

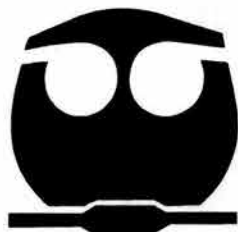


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"CUMULOS ORGANOMETALICOS Y SU
REACTIVIDAD CON TIOFENOS"

TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUÍMICA
PRESENTA:
ERIKA CASTILLO PEREYRA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D.F.

2004



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Jurado Asignado

Presidente: Profa. Martha Rodríguez Pérez
Vocal: Prof. José Federico Del Río Portilla
Secretario: Prof. Juventino J. García Alejandre
1^{er} Suplente: Prof. Jorge Morgado Moreno
2^o Suplente: Profa. Rosa Isela Del Villar Morales

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

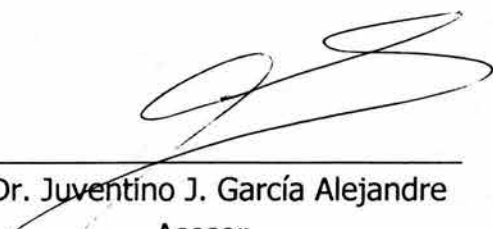
NOMBRE: Erika Castillo Pereyra

FECHA: Lunes 9-II-04


FIRMA: 

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 304, Edificio B, Facultad de Química.
Circuito Interior, Ciudad Universitaria, U. N. A. M.



Dr. Juventino J. García Alejandre
Asesor



Erika Castillo Pereyra
Sustentante

"¡Nunca... nunca... nunca... nunca... nunca... nunca... te des por vencido!"

*El Ángel Número Doce
Og Mandino*

"Doy gracias al Señor por todo lo que me ha dado, pero más gracias le doy por todo lo que me ha quitado."

Sto. Tomás de Aquino

"Sabes que algo es extraordinario cuando no tienes dudas y sólo piensas en ser alguien mejor."

Michael Green

*Nada te turbe.
Nada te espante.
Dios no se muda.
Todo se pasa.
La paciencia todo lo alcanza.
Quien a Dios tiene, nada le falta.
Sólo con Dios basta.*

Sta. Teresa

Dedicatorias

Al “pinito popular”, mi mami, Ma. de los Ángeles Pereyra Ramírez, porque eres para mí el primer gran amor de mi vida además de camino, luz, inspiración y motivación para llegar hasta donde sea necesario.

Nunca olvides que donde tú estés, ahí será mi hogar.

A mi papá, Rafael Castillo Padrón, porque por cada paso cansado y errado que has caminado a mi lado, yo me he dirigido con mayor velocidad hacia mi meta. Y por ser mi mejor aliado en las situaciones más abruptas de mi vida.

A mi abuelita, Ma. de la Luz Ramírez Espinoza, “mi bishina”, porque de ti aprendí que las carreras y las batallas en la vida no las gana ni el más rápido ni el más fuerte, sino el que decide ganarlas. Y porque eres el símbolo de los recuerdos más valiosos de mi infancia que irán siempre conmigo.

A mi adorada Sombra por ser uno de mis más hermosos cariños, hoy y en los últimos trece años de nuestras vidas.

Y a Peque, mi mascota encontrada.

Al “viejito” precioso que siempre me ha llevado de la mano hacia puerto seguro y cuando me he caído y no me he podido levantar, él me ha llevado en brazos hasta que el dolor es soportable nuevamente y puedo continuar sola: “Don Tomás”.

Y por último, al amigo más fiel que Dios pudo haberle dado a la familia Pereyra, ese hombre increíble e incondicional que aún en el último suspiro de su vida oró por nosotros. Y sé que continua haciéndolo, todos los días, no importa que ya no lo veamos, aún nos abraza con todo su amor.

A César A. Gómez†.

Where My Heart Will Take Me

*It's been a long road, getting from there to here.
It's been a long time, but my time is finally near.
And I can feel the change in the wind right now. Nothing's in my way.
And they're not gonna hold me down no more, no they're not gonna hold me down.*

*Cause I've got faith of the heart.
I'm going where my heart will take me.
I've got faith to believe. I can do anything.
I've got strength of the soul. And no one's gonna bend or break me.
I can reach any star. I've got faith, faith of the heart.*

*It's been a long night. Trying to find my way.
Been through the darkness. Now I finally have my day.
And I will see my dream come alive at last. I will touch the sky.
And they're not gonna hold me down no more, no they're not gonna change my mind.*

*Cause I've got faith of the heart.
I'm going where my heart will take me.
I've got faith to believe. I can do anything.
I've got strength of the soul. And no one's gonna bend or break me.
I can reach any star. I've got faith, faith of the heart.*

*I've known the wind so cold, I've seen the darkest days.
But now the winds I feel, are only winds of change.
I've been through the fire and I've been through the rain.
But I'll be fine...*

*Cause I've got faith of the heart.
I'm going where my heart will take me.
I've got faith to believe. I can do anything.
I've got strength of the soul. And no one's gonna bend or break me.
I can reach any star. I've got faith, faith of the heart.*

Diane Warren

Agradecimientos

A Dios, por todo lo que me ha dado, pero más aún por lo que me ha quitado.

A mi asesor, el Dr. Juventino García, quien no sólo me brindó un interesante y enriquecedor trabajo para titularme. También me dio tiempo, paciencia, motivación, afecto, protección y confianza, además de que me ayudó para que volviera a creer en la gente.

A Mariana, porque has celebrado conmigo mis éxitos y llorado mis innumerables fracasos durante todos estos años. Sin ti, todo hubiera sido eⁿ más difícil, en todo sentido. Gracias por compartir todo lo que eres y todo lo que soy. Eres genial, nunca lo olvides.

A Blanca Ruth, eres una de las mejores amigas que cualquiera pudiera tener, me siento agradecida porque estés en mi vida. Gracias por comprender y compartir mi capacidad de soñar y mi pasión por la vida. Hoy digo amén porque nunca te vayas.

A Melisa (M. Elisa), por ese pedacito de tu corazón que, contra todas las apuestas, me has regalado. Por compartir conmigo todo lo que eres y por comprender, querer y escuchar a la niña que siempre existe en mí y a la adulta que he forjado a base de trancazos de la vida.

A Estrella (Star), porque a pesar del tiempo, la distancia y los cambios, eres mi amiga (con todo lo que ello implica) de manera incondicional. Y porque eres el vínculo con años felices que ya se fueron.

A Lety, por todas la horas de charla amena y enriquecedora, por tus consejos y apoyo cuando más los he necesitado, por convertirte en mi amiga, a pesar de las diferencias, y porque el dinero será devuelto pero lo que has hecho por mi familia y por mí quedará siempre en mi corazón.

A Verónica, porque siempre me has abrazado y brindado tu cariño, aún cuando no siempre estés de acuerdo conmigo, además de que me has escuchado y apoyado cada vez que me he caído. Y no puedo dejar de mencionar que de ti aprendí a no tomarme tan en serio.

A Gaby B., porque me brindaste una amistad sincera cuando yo no era más que una veleta en los jardines de la facultad y me ayudaste a recorrer el tan empedrado camino de los primeros semestres. Y, porque conservo, después de tanto tiempo, tu cariño y fe inquebrantable en mí.

A Fabiola, quien me ayudó a demostrar que los conceptos y las apariencias se pueden tirar a la basura cuando hay cariño sincero. Y a Iván y Mariana por unirse a la demostración.

A Consuelo, Andrea y Rodrigo, quienes siempre me recuerdan lo valioso que es tener una familia. Y también lo complicado que es.

A Víctor y José Luis por todo el cariño que me brindaron.

A Luis Alberto Román L. (el Master), por su espontánea amistad que surgió un día para con su Erikucha y se ha mantenido sin importar el tiempo, la distancia o las diferencias. También por regalarme durante todos estos años tanto cine.

A Blanca Gómez, porque a pesar de todo, tomó la estafeta que se le entregó con profundo amor y no se rindió. Y no nos permite rendirnos.

A Apuleyo, por todo lo que me brindaste a manos llenas desde el día que me conociste: cariño, tiempo, consejos, paciencia, conocimientos, apoyo (emocional y económico).

A Adriana, por tomar el riesgo de compartir conmigo una amistad, aún cuando somos tan diferentes. También por todo tu cariño, apoyo y consejos y, por escucharme siempre.

A los chicos del laboratorio de Cerámicos (Julio, Marce, Apu, Marcos, Angélica, Miguel ángel), en ningún otro lado hubiera podido trabajar mejor. Y a toda la gente increíble que conocí en el IIM, particularmente a Jimmy, Sarita, Pepe Guzmán, Dra. Piña, Nelly, Carolina y Sr. García.

A Alma, Juventino, Gianni y Beto Acosta (lab. 304), por hacerme sentir que era parte del sensacional grupo que han formado. Con todo y "botanas futboleras".

A Edgar, por todo su cariño y su confianza, creo que a veces inmerecidos.

A Eli, Ligia y Maggi, por su amistad y cariño, además de todo lo que han compartido conmigo.

A Marco Almaraz, porque siempre fue un incomparable amigo y compañero y por todos los conocimientos y habilidades que compartió conmigo.

A Lupis, por toda tu ternura y todo tu cariño.

A Nancy O., por tu cariño y tu confianza.

A Arlety y Samuel, porque siempre estuvieron cuando los necesité.

A Maru y al profesor Luis O. Abraján, por sus invaluable apoyo y comprensión durante el período de aceptación de la pérdida tan dolorosa que sufrí. No tengo palabras para agradecerles todo lo que hicieron por mí.

A los miembros del divertido grupo de los siete de Cinética Química sin los cuales habría estado perdida. Nada nos pudo vencer.

A todos mis compañeros de la carrera, quienes compartieron su tiempo y conocimientos conmigo a lo largo de cinco años: Betzabe, Luis David, Paula, Jimena, Elisa, Alma, Mayra, Alina, Valente, Romelia, Brianda, Javier, Erick, Carlos F., Carlos O., Guadalupe, Miguel Ángel, Mónica, Eddie, Joaquín, Armando, Julio, Fidel.

A todo el equipo del laboratorio de cómputo, por todos los meses felices, de cariño, amistad y apoyo. Y a Víctor Ugalde, por la oportunidad que me brindó.

A todos los profesores de la licenciatura, quienes no sólo compartieron tiempo, habilidades y conocimientos conmigo, sino que fueron una inspiración para seguir adelante. Agradezco particularmente a Consuelo Sandoval (Chelo), Martha Menes, José Manuel Méndez, Luz Elena Vera, Maria A. Castellanos, Juventino García, Euclides Ávila, Homero Hernández y Edurne.

A todos los laboratoristas que, en muchos casos, hicieron un poco más fáciles las largas y complicadas sesiones de laboratorio a lo largo de la licenciatura. Particularmente, Sergio, Beto y Don Pascual.

A la UNAM, por la educación integral e inigualable que me brindó. Y a las personas que pagan sus impuestos porque fueron quienes lo permitieron.

A la "pandilla" de área II (Dulce, Paola y Ana Maritza), gracias, chicas por todo lo que compartimos ese año. Fuimos invencibles.

A mis poco ortodoxas amigas de los años en el IPAE, Karla, Gaby, Celia, Claudia, Estrella, Zaira, Yolanda, Ofelia y especialmente, a Isabel, por vivir conmigo el reto que es tener amigas en los años difíciles de la adolescencia.

A mis cuates, todos me dejaron algo que enriqueciera mi vida y la he iluminado con rayitos de luz de cada uno de ustedes.

A mis profesores del IPAE, que me brindaron paciencia, tiempo cariño y conocimientos de cultura general además de que me enseñaron a buscarla en todo momento. Particularmente agradezco por su inspiración a Lupita B., Gerardo, Héctor Miguel, Raúl Méndez†, Miss Lety, Belinda, Rocío, Olaya, Maritza, Alejandra, Fernando, Ana Irma, Maricela, América, Carmen, Paty y Angélica.

A Miss Josefina Contreras, Sra. Consuelo Soto y Miss Blanca, quienes compartieron conmigo sus innumerables conocimientos de literatura y fomentaron mi ya de por sí muy grande amor por los libros, la literatura y los sueños.

A Araceli de Dios y Janet Harris, por su inmenso afecto, su incondicional confianza en mí, sus invaluable lecciones de vida y por todo lo que han representado desde los años de escuela y que hoy en día son imborrables.

A toda la gente de la Escuela Bernardo de Balbuena, quienes se preocuparon por forjarme como una buena persona que le rindiera cosas buenas a la sociedad, por su confianza inamovible en mí y por su tiempo, paciencia y cariño.

A Roxana y Memo, porque siempre estarán presentes en los más lindos y especiales recuerdos de mi niñez y adolescencia.

A Carlos Guillermo, Gerardo, Carlos Xavier, Juan Carlos, Luis Alfonso, Eduardo, Ulises, Alfredo, Luis David, Luis Armando, Carlos Ernesto y Luis Miguel, porque su presencia fue como brisa fresca marina y en muchos casos, inspiración.

A todos los animales del mundo, particularmente a los perros sin dueño que vagan por este inmenso país, porque siempre han sido una de las más grandes motivaciones para seguir adelante hasta donde sea necesario. Los amo mucho y ojalá que no llegue demasiado tarde.

Espero no haber olvidado a nadie. Si es el caso, ofrezco mis más sinceras disculpas y para tratar de enmendarlo, incluyo un agradecimiento más: Doy las gracias a todas las personas que tocaron mi vida, que tuvieron fe en mí y me brindaron algo con el afán de que yo fuera alguien que valiera la pena.

Finalmente, y siendo imposible dejarlos de lado, agradezco a todos los que pusieron piedras en mi camino ya que los tropezones y las caídas no me mataron, sólo me hicieron más fuerte.

Índice

Capítulo I: Introducción	1
1.1 Petróleo	2
1.2 Hidrotratamientos	2
1.3 Azufre	3
Capítulo II: Hidrodesulfurización	5
2.1 Catálisis	6
2.2 Definición de Hidrodesulfurización (HDS)	6
2.3 Catalizadores de HDS	6
2.4 Posibles Mecanismos de HDS	7
2.4.1 Los sitios activos	8
2.4.2 Activación de Hidrógeno	9
2.4.3 Quimisorción de los Compuestos Organoazufrados	10
2.4.4 Hidrogenación e Hidrogenólisis de los Adsorbatos	13
2.4.4.1 HDS de Tiofenos	13
2.4.4.2 HDS de Benzotiofenos	15
2.4.4.3 HDS de Dibenzotiofenos	17
2.5 Catalizadores Organometálicos de HDS y Cúmulos	18
Capítulo III: Modelos de Activación e Hidrodesulfurización (HDS) de Tiofenos, Benzotiofenos y Dibenzotiofenos con Cúmulos Organometálicos como Catalizadores	21
3.1 Cobalto	23
3.1.1 Reacción de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ con Benzotiofeno	24
3.1.2 Reacción de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ y $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$ con Dibenzotiofeno	25

3.1.3 Reacción de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Fe}(\text{CO})_5$ con Tiofeno	28
3.2 Hierro	29
3.2.1 Reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con Tiofeno	29
3.2.2 Reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con Benzotiofeno	32
3.2.3 Reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-2,5-Me}_2\text{T})$ y $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C},\text{S-2,5-Me}_2\text{T})$	35
3.2.4 Reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con $\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})$	43
3.3 Molibdeno	46
3.3.1 Reacción de $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$ con Tiofeno	46
3.4 Osmio	48
3.4.1 Reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con 2-Formiltiofeno	49
3.4.2 Reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con 2-Metiltiofeno	51
3.4.3 Reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con Benzotiofeno	53
3.4.4 Reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con Dibenzotiofeno	58
3.4.5 Reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con Tetrahidrotiofeno	60
3.4.6 Reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con Viniltetrahidrotiofeno	65
3.5 Renio	68
3.5.1 Reacción de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ y $\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$ con Benzotiofeno	68
3.6 Rutenio	71
3.6.1 Reacción de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con 2-Metiltiofeno	72
3.6.2 Reacción de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con Benzotiofeno	74
3.6.3 Reacción de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con 2-Metilbenzotiofeno	77
3.6.4 Reacción de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con Dibenzotiofeno	78
3.6.5 Reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ con Benzotiofeno	80
3.6.6 Reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ con Dibenzotiofeno	82
3.6.7 Reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-BH})$ con Benzotiofeno	83
Conclusiones	86
Generales	87
Específicas a Cúmulos	88
Bibliografía	90
Anexo I: Datos Cristalográficos	95
A.1 $(\eta^6\text{-benceno})\text{Co}_4(\text{CO})_9$	96
A.2 $(\eta^6\text{-DBT})\text{Co}_4(\text{CO})_9$	97

A.3 $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_6$	98
A.4 $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{MeS})(\text{CO})_6$	100
A.5 $\text{Fe}_2(\text{PPh}_3)(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_5$	101
A.6 $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T})$	102
A.7 $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T}\cdot\text{Fe}(\text{CO})_4)$	103
A.8 $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}(\text{Me})=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me}))[(\mu\text{-SFe}(\text{CO})_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]$	104
A.9 $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}(\text{Me})=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me}))(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_2$	106
A.10 $\text{Cp}^*\text{Rh}[\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{Fe}(\text{CO})_3]$	108
A.11 $\text{Cp}^*\text{Rh}[(\eta^4:\eta^1\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_4]$	109
A.12 $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_4\text{H}_2\text{S})(\text{CO})_9]$	111
A.13 $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{MeS})(\text{CO})_{10}]$	112
A.14 $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_8\text{H}_5\text{S})(\text{CO})_{10}]$	113
A.15 $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_4\text{S})(\text{CO})_9]$	114
A.16 $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_{12}\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_9]$	115
A.17 $\text{Os}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})_2(\text{CO})_{10}$	116
A.18 $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu,\eta^2\text{-C}_4\text{H}_7\text{S})(\text{CO})_{10}$	118
A.19 $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu,\eta^3\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})_9$	119
A.20 $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{-C}(\text{H})=\text{CH}_2)(\text{CO})_{10}$	120
A.21 $\text{Os}_2(\mu,\eta^4\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{CHC}(\text{H})=\text{CH}_2)(\text{CO})_6$	121
A.22 $\text{Re}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S-}2\text{-EtC}_6\text{H}_4)(\mu\text{-}2,3\text{-DHBT})(\text{CO})_9$	122
A.23 $[\text{Ru}_4(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-C}_4\text{H}_3\text{Me})(\text{CO})_{11}]$	123
A.24 $[\text{Ru}_3(\text{C}_8\text{H}_6)(\text{CO})_8]$	124
A.25 $[\text{Ru}_3(\text{C}_9\text{H}_8)(\text{CO})_8]$	125
A.26 $[\text{Ru}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5]$	125
A.27 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	126
A.28 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-BH})(\text{SC}_8\text{H}_6)$	127

CAPÍTULO I

“Algunas tiendas vendían ropa: otras, telescopios y extraños instrumentos de plata que Harry nunca había visto. Escaparates repletos de bazos de murciélago y ojos de anguilas, tambaleantes montones de libros de encantamientos, plumas y rollos de pergamino, frascos con pociones, globos con mapas de la luna...”

*Harry Potter y la Piedra Filosofal
J. K. Rowling*

Introducción

1.1 Petróleo¹

El petróleo es una mezcla muy compleja que se compone principalmente de hidrocarburos además de compuestos diversos, entre los cuales existen derivados con heteroátomos (cuyo contenido depende del origen del crudo), tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales (principalmente vanadio y níquel). La mayoría de los hidrocarburos presentes son parafinas, naftalenos (saturados, con sustituyentes de 5 y 6 átomos de carbono); aromáticos mono y polinucleares con cadenas cortas como sustituyentes. No hay olefinas presentes de origen, pero se producen en altas concentraciones durante los primeros procesos de refinamiento del crudo.

1.2 Hidrotratamientos¹

Todos los procesos de refinamiento se llevan a cabo de manera rutinaria en la industria petroquímica con la finalidad de convertir las sustancias más pesadas en otras más ligeras y de mejorar la calidad de cada uno de los productos finales. Sin embargo, la presencia de heteroátomos en el crudo representa la contaminación de los catalizadores de algunos de dichos procesos, además de que al encontrarse en algunos de los productos finales, tarde o temprano se convierten en contaminantes del medio ambiente. Por lo tanto, entre las primeras vías que recorre el crudo están los hidrotratamientos, que es el nombre colectivo que recibe la serie de reacciones de hidrogenación que se realizan con la finalidad de saturar los hidrocarburos insaturados y de eliminar dichos heteroátomos.² Así, se entiende que los hidrotratamientos son de gran importancia para las refinerías y, debido a que cada crudo varía su composición según el origen, son diversas las condiciones que hay que tomar en cuenta para diseñarlos:

1. La composición promedio del crudo y sus propiedades fisicoquímicas promedio.
2. La información que se tenga acerca de las características y del comportamiento de los catalizadores empleados en cada caso.
3. Las diferentes variables inherentes a cada proceso.

4. Las especificaciones de los productos.

El uso exhaustivo de la tecnología en las refinerías ha permitido que se elimine el 90% de azufre y el 70% de nitrógeno, lo que equivale al 0.1% y 0.5% en peso, respectivamente. Sin embargo, las nuevas y estrictas regulaciones ambientales exigen cantidades tan reducidas de contaminantes por heteroátomos, que en muy poco tiempo los procesos utilizados hasta hoy no serán suficientes, por lo que en todo el mundo se encuentran en desarrollo nuevas rutas y catalizadores más eficientes que permitan eliminar al máximo las sustancias no deseadas.

1.3 Azufre¹

El heteroátomo más abundante presente en todos los crudos es el azufre. Se encuentra en concentraciones por debajo del 0.1% en peso en los crudos del norte de África y de Indonesia y por encima del 5% en peso en los de Venezuela y Canadá.³ Es también uno de los contaminantes más dañinos del medio ambiente, ya que cuando los óxidos correspondientes formados por la combustión llegan a la atmósfera constituyen parte importante de la lluvia ácida y fenómenos relacionados. Este problema actualmente es de proporciones alarmantes, ya que los combustibles más usados en el mundo cuentan con él en su composición.²

El azufre presente en los crudos se elimina en su mayor parte por procesos de hidrodesulfurización (HDS) que hasta ahora han resultado efectivos para tioles, sulfuros y disulfuros; pero que, por desgracia, son poco eficaces para compuestos heterocíclicos menos reactivos, tales como tiofenos, benzotiofenos y, especialmente, dibenzotiofenos, debido a su carácter aromático y peor aún en el caso de dibenzotiofenos sustituidos^{4,5} (Fig. 1.1).

Particularmente, los dibenzotiofenos con sustituyentes alquilo en las posiciones 4 y 6 como en 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno son los más difíciles de desulfurar.^{6,7} La estabilidad de estas moléculas y las complicaciones que acarrea la eliminación del azufre de su estructura han llevado a definir el término "hidrodesulfurización profunda", que involucra la hidrodesulfurización de los compuestos organoazufrados aromáticos más refractarios así como la consecuente eliminación de la mayor parte del calcogenuro presente en los crudos.

A los conflictos tecnológicos se suman las nuevas normas ecológicas publicadas recientemente y que encuentran eco en todo el mundo a pasos agigantados. Dichas normas establecen que, para junio de 2006, el contenido de azufre en el diesel tendrá que ser de 15 ppmw (partes por millón en peso); para enero de 2005, el contenido en las gasolinas será de 30 ppmw y para las gasolinas que se emplean en celdas de combustible lo deseable será de 0.2 ppmw.⁸

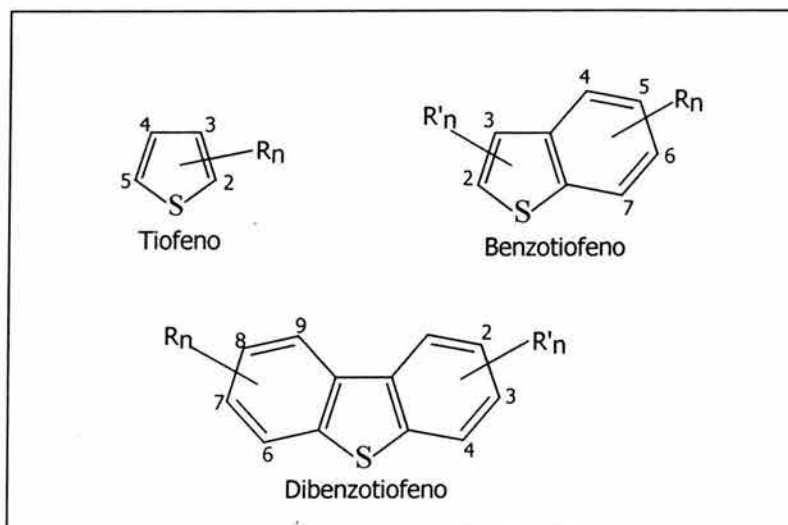


Fig. 1.1 Compuestos organoazufrados aromáticos presentes en los petróleos crudos.

Así, la hidrodesulfurización se ha convertido en uno de los principales retos para todos aquellos que trabajan en el desarrollo de mejoras (en cuanto a hidrotratamientos se refiere) para poder satisfacer los límites establecidos.^{2,6,7,9} El enfoque más importante que se ha dado para resolver el problema y en el que mucha gente se encuentra inmersa es el diseño de nuevos modelos de activación y catálisis, tanto homogénea como heterogénea, con la finalidad de que alguno pueda implantarse a gran escala, que es lo requerido por la industria petroquímica.^{7,10} Han surgido muchos tipos de catalizadores con características específicas, entre los cuales hay un rubro en especial que ha atraído la atención de unos cuantos investigadores desde hace algunos años y cuyo futuro en la HDS se visualiza muy prometedor. Este tipo de catalizadores son los cúmulos organometálicos y, es acerca de ellos que se enfoca el presente trabajo y se desarrolla en los capítulos siguientes.

CAPÍTULO II

“—Malas noticias, Harry. Acabo de ver a la profesora McGonagall por lo de la Saeta de Fuego. Ella... se ha puesto algo antipática conmigo. Me ha dicho que mis prioridades están mal. Piensa que me preocupa más ganar la copa que tu vida. Sólo porque le dije que no me importaba que la escoba te tirase al suelo, siempre que cogieras la snitch. —Wood sacudió la cabeza con incredulidad—. Realmente, por su forma de gritarme... cualquiera habría pensado que le había dicho algo terrible.”

*Harry Potter y el Prisionero de Azkaban
J. K. Rowling*

Hidrodesulfurización

2.1 Catálisis¹¹

Catálisis es el estudio de las reacciones en donde interviene un catalizador. Catalizador es una sustancia que cambia la energía de activación y la velocidad de una reacción al modificar el mecanismo por el cual se lleva a cabo, además de que se regenera al término de la misma.

La catálisis homogénea se presenta cuando las sustancias que intervienen en la reacción (incluido el catalizador) están en la misma fase. Estas transformaciones tienen lugar en fase gaseosa o fase líquida.

La catálisis heterogénea se lleva a cabo cuando las sustancias o el catalizador se encuentran en más de una fase.

2.2 Definición de Hidrodesulfurización (HDS)¹

La hidrodesulfurización es la reacción por medio de la cual se elimina el azufre presente en los crudos por la interacción de hidrógeno en presencia de un catalizador, a determinadas condiciones de presión y temperatura^{3,4,7} (Ec. 2.1).



2.3 Catalizadores de HDS

Existen diversas composiciones químicas para los catalizadores que llevan a cabo la hidrodesulfurización en las refinerías, lo cual en principio está diseñado de acuerdo al tipo de crudo del que se parte y a los productos que se pretende obtener. Sin embargo, la mayor parte de ellos están formados por una combinación de metales donde los más destacados son el molibdeno, el cobalto y el tungsteno, de tal forma que se tienen catalizadores de Ni-Mo, Ni-W, Co-W y Co-Mo.

En la búsqueda de mejores catalizadores para la HDS de los organoazufrados aromáticos se han hecho pruebas de actividad con otros metales

de transición en las que se pudo observar que los mejores resultados los proporcionan los elementos de la segunda y la tercera series, de los cuales los más destacados son el rutenio, el osmio, el rodio y el iridio, al aparecer como los más activos. Se ha buscado explicar esto con muy diversos estudios, muchos basados en la actividad de los metales para la HDS y en la energía de los enlaces metal-azufre; en el caso de estos últimos, se ha sugerido que los metales que tienen una energía media en su enlace con el azufre son los más reactivos y que en cambio, los de energía muy baja o muy elevada son poco eficientes para llevar a cabo las reacciones para la eliminación del azufre. En la figura 2.1 se muestra la gráfica obtenida en uno de estos estudios (que consideró la energía de cohesión molecular de sulfuros de los metales, el número de átomos de azufre presentes en la molécula y cálculos *ab initio*) que muestra los resultados explicados.¹²

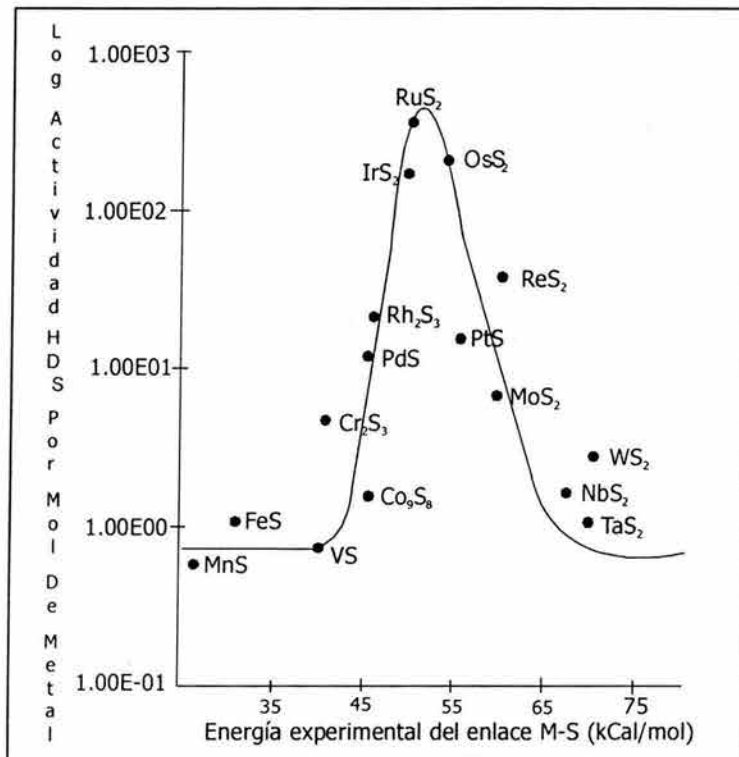


Fig. 2.1. Gráfica que muestra resultados de un estudio acerca de la fuerza de enlace M-S y la actividad frente a la HDS.¹²

2.4 Posibles Mecanismos de HDS¹

Uno de los primeros pasos a seguir en el proceso de optimizar la HDS para alcanzar los límites establecidos ha sido comprender el mecanismo de reacción de

la manera más precisa posible para así saber las características que deben poseer los catalizadores diseñados cualquiera que sea su composición y tipo. Se han hecho muchos estudios: cinéticos, de distribución de productos, de intermediarios, tanto en crudos como en modelos (básicamente tiofeno), que han arrojado cualquier cantidad de resultados, en algunos casos hasta contradictorios, pero a partir de todos se ha podido elucidar que son cuatro los principales factores a considerar en las reacciones de hidrodeshulfurización:

1. Los sitios activos;
2. La adsorción disociativa de hidrógeno en el catalizador;
3. La quimisorción del compuesto organoazufrado en el catalizador; y,
4. Las reacciones de los adsorbatos: hidrogenación de enlaces insaturados e hidrogenólisis de enlaces carbono-azufre.

En las siguientes secciones se hará una breve explicación de cada una.

2.4.1 Los sitios activos

Acerca de los sitios activos o puntos del catalizador donde se llevan a cabo los pasos cruciales de las reacciones se ha generado el concepto de huecos o sitios insaturados de coordinación (CUS en inglés). Se piensa que muchos de dichos huecos se generan por la reacción de hidrógeno con grupos sulfuro "muy externos" del catalizador para producir ácido sulfhídrico, H_2S y un sitio "vacío" de coordinación (Fig. 2.2). Pero, como la forma original del catalizador es la más estable en términos termodinámicos, la tendencia del mismo será la de recuperar el enlace metal-azufre. Esto llevará a la reacción con el organoazufrado para así extraer el átomo de azufre que contenga.

Esta idea ha sido popular y funcional por mucho tiempo; sin embargo, desde hace tiempo se está evolucionando a un concepto más sofisticado y quizá, un poco más realista. Dicho concepto es el de números (o estados) de coordinación y de oxidación variables de los centros metálicos del catalizador, es decir, que el(los) átomo(s) o centro(s) metálico tiene(n) la capacidad de presentar en diferentes tiempos más o menos ligantes enlazados a él(ellos), lo que en muchos casos ocasiona cambios en el estado de oxidación. Esto ha llevado a visualizar que los huecos no tienen que ser espacios de existencia física perenne,

sino que pueden ser creados por estímulos para así recibir moléculas que contengan azufre como ligantes. Esta teoría ha sido sustentada principalmente por medio de compuestos organometálicos.

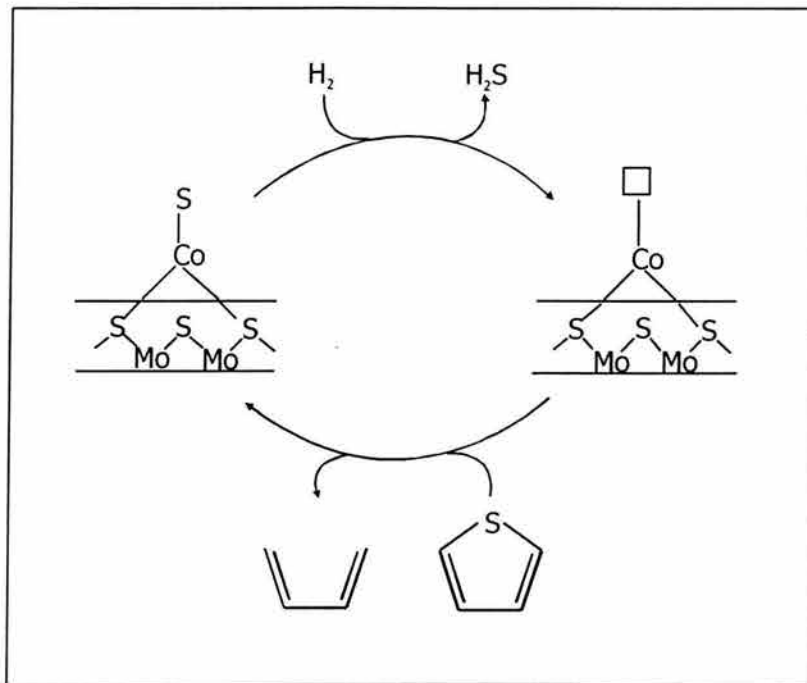


Fig. 2.2. Concepto de generación de huecos

2.4.2 Activación de Hidrógeno

El hidrógeno es un reactivo clave en las reacciones de hidrodeshulfurización y el estudio de su comportamiento durante el proceso ha sido investigado ampliamente. Se piensa que el hidrógeno presenta dos diferentes patrones de comportamiento:

a. El primero involucra la ruptura hemolítica del hidrógeno, por la que se producen dos grupos SH durante la reacción (Fig. 2.3).

b. El segundo considera la activación heterolítica del H_2 para formar un enlace $M=S$ y uno $M-S-M$ lo que genera una especie de la forma $M-H$ y otra de la forma $M-SH$ (Fig. 2.4). El hidruro metálico no sólo toma parte durante la HDS, también puede ser oxidado por el metal para formar un segundo grupo $-SH$, lo cual es facilitado por la gran movilidad del átomo de H en una superficie rica en azufre.

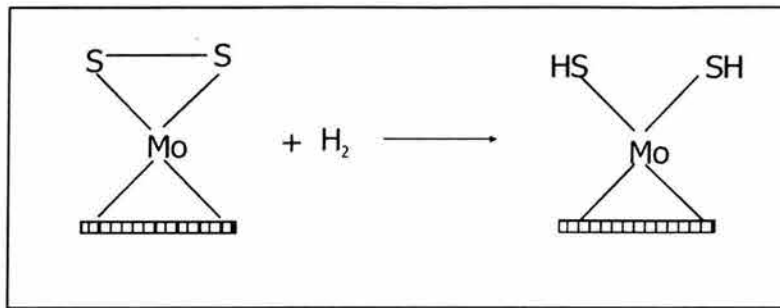


Fig. 2.3. Activación homolítica de H_2

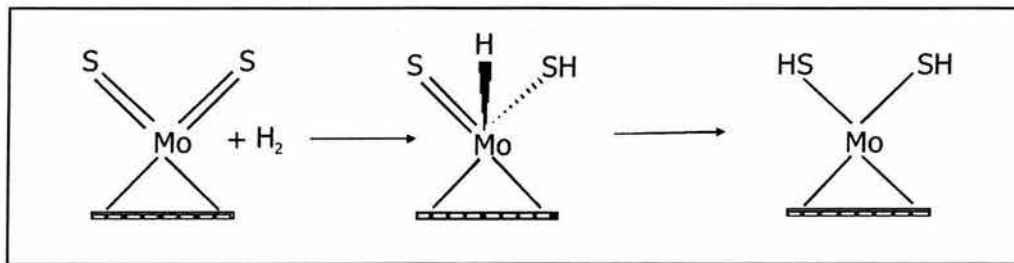


Fig. 2.4. Activación heterolítica de H_2

2.4.3 Quimisorción de los Compuestos Organoazufrados

El paso fundamental de la HDS en el cual el tiofeno (o cualquier otro organoazufrado) es activado consiste en la formación de un enlace químico con el centro metálico del catalizador. Este proceso se conoce como quimisorción en el lenguaje de superficies y como coordinación de un ligante o adsorbato en Química Organometálica. Uno de los factores más importantes a considerar es que se necesitan los orbitales adecuados para que se forme un enlace entre dos sustancias. Se sabe que el ligante o adsorbato es una especie donadora de electrones (o base) que los aportará al metal, el cual deberá tener orbitales vacíos con la energía y la simetría adecuadas para la especie donadora. En Química Organometálica se les llama insaturaciones de coordinación y en superficies, huecos aunque hay un término que gana adeptos rápidamente en ambas especialidades: sitios insaturados de coordinación (CUS). Es en estos sitios donde los compuestos organoazufrados se enlazan o son adsorbidos.

El otro factor a tomar en cuenta para este proceso es la capacidad de coordinación que tenga el centro metálico, es decir, que tan insaturado se encuentra, además de su riqueza electrónica. Esto determinará el tipo de enlace que presente el organoazufrado al catalizador. Así, se tiene que el tiofeno puede

presentar diversas formas de coordinación a un centro metálico, por ejemplo un enlace sencillo ($\eta^1\text{S}$) por un solo punto de coordinación; si se tienen dos puntos de insaturación, entonces se puede enlazar por medio de alguno de los dobles enlaces y por el átomo de azufre ($\eta^3\text{S, C=C}$), o por los dos dobles enlaces ($\eta^4\text{C=C, C=C}$), o bien únicamente por alguno de estos últimos ($\eta^2\text{C=C}$); y si hay tres sitios, el tiofeno puede interactuar por medio del anillo completo (η^5).¹³ Los benzotiofenos y los dibenzotiofenos además de enlazarse por las mismas vías que el tiofeno también lo hacen por medio de enlace al anillo aromático, para dar los arenos (η^6), si hay presentes tres sitios de insaturación.¹⁴(Fig. 2.5)

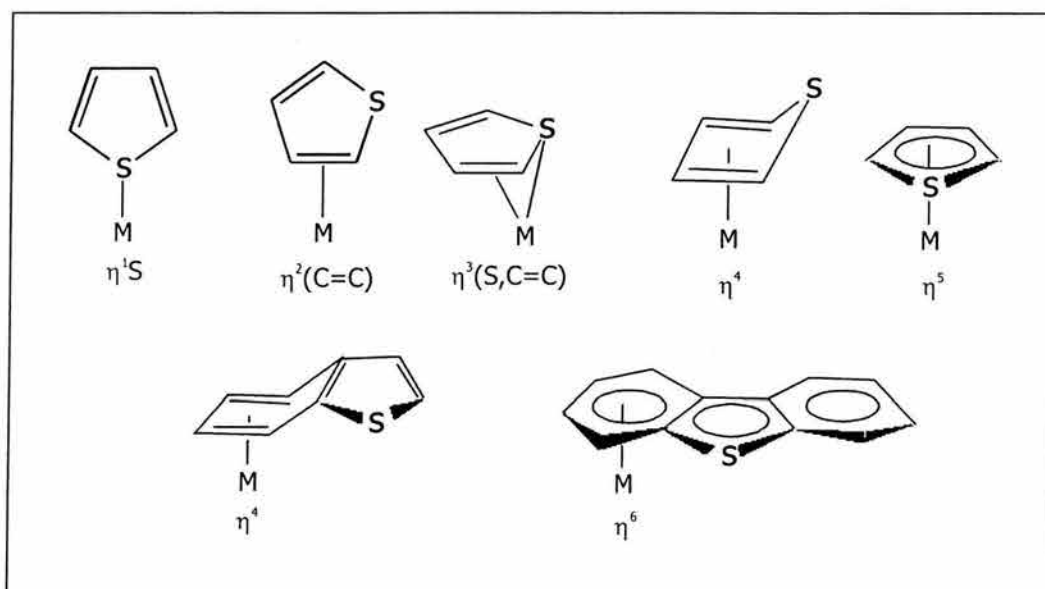


Fig. 2.5. Formas de coordinación de los tiofenos

En el tipo de coordinación $\eta^1\text{S}$ el átomo metálico no se encuentra en el mismo plano que el resto de la molécula, lo que permite suponer que el átomo de azufre tiene hibridación sp^3 . En este tipo de enlace el tiofeno puede actuar como un donador σ o π , o aceptor π . La interacción básicamente es una donación de densidad electrónica del ligante (principalmente de los orbitales que corresponden al par libre de electrones del azufre) al metal. La capacidad de ser un aceptor π adquiere gran importancia debido a que al aumentar la densidad electrónica sobre el metal, el enlace C-S se debilita por la retrodonación en el correspondiente orbital π^* de antienlace.

El tipo de coordinación η^2 se ve favorecido en presencia de centros metálicos electrófilos que forman uniones muy fuertes con enlaces C=C. Y, cuando los tiofenos no tienen sustituyentes en los carbonos α o β (también conocidos como 2 y 3), ya que representan un gran impedimento estérico.

El tipo de coordinación η^3 representa una importante forma de activar al tiofeno, para que el anillo se abra cuando el centro metálico contenga no más de 14 electrones de valencia. Y también favorece la ruptura de los enlaces C-S en presencia de átomos metálicos con configuración d^8 y 14 electrones de valencia.

Para todos los complejos en los que el tiofeno se ha coordinado en un modo η^4 se puede observar que el anillo presenta una gran distorsión en donde los átomos de carbono se encuentran enlazados al centro metálico y el átomo de azufre está notablemente fuera del plano. Un ejemplo muy claro de este fenómeno es el complejo $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T})$, cuya estructura molecular se puede apreciar en la figura 2.6.¹⁵ Otro detalle interesante de este tipo de compuestos (coordinación η^4) es que las distancias de los enlaces C-S de los complejos formados es más larga (1.77 Å, en promedio) que las presentes en el tiofeno libre (1.71 Å) lo que es un reflejo de la coordinación del ligante. Un aspecto importante acerca de la coordinación η^4 es que los ligantes (tiofenos) se vuelven muy reactivos, particularmente el átomo de azufre que adquiere un gran carácter nucleófilo.

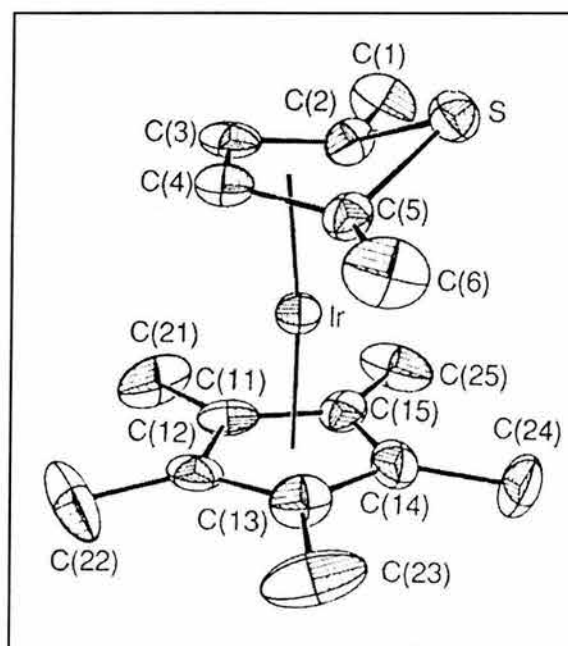


Fig. 2.6. Estructura del $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T})$ ¹⁵

Los tiofenos coordinados en el modo η^5 (donde el anillo dona 6 electrones y ocupa tres sitios de coordinación) son los más numerosos y estables.

Los complejos neutros de tiofenos con la forma η^5 no son atacados por nucleófilos, aunque pueden ser desprotonados por bases fuertes.

Los metales con configuración d^6 y hexacoordinados tienden a formar complejos estables con tiofenos cuando se presentan los tipos de coordinación η^1S o η^5 .¹⁴

La coordinación η^6 de los arenos a centros metálicos con 12 electrones es particularmente estable.

Se ha propuesto que cuando los organoazufrados se enlazan únicamente por el átomo de azufre, ocurre la eliminación directa de éste. En cambio, aquellos que se enlazan también por una nube π (anillo), pasan primero por la hidrogenación de los anillos (parcial o total), con la finalidad de suprimir el impedimento estérico que impide la interacción con el azufre para después eliminarlo.

2.4.4 Hidrogenación e Hidrogenólisis de los Adsorbatos

Una vez que los organoazufrados y el hidrógeno han reaccionado con el catalizador, se lleva a cabo la última parte del proceso de hidrodesulfurización que involucra la hidrogenación de enlaces C=C y la hidrogenólisis de enlaces C-S.

2.4.4.1 HDS de Tiofenos

Una vez que el tiofeno se ha adsorbido existen varias vías de reacción posibles, las cuales son (véase Fig. 2.7):^{4,13}

1. La hidrogenólisis de ambos enlaces C-S para producir 1,3-butadieno además del azufre que adsorbió el catalizador. Posteriormente, los productos primarios son hidrogenados para producir butenos, butano y ácido sulfhídrico, además de regenerarse los sitios de coordinación.

2. La eliminación directa de H_2S a partir de tiofeno para dar 1,3-butadieno y ácido sulfhídrico que adsorbió el catalizador. Las subsecuentes hidrogenación del diacetileno y desorción del H_2S llevan a la obtención de butenos, butano y ácido

sulfhídrico como productos. Esta vía tiene alcances limitados, ya que en el caso de tiofenos con sustituyentes, éstos impiden la formación de los dialquinos.

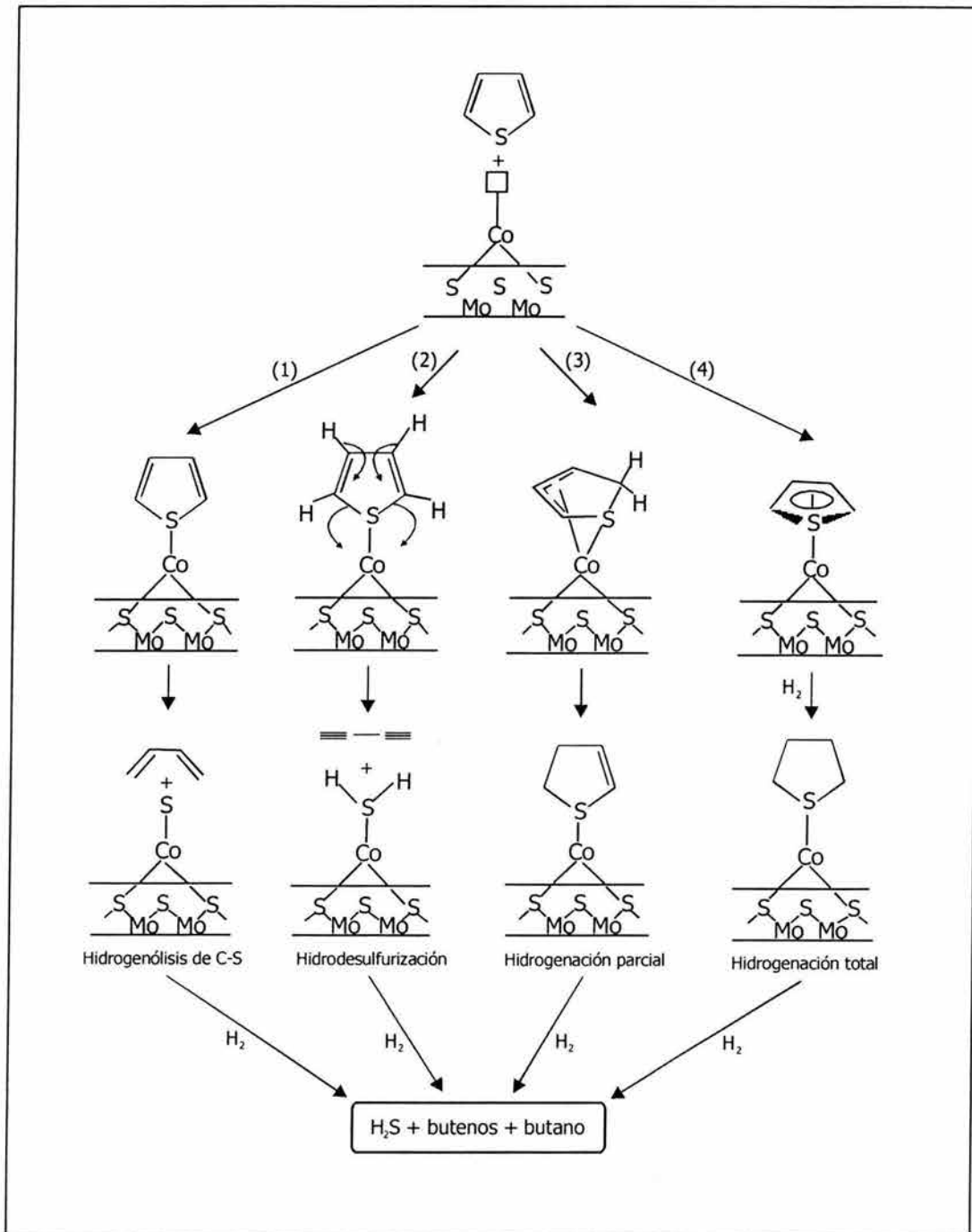


Fig. 2.7. Principales vías de reacción de tiofenos

3. La hidrogenación parcial del tiofeno que produce 2,3-dihidrotiofeno, seguida de la hidrogenólisis de los enlaces C-S. Los productos finales son los mencionados en la otras dos vías anteriores.

4. La completa saturación del tiofeno que produce tetrahidrotiofeno, seguida de la hidrogenólisis del tioéter de la cual se obtienen butano y ácido sulfhídrico.

Un detalle importante es que cuando hay radicales alquilo como sustituyentes del tiofeno, la actividad de éste disminuye con la siguiente tendencia:



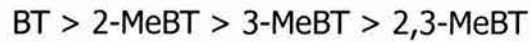
En algunos casos, la presencia de un tercer sustituyente mejora la reactividad para la HDS lo que muestra una compensación entre efectos estéricos y electrónicos.

2.4.4.2 HDS de Benzotiofenos

Los compuestos organoazufrados poliaromáticos (principalmente los que presentan sustituyentes alquilo) son los miembros más refractarios de su familia y son los que se desea eliminar por medio de la hidrodeshidrosulfurización profunda. Los benzotiofenos presentan sustituyentes entre 1 y 7 átomos de carbono y los dibenzotiofenos, entre 1 y 5.

Las principales vías de reacción propuestas para benzotiofenos son dos (Fig. 2.8): La primera involucra la prehidrogenación selectiva del anillo tiofénico para producir 2,3-dihidrobenzotiofeno. Posteriormente, se lleva a cabo la eliminación del azufre por medio de la hidrogenólisis del tioéter cíclico. La otra alternativa señala que se da inicialmente la separación del azufre por la hidrogenólisis de los dos enlaces C-S y después se hidrogena la parte olefínica del estireno producido, o bien, se hidrogena todo el anillo bencénico. Hay que señalar que el enlace C(2)=C(3) del benzotiofeno tiene un mayor carácter olefínico que el que tiene el tiofeno, lo cual se ve reflejado en el hecho de que es más factible la hidrogenación que origina la obtención del 2,3-dihidrobenzotiofeno que del 2,3-dihidrotiofeno o el tetrahidrotiofeno, lo que requiere vencer una gran barrera energética debido al gran carácter aromático de la molécula.

Otro detalle destacable es que la sustitución del benzotiofeno reduce la actividad del mismo frente a la hidrogenación parcial bajo la siguiente tendencia:



Esto es atribuido principalmente a factores electrónicos más que estéricos y puede tener como consecuencia que, en algunos casos, las reacciones de hidrogenólisis se vean más favorecidas que las de hidrogenación.

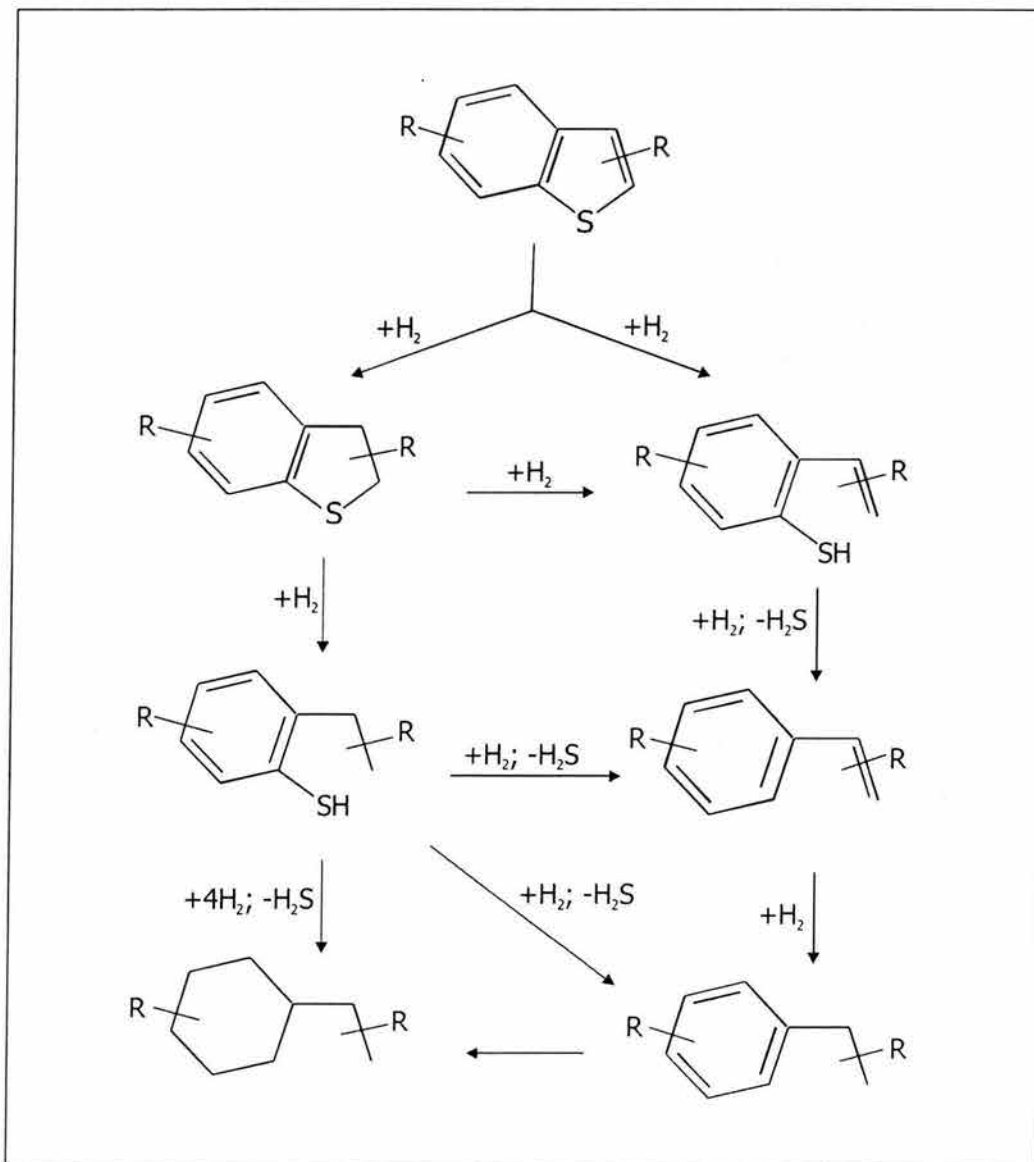


Fig. 2.8. Principales vías de reacción de benzotiofenos

2.4.4.3 HDS de Dibenzotiofenos

También para los dibenzotiofenos se tienen dos principales vías de reacción (Fig. 2.9): La hidrogenación de uno o ambos anillos bencénicos seguida de la hidrogenólisis del tiofénico. O bien, la eliminación directa del azufre para después hidrogenar, lo cual podría ocurrir en uno o en ambos anillos bencénicos (parcial o totalmente).⁶

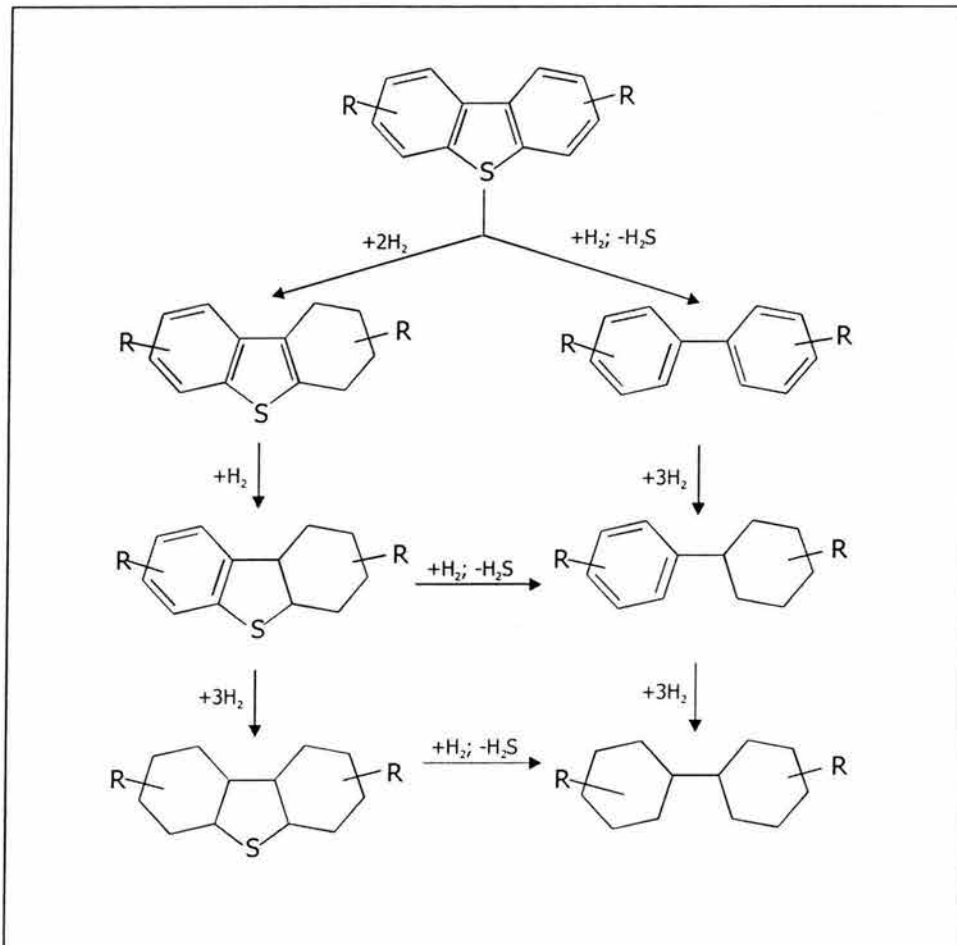


Fig. 29. Principales vías de reacción de dibenzotiofenos

Ambas rutas se pueden llevar a cabo de manera paralela durante la hidrodeshulfurización de dibenzotiofenos no sustituidos y favorecer alguna de las dos con base en el catalizador y las condiciones de reacción.

Los sustituyentes alquilo vecinos al átomo de azufre disminuyen la reactividad del dibenzotiofeno ante la HDS debido, principalmente, a que representan un impedimento estérico para eliminar el heteroátomo.⁴ Esto se puede explicar de dos formas: la primera asume que la facilidad con la que el azufre se separa depende de la quimisorción y que ocurre solamente cuando se tiene una coordinación $\eta^1\text{S}$. Por lo tanto, los sustituyentes alquilo son básicamente un impedimento de tipo estérico para que el azufre pueda interaccionar con el centro metálico del catalizador. De tal manera, que al hidrogenar los anillos bencénicos se permite que la molécula gire (un átomo de carbono cambia de hibridación sp^2 a sp^3) para dejar expuesto al azufre y que tenga una mejor interacción con el centro metálico. La segunda propuesta afirma que el impedimento estérico que ejercen los sustituyentes alquilo es en el paso de la eliminación del azufre una vez que ya está enlazado el dibenzotiofeno al catalizador (vía la nube π del anillo bencénico), por lo que es necesario hidrogenar parcialmente la molécula para obtener dihidrobenzotiofeno. Posteriormente, éste se transforma por dos posibles vías: la hidrogenación para producir tetrahydrobenzotiofeno o hexahydrobenzotiofeno, o bien, la eliminación directa del azufre que lleva a la obtención del bifenilo (Fig. 2.10).

2.5 Catalizadores Organometálicos de HDS y Cúmulos

Entre los modelos propuestos para la hidrodesulfurización, de los más destacados son aquellos que contemplan catalizadores organometálicos,^{1,3,10} los cuales dan gran importancia a la activación de los tiofenos y a la ruptura de enlaces C-S como pasos clave.^{2,5,7,9} Se han logrado reacciones de tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos con compuestos organometálicos mononucleares;³ algunos ejemplos: $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)$,^{16,17} $[\text{W}(\text{NPh})\{\sigma\text{-(Me}_3\text{SiN)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$,¹⁸ para tiofenos; $[(\text{triphos})\text{Ir}(\text{H}_2)]^+$,¹⁹ $[(\text{triphos})\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$,²⁰ para benzotiofenos; $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$,^{21,22} $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{Mo}(\text{H}_2)]\}$,²³ para dibenzotiofenos. Además se tienen reacciones con complejos dinucleares como son: $[\text{Cp}^*\text{IrH}_3]_2$ ²⁴ para tiofenos; $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$,²⁵ $[\text{Cp}^*\text{IrHCl}]_2$ ²⁶ para benzotiofenos; $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ ⁷ para dibenzotiofenos. También se tienen reacciones con complejos polinucleares o cúmulos organometálicos (un cúmulo es una molécula que contiene tres o más átomos metálicos en su estructura con enlaces metal-metal entre ellos)²⁷ que si bien algunas se conocen desde hace bastante tiempo, en general, ha sido un área poco estudiada.

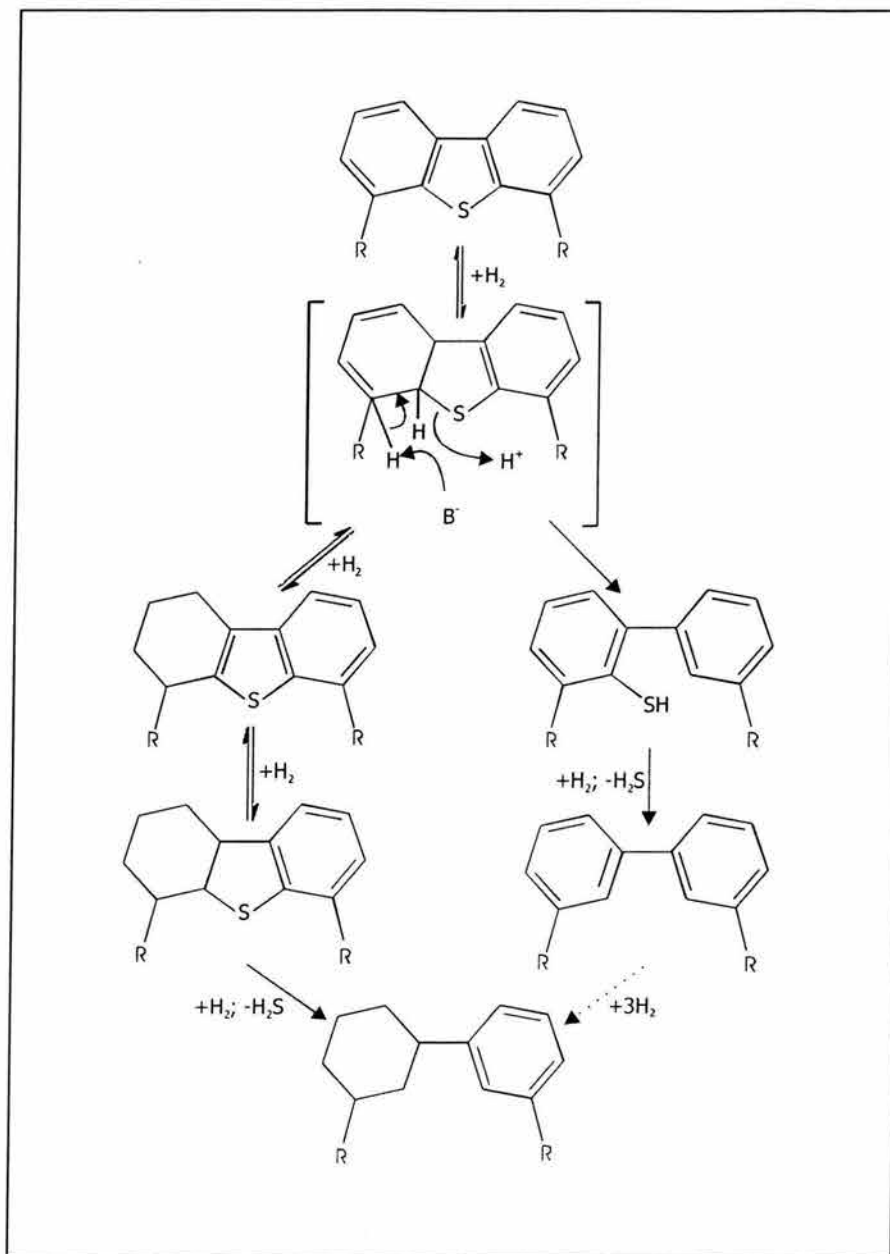


Fig. 2.10. Propuesta de mecanismo de HDS de dibenzotiofenos

Los cúmulos organometálicos son candidatos ideales para llevar a cabo la hidrodesulfurización, puesto que se ha observado que para que ésta ocurra se necesita más de un punto de coordinación o sitio activo en el catalizador para que así cualquiera de los organoazufrados aromáticos se coordine, se active el H_2 , se rompan enlaces C-S, y si es posible, llegar a la separación o la eliminación total del átomo de azufre.

En los últimos diez años estos compuestos se han convertido en el centro de interés de varios grupos de estudio en el mundo, de tal manera que se han logrado modelos de catalizadores bastante eficientes para HDS. Y, a pesar de que estos modelos aún no se han podido llevar a gran escala, sí tienen amplias probabilidades de que en un momento cercano alguno de dichos complejos llegará a satisfacer las demandas de producción que hoy en día se tienen. Por todo lo anterior es que este trabajo de actualización está dedicado a la presentación de todos los modelos de activación e hidrodesulfurización de tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos con cúmulos organometálicos como catalizadores que hasta la fecha se han publicado.

CAPITULO III

“—Ahora ya comprendo por qué estamos intentando criarlos —dijo Malfoy sarcásticamente—. ¿Quién no querría tener una mascota capaz de quemarlo, aguijonearlo y chuparle la sangre al mismo tiempo?”

*Harry Potter y el Cáliz de Fuego
J. K. Rowling*

Modelos de Activación e Hidrodesulfurización (HDS) de Tiofenos, Benzotiofenos y Dibenzotiofenos con Cúmulos Organometálicos como Catalizadores

Como se mencionó en el capítulo anterior, son pocas las reacciones de activación y HDS de tiofenos (y demás miembros de su familia) que se conocen con cúmulos organometálicos como catalizadores (aunque irónicamente la primer reacción modelo de HDS se realizó con un cúmulo organometálico). Sin embargo, estos modelos han resultado bastante eficientes para los fines que se desea alcanzar. Por desgracia, ninguno de estos modelos se ha logrado implantar aún a las grandes escalas que la industria petroquímica requiere, aunque hay que destacar que se tienen profundas esperanzas de que se pueda lograr en no muy largo plazo debido a las cualidades que tienen los cúmulos por encima de otros compuestos, como son: la posibilidad de coordinarse de manera múltiple con los sustratos y de realizar transferencias de electrones con ellos.^{28,29}

Antes de hacer la descripción de las reacciones hasta ahora conocidas hay que hacer mención de algunas consideraciones inherentes a todas y cada una de ellas:¹

1. Cada una se lleva a cabo de manera característica con base en sus condiciones y reactivos, por lo que el orden de los pasos de reacción son variables.
2. Los enlaces C-S tienen una energía del orden de 62 Kcal mol^{-1} (en tioles alifáticos y tioéteres), mientras que los enlaces C=S de los tiofenos (y los demás miembros de su familia) tienen una energía del orden de $114 \text{ Kcal mol}^{-1}$, que es comparable con la de los enlaces C-H, cuya energía es de $100 \text{ Kcal mol}^{-1}$.
3. Los procesos de síntesis de los complejos generalmente son sencillos. En ellos se involucra la adición del tiofeno a un precursor metálico insaturado o el desplazamiento de un ligante lábil.
4. En términos de capacidad de enlace, los fragmentos de coordinación al centro metálico son áreas de gran densidad electrónica, es decir, los enlaces C=C y el par de electrones libre del azufre.

5. Los tiofenos con sustituyentes alquilo en determinadas posiciones son mejores donadores σ (comparados con los que no están sustituidos) y se enlazan con mayor fuerza a los centros metálicos (metales de transición).

6. Si el átomo de azufre está coordinado de manera múltiple se incrementa su carga (relativa) positiva lo que lo convierte en un mejor grupo saliente.³⁰

7. Algunos complejos con coordinación η^6 (a BT o DBT) son activados para la ruptura de enlaces C-S por un segundo centro metálico.^{5,31,32}

8. La apertura de los anillos tiofénicos se puede ver, de manera formal, como una adición oxidativa a un centro metálico.

9. La alta densidad electrónica alrededor de los centros metálicos favorece la reacción oxidativa. Los casos más frecuentes son con centros que tienen 16 electrones, ya que al llevarse a cabo la ruptura de uno de los enlaces C-S se forma el tiometalacido donde el metal tiene 18 electrones, es decir, su configuración más estable.

Una vez que se ha hecho mención a los puntos anteriores, en las secciones que siguen se procederá a hacer descripción de cada una de las reacciones con cúmulos organometálicos; se hará en orden alfabético al tomar en cuenta el nombre del metal o metales que los forman. Se describirán algunos detalles de síntesis, los productos obtenidos así como sus características además de cualquier detalle que se considere relevante incluir.✓

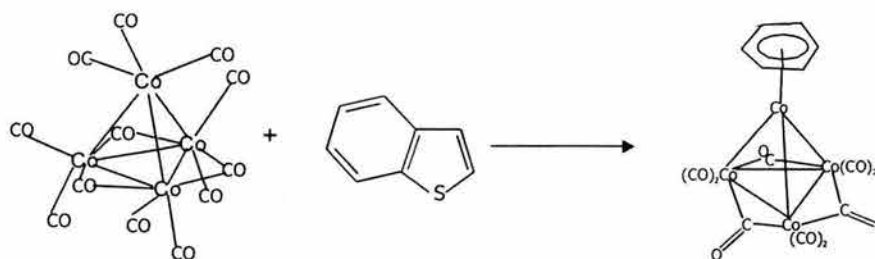
3.1 Cobalto

A pesar de que los catalizadores comerciales con los cuales se lleva a cabo la HDS en la industria actualmente están compuestos en su mayoría por cobalto, no hay muchas investigaciones acerca de cúmulos de este metal. A continuación se presentan los casos publicados hasta noviembre de 2003.

✓ Por ejemplo, algunos datos cristalográficos de los productos se encuentran en el Anexo I.

3.1.1 Reacción de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ con Benzotiofeno (BT)³³

La reacción que se llevó a cabo fue la siguiente:



Ec. 3.1

La mezcla final se separó por cromatografía en una columna de SiO_2 : primero, con hexano como eluyente, las materias primas que no reaccionaron (fracción café) y después, con una mezcla hexano/ CH_2Cl_2 / Et_2O (10:3:2), el producto (fracción verde oscura). Éste se recristalizó a partir de hexano a $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Se obtuvieron cristales negros con rendimiento de 41%.

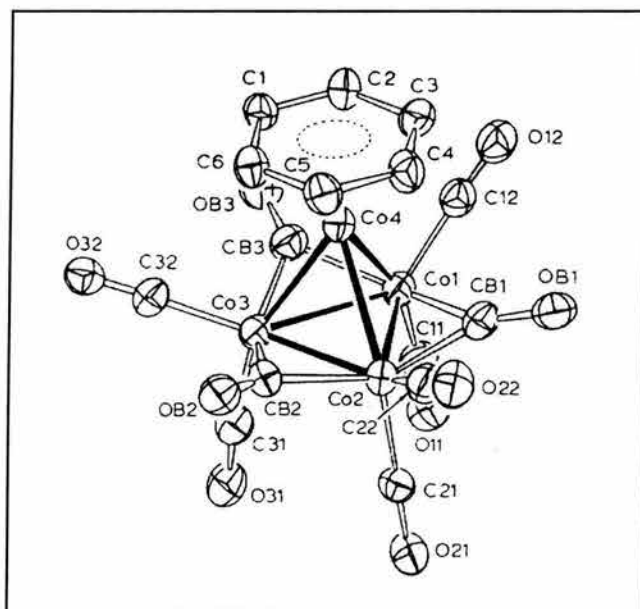


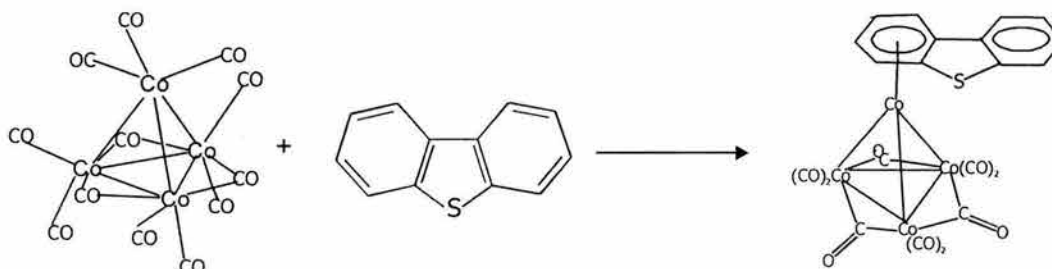
Fig. 3.1. Estructura molecular del $(\eta^6\text{-benceno})\text{Co}_4(\text{CO})_9$ ³⁴

El producto obtenido fue $(\eta^6\text{-benceno})\text{Co}_4(\text{CO})_9$, el cual se debe a la ruptura de enlaces C-C y C-S. En su estructura se observa que los cuatro átomos de cobalto se presentan en forma de tetraedro, es decir, conserva la que tiene

originalmente la materia prima (Fig. 3.1). Además, se tienen grupos CO terminales y puentes, pero a diferencia del $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, un átomo de cobalto perdió los tres CO y en su lugar está enlazado al anillo bencénico ocupando tres sitios de coordinación. Los autores que reportan la reacción no mencionan posibles intermediarios o mecanismos. De esta reacción, el producto esperado era el benzotiofeno coordinado al $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ por el anillo bencénico de manera similar a la que se describe en la primera parte de la sección 3.1.2.

3.1.2 Reacción de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ y $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$ con Dibenzotiofeno (DBT)³³

La reacción que se llevó a cabo fue la siguiente:



Ec. 3.2

Después de enfriar, la mezcla final se separó por cromatografía en una columna de SiO_2 : primero con hexano se eluyeron las materias primas que no reaccionaron (fracción café) y después con una mezcla hexano/ CH_2Cl_2 / Et_2O (10:3:1), el producto (fracción verde oscura). Éste se recristalizó a partir de una mezcla de hexano y CH_2Cl_2 a una temperatura de $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Se obtuvieron cristales de color verde oscuro con un rendimiento de 44%. El compuesto sintetizado se caracterizó por punto de fusión ($185\text{-}186\text{ }^\circ\text{C}$), espectroscopias de IR y RMN, espectrometría de masas y su estructura se determinó por rayos X.

El compuesto obtenido es $(\eta^6\text{-DBT})\text{Co}_4(\text{CO})_9$, cuya estructura es muy similar a la del $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (tetraedro), excepto por los tres grupos CO que no aparecen y en cuyo lugar está coordinado el dibenzotiofeno de forma η^6 (Fig. 3.2). Las distancias de los enlaces Co-Co son básicamente las mismas ($2.472 \pm 0.01\text{ \AA}$), sin embargo el enlace Co(1)-Co(3) es más corto (2.443 \AA ,) probablemente como resultado de un enlace asimétrico con el DBT. La distancia promedio de los enlaces

Co-C de los grupos CO ubicados en el plano (1.93 Å) es mayor que para los CO que son terminales (1.78 Å). El ángulo formado entre el plano delimitado por los átomos Co(1)-Co(2)-Co(3) y el plano del DBT es de 9.16°, lo que sugiere que las distancias de los enlaces Co(4)-C con el DBT coordinado η^6 no son todas iguales. De hecho, las longitudes de los enlaces Co(4)-C son más cortas para los átomos C(12) y C(13) (2.11, 2.12 Å), aumentan para los C(11) y C(14) (2.15 Å, ambas) y las más largas corresponden a los C(10) y C(15) (2.19, 2.18 Å), lo que permite ver que los enlaces más débiles son los de aquellos átomos que pertenecen al anillo de dibenzotiofeno y que corresponden a un enlace asimétrico.

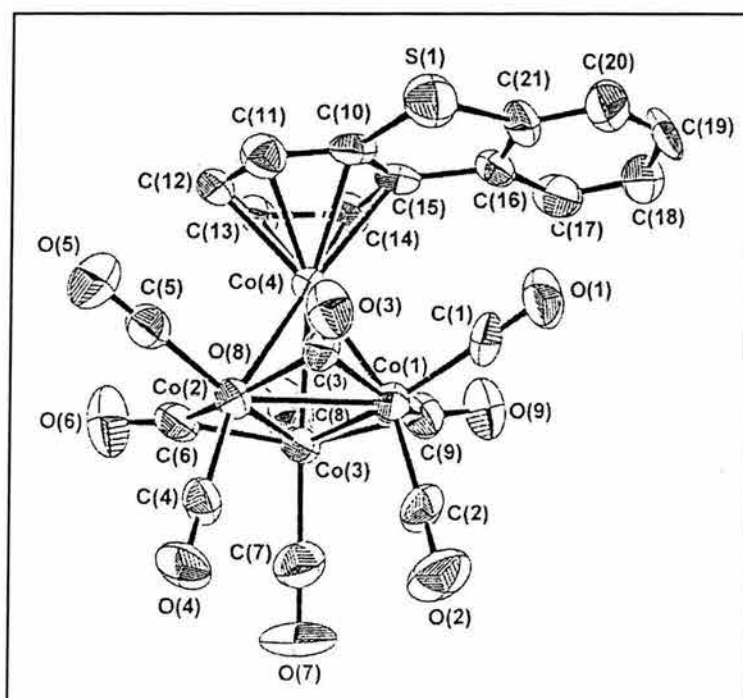
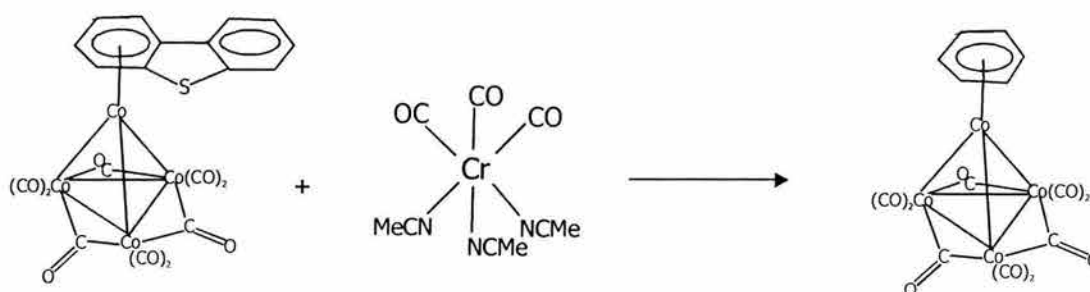


Fig. 3.2. Estructura molecular del $(\eta^6\text{-DBT})\text{Co}_4(\text{CO})_9$

La finalidad de esta reacción fue activar la molécula de DBT por medio del cúmulo de cobalto. Posteriormente, con la idea de visualizar el resultado de la presencia de un segundo elemento frente al producto obtenido, se llevó a cabo otra reacción.

La reacción fue la siguiente:



Ec. 3.3

Después de eliminar el disolvente, la mezcla final se separó por cromatografía en una columna de SiO_2 : se eluyeron primero las materias primas que no reaccionaron (fracciones café y amarilla) con hexano y una mezcla hexano/ CH_2Cl_2 (5:1). Después una tercera fracción (verde oscura) fue eluída con una mezcla hexano/ CH_2Cl_2 / Et_2O (10:3:1). Esta última fracción correspondió al producto. Se recrystalizó a partir de una mezcla de hexano y diclorometano a una temperatura de $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Se obtuvieron cristales negros con un rendimiento de 47%, que se caracterizaron por determinación de punto de fusión ($185\text{ }^\circ\text{C}$), espectroscopias de IR y RMN y espectrometría de masas.

El producto obtenido fue el complejo $(\eta^6\text{-benceno})\text{Co}_4(\text{CO})_9$, cuya estructura ya fue descrita en la sección 3.1.1 (Fig. 3.1), la cual sugiere que ocurrieron una serie de rupturas de enlaces C-C- y C-S del $(\eta^6\text{-DBT})\text{Co}_4(\text{CO})_9$, además de que en algún momento dos átomos de hidrógeno se adicionaron para dejar como ligante al anillo bencénico con coordinación η^6 . Los otros productos orgánicos no se pudieron caracterizar. Los autores, en su momento, destacan que no se sabe de otra reacción cuyo origen sea dibenzotiofeno libre o coordinado que produzca un cambio tan dramático en la molécula.

Otro detalle que hay que mencionar es que el objetivo inicial de esta última reacción era coordinar una unidad $\text{Cr}(\text{CO})_3$ a cada uno de los anillos bencénicos del DBT (Fig. 3.3), para lo cual la elevada reactividad del $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$ era muy valiosa ya que con otros compuestos de cromo, los intentos habían resultado fallidos. Por lo tanto, el producto obtenido fue una absoluta sorpresa puesto que no se pareció al esperado.

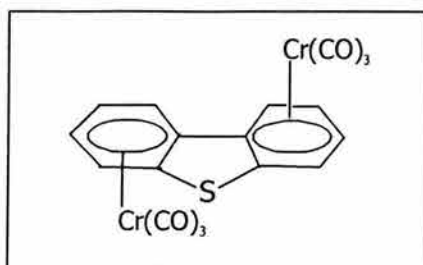
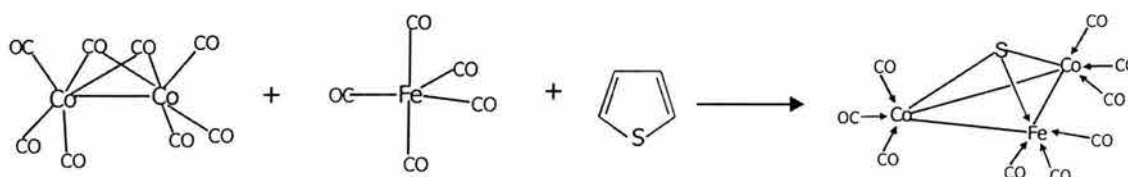


Fig. 3.3 Compuesto esperado en la reacción 3.3

3.1.3 Reacción de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Fe}(\text{CO})_5$ con Tiofeno (T)³⁵

La reacción fue la siguiente:



Ec. 3.4

El producto, el $\text{Co}_2\text{FeS}(\text{CO})_9$, se caracterizó por análisis elemental y espectroscopia de IR. No tuvo un punto de fusión definido aunque descompone entre $107\text{ }^\circ\text{C}$ y $112\text{ }^\circ\text{C}$. Es muy estable en presencia de aire y soluble en disolventes orgánicos. El producto orgánico no fue caracterizado.

La estructura que se propone para el $\text{Co}_2\text{FeS}(\text{CO})_9$ es de pirámide trigonal en donde la punta es el átomo de azufre. Hay presentes tres enlaces metal-metal y cada átomo metálico tiene coordinados tres grupos CO terminales. Además, no se considera que el azufre tenga un par de electrones sin compartir, lo que causa que sea muy estable frente a la oxidación.

3.2 Hierro

El hierro es uno de los metales más importantes en cuanto a HDS con cúmulos se refiere, ya que si bien es un metal que no exhibe una actividad de las más altas frente a la eliminación del azufre según los estudios realizados (sección 2.3), en cambio, sus demás características lo convierten en un ejemplo muy destacado. Antes que nada, posee relevancia histórica ya que el primer caso de hidrodesulfurización de un tiofeno con un cúmulo organometálico fue con el $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ y se publicó en 1960. A partir de entonces se han hecho diferentes revisiones de la reacción, gracias a las cuales se han conocidos más detalles acerca de la misma así como de las propiedades de los productos.

Hasta ahora el único cúmulo de hierro que se ha empleado es el $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, pero los datos que se han obtenido han resultado muy útiles para la investigación acerca de la activación e hidrodesulfurización de los tiofenos y benzotiofenos, como se muestra más adelante.

3.2.1 Reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con Tiofeno (T)³⁶⁻⁴⁰

En 1960, F. G. A. Stone y colaboradores caracterizaron un producto por punto de fusión (52-54 °C), espectroscopia de IR y análisis elemental. Según este último la fórmula era $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6\text{Fe}_2$. Al analizar los resultados de IR, el espectro correspondía a un compuesto previamente reportado que se sintetizaba a partir de acetileno y $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y que presentaba la siguiente estructura (Fig. 3.4):

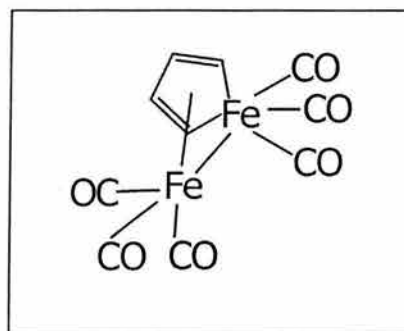
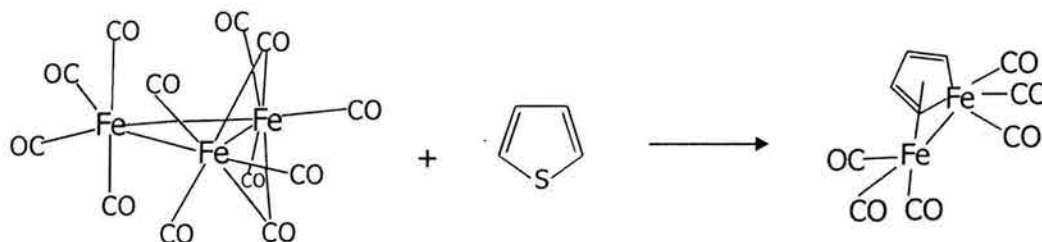


Fig. 3.4. Estructura del $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6\text{Fe}_2$

Así, el producto obtenido era un ferrol, con un 5% de rendimiento, en el cual un átomo de hierro ocupaba el lugar del azufre (del tiofeno) y un segundo

átomo de Fe se coordinaba de manera η^4 al anillo, además de que los átomos metálicos se encontraban enlazados entre sí.

Por lo tanto, la reacción que se llevó a cabo fue:



Ec. 3.5

En el momento en que se publicó resultó ser muy novedosa, ya que era la primera vez que se veía la desulfurización de tiofeno vía un cúmulo organometálico.

Sorprendentemente, dieciséis años después, Weiss *et al.* publicaron una revisión de la reacción en la cual informan haberla repetido según las condiciones publicadas por King. El producto es el mismo reportado anteriormente, es decir, el ferrol $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_6$, pero en esta ocasión fue caracterizado por RMN y por rayos X. Así, la estructura del mismo (Fig. 3.5) es la de un anillo plano de ferrociclopentadieno que está coordinado de forma η^4 con otro átomo de hierro. Los átomos metálicos están enlazados entre ellos y cada uno presenta tres grupos CO, uno de los cuales actúa como puente.

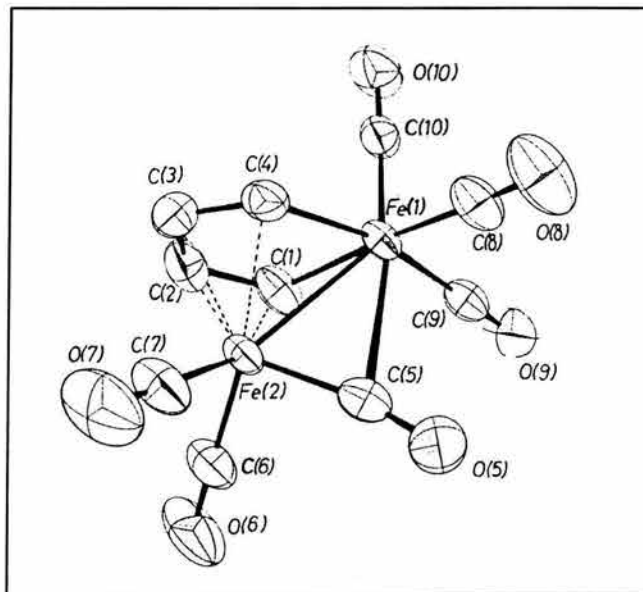


Fig. 3.5 Estructura molecular del $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_6$

Un año después, los mismos autores publicaron los resultados de la reacción del $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con 2-metiltiofeno y con 3-metiltiofeno.

El producto de la síntesis con 3-metiltiofeno fue el 3-metilferrol $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{Me})(\text{CO})_6$ con rendimiento del 10.7%, el cual tiene la misma estructura que el descrito arriba con la variante del metilo de la materia prima (Fig. 3.5). La caracterización se hizo por análisis elemental, espectroscopias de IR y RMN (^1H y ^{13}C).

En cambio, en la reacción con 2-metiltiofeno además del 2-metilferrol se obtuvo un tioferrol (0.7% de rendimiento), $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{MeS})(\text{CO})_6$, que se caracterizó por análisis elemental, espectroscopias de IR, RMN (^1H y ^{13}C) y rayos X.

En su estructura (Fig. 3.6) se observa que un átomo de hierro (con 3 grupos CO) se ha incorporado al anillo tiofénico al romperse un enlace C-S, lo que resulta en un tioferrociclohexadieno que se coordina por medio del átomo de azufre y dos átomos de carbono a la segunda unidad $\text{Fe}(\text{CO})_3$ además de que los átomos metálicos están enlazados entre sí.

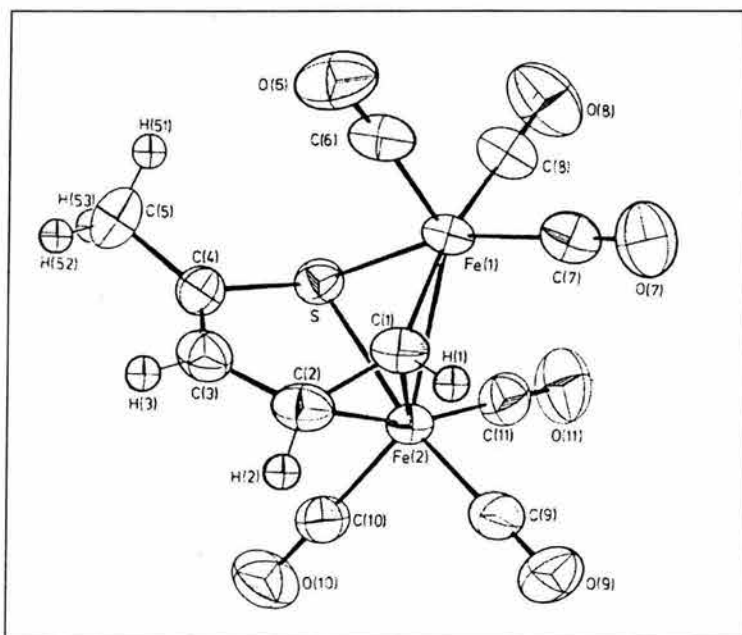


Fig. 3.6. Estructura molecular del $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{MeS})(\text{CO})_6$

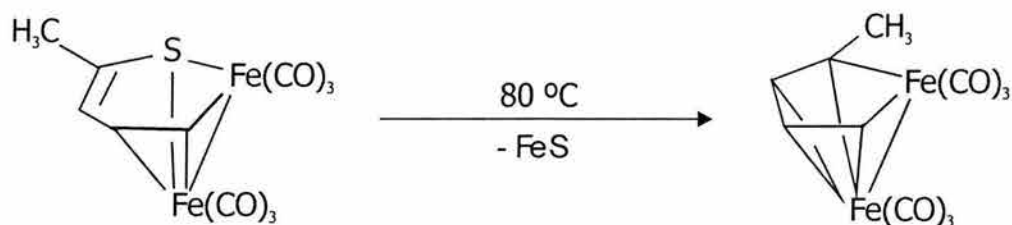
Nueve años después, Rauchfuss *et al.* realizaron una nueva revisión de la reacción del $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con tiofeno (2-MeT). Se obtuvieron dos compuestos: El primero fue el tioferrol $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{MeS})(\text{CO})_6$ (cristales rojos, rendimiento del 9.5%);

el segundo fue el ferrol $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{Me})(\text{CO})_6$ (polvo amarillo, 5.8%). Los productos, por lo tanto, fueron los mismos que se habían reportado.

La reacción se repitió con 2,5-dimetiltiofeno como materia prima y los productos fueron los análogos: el tioferrol $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{Me}_2\text{S})(\text{CO})_6$ y el ferrol $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{CO})_6$, con una distribución muy similar a la anterior. Todos los productos se caracterizaron por IR y RMN.

La reacción con 2,5-dimetiltiofeno parece confirmar que la reacción es regioespecífica puesto que al formarse el tioferrol y el ferrol correspondientes, se demuestra que no es esencial la presencia de un protón α para que se lleve a cabo la apertura del anillo tiofénico.

Se realizaron pruebas con los tioferroles al someterlos a calentamiento (en benceno) durante 21 horas. El resultado fue que se convirtieron en sus respectivos ferroles. El ejemplo del 2-metiltioferrol se ilustra a continuación:



Ec. 3.6

Se obtuvo un subproducto insoluble de color negro, el cual se componía de hierro y azufre lo que sugirió que la conversión se sucedía por la eliminación de FeS . Se realizaron pruebas durante la reacción del 2-metiltioferrol al 2-metilferrol que llevaron a concluir que la presencia de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ no influye en la misma.

3.2.2 Reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con Benzotiofeno (BT)³⁹⁻⁴²

Originalmente fueron, otra vez, Stone *et al.* quienes informaron la reacción entre el benzotiofeno y el $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. El rendimiento fue del 16%. La caracterización se hizo por análisis elemental, IR y RMN. El producto fue el $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}\cdot\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ cuya estructura se observa en la figura 3.7:

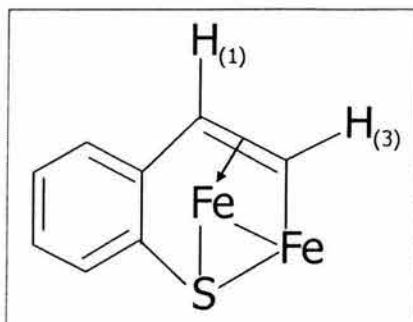
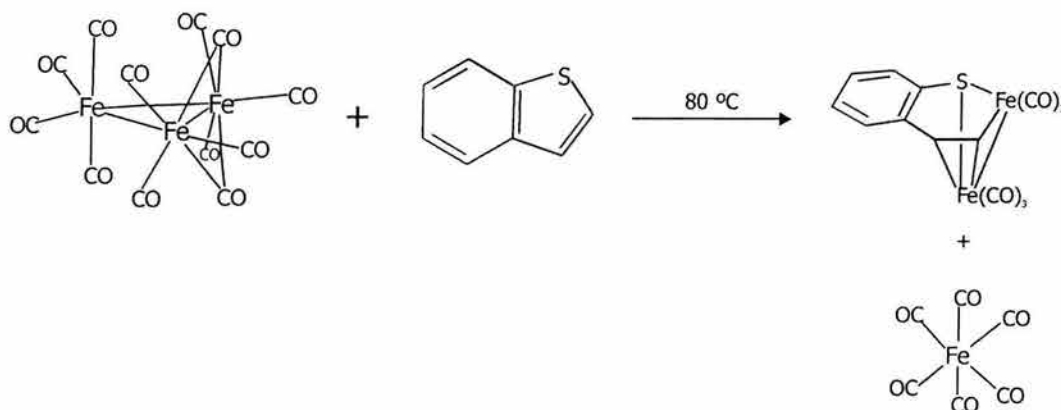


Fig. 3.7. Estructura propuesta del $C_8H_6S \cdot Fe_2(CO)_6$

En la síntesis original no se hace gran discusión acerca de la estructura del compuesto aunque sí mencionan que fue difícil establecer el número de grupos CO presentes. También mencionan que no fue posible llevar a cabo la desulfurización total.

Rauchfuss *et al.* hicieron una exhaustiva revisión de esta reacción que se publicó en 1988. La reacción fue la siguiente:



Ec. 3.7

Una vez finalizada, el sólido se removió al filtrar con celita. El filtrado que se recuperó fue un aceite de color rojo. El producto fue el benzotioferrol $Fe_2(C_8H_6S)(CO)_6$ que se obtuvo en forma de cristales brillantes rojos con rendimiento del 49%.

Se intentó llevar a cabo esta reacción con $Fe(CO)_5$ y $Fe_2(CO)_9$ pero no sucedió nada.

El complejo $\text{Fe}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_6$ se caracterizó por IR y RMN. No fue posible obtener un cristal para realizar un estudio de rayos X, por lo que fue necesario someterlo a una reacción con PPh_3 para intercambiar un grupo carbonilo. Esto permitió tener un compuesto factible de cristalizar para llevar a cabo el análisis cristalográfico.

La estructura del $\text{Fe}_2(\text{PPh}_3)(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_5$ (Fig. 3.8) consiste en una subunidad $\text{Fe}_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})_5$ que tiene un enlace Fe-Fe y una distribución asimétrica. El grupo vinilo se encuentra coordinado de forma η^2 a uno de los átomos de hierro y de forma η^1 al otro. El átomo metálico que presenta el enlace π con el vinilo tiene coordinación siete: está enlazado directamente con tres grupos CO, dos átomos de carbono (olefínicos), el átomo de azufre y el otro átomo de Fe.

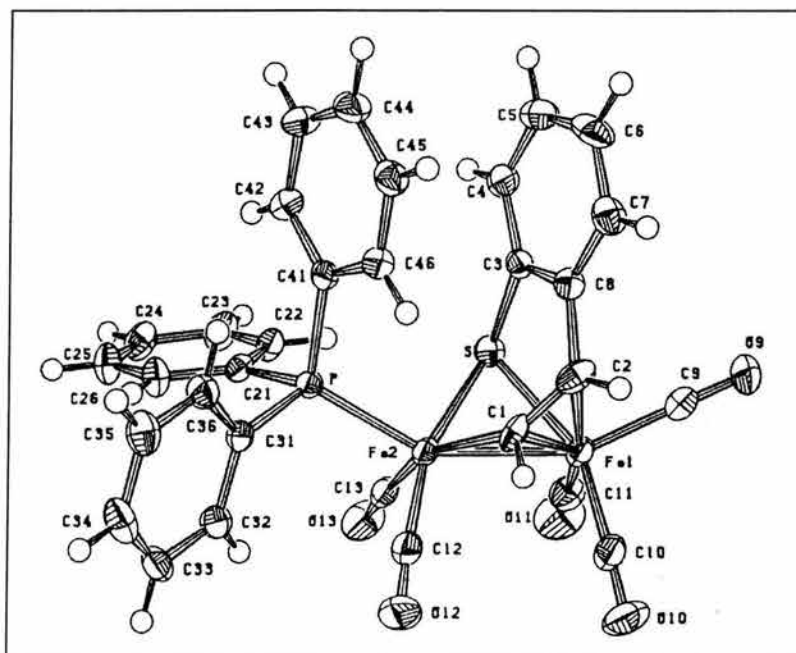


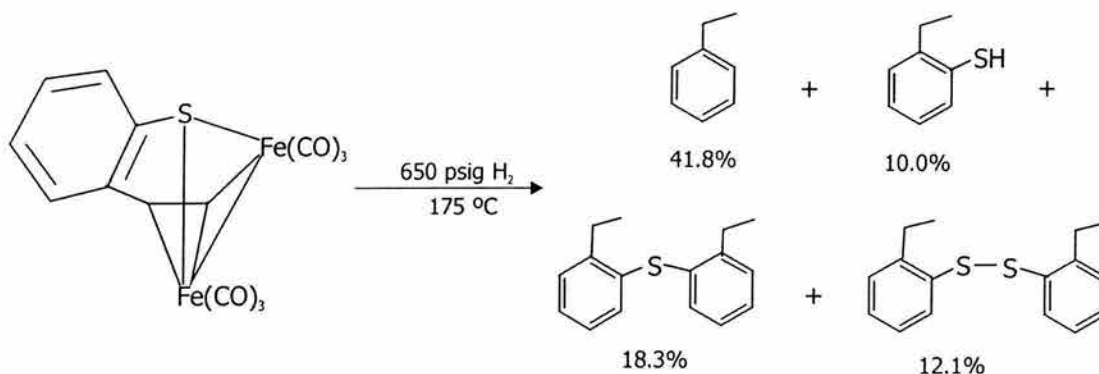
Fig. 3.8. Estructura molecular del $\text{Fe}_2(\text{PPh}_3)(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_5$

Se hicieron diversas pruebas de estabilidad y comportamiento del benzotioferrol $\text{Fe}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_6$ frente a diferentes sustancias y estímulos. Estos son los resultados:

1. Las disoluciones del compuesto en atmósfera de nitrógeno son estables a 180 °C.

2. Las disoluciones del $\text{Fe}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_6$ en presencia de CO a 160 °C reaccionaron para dar como productos benzotiofeno y $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

3. Las disoluciones del benzotioferrol en presencia de H_2 (650 psig) a 175 °C reaccionaron para dar como productos etilbenceno (41.8%), 2-etilbencenetiól (10%), bis-(2-etilfenil)-sulfuro (18.3%) y bis-(2-etilfenil)-disulfuro (12.1%) (Ec. 3.8). Todos son productos derivados de la ruptura de enlaces C-S e hidrogenólisis.



Ec. 3.8

3.2.3 Reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T})$ y $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C},\text{S}\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T})$ ^{40,43,44}

El $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T})$ se produce a partir de la reducción de $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T})(\text{BF}_4)$ con Cp_2Co en THF a temperatura ambiente con rendimiento del 37% en forma de cristales amarillos.

Según la estructura de rayos X (Fig. 3.9) el grupo 2,5- Me_2T está coordinado al átomo de Ir por medio de los cuatro átomos de carbono del anillo. Los grupos metilo se encuentran ligeramente (0.047 Å) por debajo del plano definido por el anillo (hacia el Ir), mientras que el átomo de azufre se ubica por arriba (0.905 Å) del plano marcado por los átomos de C.

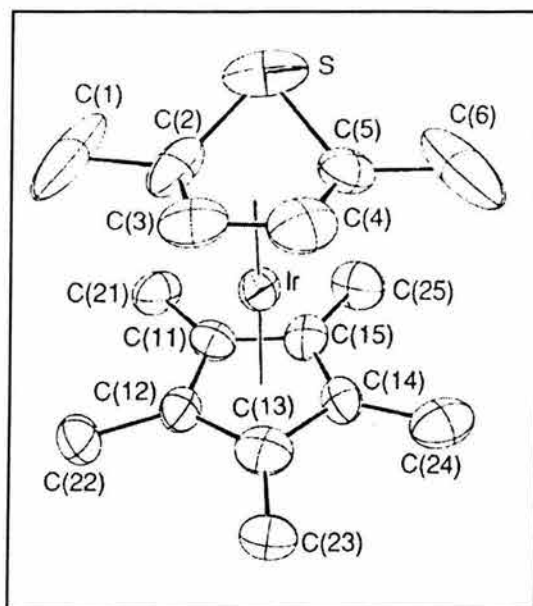


Fig. 3.9. Estructura molecular de $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-2,5-Me}_2\text{T})$

La coordinación η^4 del 2,5-Me₂T se puede representar por medio de dos formas resonantes las cuales contribuyen de igual manera en términos de electrones (Fig. 3.10).

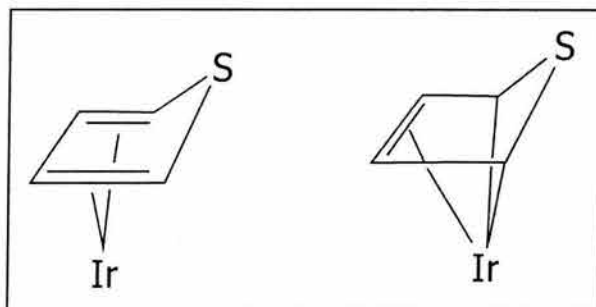
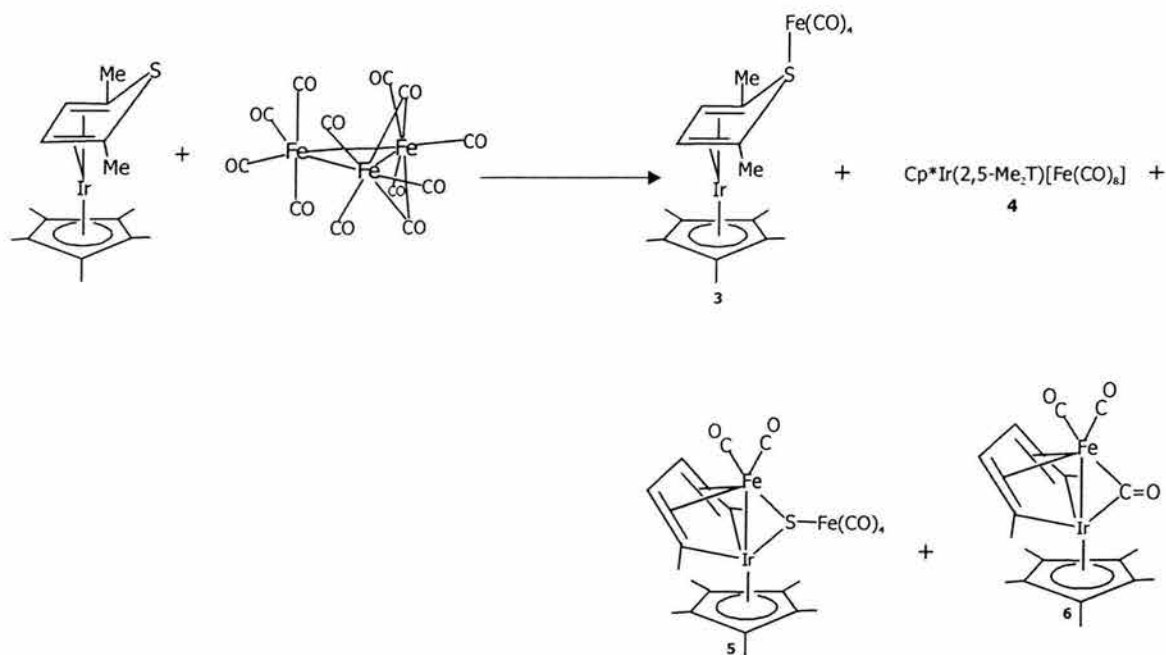


Fig. 3.10. Estructuras resonantes del ligante $\eta^4\text{-2,5-Me}_2\text{T}$

Las longitudes de los enlaces C-S sugieren que un par de electrones del azufre no interactúa con el dieno, dejándolo disponible para hacerlo con ácidos de Lewis y de hecho, parece ser que el azufre es más básico que en el Me₂S.

Posteriormente la reacción fue la siguiente:



Ec. 3.9

De la disolución final se evaporó el disolvente y el residuo se separó por cromatografía en una columna de alúmina. Se obtuvieron cuatro fracciones:

La primera fue eluída con hexano, correspondió al producto **4**, Cp*Ir(η⁴-2,5-Me₂T)Fe₂(CO)₈, que se recuperó en forma de cristales de color morado rojizo con rendimiento del 14% y presentó un punto de fusión de 143 °C.

La segunda fracción, de color anaranjado, se eluyó con una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (20:1). Se obtuvo una mezcla del compuesto **6** (rojo cristalino) y del **7** (amarillo cristalino), la cual se añadió a otra columna de alúmina y volvió a eluirse con la misma mezcla de disolventes para separar ambos productos, que se cristalizaron de hexano a -80 °C. Así, se tuvieron cristales de **6**, Cp*Ir(C(Me)=CHCH=C(Me))(μ-CO)Fe(CO)₂, de color rojo naranja con rendimiento del 15% y punto de fusión de 178-179 °C; y también cristales de color amarillo pálido del compuesto **7**, Cp*Ir(CO)₂, cuyo rendimiento fue del 10% y su punto de fusión de 110-111 °C.

La tercera fracción, de color amarillo, se eluyó con una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (20:1); correspondió al producto **3**, Cp*Ir(η^4 -2,5-Me₂T•Fe(CO)₄), cristales amarillos con punto de fusión de 162-163 °C y rendimiento del 31%.

La cuarta fracción, de color morado oscuro, fue eluída con una mezcla hexano/CH₂Cl₂/Et₂O (10:1:1), correspondió al producto **5**, Cp*Ir(C(Me)=CHCH=C(Me))[(μ -SFe(CO)₄]Fe(CO)₂, cuya forma física fue de cristales de color azul violáceo con punto de fusión de 140-141° C y rendimiento del 24%.

Todos los productos se caracterizaron por análisis elemental y espectroscopias de IR y RMN.

El producto **3** es soluble en disolventes orgánicos polares y no polares, en cambio los compuestos **4**, **5** y **6** solamente son solubles en disolventes orgánicos polares; son estables al aire por pocas horas pero son sensibles frente a él cuando están en solución.

El compuesto **3**, el Cp*Ir(η^4 -2,5-Me₂T•Fe(CO)₄), se caracterizó también por rayos X. Su estructura (Fig. 3.11) contiene como puente al 2,5-Me₂T que está coordinado en forma η^4 por la parte del dieno (del tiofeno) a la unidad Cp*Ir y el átomo de azufre está coordinado a la unidad Fe(CO)₄. Las distancias de los enlaces C(2)-S (1.811 Å) y C(5)-S (1.808 Å) son considerablemente más largas que las presentes en tiofeno libre (1.714 Å). La geometría del átomo de hierro es de bipirámide trigonal en la que el átomo de azufre ocupa una posición axial.

El compuesto **4**, el Cp*Ir(η^4 -2,5-Me₂T)Fe₂(CO)₈ también fue caracterizado por espectrometría de masas. En su estructura el anillo tiofénico aparece abierto y un grupo carbonilo actúa como puente ente los dos átomos de hierro. No fue posible obtener un cristal adecuado para realizar un estudio cristalográfico.

El producto **5**, el Cp*Ir(C(Me)=CHCH=C(Me))[(μ -SFe(CO)₄]Fe(CO)₂, presenta en su estructura (Fig. 3.12) que al ligante 2,5-Me₂T le ha sido eliminado el átomo de azufre dando un iridociclopentadieno que está coordinado de manera η^4 a una unidad Fe(CO)₂ y la unidad S-Fe(CO)₄ aparece como puente ente el iridio y el otro átomo de hierro que también están enlazados entre sí. La geometría alrededor del Fe de la unidad S-Fe(CO)₄ es de bipirámide trigonal con el átomo de S en posición axial, justo como en el producto **3**; de hecho, la distancia del enlace Fe(2)-S (2.298 Å) es casi la misma que la del enlace Fe-S de **3** (2.305Å).

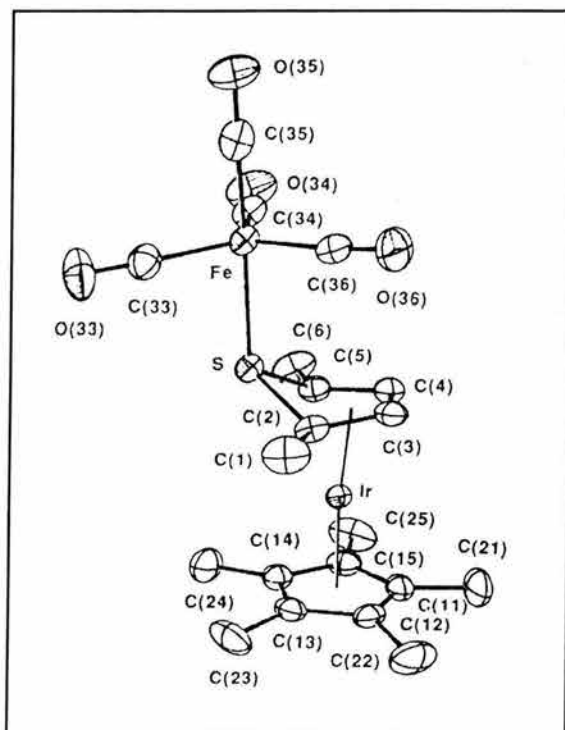


Fig. 3.11. Estructura molecular del $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-2,5-Me}_2\text{T})\text{Fe}(\text{CO})_4$

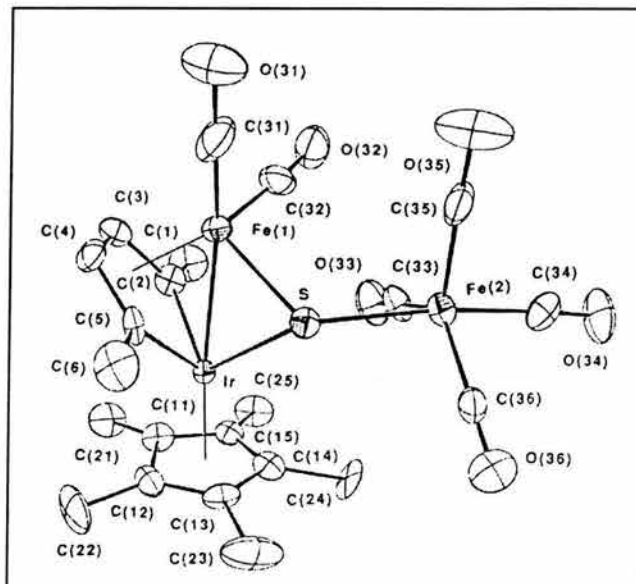


Fig. 3.12. Estructura molecular del $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}(\text{Me})=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me}))[(\mu\text{-SFe}(\text{CO})_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]$

El producto **6**, el $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}(\text{Me})=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me}))(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_2$, también fue caracterizado por rayos X. Su estructura (Fig. 3.13) es casi idéntica a la de **5** excepto porque en lugar de la unidad $\text{S-Fe}(\text{CO})_4$ aparece un grupo CO como

punte. De hecho, el compuesto **6** se puede sintetizar a partir de **5** al reaccionar con CO (1 atm) a temperatura ambiente por 24 horas; se ha propuesto que los subproductos son FeS o $\text{Fe}_a\text{S}_b(\text{CO})_c$.

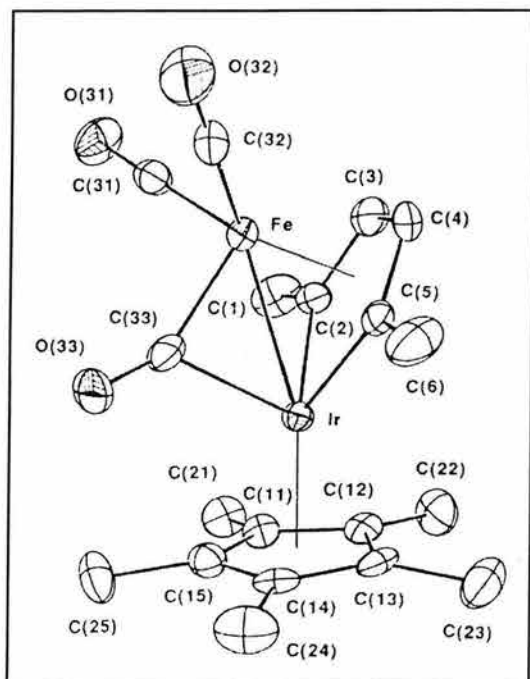
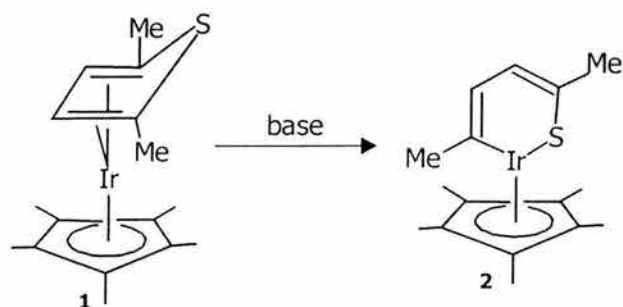


Fig. 3.13. Estructura molecular del $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}(\text{Me})=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me}))(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_2$

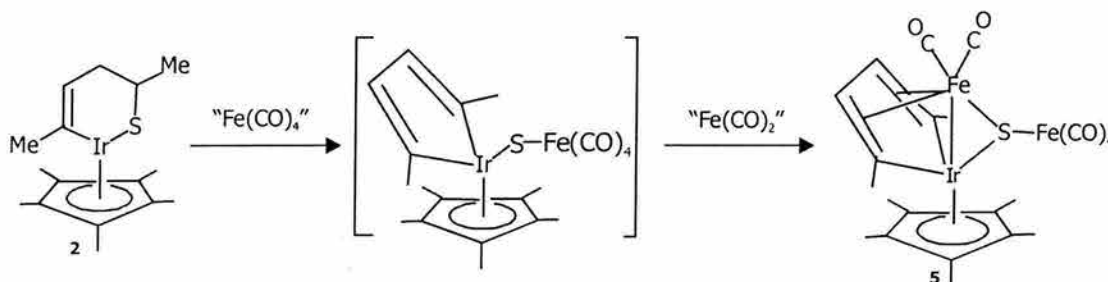
Se llevó a cabo una reacción análoga en la cual la materia prima que reaccionó con el $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ fue el $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C},\text{S}-2,5\text{-Me}_2\text{T})$, que es producto de un rearrreglo, catalizado por una base, que experimenta el $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T})$, en donde el iridio se integra al anillo tiofénico por la ruptura de un enlace C-S para dar así, iridotiobenceno (Ec. 3.10). El $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C},\text{S}-2,5\text{-Me}_2\text{T})$ es termodinámicamente más estable.



Ec. 3.10

Los productos obtenidos se separaron y purificaron de la misma manera que en la reacción con $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-2,5-Me}_2\text{T})$. Los compuestos sintetizados fueron los mismos sólo que variaron los rendimientos: de **3** se obtuvo 19%, de **4** se tuvo 19%; del **5**, 30%; de **6**, 17 % y de **7**, 13%. Se caracterizaron por punto de fusión y RMN.

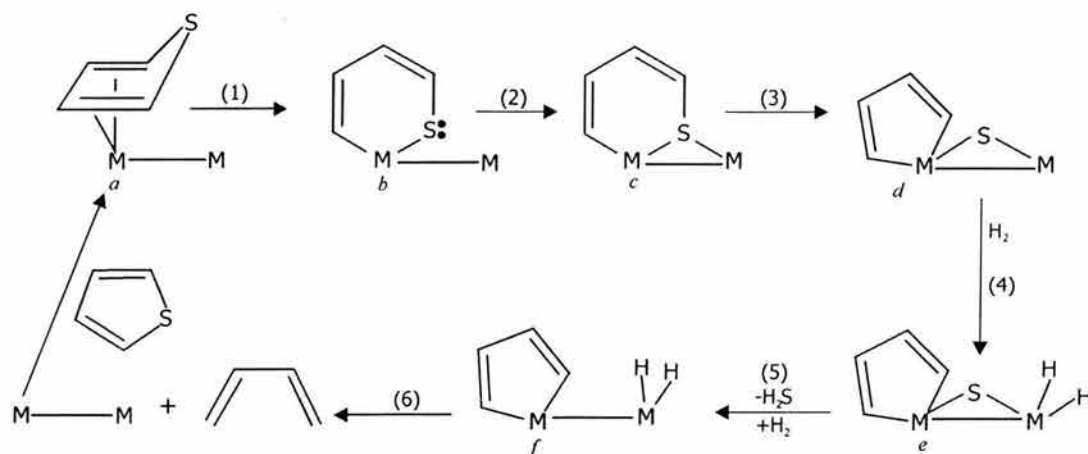
Un detalle a mencionar es que, si bien no se sabe el mecanismo de formación de **5**, se piensa que la ruptura del enlace C-S del $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C},\text{S-2,5-Me}_2\text{T})$ sería un paso clave para la obtención del complejo $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}(\text{Me})=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me}))[(\mu\text{-SFe}(\text{CO})_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ propiciada por la coordinación de la unidad $\text{Fe}(\text{CO})_4$ al átomo de azufre, al de iridio o al dieno (Ec. 3.11)



Ec. 3.11

La finalidad de llevar a cabo estas reacciones fue, en principio, la de proponer un posible mecanismo para la desulfurización de los tiofenos. Se ha establecido que cuando hay una base como catalizador se rompe un enlace C-S del $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-2,5-Me}_2\text{T})$ (**1**) y se incorpora el átomo de iridio al anillo para dar el $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C},\text{S-2,5-Me}_2\text{T})$ (**2**). También se ha propuesto que el segundo enlace C-S del compuesto **2** se rompe para llegar a los productos $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}(\text{Me})=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me}))[(\mu\text{-SFe}(\text{CO})_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (**5**) y $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}(\text{Me})=\text{CH-CH}=\text{C}(\text{Me}))(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_2$ (**6**). La presencia de un segundo metal eventualmente propicia la ruptura del enlace C-S y participa en la estabilización de los fragmentos que se forman a partir de **5**.

Por lo tanto, en el esquema 3.1 se observa el mecanismo propuesto:



Eq. 3.1

Con base en lo anterior, se estableció que a pesar de que la manera más común que tienen los tiofenos de coordinarse a los complejos organometálicos es la η^5 (por medio de la nube π del anillo), también es posible, ya sea por causas electrónicas o estéricas, que la coordinación al catalizador ocurra de la forma η^4 . Este modo de adsorción activa al tiofeno lo que origina la ruptura del enlace C-S (paso 1 en el esquema 3.1) y la incorporación del metal en lo que se convierte en un anillo de seis miembros, o sea en el intermediario *b*, como ocurre en la conversión de **1** en **2**. No se conoce todo el mecanismo de dicha transformación, pero en la HDS puede estar catalizada por las especies básicas O^{2-} o S^{2-} .

La ruptura del segundo enlace C-S (representada en los pasos 2 y 3) involucra inicialmente, la coordinación del átomo de azufre a uno de los sitios del metal adyacente (*c*) seguido de la ruptura del enlace y la formación del metalociclopentadieno (*d*). Los pasos 2 y 3 son muy parecidos a los que ocurren en la conversión de **2** en **5** (Ec. 3.11). Además es probable que el dieno de la especie *d* esté coordinado también a un átomo metálico adyacente.

Posterior a la formación de *d*, el anillo C_4 y el átomo de azufre se pueden eliminar del catalizador vía la adsorción de hidrógeno para dar como productos butadieno y H_2S . Aunque no hay pruebas que respalden el planteamiento del paso 5, sí las hay de la reacción inversa, es decir, la adición de H_2S a complejos polinucleares cuyos productos presentan ligantes H, SH o S.

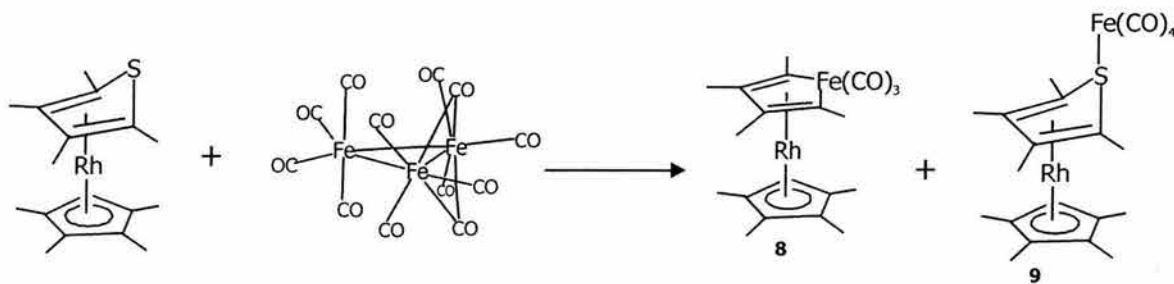
Por lo tanto, el mecanismo propuesto es razonable para llevar a cabo el proceso de desulfuración, sin involucrar la hidrogenación del anillo tiofénico como

paso inicial, siendo el primero con cúmulos que contempla la ruptura del anillo como primer paso. Otros estudios han sugerido que existen dos diferentes procesos que ocupan diferentes sitios de coordinación a lo largo de la HDS: uno que inicia con la hidrogenación y otro que lo hace con la ruptura de enlaces C-S.

3.2.4 Reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con $\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})$ ^{40,45}

Se obtuvo un compuesto principal (con rendimiento del 37%), que correspondió al producto **8**, el complejo $\text{Cp}^*\text{Rh}[\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{Fe}(\text{CO})_3]$. Además se aislaron trazas de un segundo compuesto, el $\text{Cp}^*\text{Rh}[(\eta^4:\eta^1\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (**9**). Ambos productos se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopias de IR, RMN y rayos X.

La reacción fue la siguiente:



Ec. 3.12

El compuesto **8**, el $\text{Cp}^*\text{Rh}[\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{Fe}(\text{CO})_3]$, tiene estructura de "sándwich" (Fig. 3.14). El átomo de rodio se encuentra entre dos anillos planos que se eclipsan. La distancia del enlace Fe-CO del grupo carbonilo que está en posición axial (1.769 Å) es más corta que la de los otros enlaces Fe-CO (1.789 Å), lo cual es un fenómeno muy común en los ferroles. Las distancias de los enlaces del rodio con los átomos de carbono en el ferrol son ligeramente más cortos que en el compuesto **9**.

Por su parte, el compuesto **9**, es decir, el $\text{Cp}^*\text{Rh}[(\eta^4:\eta^1\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_4]$, consiste en una unidad $\text{Fe}(\text{CO})_4$ coordinada al átomo de azufre del grupo $\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})$ (Fig. 3.15). A su vez, el átomo de azufre ocupa una posición axial en la bipirámide trigonal que es la geometría de coordinación que presenta el átomo de hierro y en la unidad $\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S}$ se encuentra fuera del plano definido

por los átomos de carbono del anillo. La suma de los ángulos alrededor del azufre muestran una geometría piramidal: $C(5)-S-Fe = 113.9^\circ$, $C(8)-S-Fe = 116.1^\circ$ y $C(5)-S-C(8) = 82.9^\circ$.

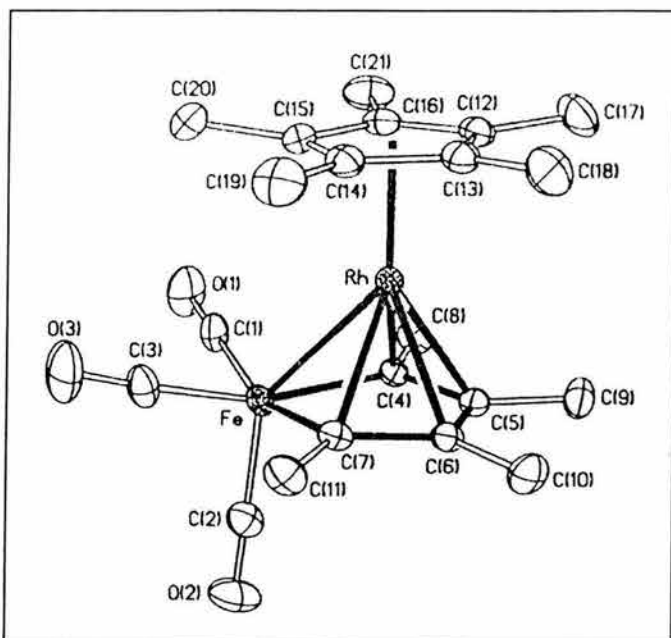


Fig. 3.14. Estructura molecular del $Cp^*Rh[\eta^5-C_4Me_4Fe(CO)_3]$

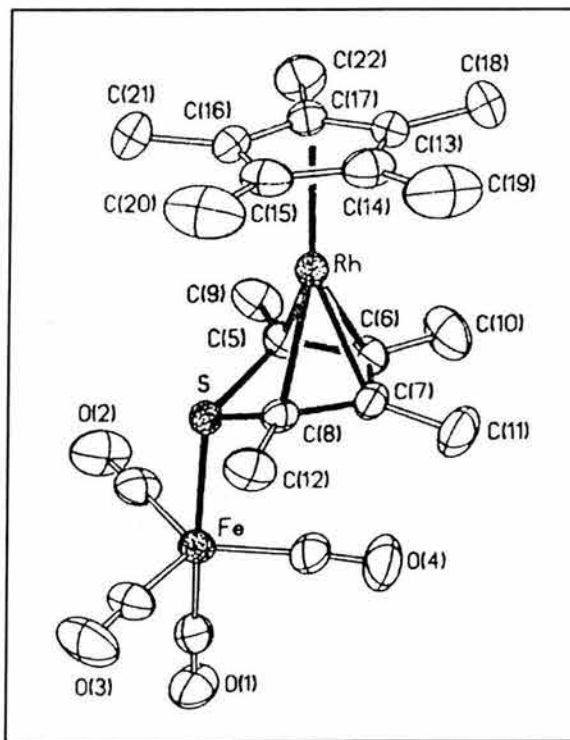
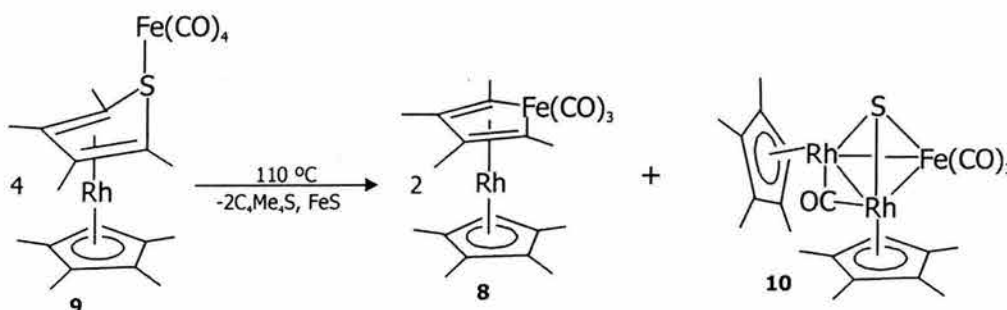


Fig. 3.15. Estructura molecular del $Cp^*Rh[(\eta^4:\eta^1-C_4Me_4S)Fe(CO)_4]$

Una forma alternativa de sintetizar el $\text{Cp}^*\text{Rh}[(\eta^4:\eta^1\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ es con la reacción del $\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})$ con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y MeNO a temperatura ambiente por 2 horas, con rendimiento de 76%.

Se hizo un estudio de termólisis del compuesto $\text{Cp}^*\text{Rh}[(\eta^4:\eta^1\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (**9**, en tolueno), obteniéndose un producto en forma de cristales amarillos (una vez purificados) cuyo rendimiento fue del 53%, con formulación $\text{Cp}^*\text{Rh}[\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**8**). El segundo producto fue un compuesto de color rojo, el $(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{FeS}(\text{CO})_4$ (**10**). Ambos productos se caracterizaron por RMN y **10** por espectrometría de masas.



Ec. 3.13

Durante este estudio se observó que en presencia de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ el rendimiento de **8** aumentaba hasta 65% y el compuesto **10** ya no se formaba.

En un intento por entender el mecanismo de la conversión de **9** en **8** se preparó la especie marcada con deuterio $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Rh}[(\eta^4:\eta^1\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S-}3,4\text{-d}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ y se sometió al proceso de termólisis. A partir de esto se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Las especies del tipo $(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\text{C}_4\text{Me}_4\text{S})$ no aparecen como intermediarios ya que se presenta ningún intercambio de las "marcas".
2. No existe ningún rearrreglo de la unidad C₄ del tiofeno durante el desarrollo de la desulfurización puesto que el deuterio no se intercambia entre los grupos metilo.
3. Esta transformación no involucra fragmentos $(\text{Cp}^*\text{RhS})_x$ ni $\text{Fe}_n\text{C}_4\text{Me}_4(\text{CO})_m$.

4. La estequiometría que se observa en la ecuación 3.11 sugiere que el compuesto **9** se coordina a un átomo metálico adicional, ya sea la unidad $\text{Fe}(\text{CO})_4$ o Cp^*Rh , durante el transcurso de la desulfurización. Así, los átomos metálicos adicionales sirven para ser receptores del átomo de azufre mientras que el átomo de hierro lo reemplaza en el heterociclo.

5. La mitad de **9** se consume en la formación de **10** lo cual se deriva en la liberación de tetrametiltiofeno (TMT), pero cuando la formación de **10** se inhibe por la presencia $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ se debe a que el complejo intercepta al intermediario que lo forma.

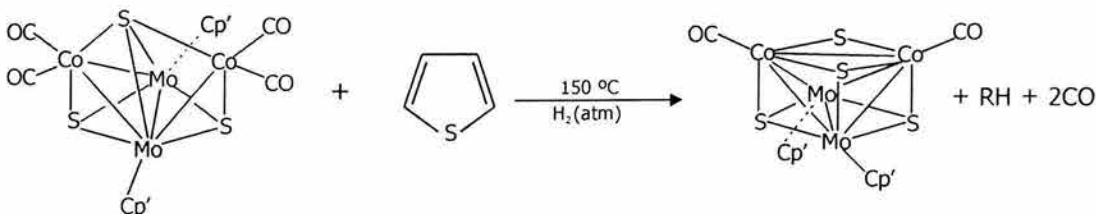
3.3 Molibdeno

Se han investigado algunos cúmulos que involucran a los mismos metales que son usados en los catalizadores comerciales, con la idea de estudiar en cierto modo la actividad catalítica con la que ya se cuenta, pero a la vez llegar un poco más lejos para poder lograr la hidrodesulfurización de los tiofenos y los miembros de su familia.

En el caso de los complejos que se van a describir tienen en su estructura cobalto y molibdeno y se conocen como complejos o cúmulos de Curtis, los cuales presentan características poco frecuentes en la forma de hacer síntesis organometálica, pero que son importantes por sus logros, si bien éstos son un poco limitados.

3.3.1 Reacción de $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$ con Tiofeno (T)^{30,46}

La reacción llevada a cabo fue la siguiente:



Ec. 3.14

Mientras la reacción estaba en proceso se colectaban todos los gases desprendidos y se analizaban por cromatografía de gases. Así se pudo determinar que los productos orgánicos desulfurados representados como RH en la ecuación 3.14 eran etano, eteno, propano, propeno, butano y buteno además del hidrógeno que no reaccionó. No se detectó butadieno. Una vez finalizada la reacción el producto sólido se purificó por cromatografía en una columna de alúmina con diclorometano como eluyente y se caracterizó por IR y RMN. El cúmulo obtenido, el $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{S}_4$, ($\text{Cp}' = \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$), tiene estructura cúbica; en una base tiene a los dos átomos de molibdeno (con su Cp' coordinado) en dos vértices en diagonal y en la otra base, a los dos átomos de cobalto (cada uno con un grupo CO coordinado), también en vértices diagonales y opuestos a los de molibdeno. Los otros cuatro vértices están ocupados por átomos de azufre. Cada átomo metálico está enlazado con tres de azufre. Hay presentes un enlace Co-Co, cuatro de tipo Mo-Co y uno Mo-Mo.

La transformación del $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$ al $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{S}_4$ fue con un rendimiento por arriba del 90%.

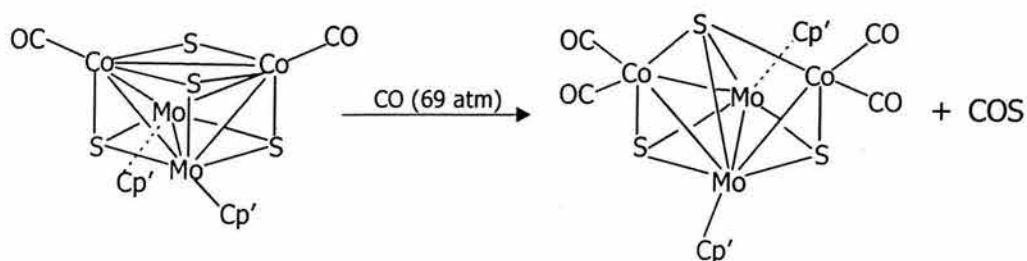
Se intentó llevar a cabo la reacción sin la presencia de hidrógeno. El $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$ (cuya estructura es de mariposa) sí se transformó al $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{S}_4$ con un excelente rendimiento; sin embargo, fue el único producto detectado.

También se efectuó la reacción en presencia de CO. En 40 mL de tolueno se disolvieron 20 mL de tiofeno y 0.100 g de $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$. La mezcla se colocó en un reactor y se calentó a 150 °C por doce horas mientras que a pequeños intervalos se le aplicaban corrientes de CO (69 atm) y de H_2 (15 atm). Se hicieron varias pruebas en las que se varió la presión del CO. Según los resultados observados a presiones entre 10 y 28 atm de CO, la reacción se lleva a cabo, con el cúmulo como único producto; a presiones por encima de 28 atm también se obtienen los hidrocarburos, pero por encima de 69 atm de CO la reacción ya no procede.

Además se hicieron pruebas con tiofenos sustituidos: 2-metiltiofeno, 3-metiltiofeno y 2,5-dimetiltiofeno. Una muestra de 20 mL del tiofeno sustituido (se hizo una prueba para cada caso) se disolvió en 15 mL de tolueno junto con 0.100 g del $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{S}_4$. La mezcla se añadió a un reactor y se calentó a 150 °C por tres horas. Los productos fueron los mismos que se reportaron para el tiofeno libre, sin embargo la influencia de los sustituyentes fue evidente ya que

para las muestras con un solo metilo la transformación fue solamente del 30% y para la que tenía dos sustituyentes fue del 20%.

En un intento por establecer un ciclo catalítico, una muestra de $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$ se calentó a 150 °C por 12 horas mientras se aplicaban descargas de CO a 69 atm. La reacción fue la siguiente:



Ec. 3.15

El producto se había obtenido en un 20%. Pruebas posteriores con mayor presión de CO mostraron que el rendimiento aumentaba. Sin embargo, cuando se quiso llevar a cabo el ciclo completo en un reactor cerrado, la presencia del CO inhibió la reacción de eliminación del azufre.

Además cuando se pretendió hacer la reacción del $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{S}_4$ con benzotiofeno, no se observó ningún cambio.

Los autores realizaron una serie de experimentos con el propósito de establecer un posible mecanismo de reacción, pero como todas sus pruebas se basaron en tioles y compuestos azufrados lineales, hacen la aclaración de que debido a la naturaleza de los tiofenos y otros miembros de su familia, su mecanismo seguramente sería diferente.⁴⁷

3.4 Osmio

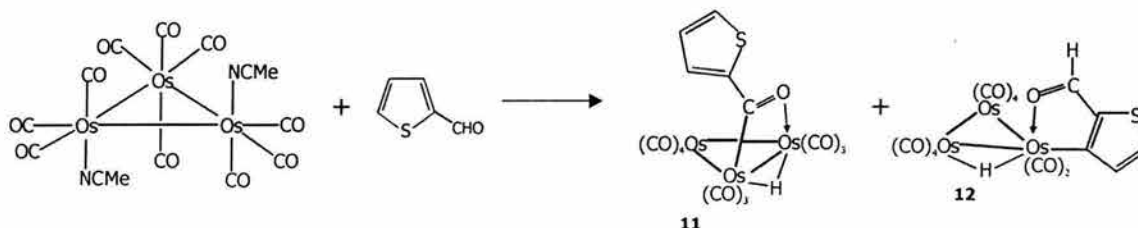
En el caso del osmio, el cúmulo reportado es el bis acetónitrilo $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ (cuya alta reactividad es conferida por los grupos MeCN-) ya que el $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ no es tan reactivo frente a los tiofenos como los homólogos de su familia, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (sección 3.2) y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (sección 3.6). Hay que resaltar que los resultados obtenidos se enfocan básicamente a la activación de enlaces C-H del anillo tiofénico (lo que se supondría como paso inicial en las reacciones con

rutenio, pero que al ser tan rápidas no se puede visualizar), lo que desemboca en la coordinación de los organoazufrados al cúmulo.

Adicionalmente, en el caso del $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ se conocen ejemplos de reacción con tetrahidrotiofenos que, si bien no presentan las dificultades de reactividad de los tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, asociadas a la aromaticidad, se consideran compuestos relacionados y por lo tanto, son usados como modelos de activación.

3.4.1 Reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con 2-Formiltiofeno^{48,49}

La reacción fue la siguiente:



Ec. 3.16

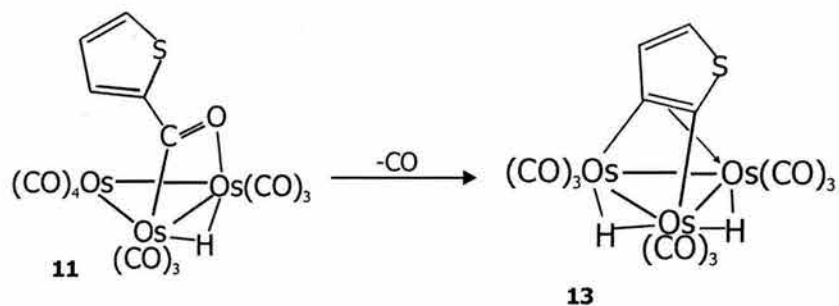
La mezcla de reacción fue purificada por cromatografía en columna con sílica gel y éter de petróleo como eluyente. Se obtuvieron dos fracciones: la primera correspondió al complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_4\text{H}_3\text{CO})(\text{CO})_{10}]$ (**11**, cristales amarillos con rendimiento del 40%); la segunda al compuesto $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{SC}_4\text{H}_2\text{CHO})(\text{CO})_{10}]$ (**12**, cristales amarillos con rendimiento del 30%). Los productos se caracterizaron por espectroscopia de IR y RMN.

El producto **12**, el $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{SC}_4\text{H}_2\text{CHO})(\text{CO})_{10}]$, es resultado de la ruptura de un enlace C-H del anillo tiofénico, de tal manera que su estructura es la de un cúmulo trinuclear en forma triangular donde el tiofeno está coordinado a un átomo de osmio por medio del oxígeno del carbonilo y por un carbono del anillo. Los otros dos átomos metálicos conservan sus cuatro grupos CO. Hay tres enlaces Os-Os y un átomo de H como puente entre dos átomos metálicos.

El producto **11**, el $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_4\text{H}_3\text{CO})(\text{CO})_{10}]$, aparece como resultado de la ruptura del enlace C-H del aldehído y de la pérdida de dos grupos CO. Su estructura es muy similar a la del compuesto **12** sólo que en este caso el anillo está coordinado a dos átomos de osmio: uno por medio del oxígeno del carbonilo y

el segundo por medio del átomo de carbono del mismo carbonilo. Esta vez sólo un átomo de osmio tiene cuatro CO coordinados, los otros dos presentan tres. En los dos compuestos aislados se puede observar que el átomo de azufre no se coordina a los átomos metálicos.

Posteriormente, el complejo **11** se calentó por 15 horas, resultando lo siguiente:



Ec. 3.17

El $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_4\text{H}_2\text{S})(\text{CO})_9]$ (producto **13**) se obtuvo en forma de cristales amarillos con rendimiento del 50% y se caracterizó por espectroscopias de IR y RMN además de rayos X. Del compuesto **11** se recuperó el 25%.

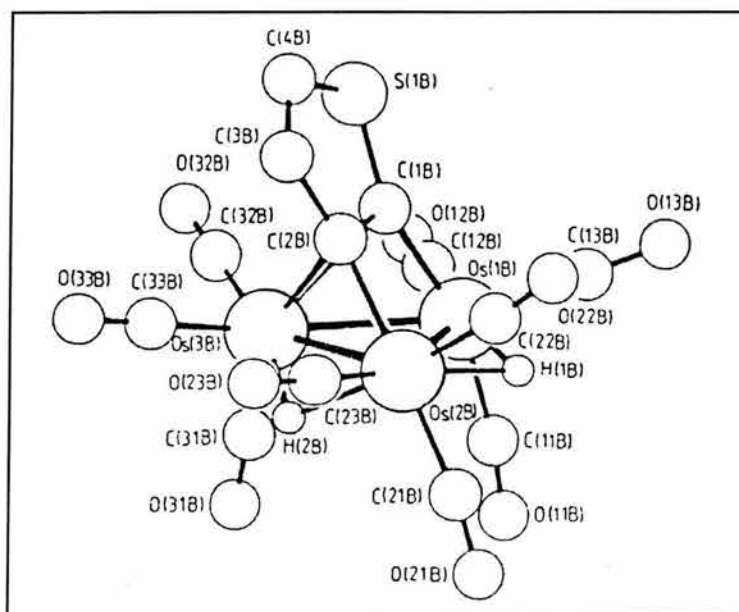
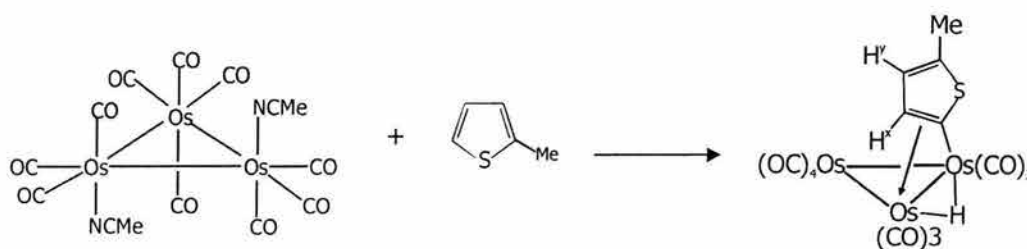


Fig. 3.16. Estructura molecular del $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_4\text{H}_2\text{S})(\text{CO})_9]$ (molécula **B**)

El $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_4\text{H}_2\text{S})(\text{CO})_9]$ es resultado de la pérdida de dos grupos carbonilo de **11** (uno de ellos proveniente del ligante tiofeno), además de la activación C-H del anillo. En el estudio de rayos X se pudo observar que el cristal se componía de dos moléculas independientes **A** y **B**. La molécula **A** apareció distorsionada y complicó el refinamiento por lo que fue necesario modificar el factor de temperatura relacionado con los átomos S(1), C(3) y C(4). En la estructura de **B** se tiene al anillo tiofénico como ligante coordinado de manera μ_3, η^2 con los tres átomos de osmio. Los átomos de H se colocaron, con base en cálculos, en las zonas de menor densidad, de tal manera que aparecen en posición *trans* con respecto a los grupos CO, por lo que cada átomo metálico adopta un arreglo de octaedro distorsionado. Así, H1 aparece en el mismo plano que los átomos Os(1) y Os(2) y H2 está por debajo del plano de Os(2) y Os(3) (Fig. 3.16).

3.4.2 Reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con 2-Metiltiofeno (2-MeT)^{50,51}

La reacción que se llevó a cabo fue la siguiente:



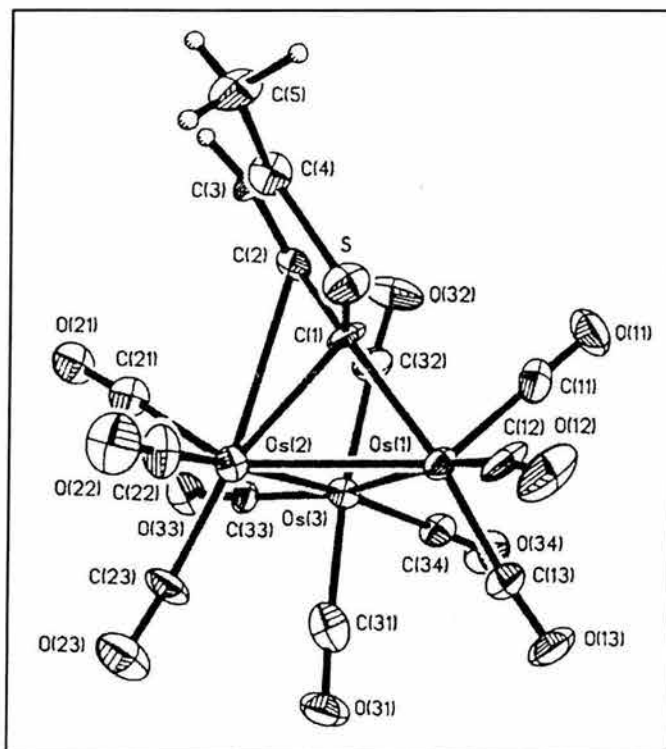
Ec. 3.18

El producto se purificó por cromatografía en una columna de sílica gel con hexano como eluyente. Se obtuvieron cristales de color rojo con rendimiento del 50%. La caracterización se hizo por espectroscopias de IR, RMN y difracción de rayos X.

El compuesto sintetizado fue el complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{MeS})(\text{CO})_{10}]$, lo que se confirmó con un estudio de rayos X de cristal único (Fig. 3.17); es un cúmulo trinuclear con forma triangular en donde el anillo tiofénico aparece como ligante coordinado de manera μ, η^2 . La distancia entre el C β y el átomo de osmio más cercano a éste, Os(2)-C(2), es de 2.82 Å. Dicha longitud, en la mayoría de los casos, sería demasiado larga para considerarse como de enlace, debido a que las

distancias Os-C, en promedio, están por debajo de los 2 Å cuando los enlaces son múltiples en complejos con carbonilos, y miden entre 2.1 y 2.2 Å cuando son enlaces Os-C de tipo σ . Además de que en compuestos del tipo η^n las distancias metal-carbono son entre 2.2 y 2.4 Å, pero la longitud del Os(2)-C(2) es un poco mayor.

Fig. 3.17. Estructura molecular del $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{MeS})(\text{CO})_{10}]$



En el espectro de RMN ^1H del producto a 27 °C, se observaron cuatro señales anchas. Al realizar el estudio a -55 °C dichas señales se separaron en ocho diferentes divididas claramente en dos grupos diferentes, lo que permitió establecer la presencia de isómeros *exo* y *endo* (Fig. 3.18), cuya velocidad de intercambio es muy elevada a temperatura ambiente.

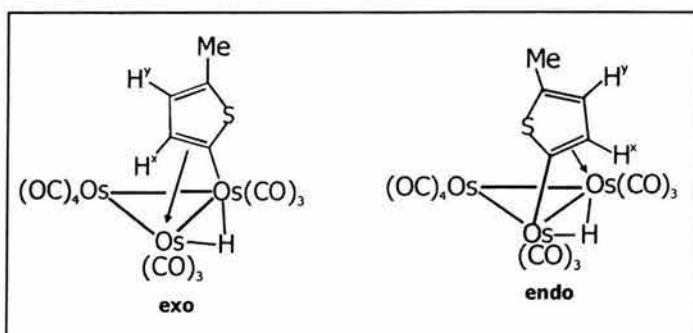
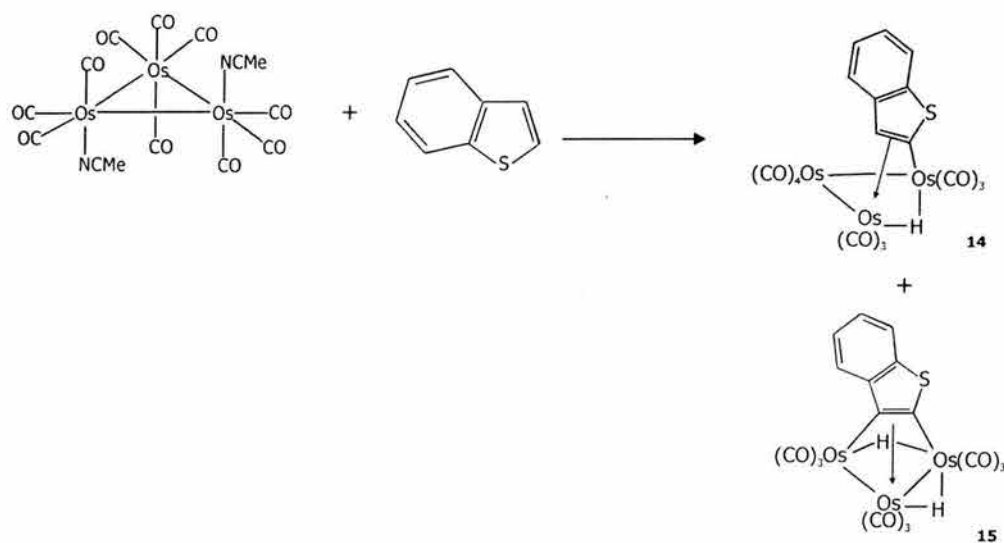


Fig. 3.18. Isómeros *exo* y *endo* del $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{MeS})(\text{CO})_{10}]$

La reacción también se llevó a cabo con tiofeno libre (no sustituido): la disolución final fue de color rojo naranja y se purificó en una columna de sílica gel con una mezcla pentano/ CH_2Cl_2 (10:1) como eluyente. Se obtuvieron tres fracciones pero sólo dos pudieron ser caracterizadas: una de ellas correspondió al producto originado por la activación de un enlace C-H, el complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{CO})_{10}]$ (sólido rojo oscuro con rendimiento del 57%); la segunda banda caracterizada fue del producto originado por la pérdida de un carbonilo (**13**) descrito en la sección 3.4.1, el $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_4\text{H}_2\text{S})(\text{CO})_9]$ (cristales amarillo pálido, rendimiento del 10%). Los compuestos se caracterizaron por IR y RMN.

3.4.3 Reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con Benzotiofeno (BT)^{52,53}

El primer reporte de esta reacción lo hicieron Adams y Qu. La reacción fue:



Ec. 3.19

El sólido obtenido se purificó por cromatografía en una columna con hexano como eluyente. La primera fracción separada (de color amarillo) fue del complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_8\text{H}_5\text{S})(\text{CO})_{10}]$ (**14**, rendimiento del 10%); la segunda fracción (también amarilla) correspondió al $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_4\text{S})(\text{CO})_9]$ (**15**, rendimiento del 8%). Ambos compuestos fueron caracterizados por IR, RMN y rayos X.

El producto **14**, el $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_8\text{H}_5\text{S})(\text{CO})_{10}]$ es resultado de la adición oxidativa del benzotiofeno al cúmulo de osmio con la consecuente ruptura del enlace C-H del C_α al átomo de azufre. Según el estudio de cristalográfico, su estructura (Fig. 3.19) es la de un cúmulo cerrado de forma triangular con tres átomos de osmio y diez grupos carbonilo. El anillo organoazufrado aparece como un ligante benzotienilo coordinado de forma μ, η^2 a una de las aristas del cúmulo por medio de unos de los enlaces C=C del tiofeno por la vía $\sigma + \pi$, además de que presenta una conformación en la cual el átomo de azufre se encuentra en posición *anti* (apunta hacia fuera) con respecto al grupo $\text{Os}(\text{CO})_4$. El cúmulo también incluye un átomo de hidrógeno como hidruro, el cual no se detecta por medio de rayos X pero que fue colocado por medio de cálculos entre los dos átomos metálicos a los cuales está coordinado el benzotienilo. Un detalle curioso es que la distancia Os(1)-Os(2) es de 2.843 Å, la cual no es más larga que la de un enlace sencillo Os-Os (2.877 Å) como se esperaría por la presencia del hidruro como puente, por lo que se piensa que el anillo coordinado contrarresta ese efecto.

Una muestra de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_8\text{H}_5\text{S})(\text{CO})_{10}]$ se disolvió y se calentó en reflujo por 30 minutos. El producto de esta transformación fue el compuesto **15**, $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_4\text{S})(\text{CO})_9]$ con un 80% de rendimiento. Esto permitió concluir que el complejo **15** es producto de descomposición de **14**.

La estructura del $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_4\text{S})(\text{CO})_9]$ (Fig. 3.20) es un cúmulo cerrado triangular con tres átomos de osmio, pero en este caso, sólo nueve grupos CO terminales, cada átomo metálico tiene tres coordinados. El benzotiofeno actúa como benzotienilo, formado por la ruptura del enlace C-H del átomo de carbono que se ha coordinado al cúmulo y el átomo de hidrógeno se ha transferido al mismo. El enlace C(1)-C(2), de manera formal, se considera triple aunque su longitud (1.43 Å) es mayor que la de un triple enlace libre, muy probablemente como resultado de la coordinación. El anillo se ha enlazado a una cara del cúmulo por medio de dicho enlace de la manera más usual, es decir, $\mu\text{-}\eta^2$ o $\text{di-}\sigma + \pi$. También se observan dos átomos de hidrógeno (hidruros) que han sido colocados, por medio de cálculos, como puentes entre los átomos Os(1)-Os(2) y Os(2)-Os(3).

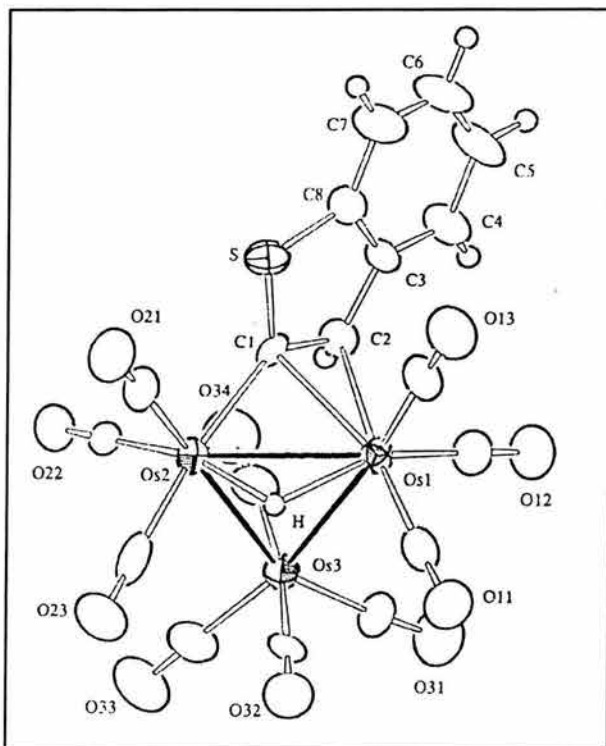


Fig. 3.19. Estructura molecular del $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_8\text{H}_5\text{S})(\text{CO})_{10}]$

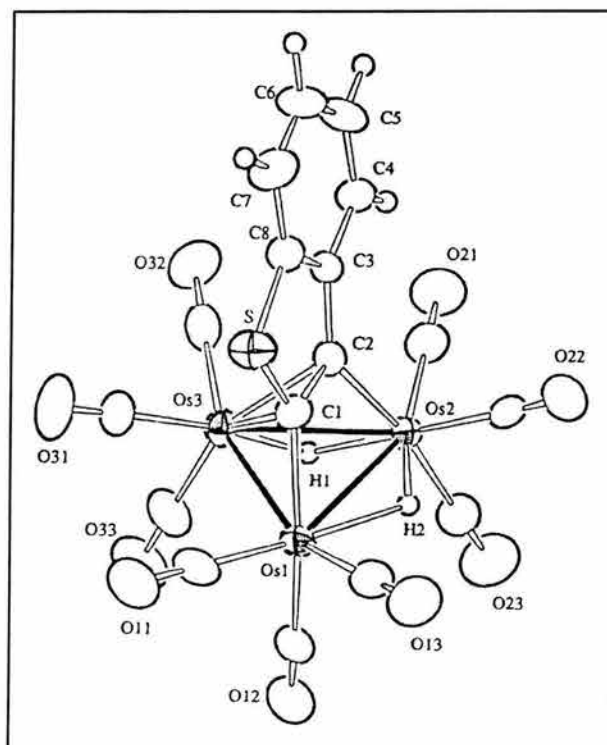
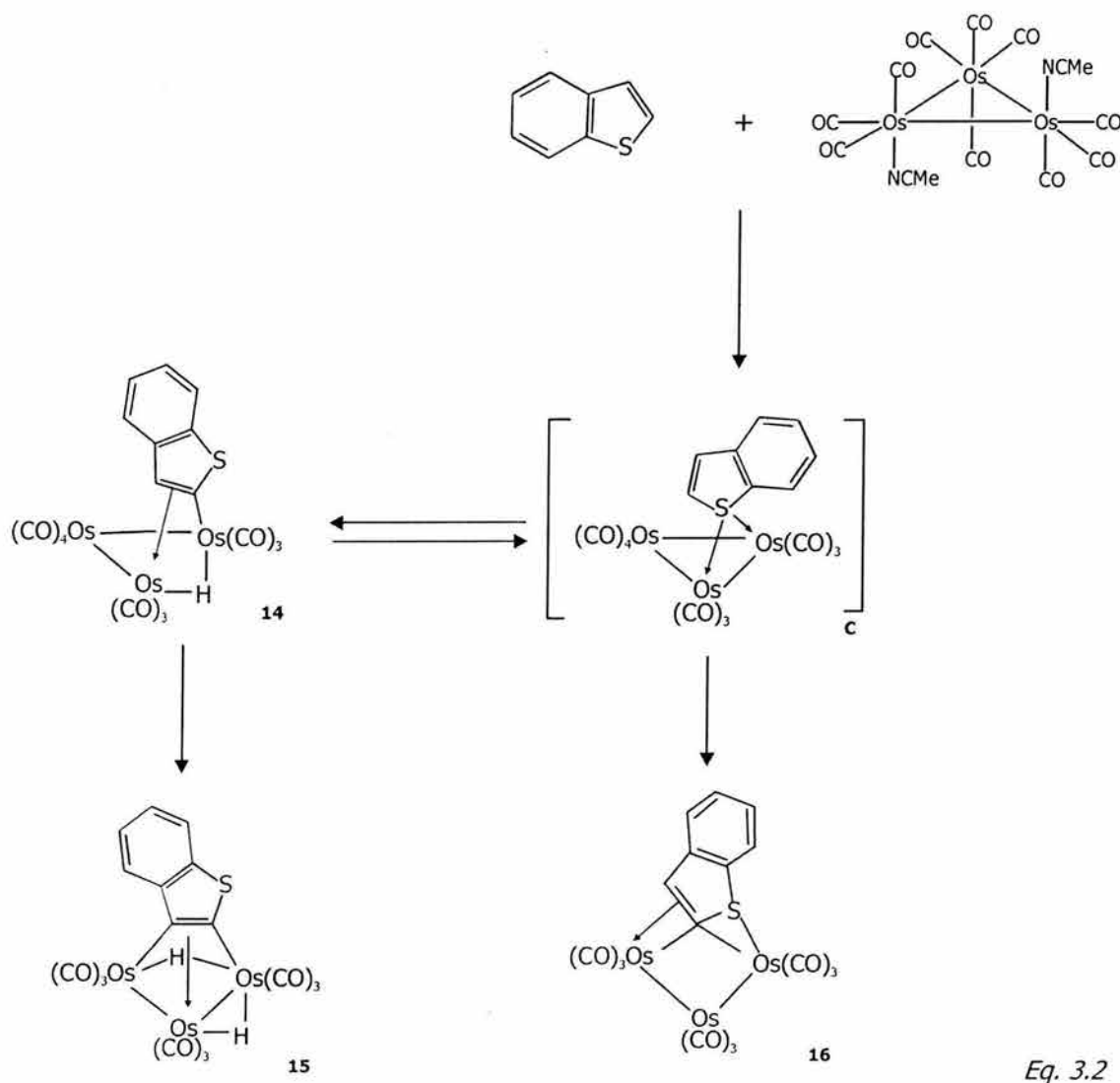


Fig. 3.20. Estructura molecular del $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_4\text{S})(\text{CO})_9]$

Varios años después, Arce *et al.* realizaron una revisión de esta reacción. El proceso experimental se monitoreó por medio de espectroscopia de IR y se detuvo después de 30 minutos. El producto se separó por cromatografía en una columna de sílica con éter de petróleo como eluyente. Se obtuvieron tres fracciones: la primera correspondió al complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_8\text{H}_5\text{S})(\text{CO})_{10}]$ (**14**, rendimiento del 20%); la segunda fue del $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_4\text{S})(\text{CO})_9]$ (**15**, rendimiento del 12%); la tercera fue del $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_8\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_{10}]$ (**16**, rendimiento del 12%). Todo lo anterior se resume en el siguiente esquema:



Los productos se caracterizaron por espectroscopias de IR y RMN y análisis elemental.

Los compuestos **14** y **15** corresponden a los reportados por Adams y Qu tanto en estructura como en comportamiento.

El compuesto **16**, $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_8\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_{10}]$, tiene un anillo abierto de benzotiofeno coordinado a una unidad Os_3 también abierta donde el ligante actúa como donador de seis electrones. La unidad $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ se coordina de forma $\mu\text{-S}$ (el átomo de azufre dona tres electrones) y $\mu, \eta^2\text{-C}=\text{C}$ (vinílica). El cúmulo incluye dos enlaces Os-Os.

Una muestra de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_8\text{H}_5\text{S})(\text{CO})_{10}]$, **14**, se disolvió en C_6D_{12} y se colocó en un tubo sellado; éste se puso en un baño de aceite a $75\text{ }^\circ\text{C}$. Los cambios se monitorearon por RMN. Después de 60 días el único complejo que se observó fue el **16**, $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_8\text{H}_6\text{S}) \text{Os}_3]$.

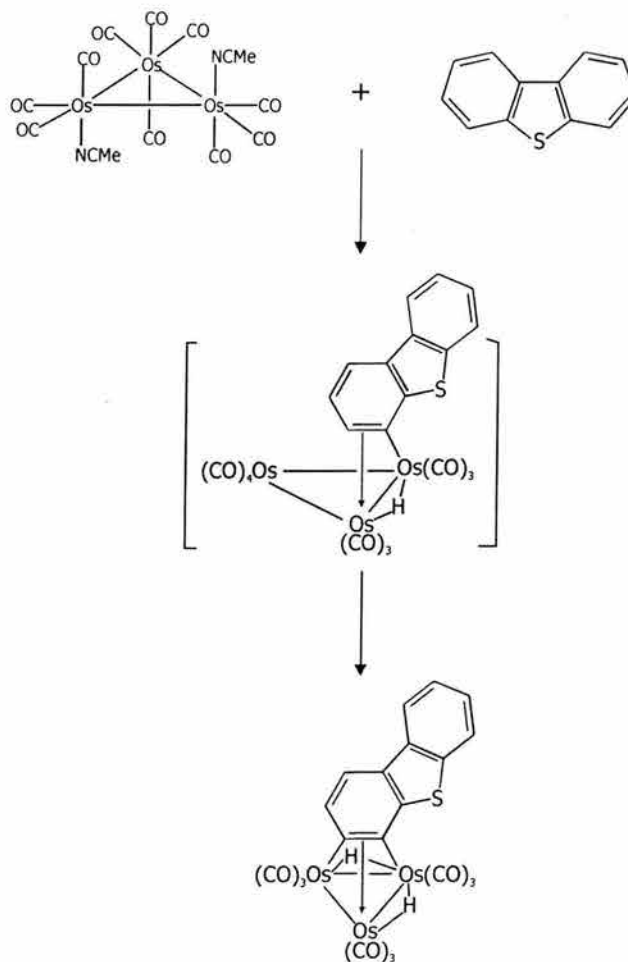
La conversión es una isomerización en la cual se requiere la transferencia de un hidruro a la posición 2 del BT, así como la ruptura del enlace C-S (vinílico). No se tienen evidencias claras para proponer un mecanismo, pero se sugiere la existencia de un intermediario del tipo $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{BT})$ (**C**). No se sabe la naturaleza del enlace del benzotiofeno con la unidad $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$, aunque se piensa que el anillo dona cuatro electrones.

También se tiene conocimiento de que cuando se llega al producto **14** la reacción es reversible; sin embargo, cuando se llega al **16** no lo es.

Los autores comentan que parece ser el primer caso de una ruptura de enlace C-S de un anillo tiofénico aromático, coordinado a un cúmulo que sucede a tan baja temperatura.

3.4.4 Reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con Dibenzotiofeno (DBT)⁵³

La reacción llevada a cabo fue:



Ec. 3.20

La mezcla final se separó por cromatografía en una columna de sílica gel con una mezcla éter de petróleo/ CH_2Cl_2 (7:3) como eluyente. Se colectaron varias fracciones menores que no se caracterizaron y una principal que correspondió al producto, el cual se recrystalizó de hexano. Se caracterizó por análisis elemental, espectroscopias de IR, RMN y rayos X.

El compuesto sintetizado fue el $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}_{12}\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_9]$, que se obtuvo en forma de cristales amarillos con rendimiento del 23%.

La estructura del complejo (Fig. 3.21) consiste en un anillo de DBT, que ha perdido dos átomos de hidrógeno, coordinado de forma μ_3, η^2 por medio de uno de

los anillos bencénicos a un cúmulo trinuclear de osmio. Los tres enlaces metal-metal presentan diferentes longitudes lo que es causado por la presencia de dos átomos de H como puentes entre los átomos Os(1)-Os(2) y Os(1)-Os(3). Los hidruros no se detectaron por rayos X pero su presencia se reveló por RMN.

El anillo tiofénico no se ve directamente involucrado en la formación del producto. Se piensa que la interacción inicial es a través de la parte del tiofeno seguida de la ruptura del enlace C-H en posición *orto* al azufre.

Los dos enlaces σ entre los átomos de osmio y el DBT (Os2-C3a y Os3-C2a) son más cortos que los dos enlaces Os-C(DBT) de tipo π (Os1-C2a y Os1-C3a).

Los enlaces en la unidad C_4S son simétricos, pero hay significativas diferencias entre los dos anillos bencénicos. El que no está coordinado tiene carácter aromático como lo muestra el reducido intervalo de distancias C-C (1.5σ), el cual es mucho más amplio (7σ) en el que sí está coordinado, lo que probablemente se debe a la reducción de la aromaticidad producida por los enlaces con los átomos metálicos.

La unidad dibenzotiofeno es prácticamente plana.

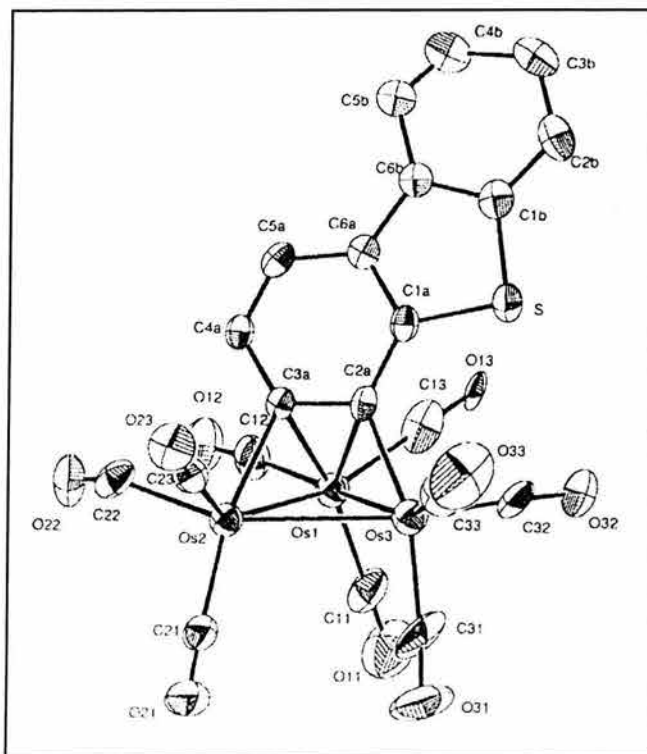
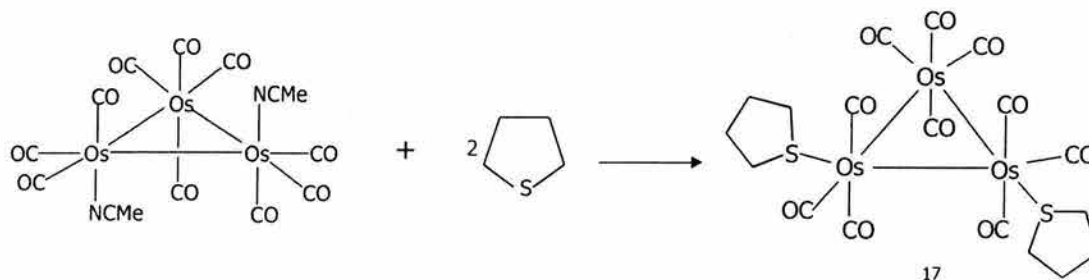


Fig. 3.21. Estructura molecular de $[Os_3(\mu-H)_2(\mu_3-C_{12}H_6S)(CO)_9]$

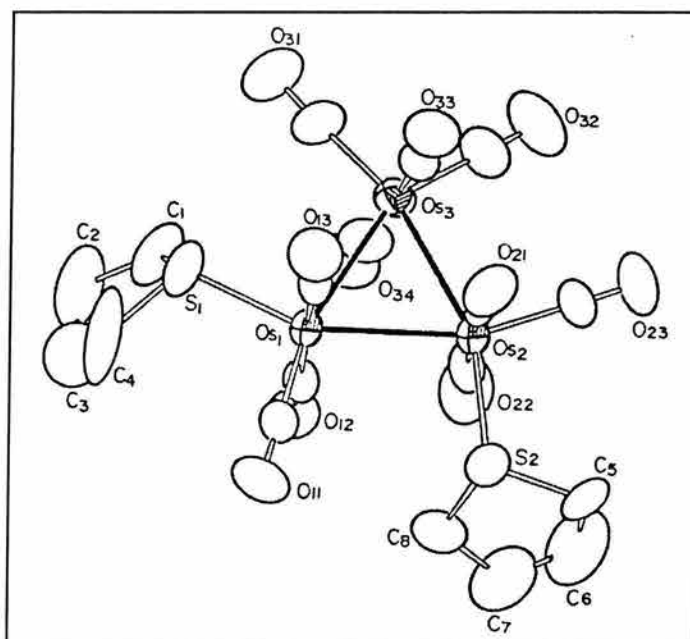
3.4.5 Reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con Tetrahidrotiofeno (THT)⁵⁴

La reacción fue la siguiente:



Ec. 3.21

El producto fue el complejo $\text{Os}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})_2(\text{CO})_{10}$ (**17**) que se obtuvo con rendimiento del 86%; se caracterizó por análisis elemental, espectroscopias de IR, RMN y rayos X. También se encontró una pequeña cantidad de $\text{Os}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})(\text{CO})_{11}$ (9%).

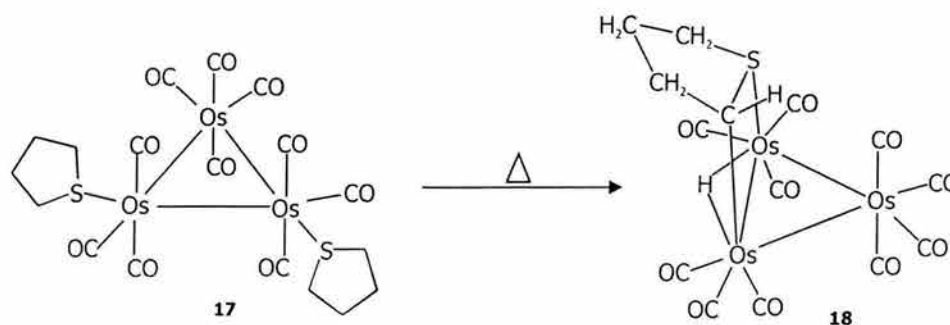
Fig. 3.22. Estructura molecular del $\text{Os}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})_2(\text{CO})_{10}$

Según lo observado en rayos X, la estructura del $\text{Os}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})_2(\text{CO})_{10}$ es un cúmulo triangular de osmio con diez grupos carbonilos terminales (Fig. 3.22). Los

dos anillos de tetrahidrotiofeno que aparecen como ligantes ocupan sitios de coordinación de diferentes átomos de osmio de tal manera que se ubican en posiciones ecuatoriales y, los átomos de azufre se encuentran en conformación *trans* con respecto a dos diferentes enlaces metal-metal. Éstos últimos son un poco más cortos que el tercer enlace Os-Os: Os(1)-Os(2) = 2.8559 Å, Os(2)-Os(3) = 2.8598 Å contra Os(1)-Os(3) = 2.8976 Å, lo cual es explicado por el hecho de que los enlaces metal-metal que se encuentran *trans* con respecto a fuertes donadores σ exhiben contracciones.

Una muestra del compuesto **17** se disolvió en ciclohexano y se calentó en reflujo por 1 hora. Terminada ésta, el disolvente se eliminó al vacío y el producto se separó por cromatografía en una columna con una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (4:1) como eluyente. Se separaron tres fracciones: la primera, de color amarillo brillante, correspondió al Os₃(μ -H)(μ , η^2 -C₄H₇S)(CO)₁₀ (**18**, rendimiento del 24%), la segunda fue del Os₃(C₄H₈S)(CO)₁₁ (14% de rendimiento) y la tercera fue de una pequeña cantidad de Os₃(CO)₁₂.

La termólisis que se llevó a cabo se ilustra a continuación:

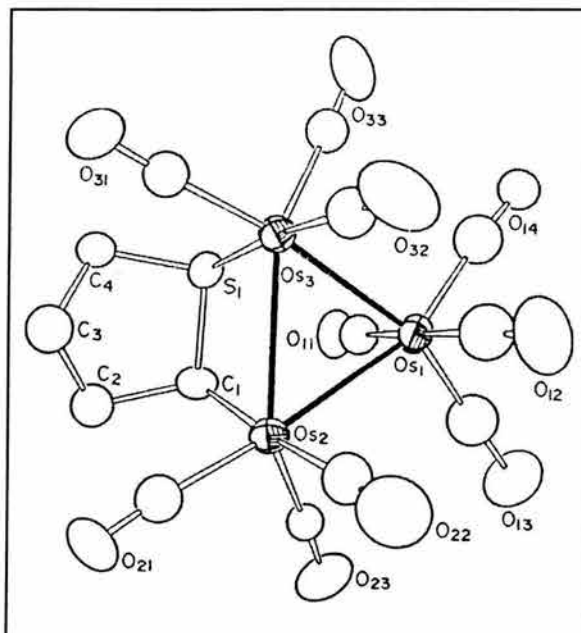


Ec. 3.22

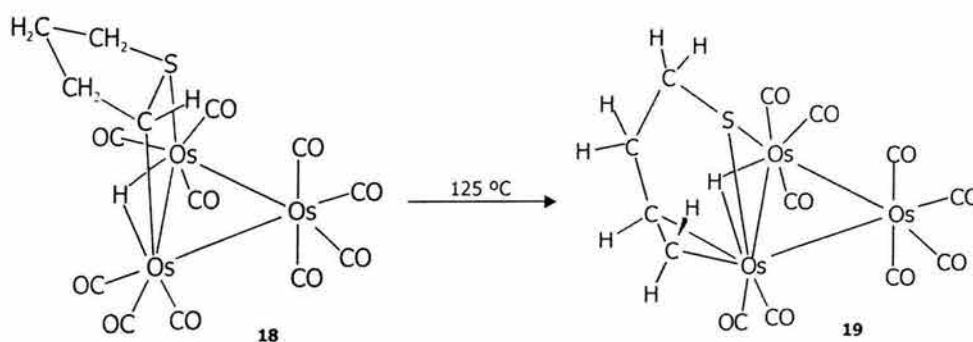
El complejo **18**, el Os₃(μ -H)(μ , η^2 -C₄H₇S)(CO)₁₀ se caracterizó por análisis elemental, espectroscopias de IR, RMN y rayos X. Se observó que el complejo cristaliza con tres moléculas independientes en un cristal asimétrico, las cuales son muy similares. Su estructura (Fig. 3.23) es también la de un cúmulo triangular de osmio con diez grupos carbonilo terminales, pero esta vez solamente aparece un anillo de tetrahidrotiofeno como ligante, el cual se encuentra enlazado al cúmulo por una arista en una coordinación biaxial, es decir, el átomo de azufre está coordinado a un átomo de osmio (Os3) y el átomo de carbono α a otro átomo

metálico (Os₂). También hay un hidruro puente entre los mismos átomos de osmio que el THT, sólo que en la cara opuesta del complejo (se detectó por RMN). Éste último es producto de la activación de uno de los enlaces C-H, de uno de los metilenos α al átomo de azufre.

Fig. 3.23. Estructura molecular de $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu,\eta^2\text{-C}_4\text{H}_7\text{S})(\text{CO})_{10}$



Se realizó una segunda termólisis, ahora de **18**, en octano. La reacción que se llevó a cabo fue:



Ec. 3.23

Los productos fueron el complejo $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu,\eta^3\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})_9$ (**19**, amarillo, con rendimiento del 61%) y una pequeña cantidad (5 mg) de $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.

El compuesto **19** fue caracterizado por análisis elemental y espectroscopias de IR, RMN y rayos X.

La estructura del $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu,\eta^3\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})_9$ (Fig. 3.24) es un cúmulo triangular de osmio con nueve grupos CO terminales. Presenta un ligante 3-butentiolato coordinado en una arista del cúmulo donde el azufre actúa como puente entre dos átomos de osmio y, dos átomos de carbono están coordinados a uno de estos átomos metálicos. El hidruro (detectado por RMN) aparece como puente entre los mismos átomos que el azufre pero en la cara opuesta del complejo.

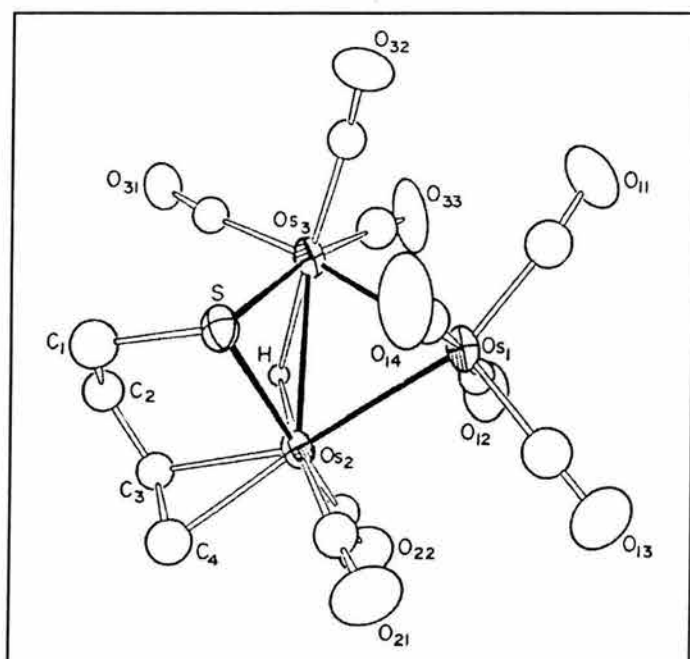
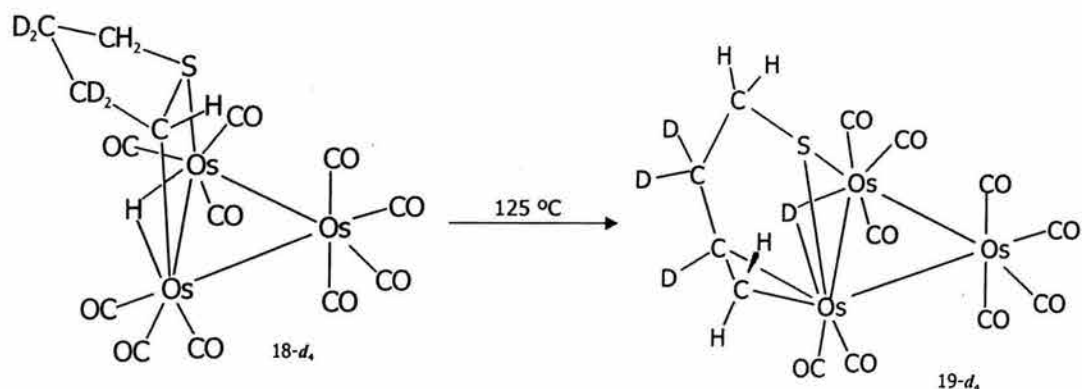


Fig. 3.24. Estructura molecular de $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu,\eta^3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})_9$

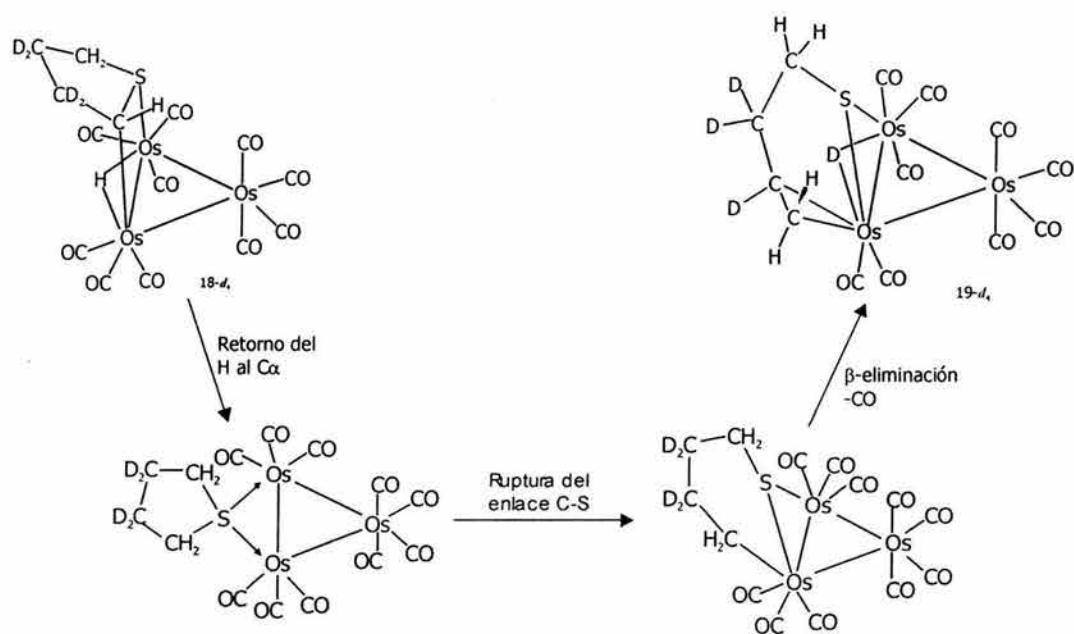
Al calentar una muestra de **19** a 205 °C por tres horas se, descompuso. Uno de los productos detectados fue un buteno (por espectrometría de masas).

En un intento por dilucidar el mecanismo de la transformación de **18** en **19**, se sintetizó el compuesto deuterado del $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu,\eta^2\text{-C}_4\text{H}_7\text{S})(\text{CO})_{10}$, **18-d**, y se calentó a 125 °C para convertirlo en **19-d**. La distribución de hidrógeno en este último se estableció por la combinación de los resultados de ^1H RMN y ^2H RMN.

La reacción se representa a continuación:



Ec. 3.24



Eq. 3.3

El resultado más importante que se obtuvo de este estudio fue que se demostró que el hidruro que actúa como puente regresa al átomo de carbono que, en **18**, está coordinado al cúmulo y uno de los átomos de deuterio vecinos migra para formar el puente entre los átomos metálicos.

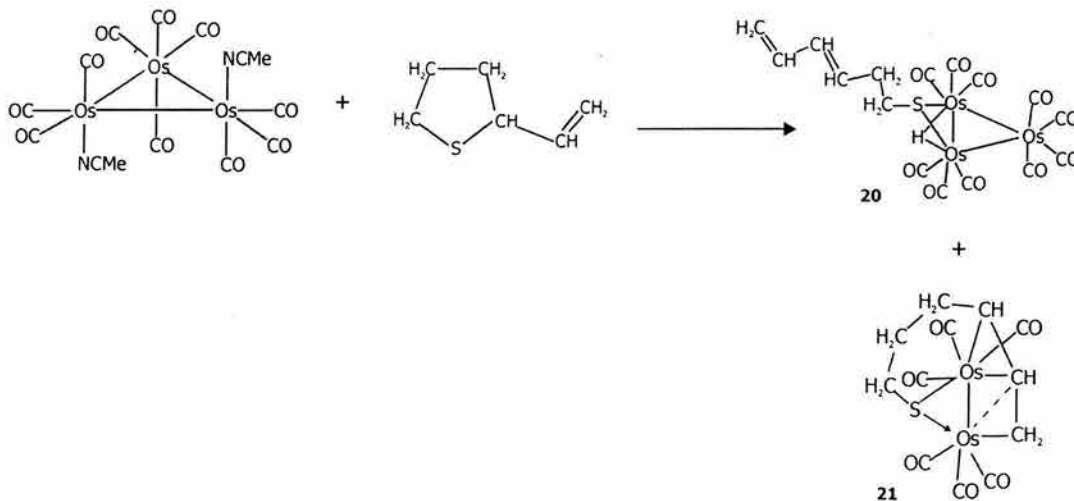
Así, la transformación del complejo $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu,\eta^2\text{-C}_4\text{H}_7\text{S})(\text{CO})_{10}$ (**18**) al $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu,\eta^3\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})_9$ (**19**) se puede describir básicamente en tres pasos (Esquema 3.3):

1. El hidruro puente de **18** regresa al C α al S del anillo de THT.
2. La ruptura de un enlace C-S.
3. Un grupo CO es eliminado además de que un átomo de deuterio de uno de los C β del THT emigra al cúmulo para formar el puente (β eliminación).

Es probable que la pérdida del CO preceda a la activación del enlace C-D del C β al proveer así el sitio de coordinación.

3.4.6 Reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con Viniltetrahidrotiofeno (VTHT)⁵⁵

La reacción fue la siguiente:



Ec. 3.25

Se obtuvieron dos productos: el primero (**21**), fue el complejo $\text{Os}_2(\mu,\eta^4\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{CHC}(\text{H})=\text{CH}_2)(\text{CO})_6$ (27% de rendimiento); la segunda correspondió al compuesto $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{-C}(\text{H})=\text{CH}_2)(\text{CO})_{10}$ (**20**) cuyo rendimiento fue del 38%. Ambos se caracterizaron por IR, RMN y rayos X.

La estructura del $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2)(\text{CO})_{10}$ (Fig. 3.25), es un cúmulo triangular de osmio con diez grupos carbonilo terminales y un grupo hexadienolato como ligante que se encuentra coordinado a una arista (dos átomos de osmio) por el átomo de azufre. Según el estudio cristalográfico el producto **20** cristaliza con dos moléculas independientes muy similares en una celda unitaria asimétrica. Las insaturaciones se encuentran en los átomos de la cadena más lejanos al azufre lo cual es confirmado por la longitud tan corta de los enlaces entre esos átomos de carbono (1.30 Å en promedio). En el enlace C=C más interno se puede observar que es un estereoisómero de tipo *E*. También se encuentra presente un átomo de hidrógeno como puente (detectado por RMN), el cual se piensa que está enlazado a los mismos átomos de osmio que el átomo de azufre pero en la cara opuesta del cúmulo.

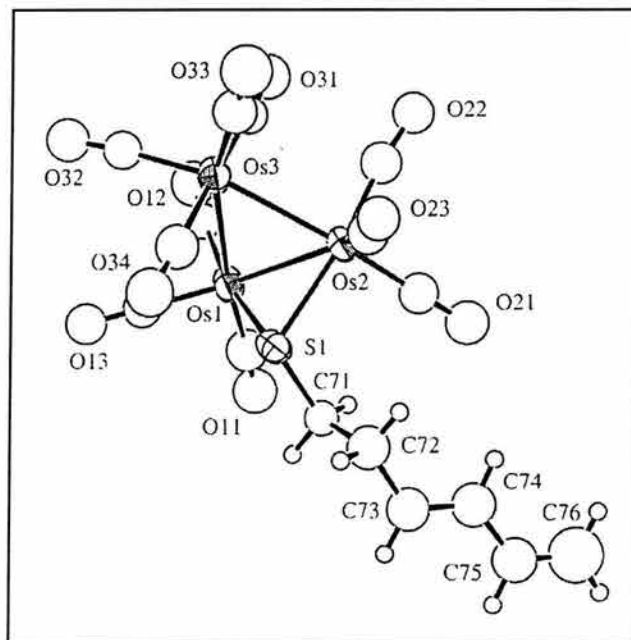


Fig. 3.25. Estructura molecular de $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2)(\text{CO})_{10}$

El compuesto **21** cristaliza con una molécula en la celda unitaria. Su estructura (Fig. 3.26) se compone por dos átomos de osmio que están enlazados entre sí y cada uno tiene coordinados tres grupos CO terminales. Hay un grupo hexeniltiolato como ligante que está coordinado a los dos átomos metálicos por medio del átomo de azufre y por tres átomos de carbono (C4, C5 y C6). Los átomos C(4) y C(5) interactúan principalmente con Os(1) mientras que el C(6) está

enlazado solamente con el átomo Os(2), si bien hay una pequeña aunque significativa interacción con C(5).

Ambos productos contienen como ligantes a tiolatos que son claramente resultado de la ruptura de uno de los enlaces C-S del VTHT.

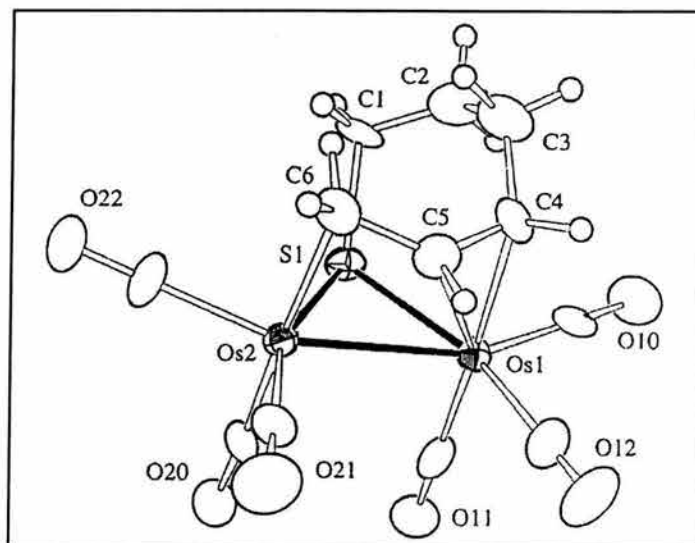


Fig. 3.26. Estructura molecular de $\text{Os}_2(\mu, \eta^4\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{CHC}(\text{H})=\text{CH}_2)(\text{CO})_6$

En la formación de **20**, un átomo de hidrógeno se separa del átomo de carbono adyacente al que contiene al vinilo y se convierte en el hidruro puente en el cúmulo, además de que el VTHT pasa a ser el ligante hexadienolato. Para esta transformación se propone un intermediario **D** (Fig. 3.27), el cual contiene al VTHT como ligante por medio del átomo de azufre y que aparece antes de la apertura del anillo.

En cambio, la formación del $\text{Os}_2(\mu, \eta^4\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{CHC}(\text{H})=\text{CH}_2)(\text{CO})_6$ involucra la eliminación de acetonitrilo, la adición de un equivalente de VTHT, la ruptura del enlace C-S del carbono que está enlazado al vinilo y la eliminación de un grupo $\text{Os}(\text{CO})_4$ del $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$. Para esto se propone que la eliminación de los $-\text{NCMe}$ se lleva a cabo cuando el VTHT se coordina al cúmulo por medio del vinilo y del átomo de azufre, el cual comparte un solo par de electrones. El posible intermediario **E** (Fig. 3.27), tiene una estructura en la que el ligante ocupa sitios de coordinación tanto axiales como ecuatoriales. Por otro lado, la eliminación del $\text{Os}(\text{CO})_4$ induce la ruptura del enlace C-S y que el vinilo y su carbono adyacente se coordinen al segundo átomo de osmio en la forma η^3 .

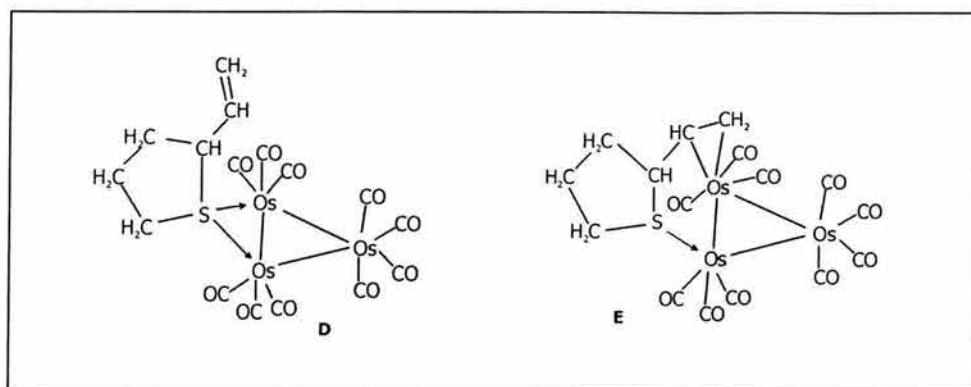


Fig. 3.27. Intermediarios propuestos para la obtención de **20** y **21**

Una característica de las transformaciones que involucran la apertura del anillo de VTHT por la acción del $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ es que ocurren en condiciones muy suaves en las que los enlaces C-S y C-C(vinílico) se rompen fácilmente, por lo que los autores consideran que resultaría interesante observar la influencia de sustituyentes vinilo en otros tiofenos particularmente en los aromáticos.

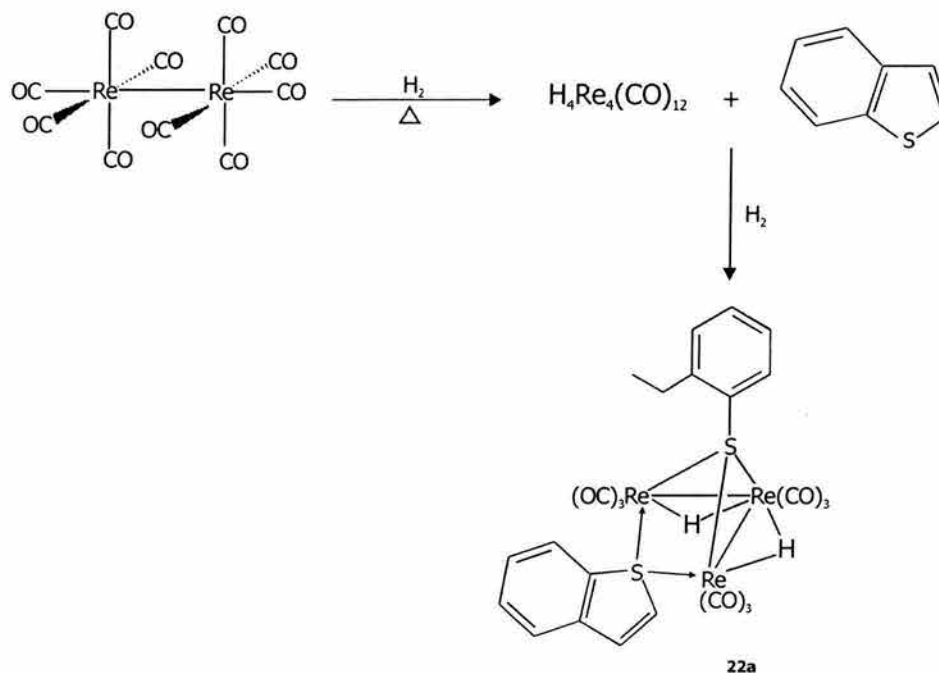
3.5 Renio

Es uno de los elementos de transición que tienen menos recurrencia en la catálisis de la hidrodesulfurización. De hecho, hay un solo caso de cúmulos reportado, aunque hay que destacar que en la ruta de síntesis los aspectos de formación y comportamiento del cúmulo son muy interesantes.

3.5.1 Reacción de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ y $\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$ con Benzotiofeno (BT)^{3,56}

Una muestra de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ se mezcló con un exceso de benzotiofeno y se disolvieron en decano. La mezcla se puso en reflujo bajo atmósfera de H_2 durante 5 días. (Los autores no proporcionan mayores detalles experimentales).

La reacción fue la siguiente:

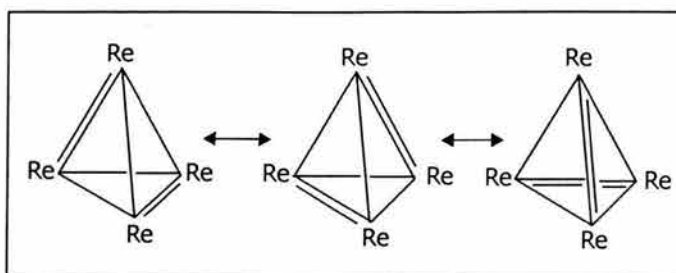


Ec. 3.26

El primer aspecto de la reacción que hay que mencionar es que al monitorear el avance de la misma por espectroscopia de infrarrojo se detectaron cambios en la estructura del $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ a través del tiempo. Después de dos horas de haber establecido la corriente de H_2 se observó la presencia de las bandas correspondientes al $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}$ y al completar 24 horas el único cúmulo encontrado era el $\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$. Una vez que esta transformación concluyó se comenzaron a visualizar señales de que la reacción con el BT daba inicio, lo que permitió determinar que la especie que reacciona con el organoazufrado es el $\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$. Esto se comprobó al llevar a cabo la reacción directa del tetrahidruro de renio con benzotiofeno bajo atmósfera de hidrógeno, la cual se completó en 48 horas y se llegó al mismo compuesto que en la que se partió de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$.

La estructura del $\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$ se ha propuesto como un tetraedro en el que cada vértice está ocupado por un átomo de renio y los hidruros aparecen como puentes μ^3 en cada una de las caras del tetraedro, además de que por su "insaturación" se supone la presencia de dos dobles enlaces entre los átomos metálicos lo que lleva a asumir que se tienen tres formas resonantes (Fig. 3.28).^{57,58,59}

Fig. 3.28. Formas resonantes del $H_4Re_4(CO)_{12}$



Por otra parte, el producto obtenido (Ec. 3.26) con rendimiento del 80%, fue el complejo de color blanco $Re_3(\mu-H)(\mu_3-S-2-EtC_6H_4)(\mu-2,3-DHBT)(CO)_9$ (**22a**), que al ser recristalizado dio un polvo blanco y unos cristales incoloros. Ambos se caracterizaron por RMN. En el caso de los cristales también se hizo un estudio de rayos X.

La estructura del complejo es la siguiente (Fig. 3.29): un cúmulo trinuclear en el que los tres átomos de renio aparecen como pseudo octaedro. Los enlaces metal-metal son un poco más largos que el promedio (3.0399 Å): Re(1)-Re(2), 3.1020 Å y Re(2)-Re(3), 3.1093 Å, lo que señala la presencia de átomos de hidrógeno como puentes entre los átomos metálicos. Esto se confirmó al correr el espectro de RMN con CD_2Cl_2 , puesto que se pudo ver una sola señal que corresponde a hidruros la cual indica el rápido intercambio de los hidrógenos puente. Dos átomos de renio, Re(1) y Re(3), se encuentran coordinados por el átomo de azufre del anillo de 2,3-dihidrobentotiofeno (2,3-DHBT) que aparece como ligante. La unidad formada por los tres átomos de renio se ve coronada por el átomo de azufre del 2-etiltiofenolato ($2-EtC_6H_4S^-$), que es el otro ligante y que está coordinado a los tres átomos de renio. En este producto los ligantes son resultado tanto de hidrogenólisis como de hidrogenación del bentotiofeno.

Al hacer el estudio de RMN a la mezcla del polvo y los cristales se observaron dos grupos diferentes de señales por lo que se sugirió la presencia de dos isómeros que no se podrían separar por cromatografía. Las señales que se generaron a partir de los cristales se asignaron al compuesto **22a** y las del polvo al isómero **22b**, cuya estructuras son similares.

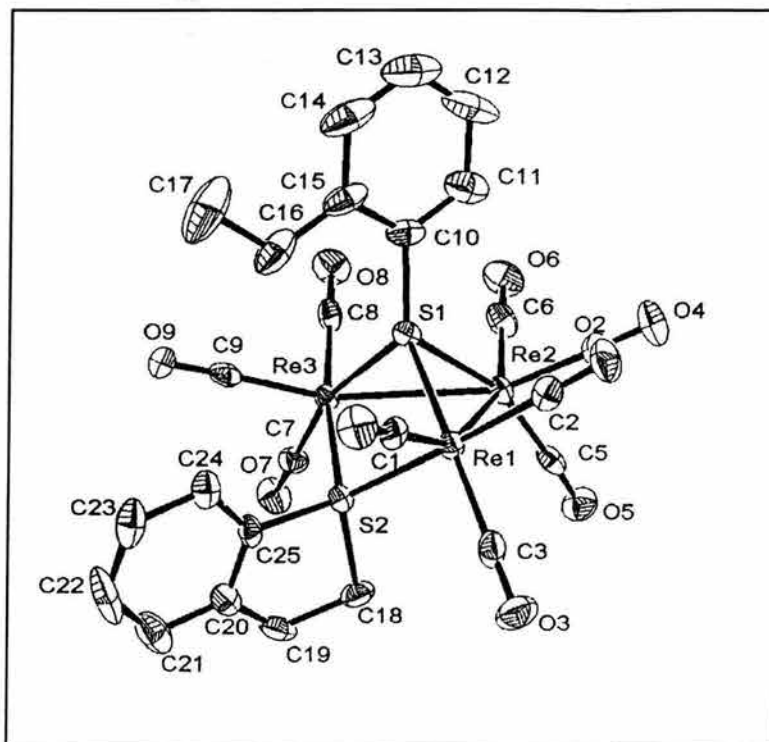


Fig. 3.29. Estructura molecular de $\text{Re}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S-2-EtC}_6\text{H}_4)(\mu\text{-2,3-DHBT})(\text{CO})_9$

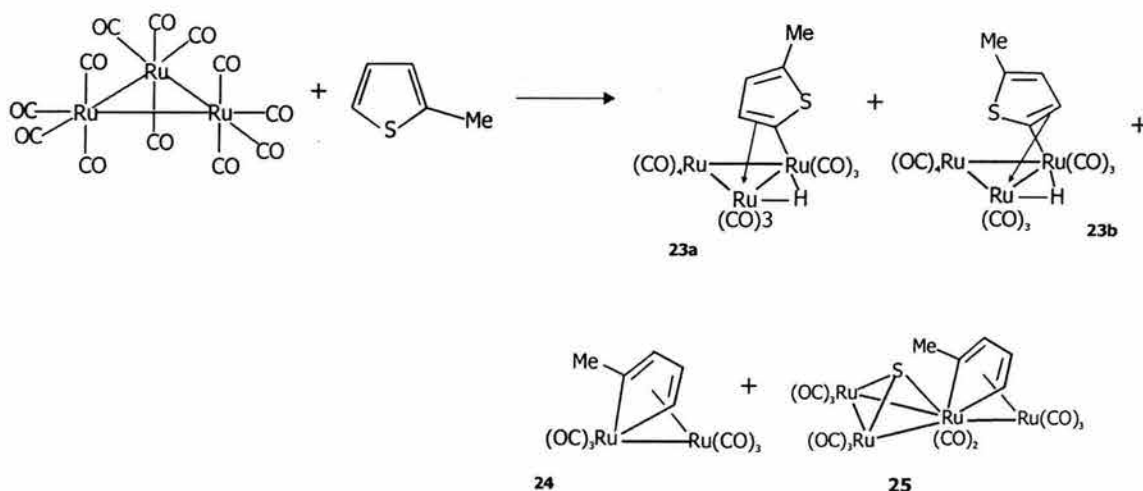
Hubo un intento de llevar a cabo esta reacción en un sistema catalítico pero no dio los resultados esperados ya que el BT no se transformó en 2,3-DHBT, etilbenceno o el complejo $\text{Re}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S-2-EtC}_6\text{H}_4)(\mu\text{-2,3-DHBT})(\text{CO})_9$.

3.6 Rutenio

Son varios los casos de hidrodesulfurización con cúmulos de rutenio. El más estudiado es el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ que ha funcionado con diversos tiofenos. Los otros ejemplos conocidos son con polihidruros de rutenio, los cuales poseen una serie de propiedades que son muy enfatizadas por los autores que los reportan, tales como su alta densidad electrónica y gran capacidad de reacción por adición oxidativa frente a los sustratos, además de que los consideran precursores de síntesis muy versátiles por su capacidad de multiactivación.

3.6.1 Reacción de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con 2-Metiltiofeno (2-MeT)⁶⁰

La reacción llevada a cabo es:



Ec. 3.27

La disolución final era de color amarillo ocre. Se separó por cromatografía en una columna de sílica con éter de petróleo como eluyente. Se colectaron tres diferentes fracciones. La primera fue de color amarillo y dio un rendimiento de 15%; la segunda, de color anaranjado con 17% y la tercera, también amarilla, con 44%. Los productos se caracterizaron por RMN y en el caso de la última fracción por rayos X.

La segunda fracción correspondió a los dos primeros productos representados en la ecuación 3.27 (**23a y 23b**), $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{MeS})(\text{CO})_{10}]$, que son el resultado de que se rompieran enlaces C-H y son una mezcla de isómeros de tipo *exo* y *endo*, los cuales no se pudieron separar. En RMN a $-27\text{ }^\circ\text{C}$, se observaron cuatro señales débiles y cuatro fuertes que correspondieron al isómero *endo* y al isómero *exo*, respectivamente. Se piensa que el más abundante es el *exo*.

Estos compuestos tienden a conservar la estructura triangular del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ pero dos átomos de rutenio han perdido un grupo CO, cada uno, para coordinarse con el tiofeno. Así, un átomo de rutenio está coordinado en forma η^1 por el C_α al azufre y otro átomo de Ru se coordina de manera $\eta^2\text{-C}=\text{C}$ con un doble enlace del

tiofeno. Además de que hay un átomo de H que enlaza a los dos átomos de rutenio coordinados con el organoazufrado.

La primera fracción obtenida de la cromatografía correspondió al tercer producto representado en la reacción, **24**. El $[\text{Ru}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_3\text{Me})(\text{CO})_6]$ es uno de los compuestos originados por la ruptura de enlaces C-S. Su estructura es la de un rutenociclo en el cual se ha perdido una unidad $\text{Ru}(\text{CO})_4$ completa del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ original. Además, el átomo de azufre del tiofeno ha sido eliminado y en su lugar se ha coordinado un átomo de rutenio que, a su vez, tiene coordinados tres grupos CO y tiene un enlace metal-metal con un segundo átomo de rutenio que también está coordinado a la molécula orgánica pero esta vez, de forma η^4 .

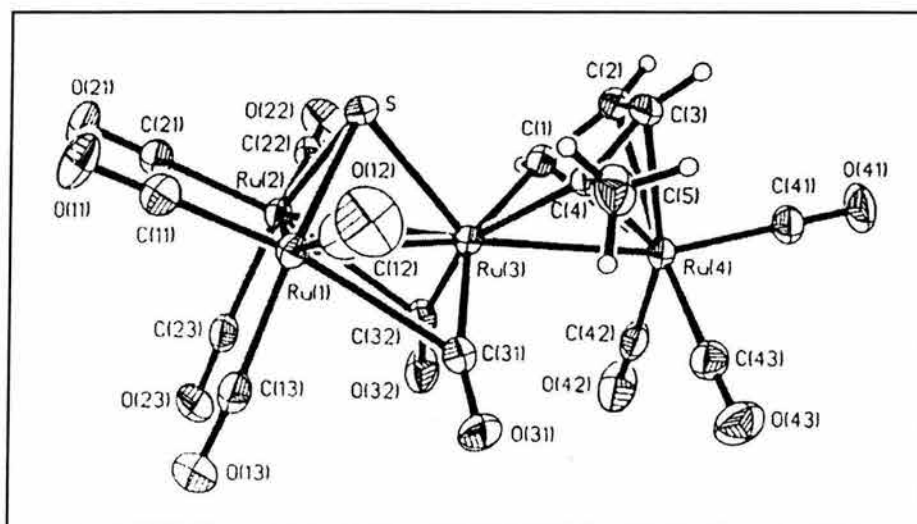


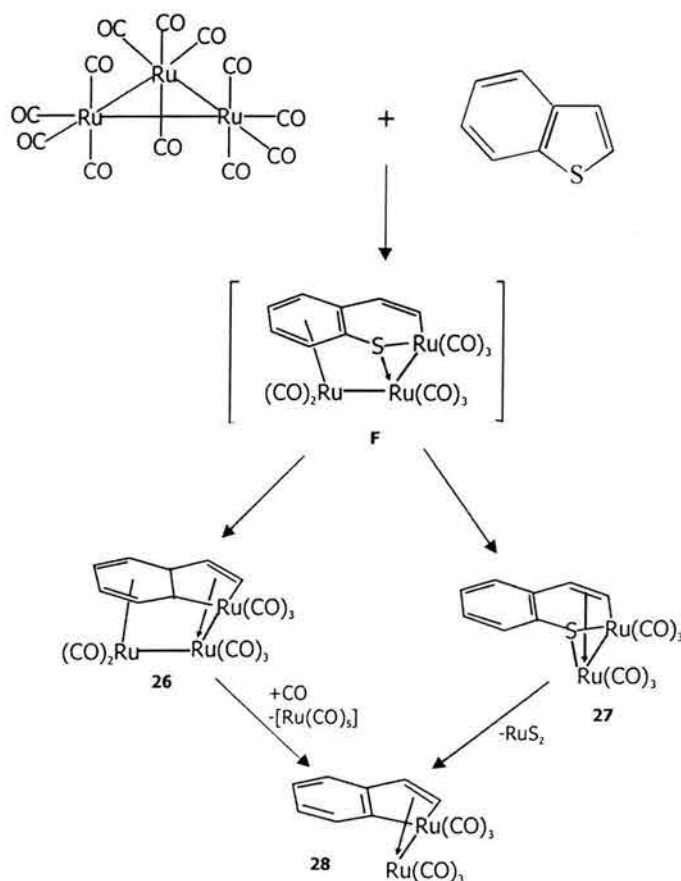
Fig. 3.30. Estructura molecular de $[\text{Ru}_4(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-C}_4\text{H}_3\text{Me})(\text{CO})_{11}]$

La tercera fracción obtenida fue del producto **25**. El $[\text{Ru}_4(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-C}_4\text{H}_3\text{Me})(\text{CO})_{11}]$ es otro de los compuestos que resultan de romper enlaces C-S. Es un complejo tetranuclear (Fig.3.30) en el que tres átomos de rutenio [Ru(1), Ru(2) y Ru(3)], forman la base de una pirámide trigonal (con enlaces metal-metal entre ellos), cuya punta es el átomo de azufre; el grupo $\text{C}_4\text{H}_3\text{Me}$ está coordinado al átomo de Ru(3), que es parte de la pirámide, y al Ru(4) que se encuentra en solitario y a manera de punta sobresaliente del cúmulo. Tres de los átomos de rutenio presentan 3 grupos CO terminales (cada uno), mientras que el Ru(3) está enlazado a dos grupos CO que a su vez lo coordinan con los Ru(1) y Ru(2). Uno de los detalles más destacados de este complejo es que el Ru(3) ha sustituido al

azufre en la molécula orgánica y se encuentra coordinado a los dos fragmentos que quedan del tiofeno, es decir, al átomo de azufre y al grupo C_4H_3Me . Se piensa que esta reacción procede vía la eliminación directa del azufre precedida de la apertura del anillo. Este es el primer caso que se conoció en el que todos los fragmentos del organoazufrado permanecen coordinados en el mismo complejo. Esta reacción también se llevó a cabo con tiofeno sin sustituir pero los productos no se pudieron aislar en cantidad suficiente para caracterizarlos.

3.6.2 Reacción de $Ru_3(CO)_{12}$ con Benzotiofeno (BT)⁶¹

Las reacciones que se llevaron a cabo fueron durante este proceso fueron:



Ec. 3.28

Los productos se separaron por cromatografía en una columna con sílica con hexano como eluyente. Se colectaron tres fracciones: la primera de color

amarilla con rendimiento del 28%, la segunda, amarilla-naranja, con 17% y, la tercera con coloración amarilla y 10% de rendimiento. Los productos se caracterizaron por IR y RMN y en el caso del compuesto **26**, se determinó su estructura por rayos X.

El complejo que se obtuvo a partir de la segunda fracción, el $[\text{Ru}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_6]$ (**27** en la Ec. 3.28), es dinuclear. En éste se puede observar que a partir de la ruptura de un enlace C-S, un átomo de rutenio se ha incorporado al BT por el anillo tiofénico. A su vez, dicho Ru presenta un enlace metal-metal con un segundo centro metálico (Ru) que se encuentra también coordinado al heterociclo de las formas $\eta^2\text{-C=C}$ y $\eta^1\text{S}$. Ambos átomos metálicos tienen enlazados tres grupos CO. Esta estructura es similar a la de hierro descrita en la sección 3.2.2.

Posteriormente, una muestra de **27** se disolvió en ciclohexano y se calentó por 20 minutos. Al final, se tuvo una sustancia insoluble de color negro (presumiblemente RuS_2) y el producto **28** de la ecuación 3.27 en forma pura.

El compuesto separado en la primera fracción de la cromatografía fue el $[\text{Ru}_3(\text{C}_8\text{H}_6)(\text{CO})_8]$ (**26**). Este complejo se produce por la ruptura de enlaces C-S (entre otros pasos) y su estructura se presenta de la siguiente forma (Fig. 3.31): Un ligante desulfurado coordinado a tres átomos de rutenio en tres diferentes formas. Un átomo de rutenio se encuentra en la posición que antes ocupaba el azufre; el segundo átomo de rutenio se encuentra coordinado a este mismo anillo pero de forma $\eta^2\text{-C=C}$; y en el caso del tercer Ru tiene coordinación η^6 con el anillo bencénico. Todos los átomos metálicos tienen grupos CO. El ligante desulfurado es un donador de 10 electrones para dejar un cúmulo con 50 electrones con sólo dos enlaces Ru-Ru. Los nueve átomos que conforman al ligante se reportan como coplanares. La unidad $\text{C}_8\text{H}_6\text{Ru}(\text{CO})_3$ se considera como un ligante de tipo π que dona 8 electrones al grupo $\text{Ru}_2(\text{CO})_5$.

Este compuesto fue el primer complejo trinuclear de rutenio que contiene un 1-rutenoindeno.

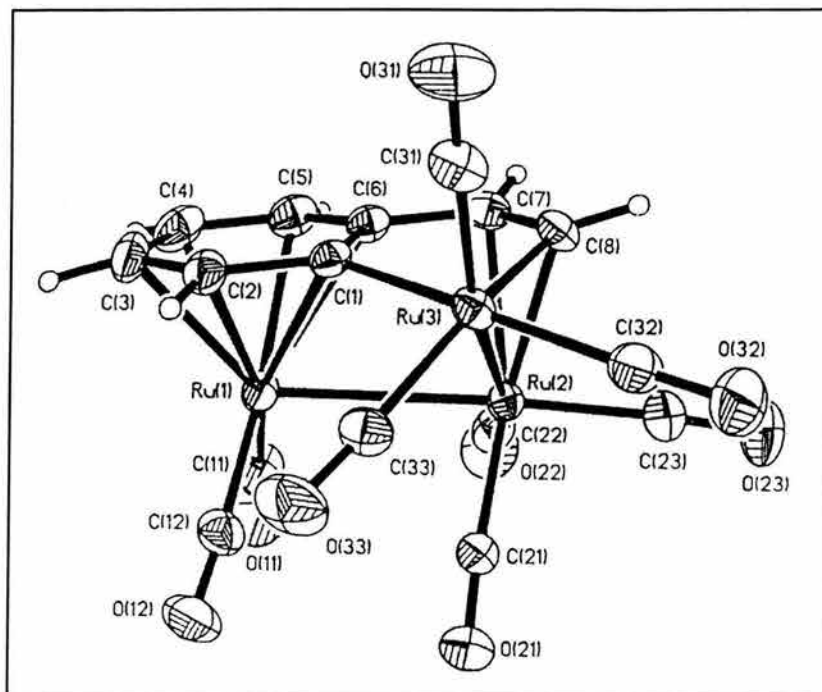


Fig. 3.31. Estructura molecular de $[\text{Ru}_3(\text{C}_8\text{H}_6)(\text{CO})_8]$

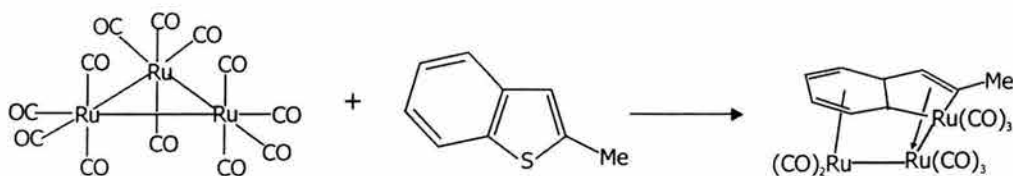
El compuesto que se separó en la tercera fracción fue el $[\text{Ru}_2(\text{C}_8\text{H}_6)(\text{CO})_6]$ (**28**), que es dinuclear y que es producto de total desulfuración; en su estructura se tiene que un átomo de rutenio está incorporado al anillo orgánico formando un rutenociclo. A su vez, dicho Ru presenta un enlace metal-metal con un segundo centro metálico (Ru) que se encuentra también coordinado al heterociclo de forma $\eta^2\text{-C}=\text{C}$. Ambos átomos metálicos tienen enlazados tres grupos CO.

A pesar de que este complejo se obtuvo con bajo rendimiento en la reacción original, se pudo observar que al someter una solución de **26** en CDCl_3 , a una corriente de 1 atm de CO por 24 horas, se convierte completamente al producto **28**.

Los autores proponen la presencia de un breve intermediario, **F**, que contiene un anillo abierto de BT enlazado a un triángulo abierto de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, que se forma en los primeros momentos de la reacción y que posteriormente, se transforma en alguno de los tres productos.

3.6.3 Reacción de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con 2-Metilbenzotiofeno (2-MeBT)⁶²

La reacción que se llevó a cabo fue:



Ec. 3.29

El producto se obtuvo con un rendimiento de 19%. Se caracterizó por IR, RMN y rayos X. Su estructura (Fig. 3.32) es la de un cúmulo trinuclear en donde el ligante es el anillo desulfurizado, coordinado a los tres átomos metálicos. El primer átomo de rutenio se encuentra en la posición en la que estaba el azufre, el segundo está coordinado de forma $\eta^2\text{C}=\text{C}$ con la parte que fuera el anillo tiofénico; el tercero presenta coordinación η^6 con el anillo bencénico. En el complejo hay dos enlaces Ru-Ru. En el C_α al átomo de rutenio que forma parte del anillo se conserva el metilo presente en la materia prima.

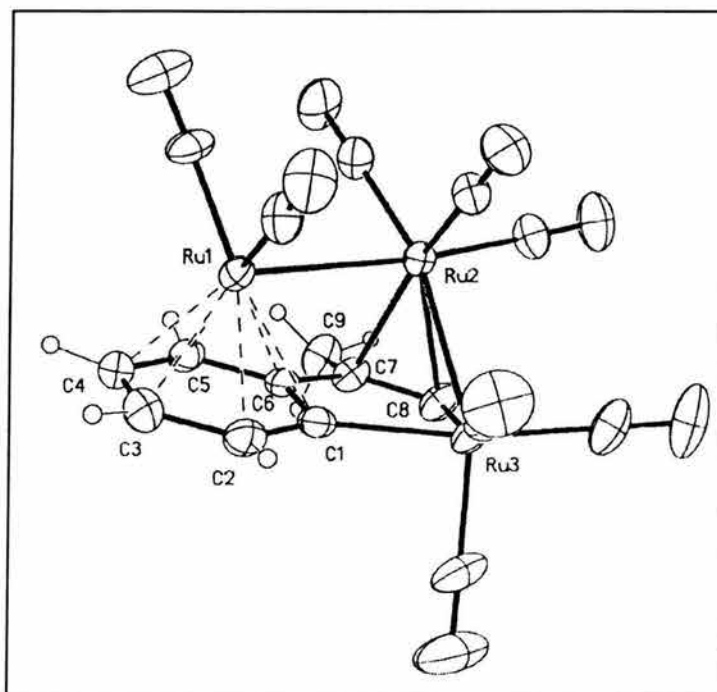


Fig. 3.32. Estructura molecular de $[\text{Ru}_3\text{C}_9\text{H}_8](\text{CO})_8$

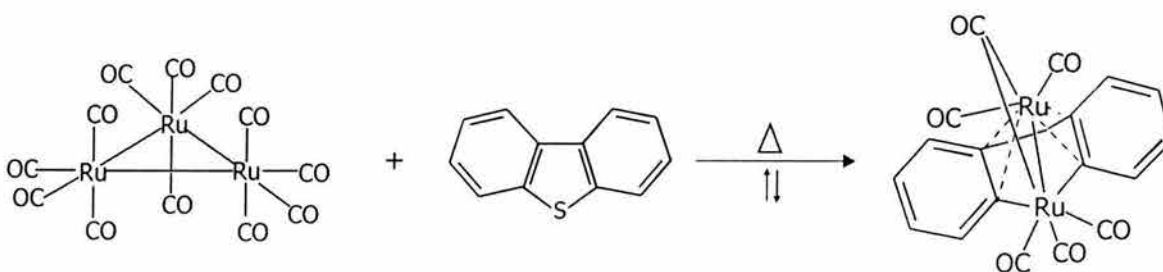
Hay que destacar que la estructura de este complejo es similar a la del **26**, descrito en la sección 3.6.2, a excepción del grupo metilo del 2-MeBT. También se genera por la ruptura de enlaces C-S.

Cuando el $[\text{Ru}_3(\text{C}_9\text{H}_8)(\text{CO})_8]$ proveniente de 2-MeBT reacciona con H_2 se obtiene n-propilbenceno.

La reacción fue repetida usando 3-metilbenzotiofeno como materia prima. El producto se obtuvo con un rendimiento de 27% y fue caracterizado por IR y RMN. La estructura es la misma que la del compuesto a partir de 2-MeBT, a excepción del grupo metilo que se encuentra en el C β al átomo de rutenio que forma parte del anillo. Igualmente es resultado de la ruptura de enlaces C-S. Cuando este $[\text{Ru}_3(\text{C}_9\text{H}_8)(\text{CO})_8]$ reacciona en presencia de H_2 se produce isopropilbenceno.

3.6.4 Reacción de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con Dibenzotiofeno (DBT)⁶²

La reacción llevada a cabo fue:



Ec. 3.30

De la disolución final se eliminó el disolvente. El sólido se prepurificó por cromatografía en una columna con sílica gel con hexano y una mezcla hexano/acetona (5:3) como eluyentes. Se recuperó la fracción que se eluyó con la mezcla y se purificó en otra columna en la cual también se usó sílica y los mismos disolventes en el mismo orden. Se colectó la tercera fracción eluída, se extrajo con acetona, se concentró y se secó. Se obtuvo un rendimiento del 10%. La caracterización se llevó a cabo por espectroscopias de IR y RMN, espectrometría de masas, análisis elemental y por rayos X.

El producto obtenido fue el $[\text{Ru}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5]$ que es un complejo libre de azufre, por lo que está involucrada la ruptura de los dos enlaces C-S del

DBT. En su estructura (Fig. 3.33) se tiene un ligante tipo bifenilo (por la activación del DBT) que está enlazado a dos diferentes átomos de rutenio. Uno de éstos está coordinado de manera η^2 dentro del anillo de cinco átomos (que ahora es un rutenociclo); el segundo átomo de rutenio se encuentra por encima del plano del bifenilo y está coordinado de forma η^4 con los átomos de carbono del rutenociclo. Ambos átomos metálicos se encuentran enlazados entre sí y por un grupo CO puente.

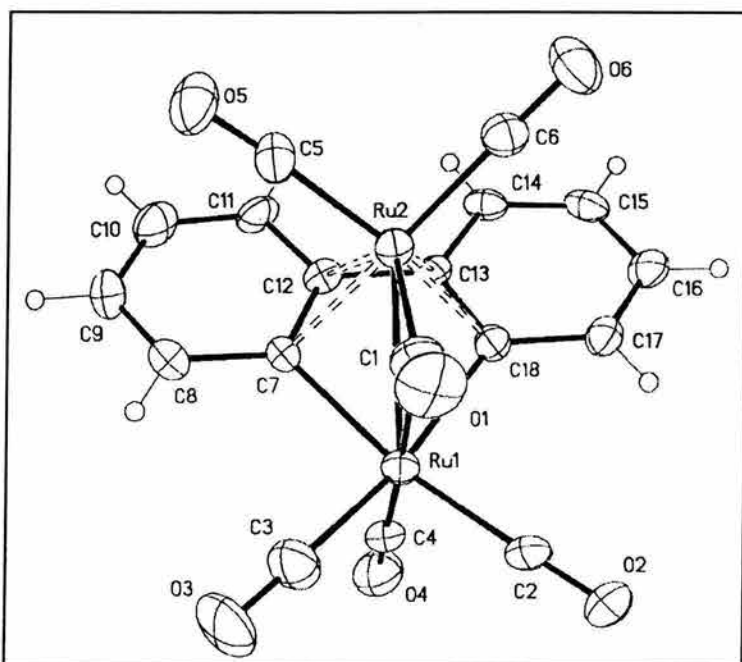


Fig. 3.33. Estructura molecular de $[\text{Ru}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5]$

Cuando una disolución de $[\text{Ru}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5]$ es tratada con H_2 a 1 atm de presión y temperatura de 25 °C por 12 horas se produce bifenilo libre con un rendimiento del 20%. Si se repite el tratamiento pero a 6 atm de presión de H_2 el rendimiento es de 90%.

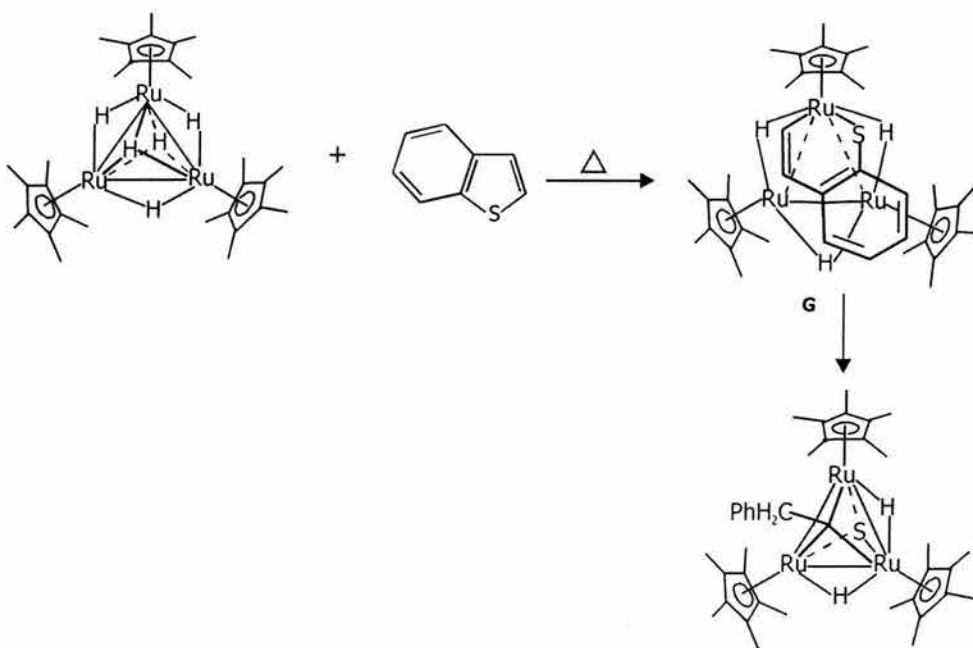
Este complejo podría considerarse como un intermediario para obtener benceno vía la ruptura de enlaces C-C.

Durante la síntesis hubo subproductos que no se pudieron caracterizar debido a que no se tuvieron cantidades suficientes.

Se intentó repetir esta reacción con 4-metildibenzotiofeno y con 4,6-dimetildibenzotiofeno pero en ninguno de los dos casos se logró aislar producto alguno, aunque sí hubo señales de reacción.

3.6.5 Reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ con Benzotiofeno (BT)^{29,63}

La reacción que se desarrolló fue la siguiente:



Ec. 3.31

El complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ es el producto obtenido por la ruptura de los dos enlaces C-S del benzotiofeno lo que es favorecido por la presencia de los tres centros metálicos. Este cúmulo trinuclear presenta una estructura con forma de prisma trigonal (Fig. 3.34), en su base tiene en cada vértice un átomo de rutenio que está coordinado a un ciclopentadieno metilado; en un vértice del prisma está el fragmento $-\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ y en el otro se encuentra el átomo de azufre, en ambos casos coordinados con los tres átomos de rutenio. También se pueden observar dos átomos de hidrógeno que actúan como puentes entre los átomos metálicos, además de que hay tres enlaces Ru-Ru.

Mientras la reacción se llevaba a cabo era monitoreada por RMN y fue posible aislar al intermediario **G** a manera de cristales de color verde oscuro para ver su estructura: es un rutenociclo formado por la ruptura de uno de los enlaces C-S de tal manera que uno de los átomos de rutenio del $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ se ha incorporado al anillo; el C_α está enlazado al átomo de rutenio del anillo

por un enlace σ y por un enlace π a un segundo átomo metálico. Ya no se observan las dos unidades $\mu_3\text{-H}$. Este intermediario se convierte en el producto final al calentarlo a 50 °C.

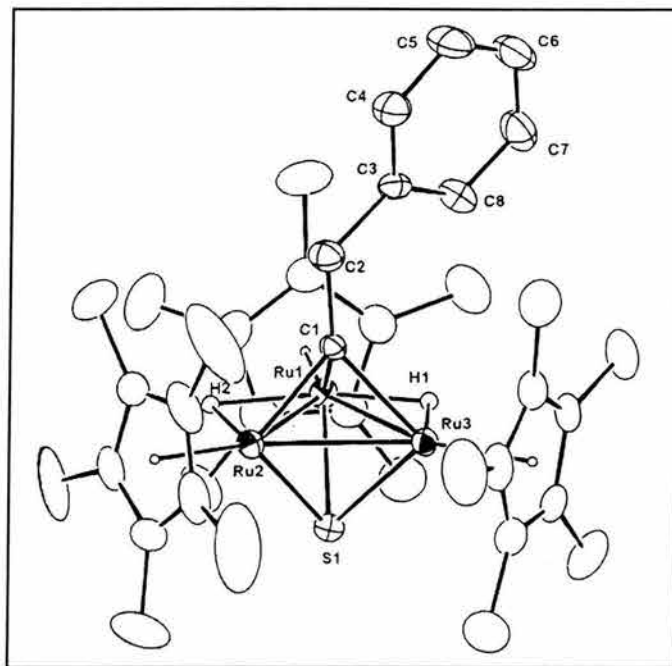
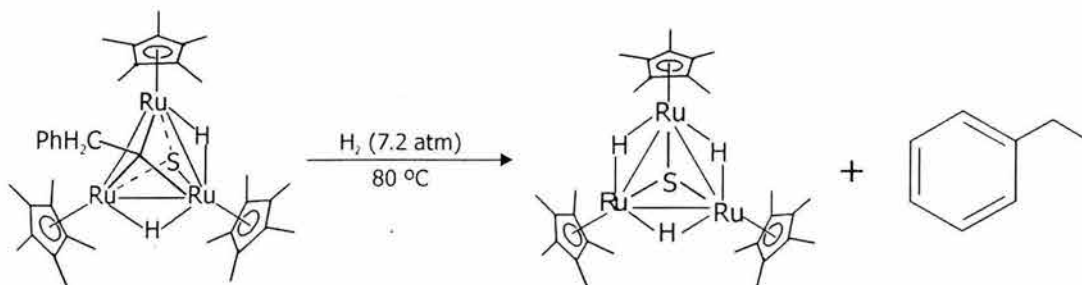


Fig. 3.34. Estructura molecular de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$

Cuando el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ se disuelve en THF y recibe un tratamiento con H_2 gaseoso a 7.2 atm de presión y 80° C de temperatura por 7 días ocurre la siguiente reacción:

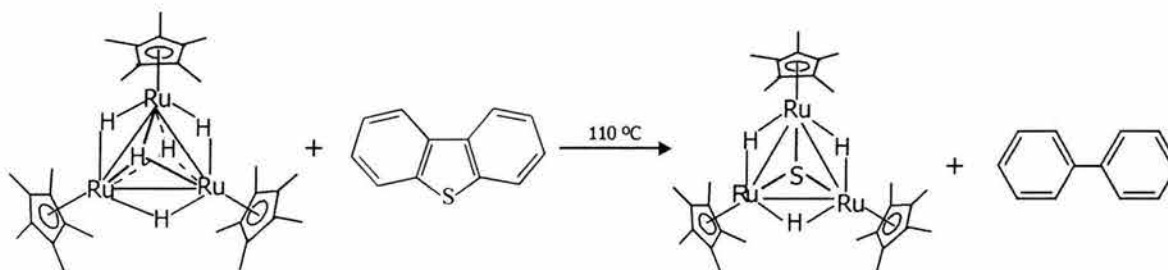


Ec. 3.32

Los productos son etilbenceno libre, que es resultado de la hidrodesulfurización total del BT (96% de rendimiento), y el complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-S})$ cuya estructura cambia de prisma trigonal a pirámide trigonal donde el vértice es el átomo de azufre además de que aparece un tercer átomo de H como puente entre los átomos de rutenio.

3.6.6 Reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ con Dibenzotiofeno (DBT)^{29,63}

La reacción fue la siguiente:



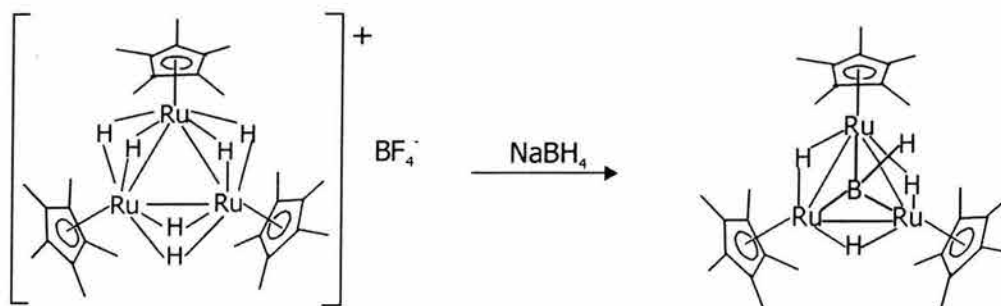
Ec. 3.33

La obtención del bifenilo libre (64% de rendimiento), nuevamente, se debe a la ruptura de los dos enlaces C-S del dibenzotiofeno. No fue posible aislar ningún intermediario, aunque los autores suponen que debido al impedimento estérico que representa un segundo un anillo bencénico en comparación con el benzotiofeno, la reacción procede por una ruta diferente a la sugerida en la sección 3.6.5.

El cúmulo azufrado que se obtiene como segundo producto es el mismo que en la hidrogenación del $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ que se describe en la sección 3.6.5 y en la ecuación 3.32.

3.6.7 Reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-BH})$ con Benzotiofeno (BT)²⁸

La reacción fue la siguiente:



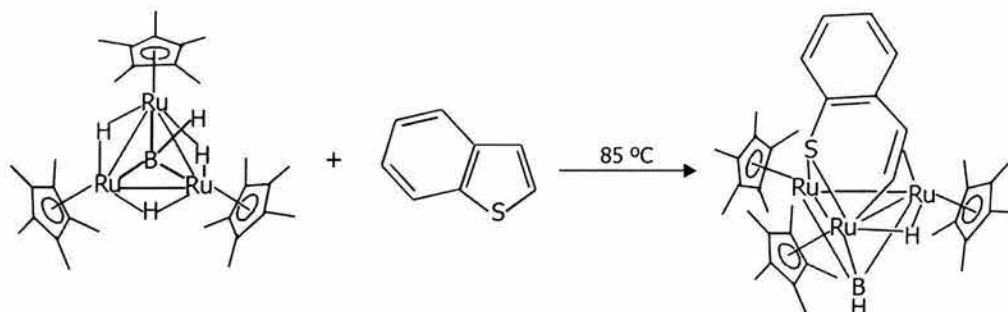
Ec. 3.34

El producto obtenido se caracterizó por RMN: ¹H, ¹³C y ¹¹B.

El compuesto sintetizado fue el $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-BH})$. Es un cúmulo trinuclear con estructura triangular, en cada vértice hay un átomo de rutenio. El átomo de boro se encuentra posicionado por encima del plano triangular y está enlazado con los tres átomos metálicos que además tienen tres átomos de H como puentes entre ellos y tres enlaces Ru-Ru. La posición que ocupa el átomo de boro en el cúmulo ejerce un efecto considerable sobre todo el entorno electrónico de éste, lo que modifica la capacidad de coordinación del mismo y, por lo tanto, su reactividad. Además de que, al parecer, los tres enlaces que presenta con los átomos de rutenio aumentan la dificultad de romper los enlaces metal-metal, lo que le confiere mayor firmeza al complejo.

La finalidad de llevar a cabo esta síntesis fue visualizar los posibles cambios en las estructuras y en las propiedades electrónicas y de reactividad del polihidruro reportado como materia prima por los autores de las reacciones descritas en las secciones 3.6.5 y 3.6.6 (entre otros). Una vez que consiguieron obtener el complejo con boro, realizaron la reacción con benzotiofeno.

La reacción se representa a continuación:



Ec. 3.35

El compuesto obtenido se caracterizó por RMN (^1H y ^{13}C) y rayos X.

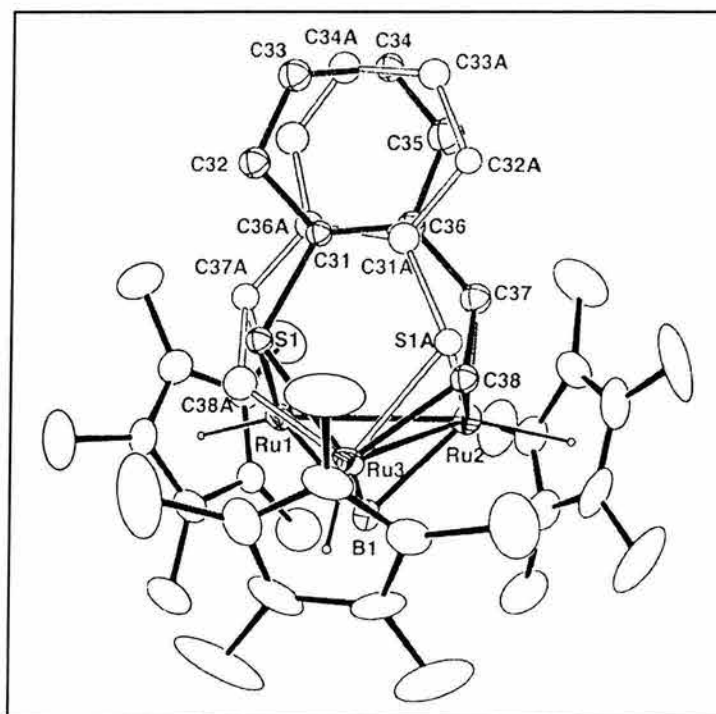


Fig. 3.35. Estructura molecular de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-BH})(\text{SC}_8\text{H}_6)$

El producto fue el complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-BH})(\text{SC}_8\text{H}_6)$, de color morado oscuro y con rendimiento del 31%. En el estudio de rayos X el cristal se

observó distorsionado (átomos S1A y C31A-C38A; S1:S1A = 59.0:41.0). Su estructura (Fig. 3.35) es muy similar a la del intermediario **G** descrito en la sección 3.6.5: un plano triangular definido por los átomos de rutenio (con tres enlaces metal-metal) y el átomo de boro con tres enlaces B-Ru por encima del plano además de que queda un solo átomo de H como puente entre dos átomos metálicos. Uno de los átomos de rutenio se ha incorporado al benzotiofeno al romperse un enlace C-S, de tal manera que el átomo metálico ahora presenta un enlace Ru-S y otro Ru-C. Un segundo átomo de rutenio está coordinado de forma $\eta^2\text{C}=\text{C}$ con esa misma parte del anillo y el tercer átomo metálico presenta coordinación $\eta^1\text{S}$. Así, la estructura que se tiene ahora es la de un benzotiorutenociclo, que es resultado de la adición oxidativa de uno de los enlaces C(olefínico)-S a uno de los átomos de rutenio. Es probable que la posición del átomo de boro con respecto al plano triangular inhiba la ruptura del enlace C(aromático)-S.

CONCLUSIONES

“Harry sonrió tímidamente. Provocar un tumulto en la clase de Pociones de Snape era tan arriesgado como pegarle un puñetazo en el ojo a un dragón dormido.”

*Harry Potter y la Cámara Secreta
J. K. Rowling*

Conclusiones

1. Generales

✓ Los compuestos organoazufrados aromáticos (tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, libres y con sustituyentes alquilo) son resistentes a la actual HDS como consecuencia de su carácter aromático, lo que los convierte en un reto debido a las estrictas regulaciones ambientales que se han publicado y que tendrán vigencia en muy poco tiempo (hidrodesulfurización profunda).

✓ La catálisis homogénea, particularmente con catalizadores organometálicos, se ha convertido en una opción para el estudio profundo de la HDS debido, entre otras cosas, a que es más fácil monitorear las reacciones por medio de espectroscopias al existir una sola fase. Así, se han incrementado los conocimientos acerca del mecanismo de la hidrodesulfurización.

✓ Por lo tanto, se han establecido modelos de HDS que han permitido visualizar que ésta involucra principalmente cuatro aspectos:

- Los sitios activos presentes en el catalizador, considerando posibles cambios en los número de coordinación y oxidación del centro metálico del mismo.

- La activación y adsorción del hidrógeno por parte del catalizador y que implica la ruptura homolítica o heterolítica del H_2 .

- La quimisorción del organoazufrado, es decir, la coordinación del organoazufrado al catalizador, que puede ser de las formas η^1S , $\eta^2C=C$, $\eta^3S,C=C$, $\eta^4C=C$, $C=C$ y η^5 para tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, además de η^6 para benzotiofenos y dibenzotiofenos.

- Una vez llevados a cabo los dos anteriores, la hidrogenación de enlaces $C=C$ y la hidrogenólisis de enlaces $C-S$.

✓ La definición de los tres últimos aspectos lleva a pensar que se requieren varios sitios activos o de coordinación (que quizá sean específicos), por parte del catalizador para que se lleve a cabo la HDS, lo que convierte a los cúmulos organometálicos en candidatos ideales. Esto se debe a que presentan al menos tres centros metálicos insaturados capaces de coordinarse de manera múltiple y de

realizar transferencias múltiples de electrones, por lo que pueden desulfurar moléculas tiofénicas de manera eficiente.

✓ Existe la teoría de que cuando los organoazufrados se enlazan únicamente por el átomo de azufre, ocurre la eliminación directa de éste. En cambio, aquellos que se enlazan también por una nube π (anillo), pasan primero por la hidrogenación de los anillos (parcial o total), con la finalidad de suprimir el impedimento estérico que impide la interacción con el azufre para después eliminarlo.

2. Específicas a Cúmulos

✓ Los metales de transición más activos frente a la hidrodeshidrosulfuración son los de la segunda y tercera series de transición, pero en el caso de los cúmulos organometálicos los destacados son el cobalto, el hierro, el molibdeno, el renio, el osmio y el rutenio, además del iridio, el cromo y el rodio.

✓ Son pocos los ejemplos que se conocen de eliminación total del azufre de los organoazufrados en los cuales se obtenga como producto un compuesto orgánico libre como resultado de la ruptura de dos enlaces C-S e hidrogenólisis, aunque destacan por su eficacia. Son los siguientes:

- La reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ con benzotiofeno e H_2 para dar etilbenceno.

- La reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ con dibenzotiofeno para obtener bifenilo.

- La reacción de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ e H_2 con 2-metilbenzotiofeno y 3-metilbenzotiofeno para dar n-propilbenceno e isopropilbenceno.

- La reacción de $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$ e H_2 con tiofeno para obtener etano, eteno, propano, propeno, butano y buteno.

- La reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ e H_2 con benzotiofeno para obtener etilbenceno, 2-etilbencenetiolo, bis-(2-etilfenil)-sulfuro y bis-(2-etilfenil)-disulfuro.

✓ En las reacciones de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, tetrahidrotiofeno y viniltetrahidrotiofeno, los productos son resultado de la activación y ruptura de enlaces C-H adyacentes al átomo de azufre

por lo que solamente se tiene a los organoazufrados como ligantes coordinados al complejo. Es probable que esto sea el primer paso de las reacciones del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, pero no es posible observarlo debido a la velocidad de las mismas.

✓ En las reacciones de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ y $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$ con dibenzotiofeno, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ con benzotiofeno, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con tiofeno, 2-metilbenzotiofeno y 3-metilbenzotiofeno, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T})$ y $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C},\text{S}2,5\text{-Me}_2\text{T})$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con benzotiofeno y dibenzotiofeno, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con $\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})$, los productos son resultado de la eliminación del átomo de azufre de los heterociclos por la ruptura de los dos enlaces C-S y el fragmento orgánico se incorpora al complejo.

✓ En las reacciones de $\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$ con benzotiofeno y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-BH})$ con benzotiofeno, los productos tienen incorporada la molécula organoazufrada debido a la ruptura de un enlace C-S.

✓ El estudio derivado de las reacciones de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T})$ y $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C},\text{S}2,5\text{-Me}_2\text{T})$ llevó a proponer un mecanismo alternativo de la HDS que no involucra una hidrogenación como uno de los pasos iniciales.

✓ Los resultados obtenidos a partir del estudio de la reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con $\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})$ fueron la base para proponer que al menos dos centros metálicos diferentes actuaban durante la reacción: uno que reemplazaba al átomo de azufre en el anillo tiofénico y otro que estabilizaba al residuo orgánico. Además de que se consideraba la importancia de los enlaces C-M formados ya que al ser más susceptibles a la hidrogenólisis había más posibilidades de liberar al residuo orgánico.

✓ Ninguno de los modelos establecidos con cúmulos organometálicos y compuestos organoazufrados aromáticos ha podido implantarse a niveles industriales, aunque es un hecho innegable que los cúmulos tienen amplias posibilidades de convertirse, en poco tiempo, en los catalizadores de la hidrodesulfurización profunda debido a sus cualidades electrónicas.

BIBLIOGRAFÍA

“—Exacto — dijo Dumbledore, volviendo a sonreír—. Eso es lo que te diferencia de Tom Ryddle. Son nuestras elecciones, Harry, las que muestran lo que somos, mucho más que nuestras habilidades.”

*Harry Potter y la Cámara Secreta
J. K. Rowling*

Bibliografía

- ¹ Sánchez-Delgado, R. A. *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*. Published by Kluwer Academic Publishers. The Netherlands, 2002.
- ² Vivic, D. A., Jones, W. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 1912.
- ³ Reynolds, M. A., Guzei, I. A., Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1689.
- ⁴ García, J. J., Arévalo, A., Capella, S., Chehata, A., Hernández, M., Montiel, V., Picazo, G., Del Río, F., Toscano, R. A., Adams, H., Maitlis, P. M. *Polyhedron* **1997**, *16*, 3185.
- ⁵ Dullaghan, C. A., Zhang, X., Walther, D., Carpenter, G. B., Sweigart, D. A., Meng, Q. *Organometallics* **1997**, *16*, 5604.
- ⁶ Segawa, K., Takahashi, K., Satoh, S. *Catal. Today* **2000**, *63*, 123.
- ⁷ Vivic, D. A., Jones, W. D. *Organometallics* **1998**, *17*, 3411.
- ⁸ Yang, R. T., Hernández-Maldonado, A. J. Yang, F. H. *Science* **2003**, *301*, 79.
- ⁹ Palmer, M. S., Harris, S. *Organometallics* **2000**, *19*, 2114.
- ¹⁰ Kiriakidou-Kazemifar, N. K., Haukka, M., Pakkanen, T. A., Tunik, S. P., Nordlandeer, E. *J. Organomet. Chem* **2001**, *623*, 65.
- ¹¹ Masters, C. *Homogeneous Transition-metal Catalysis*. Published by Chapman and Hall Ltd. London, 1981.
- ¹² Raybaud, P., Kresse, G., Hafner, J., Toulhoat, H. *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, *9*, 11085.
- ¹³ Jones, W. D., Chin, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 198.
- ¹⁴ Angelici, R. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 1260.
- ¹⁵ Chen, J., Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 199.
- ¹⁶ Jones, W. D. Chin, R. M. *Organometallics* **1992**, *11*, 2698.
- ¹⁷ Jones, W. D. Chin, R. M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 311.
- ¹⁸ Mills, R. C., Abboud, K. A., Boncella, J. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2001**, 1506.

- ¹⁹ Bianchini, C., Meli, A., Oberhauser, W., Vizza, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 671.
- ²⁰ Bianchini, C., Meli, A., Peruzzini, F., Vizza, F., Moneti, S., Herrera, V., Sánchez-Delgado, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4370.
- ²¹ García, J. J., Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12200.
- ²² García, J. J., Mann, B. E., Adams, H., Bailey, N. A., Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2179.
- ²³ Churchill, D. G., Bridgewater, B., Parkin, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 178.
- ²⁴ Jones, W. D., Chin, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 198.
- ²⁵ Vicić, D. A., Jones, W. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 1912.
- ²⁶ Reynolds, M. A., Guzei, I. A., Angelici, R. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2000**, 513.
- ²⁷ Dyson, P. J., McIndoe, J. S. *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*. Gordon and Breach Science Publishers. The Netherlands, 2000.
- ²⁸ Okamura, R., Tada, K., Matsubara, K., Oshima, M., Suzuki, H. *Organometallics* **2001**, *20*, 4772.
- ²⁹ Suzuki, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1009.
- ³⁰ Riaz, U., Curnow, O. J., Curtis, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4357.
- ³¹ Dullaghan, C. A., Zhang, X., Greene, D. L., Carpenter, G. B., Sweigart, D. A., Camiletti, C., Ralaseelan, E. *Organometallics* **1998**, *17*, 3316.
- ³² Zhang, X., Dullaghan, C. A., Watson, E. J., Carpenter, G. B., Sweigart, D. *Organometallics* **1998**, *17*, 2067.
- ³³ Chen, J., Angelici, R. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 5721.
- ³⁴ Bird, P. H., Fraser, A. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 103.
- ³⁵ Khattab, S. A.; Markó, L.; Bor, G.; Markó, B. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 373.
- ³⁶ Kaesz, H. D., King, R. B., Manuel, T. A., Nichols, L. D., Stone, F. G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4749.
- ³⁷ Weiss, E., Dettlaff, G. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 213.
- ³⁸ Weiss, E., Hübener, P. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 105.

- ³⁹ Ogilvy, A. E., Draganjac, M., Rauchfuss, T. B., Wilson, S. R. *Organometallics* **1988**, *7*, 1171.
- ⁴⁰ Bianchini, C., Meli, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 801.
- ⁴¹ King, R. B., Stone, F. G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4557.
- ⁴² King, R. B., Treichel, P. M., Stone, F. G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3600.
- ⁴³ Chen, J., Angelici, R. J. *Organometallics* **1989**, *8*, 2277.
- ⁴⁴ Chen, J., Daniels, L. M., Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2544.
- ⁴⁵ Luo, S., Ogilvy, A. E., Rauchfuss, T. B., Rheingold, A. L., Wilson, S. R. *Organometallics* **1991**, *10*, 1002.
- ⁴⁶ Riaz, U., Curnow, O. J., Curtis, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1416.
- ⁴⁷ Curtis, M. D., Druker, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1027.
- ⁴⁸ Arce, A. J., De Sanctis, Y., Deeming, A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 371.
- ⁴⁹ Deeming, A. J., Arce, A. J., De Sanctis, Y., Day, M. W., Hardcastle, K. *Organometallics* **1989**, *8*, 1408.
- ⁵⁰ Arce, A. J., Deeming, A. J., De Sanctis, Y., Machado, R., Manzur, J., Rivas, C. *J. Chem. Soc., Chem. Común.* **1990**, 1568.
- ⁵¹ Arce, A. J., Manzur, J., Marquez, M., De Sanctis, Y. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, 177.
- ⁵² Adams, R. D., Qu, X. *Organometallics* **1995**, *14*, 2238.
- ⁵³ Arce, A. J., Karam, A., De Sanctis, Y., Capparelli, M. V., Deeming, A. J. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 277.
- ⁵⁴ Adams, R. D., Pompeo, M. P., Wu, W., Yamamoto, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8207.
- ⁵⁵ Adams, R. D., Kwon, O-S., Perrin, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 223.
- ⁵⁶ Reynolds, M. A., Guzei, I. A., Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2191.
- ⁵⁷ Wang, S. R., Wang, S. L., Cheng, C. P. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, 215.
- ⁵⁸ Saillant, R. B., Barcelo, G., Kaesz, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5739.
- ⁵⁹ Wilson, R. D., Bau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4687.
- ⁶⁰ Arce, A. J., Arrojo, P., Deeming, A. J., De Sanctis, Y. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2423.

- ⁶¹ Arce, A. J., De Sanctis, Y., Karam, A., Deeming, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1381.
- ⁶² Chohata, A., Oviedo, A., Arévalo, A., Bernès, S., García, J. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 1585.
- ⁶³ Matsubara, K., Okamura, R., Tanaka, M., Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1108.

ANEXO I

—¡Queridos míos! ¿Quién de los dos se ha levantado primero? ¿Quién?

—No sé —dijo Ron, mirando a Harry con inquietud.

—Dudo que haya mucha diferencia —dijo la profesora McGonagall fríamente—. A menos que un loco con un hacha esté esperando en la puerta para matar al primero que salga al vestíbulo.”

*Harry Potter y el Prisionero de Azkaban
J. K. Rowling*

Datos Cristalográficos

En este anexo se presentan los datos cristalográficos de los productos descritos así como los datos de distancias y ángulos de enlace relevantes publicados como más importantes por los autores.

A.1 (η^6 -benceno) $\text{Co}_4(\text{CO})_9$

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ✓ PM = 565.78 g/mol ✓ Tipo de celda: Romboedral ✓ Grupo espacial: $R\bar{3}$ ✓ a = 9.798(3) Å ✓ $\alpha = 82.95(1)^\circ$ ✓ V = 920.8 Å³ ✓ Z = 2 ✓ Densidad_{calc} = 2.04 g/cm³ | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Densidad_{obs} = 1.99(1) g/cm³ ✓ Tamaño del cristal: 0.1 x 0.1 x 0.1 mm ✓ Número de reflexiones medidas = 2693 ✓ Barrido: 2.0° ✓ Intervalo de 2θ: 4 - 45° ✓ R₁ = 0.085 ✓ R_w = 0.079 |
|--|--|

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Co(1)-Co(4)	2.485(1)	Co(2)-CB(2)	1.911(10)
Co(1)-Co(2)	2.457(2)	Co(4)-C(3)	2.141(13)
Co(1)-CB(3)	1.939(9)	Co(4)-C(4)	2.147(15)
Co(1)-CB(1)	1.939(9)	C(3)-C(4)	1.373(21)
Co(4)-C(1)	2.122(10)	C(4)-C(5)	1.413(22)
Co(4)-C(2)	2.122(3)	Co(3)-Co(4)	2.472(2)
C(1)-C(2)	1.387(18)	Co(3)-Co(1)	2.456(2)
C(2)-C(3)	1.394(18)	Co(3)-CB(2)	1.949(11)
Co(2)-Co(4)	2.477(2)	Co(3)-CB(3)	1.926(12)
Co(2)-Co(3)	2.451(2)	Co(4)-C(5)	2.178(14)
Co(2)-CB(1)	1.946(11)	Co(4)-C(6)	2.171(12)
C(6)-C(1)	1.402(18)	C(5)-C(6)	1.391(19)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Co(1)-Co(4)-Co(2)	59.25(4)	Co(4)-Co(2)-CB(1)	78.0(4)
Co(4)-Co(1)-Co(2)	60.37(4)	Co(4)-Co(2)-CB(2)	74.4(3)
Co(4)-Co(1)-Co(3)	60.37(4)	Co(1)-Co(2)-CB(1)	48.4(3)
Co(4)-Co(1)-CB(3)	76.7(3)	Co(1)-Co(2)-CB(2)	109.9(4)
Co(1)-Co(4)-CB(1)	77.0(3)	Co(1)-Co(2)-Co(3)	60.06(5)
Co(3)-Co(1)-CB(3)	50.6(3)	Co(3)-Co(4)-Co(1)	59.33(5)
Co(3)-Co(1)-CB(1)	110.3(3)	Co(4)-Co(3)-Co(1)	60.71(5)
Co(3)-Co(1)-Co(2)	60.00(4)	Co(4)-Co(3)-Co(2)	60.40(5)
CB(3)-Co(1)-CB(1)	153.2(4)	Co(4)-Co(3)-CB(2)	73.9(4)
CB(3)-Co(1)-Co(2)	109.7(3)	Co(4)-Co(3)-CB(3)	74.0(4)
Co(2)-Co(4)-Co(3)	59.38(5)	Co(2)-Co(3)-CB(2)	49.9(3)
Co(4)-Co(2)-Co(3)	60.22(5)	Co(2)-Co(3)-CB(3)	109.1(4)
Co(4)-Co(2)-Co(1)	60.65(5)	CB(2)-Co(3)-Co(1)	108.5(4)

A.2 (η^6 -DBT)Co₄(CO)₉

- ✓ PM = 672.08 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínica
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/c$ (No. 14)
- ✓ a = 11.076(6) Å
- ✓ b = 14.453(9) Å
- ✓ c = 14.188(6) Å
- ✓ β = 91.41(4)°
- ✓ V = 2270(2) Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ T = 20 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 1.966 g/cm³
- ✓ Tamaño del cristal: 0.2 x 0.2 x 0.3 mm
- ✓ Radiación: Mo K α (λ = 0.71069 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 2966
- ✓ Barrido: ω - 2 θ
- ✓ Intervalo de 2 θ : 5 – 45°
- ✓ R₁ = 0.042
- ✓ R_w = 0.049

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Co(1)-Co(2)	2.461(2)	Co(2)-Co(3)	2.468(2)
Co(1)-Co(4)	2.477(2)	Co(1)-Co(3)	2.443(2)
Co(2)-Co(4)	2.481(2)	Co(3)-Co(4)	2.473(2)
Co(4)-C(10)	2.188(10)	C(10)-C(11)	1.39(1)
Co(4)-C(11)	2.15(1)	C(11)-C(12)	1.37(1)
Co(4)-C(12)	2.12(1)	C(12)-C(13)	1.40(1)
Co(4)-C(13)	2.11(1)	C(13)-C(14)	1.41(1)
Co(4)-C(14)	2.147(10)	C(14)-C(15)	1.41(1)
Co(4)-C(15)	2.178(10)	C(16)-C(17)	1.38(1)
S(1)-C(10)	1.77(1)	C(17)-C(18)	1.38(2)
S(1)-C(21)	1.77(1)	C(18)-C(19)	1.36(2)
C(10)-C(15)	1.42(1)	C(19)-C(20)	1.36(2)
C(15)-C(16)	1.47(1)	C(20)-C(21)	1.38(2)
C(16)-C(21)	1.39(1)		

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Co(2)-Co(1)-Co(3)	60.43(6)	Co(2)-Co(1)-Co(4)	60.32(6)
Co(2)-Co(4)-Co(3)	59.76(6)	Co(1)-Co(2)-Co(3)	59.42(6)
Co(1)-C(3)-Co(2)	79.1(5)	Co(2)-C(6)-Co(3)	78.6(5)
Co(1)-C(9)-Co(3)	79.7(4)	C(10)-S(1)-C(21)	93.3(6)

A.3 Fe₂(C₄H₄)(CO)₆

- ✓ PM = g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínica
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/c$
- ✓ $\beta = 107.6 (2)^\circ$
- ✓ $V = 1158 \text{ \AA}^3$
- ✓ Tamaño del cristal: 0.2 X 0.2 X 0.4 mm

- ✓ a = 11.61(1) Å
 ✓ b = 6.40 (1) Å
 ✓ c = 16.35 (1) Å
- ✓ Número de reflexiones medidas = 2056
 ✓ Barrido: $\theta - 2\theta$
 ✓ $R_w = 0.058$

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Fe(1)-Fe(2)	2.515(1)	Fe(2)-C(3)	2.112(7)
Fe(1)-C(1)	1.953(5)	Fe(2)-C(4)	2.082(7)
Fe(1)-C(4)	1.938(6)	Fe(2)-C(5)	1.779(7)
Fe(1)-C(5)	2.508(4)	Fe(2)-C(6)	1.785(7)
Fe(1)-C(8)	1.814(7)	Fe(2)-C(7)	1.772(6)
Fe(1)-C(9)	1.823(5)	C(1)-C(2)	1.368(9)
Fe(1)-C(10)	1.744(5)	C(2)-C(3)	1.412(9)
Fe(2)-C(1)	2.080(4)	C(3)-C(4)	1.405(9)
Fe(2)-C(2)	2.111(7)		

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
C(1)-Fe(1)-C(4)	79.3(3)	Fe(1)-C(1)-C(2)	117.5(5)
C(1)-Fe(1)-C(8)	92.8(3)	C(1)-C(2)-C(3)	113.0(7)
C(1)-Fe(1)-C(10)	92.0(3)	C(2)-C(3)-C(4)	112.5(7)
C(4)-Fe(1)-C(9)	91.6(3)	C(3)-C(4)-Fe(1)	116.6(6)
C(8)-Fe(1)-C(9)	94.4(3)	Fe(1)-C(8)-O(8)	178.5(7)
C(10)-Fe(1)-C(8)	96.7(3)	Fe(1)-C(9)-O(9)	176.5(7)
C(5)-Fe(2)-C(6)	97.0(4)	Fe(1)-C(10)-O(10)	176.9(6)
C(5)-Fe(2)-C(7)	95.7(4)	Fe(1)-C(5)-Fe(2)	69.1(6)
C(6)-Fe(2)-C(7)	93.7(4)	Fe(2)-C(5)-O(5)	167.3(7)
C(3)-Fe(2)-C(4)	39.1(3)	Fe(2)-C(6)-O(6)	179.1(7)
C(1)-Fe(2)-C(2)	38.1(3)	Fe(2)-C(7)-O(7)	179.3(8)

A.4 Fe₂(C₄H₃MeS)(CO)₆

- ✓ PM = 377.92 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínica
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/c$
- ✓ a = 7.843(2) Å
- ✓ b = 15.101(5) Å
- ✓ c = 12.874(4) Å
- ✓ $\beta = 114.39(2)^\circ$
- ✓ V = 1388.7 Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ Densidad_{calc} = 1.807 g/cm³
- ✓ Tamaño del cristal: 0.75 x 0.2 x 0.15 mm
- ✓ Radiación: Mo K α ($\lambda = 0.71073$ Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 2048
- ✓ Barrido: $\theta - 2\theta$

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Fe(1)-Fe(2)	2.545(1)	C(4)-C(5)	1.488(6)
Fe(1)-S	2.263(1)	Fe(1)-C(6)	1.775(5)
Fe(2)-S	2.257(7)	Fe(1)-C(7)	1.797(5)
Fe(1)-C(1)	1.937(3)	Fe(1)-C(8)	1.820(5)
Fe(2)-C(1)	2.069(4)	Fe(2)-C(9)	1.796(4)
Fe(2)-C(2)	2.166(5)	Fe(2)-C(10)	1.792(5)
S-C(4)	1.785(5)	Fe(2)-C(11)	1.810(5)
C(1)-C(2)	1.423(7)	C(6)-O(6)	1.128(6)
C(2)-C(3)	1.472(7)	C(7)-O(7)	1.132(6)
C(3)-C(4)	1.333(7)	C(8)-O(8)	1.148(6)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
C(1)-Fe(1)-S	86.8(2)	C(10)-Fe(2)-C(11)	103.5(2)
C(1)-Fe(1)-C(6)	93.4(2)	Fe(1)-S-C(4)	106.2(2)
C(1)-Fe(1)-C(7)	87.7(2)	Fe(1)-S-Fe(2)	68.6(1)
C(1)-Fe(1)-C(8)	165.6(2)	Fe(2)-S-C(4)	102.3(2)
S-Fe(1)-C(6)	100.5(2)	Fe(1)-C(1)-C(2)	125.8(4)
S-Fe(1)-C(7)	160.6(2)	C(1)-C(2)-C(3)	122.2(5)
S-Fe(1)-C(8)	89.1(2)	C(2)-C(3)-C(4)	121.9(5)

A.5 Fe₂(PPh₃)(C₈H₆S)(CO)₅

- ✓ PM = g/mol
- ✓ Tipo de celda: Triclínico
- ✓ Grupo espacial: $\bar{P}1$
- ✓ a = 12.498(2) Å
- ✓ b = 13.138(2) Å
- ✓ c = 10.618(2) Å
- ✓ α = 113.00(1)°
- ✓ β = 11.22(1)°
- ✓ γ = 100.37(1)°
- ✓ V = 1386.1(4) Å³
- ✓ Z = 2
- ✓ Densidad_{calc} = 1.552 g/cm³
- ✓ Tamaño del cristal: 0.2 x 0.3 x 0.36 mm
- ✓ Radiación: Mo K α (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 4276
- ✓ Barrido: $\omega/2\theta$
- ✓ Intervalo de 2 θ : 3 - 46°
- ✓ R₁ = 0.030
- ✓ R_w = 0.031

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Fe(1)-Fe(2)	2.550(2)	Fe(1)-S	2.297(2)
Fe(2)-S	2.254(2)	Fe(2)-C(1)	1.981(3)
Fe(1)-C(1)	2.127(4)	C(1)-C(2)	1.299(5)
Fe(1)-C(2)	2.197(4)	C(2)-C(8)	1.490(4)
S-C(3)	1.779(3)	Fe(1)-C(9)	1.805(4)
C(3)-C(8)	1.398(4)	Fe(1)-C(11)	1.788(4)
Fe(1)-C(10)	1.787(4)	Fe(2)-C(13)	1.789(4)
Fe(2)-C(12)	1.763(4)		

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Fe(2)-Fe(1)-S	55.11(7)	S-Fe(1)-C(2)	80.72(9)
Fe(2)-Fe(1)-C(2)	78.03(10)	C(1)-Fe(1)-C(2)	34.9(1)
Fe(2)-Fe(1)-C(10)	100.9(1)	Fe(1)-Fe(2)-S	56.72(7)
S-Fe(1)-C(1)	80.17(10)	Fe(1)-Fe(2)-C(1)	54.2(1)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
S-Fe(1)-C(9)	104.7(1)	Fe(1)-Fe(2)-C(13)	102.8(1)
S-Fe(1)-C(11)	86.7(1)	S-Fe(2)-C(1)	84.4(1)
C(1)-Fe(2)-C(13)	155.0(2)	S-Fe(2)-C(13)	90.4(1)
Fe(1)-S-Fe(2)	68.17(7)	Fe(1)-S-C(3)	100.9(1)
Fe(2)-S-C(3)	111.1(1)	Fe(1)-C(1)-Fe(2)	76.7(1)
Fe(1)-C(1)-C(2)	75.5(2)	Fe(2)-C(1)-C(2)	131.3(3)
Fe(1)-C(2)-C(1)	69.6(2)	Fe(2)-C(1)-C(8)	108.4(2)
C(1)-C(2)-C(8)	126.1(3)	S-C(3)-C(8)	115.4(2)
C(2)-C(8)-C(3)	118.6(3)	Fe(2)-Fe(1)-C(1)	49.08(9)

A.6 Cp*Ir(η^4 -2,5-Me₂T)

- ✓ PM = 439.63 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Ortorrómbica
- ✓ Grupo espacial: $P2_12_12_1$
- ✓ a = 10.954(3) Å
- ✓ b = 11.623(1) Å
- ✓ c = 12.513(1) Å
- ✓ V = 1593.1(5) Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ T = 22 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 1.833 g/cm³
- ✓ Radiación: Mo K α
- ✓ Número de reflexiones medidas = 3062
- ✓ R₁ = 0.0300
- ✓ R_w = 0.0391

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
C(2)-S	1.76(2)	C(4)-C(5)	1.46(2)
C(5)-S	1.79(2)	C(1)-C(2)	1.51(2)
C(2)-C(3)	1.43(2)	C(5)-C(6)	1.57(3)
C(3)-C(4)	1.39(2)		

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
C(2)-S-C(5)	80.8(6)	C(4)-C(5)-C(6)	118(2)
C(1)-C(2)-C(3)	117(2)		

A.7 Cp*Ir(η^4 -2,5-Me₂T·Fe(CO)₄)

- ✓ M = 607.51 mol
- ✓ Tipo de celda: Triclínico
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/n$
- ✓ a = 9.096(1) Å
- ✓ b = 14.6197(8) Å
- ✓ c = 16.202(2) Å
- ✓ β = 101.584(5)°
- ✓ V = 2110.5(4) Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ T = -70 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 1.912 g/cm³
- ✓ Tamaño del cristal: 0.20 x 0.20 x 0.11 mm
- ✓ Radiación: Mo K α (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 3703
- ✓ Barrido: θ - 2 θ
- ✓ Intervalo de 2 θ : 4 - 50°
- ✓ R₁ = 0.0216
- ✓ R_w = 0.0308

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ir-C(2)	2.133(5)	C(1)-C(2)	1.508(8)
Ir-C(3)	2.135(5)	C(2)-C(3)	1.464(8)
Ir-C(4)	2.130(6)	C(3)-C(4)	1.421(8)
Ir-C(5)	2.123(5)	C(4)-C(5)	1.452(7)
Ir-C(11)	2.241(6)	C(5)-C(6)	1.517(8)
Ir-C(12)	2.235(5)	C(11)-C(12)	1.413(8)
Ir-C(13)	2.916(5)	C(11)-C(15)	1.427(8)
Ir-C(14)	2.195(5)	C(11)-C(21)	1.521(8)
Ir-C(15)	2.193(6)	C(12)-C(13)	1.435(8)
Fe-S	2.305(2)	C(12)-C(22)	1.537(8)
Fe-C(33)	1.793(6)	C(13)-C(14)	1.435(8)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Fe-C(34)	1.775(7)	C(13)-C(23)	1.512(8)
Fe-C(35)	1.792(6)	C(14)-C(15)	1.441(8)
Fe-C(36)	1.778(6)	C(14)-C(24)	1.514(8)
S-C(2)	1.811(6)	C(15)-C(25)	1.508(9)
S-C(5)	1.808(5)		

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
S-Fe-C(33)	84.9(2)	S-C(2)-C(5)	117.9(4)
S-Fe-C(35)	173.4(2)	S-C(2)-C(3)	109.1(4)
S-Fe-C(34)	93.5(2)	C(1)-C(2)-C(3)	125.0(5)
S-Fe-C(36)	90.4(2)	C(2)-C(3)-C(4)	110.0(5)
C(33)-Fe-C(35)	91.5(3)	C(3)-C(4)-C(5)	108.9(5)
C(33)-Fe-C(34)	111.8(3)	S-C(5)-C(4)	110.4(4)
C(33)-Fe-C(36)	128.7(3)	S-C(5)-C(6)	117.5(4)
C(35)-Fe-C(34)	93.0(3)	C(4)-C(5)-C(6)	124.8(5)
C(35)-Fe-C(36)	87.5(3)	C(12)-C(11)-C(15)	108.7(5)
C(34)-Fe-C(36)	119.5(3)	C(11)-C(12)-C(13)	107.9(5)
Fe-S-C(2)	114.3(2)	C(12)-C(13)-C(14)	108.3(5)
Fe-S-C(5)	116.8(2)	C(13)-C(14)-C(15)	107.1(5)
C(2)-S-C(5)	82.8(2)	C(11)-C(15)-C(14)	108.0(5)

A.8 Cp*Ir(C(Me)=CHCH=C(Me))[(μ -SFe(CO)₄]Fe(CO)₂

- ✓ PM = 719.38 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Ortorrómbico
- ✓ Grupo espacial: $P2_12_12_1$
- ✓ a = 9.6113(6) Å
- ✓ b = 13.743(2) Å
- ✓ Densidad_{calc} = 1.983 g/cm³
- ✓ Tamaño del cristal: 0.12 x 0.12 x 0.14mm
- ✓ Radiación: Mo K α (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 2415
- ✓ Barrido: θ - 2θ

- ✓ $c = 18.240(2) \text{ \AA}$
- ✓ $V = 2409.4(5) \text{ \AA}^3$
- ✓ $Z = 4$
- ✓ $T = -65 \text{ }^\circ\text{C}$

- ✓ Intervalo de 2θ : $4 - 50^\circ$
- ✓ $R_1 = 0.0336$
- ✓ $R_w = 0.0417$

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ir-Fe(1)	2.549(2)	Fe(1)-C(32)	1.76(2)
Ir-S	2.378(3)	Fe(2)-C(33)	1.75(2)
Fe(1)-S	2.222(4)	Fe(2)-C(34)	1.81(2)
Fe(2)-S	2.298(4)	Fe(2)-C(35)	1.81(2)
Ir-C(2)	2.02(1)	Fe(2)-C(36)	1.80(2)
Ir-C(5)	2.03(1)	Fe(2)-C(33)	1.52(2)
Ir-C(11)	2.21(1)	C(1)-C(2)	1.46(2)
Ir-C(12)	2.24(1)	C(2)-C(3)	1.45(2)
Ir-C(13)	2.22(1)	C(3)-C(4)	1.40(2)
Ir-C(14)	2.33(1)	C(4)-C(5)	1.52(2)
Ir-C(15)	2.31(1)	C(5)-C(6)	1.46(2)
Fe(1)-C(2)	2.07(1)	C(11)-C(12)	1.47(2)
Fe(1)-C(3)	2.10(2)	C(11)-C(15)	1.49(2)
Fe(1)-C(4)	2.16(1)	C(11)-C(21)	1.42(2)
Fe(1)-C(5)	2.19(1)	C(12)-C(13)	1.49(2)
Fe(1)-C(31)	1.75(2)	C(12)-C(22)	1.46(2)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Fe(1)-Ir-S	53.5(1)	S-Fe(2)-C(33)	91.6(5)
Ir-Fe(1)-S	59.3(1)	S-Fe(2)-C(34)	173.7(5)
Ir-S-Fe(1)	62.7(1)	S-Fe(2)-C(35)	88.4(5)
Ir-S-Fe(2)	124.0(2)	S-Fe(2)-C(36)	85.8(6)
Fe(1)-S-Fe(2)	118.7(2)	C(33)-Fe(2)-C(34)	89.7(7)
Fe(1)-Ir-C(2)	52.3(4)	C(33)-Fe(2)-C(35)	113.5(7)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Fe(1)-Ir-C(5)	55.9(4)	C(33)-Fe(2)-C(36)	129.8(8)
S-Ir-C(2)	102.8(4)	C(34)-Fe(2)-C(35)	96.7(7)
S-Ir-C(5)	76.7(4)	C(34)-Fe(2)-C(36)	88.7(7)
C(2)-Ir-C(5)	79.2(6)	C(35)-Fe(2)-C(36)	116.6(8)
Ir-Fe(1)-C(31)	150.4(6)	Ir-C(2)-C(1)	126(1)
Ir-Fe(1)-C(32)	113.5(5)	Ir-C(2)-C(3)	117(1)
C(31)-Fe(1)-C(32)	93.0(7)	Fe(1)-C(2)-C(1)	127(1)
S-Fe(1)-C(31)	104.5(6)	C(1)-C(2)-C(3)	116(1)
S-Fe(1)-C(32)	100.9(5)	C(2)-C(3)-C(4)	111(1)

A.9 Cp*Ir(C(Me)=CHCH=C(Me))(μ-CO)Fe(CO)₂

- ✓ PM = 547.44 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínico
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/c$
- ✓ a = 10.507(2) Å
- ✓ b = 8.4858(7) Å
- ✓ c = 21.331(6) Å
- ✓ β = 103.67(1)°
- ✓ V = 1847.9(7) Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ T = -70 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 1.968g/cm³
- ✓ Tamaño del cristal: 0.56 x 0.40 x 0.20mm
- ✓ Radiación: Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 3247
- ✓ Barrido: θ - 2θ
- ✓ Intervalo de 2θ: 4 - 50°
- ✓ R₁ = 0.0346
- ✓ R_w = 0.0415

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ir-Fe	2.5672(9)	Fe-C(31)	1.758(7)
Ir-C(2)	2.021(6)	Fe-C(32)	1.750(7)
Ir-C(5)	2.026(6)	Fe-C(33)	1.869(7)
Ir-C(11)	2.284(6)	C(1)-C(2)	1.53(1)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ir-C(12)	2.183(6)	C(2)-C(3)	1.41(1)
Ir-C(13)	2.201(6)	C(3)-C(4)	1.43(1)
Ir-C(14)	2.252(6)	C(4)-C(5)	1.41(1)
Ir-C(15)	2.302(7)	C(5)-C(6)	1.49(1)
Ir-C(33)	2.169(6)	C(11)-C(12)	1.470(8)
Fe-C(2)	(2.136)6	C(11)-C(15)	1.418(9)
Fe-C(3)	2.122(7)	C(11)-C(21)	1.501(9)
Fe-C(4)	2.112(6)	C(12)-C(13)	1.457(9)
Fe-C(5)	2.150(6)	C(12)-C(22)	1.502(9)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Fe-Ir-C(2)	53.9(2)	C(32)-Fe-C(33)	97.9(3)
Fe-Ir-C(5)	54.3(2)	Ir-C(2)-Fe	76.2(2)
Fe-Ir-C(33)	45.5(2)	Ir-C(2)-C(1)	124.1(5)
C(2)-Ir-C(5)	78.4(3)	Ir-C(2)-C(3)	117.2(5)
C(2)-Ir-C(33)	93.0(2)	Fe-C(2)-C(1)	125.9(4)
C(5)-Ir-C(33)	79.8(2)	C(1)-C(2)-C(3)	118.6(6)
Ir-Fe-C(2)	49.9(2)	C(2)-C(3)-C(4)	113.5(6)
Ir-Fe-C(5)	49.9(2)	C(3)-C(4)-C(5)	113.6(7)
Ir-Fe-C(31)	122.2(2)	C(4)-C(5)-C(6)	119.0(6)
Ir-Fe-C(32)	138.4(2)	Ir-C(5)-C(4)	117.1(5)
Ir-Fe-C(33)	55.9(2)	Ir-C(5)-C(6)	124.0(5)
C(31)-Fe-C(32)	91.2(3)	C(12)-C(11)-C(15)	107.4(6)
C(31)-Fe-C(33)	99.7(3)	C(11)-C(12)-C(13)	106.6(5)

A.10 Cp*Rh[η^5 -C₄Me₄Fe(CO)₃]

- ✓ PM = g/mol
- ✓ Tipo de celda: Ortorrómbico
- ✓ Grupo espacial: $Pn\bar{2}_1a$
- ✓ a = 14.9366(26) Å
- ✓ b = 15.6529(18) Å
- ✓ c = 8.7393(10) Å
- ✓ V = 2043.3(9) Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ T = 23 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 1.581g/cm³
- ✓ Radiación: Mo K α (λ = 0.17073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 5247
- ✓ Barrido: Wyckoff
- ✓ Intervalo de 2 θ : 4 - 55°
- ✓ R₁ = 2.45%
- ✓ R_w = 2.54%

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Rh-Fe	2.563(1)	Rh-C(5)	2.187(3)
Rh-CNT*	1.836(3)	Fe-C(1)	1.787(4)
Rh-C(4)	2.154(3)	Rh-C(6)	2.178(3)
Rh-C(7)	2.161(3)	Fe-C(4)	1.972(3)
Fe-C(7)	1.974(3)	C(7)-C(6)	1.428(5)
C(6)-C(5)	1.433(4)	C(5)-C(4)	1.419(4)
Fe-C(3)	1.789(4)	Fe-C(2)	1.769(4)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
CNT-Rh-Fe	136.1(1)	C(5)-C(6)-C(7)	113.2(3)
CNT-Rh-C(4)	142.8(1)	C(4)-Rh-Fe	48.5(1)
CNT-Rh-C(5)	145.6(1)	Fe-Rh-C(5)	74.3(1)
CNT-Rh-C(6)	144.8(1)	Fe-Rh-C(6)	74.7(1)
CNT-Rh-C(3)	142.1(1)	Fe-Rh-C(7)	48.5(1)
Rh-Fe-C(1)	105.7(1)	C(1)-Fe-C(2)	101.3(2)

* CNT = Centro del anillo de Cp*

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Rh-Fe-C(2)	142.6(1)	C(1)-Fe-C(3)	89.6(2)
Rh-Fe-C(3)	105.4(1)	Rh-Fe-C(4)	54.9(1)
C(2)-Fe-C(3)	100.1(2)	C(1)-Fe-C(4)	90.8(1)
Rh-Fe-C(7)	55.1(1)	C(3)-Fe-C(4)	159.5(1)
C(2)-Fe-C(4)	54.9(1)	C(2)-Fe-C(7)	97.9(1)
C(1)-Fe-C(7)	160.3(1)	Rh-C(4)-Fe	76.6(1)
C(3)-Fe-C(7)	91.7(1)	Rh-C(7)-Fe	76.4(1)
C(4)-Fe-C(7)	81.1(1)	C(6)-C(7)-Fe	115.4(2)
Fe-C(4)-C(5)	115.5(2)	Fe-C(4)-C(8)	125.5(2)
C(4)-C(5)-C(6)	113.7(3)	Fe-C(7)-C(11)	125.3(2)

A.11 Cp*Rh[(η^4 : η^1 -C₄Me₄S) Fe(CO)₄]

- ✓ PM = g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínica
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/n$
- ✓ a = 9.8747(23) Å
- ✓ b = 16.401(3) Å
- ✓ c = 14.983(3) Å
- ✓ β = 96.849(20)°
- ✓ V = 2409.3(9) Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ T = 23 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 1.492 g/cm³
- ✓ Radiación: Mo K α (λ = 0.17073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 5107
- ✓ Barrido: Wyckoff
- ✓ Intervalo de 2 θ : 4 - 52°
- ✓ R₁ = 3.57%
- ✓ R_w = 3.91%

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Rh-S	2.871(1)	Rh-C(5)	2.114(4)
Rh-C(6)	2.110(4)	Rh-C(7)	2.103(4)
Rh-C(8)	2.140(4)	Fe-S	2.303(1)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
S-C(5)	1.800(4)	S-C(8)	1.771(4)
C(5)-C(6)	1.418(6)	C(6)-C(7)	1.407(6)
C(7)-C(8)	1.446(6)	Fe-C(1)	1.772(5)
Fe-C(2)	1.761(5)	Fe-C(3)	1.792(5)
Rh-CNT*	1.852(4)	Fe-C(4)	1.804(5)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Rh-S-Fe	150.3(1)	CNT-Rh-C(8)	143.4(2)
CNT-Rh-C(5)	143.3(2)	CNT-Rh-S	145.3(1)
CNT-Rh-C(7)	148.2(2)	C(5)-Rh-C(8)	67.5(1)
C(5)-Rh-C(6)	39.2(2)	C(6)-Rh-C(7)	39.0(2)
C(5)-Rh-C(7)	65.6(1)	C(5)-S-C(8)	82.9(2)
Fe-S-C(5)	113.9(1)	S-C(5)-C(9)	116.2(3)
Fe-S-C(8)	116.1(1)	C(5)-C(6)-C(7)	108.0(4)
Rh-C(6)-C(5)	70.6(2)	Rh-C(7)-C(6)	70.7(2)
Rh-C(6)-C(10)	126.9(3)	Rh-C(8)-S	94.0(1)
Rh-C(8)-C(7)	68.7(2)	S-C(8)-C(12)	116.6(3)
Rh-C(8)-C(12)	128.5(3)	S-Fe-C(1)	174.5(2)
CNT-Rh-C(6)	147.0(2)	S-Fe-C(2)	86.0(2)
C(1)-Fe-C(2)	90.5(2)	S-Fe-C(3)	90.4(2)
C(1)-Fe-C(3)	94.8(2)	S-Fe-C(4)	89.0(2)
C(1)-Fe-C(4)	89.9(2)	C(3)-Fe-C(4)	118.5(2)
C(2)-Fe-C(3)	112.9(2)	C(2)-Fe-C(4)	128.3(2)

* CNT = Centro del plano definido por los átomos C(13) a C(17)

A.12 [Os₃(μ-H)₂(μ₃-C₄H₂S)(CO)₉]

- ✓ PM = 906.81 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínico
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/c$
- ✓ a = 16.315(2) Å
- ✓ b = 13.091(2) Å
- ✓ c = 17.347(2) Å
- ✓ β = 92.05(1)°
- ✓ V = 3702.6 Å³
- ✓ Z = 8
- ✓ T = 25 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 3.25 g/cm³
- ✓ Tamaño del cristal: 0.25 x 0.25 x 0.08mm
- ✓ Radiación: Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 2802
- ✓ R₁ = 0.046
- ✓ R_w = 0.050

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Os(1B)-Os(2B)	2.899(1)	Os(3B)-C(2B)	2.23(2)
Os(1B)-Os(3B)	2.860(1)	S(1B)-C(1B)	1.72(2)
Os(2B)-Os(3B)	2.836(1)	S(1B)-C(4B)	1.73(3)
Os(1B)-C(1B)	2.16(2)	C(1B)-C(2B)	1.38(3)
Os(2B)-C(2B)	2.17(2)	C(2B)-C(3B)	1.56(3)
Os(3B)-C(1B)	2.46(2)	C(3B)-C(4B)	1.30(3)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Os(2B)-Os(1B)-Os(3B)	59.01(2)	C(1B)-Os(3B)-C(2B)	33.9(7)
Os(2B)-Os(1B)-Os(3B)	59.80(2)	Os(1B)-C(1B)-Os(3B)	76.3(6)
Os(2B)-Os(1B)-Os(3B)	61.18(3)	Os(1B)-C(1B)-S(1B)	140(1)
Os(2B)-Os(1B)-C(1B)	68.4(5)	Os(1B)-C(1B)-C(2B)	112(1)
Os(3B)-Os(1B)-C(1B)	56.6(5)	Os(3B)-C(1B)-S(1B)	120(1)
Os(1B)-Os(2B)-C(2B)	69.8(5)	Os(3B)-C(1B)-C(2B)	64(1)
Os(3B)-Os(2B)-C(2B)	50.7(6)	Os(2B)-C(2B)-Os(3B)	80.4(8)
Os(1B)-Os(3B)-C(1B)	47.1(5)	Os(2B)-C(2B)-C(1B)	108(1)
Os(1B)-Os(3B)-C(2B)	69.9(6)	Os(2B)-C(2B)-C(3B)	139(1)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Os(2B)-Os(3B)-C(1B)	66.2(4)	Os(3B)-C(2B)-C(1B)	82(1)
Os(2B)-Os(3B)-C(2B)	48.8(5)	Os(3B)-C(2B)-C(3B)	120(1)

A.13 [Os₃(μ-H)(μ-C₄H₂MeS)(CO)₁₀]

- ✓ PM = 948.87 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínico
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/n$
- ✓ a = 10.032(2) Å
- ✓ b = 14.976(6) Å
- ✓ c = 13.916(5) Å
- ✓ β = 95.70(2)°
- ✓ V = 2080(1) Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ Densidad_{calc} = 3.03 g/cm³
- ✓ Tamaño del cristal: 0.18 x 0.12 x 0.28mm
- ✓ Radiación: Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 3998
- ✓ R₁ = 0.0609
- ✓ R_w = 0.0599

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Os(1)-Os(2)	2.816(2)	C(1)-C(2)	1.42(3)
Os(1)-Os(3)	2.859(2)	C(2)-C(3)	1.37(4)
Os(2)-Os(3)	2.883(2)	C(3)-C(4)	1.33(4)
Os(1)-C(1)	2.15(3)	C(4)-C(5)	1.42(4)
Os(2)-C(1)	2.35(3)	C(1)-S	1.72(3)
Os(2)-C(2)	2.82(3)	Os(1)···S	3.35(3)
Os(1)···C(2)	3.35(3)	Os(2)···S	3.53(3)
C(1)-S	1.78(3)		

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Os(1)-Os(2)-Os(3)	60.2(1)	Os(1)-Os(2)-C(1)	48.1(6)
Os(1)-Os(3)-Os(2)	58.7(1)	Os(2)-Os(1)-C(1)	54.6(7)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	61.1(1)	Os(1)-C(1)-Os(2)	77.3(9)
Os(3)-Os(1)-C(1)	91.9(7)	Os(1)-C(1)-S	117(1)
Os(3)-Os(2)-C(1)	87.3(7)	Os(2)-C(1)-S	117(1)

A.14 [Os₃(μ-H)(μ-C₈H₅S)(CO)₁₀]

- ✓ PM = 984.90 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínica
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/n$
- ✓ a = 7.668(2) Å
- ✓ b = 31.464(5) Å
- ✓ c = 9.452(2) Å
- ✓ β = 105.48(2)°
- ✓ V = 2197.8(8) Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ T = 20 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 2.98 g/cm³
- ✓ Radiación: Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 2563
- ✓ R₁ = 0.035
- ✓ R_w = 0.038

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Os(1)-Os(2)	2.843(1)	C(1)-C(2)	1.40(2)
Os(1)-Os(3)	2.8788(9)	C(2)-C(3)	1.46(2)
Os(1)-C(1)	2.41(1)	C(3)-C(4)	1.38(2)
Os(1)-C(2)	2.48(1)	C(3)-C(8)	1.39(2)
Os(2)-Os(3)	5.853(1)	C(4)-C(5)	1.36(2)
Os(2)-C(1)	2.14(1)	C(5)-C(6)	1.41(3)
S-C(1)	1.75(1)	C(6)-C(7)	1.34(3)
S-C(8)	1.71(2)	C(7)-C(8)	1.38(2)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	59.80(2)	C(4)-C(3)-C(8)	121(1)
Os(1)-Os(2)-Os(3)	60.72(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119(2)
Os(1)-Os(3)-Os(2)	59.48(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120(2)
C(1)-S-C(8)	95.0(8)	C(5)-C(6)-C(7)	122(2)
S-C(1)-C(2)	107(1)	C(6)-C(7)-C(8)	119(2)
C(1)-C(2)-C(3)	116(1)	S-C(8)-C(3)	112(1)
C(2)-C(3)-C(8)	110(1)	C(3)-C(8)-C(7)	120(2)

A.15 [Os₃(μ-H)₂(μ₃-C₈H₄S)(CO)₉]

- ✓ PM = 956.89 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Triclínica
- ✓ Grupo espacial: $\bar{P}1$
- ✓ a = 9.791(1) Å
- ✓ b = 14.576(2) Å
- ✓ c = 8.094(1) Å
- ✓ α = 95.44°
- ✓ β = 107.47(1)°
- ✓ γ = 95.23(1)°
- ✓ V = 1088.2(3) Å³
- ✓ Z = 2
- ✓ T = 20 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 2.92 g/cm³
- ✓ Radiación: Mo K α (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 2218
- ✓ R₁ = 0.024
- ✓ R_w = 0.027

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Os(1)-Os(2)	3.0581(7)	Os(3)-C(2)	2.27(1)
Os(1)-Os(3)	2.7600(7)	S-C(1)	1.75(1)
Os(1)-C(1)	2.07(1)	S-C(8)	1.74(1)
Os(2)-Os(3)	2.8522(7)	C(1)-C(2)	1.43(1)
Os(2)-C(2)	2.12(1)	C(2)-C(3)	1.46(1)
Os(3)-C(1)	2.42(1)		

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	58.44()	S-C(1)-C(2)	111.1(7)
Os(1)-Os(2)-Os(3)	55.54(2)	C(1)-C(2)-C(3)	11.5(9)
Os(1)-Os(3)-Os(2)	66.01(2)	C(2)-C(3)-C(8)	112.6(8)
C(1)-S-C(8)	92.7(5)	S-C(8)-C(3)	112.0(7)

A.16 [Os₃(μ-H)₂(μ₃-C₁₂H₆S)(CO)₉]

- ✓ PM = 1006.95 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínica
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/c$
- ✓ a = 9.262(9) Å
- ✓ b = 14.882(12) Å
- ✓ c = 17.589(15) Å
- ✓ β = 91.86(10)°
- ✓ V = 2422(4) Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ T = 22 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 2.761 g/cm³
- ✓ Tamaño del cristal: 0.32 x 0.18 x 0.14mm
- ✓ Radiación: Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 6120
- ✓ Barrido: ω - 2θ
- ✓ Intervalo de 2θ: 4 - 55°
- ✓ R₁ = 0.0374
- ✓ R_w = 0.0377

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Os(1)-Os(2)	2.858(3)	Os(1)-Os(3)	2.754(2)
Os(2)-Os(3)	3.017(2)	Os(1)-C(2a)	2.414(8)
Os(1)-C(3a)	2.297(8)	Os(2)-C(3a)	2.140(8)
Os(3)-C(2a)	2.107(8)	C(2a)-C(3a)	1.44(1)
S-C(1a)	1.742(8)	S-C(1b)	1.76(1)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	65.00(3)	Os(1)-Os(2)-Os(3)	55.83(4)
Os(1)-Os(3)-Os(2)	59.18(7)	Os(3)-Os(2)-C(3a)	68.0(2)
Os(2)-Os(1)-C(2a)	67.9(2)	Os(2)-Os(1)-C(3a)	47.5(2)
Os(3)-Os(1)-C(2a)	47.6(2)	Os(3)-Os(1)-C(3a)	71.5(2)
Os(1)-Os(2)-C(3a)	52.4(2)	Os(2)-Os(3)-C(2a)	68.1(2)
Os(1)-Os(3)-C(2a)	57.7(2)	C(2a)-Os(1)-C(3a)	35.6(3)
Os(1)-C(2a)-C(1a)	123.3(6)	Os(1)-C(3a)-C(4a)	121.0(6)
Os(1)-C(2a)-Os(3)	74.7(2)	Os(1)-C(3a)-Os(2)	80.1(3)
S-C(1a)-C(2a)	125.3(6)	S-C(1b)-C(2b)	125.4(8)

A.17 Os₃(C₄H₈S)₂(CO)₁₀

- ✓ PM = 1027.04 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Triclínica
- ✓ Grupo espacial: $\bar{P}1$
- ✓ a = 12.412(4) Å
- ✓ b = 12.658(2) Å
- ✓ c = 9.355(2) Å
- ✓ α = 108.86(2)°
- ✓ β = 112.04(3)°
- ✓ γ = 96.18(2)°
- ✓ V = 1245(1) Å³
- ✓ Z = 2
- ✓ T = 20 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 2.74 g/cm³
- ✓ Radiación: Mo K α (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 2681
- ✓ 2 θ máxima: 44.0°
- ✓ R₁ = 0.029
- ✓ R_w = 0.035

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Os(1)-Os(2)	2.8559(9)	Os(3)-C(33)	1.95(2)
Os(1)-Os(3)	2.8976(9)	Os(3)-C(34)	1.91(2)
Os(1)-S(1)	2.404(4)	S(1)-C(1)	1.79(2)
Os(1)-C(11)	1.88(1)	S(1)-C(4)	1.82(3)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Os(1)-C(12)	1.92(1)	S(2)-C(5)	1.82(2)
Os(1)-C(13)	1.93(1)	S(2)-C(8)	1.79(1)
Os(2)-Os(3)	2.8598(8)	C(1)-C(2)	1.15(1)
Os(2)-S(2)	2.404(3)	C(2)-C(3)	1.48(3)
Os(2)-C(21)	1.92(1)	C(3)-C(4)	1.41(3)
Os(2)-C(22)	1.93(1)	C(4)-C(5)	1.53(3)
Os(2)-C(23)	1.87(1)	C(5)-C(6)	1.40(3)
Os(3)-C(31)	1.88(2)	C(6)-C(7)	1.41(3)
Os(3)-C(32)	1.90(2)	C(7)-C(8)	1.52(3)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	59.61(2)	C(1)-S(1)-C(4)	93(1)
Os(2)-Os(1)-S(1)	154.7(1)	Os(2)-S(2)-C(5)	110.3(5)
Os(2)-Os(1)-C(11)	103.9(4)	Os(2)-S(2)-C(8)	112.1(5)
Os(3)-Os(1)-S(1)	95.1(1)	C(5)-S(2)-C(8)	94.3(8)
Os(1)-Os(2)-Os(3)	60.92(2)	S(1)-C(1)-C(2)	106(1)
Os(1)-Os(2)-C(22)	92.8(4)	C(1)-C(2)-C(3)	108(2)
Os(3)-Os(2)-S(2)	157.76(9)	C(2)-C(3)-C(4)	107(2)
S(2)-Os(2)-C(21)	85.2(4)	S(1)-C(4)-C(3)	104(2)
Os(1)-Os(3)-Os(2)	59.47(2)	S(2)-C(5)-C(6)	106(1)
Os(1)-Os(3)-C(33)	91.3(3)	C(5)-C(6)-C(7)	117(2)
Os(2)-Os(3)-C(31)	161.5(5)	C(6)-C(7)-C(8)	110(2)
Os(1)-S(1)-C(1)	113.3(6)	S(2)-C(8)-C(7)	107(1)

A.18 Os₃(μ -H)($\mu_7\eta^2$ -C₄H₇S)(CO)₁₀

- ✓ PM = 938.87 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínica
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/a$
- ✓ a = 12.975(2) Å
- ✓ b = 21.679(8) Å
- ✓ c = 21.865(4) Å
- ✓ β = 100.87(1)°
- ✓ V = 6040(5) Å³
- ✓ Z = 12
- ✓ T = 20 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 3.10 g/cm³
- ✓ Radiación: Mo K α (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 4129
- ✓ 2 θ máxima: 40.0°
- ✓ R₁ = 0.047
- ✓ R_w = 0.047

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Os(1)-Os(2)	2.905(2)	Os(2)-C(23)	1.85(3)
Os(1)-Os(3)	2.907(2)	Os(3)-S(1)	2.37(1)
Os(1)-C(11)	1.90(4)	Os(3)-C(31)	1.91(3)
Os(1)-C(12)	1.92(5)	Os(3)-C(32)	1.91(4)
Os(1)-C(13)	1.95(4)	Os(3)-C(33)	1.88(4)
Os(1)-C(14)	1.88(3)	S(1)-C(1)	1.81(2)
Os(2)-Os(3)	2.928(2)	S(1)-C(4)	1.78(3)
Os(2)-C(1)	2.33(2)	C(1)-C(2)	1.70(3)
Os(2)-C(21)	1.89(3)	C(2)-C(3)	1.52(4)
Os(2)-C(22)	1.92(4)	C(3)-C(4)	1.53(4)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	60.50(4)	S(1)-Os(3)-C(31)	92(1)
Os(2)-Os(1)-C(13)	102(1)	Os(3)-S(1)-C(1)	103.5(7)
Os(3)-Os(1)-C(12)	85(1)	Os(3)-S(1)-C(4)	113(1)
Os(1)-Os(2)-Os(3)	59.78(4)	C(1)-S(1)-C(4)	97(1)
Os(1)-Os(2)-C(23)	87.1(9)	Os(2)-C(1)-S(1)	104.0(7)
Os(3)-Os(2)-C(21)	114.6(9)	Os(2)-C(1)-C(2)	112(1)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Os(1)-Os(3)-Os(2)	59.72(4)	S(1)-C(1)-C(2)	105(1)
Os(1)-Os(3)-S(1)	84.8(2)	C(2)-C(3)-C(4)	108(2)
Os(2)-Os(3)-S(1)	75.6(2)	S(1)-C(4)-C(3)	106(2)
Os(2)-Os(3)-C(32)	99(1)		

A.19 Os₃(μ-H)(μ,η³-S(CH₂)₂CH=CH₂)(CO)₉

- ✓ PM = 910.86 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Ortorrómbica
- ✓ Grupo espacial: *Pabc*
- ✓ a = 16.556(4) Å
- ✓ b = 18.452(3) Å
- ✓ c = 12.490(3) Å
- ✓ V = 3815(3) Å³
- ✓ Z = 8
- ✓ T = 20 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 3.17 g/cm³
- ✓ Radiación: Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 1693
- ✓ 2θ máxima: 43.0°
- ✓ R₁ = 0.048
- ✓ R_w = 0.052

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Os(1)-Os(2)	2.829(2)	Os(2)-C(21)	1.85(3)
Os(1)-Os(3)	2.847(2)	Os(2)-C(22)	1.85(3)
Os(1)-C(11)	1.89(3)	Os(3)-S(1)	2.419(7)
Os(1)-C(12)	1.89(3)	Os(3)-C(31)	1.89(3)
Os(1)-C(13)	1.92(3)	Os(3)-C(32)	1.96(3)
Os(1)-C(14)	1.95(3)	Os(3)-C(33)	1.91(3)
Os(2)-Os(3)	2.850(2)	S(1)-C(1)	1.84(3)
Os(2)-S(1)	2.396(6)	C(1)-C(2)	1.53(4)
Os(2)-C(3)	2.30(3)	C(2)-C(3)	1.44(3)
Os(2)-C(4)	2.26(3)	C(3)-C(4)	1.35(3)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	60.27(4)	C(3)-Os(2)-C(4)	34.5(9)
Os(2)-Os(1)-C(11)	158.8(9)	C(3)-Os(2)-C(22)	92(1)
Os(2)-Os(1)-C(14)	89.8(8)	C(4)-Os(2)-C(22)	92(1)
Os(3)-Os(1)-C(11)	98.6(9)	Os(1)-Os(3)-Os(2)	59.55(4)
Os(1)-Os(2)-Os(3)	60.19(4)	Os(1)-Os(3)-S(1)	83.2(2)
Os(1)-Os(2)-S(1)	84.0(2)	Os(1)-Os(3)-C(31)	173.6(8)
Os(1)-Os(2)-C(3)	158.5(6)	Os(1)-Os(3)-C(32)	88.2(8)
Os(1)-Os(2)-C(4)	161.6(7)	Os(2)-Os(3)-S(1)	53.3(2)
Os(3)-Os(2)-S(1)	54.1(2)	Os(2)-S(1)-Os(3)	72.6(2)
S(1)-Os(2)-C(3)	82.0(6)	S(1)-C(1)-C(2)	109(2)
S(1)-Os(2)-C(4)	89.8(7)	Os(2)-C(3)-C(2)	109(2)
S(1)-Os(2)-C(21)	97.5(8)	Os(2)-C(3)-C(4)	71(2)
S(1)-Os(2)-C(22)	166.8(8)	C(2)-C(3)-C(4)	128(3)

A.20 Os₃(μ-H)(μ-S(CH₂)₂C(H)=C(H)-C(H)=CH₂)(CO)₁₀

- ✓ PM = 964.91 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínica
- ✓ Grupo espacial: *P*2₁/*a*
- ✓ a = 16.982(4) Å
- ✓ b = 14.410(9) Å
- ✓ c = 20.604(6) Å
- ✓ β = 113.24(2)°
- ✓ V = 4633(3) Å³
- ✓ Z = 8
- ✓ T = 20 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 2.77 g/cm³
- ✓ Radiación: Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 2233
- ✓ 2θ máxima: 40°
- ✓ R₁ = 0.055
- ✓ R_w = 0.082

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Os(1)-Os(2)	2.868(2)	C(71)-C(72)	1.50(6)
Os(1)-Os(3)	2.862(3)	C(72)-C(73)	1.53(7)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Os(2)-Os(3)	2.869(3)	C(73)-C(74)	1.34(6)
Os(1)-S(1)	2.41(1)	C(74)-C(75)	1.44(7)
Os(2)-S(1)	2.41(1)	C(75)-C(76)	1.31(7)
S(1)-C(71)	1.80(4)		

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	60.10(6)	Os(3)-Os(1)-S(1)	81.8(3)
Os(1)-Os(2)-Os(3)	59.84(6)	Os(1)-Os(2)-S(1)	53.4(3)
Os(1)-Os(3)-Os(2)	60.06(6)	Os(3)-Os(2)-S(1)	81.6(3)
Os(2)-Os(1)-S(1)	53.5(2)	Os(1)-S(1)-Os(2)	73.1(3)

A.21 Os₂(μ,η⁴-S(CH₂)₃CHC(H)=CH₂)(CO)₆

- ✓ PM = 662.67 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínica
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/n$
- ✓ a = 8.353(1) Å
- ✓ b = 12.419(2) Å
- ✓ c = 14.812(2) Å
- ✓ β = 92.145(12)°
- ✓ V = 1535.6(3) Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ T = 20 °C
- ✓ Densidad_{calc} = 2.87 g/cm³
- ✓ Radiación: Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 1611
- ✓ 2θ máxima: 45°
- ✓ R₁ = 0.044
- ✓ R_w = 0.059

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Os(1)-Os(2)	2.8591(9)	Os(2)-C(20)	1.91(2)
Os(1)-S(1)	2.410(4)	Os(2)-C(21)	1.87(2)
Os(1)-C(4)	2.28(2)	Os(2)-C(22)	1.92(2)
Os(1)-C(5)	2.59(2)	S(1)-C(1)	1.84(2)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Os(1)-C(10)	1.87(2)	C(1)-C(2)	1.47(4)
Os(1)-C(11)	1.92(3)	C(2)-C(3)	1.56(3)
Os(1)-C(12)	1.92(2)	C(3)-C(4)	1.49(3)
Os(2)-S(1)	2.415(5)	C(4)-C(5)	1.45(3)
Os(2)-C(5)	2.65(2)	C(5)-C(6)	1.42(3)
Os(2)-C(6)	2.25(2)		

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Os(2)-Os(1)-S(1)	53.6(1)	Os(2)-Os(1)-C(4)	87.0(5)
S(1)-Os(2)-C(6)	90.6(5)	Os(2)-Os(1)-C(5)	57.9(5)
S(1)-Os(1)-C(4)	89.1(5)	Os(1)-S(1)-Os(2)	72.1(1)
S(1)-Os(1)-C(5)	85.2(4)	Os(1)-S(1)-C(1)	113.1(6)
Os(2)-S(1)-C(1)	114.6(6)	S(1)-C(1)-C(2)	114(2)
Os(1)-Os(2)-C(6)	85.1(5)	C(2)-C(3)-C(4)	122(2)
Os(1)-C(5)-C(6)	117(1)	C(3)-C(4)-C(5)	119(2)
Os(2)-C(5)-C(4)	118(1)	C(4)-C(5)-C(6)	125(2)
Os(2)-C(6)-C(5)	90(1)		

A.22 $\text{Re}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S-2-EtC}_6\text{H}_4)(\mu\text{-2,3-DHBT})(\text{CO})_9$

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Re(1)-Re(2)	3.1020(4)	Re(3)-S(1)	2.4693(16)
Re(2)-Re(3)	3.1093(4)	Re(3)-S(2)	2.4823(16)
Re(1)-S(1)	2.4673(16)	S(2)-C(18)	1.835(6)
Re(1)-S(2)	2.4765(16)	S(1)-C(10)	1.763(4)
Re(2)-S(1)	2.4188(17)	C(18)-C(19)	1.534(8)

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Re(1)-Re(2)-Re(3)	76.463(9)	Re(1)-S(2)-Re(3)	101.64(5)
Re(1)-S(1)-Re(2)	78.81(5)	C(18)-S(2)-C(25)	91.9(3)
Re(1)-S(1)-Re(3)	102.27(5)	Re(1)-S(2)-C(18)	114.4(2)
Re(2)-S(1)-Re(3)	78.99(5)	Re(3)-S(2)-C(25)	114.7(2)

A.23 [Ru₄(μ₃-S)(μ-C₄H₃Me)(CO)₁₁]

- ✓ PM = 810.56 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínica
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/c$
- ✓ a = 8.432(2) Å
- ✓ b = 14.365(4) Å
- ✓ c = 18.728(4) Å
- ✓ β = 102.64(2)°
- ✓ V = 2213.2(8) Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ Tamaño del cristal: 0.35 x 0.42 x 50 mm
- ✓ Radiación: Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 5089
- ✓ Intervalo de 2θ: 5 - 55°
- ✓ R₁ = 0.035
- ✓ R_w = 0.033

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ru(1)-Ru(2)	2.727(1)	Ru(4)-C(1)	2.251(5)
Ru(1)-Ru(3)	2.840(1)	Ru(4)-C(2)	2.226(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.815(1)	Ru(4)-C(3)	2.218(5)
Ru(3)-Ru(4)	2.745(1)	Ru(4)-C(4)	2.292(5)
Ru(1)-S	2.348(2)	Ru(3)-C(31)	1.943(6)
Ru(2)-S	2.345(1)	Ru(3)-C(32)	1.935(5)
Ru(3)-S	2.332(1)	Ru(1)-C(31)	2.572(5)
Ru(3)-C(1)	2.066(6)	Ru(2)-C(32)	2.551(5)
Ru(3)-C(4)	2.070(5)		

A.24 [Ru₃(C₈H₆)(CO)₈]

- ✓ PM = 629.43 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínica
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/n$
- ✓ a = 9.447(4) Å
- ✓ b = 16.426(8) Å
- ✓ c = 11.857(8) Å
- ✓ $\beta = 102.81(5)^\circ$
- ✓ V = 1794(2) Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ Radiación: Mo K α ($\lambda = 0.71073$ Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 4101
- ✓ Intervalo de 2 θ : 5 - 55°
- ✓ R₁ = 0.0418
- ✓ R_w = 0.00469

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ru(1)-Ru(2)	2.946(2)	C(3)-C(4)	1.40(1)
Ru(2)-Ru(3)	2.781(2)	C(4)-C(5)	1.41(1)
Ru(2)-C(7)	2.257(5)	C(5)-C(6)	1.424(8)
Ru(2)-C(8)	2.237	C(6)-C(7)	1.458(8)
Ru(1)-C(1)	2.322(5)	C(7)-C(8)	1.400(9)
Ru(1)-C(4)	2.294(6)	C(1)-C(6)	1.454(8)
Ru(3)-C(1)	2.088(6)	Ru(1)···Ru(3)	3.815(2)
Ru(3)-C(8)	2.058(6)	Ru(2)···C(1)	2.934(6)
C(1)-C(2)	1.413(8)	Ru(2)···C(6)	2.657(6)
C(2)-C(3)	1.430(9)		

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	83.5(1)	C(2)-Ru(1)-C(5)	76.0(2)
Ru(1)-C(1)-Ru(3)	119.6(2)	C(3)-Ru(1)-C(6)	75.6(2)
Ru(3)-C(1)-C(6)	113.9(4)	Ru(1)-C(6)-C(7)	128.3(3)
Ru(1)-C(1)-C(6)	72.9(3)	Ru(2)-C(7)-C(6)	88.6(3)
Ru(3)-C(8)-C(7)	72.7(3)		

A.25 [Ru₃(C₉H₈)(CO)₈]

- ✓ PM = 643.44 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Triclínica
- ✓ Grupo espacial: $P\bar{1}$
- ✓ a = 8.2086(12) Å
- ✓ b = 8.5820(10) Å
- ✓ c = 15.9425(18) Å
- ✓ α = 102.708(9)°
- ✓ β = 90.403(11)°
- ✓ γ = 117.640(9)°
- ✓ V = 962.8(2) Å³
- ✓ Z = 2
- ✓ T = 20 °C
- ✓ Radiación: Mo K α (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 5282
- ✓ R₁ = 6.64%
- ✓ R_w = 13.51%

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Ru(1)-Ru(2)	2.9531(10)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	85.19(3)
Ru(2)-Ru(3)	2.7751(11)		

A.26 [Ru₂(C₁₂H₈)(μ -CO)(CO)₅]

- ✓ PM = 522.38 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínica
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/c$
- ✓ a = 7.4126(7) Å
- ✓ b = 29.775(3) Å
- ✓ c = 8.4638(9) Å
- ✓ β = 110.262(7)°
- ✓ V = 1752.4(3) Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ T = 20 °C
- ✓ Radiación: Mo K α (λ = 0.71073 Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 3071
- ✓ R₁ = 8.96%
- ✓ R_w = 11.41%

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Ru(1)-Ru(2)	2.6965(9)	Ru(2)-C(1)-Ru(1)	77.0(3)
Ru(1)-C(1)	2.363(10)		
Ru(2)-C(1)	1.936(8)		

A.27 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$

- | | |
|------------------------------|--|
| ✓ PM = 846.11 g/mol | ✓ Z = 4 |
| ✓ Tipo de celda: Triclínica | ✓ T = 23 °C |
| ✓ Grupo espacial: $\bar{P}1$ | ✓ Densidad _{calc} = 1.532 g/cm ³ |
| ✓ a = 18.726(6) Å | ✓ Tamaño del cristal: 0.30 x 0.40 x 0.90mm |
| ✓ b = 19.786(6) Å | ✓ Radiación: Mo K α (λ = 0.71073 Å) |
| ✓ c = 11.080(4) Å | ✓ Número de reflexiones medidas = 13341 |
| ✓ α = 92.59(3)° | ✓ Barrido: ω |
| ✓ β = 105.13(3)° | ✓ 2 θ máxima: 50° |
| ✓ γ = 68.00(2)° | ✓ R ₁ = 0.032 |
| ✓ V = 3668(2) Å ³ | ✓ R _w = 0.027 |

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ru(1)-Ru(2)	2.7459(9)	Ru(1)-C(1)	2.079(4)
Ru(1)-Ru(3)	2.7331(6)	Ru(2)-C(1)	2.016(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.7478(7)	Ru(3)-C(1)	2.063(5)
Ru(1)-S(1)	2.293(2)	C(1)-C(2)	1.500(9)
Ru(2)-S(1)	2.277(1)	C(2)-C(3)	1.529(9)
Ru(3)-S(1)	2.288(2)		

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	60.20(2)	Ru(2)-C(1)-C(2)	123.8(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.67(2)	Ru(3)-C(1)-C(2)	133.1(4)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	60.13(3)	C(1)-C(2)-C(3)	120.6(4)
Ru(1)-C(1)-C(2)	130.5(3)		

A.28 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-BH})(\text{SC}_8\text{H}_6)$

- ✓ PM = 855.92 g/mol
- ✓ Tipo de celda: Monoclínica
- ✓ Grupo espacial: $P2_1/n$
- ✓ a = 11.229(2) Å
- ✓ b = 17.221(2) Å
- ✓ c = 18.970(4) Å
- ✓ $\beta = 94.79(2)^\circ$
- ✓ V = 3655.6 Å³
- ✓ Z = 4
- ✓ Densidad_{calc} = 1.555 g/cm³
- ✓ Radiación: Mo K α ($\lambda = 0.71073$ Å)
- ✓ Número de reflexiones medidas = 7737
- ✓ 2θ máxima: 60°
- ✓ R₁ = 0.055
- ✓ R_w = 0.046

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ru(1)-Ru(2)	2.9035(8)	Ru(2)-C(37)	2.28(1)
Ru(1)-Ru(3)	2.7780(9)	Ru(2)-C(38)	2.13(2)
Ru(2)-Ru(3)	2.7744(9)	Ru(3)-C(38)	2.07(1)
Ru(1)-B(1)	2.094(9)	S(1)-C(31)	1.84(2)
Ru(2)-B(1)	2.137(8)	C(31)-C(36)	1.36(3)
Ru(3)-B(1)	2.174(9)	C(36)-C(37)	1.47(3)
Ru(1)-S(1)	2.260(4)	C(37)-C(38)	1.39(2)
Ru(3)-S(1)	2.298(4)		

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	58.41(2)	Ru(3)-S(1)-C(31)	117.2(6)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	58.53(2)	S(1)-C(31)-C(36)	122(1)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	63.06(2)	C(31)-C(36)-C(37)	125(1)
Ru(1)-B(1)-Ru(2)	86.7(3)	C(36)-C(37)-C(38)	128(1)
Ru(1)-B(1)-Ru(3)	81.2(3)	C(37)-C(38)-Ru(3)	127(1)
Ru(2)-B(1)-Ru(3)	80.1(3)	C(38)-Ru(3)-S(1)	89.8(5)