ruptura en el enlace C-S.

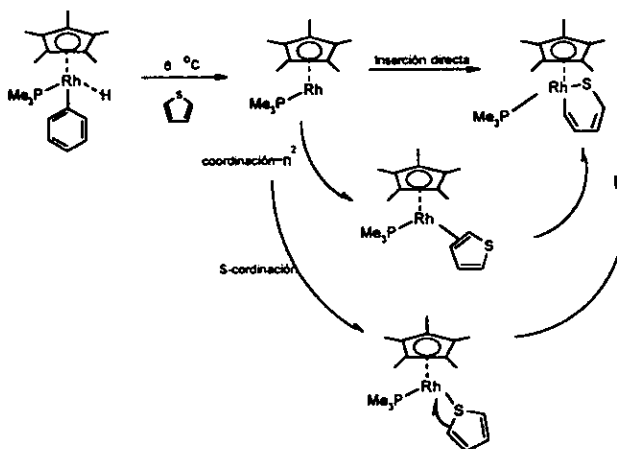


Figura 1.12. Representación de intermediarios involucrados en la formación del complejo $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C,S-T})]$

Además de estos complejos existen estudios en otros sistemas que involucran compuestos dinucleares con metales de Fe, Rh y Co. Estas especies muestran una tendencia similar a la reacción de inserción en el enlace C-S.

Historicamente, uno de los primeros trabajos fué realizado por el grupo de Stone⁽²¹⁾, quienes reportan que el tiofeno reacciona con $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ para dar origen a la formación del complejo $[\text{Fe}_2\text{C}_4\text{H}_4(\text{CO})_6]$. Subsecuentes trabajos⁽²²⁾ demostraron que esta reacción procede vía formación de tioferoles $[\text{Fe}_2\text{SC}_4\text{R}_4(\text{CO})_6]$, donde por una conversión del ferroí, produce la eliminación del azufre, en forma de sulfuro de hierro (figura 1.13).

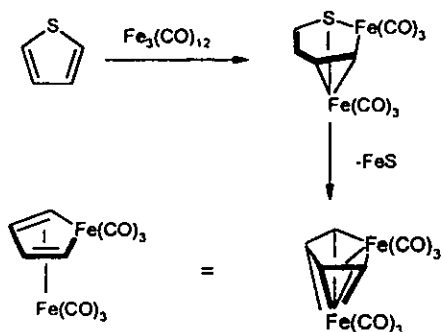


Figura 1.13 .Mecanismo de desulfurización del compuesto de $[\text{Fe}_2\text{C}_4\text{H}_4(\text{CO})_6]$.

Ellos sugieren que el mecanismo es promovido en base a los siguientes puntos.

- i) El metal de transición interviene en dos procesos en la desulfurización del tiofeno. El primero estabiliza al producto hidrocarbonado y el segundo acepta a el átomo de azufre.
- ii) La parte hidrocarbonada es estabilizada en forma de un metalociclo que estructuralmente se asemeja a la estructura del tiofeno.
- iii) Las moléculas intermediarias son estabilizadas en un ambiente bimetalico.

En otro trabajo Rauchfuss⁽²³⁾ informa que a través de una termolisis del complejo

$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})]$ se obtiene el compuesto dimérico; la inserción en el enlace C-S, es producida por uno de los centros metálicos (figura 1.14).

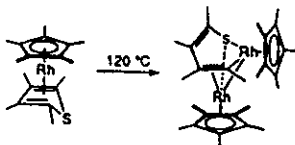


Figura 1.14. Apertura del anillo del compuesto de Rh.

La reacción de $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{(24)}$ con tiofeno da un producto similar de apertura del anillo, estructuralmente caracterizado (figura 1.15).

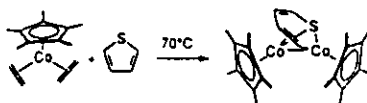


Figura 1.15. Compuesto bimetalico de Co.

Con la finalidad de conocer la reactividad que presentan estas especies, se han propuesto diversas condiciones de reacción. Entre ellas, las reacciones fotoquímicas han sido empleadas como un medio de formación de metalaciclos.

Trabajos reportados por Jones²⁵ (figura 1.16a) y Buys²⁶ (figura 1.16b) sugieren que por medio de reacciones fotoquímicas en complejos de Cp_2WH_2 y $\text{Fe}(\text{dmpe})_2\text{H}_2$ con tiofeno se genera la formación del producto de inserción en el enlace C-S.

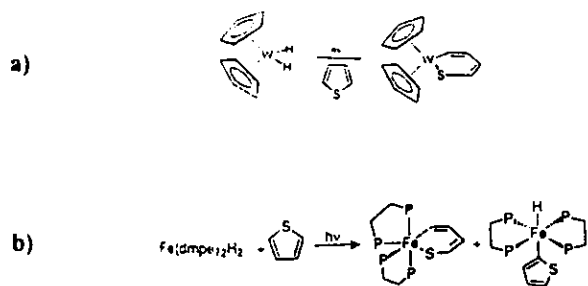


Figura 1.16 Reacciones fotoquímicas de los complejos Cp_2WH_2 y $Fe(dmpe)_2H_2$

En un estudio reciente realizado por nuestro grupo de trabajo se reporta la reactividad encontrada para el complejo de platino (0): $[Pt(P(C_2H_5)_3)_3]^{(27)}$, especie que se adiciona oxidativamente al enlace C-S del anillo tiofénico: generando especies denominadas tioplatinaciclos. La particularidad de dichos tioplatinaciclos es su reversibilidad, donde el equilibrio de esta reacción es determinado por la naturaleza del ligante, las condiciones de reacción, y los sustituyentes en el anillo tiofénico (figura 1.17).

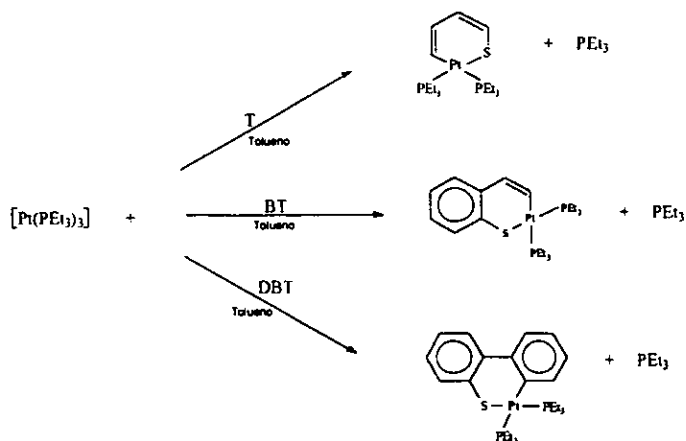


Figura 1.17. Formación de tioplatinaciclos de T, BT y DBT.

La estrategia básica es el uso de complejos con metales ricos en electrones, Pt(0), empleando ligantes con capacidades donadoras σ (aumentan la densidad electrónica sobre el metal). La importancia de estas especies radica en las reacciones subsecuentes con fuentes de hidruro, que llevan al tioplatinacilo, a su disociación en sulfuro de platino, cis-Pt(PEt₃)(SH)(H), y las especies orgánicas desulfuradas: butadieno y buteno proveniente de T (figura 1.18a), etilbenceno y estireno originarios de BT (figura 1.18b), finalmente bifenilo cuya molécula inicial es DBT (figura 1.18c).

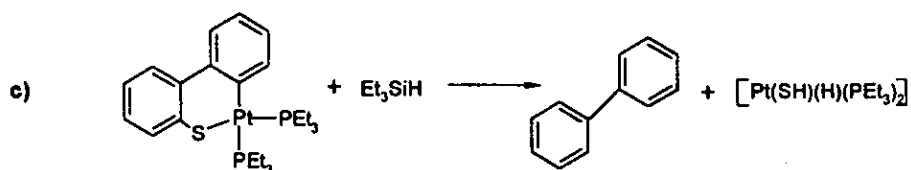
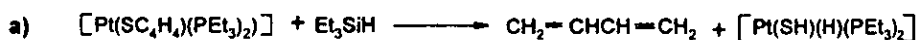


Figura 1.18 Formación de hidrocarburos completamente desulfurizados a partir de a) T, b)BT, c) DBT.

1.3 Efectos estéricos y electrónicos de los sustituyentes en el anillo tiofénico

En los últimos años ha sido de gran interés el estudio de la reactividad de tiofenos sustituidos frente a complejos de metales de transición. Se ha observado que los factores estéricos y electrónicos pueden interferir en la regioselectividad de la inserción del metal en el enlace C-S del tiofeno. Sin embargo, poco se ha dicho acerca de la competitividad selectiva y la relativa estabilidad de los productos de inserción como una función de la naturaleza estérica y electrónica del sustituyente de tiofeno.

En un estudio comparativo en reacciones con diferentes tiofenos sustituidos con el complejo [(triphos)RhH] donde (triphos=MeC-(CH₂PPh₂)₃), realizado por el grupo de Bianchini⁽²⁸⁾, reportan la formación de los productos de inserción al enlace C-S, del anillo tiofénico (figura 1.19).

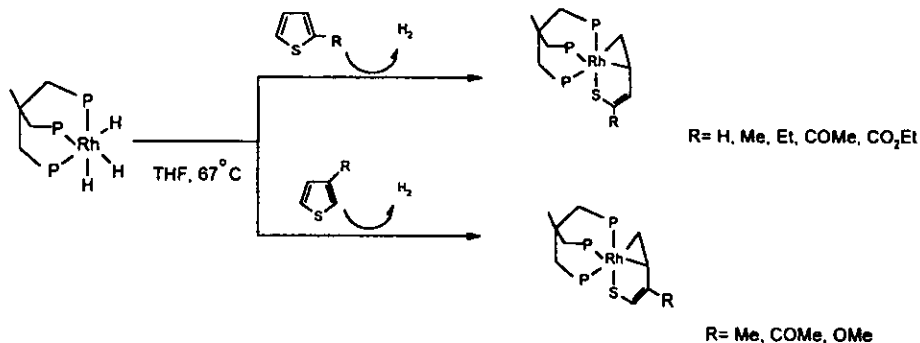


Figura 1.19. Reacciones de apertura de anillo del complejo [(triphos)RhH] frente a tiofenos sustituidos.

Se describe que independientemente de la posición y el carácter electrónico del tipo de sustituyente, se lleva a cabo la apertura del anillo, con la inserción del metal exclusivamente en el enlace C-S, determinado principalmente por el control estérico.

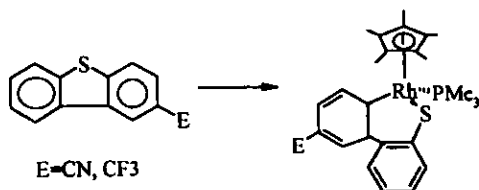
El orden de reactividad competitiva de los sustituyentes del tiofeno con [(triphos)RhH] se presenta de la siguiente manera:



Ellos establecen que esta tendencia puede ser explicada de acuerdo a las siguientes propuestas:

- i) La inserción del metal (Rh) en el enlace C-S es facilitada por la capacidad que presentan los sustituyentes en retirar densidad electrónica del anillo tiofénico.
- ii) La apertura del anillo en el enlace C-S se ve favorecida por el sustituyente en la posición 2, con respecto a la posición 3 del sustituyente.

En otro de sus trabajos, Jones⁽²⁹⁾ informa la reactividad de benzotiofeno sustituido con grupos electroatrayentes con el complejo [(C₅Me₅)Rh(PMe₃)] (figura 1.20).



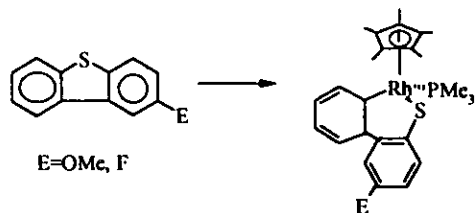


Figura 1.20. Reacción de formación del metalacido de los sustituyentes del DBT con el complejo de Rh.

De acuerdo a los resultados obtenidos, propone que la ruptura del enlace C-S por el complejo de Rh, es visto como una adición oxidativa, promovido por un centro metálico. Sugieren que la selectividad de inserción es producida por factores estéricos, con un poco de efecto electrónico.

Estudios realizados por Harris y Chianelli⁽³⁰⁾, proponen que la selectividad observada por el sustituyente, pueda ser interpretada en términos de la disponibilidad de enlace S del dibenzotiofeno con el complejo de Rh (I). Donde el metal rico en electrones dona densidad electrónica en el orbital LUMO de antienlace C-S, ocasionando la ruptura de dicho enlace (figura 1.21).

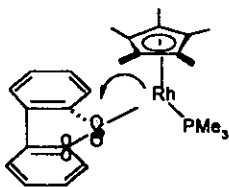


Figura 1.21 Representación del orbital molecular del estado de transición, dando inicio a la ruptura del enlace C-S del DBT sustituido.

No obstante la fuerte donación π por los grupos desactivantes en la posición 2 favorece aún más esta ruptura. Jones menciona que el comportamiento selectivo en grupos electrodonadores, se encuentra determinado por la débil donación σ y por los factores estéricos del grupo metilado.

Finalmente estudios realizados por nuestro grupo de trabajo⁽³¹⁾ reportan las reacciones de activación de tiofenos metilados (2-metiliofeno, 3-metiliofeno) con el complejo $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$. El complejo de Pt(0) se inserta al enlace C-S, del 2-MeT y 3-MeT, vía adición oxidativa, formando los tioplatinaciclos correspondientes (figura 1.22).

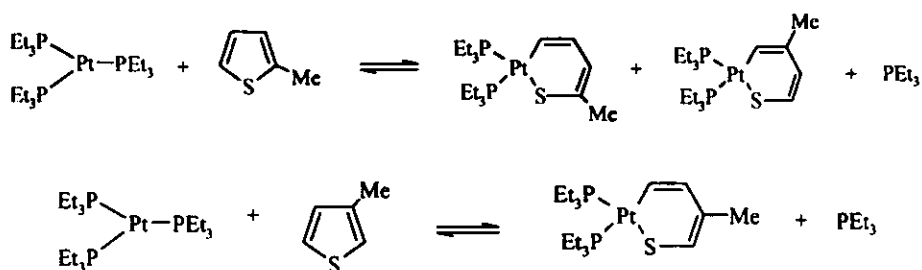


Figura 1.22 Formación de los tiometalaciclos con sustituyentes metilados

En ambas estructuras, se observa que la apertura del anillo tiofénico ocurre por el enlace C-S lejano al carbono sustituido, se sugiere que el factor estérico es quien controle la selectividad de la reacción.

Así mismo proponen que la reacción de activación puede contener la formación de un estado intermedio $\eta^1\text{-S}$ anterior a la adición oxidativa del centro metálico al enlace C-S.

Mediante la determinación de constantes de equilibrio reportan que el orden de estabilidad termodinámico en los complejos disminuye en el orden:



Sin embargo, cinéticamente el equilibrio es alcanzado más rápidamente por el derivado con 3-MeT comparado con 2-MeT.

CAPITULO II

Método Experimental

2.1 Instrumentación.

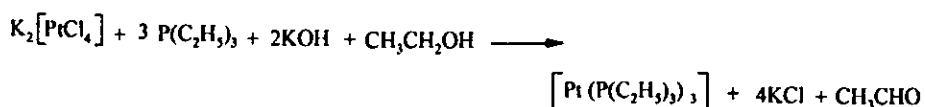
Todas las reacciones se realizaron en línea de vacío, bajo atmósfera de argón, utilizando técnicas estándar Schlenk⁽³²⁾. Los disolventes empleados fueron secados y destilados en el momento de su uso. Para el caso de los disolventes deuterados empleados en RMN fueron secados usando malla molecular No. 4

Todas las sustancias utilizadas fueron grado R. A. Los compuestos $K_2[PtCl_4]$ y $PdCl_2$ fueron adquiridos de **Johnson Matthey**; $3Cl-T$, $2Cl-T$, $2NO_2-T$ y $Ni(COD)_2$ fueron marca **Aldrich** y se utilizaron sin purificación adicional. Los espectros de RMN se obtuvieron en espectrómetros Varian Unity Inova de 300 y/o 500 MHz, los desplazamientos químicos (δ) fueron tomados con referencia al solvente deuterado. La espectrometría de masas se realizó, en un equipo JEOL-SX102A doble sector, geometría inversa, empleando glicerol como matriz, detectando iones positivos (FAB+). El análisis elemental fue realizado por el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sheffield. El espectro de UV-Visible se obtuvo en un espectrofotómetro Hewlett-Packard, de arreglo de diodos Mod. 8453. La espectroscopia de Infrarrojo se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer FITR-1600. Para la caracterización por difracción de rayos X, se utilizó un equipo Siemens P4/PC.

2.2 Síntesis de los compuestos $[M(PEt_3)_3]$

2.2.1 La síntesis del complejo tris(trietilfosfina) de platino (0), se llevó a cabo siguiendo la técnica informada por Yoshida, Matsuda y Otsuka⁽³³⁾.

Reacción:

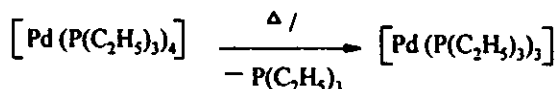
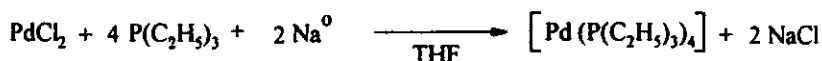


Procedimiento Experimental

En un matraz Schlenk se prepara una solución compuesta de KOH 0.7g (12.5 mmol) y 3 mL de PEt_3 disueltos en una mezcla etanol-agua (30:1). A esta disolución le son agregados 1.5g (3.6 mmol) de $K_2(PtCl_4)$ previamente disueltos en 10 mL de agua. Esta adición se realiza gota a gota. La mezcla es agitada durante una hora a temperatura ambiente y después por otro periodo de tres horas a 60°C. La solución final incolora se concentra al vacío hasta eliminar todo el disolvente. El residuo aceitoso se lava con 3 porciones (de 10 mL c/u) de tolueno destilado. La disolución final es de color naranja y se guarda bajo argón.

2.2.2 La síntesis del complejo tris(trietilfosfina) de paladio (0), se realizó con base al método reportado por Schunn⁽³⁴⁾.

Reacción:



Procedimiento Experimental.

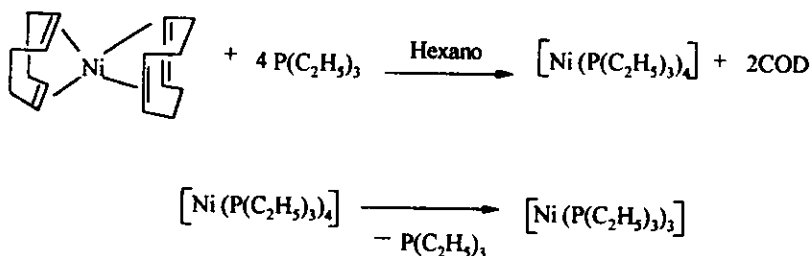
En un matraz tipo Schlenk se colocan 7 mL (4.7 mmol) de trietilfosfina y 40 mL de THF destilado, aparte, en otro matraz se prepara una suspensión con 2.24g (12.6 mmol) de PdCl₂ en 35 mL de THF destilado. Ambas se mezclan y se agita durante 30 minutos, observando cambios de coloración de rojo a amarillo.

Después se adiciona 4.7g (0.120 g-atom.) de Na⁰ metálico en pequeños trozos (previamente lavado en hexano), la mezcla se calienta a reflujo con agitación durante 8 horas, la reacción procede observando un cambio de coloración de amarillo a verde oscuro. Al término de la reacción se evapora el disolvente hasta sequedad y el residuo remanente se lava con 100 mL de hexano destilado. La disolución se concentra a la mitad del volumen inicial (50 mL) y después se adiciona 1.5 mL de P(C₂H₅)₃. La disolución anterior se enfría a -78°C, empleando un baño de hielo seco-acetona durante dos horas, se observa la formación de un precipitado de color amarillo, el disolvente restante se evapora con vacío hasta sequedad. El precipitado observado es el compuesto de Pd[P(C₂H₅)₃]₄, y la eliminación de una especie P(C₂H₅)₃ se logra con vacío y calentando en un baño de agua a 70°C durante 6 horas. El residuo se lava

con 30 mL de tolueno destilado (10 mL c/u). La disolución final es de color naranja y se guarda bajo argón.

2.2.3 La síntesis del complejo tris(trietilfosfina) de níquel (0), se realizó a cabo siguiendo la técnica informada por Schunn⁽³⁴⁾.

Reacción:



Procedimiento Experimental

En un matraz tipo Schlenk se mezclan 7.5 mL (5.08 mmol) de trietilfosfina y 6.5 mL de hexano destilado. La disolución se mantiene con agitación y se se agregan lentamente 3.06 g (1.11 mmol) de bis(1,5 ciclooctadieno) níquel(0), disuelto en 25 mL de hexano destilado. La mezcla de reacción se mantiene con agitación constante a temperatura ambiente durante una hora, al inicio la mezcla de reacción es de color morado, conforme transcurre la reacción, la disolución pierde la tonalidad morada, observándose una de color amarillo.

La disolución se separa por filtración con cánula, con presión de argón, el filtrado se colecta en un matraz Schlenk, y esta disolución se enfría a -78°C en un baño de hielo seco-acetona,

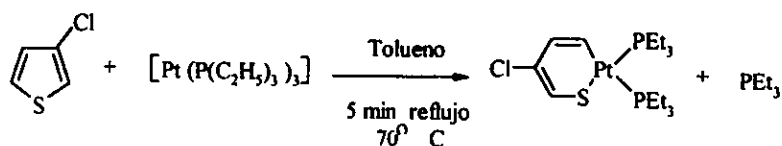
evapora con vacío hasta sequedad, el precipitado observado es el compuesto $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$, y la eliminación de una especie $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ se logra con vacío y calentando en un baño de agua a 60°C durante 8 horas. El residuo remanente se lava con 30 mL de tolueno destilado (en 10 mL c/u). La disolución final es de color púrpura y se guarda bajo argón.

2.3 Reacciones de obtención de los metalaciclos.

Reacciones con $[Pt(P(C_2H_5)_3)_3]$

2.3.1 Síntesis 3-clorotioplaninacilo.

Reacción:



P.M.(g/mol): $[Pt(P(C_2H_5)_3)_3]$ = 549; 3Cl-T = 118.45

ρ 3Cl-T = 1.276g/mL

Proporción: Pt(0): 3Cl-T = 1:4

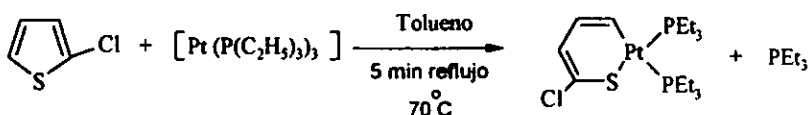
Procedimiento experimental

En un matraz Schlenk se ponen a reaccionar 0.33g (0.6 mmol) de $[Pt(P(C_2H_5)_3)_3]$ en tolueno con 0.2 mL (2.4 mmol) de 3-clorotiofeno. La mezcla de reacción se calienta a $70^\circ C$, durante 5 minutos (con agitación constante). La reacción procede observando un cambio de coloración de naranja a amarillo. Al término de la reacción se evapora el disolvente con vacío hasta sequedad, y el residuo remanente se redisuelve en 5 mL de tolueno. La disolución anterior se eluye en una columna de sílica gel con una mezcla hexano-acetona con una proporción inicial 9:1. Se separan 3 componentes en la columna, y se colecta la segunda fracción en salir (disolución amarilla). La fracción referida se concentra en rotavapor y se

seca con vacío. durante dos horas, obteniendo un sólido de color amarillo con un rendimiento de 38.6 %

2.3.2 - Síntesis del 2-clorotioplaniciclo.

Reacción:



P.M. (g/mol): [Pt(P(C₂H₅)₃)₃]= 549; 2Cl-T= 118.45

ρ 3Cl-T= 1.286 g/mL

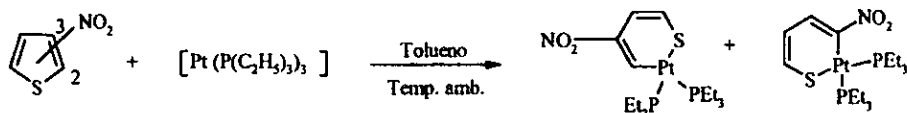
Proporción: Pt(0): 2Cl-T= 1:4

Procedimiento experimental

En un matraz Schlenk se coloca 0.33g de [Pt(P(C₂H₅)₃)₃] en tolueno con 0.2 mL (2.39 mmol) de 2-clorotiofeno. La mezcla de reacción se calienta a 70°C, durante 5 minutos con agitación constante observándose cambios en coloración de naranja a amarillo. Al término de la reacción se evapora el disolvente hasta sequedad, el residuo remanente es un aceite amarillo, y se redissuelve en 3 mL de tolueno. La disolución anterior se eluye en una columna de sílica gel con una mezcla hexano-acetona con una proporción 9:1. Se observan 3 componentes en la columna, y se colecta el eluido correspondiente a la segunda fracción en salir (disolución incolora). La fracción referida se concentra con rotavapor y seca con vacío durante una hora, el producto obtenido es un sólido blanco en un rendimiento de 10.1%.

2.3.3 - Síntesis del 2 y 3-nitrotioplatinaciclo.

Reacción:



En una mezcla comercialmente disponible de 2-NO₂T (85%) y 3-NO₂T (15%).

P.M. (g/mol): [Pt(P(C₂H₅)₃)₃] = 549; NO₂-T = 149.4

Proporción Pt(0):NO₂-T = 1:4

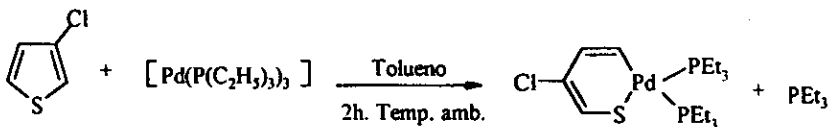
Procedimiento experimental.

Se coloca en un matraz Schlenk 0.33g (6.2 mmol) de [Pt(P(C₂H₅)₃)₃] en tolueno y se hacen reaccionar con 0.31g (2.4 mmol) de una mezcla 2,3-nitrotiofeno. Se observan cambios de coloración desde el momento de la interacción de ambos reactivos los cuales son de naranja a rojo, este último se hace cada vez más oscuro conforme transcurre el tiempo de reacción. La reacción permanece a temperatura ambiente por 30 minutos. Al término de la reacción se evapora el disolvente hasta sequedad, el residuo se redissuelve en 5 mL de tolueno. La disolución anterior se eluye en una columna de sílica gel con una mezcla de hexano-acetona en una proporción 4:1. Se observan 3 componentes en la columna y se colecta la segunda fracción en salir (disolución naranja-rojizo). La fracción referida se concentra con rotavapor y seca con vacío durante una hora. El producto obtenido es un sólido color naranja en un rendimiento del 13.5% .

Reacciones con $[Pd(P(C_2H_5)_3)_3]$

2.3.4 - Síntesis del 3-clorotiopaladaciclo.

Reacción:



P.M. (g/mol): $[Pd(P(C_2H_5)_3)_3]$ = 460.33; 3Cl-T = 118.45

ρ 3Cl-T = 1.276g/mL

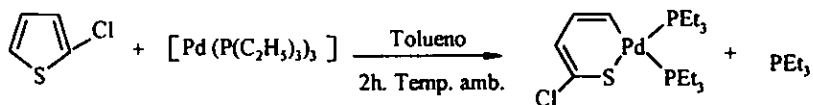
Proporción Pd(0):3Cl-T = 1:4

Procedimiento experimental.

En un matraz Schlenk se coloca 0.23g (5.1mmol) de $[Pd(P(C_2H_5)_3)_3]$, y se le hacen reaccionar con 0.17 mL (1.79 mmol) de 3-clorotiofeno. La reacción permanece con agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. Al finalizar este tiempo se evapora el disolvente hasta sequedad, y el residuo remanente se redisuelve en 4 mL de tolueno. La disolución anterior se eluye en una columna de sílica gel con una mezcla de hexano-acetona en una proporción 9:1. Se observan 2 componentes en la columna, y se colecta el eluido correspondiente a la segunda fracción en salir (disolución amarilla). La fracción referida se concentra con rotavapor y se seca con vacío durante 90 minutos. El producto obtenido es un sólido amarillo nacarado en un rendimiento de 56.4%.

2.3.5 -Síntesis de 2-clorotiopaladaciclo.

Reacción:



P.M. (g/mol): $[Pd(P(C_2H_5)_3)_3] = 460.33$; $2Cl-T = 118.45$

ρ $2Cl-T = 1.286$ g/mL

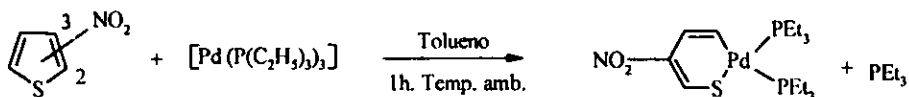
Proporción Pd(0): $2Cl-T = 1:4$

Procedimiento experimental:

En un matraz tipo Schlenk se ponen a reaccionar 0.203g (4.9 mmol) de $[Pd(P(C_2H_5)_3)_3]$ en tolueno con 0.18 mL (1.9 mmol) de 2-clorotiofeno. La mezcla de reacción permanece con agitación constante durante 90 minutos a temperatura ambiente. Al término de la reacción se evapora el disolvente hasta sequedad, y el residuo remanente se redissuelve en 4 mL de tolueno. La disolución anterior se purifica en una columna de sílica gel eluyendo con una mezcla de hexano-acetona en una proporción 9:1. Se observan dos componentes en la columna, y se colecta el eluido correspondiente a la segunda fracción en salir. La fracción referida se concentra con rotavapor y se seca con vacío durante 3 horas. El producto en estado sólido es de color amarillo en un rendimiento del 47.6% .

2.3.6 Síntesis de 3-nitrotiopaladaciclo.

Reacción:



En una proporción de 2-NO₂T 85% y 15% de 3-NO₂T

P.M. (g/mol): $[\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3] = 460.33$; NO₂-T = 129.14

Proporción Pd(0):NO₂-T = 1:3

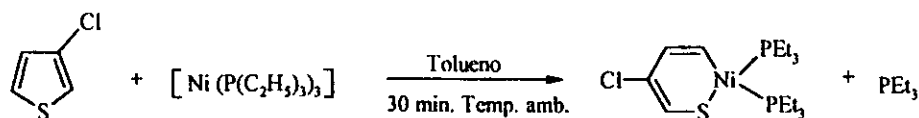
Procedimiento experimental:

En un matraz tipo Schlenk se ponen a reaccionar 0.23g de $[\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3]$ en tolueno, con 0.2 g (1.54 mmol) de 2-nitrotiofeno. Se presentan cambios de coloración desde el momento de la interacción de ambos reactivos, los cuales son de naranja a rojo, este último se hace cada vez más oscuro al transcurrir el tiempo de reacción. La reacción permanece con agitación constante durante una hora a temperatura ambiente. Al finalizar el tiempo de reacción, el disolvente se evapora hasta sequedad, y el residuo se redissuelve en 7 mL de una mezcla tolueno/acetona 5:1. La disolución anterior se eluye en una columna de sílica gel con una mezcla de hexano-acetona con una proporción inicial 1:9. Se observan 3 componentes, en la columna y se colecta la última fracción en salir (disolución roja) con una proporción de eluyente al 100% de acetona. La fracción referida se concentra con rotavapor y se seca con vacío durante 3 horas. El producto en estado sólido es de color rojo, en un rendimiento de 12.6%.

Reacciones con $[\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3]$

2.3.7 Síntesis de 3-clorotioniquelacido

Reacción.



P.M. (g/mol): $[\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3] = 413.33$; $3\text{Cl-T} = 118.45$

ρ $3\text{Cl-T} = 1.276\text{g/mL}$

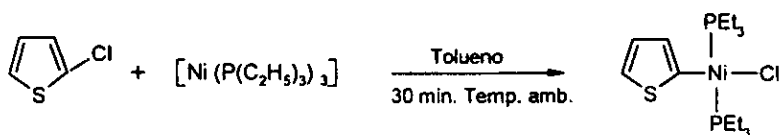
Proporción $\text{Ni}(0):3\text{Cl-T} = 1:4$

Procedimiento Experimental

En un matraz Schlenk se ponen a reaccionar 0.23g (4.9 mmol) de $[\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3]$ y 0.18 mL (1.9 mmol) de 3Cl-T . La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Al término de la reacción, se evapora el disolvente hasta sequedad, y el residuo remanente se redisuelve en 4 mL de tolueno. La disolución anterior se eluye en una columna de sílica gel en una mezcla de hexano-acetona con una proporción 95:5. Se observan 2 componentes en la columna, y se colecta el eluido correspondiente a la segunda fracción en salir (disolución amarilla). La fracción referida se concentra en rotavapor y se seca con vacío por 2 horas. El producto es un aceite amarillo en un rendimiento de 45.9% .

2.3.8 Síntesis del compuesto $[\text{Ni}(\eta^1\text{-T})(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$

Reacción



P.M. (g/mol): $[\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3] = 413.17$; $2\text{Cl-T} = 118.45$

ρ $2\text{Cl-T} = 1.286\text{g/mL}$

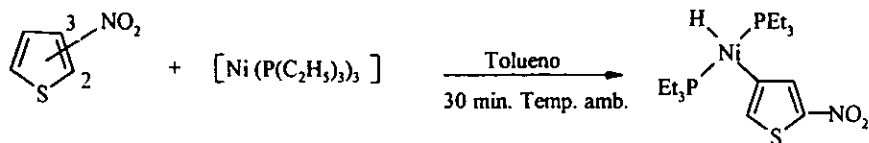
Proporción $\text{Ni}(0):2\text{Cl-T} = 1:4$

Procedimiento experimental:

En un matraz tipo Schlenk se coloca 0.23g (4.9 mmol) de $[\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3]$ en tolueno, con 0.18 mL (1.9 mmol) de 2-clorotiofeno obteniéndose un cambio de color casi inmediato de púrpura a café-verdoso. La reacción permanece con agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. Al término de la reacción se evapora el disolvente hasta sequedad, y el residuo se redisuelve en 3 mL de tolueno. La disolución anterior se eluye en una columna de sílica gel en una mezcla de hexano-acetona con una proporción 95:5. Se observan dos componentes en la columna, y se colecta la segunda fracción en salir (disolución amarilla). La fracción referida se concentra con rotavapor y se seca con vacío durante 2 horas. El producto en estado sólido es de color amarillo en un rendimiento de 37.6% .

2.3.9 -Síntesis del compuesto. $[\text{Ni}(\eta^1\text{-2NO}_2\text{T})(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$

Reacción:



En una proporción de 2-NO₂T al 85% y 3-NO₂T al 15%

P.M. (g/mol): $[\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3] = 413.17$; $\text{NO}_2\text{-T} = 149.4$

Proporción Ni(0):NO₂-T = 1:3

Procedimiento Experimental.

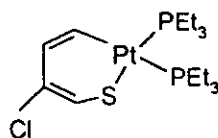
En un matraz tipo Schlenk se coloca 0.23g (4.9 mmol) de $[\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3]$ en tolueno, y se agrega 0.193 g (1.49 mmol) de la mezcla de 2,3-nitrotiofeno, observandose cambios inmediatos en coloración, de púrpura a rojo. La reacción permanece con agitación constante durante 30 minutos a temperatura ambiente. Al término de la reacción el disolvente se evapora hasta sequedad, el residuo se redissuelve en 5 mL de una mezcla tolueno/acetona 5:1. La disolución anterior se eluye en una columna de sílica gel en una mezcla de hexano-acetona con una proporción inicial 1:9. Se observan 3 fracciones en la columna, y se colecta la última fracción en salir (disolución naranja-rojiza) en una proporción de eluyente al 100% de acetona. La fracción referida se concentra con rotavapor y se seca con vacío durante 2 horas. El producto en estado un sólido es de color rojo. en un rendimiento de 27.2%.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Compuestos de platino

3.1 Compuesto [Pt(C,S-3CIT)(PEt₃)₂]



(1a)

Una vez mezclados los reactivos, al inicio del calentamiento la mezcla de reacción cambia de color naranja a amarillo, y conforme transcurre el tiempo de reacción el color se observa más intenso. El residuo final es un aceite amarillo.

El producto se purifica por cromatografía en columna, obteniéndose un sólido amarillo, en cuyo espectro de RMN ³¹P (ver figura 3.1) se distinguen dos dobletes de mayor intensidad que pertenecen a los dos átomos de fósforo no equivalentes entre sí. En nuestro caso dos átomos diferentes entre sí, pueden generarse por la formación del compuesto de inserción, donde se tienen dos átomos de fósforo, uno *trans* a carbono (d, P₁ en δ-0.5 ppm) y otro *trans* a azufre (d, P₂ en δ 10.5 ppm).

Lo anterior provoca que la señal correspondiente a cada átomo de fósforo aparezca dobleteada por el acoplamiento al P vecino. A estas señales se les asocian dos señales con el 33% de la intensidad respecto a la mayor (dando un pseudotriplete); dicho comportamiento se presenta en sistemas que contienen platino, ya que este elemento contiene un isótopo activo (^{197}Pt , espín 1/2) con el 33% de abundancia. Los valores de las constantes de acoplamiento son : $^1\text{J}(\text{P}_1\text{-Pt}) = 1724 \text{ Hz}$; $^2\text{J}(\text{P}_2\text{-P}_1 \text{ cis}) = 23 \text{ Hz}$;
 $^1\text{J}(\text{P}_2\text{-Pt}) = 3096 \text{ Hz}$

La formación del 3-clorotioplaninacilo también fue comprobada en el espectro de RMN ^1H empleando CDCl_3 como disolvente (figura 3.2), el cual muestra en la zona alquílica las señales correspondientes a los protones de la fósfinas, la señal en δ 1.1 ppm se asigna al grupo metilo (m, 18H, CH_3 -) y en δ 2.0 ppm la señal se asigna a los metilenos ($-\text{CH}_2\text{-P}$) (m, 12H). A campo bajo en la zona aromática se distinguen las señales correspondientes a los protones del anillo tiofénico; la señal en δ 7.7 ppm asignada al protón H_3 , se distingue un multiplete, ocasionado por el acoplamiento hacia los dos átomos de fósforo, con:

$^3\text{J}_{\text{H-P cis}} = 8 \text{ Hz}$ y $^3\text{J}_{\text{H-P trans}} = 26 \text{ Hz}$ y acoplamiento hacia un protón que se encuentra vecino (H_2) con $^3\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_2} = 12 \text{ Hz}$, evidencia que se comprueba en el espectro de COSY ^1H - ^1H (figura 3.3), en donde se distingue el acoplamiento existente entre los protones H_3 y H_2 .

La señal en δ 6.9 ppm asignada al H_2 también muestra multiplicidad (dd), ocasionado por el acoplamiento al protón H_3 , esta señal al encontrarse a dos enlaces del fragmento metálico, presenta acoplamiento hacia un átomo de fósforo con $^4\text{J}_{\text{H-P trans}} = 18 \text{ Hz}$ y al átomo de platino, con $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 75 \text{ Hz}$. Finalmente la señal que se localiza alrededor de δ 7.15 ppm, pertenece al H_1 , esta señal únicamente presenta acoplamiento observable con platino, el valor de la constante de acoplamiento es de $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 87 \text{ Hz}$.

En el espectro de RMN ^{13}C (figura 3.4) se observan cuatro señales correspondientes a los cuatro átomos de carbono del anillo de tiofeno, que en este caso son diferentes entre sí debido a la inserción del metal. Ello se distingue en la multiplicidad que presenta la señal en δ 135 ppm asignada al C_5 donde se aprecian acoplamientos C-P y C-Pt. La expansión de la zona en δ 125 ppm (figura 3.4a) permite distinguir dos señales: la señal que se localiza en δ 125.18 ppm asignada al C_4 , al encontrarse a dos enlaces del fragmento metálico presenta acoplamiento con el átomo de platino con $^2\text{J}_{\text{C}_4\text{-Pt}} = 131$ Hz, a continuación la señal en δ 125.2 ppm corresponde al carbono sustituido C_3 , en donde la característica de esta señal es que permite observar nuevamente acoplamiento con platino con $^3\text{J}_{\text{C}_3\text{-Pt}} = 12$ Hz y finalmente la señal en δ 113.9 ppm (figura 3.4b) asignada al C_2 muestra acoplamiento hacia un átomo de fósforo con $^3\text{J}_{\text{C}_2\text{-P}_{\text{trans}}} = 8$ Hz y acoplamiento a platino con $^2\text{J}_{\text{C}_2\text{-Pt}} = 39$ Hz. En la tabla 3.1 se presentan los datos de RMN ^{13}C en donde se muestran los desplazamientos y la multiplicidad observada para cada señal.

La realización de un experimento de HETCOR ^1H - ^{13}C (ver figura 3.5) nos permitió determinar inequívocamente la asignación para cada señal, en base al acoplamiento que presenta las señales de los átomos de carbono hacia los protones del anillo tiofénico, tomando en cuenta la multiplicidad generada por los acoplamientos de P y Pt.

Tabla 3.1 RMN ^{13}C para el compuesto (1a)

RMN ^{13}C (δ ppm), en CDCl_3			
C_2	C_3	C_4	C_5
114	125.26	125.18	136.1
$^3\text{J}_{\text{C-P}_{\text{trans}}} = 8\text{Hz}$	$^3\text{J}_{\text{C-Pt}} = 12\text{Hz}$	$^2\text{J}_{\text{C-Pt}} = 131\text{Hz}$	$^2\text{J}_{\text{C-P}_{\text{trans}}} = 97\text{Hz}$
$^2\text{J}_{\text{C-Pt}} = 39\text{Hz}$			$^2\text{J}_{\text{C-P}_{\text{cis}}} = 9.2\text{Hz}$
			$^1\text{J}_{\text{C-Pt}} = 743\text{Hz}$

De acuerdo a los resultados obtenidos se propone que la apertura del enlace C-S ocurre por el lado menos impedido, es decir, no se observa la ruptura de enlace por el lado del carbono sustituido.

El análisis por espectrometría de masas permite confirmar la masa molecular del compuesto obtenido. El ión molecular esperado, de acuerdo a la fórmula propuesta es: $m/z = 549$, seguido de una pérdida del grupo PEt_3 ($m/z = 431$) y un fragmento $-C_2ClH$ ($m/z = 371$).

En la tabla 3.2 se presentan los resultados del análisis elemental obtenidos experimental y teóricamente. Algunas propiedades físicas del compuesto se muestran en la tabla 3.3

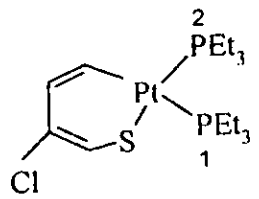
Tabla 3.2. Análisis elemental del compuestos (1a)

	%C	%H	%S
Teórico	34.9	6.05	5.8
Experimental	35.4	6.06	5.9

Tabla 3.3. Características físicas del compuesto (1a)

Aspecto Físico	Punto de fusión °C	Solubilidad
Sólido de color amarillo	96-99 (descomponen)	tolueno ***
		diclorometano ***
		acetona **
		etanol **
		hexano *

* insoluble, ** soluble, *** muy soluble



RMN ^{31}P , 121 MHz
 CDCl_3

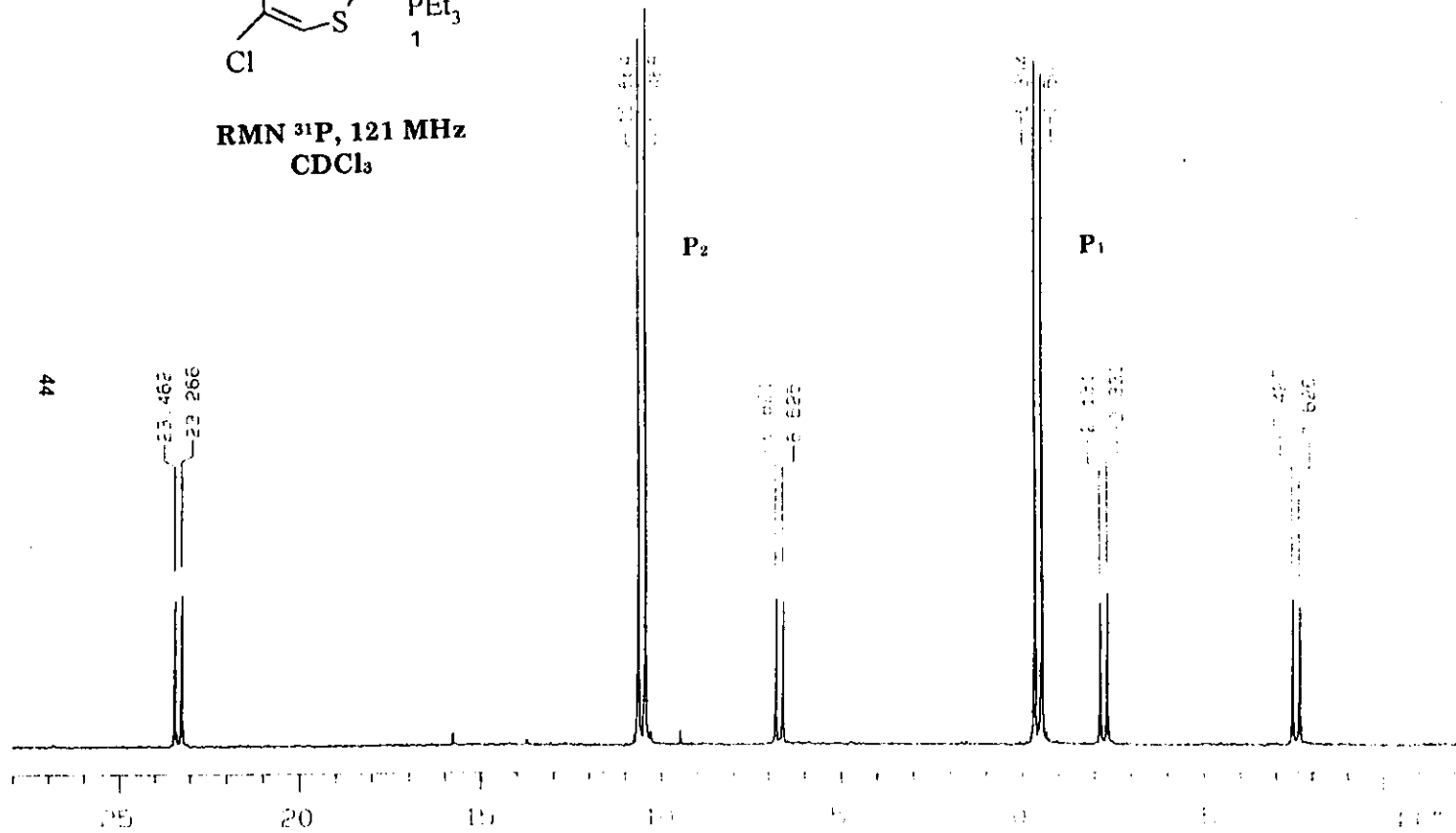


Figura 3.1 Espectro de RMN ^{31}P , 3-clorotioplaninacilo $[\text{Pt}(\text{C,S-3CIT})(\text{PEt}_3)_2]$

U.N.A.M. Instituto de Química
 Dr. J. García 3c1-I Fr1 GM-10
 BQG
 300 MHz

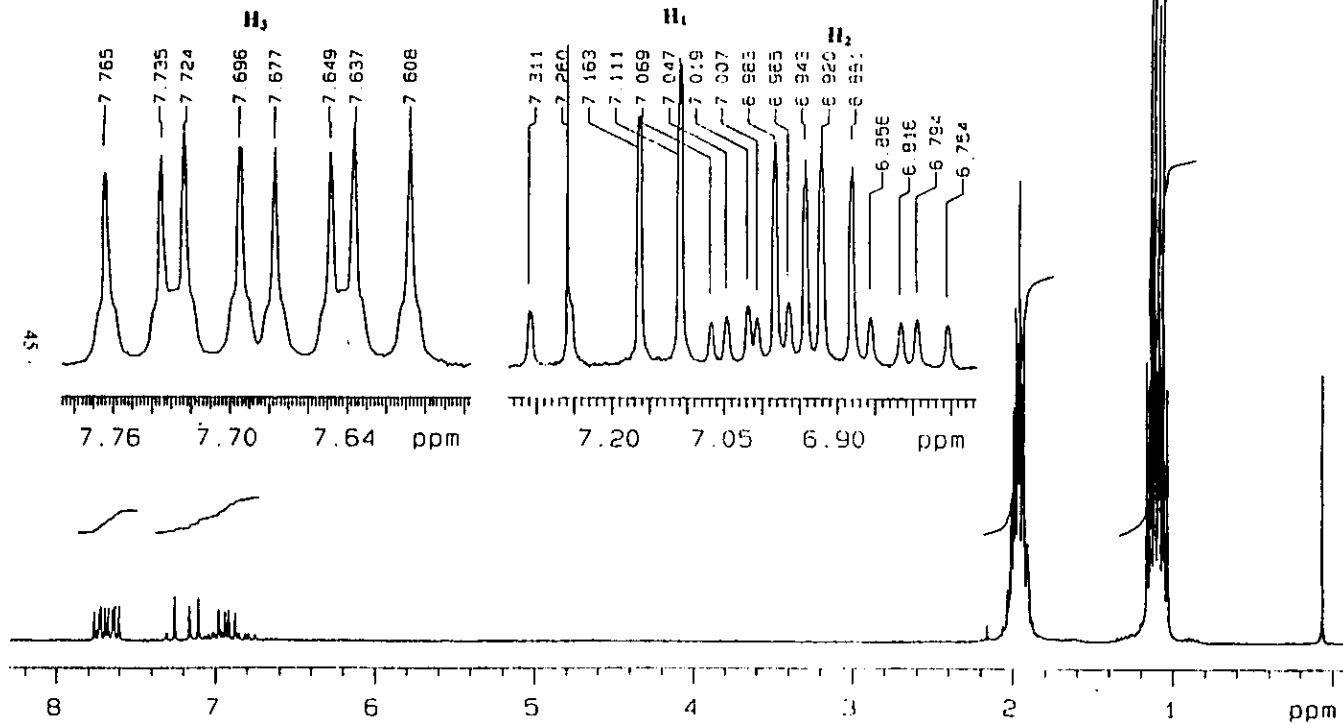
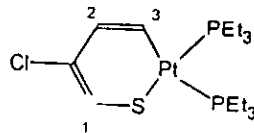


Figura 3.2 Espectro de RMN ^1H , 3-clorotioplanacilo $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-}3\text{CIT})(\text{PEt}_3)_2]$

U.N.A.M. Instituto de Quimica
Dr. J. Garcia Sci-T Fri GM-10
BQG
300 MHz
COSY

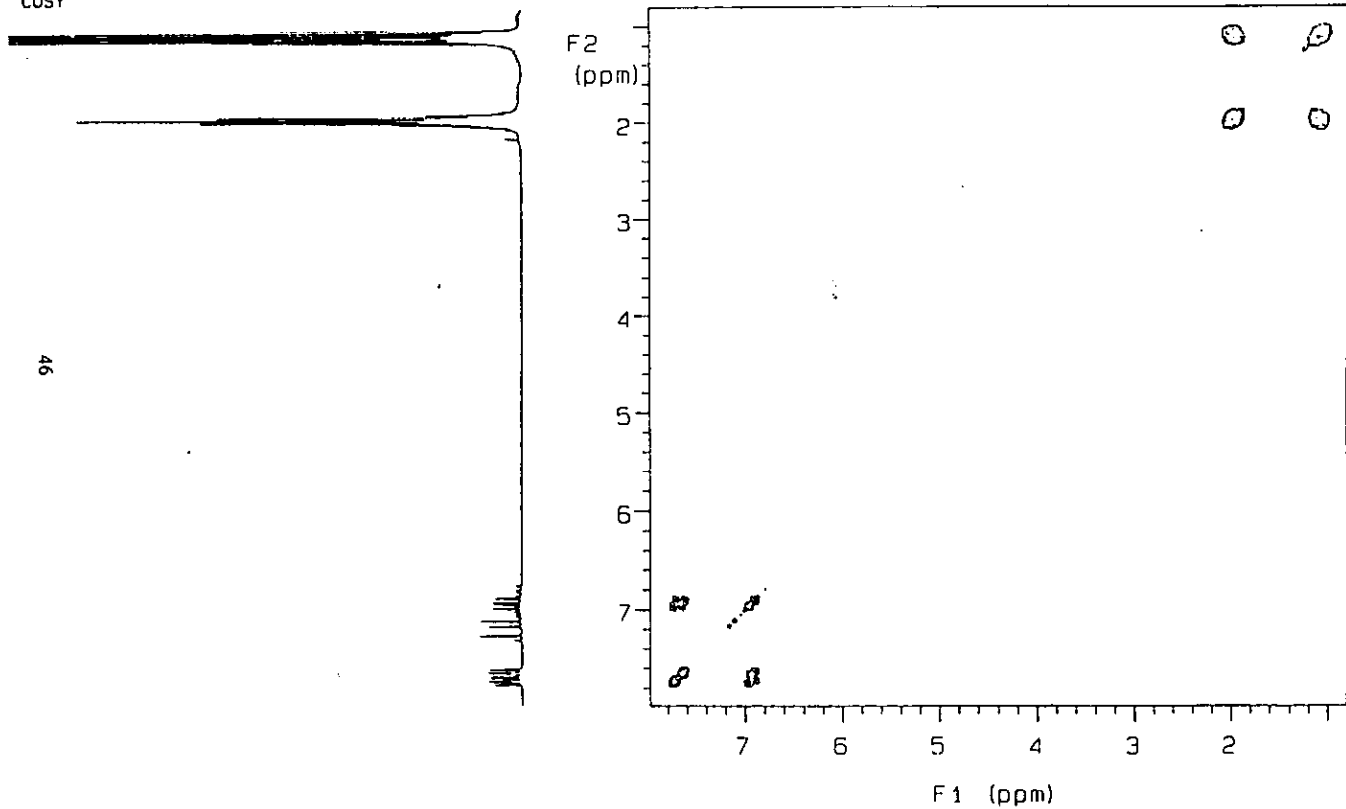


Figura 3.3 Espectro COSY ¹H-¹H, de [Pt(C,S-3CIT)(PEt₃)]

U.N.A.M. Instituto de Quimica
Dr. J. Garcia 3c1-T Fri CM-10
806
75 MHz

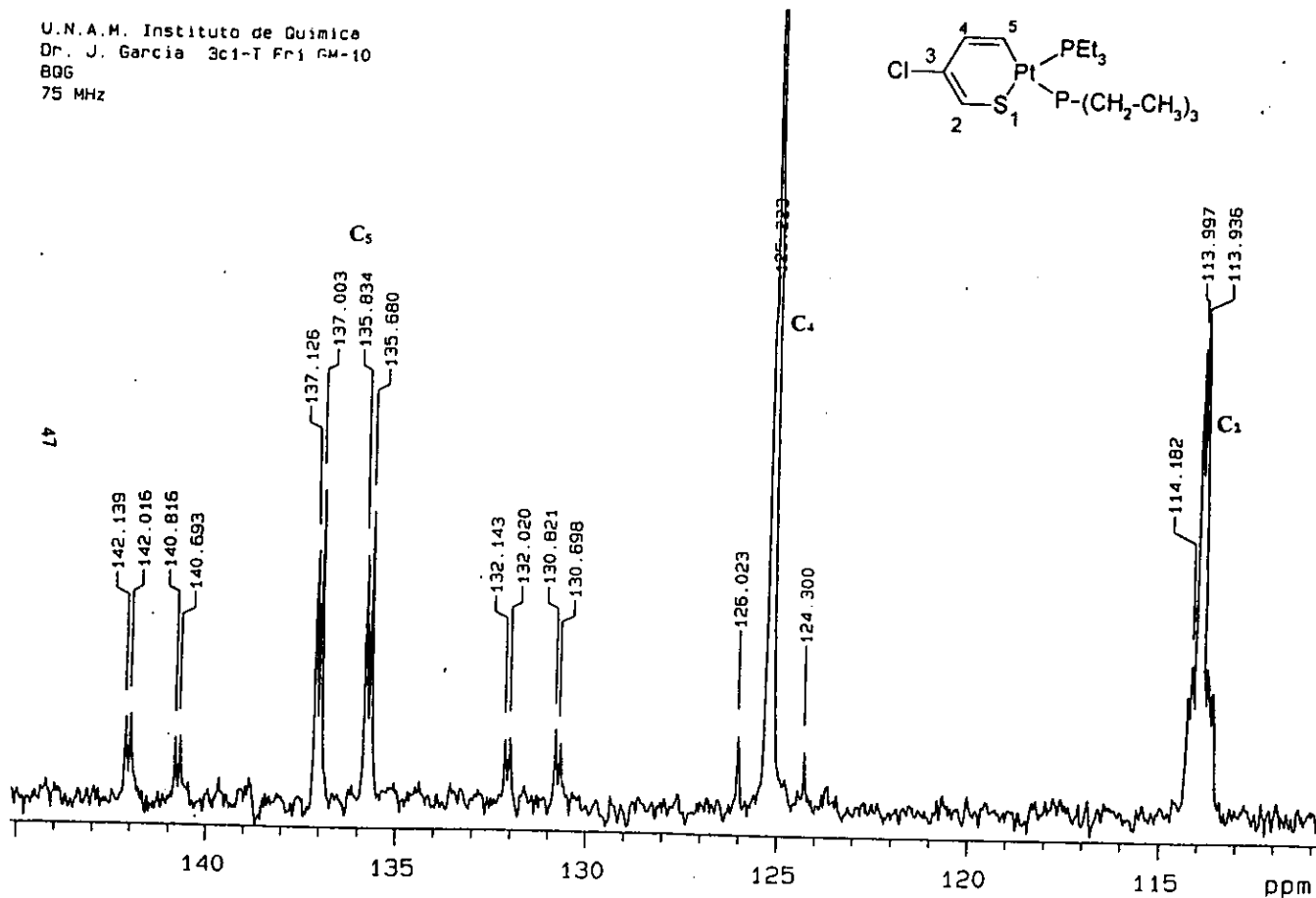
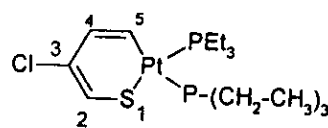
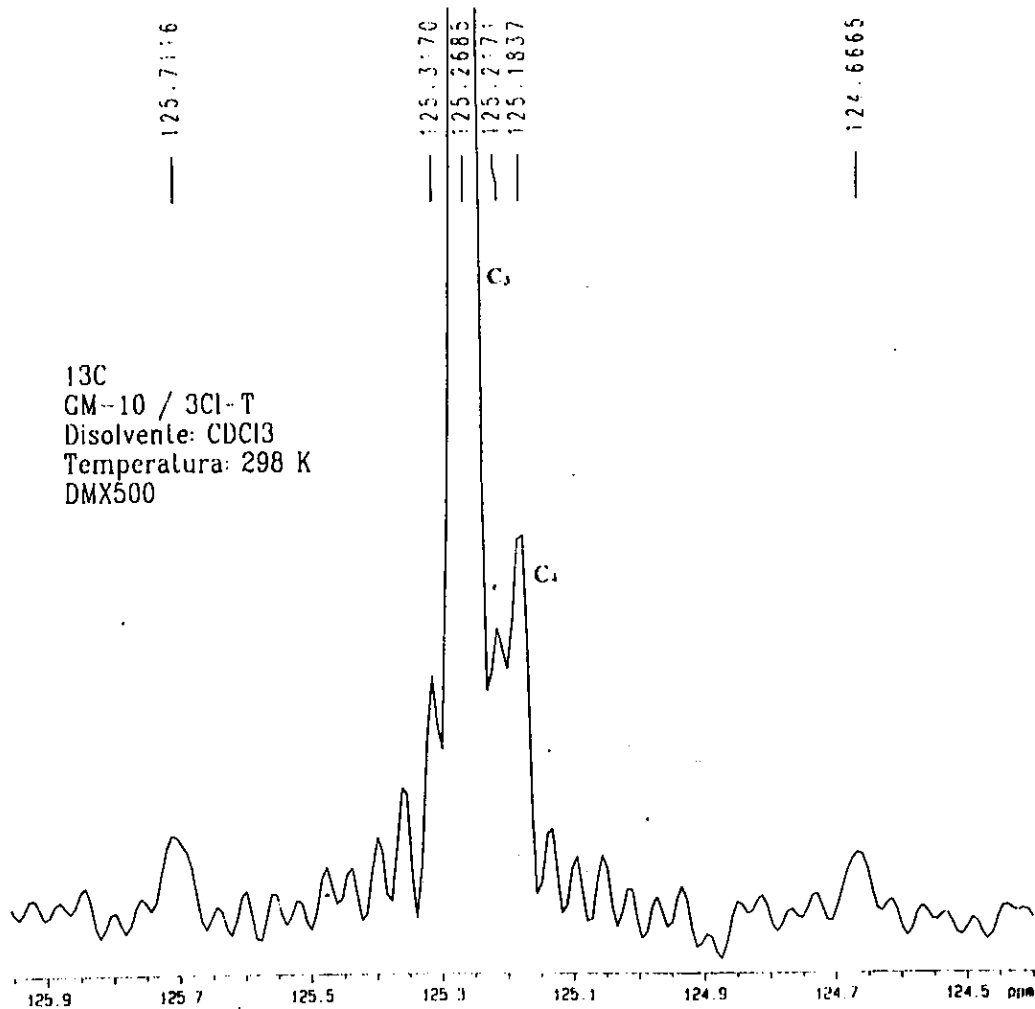


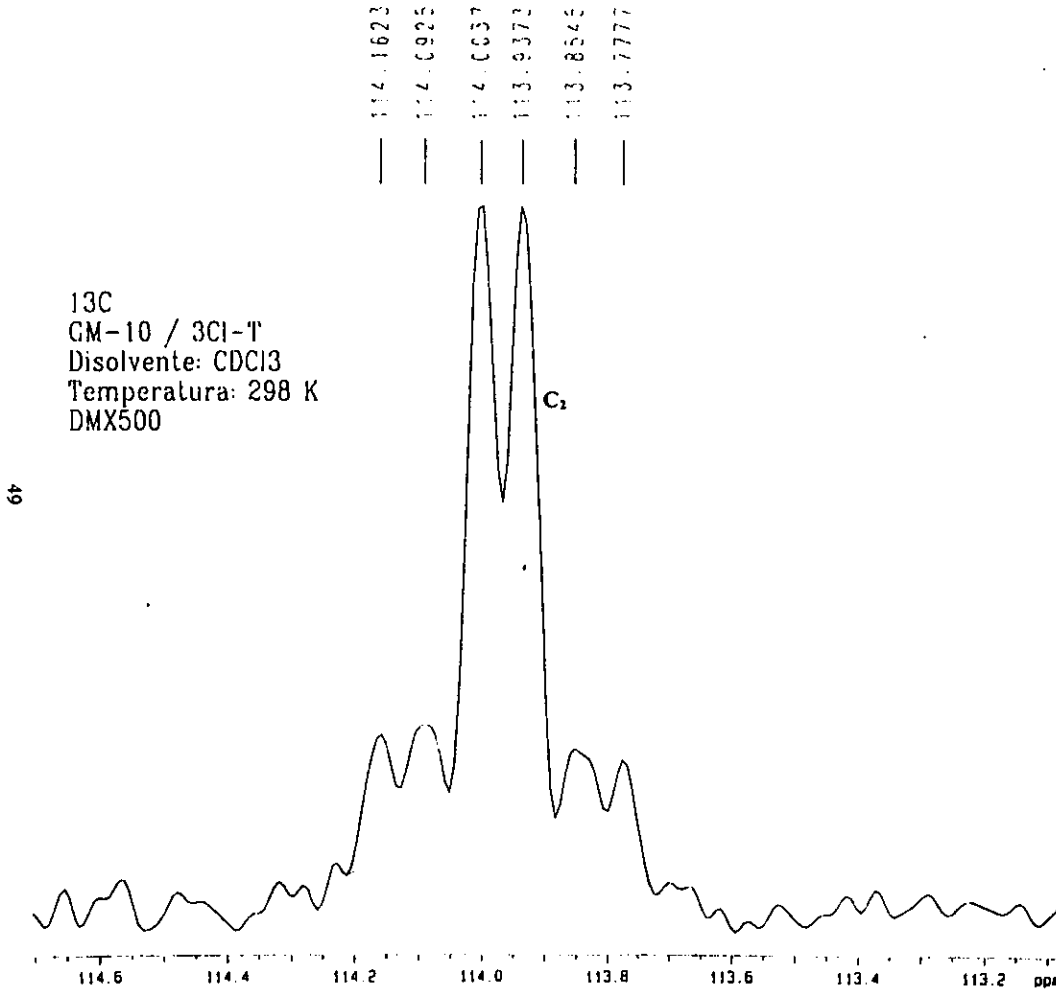
Figura 3.4 Espectro de RMN ^{13}C , 3-clorotioplaninaciclo $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-}3\text{ClT})(\text{PEt}_3)]$



```

NAME JG.GM103C11
EXPNO 2
PROCNO 1
USER guest
DU u
TD 12496
NS 5450
DS 0
SW 250.034 ppm
SFR1 31446.54 Hz
FW 240000.00 Hz
AQ 0.199 sec
UG 15.900 usec
UJ 4.500 usec
DH 17
SFO1 125.77 MHz
BF1 125.76 MHz
O1 11318.20 Hz
SFO2 500.13 MHz
CF2 500.13 MHz
O2 2250.59 Hz
HJ 0.000 sec
PW 0.00 usec
AUNM au_2g
PULPROG zgdc
NUCLEUS off
JECNUC off
SI 32768
SR 57.14 Hz
HZPPT 0.96 Hz
SW_D 31446.541 ppm
SSB 0
LB 2.00 Hz
GB 0.00 Hz
PHCO -81.80 degrees
PHC1 -23.40 degrees
AUSF1 214.574 ppm
ABSF2 -35.483 ppm
MOW EM
  
```

Figura 3.4a Espectro de RMN ¹³C, 3-clorotioplanacilo [Pt(C,S-3CIT)(PEt₃)]



NAME	JG.GM103C11
EXPNO	2
PROCNO	1
USER	guest,
DU	u
TD	12496
NS	5450
DS	0
SW	250.034 ppm
SMH	31446.54 Hz
FM	240000.00 Hz
AQ	0.199 sec
DM	15.900 usec
DE	4.500 usec
DR	17
SFO1	125.77 MHz
BF1	125.76 MHz
O1	11318.20 Hz
SFO2	500.13 MHz
BF2	500.13 MHz
O2	2250.59 Hz
RD	0.000 sec
PR	0.00 usec
ALUN	8u_jg
PULPROG	zgdc
NUCLEUS	of f
DECNUC	of f
S1	32768
SR	57.14 Hz
HZpPT	0.96 Hz
SW_p	31446.541 ppm
SSB	0
LB	2.00 Hz
GB	0.00 Hz
PHC0	-81.80 degrees
PHC1	-23.40 degrees
ABSF1	214.574 ppm
ABSF2	-35.483 ppm
WDW	EN

Figura 3.4b Espectro de RMN ¹³C, 3-clorotriplatinacyclo [Pt(C,S-3ClT)(PEt₃)]

U.N.A.M. Instituto de Química
Dr. J. García 3c1-T Fr1 GM-10
BOG
75 MHz
HETCOR

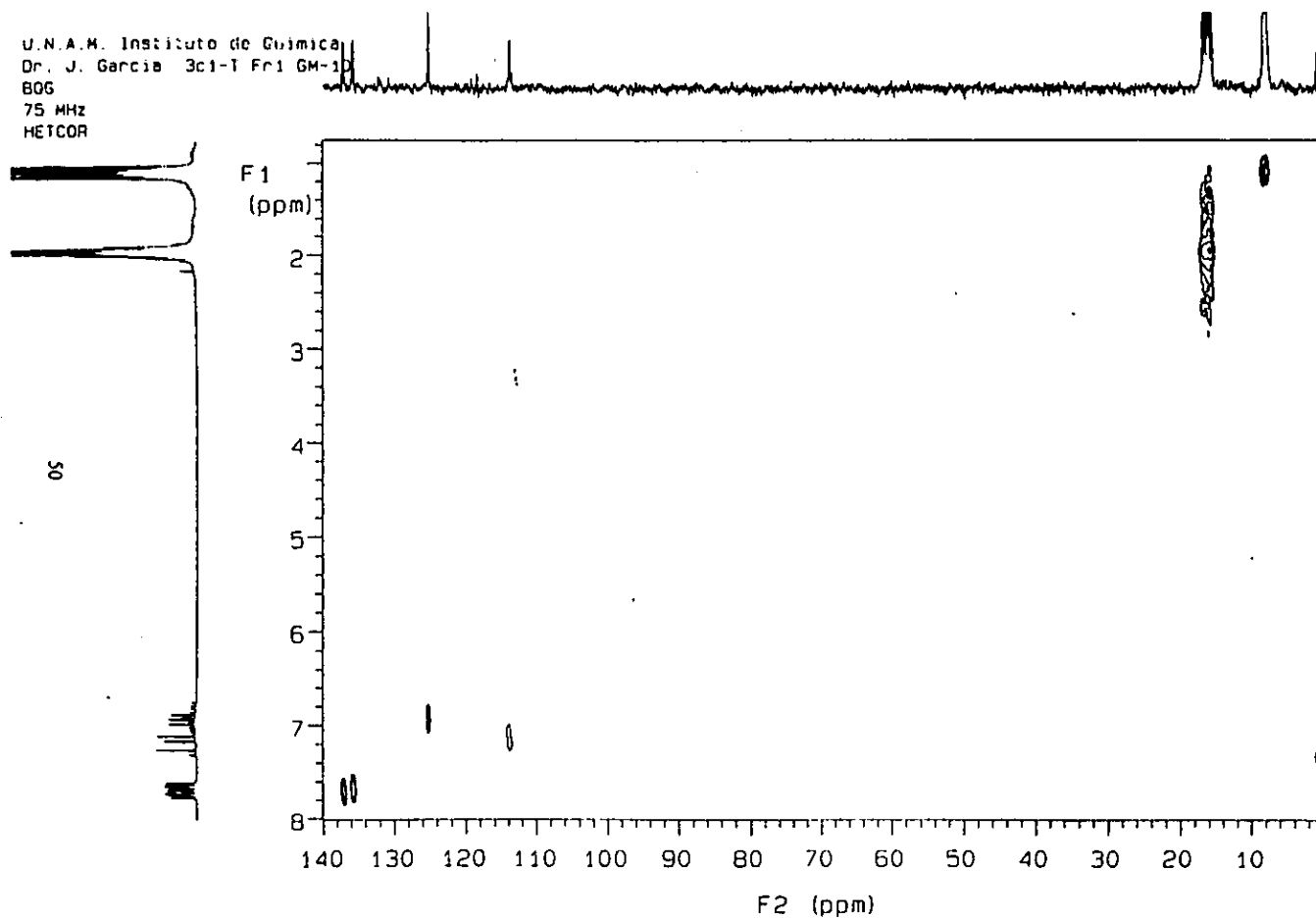


Figura 3.5 Espectro HETCOR ^{13}C - ^1H , de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-3\text{CIT})(\text{PEt}_3)]$

De acuerdo a las pruebas de solubilidad, se llevó a cabo la cristalización por par de disolventes, empleando la técnica de difusión lenta liq-liq. (hexano-tolueno), con ello se logró obtener un cristal adecuado para su estudio mediante difracción de rayos X de cristal único, esta determinación permitió confirmar la estructura propuesta para el compuesto $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-}3\text{CIT})(\text{PEt}_3)_2]$ (figura 3.6) en donde se distingue que la apertura del anillo tiofénico, ocasionada por la inserción del fragmento metálico, ocurre por el enlace *C-S* lejano al carbono sustituido por el átomo de cloro.

Los datos de difracción de rayos X se presentan en la tabla I, (resumen de datos cristalográficos), los datos de distancia y ángulos de enlace se presentan en el anexo (ver tabla II, y III).

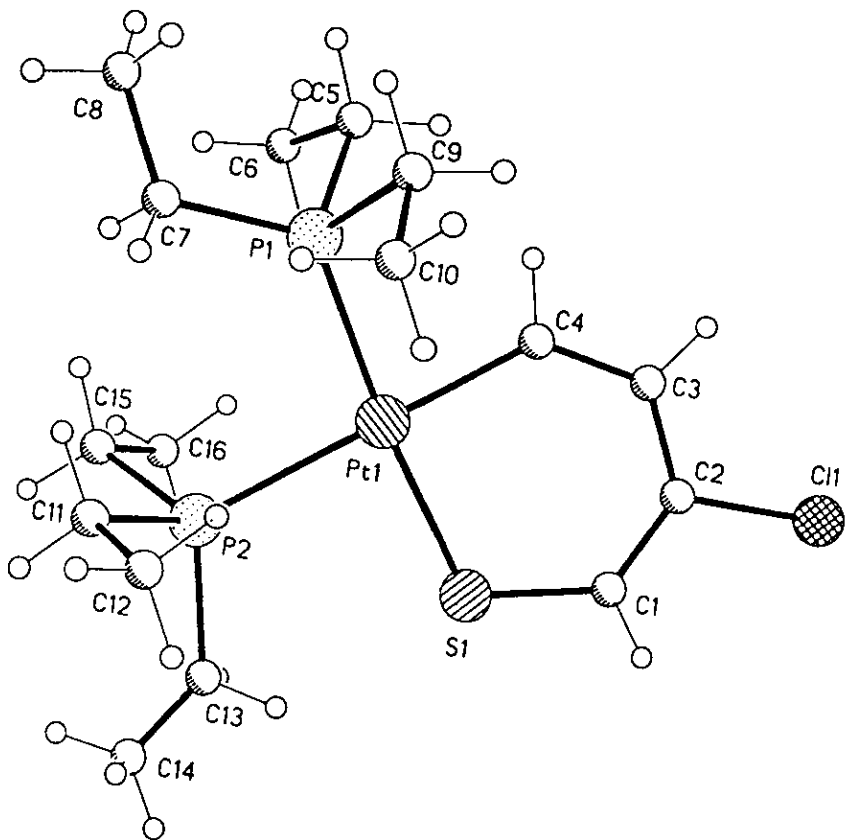


Figura 3.6 Estructura de difracción de rayos x del complejo $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-3\text{CIT})(\text{PEt}_3)_2]$

Tabla I Resumen de datos cristalográficos para 3-clorotioplatinaciclo,

Fórmula empírica	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{ClP}_2\text{PtS}$
Tamaño de cristal	$0.32 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$P 2_1/n$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 11.564(3) \text{ \AA}$ $b = 13.022(3) \text{ \AA}$ $c = 14.400(4) \text{ \AA}$ $\beta = 95.00(2)^\circ$
Volumen	$2160.2 (9) \text{ \AA}^3$
Z	4
Peso	549.96
Densidad (calculada)	1.691 g.cm^{-3}
Coefficiente de absorción	6.86 mm^{-1}
Reflexiones colectadas	5283
Reflexiones independientes	4200 ($R_{\text{int.}} = 6.73\%$)
Temperatura	298 K

La determinación estructural del compuesto (1a) muestra la formación del tioplatinaciclo. Aquí el centro metálico de platino, exhibe una geometría de coordinación cuadrada, casi plana, los ángulos: P(1)-Pt-P(2) 98.2° ; P(2)-Pt-S(1) 86.9° ; P(1)-Pt-C(4) 86.6° ; C(4)-Pt-S(1) 88.6° . Cabe señalar que la apertura entre los dos fósforos es sustancialmente mayor a los 90° . Se ha propuesto que este aumento en el ángulo es ocasionado por el impedimento estérico que existe entre las fosfinas⁽²⁷⁾, esto lo proponen en la estructura del tioplatinaciclo de BT (figura 3.7) donde el ángulo entre los dos fósforos muestra un valor de 96.1° . Haciendo una comparación adicional se puede determinar que el ángulo entre los dos fósforos en la estructura con 3-CIT es ligeramente mayor que la estructura con BT; probablemente por la presencia de un ligante más voluminoso como es el BT.

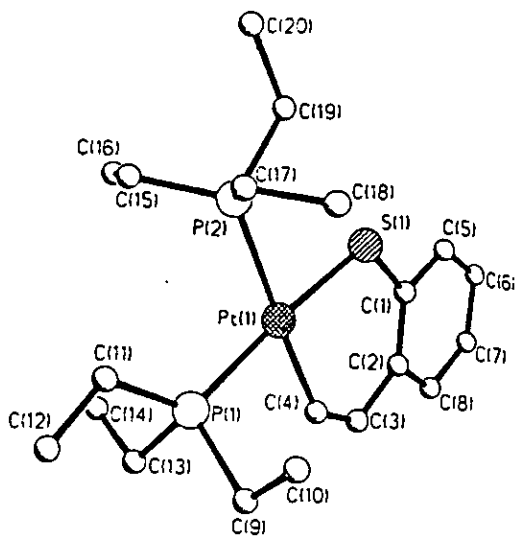
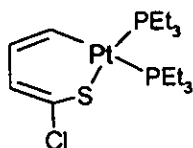


Figura 3.7 Estructura cristalina del compuesto [Pt(C,S-BT)(PEt₃)₂]

3.2 Compuesto $\{\text{Pt}(\text{C},\text{S}-2\text{CIT})(\text{PEt}_3)_2\}$



(1b)

Al igual que la reacción de 3-CIT la mezcla de reacción cambia de naranja a amarillo. El residuo final es un aceite amarillo claro, el producto se purificó por cromatografía en columna, obteniendo un sólido blanco. El espectro de RMN ^{31}P (figura 3.8), muestra de manera semejante al compuesto anterior dos señales correspondientes al patrón con fosfinas cis no equivalentes con desplazamientos en: 10.8 (P_2 , *trans* a S) y 5.9 (P_1 , *trans* a C) ppm. Las constantes de acoplamiento para fósforo y platino son: $^2\text{J}(\text{P}_2-\text{P}_1)=16$ Hz, $^1\text{J}(\text{P}_1-\text{Pt})=1911$ Hz; $^1\text{J}(\text{P}_2-\text{Pt})=3904$ Hz.

En el espectro de RMN ^1H (figura 3.9) se distinguen 2 señales a campo alto, correspondientes a los protones de fosfina, los desplazamientos (en ppm) son: 1.1 (m, 18H, CH_3); 1.7 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$) y 3 señales en la zona aromática, que pertenecen a los protones del anillo tiofénico. La señal en δ 6.7 ppm asignada al protón H_3 muestra acoplamiento hacia el átomo de platino donde $^2\text{J}_{\text{H-Pt}} = 28$ Hz, así como acoplamiento hacia un átomo de fósforo con $^3\text{J}_{\text{H-P}_{\text{trans}}} = 7$ Hz. A continuación la señal en δ 7.05 ppm correspondiente al H_2 muestra un desdoblamiento (td) a causa del acoplamiento con los protones (H_3 y H_1) que se encuentran vecinos con $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 3$ Hz. Finalmente la señal en δ 7.42 ppm corresponde al H_1 .

Así mismo el espectro de RMN ^{13}C (figura 3.10), se distinguen 4 señales correspondientes a los átomos de carbono que forman parte del tiometalacido, de manera similar al compuesto anterior se observa que la señal (dd) asignada al carbono 5 muestra acoplamiento C-P, con lo cual se confirma la estructura del compuesto. Los desplazamientos se muestran en la siguiente tabla 3.4

Tabla 3.4 RMN ^{13}C

RMN ^{13}C (δ ppm), en CDCl_3				
Carbono	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
[Pt(C,S-2CIT)(PEt ₃) ₂]	127.6	112	130 $^2J_{\text{C-P}} = 80\text{Hz}$	133 $^2J_{\text{C-Ptrans}} = 78\text{ Hz}$ $^2J_{\text{C-Pcis}} = 7.5\text{ Hz}$ $^1J_{\text{C-P}} = 584\text{Hz}$

Los resultados del análisis elemental y los valores teóricos esperados, se presentan en la tabla 3.5. Las características físicas obtenidas se resumen en la tabla 3.6

Tabla 3.5. Análisis elemental del compuestos (**1b**)

	%C	%H	%S
Teórico	34.9	6.05	5.8
Experimental	35.6	5.9	6.0

Tabla 3.6. Características físicas del compuesto (Ib)

Aspecto Físico	Punto de fusión °C	Solubilidad
Sólido de color blanco	105-107 (descompone)	tolueno *** acetona *** diclorometano ** etanol ** hexano *

* insoluble, ** soluble, *** muy soluble

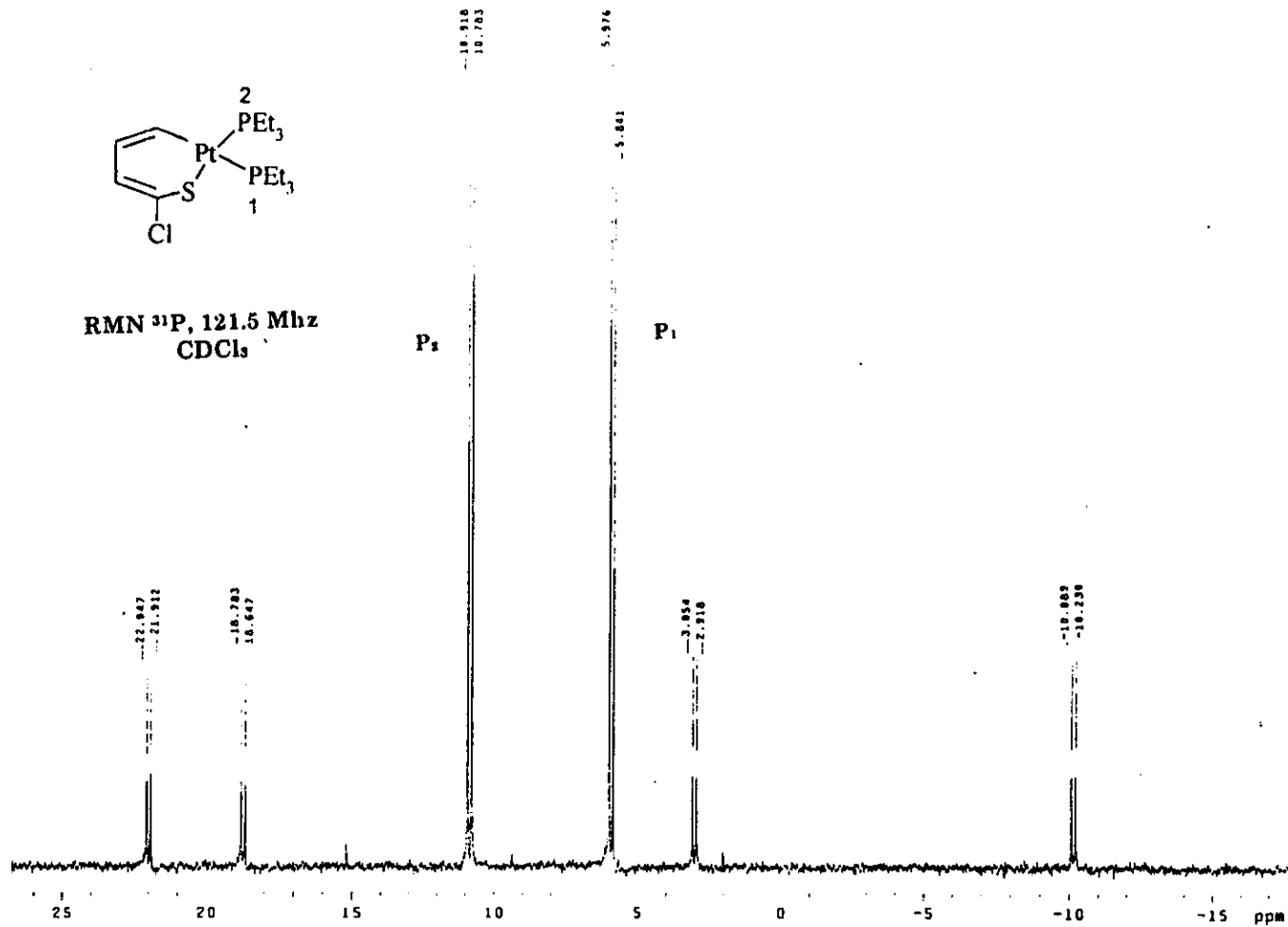
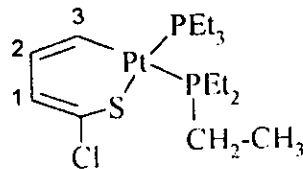


Figura 3.8 Espectro de RMN ^{31}P , 2-clorotioplanaciclo $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-2\text{CIT})(\text{PEt}_3)_2]$

RMN ^1H , 300 Mhz
 CDCl_3



59

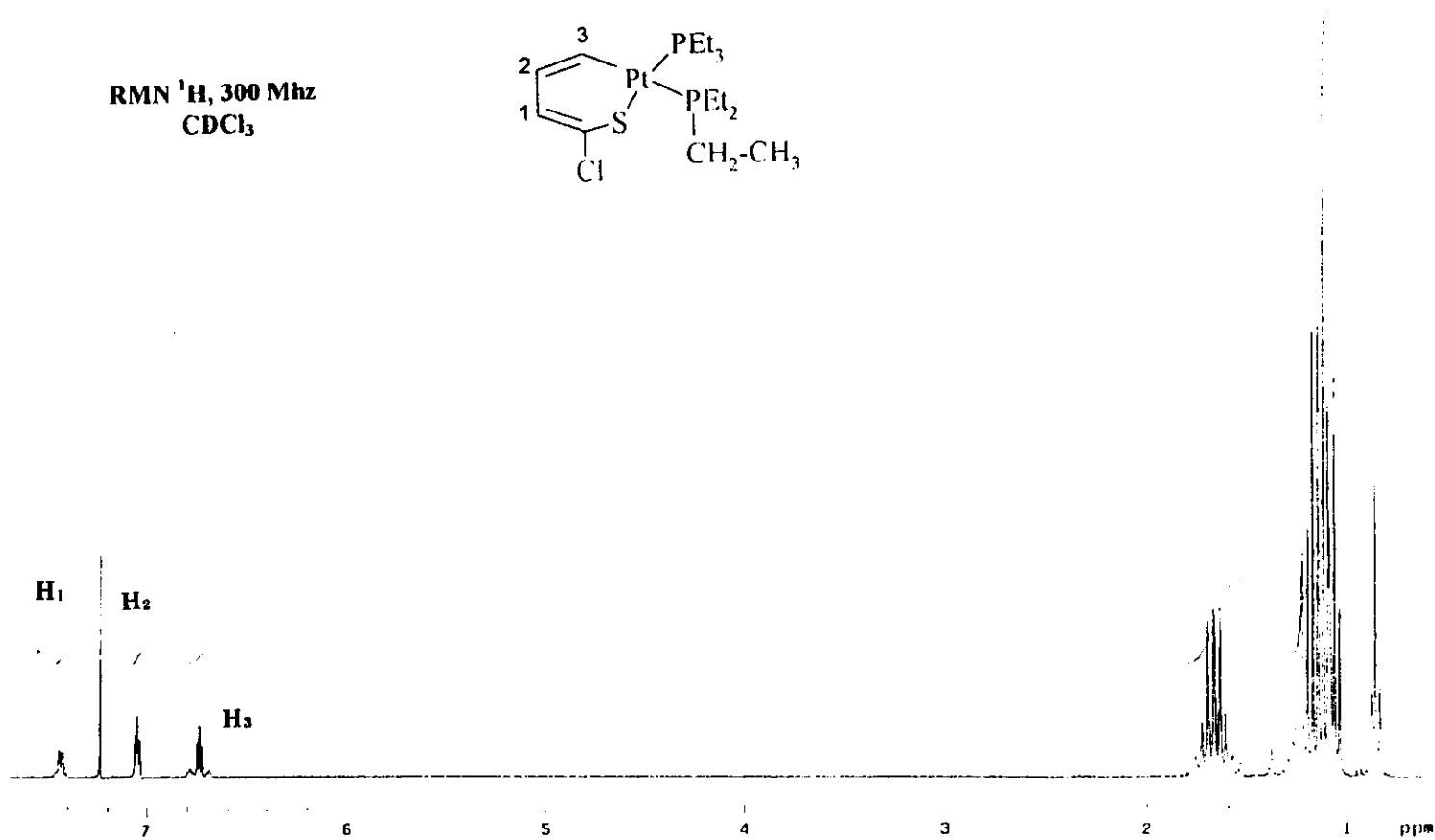


Figura 3.9 Espectro de RMN ^1H , 2-clorotioplátinacilo $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-2\text{CIT})(\text{PEt}_3)]$

USA1
11 Marzo 1988
Dr. Juventino Garcia / Georgina Mirafrio.
GM-24-2C1-Pt / CDC13
C13 100.6 MHz
Equipo 408
Ref disolvente
cym

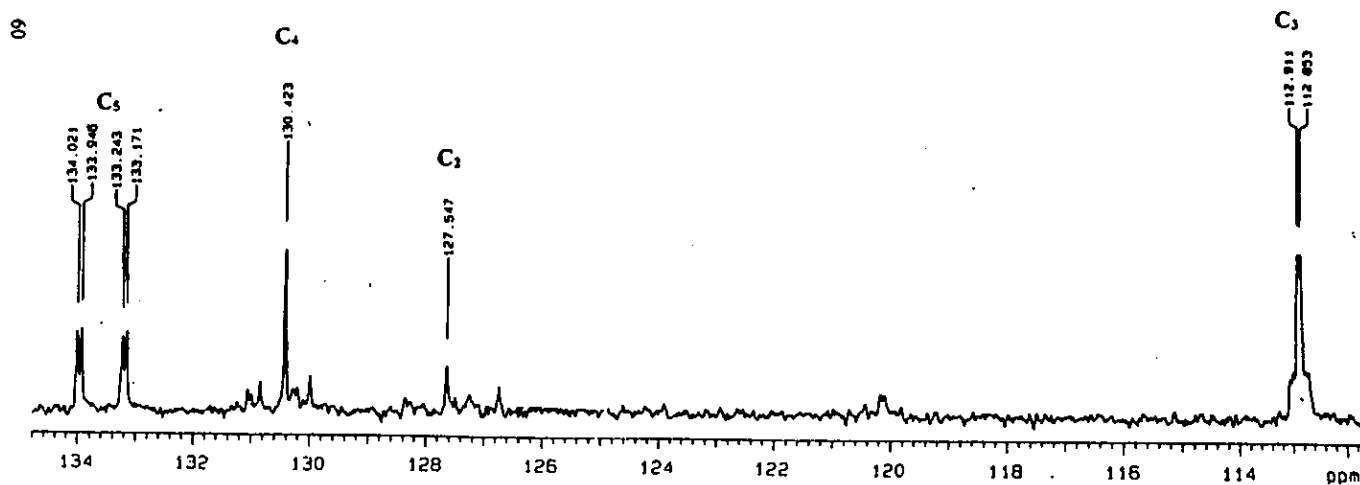
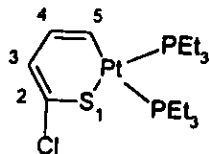
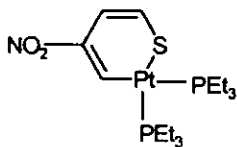


Figura 3.10 Espectro de RMN ^{13}C , 2-clorotioplaninacilo $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-2\text{CIT})(\text{PEt}_3)_2]$

3.3 Compuesto [Pt(C,S-3NO₂T)(PEt₃)₂]



(1c)

Al adicionar el reactivo NO₂-T a la disolución del complejo de Pt(0), se observa que la reacción procede al instante, observándose cambios de coloración, de naranja a café-rojiza. Posteriormente no se observan mayores cambios, ya que permanece constante esta tonalidad. Al evaporar la mezcla de disolventes, el residuo remanente es un aceite oscuro al cual se le adiciona 10 mL de hexano destilado, el filtrado se guarda bajo argón.

El crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna. Un sólido naranja es obtenido en cuyo espectro de RMN ³¹P (figura 3.11), se distinguen nuevamente las señales (dos pseudotripletas) correspondientes a los dos átomos de fósforo diferentes unidos a platino, lo que nos lleva a proponer la formación del tioplatinaciclo. Los desplazamientos y constantes de acoplamiento para este espectro son los siguientes: 11.0 ppm (P₂, *trans* a S), 1.6 ppm (P₁, *trans* a C); ¹J(P₂-Pt)= 2898 Hz, ¹J(P₁-Pt) = 1879 Hz; ²J(P₂-P₁) = 24 Hz.

En el espectro de RMN ¹H en disolución de CDCl₃ (figura 3.12), se observan dos señales a campo alto correspondientes a los grupos etilos de la fosfina. Los δ (en ppm) son: 1.1 (m, 18H, CH₃-); 2 (m, 12H, -CH₂-P), y 3 señales a campo bajo, en la zona aromática. La señal asignada al protón H₃ en δ 9.28 ppm, exhibe acoplamiento hacia un átomo de fósforo donde ³J_{H-P_{trans}} = 24 Hz, así mismo se distingue a diferencia de las otras dos señales, acoplamiento H-Pt, con ²J_{H-Pt} = 24 Hz.

La multiplicidad que presenta la señal en δ 7.5 ppm asignada al protón H_1 presenta acoplamiento hacia los dos átomos de fósforo con $^4J_{H_1-P_{cis}} = 1$ Hz y $^4J_{H_1-P_{trans}} = 16$ Hz, finalmente la señal en δ 7.38 ppm asignada al protón H_2 , presenta acoplamiento hacia un átomo de fósforo con una constante de acoplamiento de $^3J_{H_2-P_{trans}} = 3$ Hz. Estas dos señales además presentan acoplamientos H-H con $^3J_{H_2-H_3} = 10$ Hz, lo cual sugiere la existencia de un acoplamiento entre estos dos átomos de hidrogeno que se encuentran vecinos. La presencia de este acoplamiento llevó a la realización de un espectro de COSY 1H - 1H del compuesto (ver figura 3.13).

Del espectro COSY 1H - 1H obtenido para el compuesto (**1c**) se puede distinguir el acoplamiento existente para los protones H_2 - H_3 , lo cual nos lleva a proponer que la formación del compuesto $[Pt(C,S-3NO_2T)(PEt_3)_2]$ proviene del isómero 3- NO_2T . Así mismo la determinación de este espectro permitió observar que el protón H_3 presenta acoplamiento hacia un $-CH_2-$ de la fosfina

El espectro de RMN ^{13}C figura 3.14 confirma la estructura del tioplatinaciclo, la señal más interesante en el espectro es un doble de dobles en δ 131.5 ppm, la cual corresponde al átomo de carbono enlazado a platino, esta señal se observa dobleteada debido al acoplamiento C-P. De igual forma la señal en δ 116.8 ppm asignada al carbono C_4 exhibe acoplamiento C-Pt. Los desplazamientos y las constantes de acoplamiento se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 RMN ^{13}C

RMN ^{13}C (δ ppm), en CDCl_3				
Carbono	C_2	C_3	C_4	C_5
$[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-3\text{NO}_2\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$	131.5 $^2\text{J}_{\text{C-Ptrans}}=96.7$ Hz $^2\text{J}_{\text{C-Pcis}}=11.5$ Hz	144.3	116.8 $^2\text{J}_{\text{C-P}}=81$ Hz	126.8

La realización de un experimento de HETCOR $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ (figura 3.15), confirma la asignación de las señales y con ello la estructura del compuesto, tomando en cuenta el acoplamiento entre los átomos de C y los H del anillo tiofénico, así como la multiplicidad que presenta cada señal hacia los átomos de Pt y P, mostrando que la inserción del fragmento metálico se realiza por el lado del carbono sustituido (C_2).

Mediante la técnica de espectrometría de masas se determinó el peso molecular estimado para el compuesto, el espectro muestra el pico correspondiente al ion molecular $m/z = 560$.

Los resultados del análisis elemental del compuesto y algunas de sus propiedades físicas se presentan en las tablas 3.8 y 3.9.

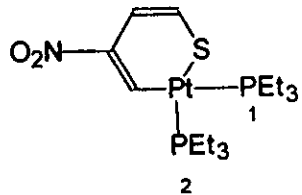
Tabla 3.8. Análisis elemental del compuestos (1c)

	%C	%H	%S
Teórico	34.28	5.89	5.71
Experimental	33.83	5.73	5.73

Tabla 3.9. Características físicas del compuesto (1c)

Aspecto Físico	Punto de fusión °C	Solubilidad
Sólido de color rojo	94-98 (descompone)	acetona *** diclorometano ** tolueno ** etanol ** hexano *

* insoluble, ** soluble, *** muy soluble



RMN ^{31}P , 121 Mhz
 CDCl_3

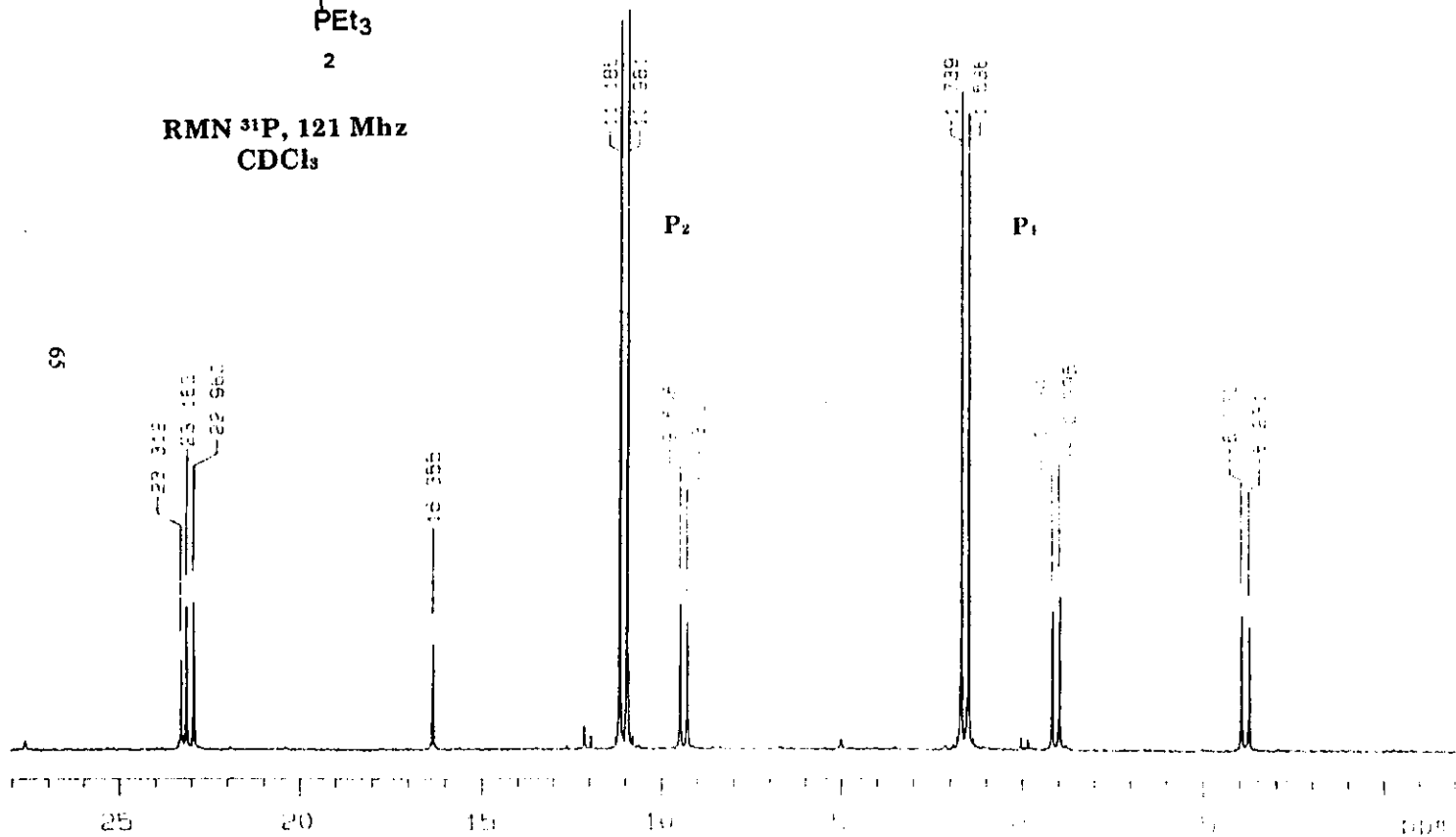


Figura 3.11 Espectro de RMN ^{31}P , 3-nitrotioplatinacio $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-3\text{NO}_2\text{T})(\text{PEt}_3)]$

U.N.A.M. Instituto de Química
Dr. J. García Frí GM-B
BOG
300 MHz

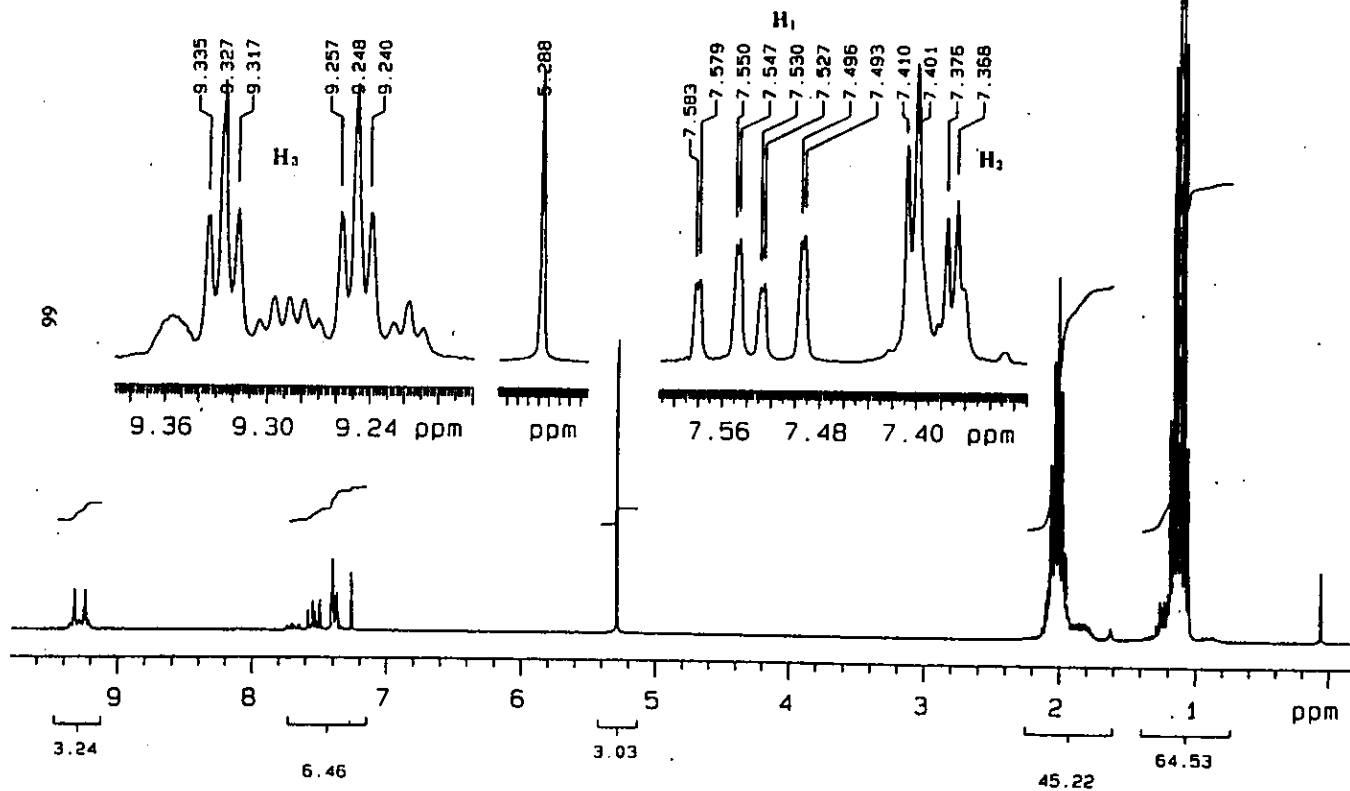
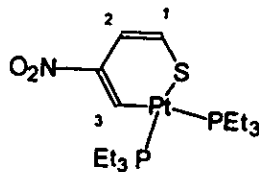
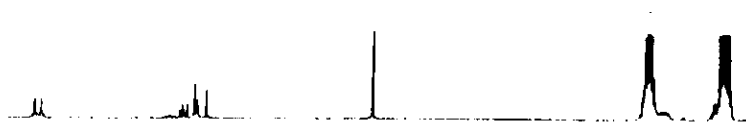


Figura 3.12 Espectro de RMN ¹H, 3-nitrotioplatinacilo [Pt(C,S-3NO₂T)(PEt₃)₃]

O. N. A. M. Instituto de Química
Dr. J. García Ferrás
BBO
300 MHz
CCL₄



67

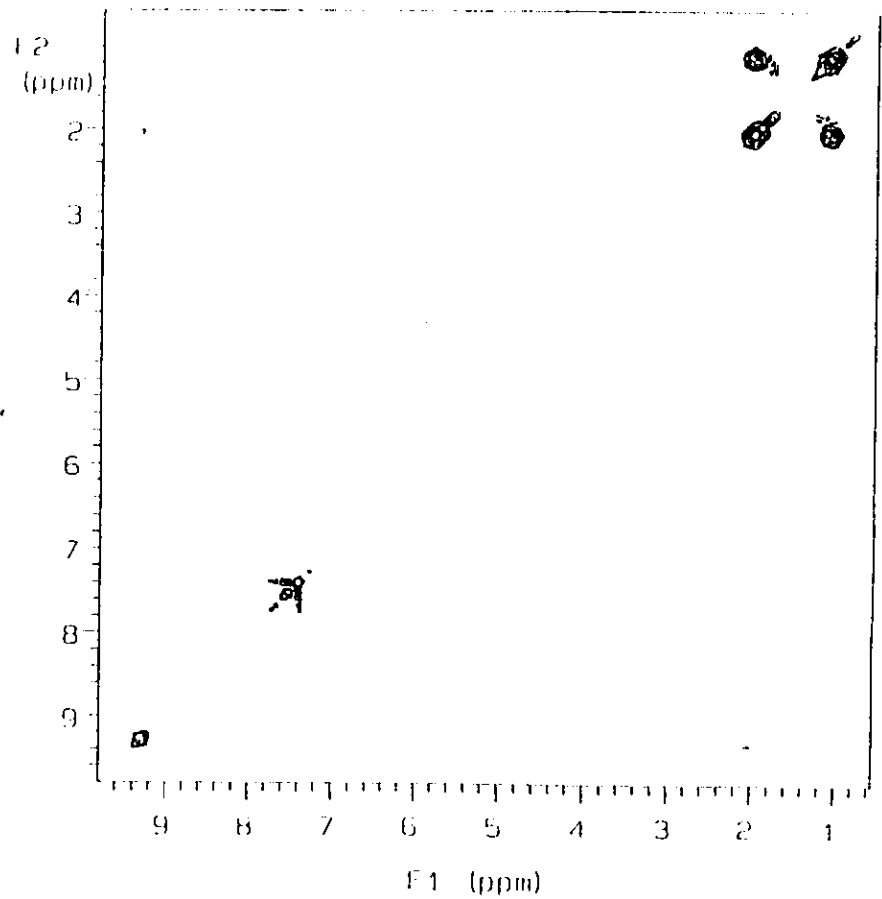
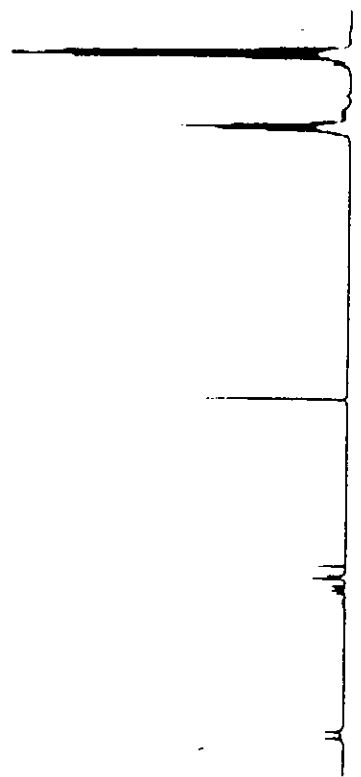
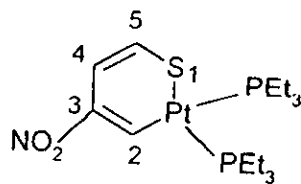


Figura 3.13 Espectro COSY ¹H-¹H, de [Pt(C,S-3NO₂T)(PEt₃)]



RMN ¹³C, 75 Mhz
CDCl₃

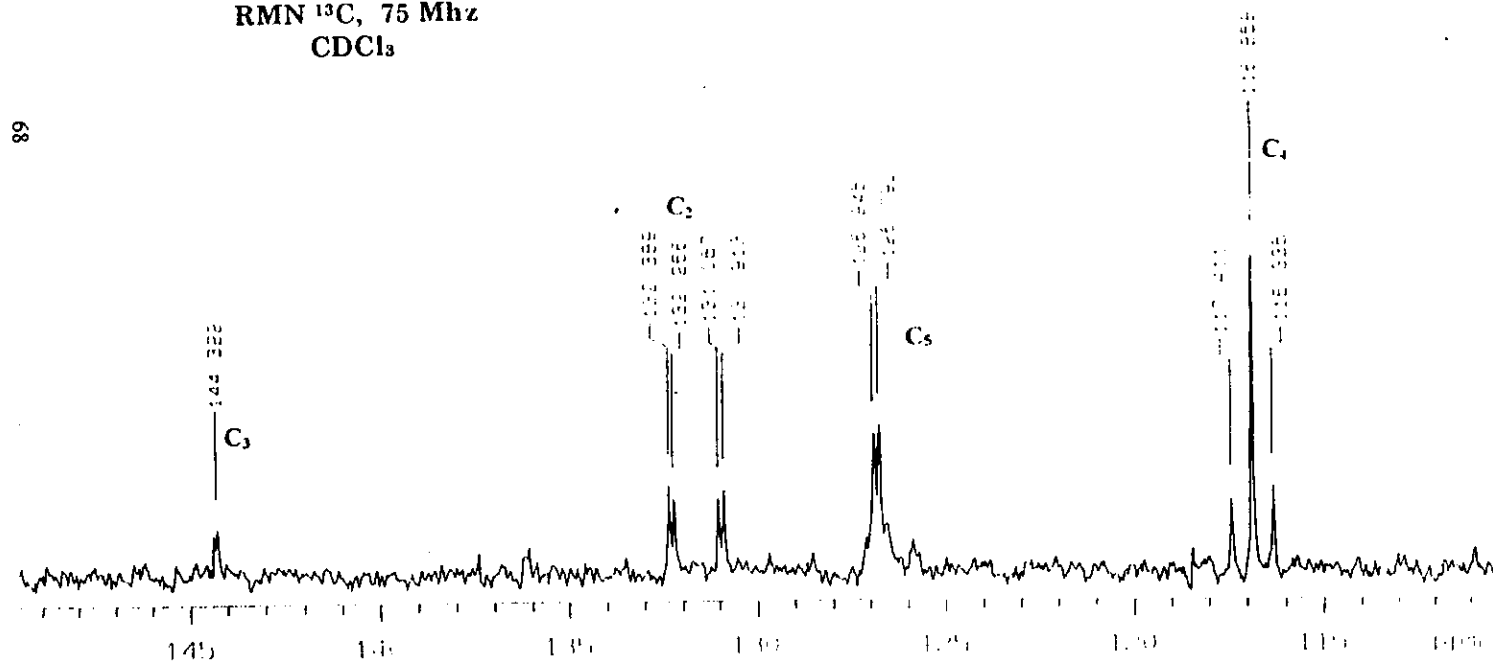


Figura 3.14 Espectro de RMN ¹³C, 3-nitroplatinacyclo [Pt(C,S-3NO₂T)(PEt₃)]

U.N.A.M. Instituto de Química
Dr. J. García Frí GM-8
80G
75 MHz
HETCOR

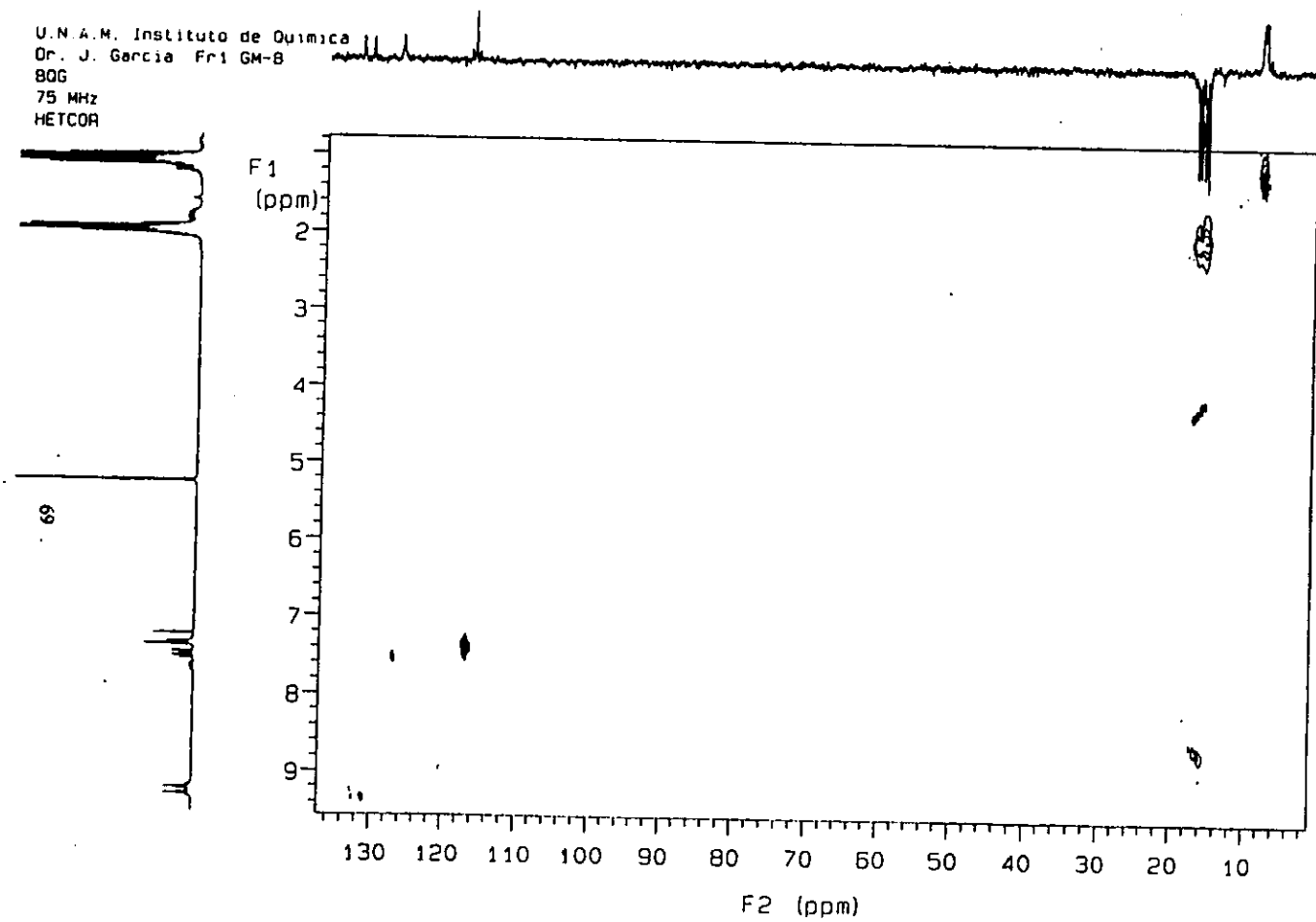


Figura 3.15 Espectro HETCOR ^{13}C - ^1H , de $[\text{Pt}(\text{C,S-3NO}_2\text{T})(\text{PEt}_3)]$

3.4 Determinación estructural del compuesto $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-2\text{NO}_2\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$ por cristalografía de rayos X.

La obtención de un cristal adecuado para su estudio por difracción de rayos X, se logró por medio del filtrado de las aguas madres de la reacción 2.3.3 en hexano, cristalizando el isómero de esta especie, proveniente del 2-NO₂T. La determinación de esta estructura permitió conocer el compuesto esperado en la apertura del enlace C-S del anillo tiofénico ocasionada por la inserción de un fragmento metálico rico en electrones, la cual se realiza en el carbono adyacente a la sustitución del 2-NO₂T. La estructura se presenta en la figura 3.16.

En este compuesto el centro metálico exhibe una geometría de coordinación aproximadamente cuadrada plana, los ángulos son: P(1)-Pt-P(2) 98.16°; P(2)-Pt-S(1) 83.3°; P(1)-Pt-(S) 164.1°; y P(1)-Pt-C(4) 93.08°. Los datos de difracción de rayos X se muestran en la tabla IV (resumen de datos cristalograficos), los ángulos y distancias de enlace se presentan en el anexo (tabla V y VI respectivamente)

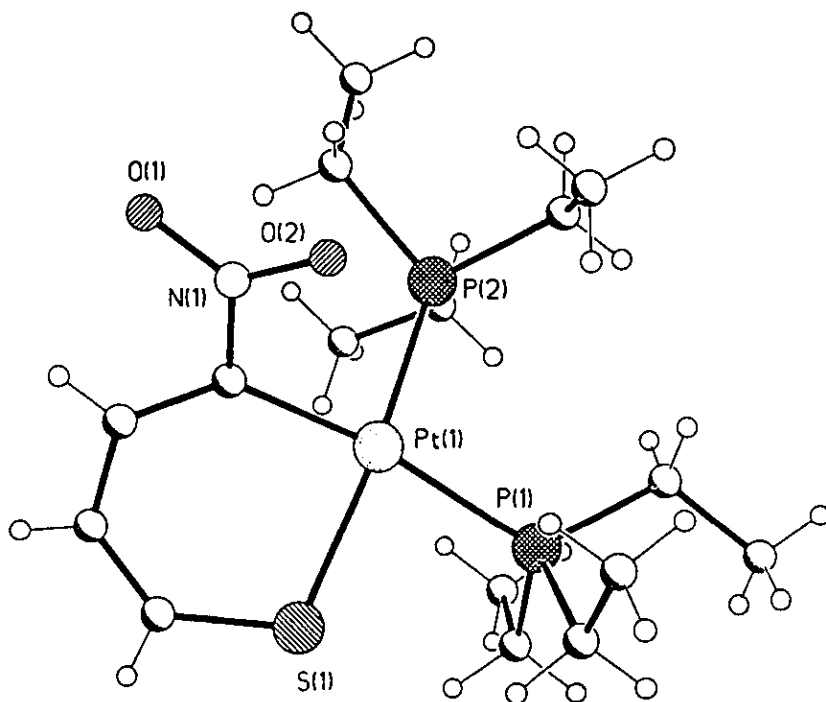


Figura 3.16. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-2\text{NO}_2\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$

Tabla IV. Resumen de datos cristalográficos para el 2-nitrotioplaninacilo,

Fórmula empírica	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{P}_2\text{PtS}$	
Tamaño de cristal	0.70 x 0.50 x 0.15 mm ³	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P 2_1/n$	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 10.668(3) Å	b = 15.321(3) Å
	C = 13.700(4) Å	$\beta = 105.93(2)^\circ$
Volumen	2153.3 (8) Å ³	
Z	4	
Peso	560.52	
Densidad (calculada)	1.729g.cm ⁻³	
Coefficiente de absorción	6.769 mm ⁻¹	
Reflexiones colectadas	7602	
Reflexiones independientes	6206 ($R_{\text{int}} = 4.95\%$)	

Realizando una comparación de la estructura del compuesto 3-nitrotioplaninacilo con la correspondiente al compuesto 3-metiltioplaninacilo informada⁽³¹⁾ permite apreciar que el tipo de sustituyente es un factor importante en la geometría de la molécula. En el compuesto del 2-NO₂T al tener un sustituyente sustractor de electrones en el anillo, ocasiona que disminuya el carácter de doble enlace, presentando una distorsión entre sus enlaces, dando origen a una conformación angular del fragmento tiometalacilo, misma que disminuye la tensión del enlace que produce el grupo sustractor (ver figura 3.17).

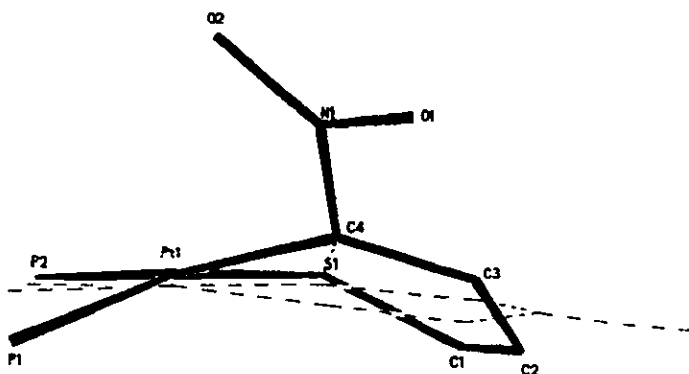


Figura 3.17 Comparación de las estructuras del 3-Me y 2-NO₂ tioplatinaciclos

El ángulo dihedro entre los planos:

Plano(1) P2-P1--S1-C4

Plano (2) C1-C2-C3-C4

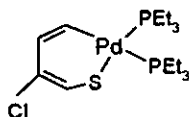
en la estructura del 2-NO₂T es de 145°, menor con respecto al 3-MeT ($\cong 180^\circ$). Al comparar los datos de distancia de enlace (tabla 3.7) para ambas estructuras, se distingue un aumento en casi todas las distancias de enlace (excepto una), para la estructura con el 2-NO₂T.

Tabla 3.7 Distancias de enlace de las estructuras: 3-metil y 2-nitrotioplatinaciclo

Distancias de enlace (Å)		
Enlace	3-MeT	2-NO ₂ T
S(1)-C(1)	1.709	1.719
C(1)-C(2)	1.348	1.323
C(2)-C(3)	1.383	1.419
C(3)-C(4)	1.329	1.352

Compuestos de paladio

3.5 Compuesto [Pd(C,S-3CIT)(PEt₃)₂]

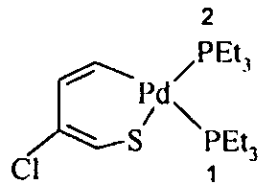


(2a)

Al incorporar el 3-CIT a la disolución de Pd(0) no se observan cambios en la mezcla de reacción. Conforme avanza el tiempo de reacción la disolución cambia lentamente de café a verde oscuro; al destilar la mezcla de disolventes, el residuo final es un aceite oscuro, el cual se purifica por medio de cromatografía en columna. Se obtiene un sólido de color amarillo, en cuyo espectro de RMN ³¹P (figura 3.18), en CDCl₃, se observan 3 señales importantes: la señal en 33.6 ppm corresponde al óxido de fosfina R₃P=O, las otras dos señales se atribuyen a dos átomos de fósforo no equivalentes entre sí, de forma análoga a los tioplatinaciclos antes descritos (sección 3.1), pero con algunas peculiaridades que a continuación se comentan.

Las dos señales observadas sugieren la presencia de dos átomos de fósforo diferentes, uno que en principio correspondería al átomo *trans* a carbono, señal en δ 15.75 ppm (que se asigna al P₁), y la señal en δ 18.25 ppm (asignada al P₂) al *trans* a azufre.

La propuesta estructural aquí presentada implica una proporción 1:1 de ambos fósforos, sin embargo, es importante mencionar que la diferencia experimental de intensidades observadas para cada señal (1:2 respectivamente), es quizás debido a los diferentes tiempos de relajación de cada átomo de fósforo.



RMN ^{31}P , 121 MHz
 CDCl_3

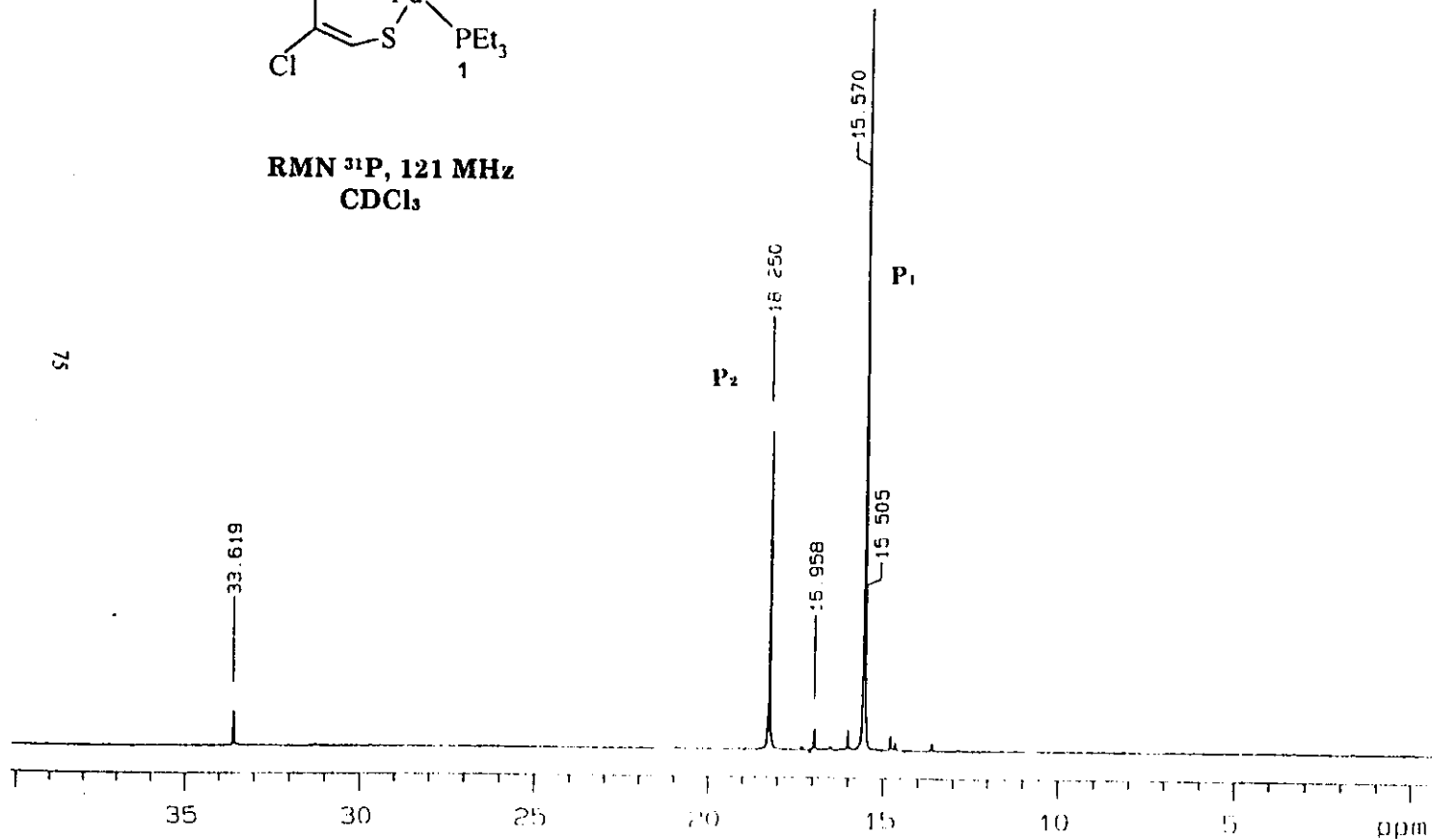


Figura 3.18 Espectro de RMN ^{31}P , 3-clorotiopaladaciclo $[\text{Pd}(\text{C},\text{S}-3\text{CIT})(\text{PEt}_3)_2]$

Es bien conocido que el barrido repetitivo en un espectrómetro de RMN, sin dar el suficiente tiempo entre barrido y barrido produce fenómenos de saturación. Dado que los valores de T_1 tanto para ^{31}P como para ^{13}C varían considerablemente y frecuentemente son del orden de decimas de segundos a segundos, el tiempo de adquisición usado en forma habitual o rutinaria no es lo suficientemente largo para permitir que todos los núcleos involucrados se relajen adecuadamente⁽³⁵⁾. Por lo cual podemos sugerir que algunos de los espectros aquí presentados de RMN ^{31}P , como el presentado en la figura 3.18, tengan señales de intensidades diferentes a la realmente existente. Por ejemplo, Pregosin et al⁽³⁵⁾, presentan el ejemplo de RMN ^{31}P ilustrado en la figura 3.19, el cual presenta un sistema con fosfinas en arreglo *cis* con ligantes *trans* diferentes en donde las intensidades observadas son aproximadamente 0.6 a 1.0, apesar de estar en realidad en proporción 1:1. Este diferencia en intensidades, acaso inusual, ha sido también observada en compuestos análogos preparados en nuestro grupo de trabajo, por ejemplo el compuesto $[\text{Pd}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{diphos})]^{(36)}$, que tiene una geometría cuadrada y ambos ligantes bidentados, con el fragmento DBT abierto en forma de tiometalaciclo y los fósforos de la fosfina coordinados en arreglo mutuamente *cis*, dicho compuesto presenta un fenómeno similar, esto es, una señal de los fósforos de la fosfina es mas intensa que la otra (aprox. 2:1), vease figura 3.20, a pesar de estar realmente en proporción 1:1. La espectroscopía RMN ^1H que se describe más adelante para el compuesto (2a), es consistente con la proporción 1:1 propuesta para estas fosfinas. Adicionalmente cabe destacar que el acoplamiento P-P no es observable en estos dos casos de paladio. Esta característica ha sido también observada incluso en compuestos análogos al antes comentado, conteniendo platino como centro metálico de formulación $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{diphos})]^{(37)}$, vease figura 3.20a, en este caso la proporción de ambas señales no es tampoco estrictamente 1:1, es aproximadamente 1 a 0.9,

y se observa acoplamiento de fósforo a platino a un enlace debido a la presencia de los satélites del mismo, pero no se observa acoplamiento P-P en posiciones *cis* a dos enlaces. Estas últimas observaciones podrían ser explicadas en términos de una débil interacción P-P en posiciones *cis*, comparada con los tioplatinaciclos descritos en la sección 3.1 en donde dicha interacción si es observada.

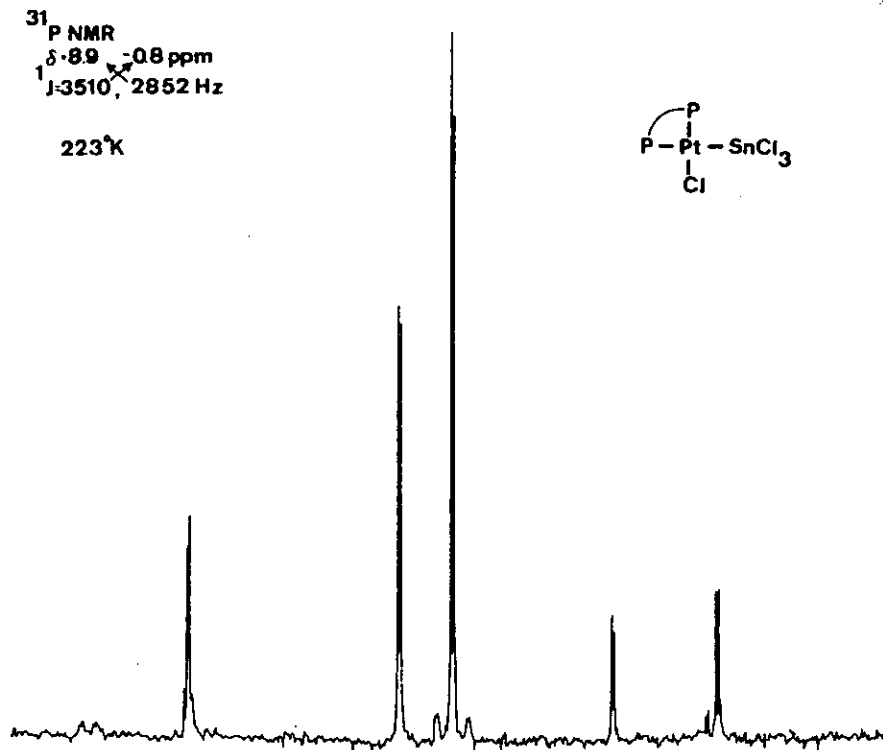


Fig 3.19. Espectro RMN-³¹P{¹H} del complejo [PtCl(SnCl₃)(DIOP)]⁽³³⁾

U N A M Instituto de Química
Dr. J. García
AA123 en Tolueno d8
B06
31P 121 MHz

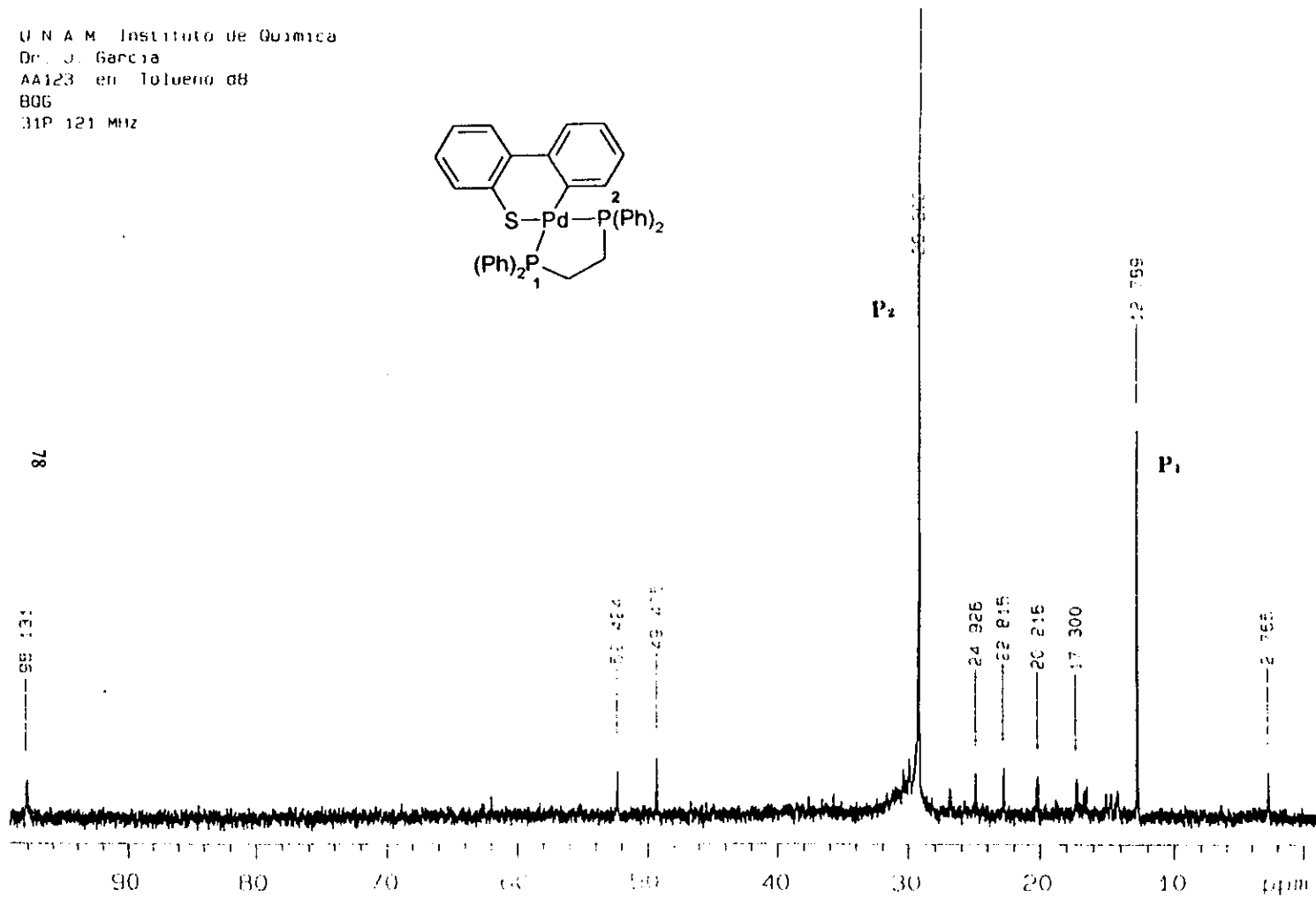
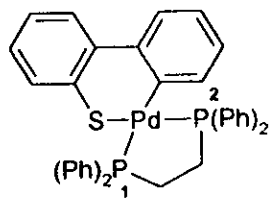


Figura 3.20 Espectro de RMN ³¹P, de [Pd(C,S-DBT)(diphos)]

USAI
19/MARZO/1998
Dr. Juventino Garcia/Graciela Picazo
GP-382/CDC13
31P 121.5 MHz
Ref. H3PO4 0 ppm
308-1
rdm

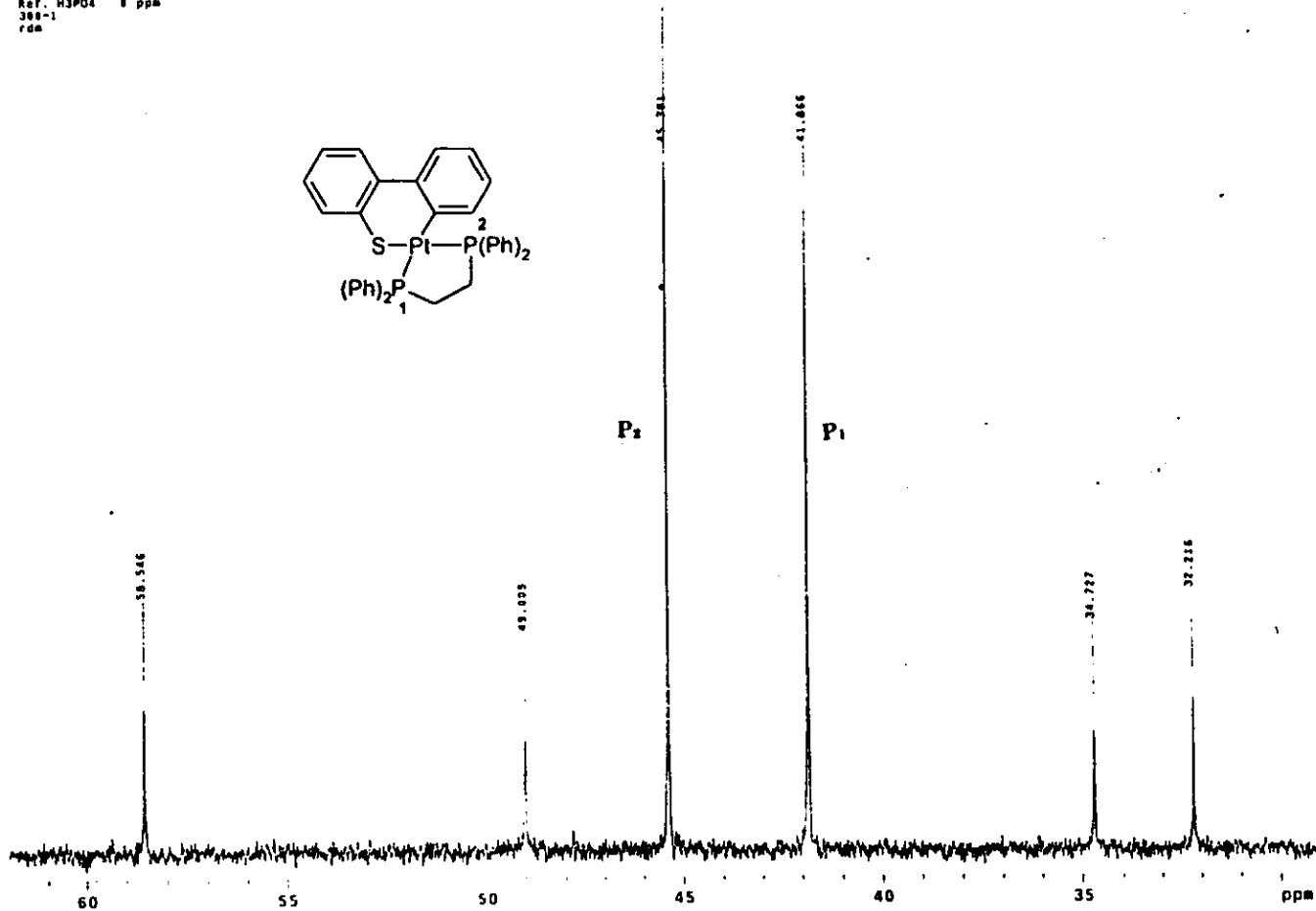
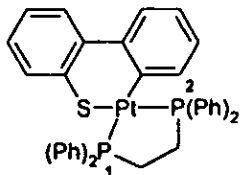


Figura 3.20a Espectro de RMN ^{31}P , $[Pt(C,S\text{-}DBT)(diphos)]$

Finalmente, para comprobar la validez de la integral del espectro de la figura 3.18. se realizaron mediciones de T_1 de dicha muestra, encontrándose que la señal en $\delta = 18.5$ ppm se relaja en 6.5 seg. y la señal en $\delta = 15.75$ ppm lo hace en 2.1 seg. Con estos datos y considerando la secuencia de pulsos realizada (2 segundos entre pulsos), podemos asegurar que la diferencia entre dichas integrales está asociada a fenómenos de saturación en ^{31}P .

En el espectro de RMN ^1H registrado en CDCl_3 (figura 3.21) se distinguen solo 3 señales importantes en la zona aromática: la señal en $\delta 7.2$ ppm asignada al protón H_3 , presenta acoplamiento hacia el átomo de fósforo con $^3J_{\text{H-P}_{\text{trans}}} = 2.4$ Hz, así mismo también muestra acoplamiento hacia el protón H_2 con $^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 5$ Hz. La señal correspondiente al H_2 , en $\delta 6.85$ ppm muestra también acoplamiento a fósforo con $^4J_{\text{H-P}_{\text{trans}}} = 1$ Hz y acoplamiento H-H, originado por el acoplamiento al H_3 ($^3J_{\text{H}_3\text{-H}_2} = 5\text{Hz}$), evidencia que se observa en el espectro de COSY ^1H - ^1H (figura 3.22) en donde se exhibe el acoplamiento observado para los protones H_3 y H_2 . Finalmente la señal en $\delta 6.46$ ppm se asigna al protón H_1 .

Del espectro de COSY ^1H - ^1H se puede observar en la zona alquímica, dos grupos de señales para los protones del metileno y dos para el metilo de la fosfina, en proporción 1:1, donde se observa el acoplamiento de cada grupo metilo y metileno de cada fosfina, esta evidencia confirma la existencia de dos grupos de fosfinas no equivalentes entre sí en proporción equivalente.

El espectro de RMN ^{13}C (figura 3.23), muestra las señales correspondientes a los 4 átomos de carbono que conforman el anillo del metalaciclo, el cual presenta un desplazamiento de las señales similar a los compuestos de platino. Los desplazamientos químicos y la asignación de las señales se ilustra en la tabla 3.11.

Las asignaciones se corroboran con la ayuda del espectro bidimensional de correlación heteronuclear HETCOR ^1H - ^{13}C (ver figura 3.24), por lo que se propone que el carbono cuaternario unido a cloro sea el ubicado en $\delta = 139.4$ ppm.

Tabla 3.11. RMN ^{13}C

RMN ^{13}C (δ ppm), en CDCl_3				
Carbono	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
[Pd(C,S-3CIT) (PEt ₃) ₂]	118.2	139.4	132.9	122.5

El espectro de masas- FAB⁺ muestra la señal correspondiente al ión molecular $m/z = 461$, seguido por la pérdida de un ion $-\text{Cl}$ $m/z = 425$ y un fragmento $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $m/z = 397$.

Los resultados del análisis elemental obtenidos (experimental y teórico) se muestran en la tabla 3.12. Algunas de las características físicas se presentan en la tabla 3.13

Tabla 3.12. Análisis elemental del compuestos (2a)

	%C	%H	%S
Teórico	41.66	7.16	6.95
Experimental	38.79	7.15	6.35

Tabla 3.13 Características físicas del compuesto (2a)

Aspecto Físico	Punto de fusión °C	Solubilidad
Sólido de color amarillo ambar	69-72 (descompone)	acetona *** cloroformo ** diclorometano ** tolueno ** hexano *

* insoluble, ** soluble, *** muy soluble

USAI
 24 Nov 1997
 Dr. Juvenalino Garcia / Georgina Miralrio
 DM-21 3Cl-Pd
 M1 300.3 MHz
 Referencia al TMS a ppm
 300-1
 nec

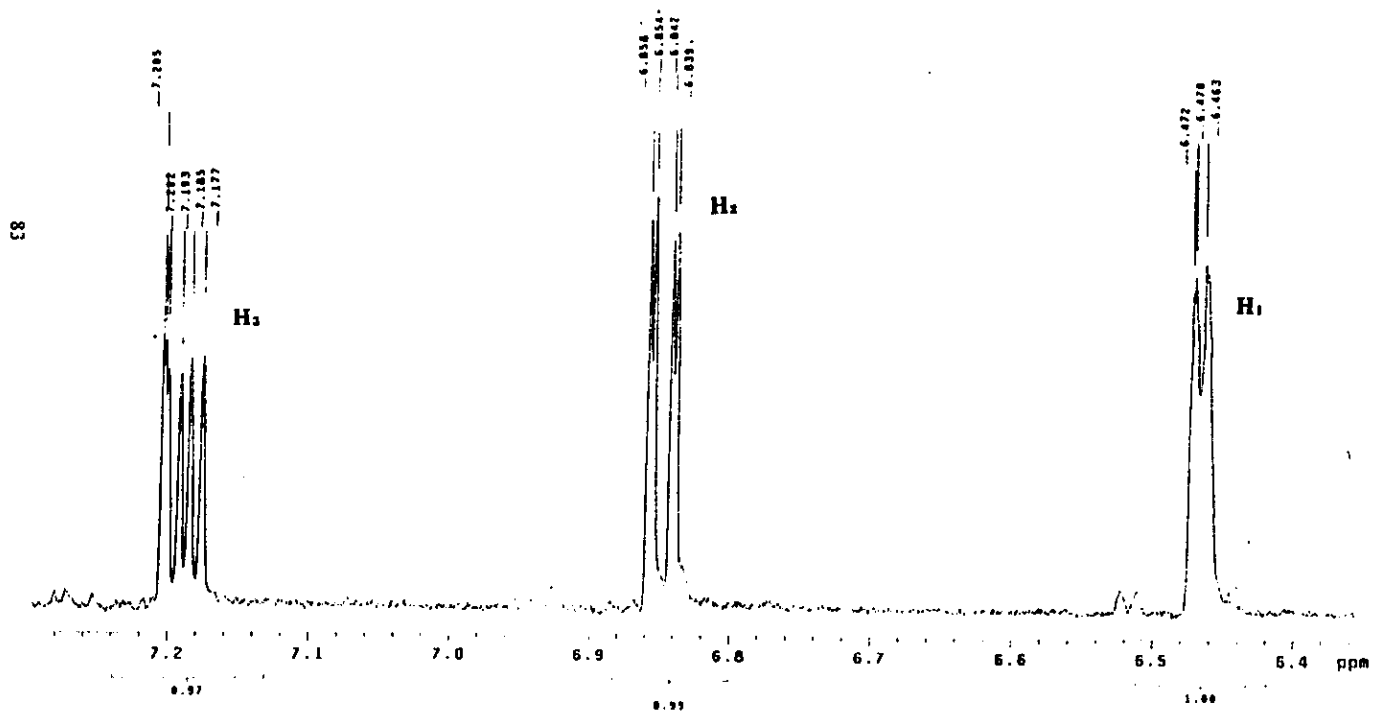
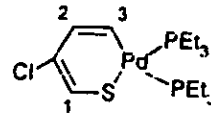


Figura 3.21 Espectro de RMN ^1H , 3-clorotiopaladacilo $[\text{Pd}(\text{C},\text{S}-3\text{CIT})(\text{PEt}_3)_2]$

USA:
26 Nov 1997
Dr Javier Cruz / Sonia Morroy
Cloruro de Nito-tetraacetato (NEM-Cl) Muestra 1 / CDCl₃
H1 300.3 MHz
Referencia al TMS 0 ppm
300-1
nee

Solvent: CDCl₃
Temp: 27.0 C / 300.1 K
INOVA-300 "inv-300-1"
PULSE SEQUENCE: relayh
Relax. delay arrayed

Acq. time 0.204 sec
Width 2504.5 Hz
2D Width 2504.5 Hz
Arrayed repetitions
128 increments
OBSERVE H1: 300.2328259 MHz
DATA PROCESSING
Sine bell 0.102 sec
F1 DATA PROCESSING
Sine bell 0.026 sec
FT size 1024 x 1024
Total time 10 minutes

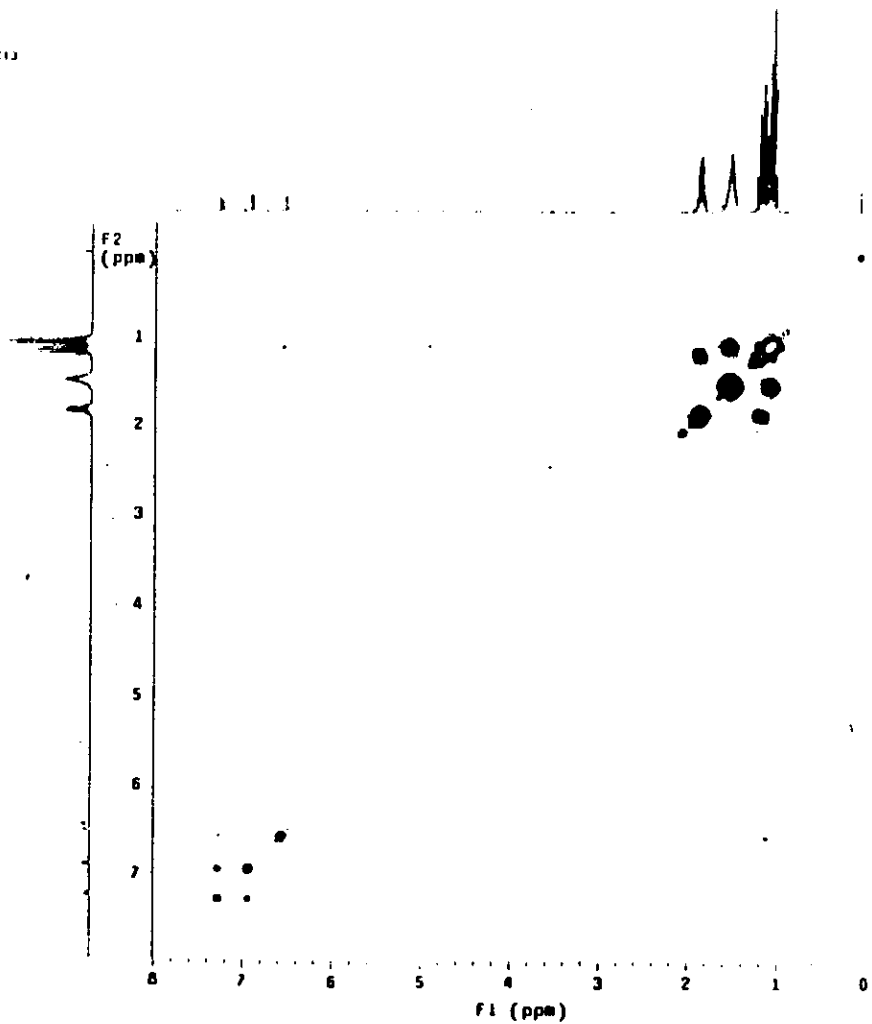
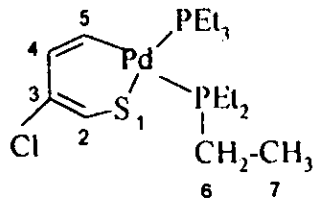


Figura 3.22 Espectro COSY ¹H-¹H, de [Pd(C.S-3CIT)(PEt₃)]



RMN ^{13}C , 100.6 Mhz
 CDCl_3

85

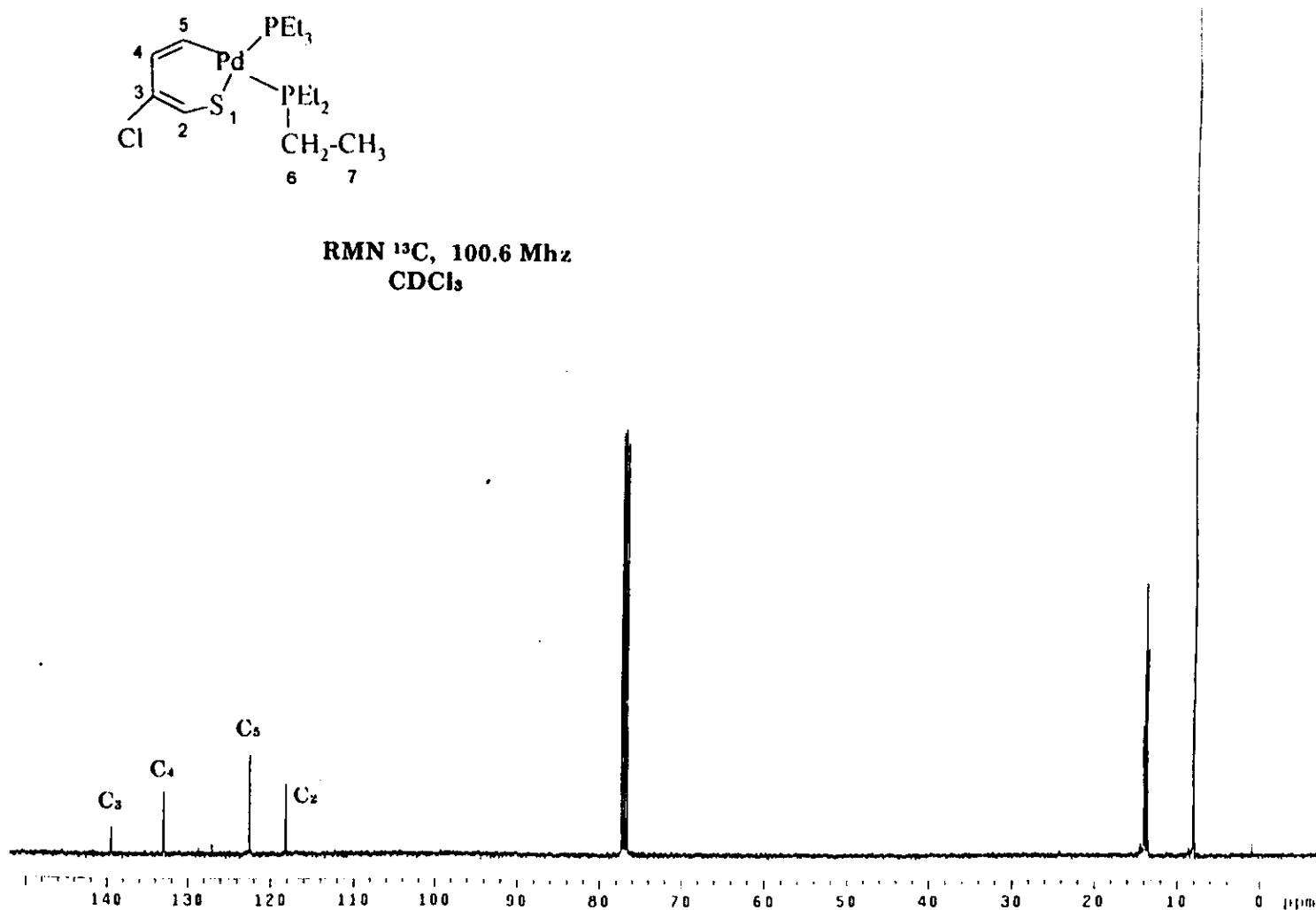


Figura 3.23 Espectro de RMN ^{13}C , 3-clorotiopaladacilo $[\text{Pd}(\text{C},\text{S}-3\text{CIT})(\text{PEt}_3)]$

USAI
24 Nov 1997
Dr. Juventino Garcia / Georgina Miralrio
QR-21 3C1-Pd / CDC13
13 C 100.6 MHz
Referencia al disolvente
nae
Equipo 400

Solvent: CDC13
Ambient temperature
INOVA-400 "Inv400"
PULSE SEQUENCE: hetcor
Relax. delay arrayed
Acq. time 0.807 sec
Width 15337.4 Hz
2D Width 3586.3 Hz
Arrayed repetitions
128 increments
OBSERVE C13, 100.568180 MHz
DECOUPLE H1, 399.8539903 MHz
Power 43 dB
on during acquisition
off during delay
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Sine bell 0.033 sec
F1 DATA PROCESSING
Sine bell 0.010 sec
FT size 2048 x 1024
Total time 2.5 hours

98

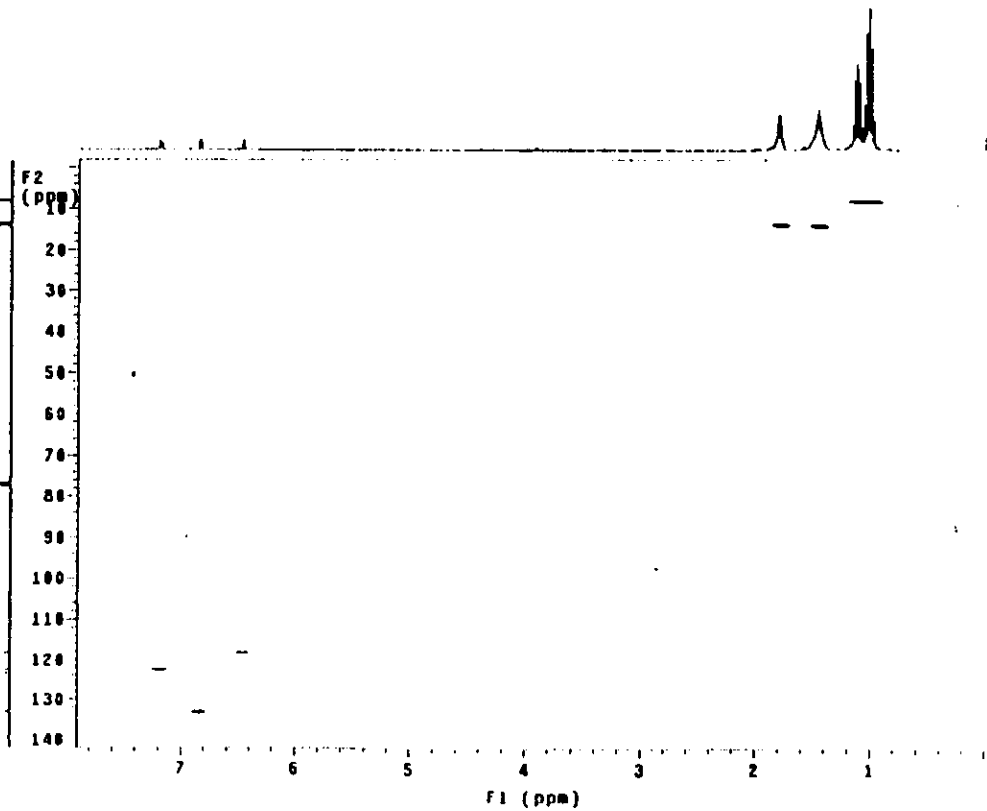
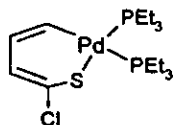


Figura 3.24 Espectro HETCOR ¹³C-¹H, de [Pd(C,S-3CIT)(PEt₃)]

3.6 Compuesto [Pd(C,S-2CIT)(PEt₃)₂]



(2b)

De manera análoga al comportamiento exhibido en la reacción de síntesis anterior, la mezcla de reacción adquiere una tonalidad verde, al evaporar el disolvente, el remanente presenta un aspecto aceitoso de color verde oscuro. La purificación del producto se realizó por cromatografía en columna obteniendo un sólido de color amarillo.

En el espectro de RMN ³¹P (figura 3.25) muestra un patrón similar al descrito y discutido en la sección anterior (sección 3.5), dos señales, que se atribuyen a dos átomos de fósforo que se encuentran en diferentes ambientes químicos, ubicadas en δ 16 ppm se asigna al P₁, *trans* a C y la señal en δ 18.25 ppm se asigna al P₂, *trans* a S. Nuevamente se observa una diferencia en la intensidad de las señales (1.5 a 1 respectivamente), las particularidades de dichas diferencias y sus posibles explicaciones serían similares a las discutidas en la sección 3.5.

En el espectro de RMN ¹H registrado en CDCl₃ (figura 3.26), se observan nuevamente solo 3 señales a campo bajo las cuales se asignan a los protones del anillo aromático. La señal con multiplicidad (dd) atribuida al protón H₃ (δ =7.33 ppm), muestra acoplamiento con el átomo de fósforo, con una constante de acoplamiento ³J_{H-P_{trans}}=1 Hz. Esta evidencia sugiere

que la apertura del anillo tiofénico ocurre por el lado opuesto al carbono sustituido por el átomo de cloro. A continuación la señal localizada en δ 6.9 ppm se asigna al protón H₂, esta señal, presenta un desdoblamiento a causa del acoplamiento con dos protones vecinos (H₁-H₃) con $^3J_{H_1-H_2} = 5$ Hz. Finalmente la señal en δ 6.5 ppm corresponde al protón H₁.

La realización de un espectro de COSY 1H - 1H (figura 3.27), confirma el acoplamiento observado entre los 3 protones del anillo tiofénico. Así mismo permite apreciar a campo alto, en la zona alquímica acoplamiento entre los metilos y metilenos que se encuentran unidos a cada fosfina en proporción 1:1, esta evidencia nuevamente confirma la existencia de dos fosfinas no equivalentes en proporción 1:1.

El espectro de RMN ^{13}C (figura 3.28), muestra 6 señales: A campo alto se observan 2 señales que corresponden a los átomos de carbono asignadas a las fosfinas. Las 4 señales a campo bajo en la zona aromática corresponden a los átomos de carbono que presentan diferentes ambientes químicos, producto de la inserción del átomo metálico.

El espectro de HETCOR 1H - ^{13}C (figura 3.29) permitió determinar la asignación de las señales en base al acoplamiento que presentan los átomos de carbono hacia los 3 protones del anillo de tiofeno, de entre las cuales se asigna al carbono cuaternario unido a cloro a la señal ubicada en $\delta = 141$ ppm. Los desplazamientos químicos y la asignación de las señales se presentan en la tabla 3.14,

Tabla 3.14. RMN ^{13}C

RMN ^{13}C (δ ppm), en $CDCl_3$				
Carbono	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
[Pd(C,S-2CIT)(PEt ₃) ₂]	141	126.9	128.6	128.7

En el espectro de masas se observa una señal correspondiente al ión molecular $m/z = 461$, seguido por la pérdida de un ion $^{\cdot}\text{Cl}$ $m/z = 425$ y de un fragmento $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $m/z = 397$.

Los resultados del análisis elemental obtenidos (experimental y teórico) se muestran en la tabla 3.15. Algunas de las características físicas se presentan en la tabla 3.16.

Tabla 3.15. Análisis elemental del compuestos (2b)

	%C	%H	%S
Teórico	41.66	7.16	6.95
Experimental	40.97	7.10	6.90

Tabla 3.16 Características físicas del compuesto (2b)

Aspecto Físico	Punto de fusión $^{\circ}\text{C}$	Solubilidad
Sólido de color amarillo	75-79 (descompone)	acetona *** cloroformo ** etanol ** tolueno ** hexano *

* insoluble, ** soluble, *** muy soluble

U.N.A.H. Instituto de Química
Dr. J. García CM-19 2Cl-Pd f01 en CDCl₃
BGG
31P 121 MHz

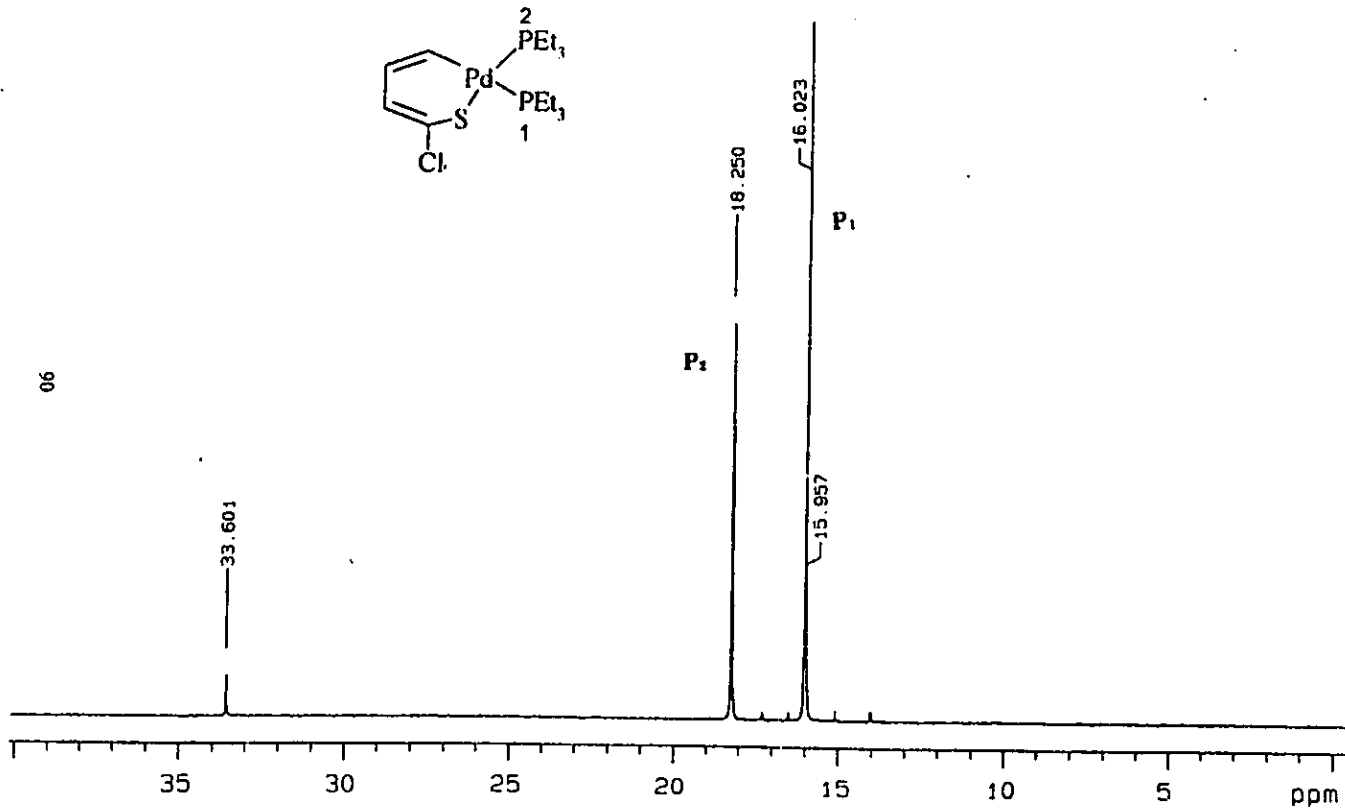
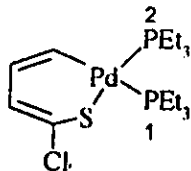


Figura 3.25 Espectro de RMN ³¹P, 2-clorotiopaladaciclo [Pd(C,S-2ClT)(PEt₃)₂].

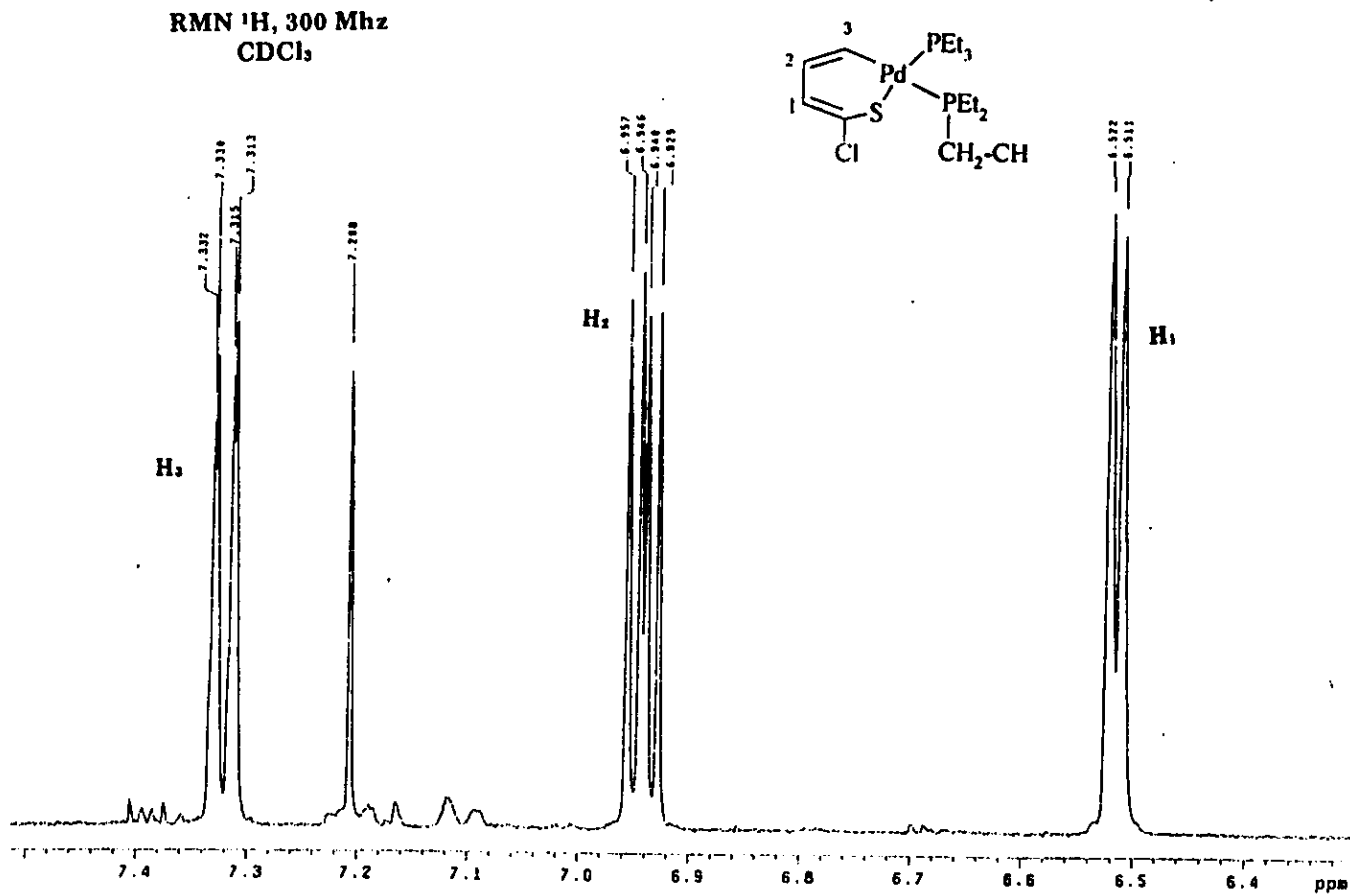


Figura 3.26 Espectro de RMN ^1H , 2-clorotiopaladacilo [$\text{Pd}(\text{C},\text{S}\text{-}2\text{CIT})(\text{PEt}_3)$]

STANDARD IN OBSERVE

Solvent: CDCl₃
Ambient temperature
INOVA-300 "inv300-2"
PULSE SEQUENCE: relayh
Relax. delay arrayed

Acq. time 0.228 sec
Width 4495.4 Hz
ZD Width 4495.4 Hz
Arrayed repetitions
256 increments
OBSERVE HI, 299.6367204 MHz
DATA PROCESSING
Sine bell 0.110 sec
F1 DATA PROCESSING
Sine bell 0.070 sec
FT size 2048 x 2048
Total time 21 minutes

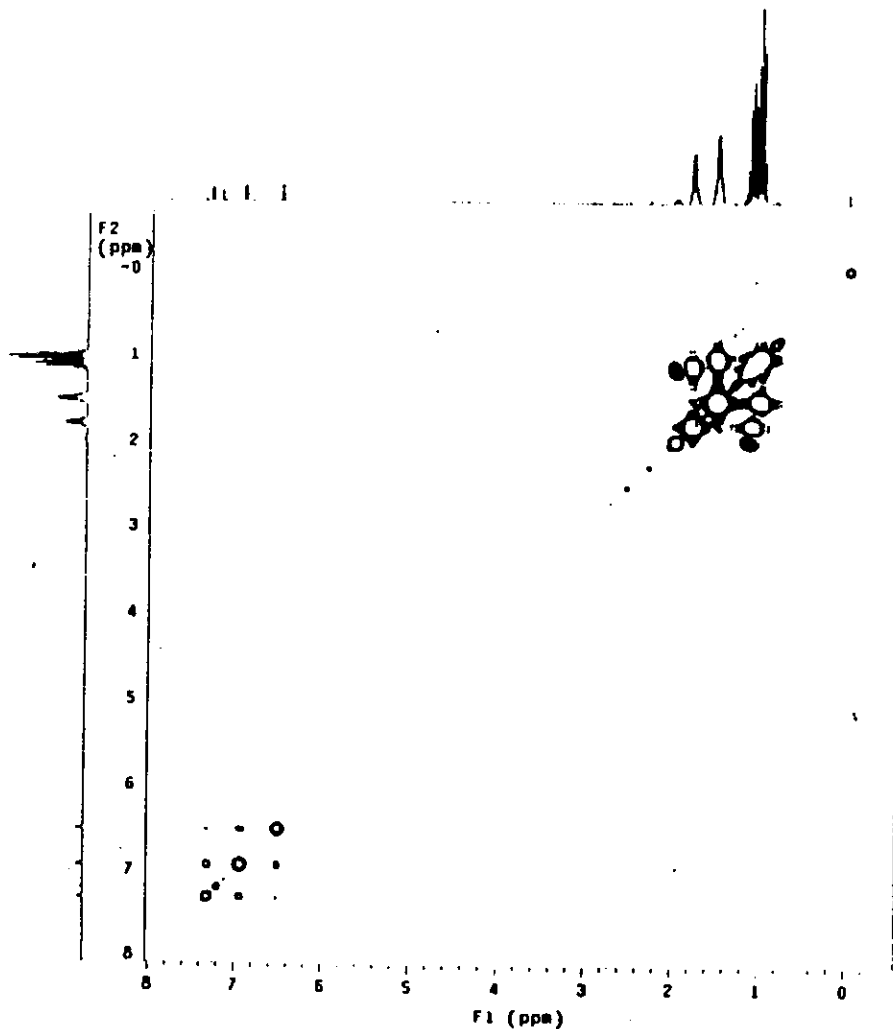
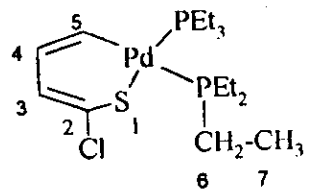


Figura 3.27 Espectro COSY ¹H-¹H, de [Pd(C,S-2CIT)(PEt₃)]

RMN ¹³C 75 MHz
CDCl₃



93

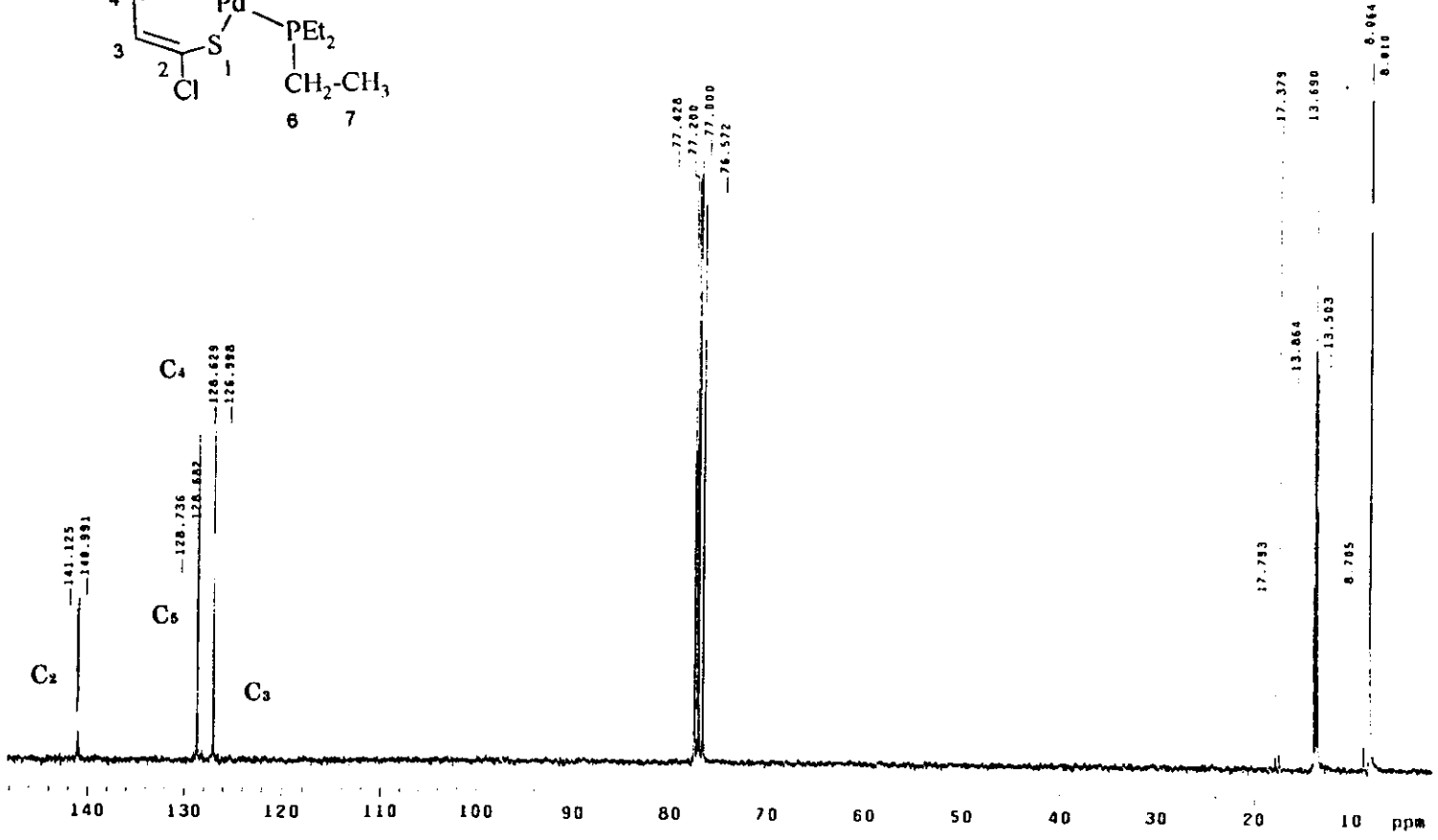


Figura 3.28 Espectro de RMN ¹³C, 2-clorotiopaladacilo [Pd(C,S-2CIT)(PEt₃)]

USAI
19 Nov 1997
Dr Juventino Garcia / Georgina Miralrio
GM19 2CI-PA / CDC13
13 C 75.4 MHz
nea
Referencia al disolvente

Solvent: CDC13
Ambient temperature
INOVA-300 "inv300-2"
PULSE SEQUENCE: hetcor
Relax. delay arrayed
Acq. time 0.693 sec
Width 11049.7 Hz
Z0 Width 2482.5 Hz
Arrayed repetitions
64 increments
OBSERVE CH, 75.3587996 MHz
DECOUPLE N1, 219.6976713 MHz
Power 42 dB
on during acquisition
off during delay
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Sine bell 0.048 sec
F1 DATA PROCESSING
Sine bell 0.013 sec
FT size 1048 = 512
Total time 2.5 hours

94

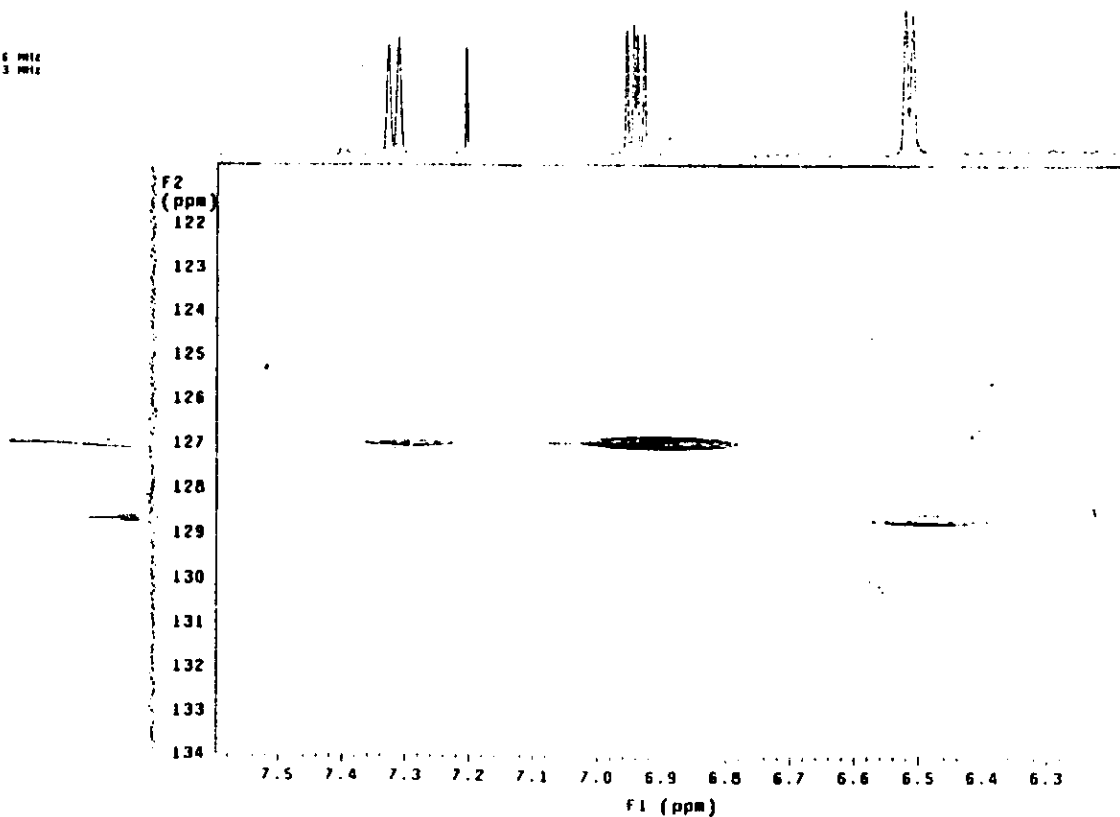
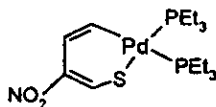


Figura 3.29 Espectro HETCOR ^{13}C - ^1H , de $[\text{Pd}(\text{C},\text{S}\text{-}2\text{CIT})(\text{PEt}_3)]$

3.7 Compuesto [Pd(C,S-3NO₂T)(PEt₃)₂]



(2c)

Al momento de incorporar la mezcla de nitro-tiofeno a la disolución de Pd(0), la reacción procede al instante. La disolución en tolueno originalmente color naranja-rojizo, cambia a rojo-grosella. Al término de evaporar la mezcla de disolventes, el residuo final un aceite rojo oscuro. Su purificación por medio de cromatografía en columna, permite separar y purificar el compuesto (2c) de color rojo.

El análisis por RMN ³¹P (figura 3.30) permite distinguir dos señales (dd), correspondientes a dos átomos de fósforo no equivalentes que conforman al anillo de 6 miembros. Los desplazamientos químicos (en ppm) son: P₂ (*trans* a S) 27.7 y P₁ (*trans* a C) 22.1. A diferencia de los anteriores tiopaladaciclos, en este espectro si se distingue en cada señal un doblete, a causa del acoplamiento de los dos átomos de fósforo con ²J_{P1-P2} = 37 Hz

Por medio del espectro de RMN ¹H (figura 3.31), se distinguen 3 señales en la zona aromática, la señal asignada al protón H₃ en δ 7.15 ppm presenta un desdoblamiento a causa del acoplamiento a los dos átomos de fósforo con ³J_{H-P_{trans}} = 4 Hz y ³J_{H-P_{cis}} = 1 Hz, también esta señal presenta acoplamiento hacia un protón vecino (H₂) con ³J_{H1-H2} = 5 Hz, así mismo la multiplicidad que exhibe la señal en δ 6.8 ppm asignada al H₂ es ocasionado por el acoplamiento con el protón H₃ (³J_{H3-H2} = 5 Hz), la presencia de este acoplamiento únicamente para estos dos protones, nos lleva a proponer que la especie que estabiliza la

formación del compuesto (2c) proviene del isómero 3-NO₂T, finalmente la señal en δ 7.8 ppm se asigna al protón H₁.

El estudio de RMN ¹³C (figura 3.32) en disolución de CDCl₃, permite apreciar ocho señales en la zona aromática y un par de señales de metilenos y de metilos, considerando lo anterior y en virtud de que se observa un solo conjunto de señales en ³¹P, se propone que las señales observadas en la zona aromática en ¹³C sea posiblemente debidas a un fenómeno o equilibrio dinámico a través de una interconversión conformacional en su estructura, debido probablemente a una inversión en el átomo de azufre como el presentado figura 3.33, sin embargo la evidencia experimental que permitiría corroborar lo anterior sería un estudio a temperatura variable.

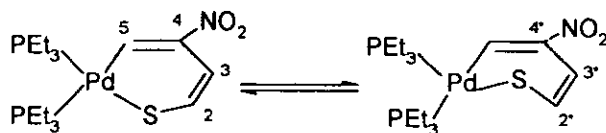


Figura 3.33 Inversión conformacional para el compuesto [Pd(C,S-3NO₂T) (PEt₃)₂]

En la tabla 3.17 se muestran los desplazamientos y la asignación tentativa para los C aromáticos de cada señal.

Tabla 3.17 Desplazamientos en RMN ^{13}C , asignación tentativa para los carbonos aromáticos del compuesto 2c.

RMN ^{13}C (δ ppm), en CDCl_3				
Carbono	C_2	C_3	C_4	C_5
[Pd(C,S-3NO ₂ T)(PEt ₃) ₂]	116.09	126	153.1	135
	C^{2*} 116.8	C^{3*} 124		$^2J_{(\text{C-P})}=37\text{Hz}$

Así mismo permite observar el acoplamiento existente entre los átomos de carbono y los dos fósforos, provenientes ambos de la fosfina. Esto se propone de acuerdo a la multiplicidad (d) que presentan las señales ubicadas en la zona alquímica, correspondientes a los grupos metilenos en δ : 17.04 y 15.9 ppm y un doblete asignado a los grupos metilos δ : 8.03 y 8.02 ppm que se encuentran unidos a dos átomos de fósforo que presentan ambientes magnéticamente diferentes, uno corresponde *trans* a carbono y el otro *trans* azufre. Esta diferencia en el desplazamiento de las señales es originada por tener la influencia de un sustituyente *trans* a fósforo, donde el átomo de carbono es un sustituyente más lábil que el azufre y ello ocasiona que la señal que se encuentra *trans* a carbono a parezca a mayor campo.

En la tabla 3.18 se presentan los desplazamientos y constantes de acoplamiento para cada señal.

Tabla 3.18 Desplazamientos en RMN ^{13}C , asignación tentativa para los carbonos alifáticos del compuesto 2c.

RMN ^{13}C (δ ppm), en CDCl_3		
Carbono	C_6	C_7
Trans a C	-CH ₂ -P 15 ($^2\text{J}_{\text{C-P}} = 24\text{Hz}$)	CH ₃ - 8.03
Trans a S	17 ($^2\text{J}_{\text{C-S}} = 33\text{Hz}$)	8.26

El análisis elemental obtenido para el compuesto (2c) experimental y teórico se muestra en la tabla 3.19. Las características físicas para el compuesto se resumen en la tabla 3.20

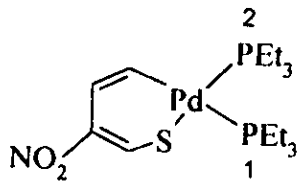
Tabla 3.19. Análisis elemental del compuestos (2c)

	%C	%H	%S
Teórico	40.7	7.0	6.7
Experimental	40.68	6.90	6.8

Tabla 3.20 Características físicas del compuesto (2c)

Aspecto Físico	Punto de fusión $^{\circ}\text{C}$	Solubilidad
Sólido de color rojo	156-161 (descompone)	acetona *** cloroformo ** diclorometano ** hexano *

• insoluble, ** soluble, *** muy soluble



RMN ^{31}P , 121 MHz
 CDCl_3

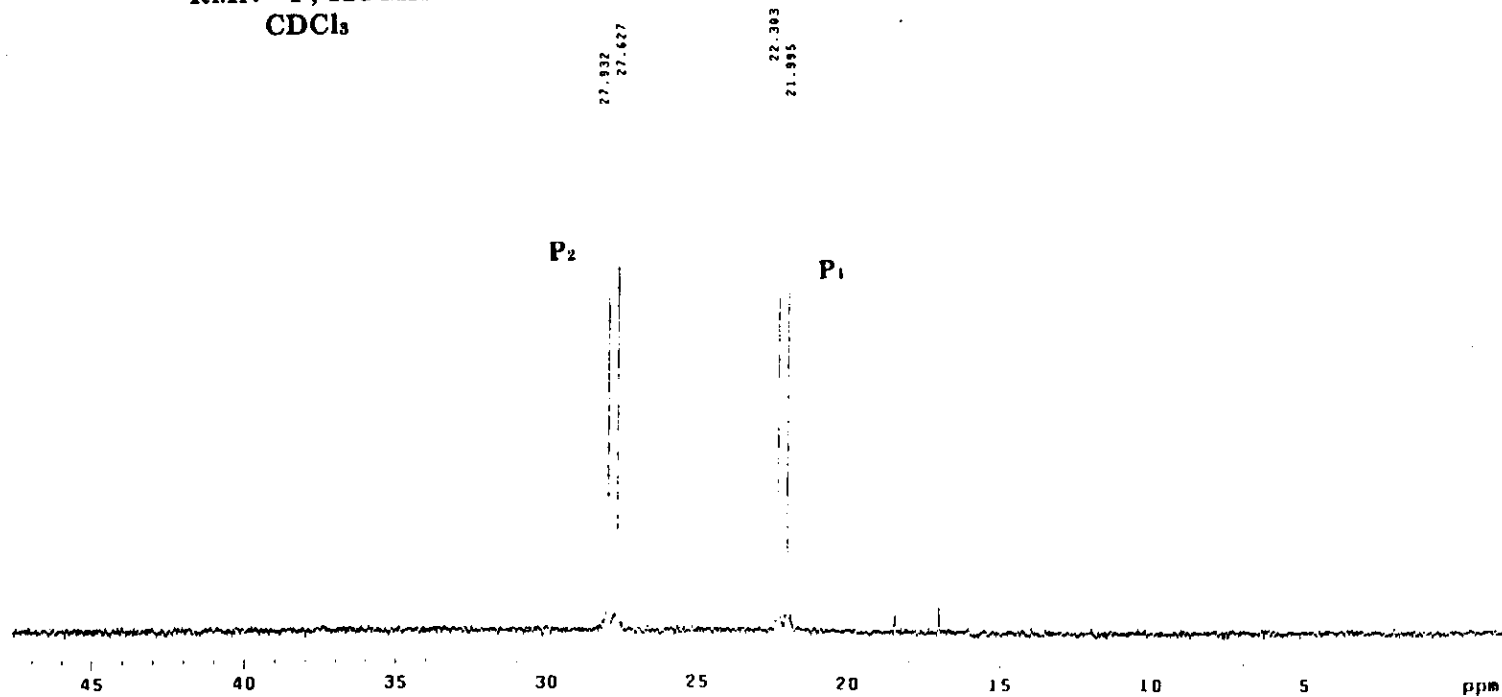


Figura 3.30 Espectro de RMN ^{31}P , 3-nitrotiopaladaciclo $[\text{Pd}(\text{C}.\text{S}.3\text{NO}_2\text{T})(\text{PEt}_3)]$

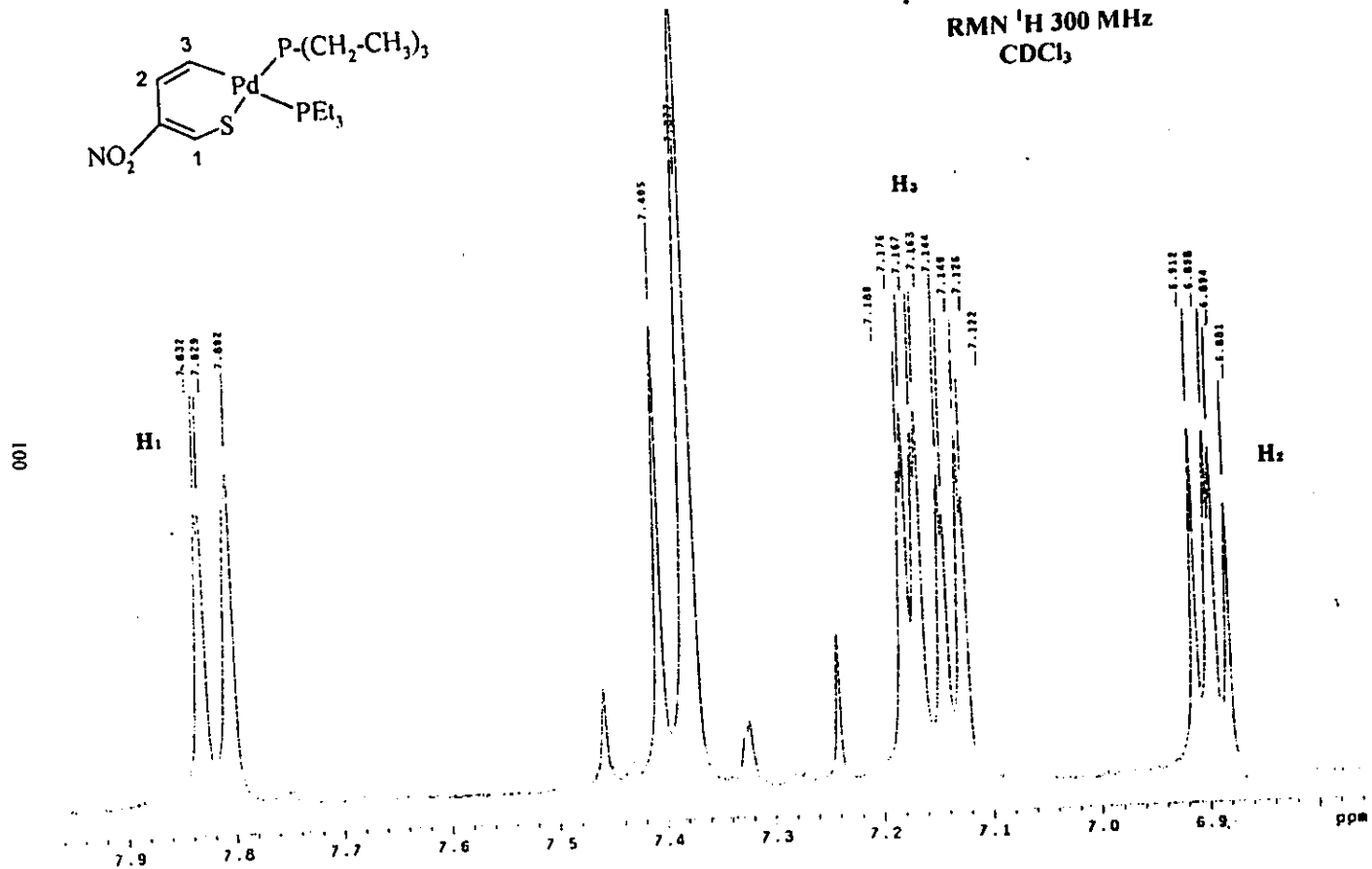


Figura 3.31 Espectro RMN ¹H, 3-nitropaladaciclo, [Pd(C,S-3NO₂T)(PEt₃)₂]

RMN ^{13}C 75 MHz
 CDCl_3

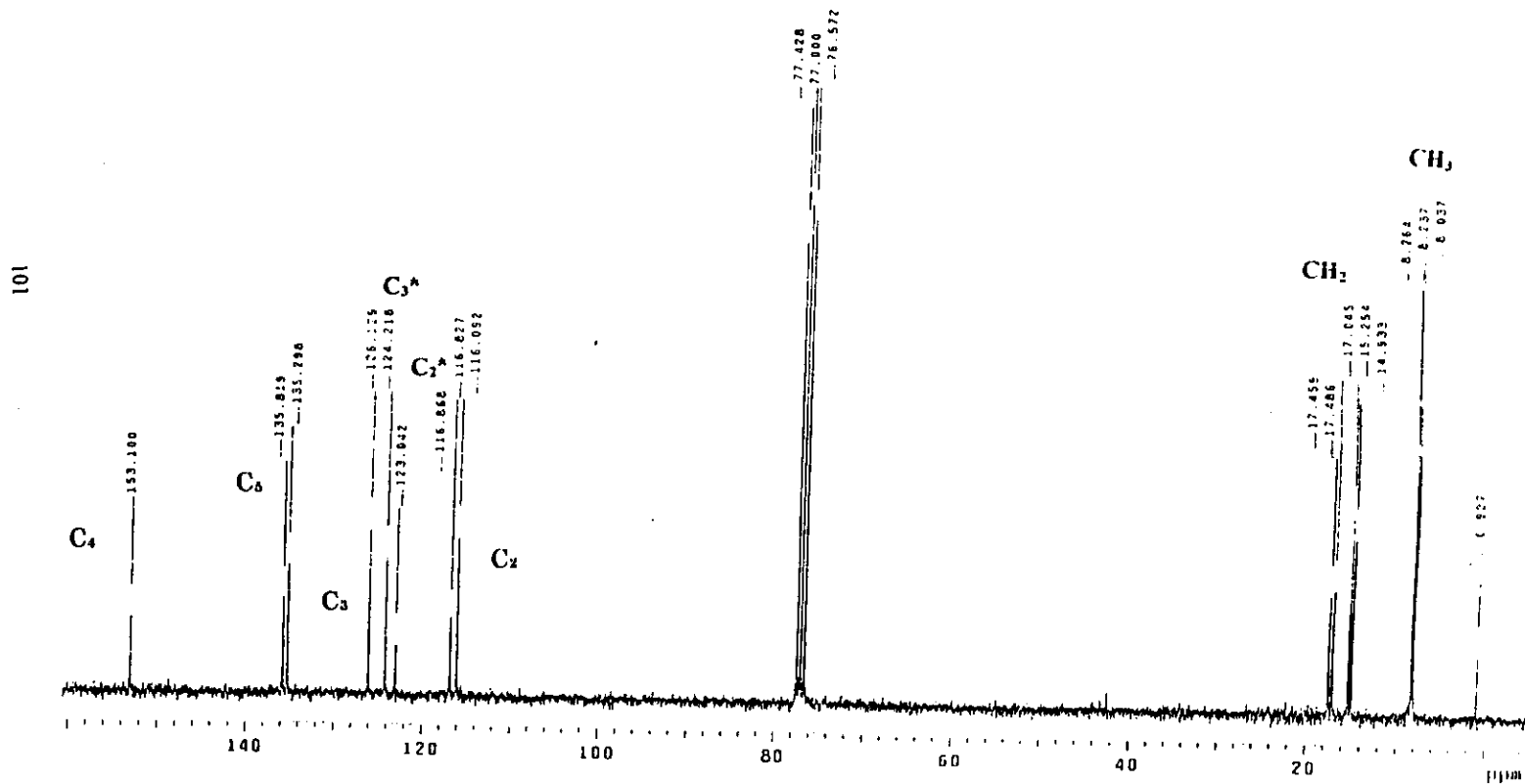
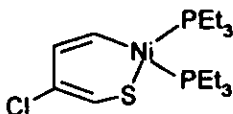


Figura 3.32 Espectro de RMN ^{13}C , 3-nitrotiopaladacilo $[\text{Pd}(\text{C},\text{S}-3\text{NO}_2\text{T})(\text{PEt}_3)]$

Compuestos de Níquel

3.8 Compuesto $[\text{Ni}(\text{C},\text{S}\text{-3CIT})(\text{PEt}_3)_2]$



(3a)

Al incorporar el 3-CIT, a la disolución del complejo de Ni(0), la reacción procede al instante, que se manifiesta con un cambio de color en la mezcla de reacción. La disolución de color púrpura cambia a una tonalidad café-verdosa. Al evaporar la mezcla de disolventes el residuo remanente es un aceite de color verde.

El producto es separado y purificado por cromatografía en columna, obteniendo un aceite amarillo. Así mismo cabe señalar que el compuesto presenta una alta inestabilidad, ya que rápidamente tiende a descomponer.

El espectro de RMN ^{31}P (figura 3.34) presenta un patrón similar a los tiopaladacidos (ver sección 3.5) dos señales que pertenecen a dos átomos de fósforo que se encuentran en ambientes magnéticamente diferentes, ocasionado por la inserción del fragmento metálico al enlace C-S. La señal a mayor desplazamiento δ 52.8 ppm se asigna al P_2 *trans* a azufre, posteriormente en δ 31.5 ppm pertenece al P_1 *trans* a carbono.

La señal en $\delta = 12.5$ ppm puede ser asociada a una pequeña cantidad de compuesto η^1 , como se discute en la sección 3.9 y 3.10

En el espectro de RMN ^1H (figura 3.35) se identifican 3 señales en la zona aromática. La

señal asignada al proton H_3 en δ 8.9 ppm, se distingue a diferencia de las otras dos señales un doblete, que puede ser ocasionado por el acoplamiento hacia un átomo de fósforo, sin embargo no se alcanza a distinguir los valores para determinar la constante de acoplamiento.

La señal doblete en δ 7.7 ppm, asignada al protón H_2 , sugiere que la presencia de esta multiplicidad es producto de el acoplamiento hacia el protón H_3 , finalmente un singlete en δ 7.3 ppm es asignado a proton H_1 .

El espectro de RMN ^{13}C figura 3.36 presenta un patrón similar a los compuestos antes descritos, por lo que de forma análoga se realiza la asignación para cada señal. En la tabla 3.21 se presentan los desplazamientos y la asignación para cada señal, la señal asignada el carbono cuaternario unido a cloro es la ubicada en δ 153 ppm.

Tabla 3.21 RMN ^{13}C

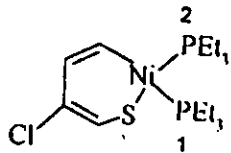
RMN ^{13}C (δ ppm), en $CDCl_3$				
Carbono	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
$[Ni(\eta^2-C,S-3CIT)(Et_3P)_2]$	124.7	153	126.1	135

En la tabla 3.22 se presentan algunas de las características físicas del compuesto (3a).

Tabla 3.22 Características físicas del compuesto (3a)

Aspecto Físico	Solubilidad
Aceite de color amarillo	acetona *** cloroformo ** etanol ** tolueno * hexano *

* insoluble, ** soluble, *** muy soluble



RMN ³¹P, 121 Mhz
CDCl₃

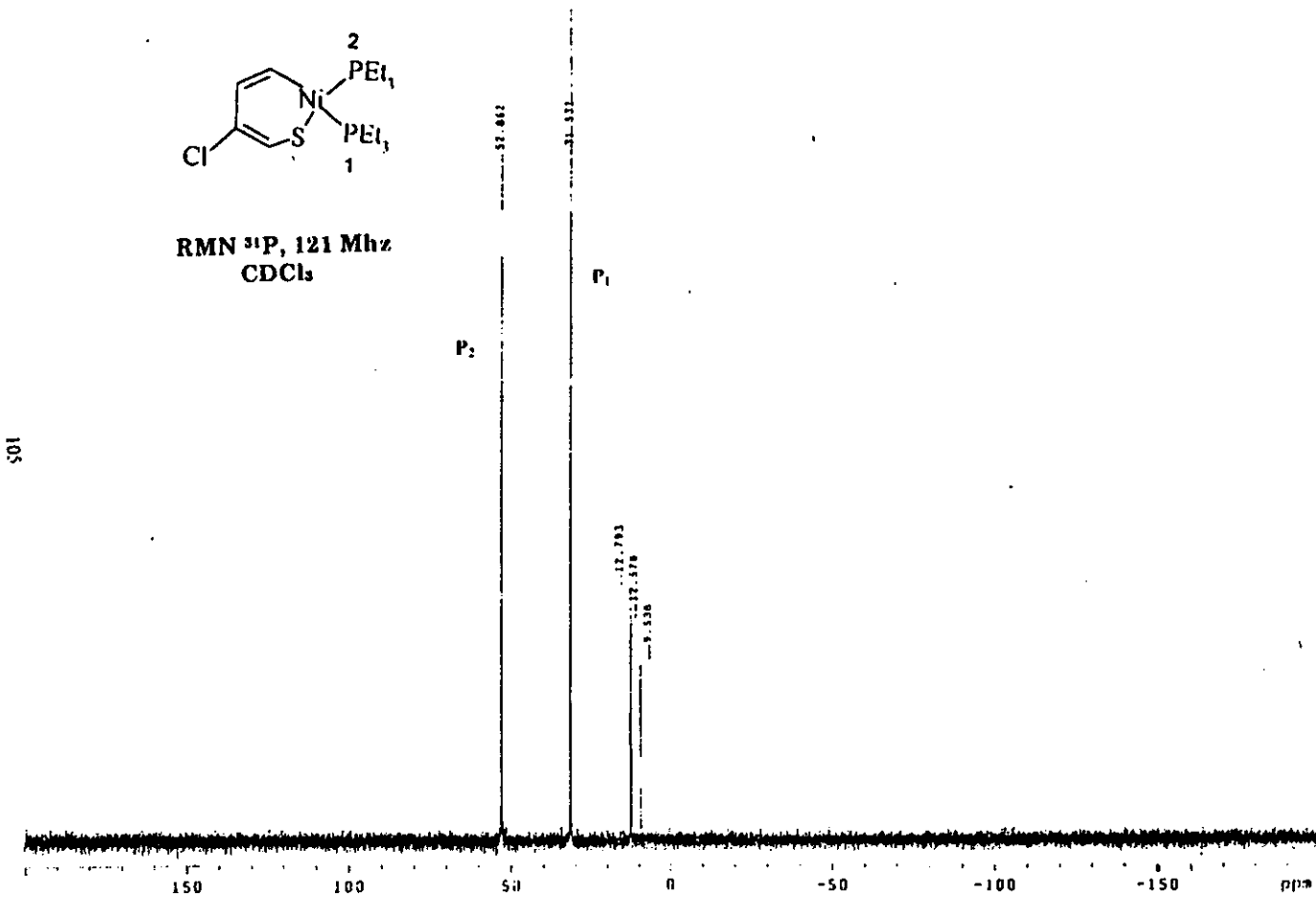
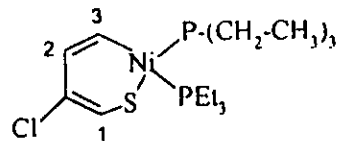


Figura 3.34 Espectro RMN ³¹P, 3-clorotioniquelaciclo, [Ni(C,S-3CIT)(PEt₃)₂]

USA1
19/MARZO/1998
Dr. Juvenino Garcia/Georgina Miralrio
CH-29 3Cl-Ni/CDC13
IN 300.2 MHz
Ref. CDC13 7.24 ppm
300-1
rdm



901

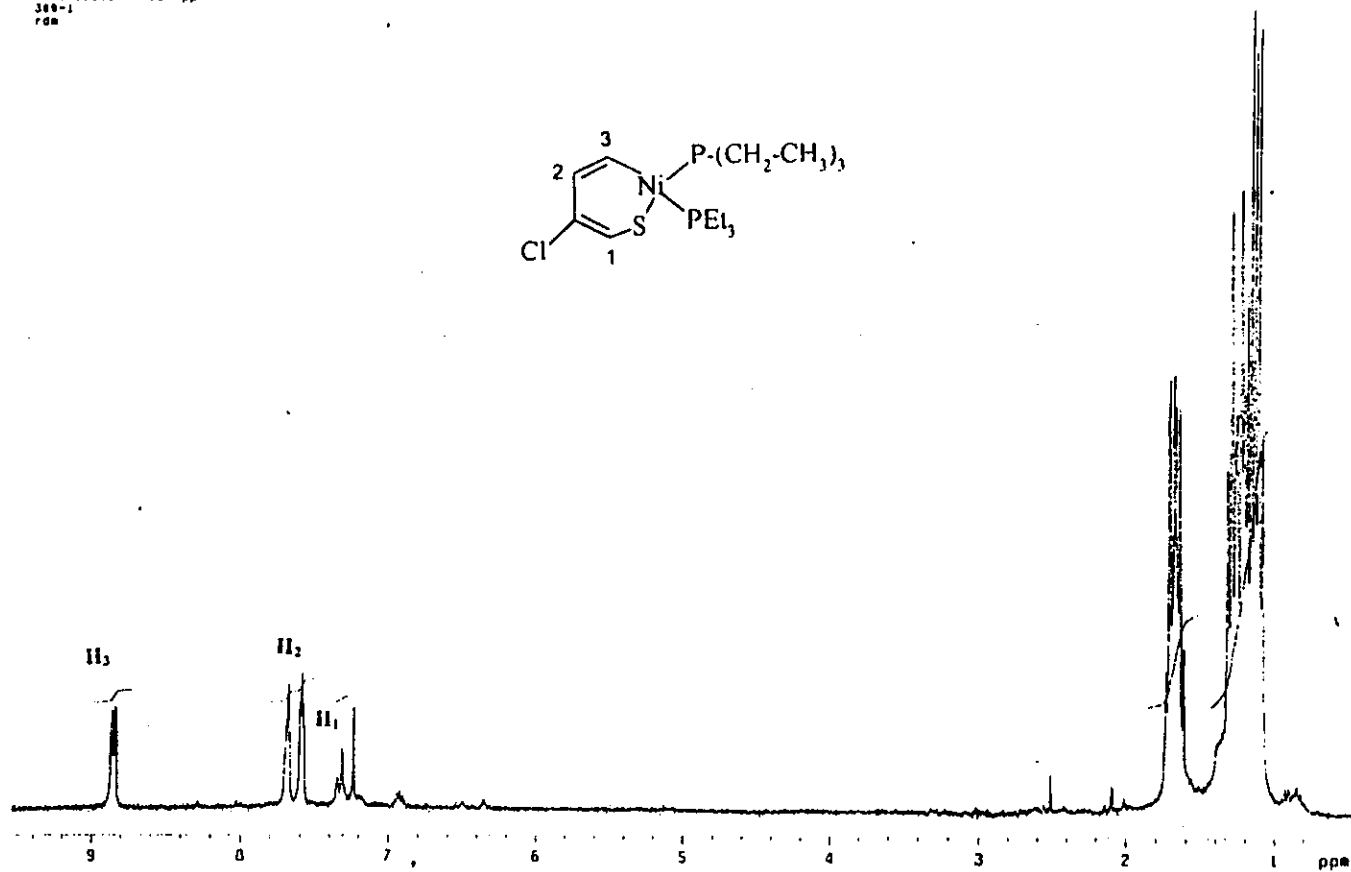
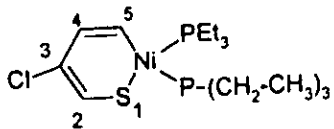


Figura 3.35 Espectro RMN ^1H , 3-clorotioquelacido, $[\text{Ni}(\text{C},\text{S}-3\text{CIT})(\text{PEt}_3)_2]$

USAI
 11 Marzo 1998
 Dr. Juvenalino Garcia / Georgina Miraflores
 CA-28
 13C 75.36 MHz
 Ref CDC13 77 ppm
 300-1
 rdm



107

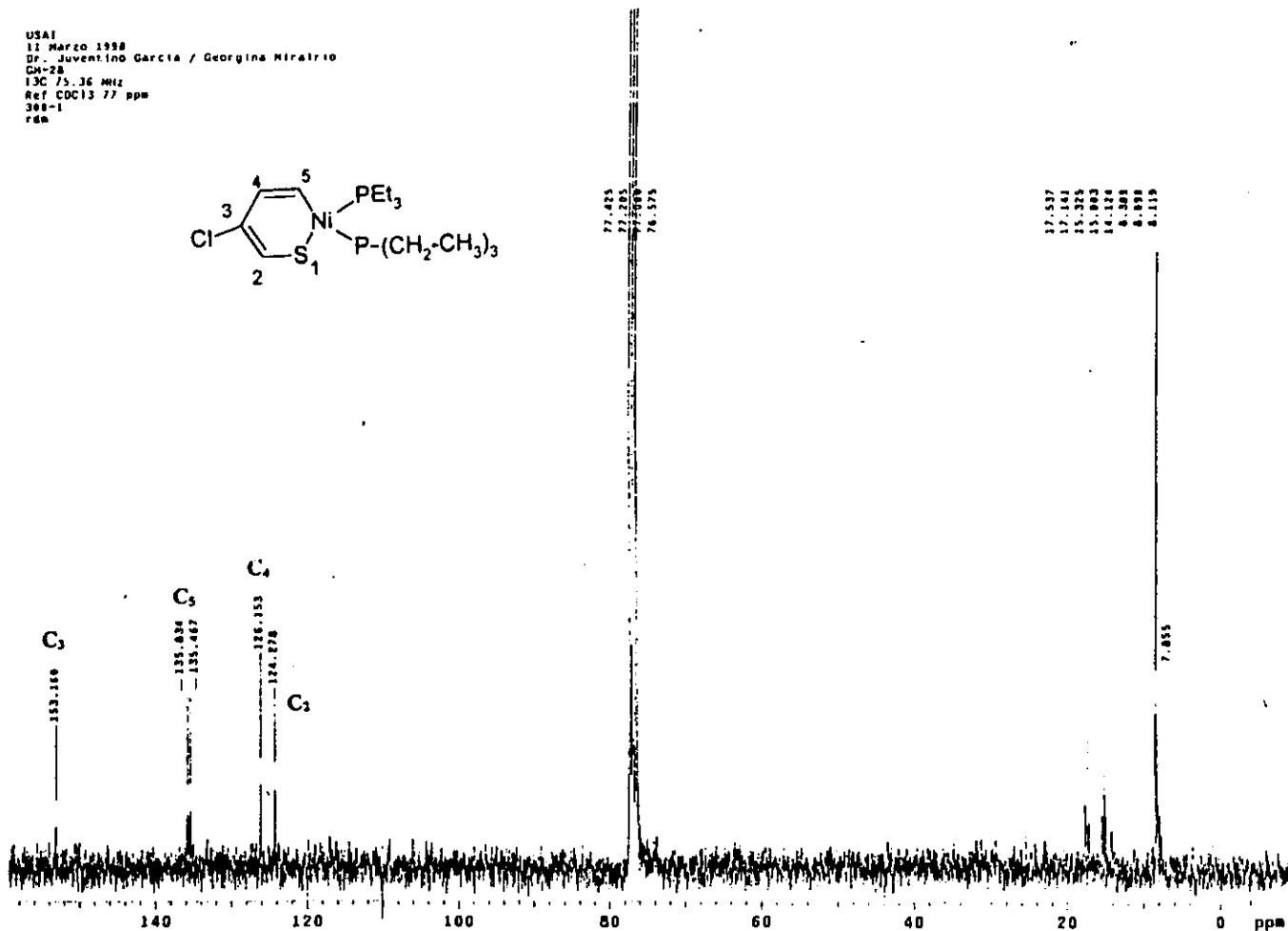
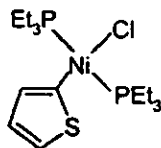


Figura 3.36 Espectro RMN ¹³C, 3- clorotioniquelacido, [(Ni(C,S-3CIT) (PEt₃)₂)]

3.9 Compuesto $[\text{Ni}(\eta^1\text{-T})(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$



(3b)

A semejanza de la reacción anterior (3a), la reacción procede de inmediato al momento de incorporar el 2-CIT a la disolución de níquel. La disolución de tolueno originalmente de color púrpura, cambia a café. Al término de evaporar el disolvente, la mezcla final es un aceite café oscuro, su purificación por medio de cromatografía en columna permite separar y purificar el compuesto (3b), obteniendo un sólido de color amarillo. El espectro de RMN ^{31}P (figura 3.37) se observa una sola señal en δ 12.4 ppm; la presencia de una sola señal sugiere que los dos átomos de fósforo se encuentran en un ambiente químico semejante, donde los dos átomos de fósforo son equivalentes entre sí, esto nos lleva a proponer una coordinación $\eta^1\text{-T}$

El espectro de RMN ^1H (figura 3.38) para (3b) en disolución de CDCl_3 , se aprecian dos señales en la zona alquílica, la señal más intensa se localiza en δ 1.1 ppm correspondiente al grupo metílico (m, 18H, CH_3), la siguiente señal en δ 1.6 ppm pertenece al $-\text{CH}_2\text{-P}$ (m, 12H) ambas señales provenientes de la fosfina y 3 señales anchas en la zona aromática, en δ 7.36 y 6.9 ppm (correspondientes a los protones H_3 y H_2 respectivamente) se distinguen pequeños dobletes en las señales, debido al acoplamiento hacia los protones vecinos, esto se distingue principalmente en la señal centrada en δ 6.9 ppm. y finalmente en δ 6.5 ppm solo se observa un singulete asignado al protón H_1

El espectro de RMN ^{13}C (figura 3.39) se presentan 4 señales en la zona aromática, la señal de menor intensidad (δ 140 ppm) representa al carbono sustituido, por el átomo de níquel; haciendo una comparación con el compuesto anterior (3-clorotioniquelaciclo sección 3.8) se puede observar que la señal asignada al carbono sustituido por el átomo de cloro aparece a menor campo (δ 153 ppm) esta diferencia en el desplazamiento de las señales muestra evidencia de la activación C-Cl.

A continuación se distinguen 3 señales finas y muy semejantes, la señal en δ 129 ppm se asigna al carbono C_5 esto se propone porque al tener a un enlace al átomo de azufre ocasiona un mayor desplazamiento en la señal, con respecto a las otras dos señales. La señal en δ 128.1 ppm se asigna al carbono C_3 ya que este átomo de carbono al encontrarse a dos enlaces del átomo de níquel se encuentra menos protegido con respecto al C_4 ello ocasiona que la señal aparezca a menor campo. Finalmente la señal que aparece a mayor campo en δ 127.1 ppm corresponde al C_4 , ya que este átomo se encuentra más protegido por tener de enlace en sus dos extremos a dos átomos de carbono

En la tabla 3.23 se presentan los desplazamientos y la asignación de las señales obtenidas en el espectro de RMN ^{13}C .

Tabla 3.23 RMN ^{13}C

RMN ^{13}C (δ ppm), en CDCl_3				
Carbono	C_2	C_3	C_4	C_5
$[\text{Ni}(\eta^1\text{-T})(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$	140	128	127.1	129

El análisis elemental obtenido para el compuesto (3b) se presenta en la tabla 3.24. De igual forma, en la tabla 3.25 se informan algunas características físicas del compuesto (3b)

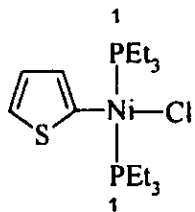
Tabla 3.24. Análisis elemental del compuestos (3b)

	%C	%H	%S
Teórico	46.4	7.9	7.74
Experimental	46.5	8.1	7.8

Tabla 3.25 Características físicas del compuesto (3b)

Aspecto Físico	Punto de fusión °C	Solubilidad
Sólido de color amarillo	70-74 (descompone)	acetona *** diclorometano *** cloroformo ** tolueno * hexano *

* insoluble, ** soluble, *** muy soluble



RMN ^{31}P , 121 MHz
 CDCl_3

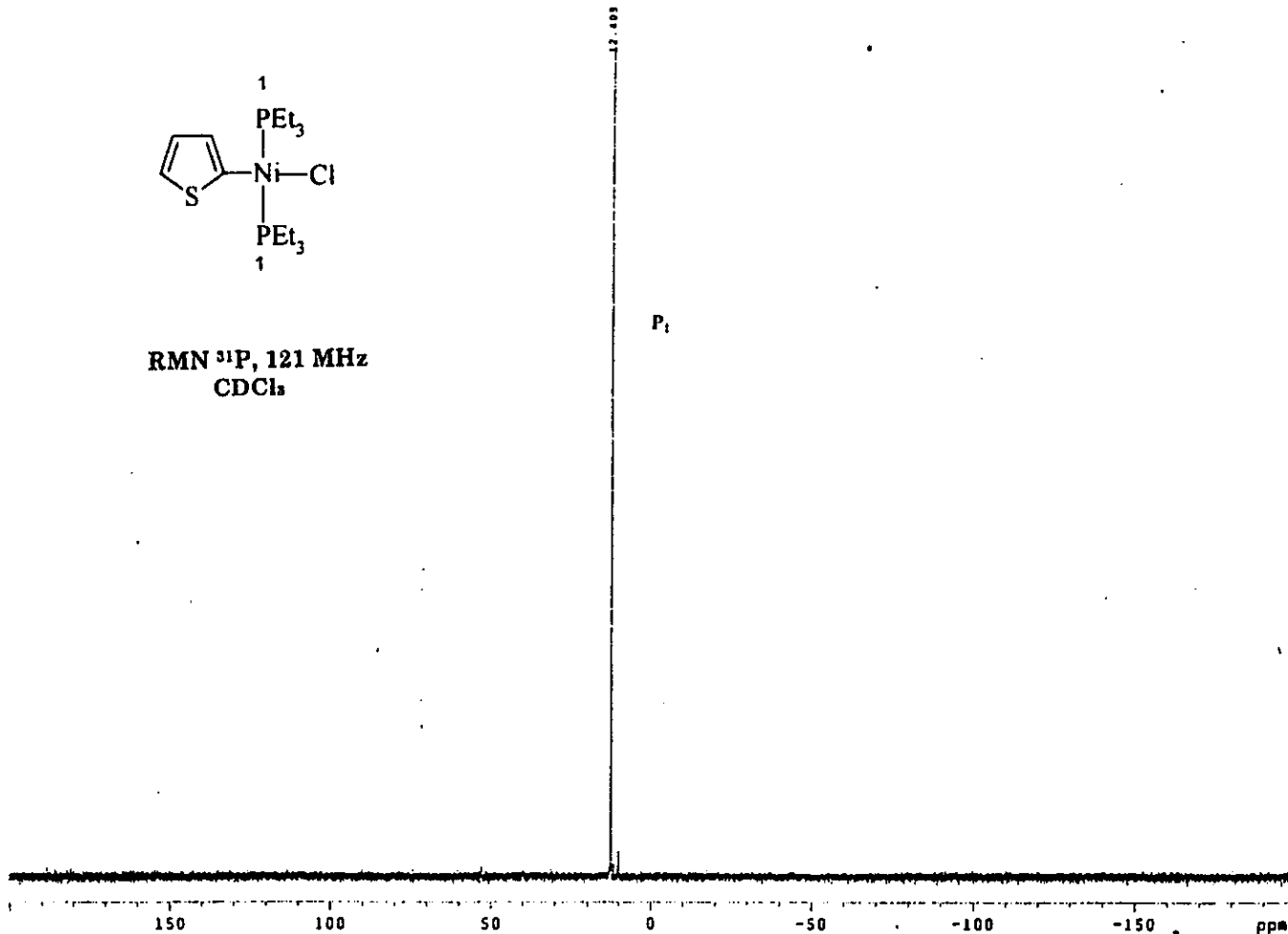


Figura 3.37 Espectro RMN ^{31}P , $[\text{Ni}(\eta^1\text{-T})(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$

RMN ^1H , 300 Mhz
 CDCl_3

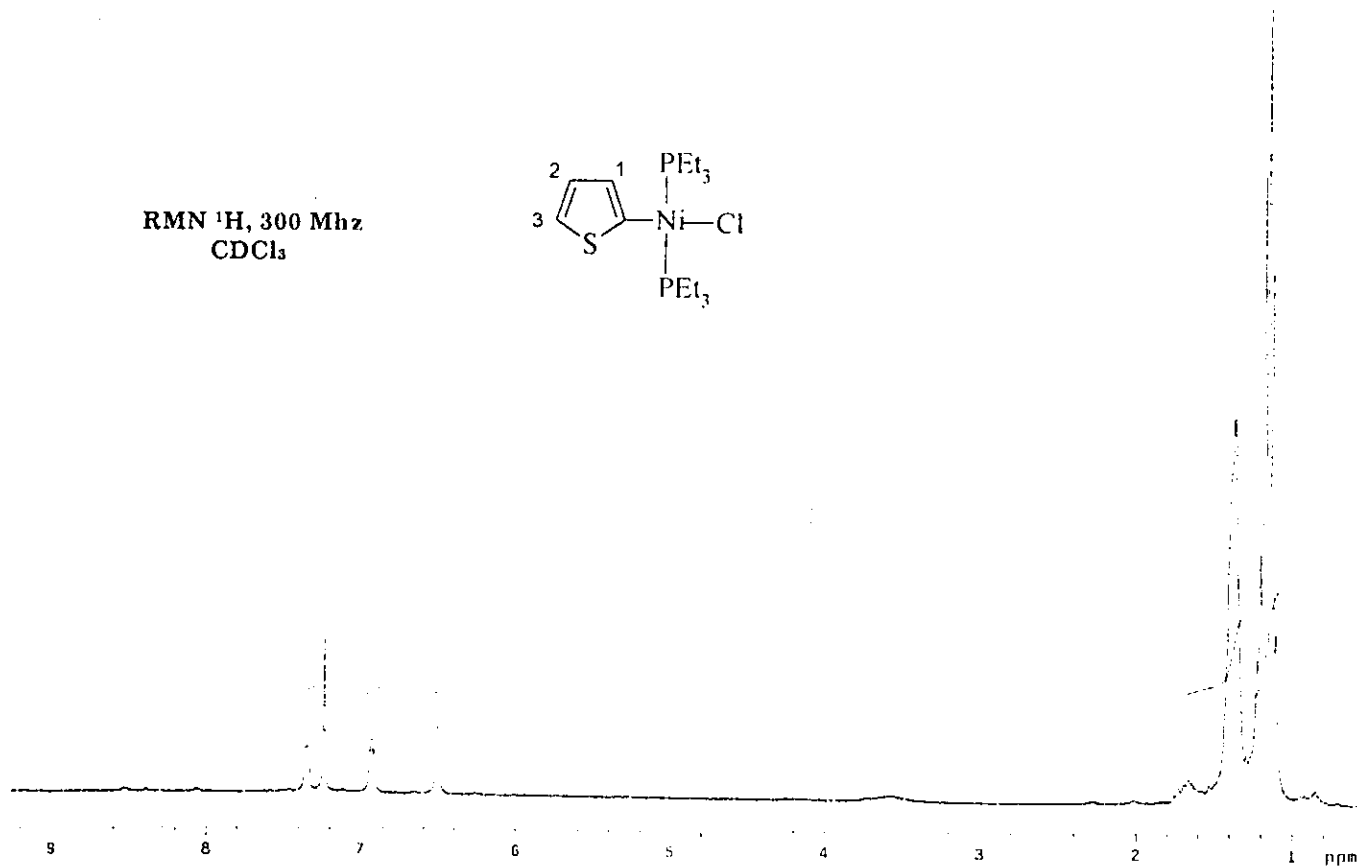
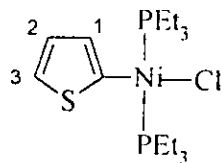


Figura 3.38 Espectro RMN ^1H , $[\text{Ni}(\eta^5\text{-T})(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$

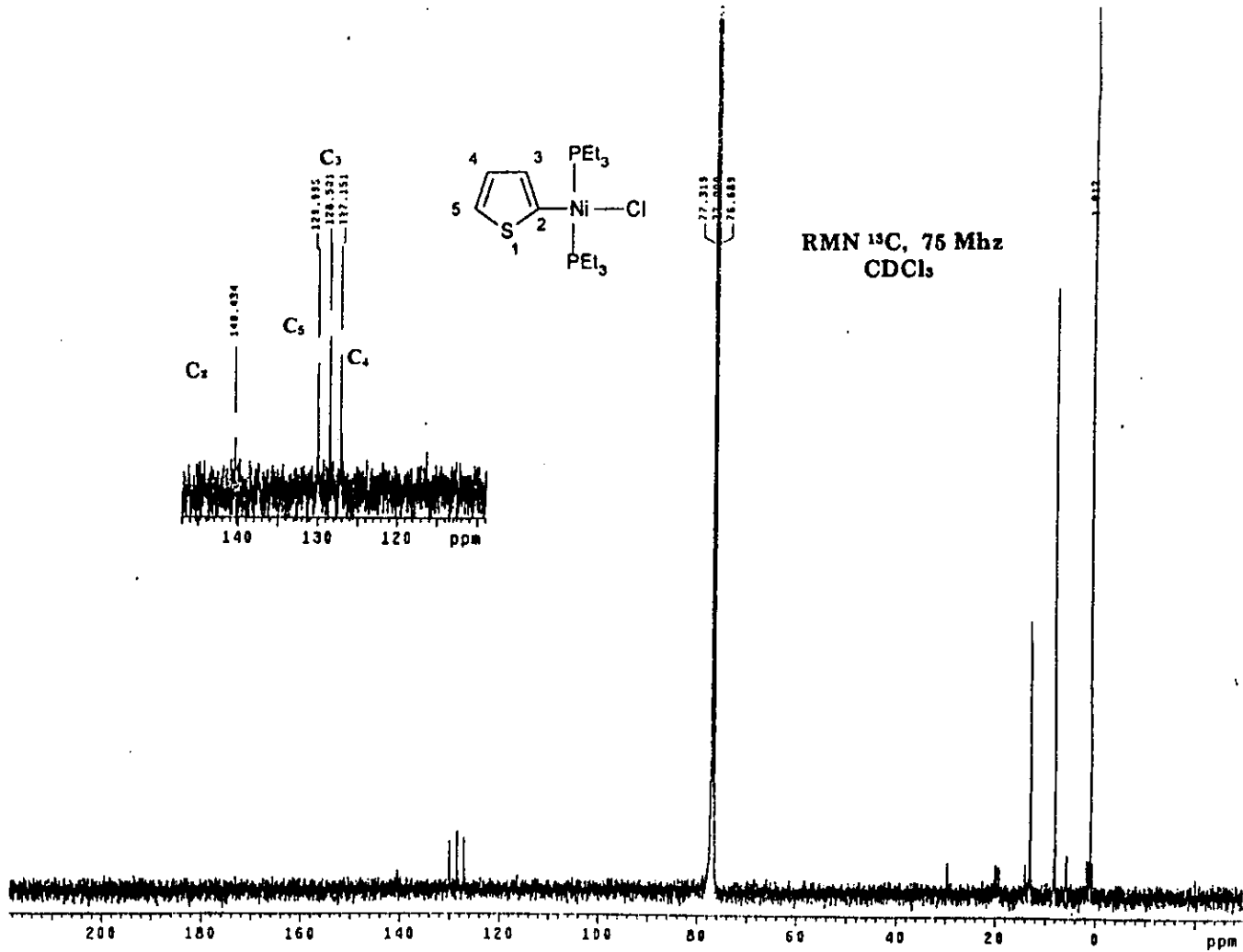
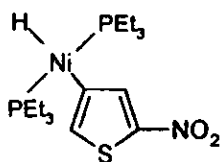


Figura 3.39 Espectro RMN ^{13}C , $[\text{Ni}(\eta^1\text{-T})(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$

3.10 Compuesto $[\text{Ni}(\eta^1\text{-2NO}_2\text{T})(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$



(3c)

Al incorporar el reactivo nitrotiofeno a la disolución de Ni(0), la reacción procede al instante manifestándose con un cambio de color púrpura a rojo. Se destila el disolvente y el residuo final es un aceite de color rojo oscuro. Al llevar a cabo la purificación por medio de cromatografía en columna se obtiene un sólido de color rojo.

El análisis por RMN ^{31}P (figura 3.40) muestra una señal en δ 52.8 ppm. Esta señal permite identificar a dos átomos de fósforo equivalentes entre sí, de manera similar al compuesto (3b), por lo tanto se propone la existencia de una coordinación $\eta^1\text{-T}$.

Debido posiblemente a la presencia de impurezas paramagnéticas asociadas al compuesto, se realiza la caracterización del compuesto empleando otras técnicas espectroscópicas. Una de ellas es el estudio por espectroscopía de infrarrojo, la cual nos permite distinguir las vibraciones características del compuesto .

El espectro de IR se presenta en la figura 3.41

RMN ^{31}P , 121 Mhz
 CDCl_3

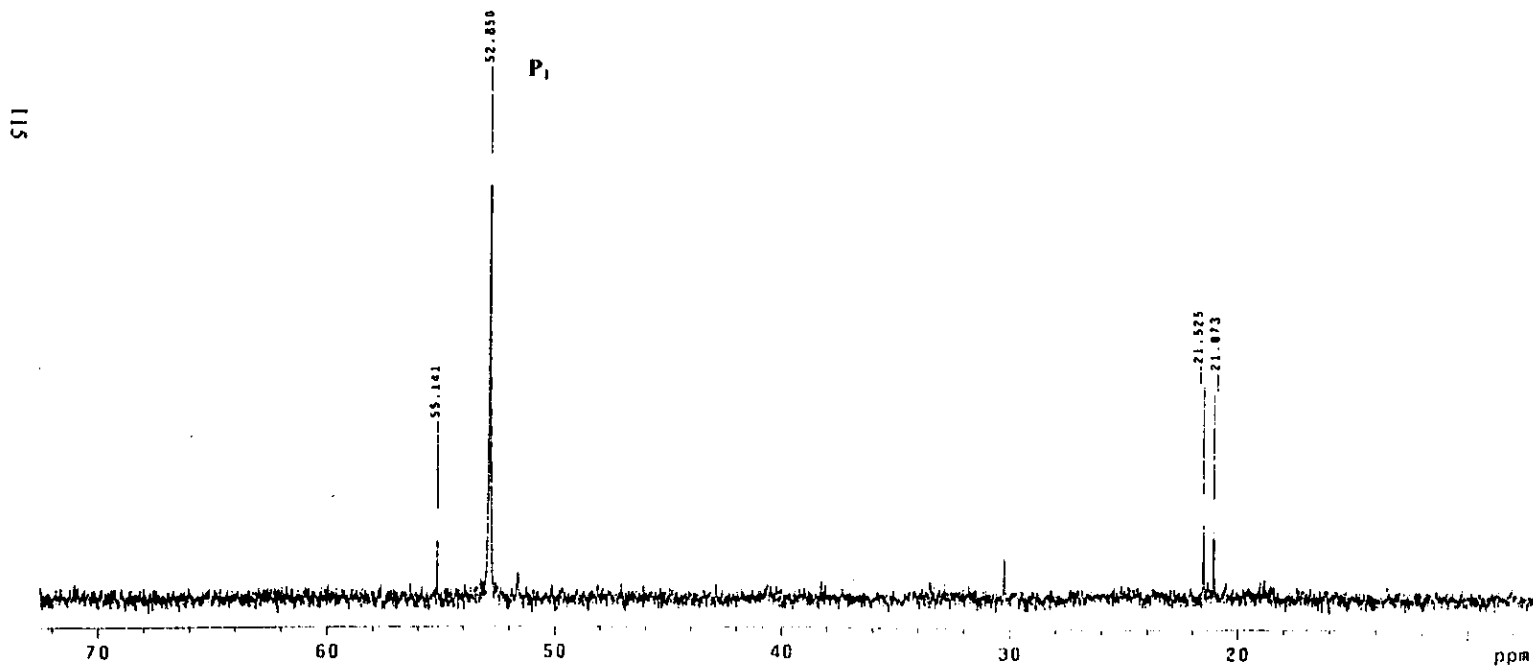
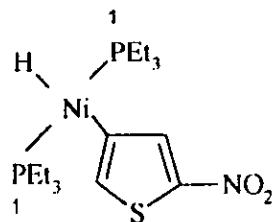


Figura 3.40 Espectro RMN ^{31}P , $[\text{Ni}(\eta^1\text{-2NO}_2\text{T})(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$

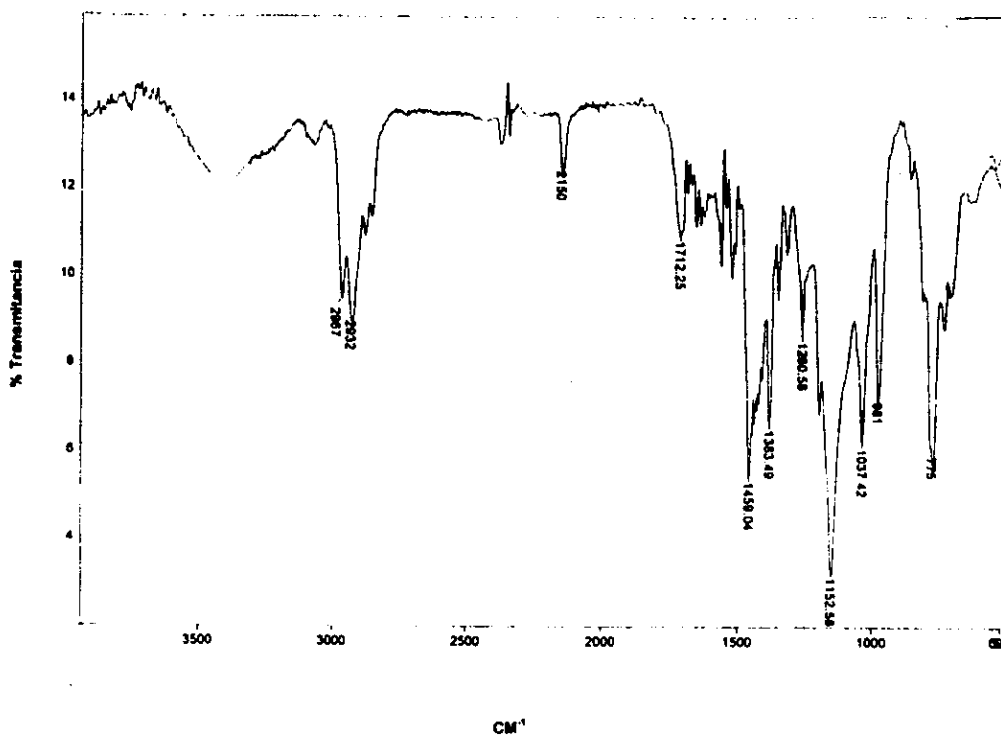


Figura 3.41 Espectro IR del compuesto (3c)

Se puede observar que una señal importante es la que aparece en 2150 cm^{-1} , la cual se propone como una vibración M-H. Con esta evidencia se sugiere la formación de un hidruro y con ello el que la coordinación del metal se realiza a través de la activación C-H del anillo tiofénico.

Las principales señales del espectro de IR se resumen la tabla 3.26

Tabla 3.26. Señales principales del espectro de IR del compuesto (3c).

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Vibración
2967	Insaturación
2932	metilos y metilenos
2150	M-H
1459	NO ₂
1260	

Para conocer más acerca del compuesto se realizó un estudio por espectroscopia de absorción en la región UV-visible, el cual se presenta en la figura 3.42

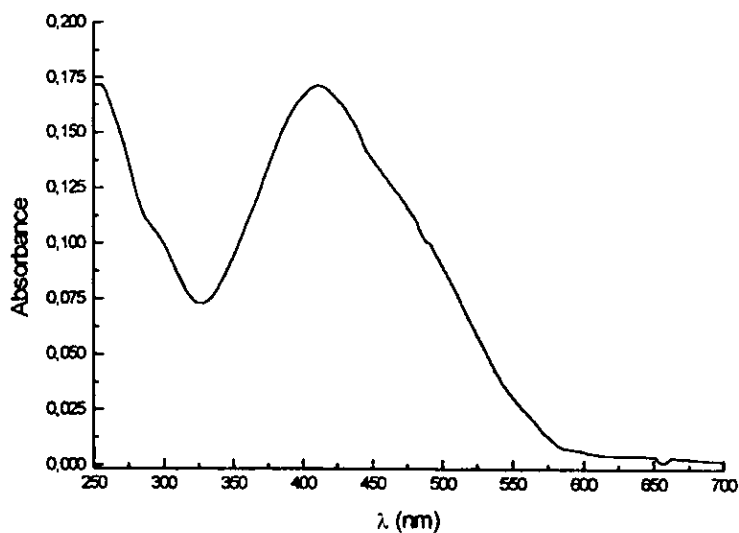


Figura 3.42 Espectro de absorción electrónica del compuesto $[\text{Ni}(\eta^1\text{-}2\text{NO}_2\text{T})(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$ 0.3M.

(Disolvente: etanol absoluto, 25 °C)

Dado que el compuesto determinado (3c) presenta una coloración roja en disolución, y su máximo de absorción ocurre para $\lambda = 414$ nm, podemos proponer que la geometría de este compuesto es cuadrada plana, ya que presenta un máximo de absorción y coloración dentro de los parámetros usuales, es decir, la λ_{max} de absorción para los complejos cuadrado planos de Ni(II) se encuentra en el intervalo de 450 a 600 nm y su coloración es normalmente roja, amarilla o café⁽³⁸⁾.

A partir de los análisis anteriores, se propone que el compuesto (3c) es diamagnético, al realizar un espectro de RMN ^1H a temperatura ambiente se observaron señales anchas y poco definidas, ello nos llevó a realizar un estudio de RMN ^1H a temperatura variable, con ello lograr que al disminuir la temperatura, se presente un comportamiento menos dinámico y por lo tanto mejor definición en las señales. Para ello se obtuvieron los espectros de RMN ^1H en CDCl_3 a diferentes temperaturas, en el intervalo de -5 a -45°C.

La señal del hidruro metálico no pudo ser resuelta en este intervalo de temperatura. Los espectros obtenidos se presentan comparativamente en la figura 3.43.

Al descender la temperatura las señales se presentan mas definidas y ello permite comparar con el espectro de RMN ^1H (figura 3.44) de la materia prima, esta comparación permite distinguir que el triplete correspondiente para el H_2 desaparece en el espectro de RMN ^1H del compuesto (3c), esto nos lleva a proponer que la coordinación del fragmento metálico se realiza en el carbono 4 del 2- NO_2T .

Adicionalmente el conjunto de señales poco intensas en el espectro 3.44, ubicadas en δ 7.7 y 8.6 ppm sean debidas a la presencia de 3-NO₂T en la muestra de 2-NO₂T.

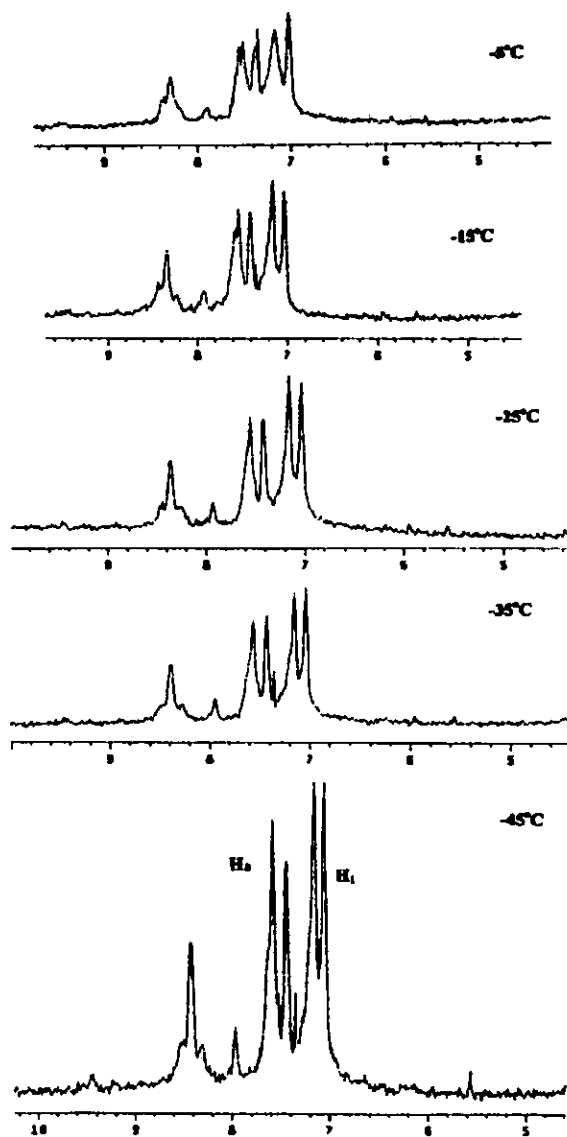


Figura 3.43 Espectros de RMN ¹H de (3c) a diferentes temperaturas.

USAI
 26/MAYO/1988
 Dr. Juvenlino Garcia/Georgina Miralrio
 Ligante/Acetona-d6
 1H 299.7 MHz
 Ref. TMS 0 ppm
 300-2
 rda

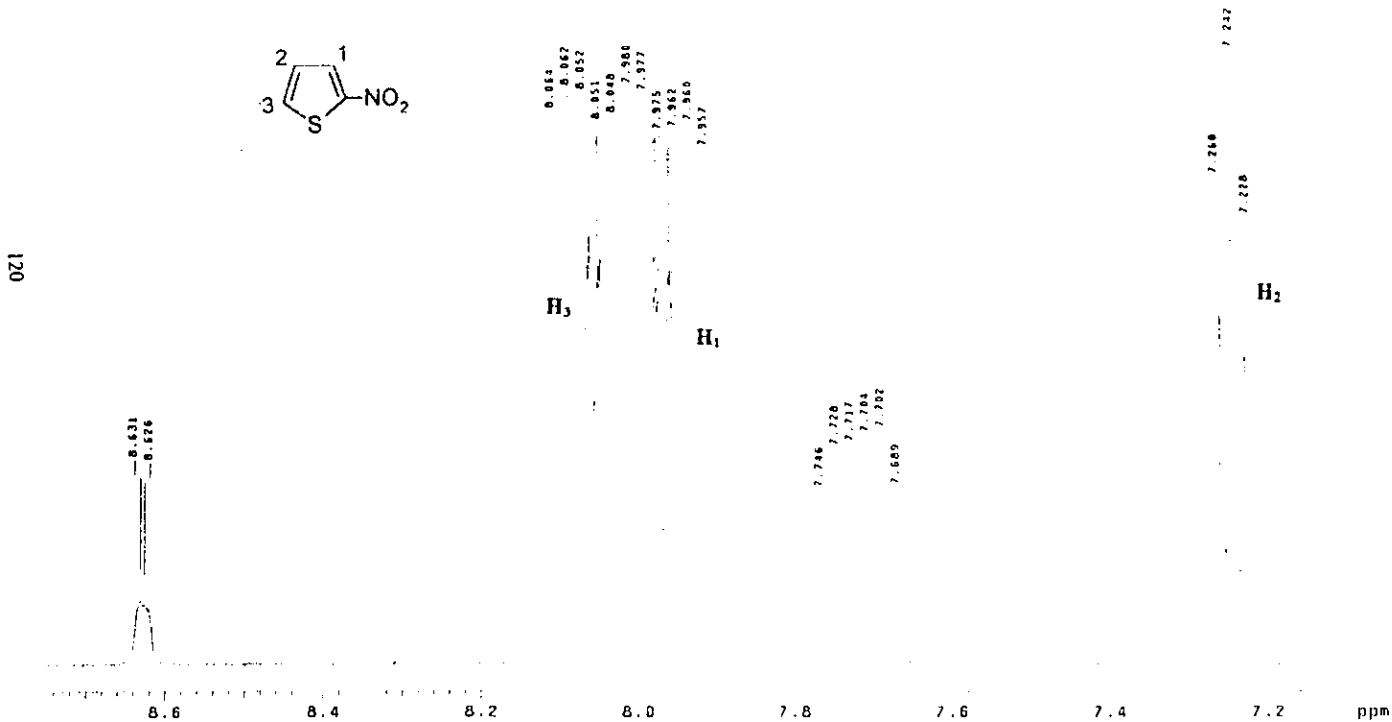


Figura 3.44 Espectro RMN ¹H, del 2NO₂ Tiofeno

CONCLUSIONES

- Los complejos de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$ y $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$, mostraron ser precursores adecuados en las reacciones de activación de tiofenos.
- De acuerdo a la hipótesis planteada, se comprobó que las reacciones de activación de cloro- y nitro-tiofenos con los complejos de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$ y $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$, mostraron la formación de un anillo de 6 miembros (tiometalaciclos) via apertura del enlace C-S por la adición oxidativa del metal.
- La activación de algunos tiofenos con el compuesto de $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$, presentaron una coordinación $\eta^1\text{-T}$; 2-ClT muestra una activación del enlace C-Cl, mientras que el 2-NO₂T exhibe la activación al enlace C-H, via formación de hidruro metálico.
- Sustituyentes electroatrayentes en el anillo tiofénico facilitan la adición oxidativa del metal, hecho que se manifiesta presentando menores tiempos de reacción con respecto a los tiofenos metilados, este aumento en la reactividad es probablemente debido a factores de tipo electrónico.

Bibliografía

1. - McCulloch, D. C. *In Applied Industrial Catalysis*; Leach, B. Ed; Academic: New York 1983; 1,69
2. - Angelici, R. J. *Acc. Chem. Res.*, 1988, 21, 387
3. - Angelici, R. J. *In Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; King, R. B., Ed: Wiley: New York, 1994; 3, 1433
4. - Angelici, R. J. *Coord. Chem. Rev.*, 1990, 105, 61
5. - Shuman, A. And Kuhn, N. *J. Organomet. Chem.* 1984, 275, 55
6. - a) Wasserman, H. J.; Kubas, G.J. and Ryan, R.R. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 2294.
b) Latos-Grazynski, L.: Lisowski, M.; Olmstead, M. And Balch, A. L. *Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 1183.
7. - Goodrich, J. D.; Nickias, P. N.; Selegue, J. P. *Inorganic. Chem.*, 1987, 26, 3424
8. - Benson, J. W.; and Angelici, R. J. *Organometallics*, 1992, 11, 922
9. - Choi, M. G.; Angelici, R. J. *Organometallics*, 1992, 11, 3324
- 10.-Ogilvy, A. E.; Skaugset A. E.; Rauchfuss, T. B. *Organometallics*, 1989, 8, 2739
- 11.- Chen, J. and Angelici, R. J. *Organometallics*, 1989, 8, 2277;
- 12.-a) Chen, J.; Daniels, L. M.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 199; b) Chen J. and Angelici, R. J. *Organometallics*, 1990, 9, 879
- 13.- Bailey, M. F.; Dahl, L. F. *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 1305
- 14.-Lockemeyer, J. R.; Rauchfuss, T. B. ; Rheingold, A. L. y Wilson, S. R. *Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8822

- 15.- Sanchez Delgado R. A.; Marquez-Silva, R. L.; Puga, J.; Tiripicchio, A.; y Tiripicchio, J. *Organometal. Chem.*, **1986**, 316, C35.
- 16.- Chen, J.; Daniels, L. M. ; Angelici, R. J., *Polyhedron* **1990**, 9, 1883
- 17.- Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.;Vizza, F.; Frediani, P.; Herrera, V. y Sánchez-Delgado, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2731
- 18.- a) Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.;Vizza, F.; Frediani, P.;Herrera, V. y Sánchez-Delgado, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 750 b)Bianchini, C.; Jiménez, M. V.; Meli, A.; Moneti, S.; Vizza, F. y Sánchez-Delgado, R. A.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, 504, 27
- 19.- Selnau, H. E.; Merola, J. S. *Organometallics* **1993**, 12,1583
- 20.- Jones, W. D.; Dong, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 559
- 21.- King, R. B. and Stone, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4557
- 22.- a) Ogilvy, A. E.; Rauchfuss, T. B., Draganjac, M.; *Organometallics*, **1988**, 7, 1171. b) Shifang, L.; Ann, E. T. Rauchfuss, T. B. *Organometallics* **1991**, 10, 1002
- 23.- Luo, S.; Skaugset, A. E.; Rauchfuss, T. B. and Wilson, S. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1732
- 24.- Jones, W. D.; Chin, R. M. *Organometallics* **1992**, 11, 2698. b) Jones, W. D.; Chin, R. M.; *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 472, 311
- 25.-Jones, W. D.; Chin, R. M. *Organometallics* **1994**, 13, 4448
- 26.- Buys, I. E.; Field, L. D.; Hambley, T. W.; Mcqueen, A. E.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 557.
- 27.- García, J. J.; Mann, B. E.; Adams, H.; Bailey, N. A.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2179

- 28.- Bianchini, C.; Meli, A.; Jiménez, V.; Vizza, F. *Organometallics*, **1995**, 14, 3196
- 29.- Jones, W. D.; Myres, A. *Organometallic*, **1996**, 15, 2905
- 30.- Harris, C.; Chianelli, R. R. *J. Catal.*, **1984**, 86, 400
- 31.- García, J. J.; Arevalo, A. R.; Capella, S.; Chehata, A.; Hernandez, M.; Montiel, V.; Picazo, G.; Toscano, R. A.; Del Rio, F.; Adams, H. y Maitlis, P. M. *Polyhedron*, **1997**, Vol. 16, No. 18, 3185
- 32.- Shriver, D.F. The manipulation of air-sensitive compounds, Ed. Mc Graw Hill, New York 1976
- 33.-Yoshida, T.; Matsuda, T.; Otsuka, S. *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 119
- 34.- Schunn, R. A. *Inorganic Chemistry.*, **1976**, 15, 208
- 35.-Pregosin, P.S. and Kunz, R. W. NMR Basic principles and Progress, Vol. 16 Ed. Springer-Verlag New York 1979 pp 27-29
- 36.-Areválo, A. R. Resultados sin publicar
- 37.-Picazo, P. G. Resultados sin publicar
- 38.-Cotton, F. A. and Wilkinson, G. Advanced Inorganic Chemistry, 5th Edición, Ed. John Wiley and Son, Inc 1988, pag.747

ANEXO

Tabla II. Distancias de enlace (Å) para 3-clorotioplanacido, [(Et₃P)₂Pt(η²-C₃S-3CIT)]

Pt(1)-C(5)	2.04(3)	Pt(1)-S(1)	2.28(6)
Pt(1)-P(1)	2.283(7)	Pt(1)-P(2)	2.360(7)
C(1)-C(3)	1.74(2)	S(1)-C(2)	1.74(2)
P(1)-C(11)	1.80(3)	P(1)-C(7)	1.81(4)
P(1)-C(9)	1.85(3)	P(2)-C(13)	1.81(3)
P(2)-C(15)	1.85(3)	P(2)-C(17)	1.87(4)
C(2)-C(3)	1.31(3)	C(3)-C(4)	1.41(4)
C(4)-C(5)	1.33(3)	C(7)-C(8)	1.52(6)
C(9)-C(10)	1.53(4)	C(11)-C(12)	1.54(4)
C(13)-C(14)	1.52(4)	C(15)-C(16)	1.21(5)
C(17)-C(18)	1.49(5)		

Tabla III. Angulos de enlace (grados) para 3-clorotioplanacido [(Et₃P)₂Pt(η²-C₃S-3CIT)]

C(5)-Pt(1)-S(1)	91.0(7)	C(5)-Pt(1)-P(1)	84(7)
S(1)-Pt(1)-P(1)	174.0(2)	C(5)-Pt(1)-P(2)	175.6(7)
S(1)-Pt(1)-P(2)	86.9(2)	P(1)-Pt(1)-P(2)	98.2(2)
C(2)-S(1)-Pt(1)	113.9(9)	C(11)-P(1)-C(9)	102.1(14)
C(11)-P(1)-C(7)	99.4(16)	C(11)-P(1)-Pt(1)	111.8(9)
C(7)-P(1)-C(9)	106.8(15)	C(9)-P(1)-Pt(1)	121.3(11)
C(7)-P(1)-Pt(1)	112.8(10)	C(13)-P(2)-C(17)	98.8(17)
C(15)-P(2)-C(17)	106(17)	C(13)-P(2)-Pt(1)	120.4(12)
C(15)-P(2)-Pt(1)	116.5(2)	C(17)-P(2)-Pt(1)	111.0(13)
C(3)-C(2)-S(1)	126.6(10)	C(2)-C(3)-C(4)	128(2)
C(3)-C(2)-Cl(1)	111.4(19)	C(4)-C(3)-Cl(1)	118(2)
C(5)-C(4)-C(3)	130(2)	C(4)-C(5)-Pt(1)	131(2)
C(8)-C(7)-P(1)	113(4)	C(10)-C(9)-P(1)	113(2)
C(12)-C(11)-P(1)	112(2)	C(14)-C(13)-P(2)	113(3)
C(16)-C(15)-P(2)	130(3)	C(18)-C(17)-P(2)	111(3)

Tabla V. Angulos de enlace (grados) para el 2-nitrotioplatinácido,

[(Et ₃ P) ₂ Pt(η ² -C,S-2NO ₂ T)]			
C(4)-Pt(1)-P(1)	93.08	C(4)-Pt(1)-S(1)	87.47
P(1)-Pt(1)-S(1)	164.18	C(4)-Pt(1)-P(2)	167.33
P(1)-Pt(1)-P(1)	98.16	S(1)-Pt(1)-P(2)	83.30
C(1)-S(1)-Pt(1)	107.5	C(5)-P(1)-C(7)	102.4
C(5)-P(1)-C(9)	104.0	C(5)-P(1)-Pt(1)	122.6
C(9)-P(1)-C(7)	102.7	C(7)-P(2)-C(11)	116.29
C(9)-P(1)-Pt(1)	106.6	C(15)-P(2)-Pt(1)	103.8
C(15)-P(2)-C(13)	102.4	C(15)-P(2)-Pt(1)	122.4
C(13)-P(2)-C(11)	102.8	C(11)-P(2)-Pt(1)	115.7
C(13)-P(2)-Pt(1)	107.3	C(1)-C(2)-C(3)	124.8
C(2)-C(1)-S(1)	127.8	C(3)-C(4)-N(1)	111.8
C(4)-C(3)-C(2)	126.3	N(1)-C(4)-Pt(1)	118.0
C(3)-C(4)-Pt(1)	129.6	O(2)-N(1)-C(4)	118.6
O(2)-N(1)-O(1)	120.7	C(6)-C(5)-P(1)	114.1
O(1)-N(1)-C(4)	120.7	C(10)-C(9)-P(1)	113.2
C(8)-C(7)-P(1)	115.9	C(14)-C(13)-P(2)	113.1
C(12)-C(11)-P(2)	113.4		
C(16)-C(15)-P(2)	115.9		

Tabla VI. Distancias de enlace (Å) para el 2-nitrotioplatinácido, [(Et₃P)₂Pt(η²-C,S-2NO₂T)]

Pt(1)-C(4)	2.047(5)	Pt(1)-P(1)	2.2850(14)
Pt(1)-S(1)	2.3250(16)	Pt(1)-P(2)	2.3272(14)
P(1)-C(1)	1.719(7)	P(1)-C(9)	1.826(6)
P(1)-C(5)	1.822(6)	P(2)-C(15)	1.818(6)
P(1)-C(7)	1.784(6)	P(2)-C(11)	1.836(6)
P(2)-C(13)	1.818(6)	C(2)-C(3)	1.419(10)
C(1)-C(2)	1.323(10)	C(4)-N(1)	1.463(7)
C(3)-C(4)	1.352(7)	N(1)-O(1)	1.235(6)
N(1)-O(2)	1.224(7)	C(7)-C(8)	1.506(8)
C(5)-C(6)	1.502(10)	C(11)-C(12)	1.497(11)
C(9)-C(10)	1.498(8)	C(15)-C(16)	1.514(9)
C(13)-C(14)	1.505(11)		