

10561



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

**REACTIVIDAD DE TIOFENOS CON  
COMPLEJOS DE PLATINO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRIA EN FISICOQUIMICA  
(METODOS Y METROLOGIA)**

P R E S E N T A :

**Q.F.B. MARINA LUCIA MORALES GALICIA**

ASESOR: DR. JUVENTINO GARCIA ALEJANDRE

4



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**

**Presidente:** Dr. Francisco Delgado Reyes.  
**Vocal:** Dr. René Miranda Ruvalcaba.  
**Secretario:** Dr. Juventino García Alejandre.  
**Primer Suplente:** Dr. Jorge Morgado Moreno.  
**Segundo Suplente:** Dr. Víctor Manuel González Robles

El presente trabajo de Tesis de Maestría se desarrolló en el Laboratorio L-304, Edificio B, de la Facultad de Química de la UNAM.

**Sustentante:**

  
**Marina Lucía Morales Galicia**

**Director de Tesis:**

  
**Dr. Juventino García Alejandre**

## **DEDICATORIAS**

**A Dios, por todos los regalos que recibo de ti y por el plan que tienes  
preparado para mi vida personal.**

**A Lucy, mi muñequita linda a quien amo profunda e inevitablemente**

**A Martha Mejía, amiga que no tiene igual**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Juventino García Alejandro, mi asesor, por darme la oportunidad de iniciar y continuar este trabajo de tesis, por la calidad humana que lo distingue y por su amistad.

A mis sinodales por sus aportaciones y comentarios para la realización de este trabajo.

A la comunidad cristiana “Príncipe de Paz” por sus oraciones, para la culminación de esta obra del Señor.

A mi familia, por su preocupación y apoyo para continuar.

Gracias a Oscar Viveros Muñoz, por los días completos trabajando en la computadora, sin ti “la misión”, de verdad hubiera sido imposible.

Gracias a Rocío Gallardo y a su hija Pamelita por cuidar de mi Lucy en los días cruciales para la presentación final de este trabajo.

A mis amigas Norma, Thalía y Hortensia, por compartir los momentos más difíciles de mi vida en este año.

A mis compañeros de trabajo de la Sección de Química Inorgánica de la FES-Cuautitlán por animarme a continuar, en especial, gracias a Ofelia Vega, Margarita Alonso, Natividad Venegas y Alejandro Solano por estar siempre pendientes del avance de esta labor.

A mis alumnas Josefina Juárez y Maribel Rodríguez por el apoyo moral brindado, las quiero mucho.

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

[Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	tristrietilfosfinaplatino(0)
2-MeBT	2-metilbenzotiofeno
2-MeT	2 metiltiofeno
3-MeBT	3-metilbenzotiofeno
3-MeT	3-metiltiofeno
4,6-Me <sub>2</sub> DBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
4-MeDBT	4-metildibenzotiofeno
BT	benzotiofeno
C <sub>a</sub>	carbono arílico
C-S	enlace carbono-azufre
C <sub>v</sub>	carbono vinílico
DBT	dibenzotiofeno
HDS	hidrodesulfurización
Ph	fenilo
Pt	platino
Rh	rodio
RMN	resonancia magnética nuclear
R-X	rayos X
T	tiofeno
Th	benzotiofeno, dibenzotiofeno
Th'Me	metiltiofeno (2-MeT, 3-MeT, 2-MeBT, 3-MeBT, 4-MeDBT, 4,6-Me <sub>2</sub> DBT)
Th's	tiofenos (T, BT, DBT)
trifos	tris(difenilfosfinometil)etano

## ÍNDICE

### OBJETIVO GENERAL.

### HIPÓTESIS.

<b>Capítulo 1: Introducción</b>	1
<b>Capítulo 2: Antecedentes</b>	3
2.1 Coordinación de tiofenos con complejos metálicos de transición	6
2.2 Apertura de anillos tiofénicos por inserción de metales	8
2.3 Estudios de competencia en fase homogénea de tiofenos	15
<b>Capítulo 3: Análisis de resultados</b>	
3.1 Información general	21
3.1.1 Formación de tiometalaciclos con tiofenos	22
3.1.2 Datos obtenidos de resonancia magnética nuclear de <sup>31</sup> P	23
3.1.3 Reacciones de competencia	29
3.2 Formación de tioplatinaciclos a partir de benzotiofeno y benzotiofenos sustituidos	34
3.2.1 Datos obtenidos de resonancia magnética nuclear de <sup>31</sup> P	35
3.2.2 Reacciones de competencia	36
3.3 Formación de tioplatinaciclos a partir de dibenzotiofeno y dibenzotiofenos sustituidos	41
3.3.1 Datos obtenidos de resonancia magnética nuclear de <sup>31</sup> P	42
3.3.2 Reacciones de competencia	44
3.4 Otras reacciones de competencia	48
3.5 Escala para valores de estabilidad relativas de competencia de los tiofenos.	51
3.6 Consideraciones finales	53
<b>Capítulo 4: Sección experimental</b>	
4.1 Información general.	54
4.1.1 Procedimiento general para las reacciones de competencia de [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] con dos diferentes tiofenos	55
4.1.2 Síntesis de [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	55
4.1.3 Síntesis de 2-MeBT.	56
4.1.4 Síntesis de 4-MeDBT	57
4.1.5 Síntesis de 4,6-Me <sub>2</sub> DBT	58

**Conclusiones**

**Referencias**

**Anexo 1**

## **OBJETIVO GENERAL**

- Estudiar las reacciones de competencia en fase homogénea para parejas de tiofenos, con sus respectivos metilderivados frente al complejo tris(tributilfosfin)platino(0) bajo condiciones de reacción similares, con el propósito de establecer una escala amplia de estabilidades termodinámicas relativa para tales moléculas.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

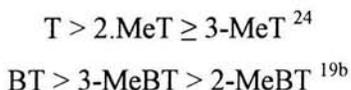
- Sintetizar los tiofenos: 2-metilbenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno, y 4,6 dimetildibenzotiofeno, así como el complejo tris(tributilfosfin)platino(0)
- Sintetizar tioplatinaciclos y llevar a cabo la identificación de éstos, por medio de RMN de  $^{31}\text{P}$
- Estudiar la reactividad de los diferentes tiofenos y sus metil-derivados en las reacciones de competencia frente al complejo metálico de Pt(0)
- Establecer una escala de estabilidad relativa de los complejos platino-tiofeno enlazados al azufre.

## HIPÓTESIS

Ante la necesidad de emplear fracciones de petróleo con una elevada concentración de compuestos azufrados como los tiofenos, se realizan estudios que permiten el descubrimiento de la remoción de azufre previa formación de metalociclos, por lo que en el presente trabajo se considera que:

Al poner a reaccionar diversos pares de tiofenos frente al complejo tris(etil)fosfinaplato(0):  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  -bajo las mismas condiciones de reacción- habrá competencia por el centro metálico, tras lo cual se espera:

1) Que se cumplan las tendencias relativas ya establecidas:



2) Que se encuentre y se cumplan las tendencias:



3) Que se amplíe la escala de estabilidad termodinámica relativa con dichos tiofenos

4) Probar que el benzotiofeno forma un tiometalaciclo altamente estable con platino(0).

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUCCIÓN**

Una de las principales operaciones catalíticas en la industria petroquímica es la hidrodesulfurización o HDS de algunas fracciones del petróleo -usualmente las más pesadas- que contienen altas cantidades de azufre. Ante la necesidad de explotar el valor potencial de estas fracciones que no han sido tratadas previamente y el creciente interés en disminuir la contaminación ambiental, en años recientes, un gran número de investigaciones ha permitido introducir nuevos catalizadores y procesos para la remoción de compuestos organosulfurados presentes en el petróleo crudo, los cuales son los más difíciles de eliminar, sobre todo aquéllos que pertenecen a la familia de los tiofenos.

Por tal motivo, se han realizado numerosos estudios en fase homogénea principalmente enfocados a: i) la identificación de los diferentes modos de enlace a centros metálicos, ii) el descubrimiento de los mecanismos por los que los tiofenos son activados por el metal, la ruptura subsecuente y su eventual desulfurización y, iii) el estudio de reacciones catalíticas que permitan la hidrogenación o la hidrogenólisis de los tiofenos.

En lo que se refiere a las formas de activación del tiofeno, surge una de gran interés y es aquella que forma un tiometalaciclo. Estudios recientes han empleado complejos de platino(0) como centro metálico, dado que se ha demostrado la capacidad de este metal para insertarse en un enlace C-S de tiofenos, siempre que se utilicen diferentes ligantes auxiliares fuertemente

donadores como las fosfinas, con el propósito de activar tiofenos y realizar posteriormente la desulfurización.

En algunos de estos trabajos<sup>19b,24</sup> se encontró que los tioplatinaciclos formados tienen el siguiente orden de estabilidad termodinámica relativa:  $BT > DBT > T$  y por otro lado  $T > 2\text{-MeT} > 3\text{-MeT}$ . Con base en este resultado, el presente trabajo se propone efectuar las reacciones de competencia en la formación de tioplatinaciclos de dos diferentes tiofenos y sus respectivos metilderivados, para lo cual se aprovecharon algunas de las propiedades físicas y químicas del platino(0) y las del ligante trietilfosfina. De lo cual se espera obtener tendencias termodinámicas de reactividad influenciadas por aspectos estéricos y/o electrónicos involucrados en cada una de las reacciones.

## **CAPÍTULO 2**

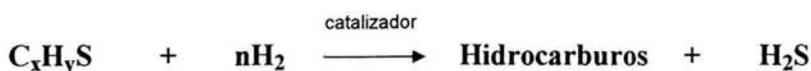
### **ANTECEDENTES**

El hidropocesamiento catalítico figura en importancia con otros procesos de refinación del petróleo, como el craqueo y la reformación, y su aplicación está creciendo día con día para cubrir diferentes necesidades que incluyen el procesamiento de crudos más pesados, la producción de lubricantes de elevado rendimiento y la introducción de combustibles más limpios.<sup>1</sup>

Simultáneamente al hidropocesamiento ocurren diferentes clases de reacciones, entre las que se encuentra la eliminación de impurezas de heteroátomos en petróleos crudos. Estas impurezas existen generalmente como compuestos orgánicos que contienen azufre, nitrógeno y metales, mismos que deben ser disminuidos durante la refinación, pues de otra manera -en el caso del azufre y del nitrógeno- son introducidos a la atmósfera por el uso de combustibles que los contienen, provocando contaminación por óxidos de azufre y de nitrógeno y generan lluvia ácida en la atmósfera.

Tales derivados de azufre constituyen “venenos” fuertes para los catalizadores que se emplean en los diferentes pasos de la refinación.

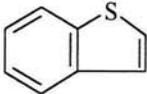
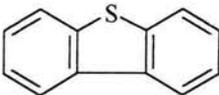
La remoción del azufre es comúnmente referida como hidrodesulfurización o HDS y su ecuación química básica queda representada por:<sup>2</sup>



En este procedimiento, el petróleo crudo es tratado con hidrógeno a elevadas presiones (150-3000 lb/pulg.<sup>2</sup>) y temperaturas (350-800°C) empleando catalizadores como molibdeno<sup>3</sup> y níquel o cobalto en forma de sulfuros<sup>4</sup>. La combinación de estos metales es adecuada en un rango amplio de actividad, resistencia térmica, estabilidad de efecto catalítico, costo, etc. Sin embargo, las propiedades de estos catalizadores pueden diferir aún en una composición química similar, esto ha propiciado la investigación de métodos óptimos de síntesis para los catalizadores a fin de mejorar las características de éstos y su aplicabilidad a los procesos actuales, sin soslayar los requerimientos del mercado.

De acuerdo a diferentes estudios<sup>5</sup> los metales de transición presentan el siguiente orden de actividad hacia la HDS:  $Ru > Os > Rh \geq Ir > Re > Pt \gg Pd > Co \geq Ni$ , pero su alto costo impide que sean explotados comercialmente como catalizadores organometálicos. A pesar de su elevada actividad no se conoce el papel del metal en el catalizador y sobre todo la actuación de éste en la desulfurización de compuestos organosulfurados presentes en los combustibles fósiles (Tabla 2.1), como los tioles de alquilo y arilo (RSH), los sulfuros (RSR') y disulfuros (RSSR') así como el tiofeno y sus congéneres, por lo que, resulta de elevado interés el estudio de la reactividad de estos metales con sistemas tiofénicos.

**Tabla 2.1.** Tipos de compuestos organosulfurados presentes en el petróleo.

<b>RSH</b>	Tioles	<b>Tiofeno</b>	
<b>RSR'</b>	Sulfuros	<b>Benzotiofeno</b>	
<b>RSSR'</b>	Disulfuros	<b>Dibenzotiofeno</b>	

Una de las ventajas que ofrece el empleo de complejos metálicos discretos con moléculas que contienen azufre es que se trata de un fenómeno relativamente más controlado; las estructuras moleculares pueden ser caracterizadas ya que involucran pocos átomos, lo que permite su estudio con una amplia variedad de técnicas Espectroscópicas: resonancia magnética nuclear, Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier, cristalografía de rayos X, etc. Con el uso de métodos Espectroscópicos se puede saber la posición de los átomos, la fuerza y la longitud del enlace, los tipos de coordinación de las moléculas iniciales y de los intermediarios de reacción, además de seguir intermediarios específicos bajo condiciones de reacción.

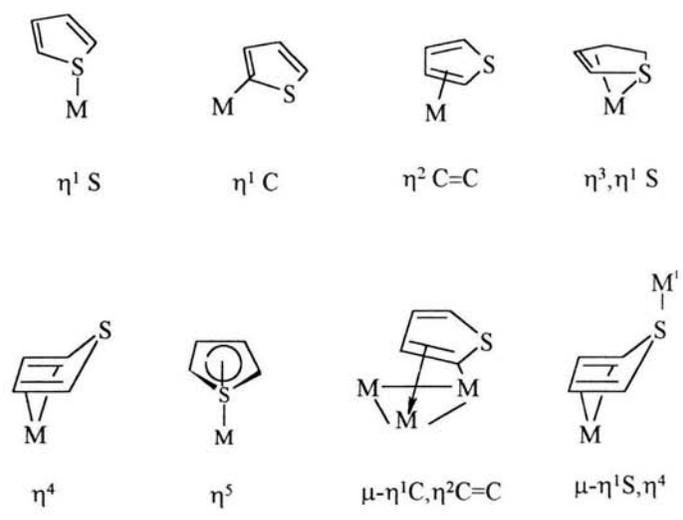
En torno a lo anterior y dado que se conoce poco acerca del mecanismo que ocurre en la reacción de HDS, se realizan investigaciones en fase homogénea, en las que los estudios se enfocan fundamentalmente a:

- i) la identificación de modos de enlace a centros metálicos,
- ii) el descubrimiento de los mecanismos por los cuales los tiofenos son activados por el metal, la ruptura del enlace C-S y su eventual desulfurización,
- iii) el logro de las reacciones catalíticas que permiten la hidrogenación o la hidrogenólisis de los tiofenos.

## **2.1.- COORDINACIÓN DE TIOFENOS EN COMPLEJOS METÁLICOS DE TRANSICIÓN.**

En un intento por entender el o los mecanismos de la desulfurización catalítica homogénea de los tiofenos, en cuanto a la naturaleza del enlace de los heterociclos azufrados a los sitios catalíticos, se han explorado los modos de coordinación de los primeros a los centros metálicos. En los últimos años se han encontrado estructuras, que contienen al tiofeno, cuyos sitios de coordinación más probables son los dobles enlaces localizados entre C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>; además del azufre en el que la densidad de electrones  $\pi$  se encuentra presumiblemente concentrada.<sup>6</sup>

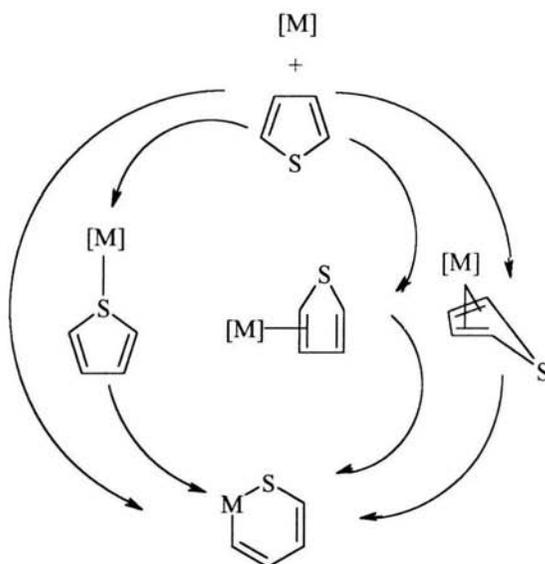
La mayor parte de la información proviene básicamente de estudios del tiofeno con complejos metálicos de transición. Se han propuesto o identificado diversos modos de coordinación a centros metálicos discretos o cúmulos metálicos<sup>7</sup> los cuales se encuentran esquematizados en la Figura 2.1



**Figura 2.1.** Modos de enlaces del tiofeno a complejos metálicos de transición.<sup>2</sup>

## 2.2.- APERTURA DE ANILLOS TIOFÉNICOS POR INSERCIÓN DE METALES.

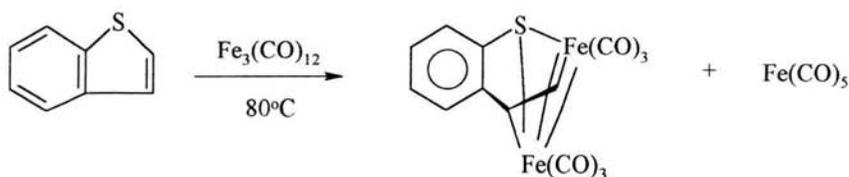
La inserción de un metal dentro del enlace C-S de tiofeno da como resultado productos metalacíclicos, representados como:  $\eta^2\text{-C,S}$  o simplemente **C,S**. A este respecto, la reacción puede ocurrir a través de tres posibles coordinaciones al tiofeno ( $\eta^1\text{S}$ ,  $\eta^2$  y  $\eta^4$ ),<sup>7</sup> que provocan la inserción metálica dentro del enlace C-S, lo cual es un paso importante en el proceso de desulfurización de tiofenos, como se muestra en la Figura 2.2.



**Figura 2.2** Posibles rutas para la apertura de anillos tiofénicos con complejos metálicos.

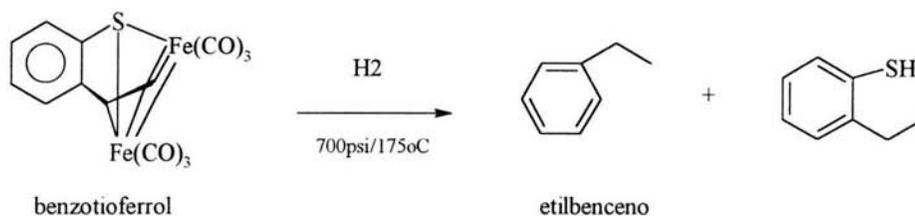
El primer ejemplo de inserción de metales dentro del enlace C-S de tiofeno fue el reportado por el grupo de King y sus colaboradores<sup>9</sup> en 1960, quienes

lograron la inserción del fragmento  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  dentro del enlace C-S por la reacción de BT con  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  (Figura 2.3).



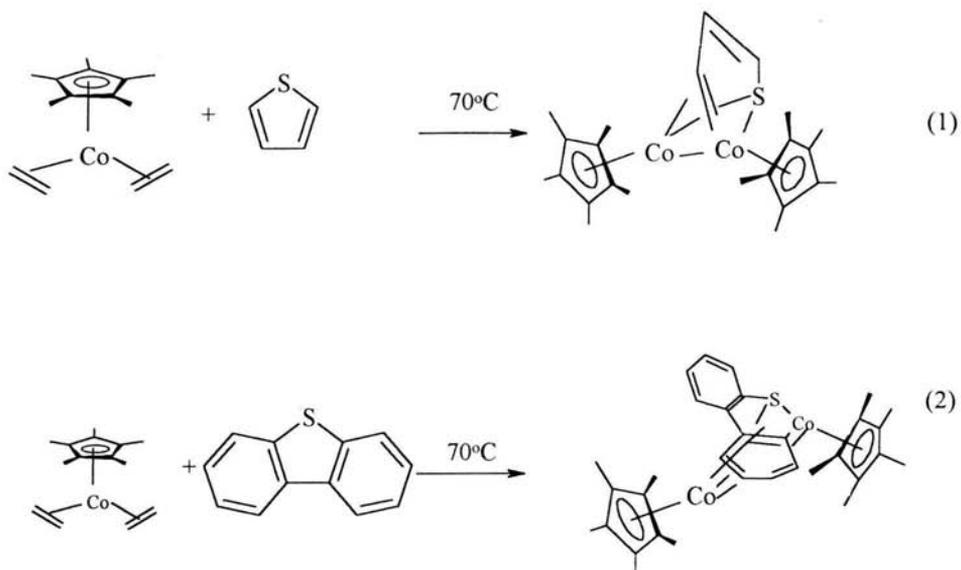
**Figura 2.3** Reacción de benzotiofeno con  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Posteriormente, Rauchfuss y sus colaboradores<sup>10</sup> ampliaron este estudio, particularmente en la reacción de termólisis de este benzotioferrol en presencia de hidrógeno para producir etilbenceno (Figura 2.4)



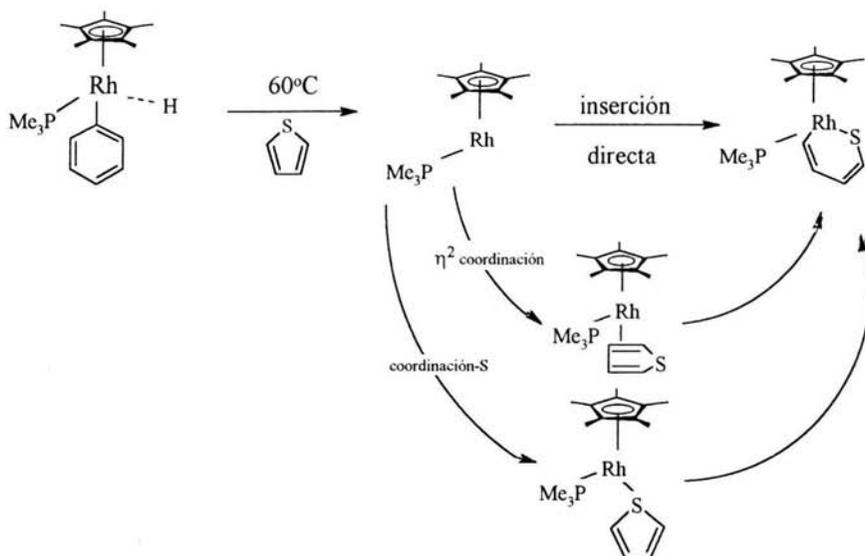
**Figura 2.4** Reacción de hidrogenación con benzotioferrol

Por otra parte, el grupo de Jones<sup>11</sup> hizo reaccionar al tiofeno y al dibenzotiofeno a  $70^\circ\text{C}$  con  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  para dar aductos dinucleares con inserción C-S (Figura 2.5), caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , y estructura cristalina de rayos X.



**Figura 2.5** Productos de inserción:  $[\text{Cp}^*\text{Co}]_2(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-C}_4\text{H}_4\text{S})$  (1)  
y  $[\text{Cp}^*\text{Co}]_2(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{S})$  (2)

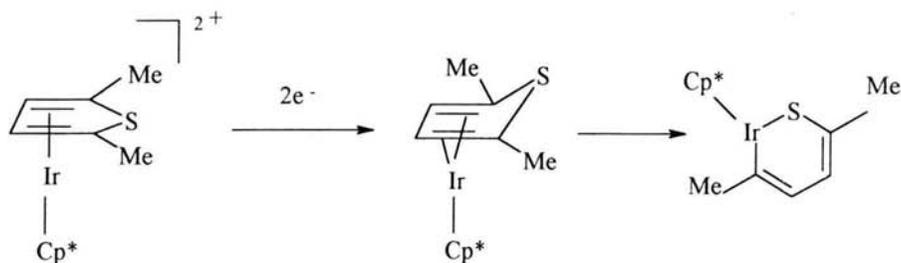
Este mismo grupo,<sup>12</sup> al trabajar con el complejo metálico  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{Ph})\text{H}]$  presentó evidencias de que en la inserción del metal al enlace C-S de tiofenos existen tres posibles mecanismos, los cuales se muestran en la Figura 2.6.



**Figura 2.6** Mecanismo propuesto por Jones para la ruptura C-S.<sup>12</sup>

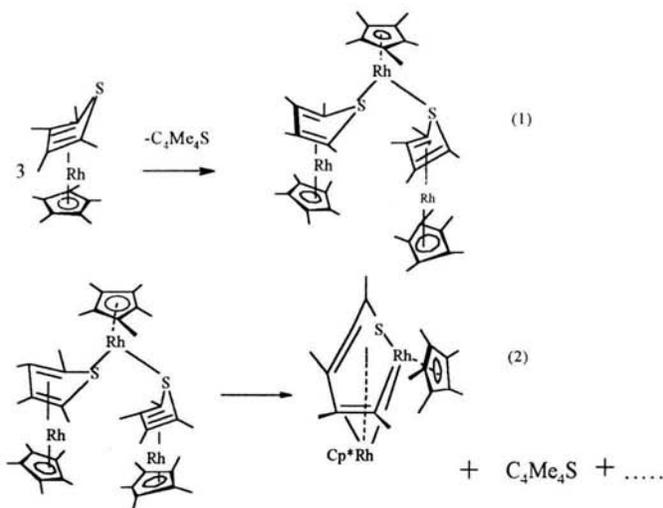
Como se observa en la Figura 2.6, para el primer el mecanismo de reacción, el metal rodio de 16 electrones se adiciona oxidativamente dentro del enlace C-S. El segundo camino muestra que el tiofeno se coordina en una forma  $\eta^2$  previa a la inserción. El tercero, implica la coordinación del tiofeno, a través de su átomo de azufre, al rodio seguido de la migración del C $\alpha$  al centro metálico, Harris y Chianelli<sup>13</sup> estudiaron este último mecanismo.

En los trabajos de Angelici<sup>8,14</sup> y su grupo, se ha reportado la formación de C,S- tioiridiaciclos por conversión del complejo [Cp\*Ir( $\eta^4$ -Th)] en [Cp\*Ir( $\eta^2$ -Th)], el cual se obtiene cuando el complejo,  $\eta^4$ , se transforma durante la realización de una cromatografía en columna con alúmina básica, como se ilustra a continuación:



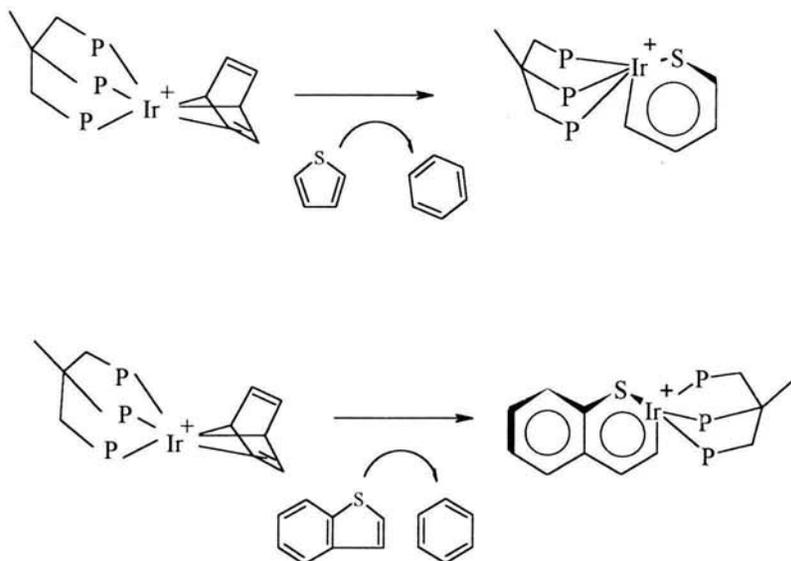
**Figura 2.7** Formación de iridatiociclos

Otro ejemplo de inserción C-S ocurre en la descomposición térmica de un complejo tiofénico monometálico de rodio<sup>15</sup>  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})]$  para producir después de varias recristalizaciones  $[\text{Cp}^*_2\text{Rh}_2\text{C}_4\text{Me}_4\text{S}]$ , vía el intermediario  $[\text{Cp}^*\text{Rh}]_3[(\eta^4, \eta^1\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})_2]$ . Dicha descomposición ha sido examinada por estudios Espectroscópicos, cinéticos y estructurales.



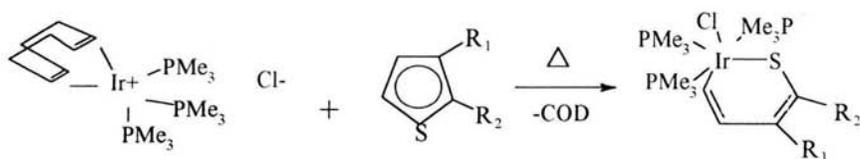
**Figura 2.8** Descomposición térmica de  $(\text{Cp}^*)\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{S})$   
para provocar ruptura del enlace C-S

Bianchini y colaboradores<sup>16</sup> encontraron que el fragmento  $[(\text{trifos})\text{Ir}]^+$  es capaz de coordinarse a moléculas de benceno en la forma  $\eta^4$ , este hallazgo y el hecho de que el iridio es uno de los metales más activos para HDS, probaron que con dicho fragmento metálico se podía romper el enlace C-S de tiofeno y benzotiofeno para formar complejos tioiridiaciclos:  $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^2\text{-S,C-T})]\text{BPh}_4$ <sup>17</sup> y  $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^2\text{-S,C-BT})]\text{BPh}_4$ <sup>17</sup> (Figura 2.9)



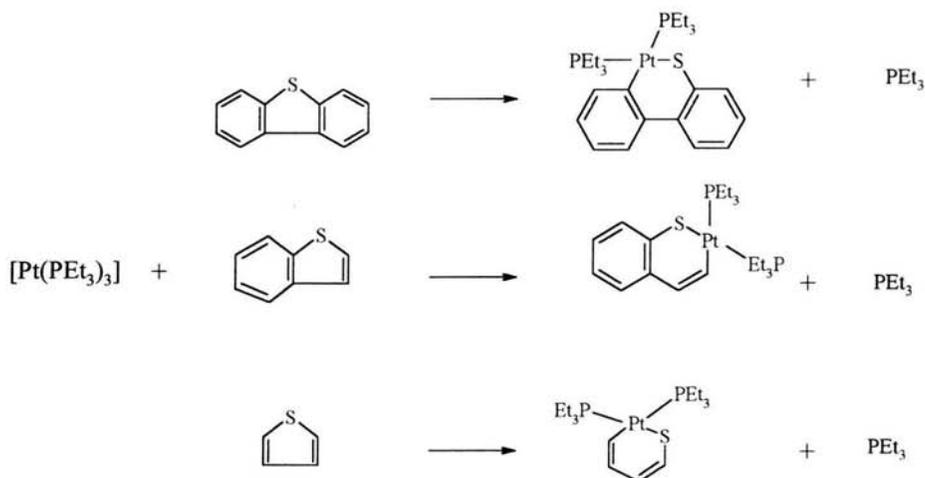
**Figura 2.9** Apertura del enlace C-S de tiofeno y benzotiofeno por  $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^4\text{-benceno})]^+$

Otro caso con iridio, pero con el fragmento  $\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}$  proveniente del complejo  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}$ , fue informado por Selnau y Merola<sup>18</sup> quienes observaron que el tiofeno reacciona vía apertura del anillo en el enlace C-S a través de una reacción de adición oxidativa para formar  $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{Cl})\{\text{SC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\}$ . (Figura 2.10)



**Figura 2.10** Apertura del enlace C-S de tiofeno por  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}$  para formar tioiridiacidos.

Existe una variedad de fragmentos metálicos documentados por Jones,<sup>11,12</sup> Angelici,<sup>8,14</sup> Bianchini, Rauchfuss,<sup>17</sup> y Merola<sup>18</sup> que conducen a la ruptura del enlace C-S de moléculas tiofénicas y producen tiometalacidos. A este respecto, nuestro grupo de trabajo<sup>38</sup> ha informado reacciones con ligantes fuertemente donadores, particularmente con el complejo  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ , el cual se inserta al enlace C-S de T, BT, DBT para dar tioplatinacidos, en un proceso cuyo comportamiento involucra una adición oxidativa y una eliminación reductiva. La constante de equilibrio se ve influenciada por la naturaleza del tiofeno, del metal y de los ligantes (Figura 2.11)



**Figura 2.11** Ruptura del enlace C-S de DBT, BT y T por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .

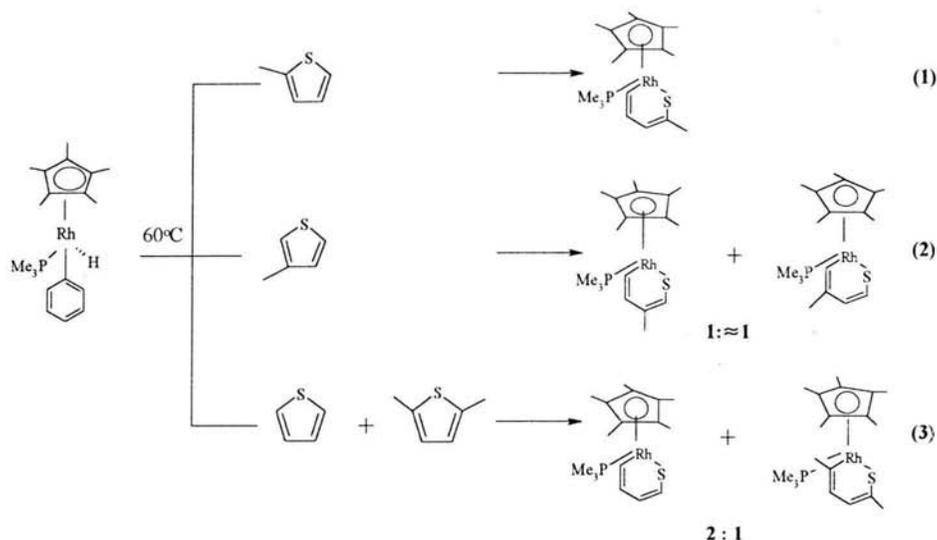
### **2.3.- ESTUDIOS DE COMPETENCIA EN FASE HOMOGÉNEA DE TIOFENOS.**

Uno de los aspectos importantes de HDS en fase homogénea es el estudio de tiofenos alquilados, particularmente su reactividad y selectividad frente a un centro metálico.

Tanto factores estéricos como electrónicos pueden intervenir en la regioselectividad observada en la inserción del metal al enlace C-S de diferentes tiofenos. Sin embargo, existen algunas interrogantes que aun no han sido exploradas, tales como la competencia de varios tiofenos sobre un centro metálico en reacciones de inserción C-S y la dependencia de estas reacciones sobre la naturaleza del tiofeno

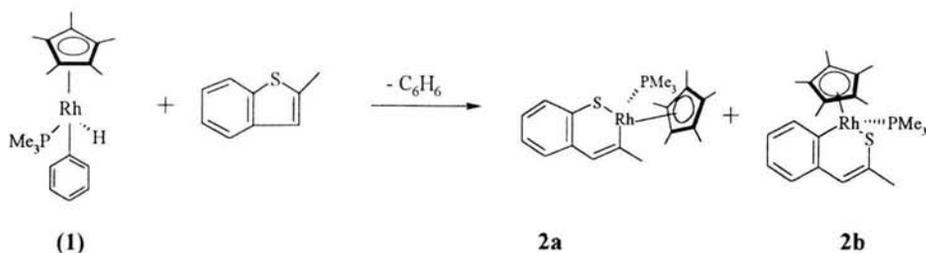
Son escasas las investigaciones de competencia en fase homogénea que se realizan, Jones,<sup>12</sup> informó sobre la selectividad observada en la ruptura del enlace C-S de T, BT y DBT al realizar la inserción del complejo  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{Ph})\text{H}]$ , y advirtió que ocurre la misma reacción bajo condiciones similares, pero con tiofenos metilados.

La información que obtuvieron de tales experimentos fue que se formaban productos de inserción en donde la ruptura del enlace C-S se efectuaba por el lado menos impedido estéricamente como lo muestra la Figura 2.12, en dicho esquema, se puede apreciar que en la ecuación 2 se tienen 2 isómeros de inserción en una proporción 1:  $\approx 1$ , y en la ecuación 3, se produce en una mayor proporción el tiometalaciclo procedente del tiofeno no sustituido.



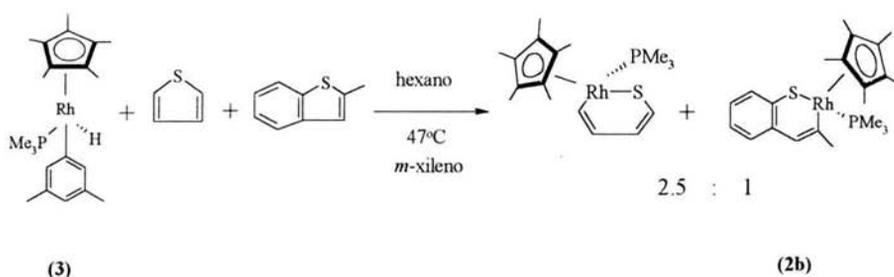
**Figura 2.12** Inserción del complejo  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{Ph})\text{H}]$  con tiofenos metilados.

En otros estudios realizados por el grupo de Jones<sup>20</sup> con 2-MeBT y el complejo  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{Ph})\text{H}]$  (1) a  $75^\circ\text{C}$  se obtuvieron dos productos de activación: C-H y la inserción C-S (al que se denominó **2a**) resultado de la inserción del Rodio al enlace S-C adyacente al grupo metilo. Ambos productos fueron caracterizados por RMN  $^{31}\text{P}$ . En un siguiente experimento, se observó que durante un calentamiento prolongado desaparecía el producto de activación C-H y el producto de inserción C-S decrecía para dar lugar a un nuevo producto de inserción, un isómero (**2b**), en el cual el metal se insertó en el enlace C-S adyacente al grupo arilo (Figura 2.13).



**Figura 2.13** Productos de inserción **2a** y **2b**.

Una de las primeras reacciones de competencia estudiadas por Jones es con [Cp\* Rh (PMe<sub>3</sub>)(3,5-xileno)H] (**3**) en la que se observaron productos de inserción para el tiofeno y el 2-metilbenzotiofeno en una proporción de 2.5:1

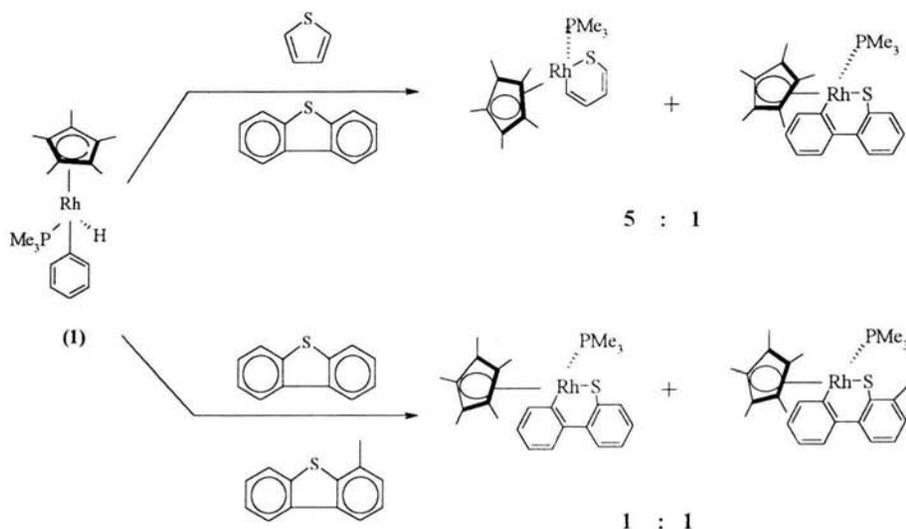


**Figura 2.14.-** Reacción de competencia entre T y 2-MeBT por el Rh (III).

La preferencia de Rh(III) (**3**) por el tiofeno en una proporción 2.5 : 1 indicó una pequeña diferencia aparentemente cinética de reactividad entre ambos tiofenos. Ya se había observado la reacción entre el 2-metilthiofeno con (**1**),<sup>12</sup> la cual mostraba que la inserción metálica dentro del enlace C-S ocurría lejos del sustituyente metilo, además la presencia de un solo isómero, (**2a**), para el caso de la inserción del complejo metálico al 2-MeBT hacía pensar que predominaba la influencia de factores estéricos. Por otro lado la reacción de

intercambio de **2a** frente a tiofeno sin resultado de otro producto de inserción que el **2b**, respaldaba, sin duda alguna, que dicha transformación de **2a** a **2b** debía ser intramolecular.

Este mismo grupo<sup>21</sup>, realizó otras reacciones de competencia con tiofenos en proporción equimolar por el fragmento  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)]$ (**1**), (véase Figura 2.15)

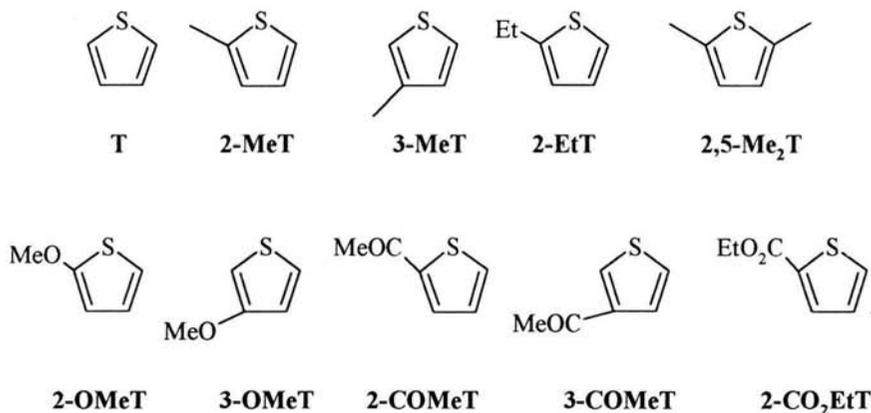


**Figura 2.15** Reacciones de competencia de diferentes tiofenos

De la reacción anterior, concluyeron que la ruptura C-S estuvo controlada por factores estéricos.

Por otro lado, el grupo de Bianchini<sup>22</sup> puso a competir parejas de tiofenos sustituidos (Figura 2.16) en una proporción 1:1 por el fragmento metálico  $[(\text{trifos})\text{RhH}]$ , dichas reacciones de competencia fueron seguidas en THF-d<sub>8</sub>, dentro de tubos sellados para RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Los pares de tiofenos fueron los

siguientes: T/2-MeT, T/3-COMeT, 2-MeT/3-MeT, 2-MeT/3-OMeT, 3-MeT/3-OMeT, 3-COMeT/3-OMeT, 2-MeT/2-COMe-T, 3-MeT/3-COMeT, 2COMeT/3-COMeT y 2-CO<sub>2</sub>EtT/2-COMeT. Los resultados obtenidos dieron la siguiente tendencia de reactividad competitiva: 2-CO<sub>2</sub>EtT > 2-COMeT > 3-COMeT >> 3-OMeT > T ≈ 2-MeT > 3-MeT. De lo cual se concluyó que la posición y el carácter electrónico de los sustituyentes fueron factores determinantes para la selectividad y estabilidad de la inserción metálica en el enlace C-S de los tiofenos sustituidos; estos resultados sugieren que dicha inserción asume primero un enlace  $\eta^1(S)$  de tiofenos seguido por el ataque de un metal rico en electrones sobre el átomo de carbono adyacente.



**Figura 2.16.-** Tiofenos sustituidos empleados en las reacciones de competencia del grupo de Bianchini.<sup>22</sup>

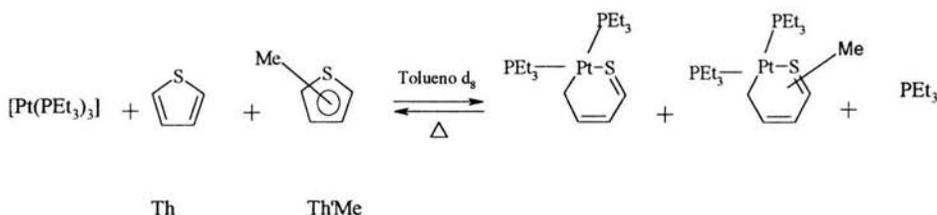
En trabajos publicados por nuestro grupo de trabajo se encontró que los tioplatinaciclos tienen el siguiente orden de estabilidad termodinámica: BT > DBT > T<sup>19</sup> y que T > 2MeT > 3MeT,<sup>24</sup> así como la secuencia de estabilidad más reciente encontrada por el grupo.<sup>26</sup> BT > DBT > 3-MeBT > 4-

MeDBT>>>4,6-Me<sub>2</sub>DBT≈2-MeBT, con base a estos resultados y los antecedentes sobre el mismo, el presente trabajo se ha propuesto realizar reacciones de competencia de parejas de tiofenos frente a un metal rico en electrones: Pt(0) en el complejo trisietilfosfinaplatino(0), [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], con el objeto de confirmar y ampliar la escala de estabilidades relativas y con ello hacer aportaciones al estudio de los mecanismos mediante los que se efectúa el proceso de HDS en fase homogénea.

**CAPÍTULO 3****ANÁLISIS DE RESULTADOS****3.1.- INFORMACIÓN GENERAL.**

En el seguimiento de las reacciones de competencia entre tiofeno y metiltiofenos por el complejo trisietilfosfinaplatino(0) se empleó tolueno- $d_8$  como disolvente, en tubos de RMN sellados bajo atmósfera de argón. Las mezclas de tiofenos y complejo metálico se hicieron en relación estequiométrica 2:2:1 respectivamente, (detalles en la sección experimental página 54), en algunos experimentos la proporción fue modificada, dependiendo de los resultados de integración de las señales de resonancia magnética nuclear para  $^{31}\text{P}$ . Las señales asignadas a las constantes de acoplamiento y desplazamiento químico en el Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  correspondientes a los enlaces P-Pt y P-P mostraron el patrón característico de los tioplatinaciclos reportados previamente.<sup>19,24</sup>

Una reacción típica de competencia entre un tiofeno y su metil-derivado frente al complejo de platino (0) se muestra en la siguiente ecuación general



**Ecuación 3.1** Ecuación general de competencia entre tiofenos por el complejo trisietilfosfinaplatino(0)

Donde: Th = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>S, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S y,

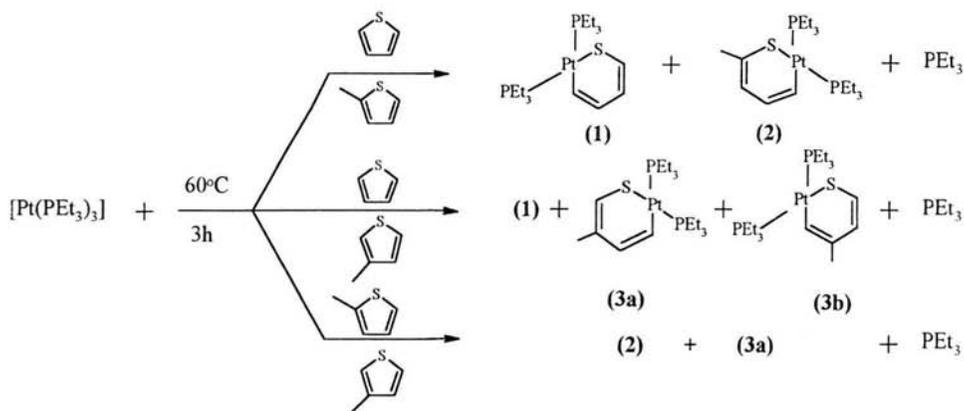
Th'Me = 2-MeT, 3-MeT, 2-MeBT, 3-MeBT, 4-MeDBT, 4,6-Me<sub>2</sub>DBT

En forma general, las reacciones se realizan en la línea de vacío bajo atmósfera inerte utilizando la técnica estándar Schlenk. La estequiometría elegida fue 2: 1 de tiofenos vs complejo de platino(0) con el propósito de tener como reactivo en exceso a los tiofenos para competir por el complejo metálico. Las reacciones de activación y competencia de los tiofenos por [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], se calentaron a reflujo de 60°C en tolueno durante 3 horas. Se empleó tolueno deuterado en tubos de RMN sellados bajo argón para las pruebas de RMN de <sup>31</sup>P.

### **3.1.1.-FORMACIÓN DE TIOMETALACICLOS CON TIOFENOS**

Las reacciones de competencia que se realizaron fueron: tiofeno vs 2-metiltiofeno; tiofeno vs 3-metiltiofeno y 2-metiltiofeno vs 3-metiltiofeno

La siguiente Figura muestra los productos de inserción de los tioplatinaciclos formados en las reacciones de competencia por tris(tributilfosfin)platino(0). Los datos de resonancia magnética nuclear de <sup>31</sup>P y las proporciones relativas de competencia obtenidas por integración de las señales para cada reacción se muestran en las siguientes secciones.



**Figura 3.1.-** Tioplatinaciclos formados durante la reacción de competencia

### 3.1.2.-DATOS OBTENIDOS DE RESONANCIA MAGNÉTICA

#### NUCLEAR DE $^{31}\text{P}$

Los tioplatinaciclos formados fueron identificados por comparación directa de los Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  con los informados previamente.<sup>19, 24, 25</sup> Para la reacción  $\text{T} + 2\text{-MeT} + [\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ , el Espectro típico está representado en la Figura 3.2 (página 25) en donde se pueden apreciar principalmente dos grupos de señales para cada uno de los tioplatinaciclos formados, se presentan como dobletes debido a cada uno de los fósforos no equivalentes unidos a platino. Es decir, para el producto de inserción el Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$

para  $[\text{Pt}(\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$  presenta una señal asignada al fósforo ( $\text{P}_1$ ) *trans* a carbono con un desplazamiento químico,  $\delta_1 = 1.2$  (en ppm) y una constante de acoplamiento,  $J$  (en Hz) determinada, y representada como: (d,  $^1J(\text{P}_1 \text{ Pt}) = 1666$ , la otra señal corresponde al fósforo ( $\text{P}_2$ ) *trans* al azufre, con  $\delta_2 = 11.2$  y (d,  $^1J(\text{P}_2 \text{ Pt}) = 3075$ . Cada una de estas señales aparece como doblete, d, ya que cada fósforo está acoplado a su vecino  $^2J(\text{P-P}) = 22$ , esto significa que a éstas se les asocia dos señales con el 33% de la intensidad respecto a la mayor (dando un pseudotriplete), lo cual es típico de los sistemas que contienen platino y son conocidos como satélites del platino, pues este elemento tiene un isótopo activo ( $^{195}\text{Pt}$ , espín nuclear  $1/2$ ) con el 33% de contribución.

Para el  $[\text{Pt}(\text{2-MeT})(\text{PEt}_3)_2]$ , en el mismo Espectro, Figura 3.2 (página 25), la señal que corresponde al fósforo ( $\text{P}_1$ ) *trans* a carbono tiene un desplazamiento químico,  $\delta_1 = 1.8$  y una constante de acoplamiento, (d,  $^1J(\text{P}_1 \text{ Pt}) = 1659$ , la otra señal corresponde al fósforo ( $\text{P}_2$ ) *trans* al azufre, cuyo desplazamiento químico  $\delta_2 = 11.7$  y (d,  $^1J(\text{P}_2 \text{ Pt}) = 3090$  y d,  $^2J(\text{P-P}) = 22$ .

Los Espectros de RMN- $^{31}\text{P}$  para las reacciones de competencia tiofeno vs 3-metiltiofeno y 2-metiltiofeno vs 3-metiltiofeno están representados en las Figuras 3.3 y 3.4 (páginas 27 y 28) respectivamente, los datos obtenidos de los Espectros mencionados en esta sección se resumen en la Tabla 3.1.

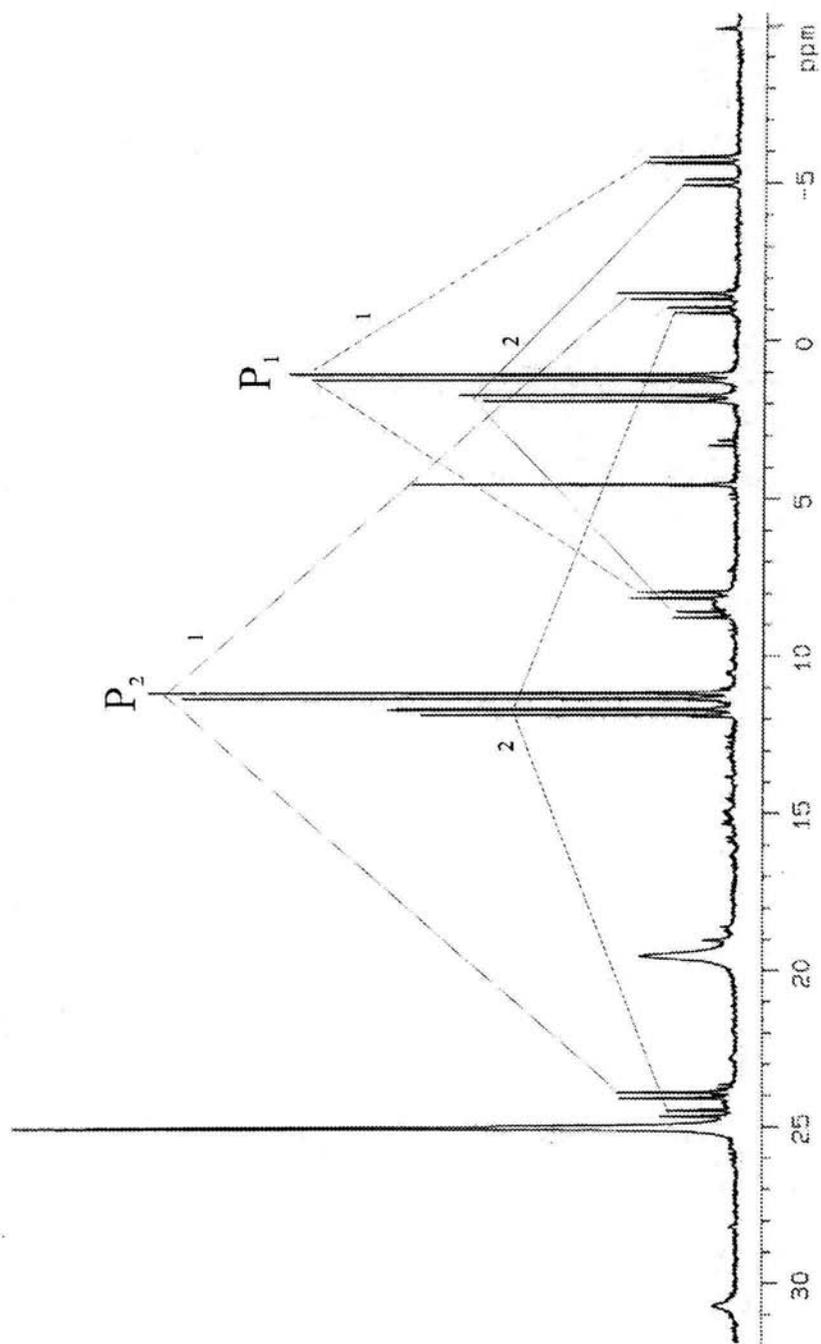


Figura 3.2.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4(\text{PEt}_3)_2)]$  (1) y  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{-MeT})(\text{PEt}_3)_2]$  (2) determinado en tolueno  $d^6$

**Tabla 3.1.-** Datos de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento de RMN-<sup>31</sup>P

tioplatinaciclo	Fósforo <i>trans</i> a Carbono			Fósforo <i>trans</i> a Azufre	
	$\delta_1$ (ppm)	$d, {}^1J(P_1-Pt)$ (Hz)	$d, {}^2J(P_1-P_2)$ (Hz)	$\delta_2$ (ppm)	$d, {}^1J(P_2-Pt)$ (Hz)
<b>(1)</b>	1.2	1666	22	11.2	3075
<b>(2)</b>	1.8	1659	22	11.7	3090
<b>(3a)</b>	1.5	1689	22	11.1	3062
<b>(3b)</b>	1.3	1681	22	11.3	3078

Los Espectros de RMN-<sup>31</sup>P, Figuras 3.3 y 3.4, para las reacciones de competencia T vs 3-MeT y 2-MeT vs 3-MeT respectivamente, muestran señales con  $\delta_1 = 1.3$  [ $(d, {}^1J(P_1-Pt))=1681, {}^2J(P_1-P_2)=22, \delta_2=11.3$  [ $(d, {}^1J(P_2-Pt)=3078$ ]; las cuales se asignan a un solo isómero del 3-metiltiofeno: el 1-bis(trietilfosfina)-platino-2-tio-5-metilciclohexa-3,5-dieno **(3b)** cuya intensidad de las señales son menores a las asignadas al tiometalaciclo **3a**.

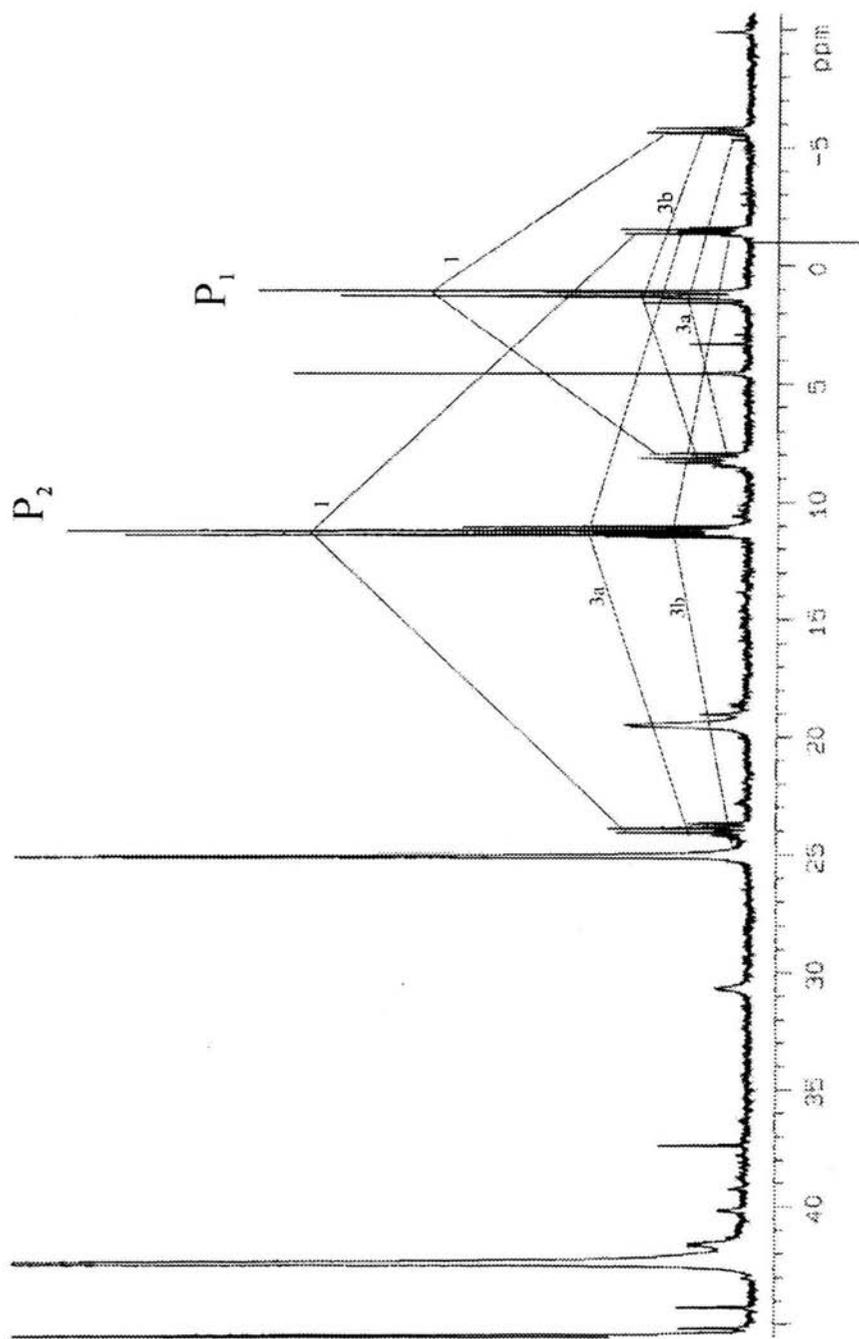


Figura 3.3.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Pt}(\text{S,C-T})(\text{PET}_3)]$  (**1**),  $[\text{Pt}(\text{S,C-3-MeT})(\text{PET}_3)]$  (**3a**), (**3b**) determinado en tolueno  $d^6$ .

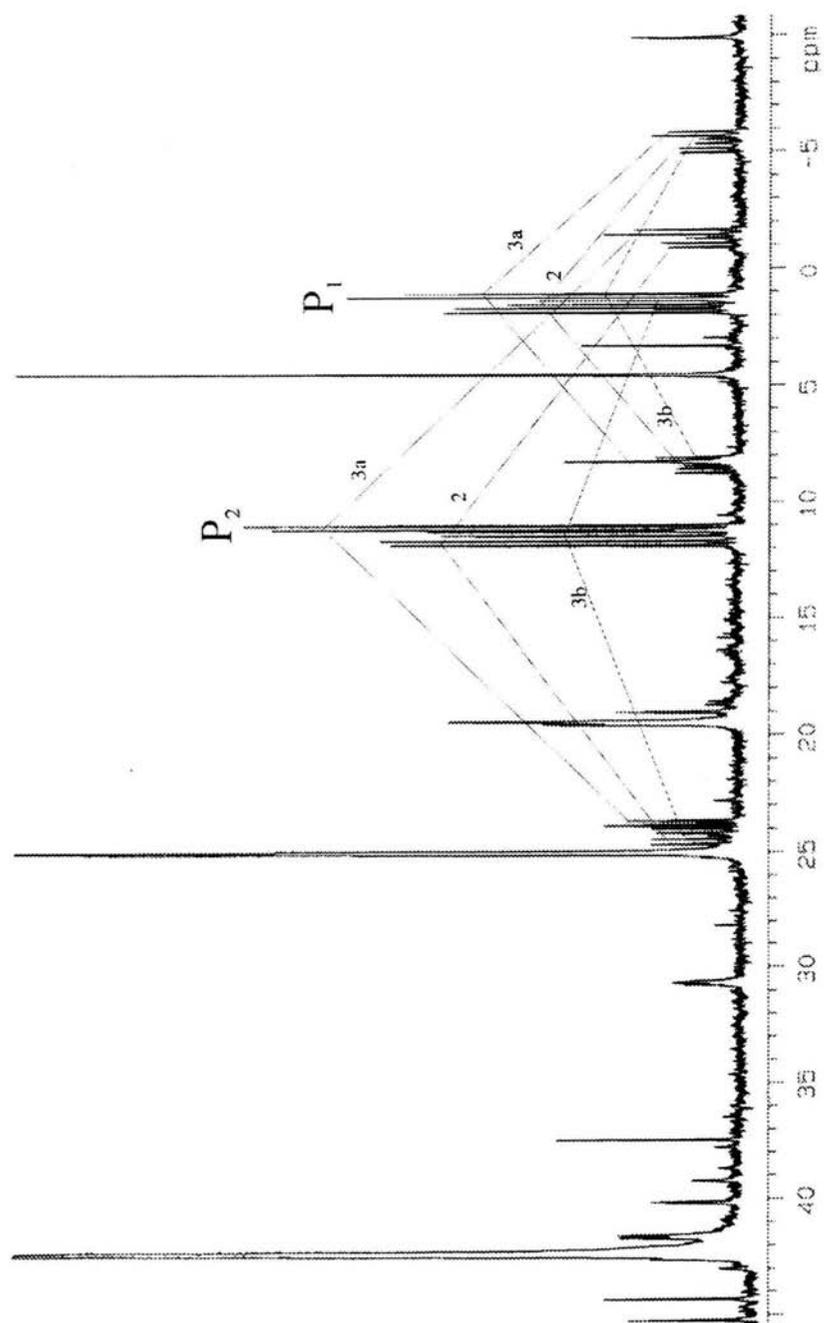
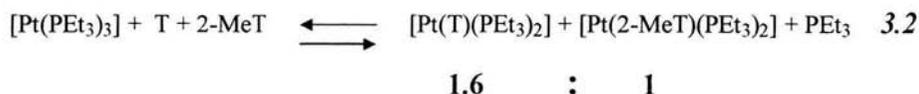


Figura 3 4.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-2\text{-Met})(\text{PEt}_3)_2]$  (**2**), **3a** y **3b** determinado en tolueno  $d^8$

### 3.1.3.- REACCIONES DE COMPETENCIA

Cuando el complejo  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  se calentó a  $60^\circ\text{C}$  en una disolución de tolueno y en presencia de una mezcla de tiofeno y 2-metiltiofeno durante tres horas se encontró que el complejo metálico reaccionó dando dos productos de inserción, midiendo la intensidad de las señales del Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  se obtiene una relación **1.6 : 1** como se muestra en la ecuación 3.2.



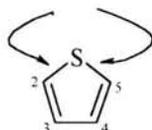
La Tabla 3.2 resume los datos para la relación de competencia de los tiometalaciclos mencionados:

**Tabla 3.2.-** Valores de proporción para los tiofenos

<b>Pareja de tiofeno</b>	<b>Proporción de competencia</b>
T + 2-MeT	1.6 : 1
T + 3-MeT	1.5 : 1
2-MeT + 3-MeT	2.2 : 1

De la tabla anterior, al considerar la relación de competencia se encuentra que el tiofeno es 1.6 veces más reactivo que el 2-metiltiofeno, esto debido a que el

tiofeno carece de sustituyentes metilo en su estructura por lo que la inserción oxidativa del metal puede llevarse a cabo por cualquiera de los enlaces C-S (Figura 3.5) obteniéndose así el complejo respectivo en mayor proporción que con el tiofeno sustituido



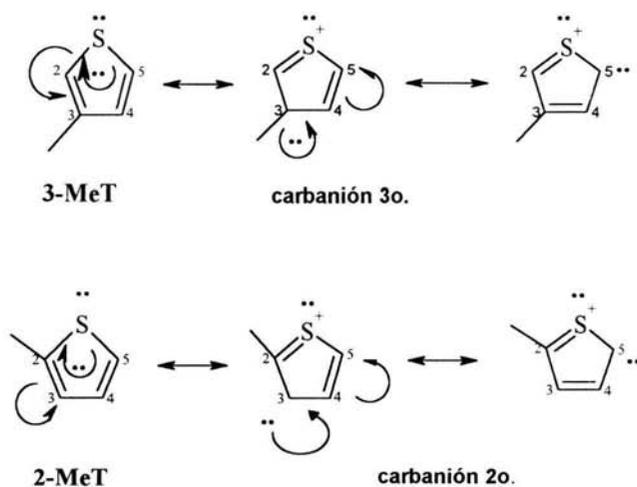
**Figura 3.5** Tiofeno, presentando dos posiciones para la ruptura del enlace C-S

Para los tiofenos con grupos metilo en diversas posiciones puede apreciarse (Tabla 3.2, página 29) que la ruptura del enlace C-S es más fácil con el 2-metiltiofeno que con el 3-metiltiofeno, ya que el primero es 2.2 veces más reactivo que el segundo.

En la reacción de competencia entre tiofenos sustituidos se esperaba que los efectos estéricos presentes en el 2-metiltiofeno y el 3-metiltiofeno fueran importantes debido a la posición del grupo metilo en dichas moléculas ( $C_2$  y  $C_3$  respectivamente) sin embargo, al considerar los efectos electrónicos, es decir, la deslocalización del par electrónico del azufre dentro de las diversas formas resonantes del anillo tiofénico resultan estos últimos más importantes que los estéricos, ya que al comparar las diversas estructuras resonantes, Figura 3.6, se puede apreciar que el 3-metiltiofeno presenta un carbanión

terciario debido a la presencia del grupo metilo en posición  $C_3$ , aunque dicho grupo alquilo no tiene electrones no compartidos para ceder por resonancia al anillo aromático, es donador de electrones por efecto inductivo<sup>27</sup>, así  $C_3$  gana densidad electrónica, tiene mayor energía y por lo tanto aumenta su inestabilidad.

Para el 2-metiltiofeno, el carbanión ( $C_3$  y  $C_5$ ) formado es secundario y estable así la formación del tioplatinaciclo con 2-metiltiofeno resulta más favorable que con 3-metiltiofeno



**Figura 3.6.-** Estructuras resonantes para 2-metiltiofeno y 3-metiltiofeno

Como se había mencionado anteriormente, en el Espectro de RMN-<sup>31</sup>P de la reacción de competencia de T vs 3-MeT, Figura 3.3 (página 27), se observan señales que muestran la formación de un único isómero, **3b**, para el

tioplatinaciclo con 3-metiltiofeno (véanse datos de resonancia magnética nuclear en la página 26) lo que indica que la inserción oxidativa del platino a dicho anillo tiofénico también se efectúa por el lado impedido estéricamente, es decir, cercano al carbono metilsustituido. La siguiente Figura muestra como el 3-metiltiofeno -a diferencia del 2-metiltiofeno- presenta dos posibilidades para la ruptura del enlace C-S y consecuente inserción del centro metálico, lo cual permite explicar la formación de los dos isómeros (**3a** y **3b**) con el 3-MeT.



**Figura 3.7.-** 2-metiltiofeno y 3-metiltiofeno

Lo discutido en los párrafos anteriores, sumado a la capacidad del grupo metilo para donar densidad electrónica, como ya se había comentado, son causas determinantes a considerar en la formación de estos tioplatinaciclos: y proponer que los efectos electrónicos son más importantes respecto de los efectos estéricos en este caso específico.

Así que, resumiendo el tiometalaciclo formado a partir de tiofeno se ve favorecido sobre el 2-metiltiofeno y éste a su vez sobre el 3-metiltiofeno, lo cual coincide con trabajos similares realizados por nuestro grupo de trabajo<sup>24</sup>,<sup>25</sup> así como con estudios hechos por Bianchini.<sup>22</sup>

La preferencia relativa de competencia sugiere que para estos tiofenos de acuerdo a los resultados de la Tabla 3.2 es la siguiente:

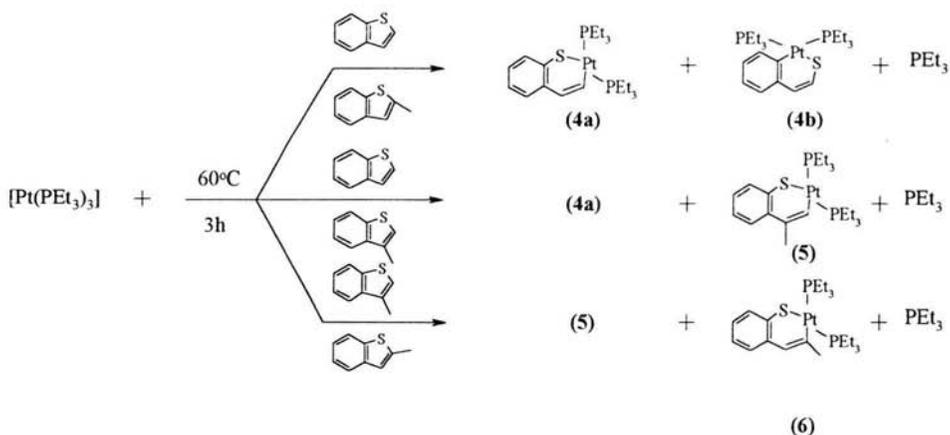


Dicha tendencia concuerda con investigaciones de competencia realizadas por Bianchini,<sup>22</sup> estudios de estabilidad termodinámica de tiofenos con tris(2-etilfosfinaplatino(0))<sup>24</sup> y reacciones de intercambio de tioplatinaciclos con otros tiofenos libres o metilsustituídos.<sup>26</sup>

### 3.2.- FORMACIÓN DE TIOPLATINACICLOS A PARTIR DEL BENZOTIOFENO Y BENZOTIOFENOS SUSTITUIDOS

En forma similar a los tiofenos, los benzotiofenos se hicieron reaccionar para competir por el platino(0) en el complejo tris(tributilfosfina)platino(0) bajo las mismas condiciones de reacción antes descritas. Las cantidades estequiométricas de benzotiofenos y metal fueron análogas a las anteriores.

Los productos de inserción para el BT, 2-MeBT y 3-MeBT se encuentran en la Figura 3.8



**Figura 3.8.-** Tioplatinaciclos formados durante la reacción de competencia

### 3.2.1.-DATOS OBTENIDOS DE RESONANCIA MAGNÉTICA

#### NUCLEAR DE $^{31}\text{P}$

Los Espectros de RMN- $^{31}\text{P}$  para las reacciones de la Figura 3.8 se encuentran en el Anexo 1, en los Espectros 3.1 al 3.3; un resumen de los datos obtenidos de dichos Espectros se presentan en la siguiente tabla.

**Tabla 3.3.-** Valores de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento de RMN- $^{31}\text{P}$  obtenidas para las reacciones de competencia

tioplatinaciclo	$\delta_1$ (ppm)	$d, {}^1J(\text{P}_1\text{-Pt})$ (Hz)	$d, {}^2J(\text{P}_1\text{-P}_2)$ (Hz)	$\delta_2$ (ppm)	$d, {}^1J(\text{P}_1\text{-Pt})$ (Hz)
(4a)	1.9	1719	22	11.1	3094
(4b)	- 0.7	*		8.5	*
(5)	2.4	1731	22	10.5	3113
(6)	6.1	1747	15.7	10.8	3236

\*señales pequeñas para detectar satélites.

En los Espectros de RMN- $^{31}\text{P}$  de las reacciones de competencia para benzotiofeno vs 2-metilbenzotiofeno (Anexo 1, Espectro 3.1), y benzotiofeno vs 3-metilbenzotiofeno (Anexo 1, Espectro 3.2) se observó, para ambas reacciones, la presencia de un solo isómero del benzotiofeno con señales  $\delta_1 = -0.7$  y  $\delta_2 = 8.5$ ; que corresponden a la inserción del centro metálico por el lado del anillo aromático (4b, Figura 3.8, página 34), cabe aclarar que dichas señales estuvieron presentes en pequeña proporción, tal que imposibilitaron identificar satélites correspondientes así como la determinación de las constantes de acoplamiento.

### 3.2.2.- REACCIONES DE COMPETENCIA

En la reacción de competencia del benzotiofeno vs 2 metilbenzotiofeno el Espectro obtenido no mostró reacción de competencia ya que las señales detectadas fueron solamente para el benzotiofeno y su correspondiente isómero **4b** (Anexo 1, Espectro 3.1). Para la misma reacción, pero con 3-metilbenzotiofeno se observaron señales para ambos tiometalaciclos (Anexo 1, Espectro 3.2).

La siguiente tabla muestra los valores para la proporción de los tiometalaciclos formados durante la reacción de competencia; éstos se obtuvieron por integración de las señales del Espectro RMN-<sup>31</sup>P.

**Tabla 3.4.-** Valores de proporción relativa

Pareja	Proporción
BT + 3-MeBT	13.2 : 1
3-MeBT + 2-MeBT	12.4 : 1
BT + 2-MeBT	*

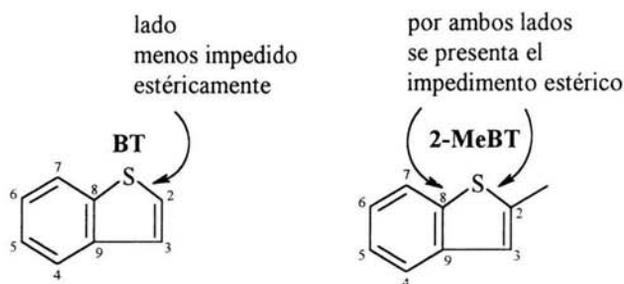
\*no hubo reacción de competencia, sólo se formó tioplatinaciclo con BT

Se observa en la Tabla 3.4 que el benzotiofeno es 13.2 veces más reactivo hacia el complejo metálico que el 3-metilbenzotiofeno. Dicho resultado indirectamente está soportado con otros experimentos de competencia realizados en el presente trabajo con benzotiofeno formando parejas a su vez con tiofeno, 2-metiltiofeno, 3-metiltiofeno y con 2-metilbenzotiofeno. En ninguna de estas reacciones se encontró la formación de los tioplatinaciclos

correspondientes en la reacción de competencia, (aún cuando posteriormente las mismas reacciones se realizaron en proporción 1 : 6 de BT y los ligantes mencionados respectivamente), ya que en los Espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  solamente se presentaron señales correspondientes a los dos isómeros del benzotiofeno **4a** y **4b**, (Anexo 1, Espectros 3.4 al 3.7), es importante comentar que tales resultados se deben principalmente a la influencia del efecto estérico del grupo metilo en ambos tiofenos sustituidos: el 2-metiltiofeno y el 3-metiltiofeno, de hecho Hernández, G.M. <sup>23a</sup> sostiene que el rendimiento de formación de estos tioplatinaciclos es menor con respecto a los tioplatinaciclos sin sustituir, lo que implica que sea el benzotiofeno el que reacciona en mayor proporción.

Por lo que se refiere a la competencia del benzotiofeno y el tiofeno (Anexo 1: Espectro 3.4) la nula presencia de inserción metálica en este último se debe a que el tiofeno es menos estable frente al benzotiofeno, para lo cual se asume que el tiofeno : i) cinéticamente reacciona de inmediato con el centro metálico debido a que carece de impedimento estérico, pero ii) es volátil, con un punto de ebullición de  $84^{\circ}\text{C}$ , por lo que resulta fácil de retirar del seno de la reacción durante la evaporación del disolvente. Otro punto importante que debe señalarse es que revisando el Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$ , pero de campo completo (Anexo 1, Espectro 3.4a) se encontró una señal con  $\delta = 44.3$ , en pequeña proporción, correspondientes a platino (0), así que aun cuando estuvo disponible el complejo metálico, el benzotiofeno retiene casi toda la materia prima. Por otro lado se efectuó la misma reacción pero con cantidades 1:6 y 1:12 de benzotiofeno vs tiofeno y en los Espectros 3.10 y 3.10a (Anexo 1) solo se aprecian señales pequeñas para desplazamientos químicos del tiofeno.

En la reacción de competencia de benzotiofeno con 2-metilbenzotiofeno, el producto principal de reacción resultó ser para el benzotiofeno, tanto en cantidad estequiométrica 1 : 1 como en 1 : 6 de BT y 2-MeBT respectivamente, con poca o nula cantidad de materia prima remanente (Anexo 1, Espectros 3.1 y 3.8). Tales resultados se explican debido a factores estéricos, dado que ambos enlaces C-S presentes en el 2-metilbenzotiofeno tienen, Figura 3.9, por uno de los lados ( $C_2$ ), un grupo metilo y por el otro, un carbono ( $C_8$ ) fusionado al anillo bencénico. En el caso de la molécula del benzotiofeno posee un lado que no presenta efecto estérico y que es por donde se lleva a cabo la inserción en mayor proporción (**4a**, Figura 3.8), sin embargo también se realiza la inserción por el lado del enlace S- $C_{arilo}$  que a pesar de ofrecer un mayor impedimento estérico se lleva a cabo la adición oxidativa aunque en muy pequeña proporción (**4b**).



**Figura 3.9** Benzotiofeno y 2-metilbenzotiofeno

Otro factor importante a considerar es la fuerza del enlace M-C, esta fuerza depende de la contribución iónica de los átomos que lo forman y de las interacciones repulsivas de los sustituyentes del átomo de carbono al enlace M-C. Un enlace M-C presenta menor repulsión y es más iónico si el átomo de carbono tiene una hibridación  $sp$  y el enlace M-C presenta un comportamiento contrario si la hibridación del carbono es  $sp^3$ . Al estudiar al benzotiofeno y sus

metilderivados, se encuentra que el  $C_v$  ( $C_2$ ) -en el BT y en el 3-MeBT- está unido a un carbono con hibridación  $sp^2$  ( $C_2$ ) y a un átomo de hidrógeno; mientras que el  $C_a$  ( $C_8$ ) está unido a dos carbonos con hibridación  $sp^2$ , en ambos casos la hibridación es similar pero para el  $C_v$  la repulsión es menor en comparación con el  $C_a$ . Con respecto al 2-MeBT, el  $C_v$  ( $C_2$ ) está unido a un carbono con hibridación  $sp^3$  (grupo metilo) y a uno  $sp^2$  ( $C_3$ ) y el  $C_a$  está unido a dos carbonos  $sp^2$  ( $C_7$  y  $C_9$ ), por lo que para este ligante se presenta menor repulsión sobre el  $C_a$ . Lo anterior explica la existencia de tioplatinaciclos con ruptura del enlace S- $C_v$  (casos de BT y 3-MeBT) y la ruptura S- $C_a$  (2-MeBT).

La diferencia en reactividad entre BT y 3-Me-BT (13.2:1) podría ser asociado a una baja influencia de factores estéricos, dada la posición del grupo metilo, posiblemente el mayor efecto sea el electrónico ya que la reacción de adición oxidativa se verá disminuida por la presencia de un sustituyente donador de densidad electrónica.

Para el 3-metilbenzotiofeno quedaría descartado el efecto estérico para dar sitio al efecto electrónico ya que como se explicó con el tiofeno (sección 3.1.3, página 30-32), la presencia de un grupo metilo da como resultado un aumento en la densidad electrónica del anillo tiofénico proporcionando mayor nucleoficidad a la molécula; dicho comportamiento se observa en la reacción de competencia entre éste y el 2-metilbenzotiofeno, porque como se puede apreciar en la Tabla 3.4 (página 36) la mayor proporción (12.4 : 1) es para el 3-metilbenzotiofeno. Como el 2-metilbenzotiofeno (Figura 3.9) se encuentra impedido por ambos lados, se llega a formar el tioplatinaciclo **6** (Anexo 1, Espectro 3.3), es decir cerca al grupo metilo, lo cual ya había sido observado por Jones,<sup>20</sup> en la reacción de 2-metilbenzotiofeno con  $(Cp^*)Rh(PMe_3)(Ph)H$ ,

lo cual mostró que la inserción metálica dentro del enlace C-S se efectuó en la misma posición encontrada en el presente trabajo, pero posteriormente se transformaba al isómero con la inserción del rutenio por el lado del C<sub>a</sub>, demostrando que la inserción entre el C<sub>a</sub> y el azufre es la favorecida termodinámicamente y la inserción entre el carbono vinílico y el azufre es la favorecida cinéticamente.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 3.4 las proporciones de competencia sugieren que la reactividad para los benzotiofenos es la siguiente:



Dicha tendencia concuerda nuevamente, con estudios de estabilidad y reacciones de intercambio de tioplatinaciclos con otros tiofenos libres o metilsustituídos.<sup>26</sup>

### 3.3.1.- FORMACIÓN DE TIOPLATINACILOS CON EL DIBENZOTIOFENO Y DIBENZOTIOFENOS SUSTITUIDOS.

En nuestro grupo de trabajo se ha demostrado que es posible activar el enlace C-S en el dibenzotiofeno,<sup>19b</sup> 2-metildibenzotiofeno, 3-metildibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 1,9-dimetildibenzotiofeno,<sup>25,26</sup> por reacción con el complejo rico en electrones que se ha descrito a lo largo del presente trabajo: tris(rietil)fosfinaplatino(0)

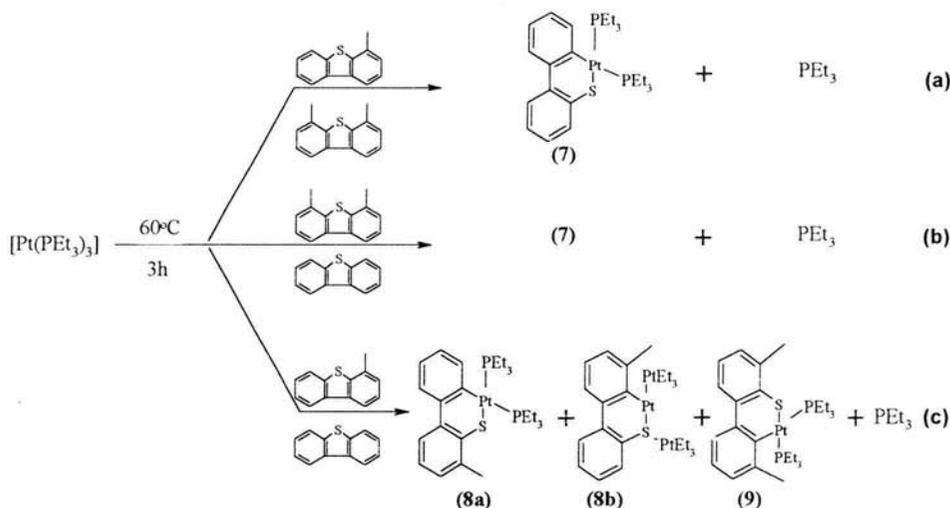
En la Figura 3.10 están representados las moléculas de los dibenzotiofenos y sus derivados empleados en los estudios de competencia de esta tesis:



**Figura 3.10.-** Numeración de carbonos para dibenzotiofenos

Para realizar las reacciones mencionadas con dichos compuestos, se eligieron las siguientes parejas: DBT vs 4-MeDBT; DBT vs 4,6-Me<sub>2</sub>DBT y 4-MeDBT vs 4,6-Me<sub>2</sub>DBT para competir por el mismo complejo metálico, bajo condiciones de reacción y cantidades estequiométricas similares a las anteriormente descritas para tiofenos y benzotiofenos (secciones 3.1 y 3.2, páginas 21 y 34).

La Figura 3.11 muestra los productos de inserción formados en cada caso:



**Figura 3.11.-** Tioplatinacilos formados durante la reacción de competencia de los dibenzotiofenos por el complejo  $[Pt(PEt_3)_3]$ .

### 3.3.2.-DATOS OBTENIDOS DE RESONANCIA MAGNÉTICA

#### NUCLEAR DE $^{31}P$

Los Espectros de resonancia magnética nuclear para  $^{31}P$  de las reacciones mencionadas en la sección 3.3.1 se encuentran en el Anexo 1, Espectros 3.11 a 3.13; los datos obtenidos de dichos Espectros se resumen en la Tabla 3.5.

Es importante señalar que en el presente trabajo, en la reacción de competencia de dos dibenzotiofenos metilados (ecuación c, Figura 3.11,

página 42) se encontraron señales para un único isómero del 4-metildibenzotiofeno: **8b**, -el favorecido termodinámicamente- con ruptura del enlace C-S e inserción metálica correspondiente por el lado del C<sub>a</sub> y señales de RMN-<sup>31</sup>P:  $\delta_1 = 7.4$  [(d,  $^1J(\text{P}_1\text{-Pt}) = 1758$ ,  $^2J(\text{P}_1\text{-P}_2) = 14$ ],  $\delta_2 = 10.9$  [(d,  $^2J(\text{P}_2\text{-Pt}) = 3222$ ]. Cabe aclarar que la proporción de dichas señales fueron considerables con respecto a las señales del tiometalacilo formado por el lado del C<sub>a</sub>: **8a** -el favorecido cinéticamente- (Anexo 1: Espectro 3.13).

**Tabla 3.5.-** Datos de desplazamiento y constantes de acoplamiento de RMN-<sup>31</sup>P obtenidas para las reacciones de competencia con los dibenzotiofenos

tioplatinacilo	$\delta_1$ (ppm)	d, $^1J(\text{P}_1\text{-Pt})$ (Hz)	d, $^2J(\text{P}_1\text{-Pt})$ (Hz)	$\delta_2$ (ppm)	d, $^1J(\text{P}_1\text{-Pt})$ (Hz)
(7)	12.3	1759	14	16.1	3207
(8a)	8.1	1769	14.2	11.1	3188
(8b)	7.4	1758	14	10.9	3222
(9)	8.3	*		10.1	*

\*señales pequeñas para detectar satélites.

### 3.3.3.- REACCIONES DE COMPETENCIA

Con el propósito de examinar la reactividad del dibenzotiofeno y sus derivados, se pusieron a reaccionar mezclas de DBT con 4-MeDBT así como de DBT con 4,6-Me<sub>2</sub>DBT frente al [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], en ambos casos, (ecuaciones **a** y **b**, Figura 3.11, página 42) se encontró que el complejo rico en electrones reaccionó únicamente con dibenzotiofeno (Anexo 1, Espectros 3.11 y 3.12), lo cual apunta a que el efecto estérico del (los) grupo (s) metilo en los derivados metilados es un factor importante hacia la inserción del complejo metálico en el heterociclo, lo anterior se visualizó aún más cuando se pusieron a reaccionar dos dibenzotiofenos metilados: 4-metildibenzotiofeno en presencia de 4,6-dimetildibenzotiofeno (ecuación **c**, Figura 3.11, página 42) aquí se encontró que 4-metildibenzotiofeno fue el más reactivo de dicha pareja de competencia (Anexo 1, Espectro 3.13), generando los tioplatinaciclos **8a** y **8b**.

En un estudio de competencia realizado por Jones<sup>21</sup> al trabajar con rodio (I) como centro metálico y activar el enlace C-S para formar los correspondientes metalociclos de 6 miembros, encontró que la proporción competitiva de dibenzotiofeno vs 4-metildibenzotiofeno fue 1:1 (usando cantidades estequiométricas equivalentes) con adición del rodio por el lado del C<sub>a</sub> para el DBT metilado (C<sub>12</sub>, Figura 3.10, página 41). Sin embargo, en el mismo experimento de Jones, con exceso de 4-metildibenzotiofeno, el rodiotiociclo favorecido fue con DBT (12.4 : 1), cuestión que en el presente trabajo también se encontró en proporción competitiva 5:1 para los dibenzotiofenos mencionados en proporción estequiométrica 1:6, respectivamente.

La Tabla 3.6 resume los valores para la proporción de competencia de tiometalaciclos para algunas reacciones de competencia que se realizaron en el presente trabajo con dibenzotiofenos.

**Tabla 3.6.-** Valores de proporción de competencia para los dibenzotiofenos

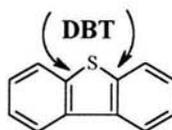
Pareja	Proporción de competencia
4-MeDBT + 4,6-Me <sub>2</sub> DBT	6.7 : 1
DBT + 4-MeDBT	5 : 1 (*)
DBT + 4,6-Me <sub>2</sub> DBT	(**)

(\*) En proporción estequiométrica 1:6 de DBT vs 4-MeDBT

(\*\*) No hubo reacción de competencia con proporciones estequiométricas 1:1 ni 1:6, sólo se observan señales para el tioplatinacilo con DBT

En el caso de la formación del dibenzotioplaninacilo (Figura 3.11, producto 7, página 42) no hay presencia de grupos metilo así que la inserción se realiza por cualquiera de ambos lados del enlace C-S (Figura 3.12):

ruptura del enlace C-S  
por ambos lados



**Figura 3.12.-** Molécula de dibenzotiofeno, mostrando dos opciones para la inserción metálica.

Para 4-metildibenzotiofeno (Figura 3.13) la adición oxidativa se realiza en mayor proporción relativa para la formación del isómero favorecido cinéticamente, (Figura 3.11, producto **8a**, página 42), es decir, por el lado menos impedido estéricamente, lejano al grupo metilo.



**Figura 3.13.-** Posibilidades de ruptura del enlace C-S para el 4-metildibenzotiofeno

Es decir, el complejo metálico prefirió la apertura del enlace S-C<sub>a</sub>, como se discutió para lo ocurrido con 2-metilbenzotiofeno, (sección 3.2.2, páginas 36-39). Adicionalmente, para el 4-metildibenzotiofeno se realizó la inserción metálica por el lado del carbono (C<sub>a</sub>) cercano al grupo metilo, (Figura 3.11, producto **8b**, página 42).

En el Anexo I, en los espectros de RMN-<sup>31</sup>P del 3.14 al 3.18, se muestran los resultados para otras reacciones de competencia en proporción estequiométrica 1:1 de DBT vs T, 2-MeT, 3-MeT, 2-MeBT, 3-MeBT. Se observa, en las señales de dichos Espectros que el tioplatinaciclo favorecido es con DBT, excepto para el caso con 3-metildibenzotiofeno, el cual este último se favorece (Anexo 1, Espectro 3.18).

En este trabajo de tesis se efectuaron otras reacciones de competencia para comprobar la estabilidad termodinámica del dibenzotiofeno para formar tioplatinaciclos, las reacciones fueron: DBT vs 4-MeDBT, DBT vs 2-MeBT (ambas en proporción estequiométrica 1:6) y DBT vs 4,6-Me<sub>2</sub>DBT (con un exceso inclusive doce veces el dibenzotiofeno metilado). Las señales de RMN-<sup>31</sup>P (Anexo 1, Espectros 3.19 – 3.21) que se encontraron fueron esencialmente para el dibenzotioplatinacilo (Figura 3.8, producto 7, página 45 y Anexo 1, Espectros 3.19 y 3.21). Con respecto a 4,6-dimetildibenzotiofeno (Anexo 1, Espectro 3.21) por razones de efecto estérico muestra su baja o casi nula reactividad dado que ni con exceso de este ligante se forma el correspondiente tioplatinacilo. Como consecuencia se puede comentar que en estas reacciones se encontró que el efecto estérico predomina para llevarse a cabo la formación de los tioplatinaciclos correspondientes.

La tendencia relativa de competencia sugiere que para los dibenzotiofenos, de acuerdo a los resultados de la Tabla 3.6 son:



Dicha tendencia concuerda nuevamente, con reacciones de competencia de dibenzotiofenos sustituidos efectuadas por Jones y colaboradores,<sup>21</sup> con estudios de estabilidad y reacciones de intercambio de tioplatinaciclos con otros tiofenos libres o metilsustituidos,<sup>26</sup> así como experimentos de reacciones de competencia para la hidrodesulfurización, en catálisis de superficie.<sup>28</sup>

### 3.4.- OTRAS REACCIONES DE COMPETENCIA

Dentro de la fase experimental de este trabajo de tesis se estableció la realización de otras reacciones para brindar mayor soporte a los resultados obtenidos y así poder ampliar la escala de estabilidades relativas.

Para comprobar la elevada reactividad del benzotiofeno, con respecto a otros tiofenos libres y metilados se realizaron otras reacciones de competencia por el complejo trisietilfosfinaplatino(0) (con 6 veces más la cantidad de ligantes respecto a la del complejo metálico), dichas reacciones fueron: BT vs DBT, BT vs 4-MeDBT, BT vs T, BT vs 2-MeT, BT vs 3-MeT y una reacción triple: BT vs DBT vs T en proporción 2: 1 de ligantes y complejo metálico.

Para todas las reacciones arriba mencionadas, se encontró que la mayor proporción de tioplatinacilo formado, resultó ser para el benzotiofeno (ver Anexo 1, Espectros 3.22 - 3.24). En la Tabla 3.7, se resumen las proporciones de competencia para las reacciones efectuadas i) con cantidades estequiométricas análogas a las descritas a lo largo del presente trabajo; ii) con un aumento considerable en la relación estequiométrica, así como para iii) una reacción triple sin variación en la relación estequiométrica. Algunas de estas reacciones como: BT vs T, BT vs 2-MeT y BT vs 3-MeT han sido comentadas en la sección 3.2.2 páginas 36-39.

**Tabla 3.7.-** Proporción de competencia para  
otras reacciones con benzotiofeno

REACCIÓN DE COMPETENCIA	PROPORCIÓN ESTEQUIOMÉTRICA T:Th:M	PROPORCIÓN DE COMPETENCIA
BT + DBT	2: 2:1	27.7 : 1
BT + 4-MeDBT	2: 2:1	36.5 : 1
BT + 2-MeT	2:12:1	11.6 : 1
BT + 3-MeT	2:12:1	9.7 : 1
BT + T	2:12:1	6 : 1
BT + DBT + T	2:2:2:1	5.8 : 1.5 : 1

En los experimentos correspondientes se observó la formación de los tioplatinaciclos favorecidos termodinámica y cinéticamente para benzotiofeno y 4-metildibenzotiofeno (secciones 3.2 y 3.3.1; Figuras 3.8 y 3.11; productos **4a**, **4b** y **8a**, **8b**; páginas 34 y 42)

Para el caso de las reacciones del benzotiofeno con los dibenzotiofenos libre y monometilado, el factor estérico tiene un papel preponderante ya que el benzotiofeno, prefiere la inserción del lado del C<sub>v</sub> al C<sub>a</sub>, por las razones comentadas en la sección 3.2.2, páginas 38-39. Otro punto importante para considerar es que los tiofenos, mencionados en este párrafo, poseen punto de ebullición elevados (222 y 322°C) por lo que ninguno de los tioplatinaciclos formados pudo haber sido retirado del seno de la reacción durante la evaporación del disolvente.

Para las reacciones del benzotiofeno con los tiofenos libre y monometilados, en diversas posiciones, los factores electrónicos, han sido discutidos en la sección 3.1.3 páginas 30-32, y fueron determinantes para la formación del tioplatinaciclo con BT; el caso del tiofeno (T) se comentó en la sección 3.2.2, página 37.

La reacción triple que se realizó comprueba lo expuesto así como la elevada estabilidad termodinámica del metalaciclo derivado de la reacción de  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  con benzotiofeno.

Con lo que respecta al dibenzotiofeno frente a otros tiofenos se efectuaron las reacciones de competencia entre: DBT vs 2-MeT, DBT vs 3-MeT, DBT vs T, DBT vs 2-MeBT y DBT vs 3-MeBT, sus proporciones de competencia se resumen en la siguiente tabla.

**Tabla 3.8.-** Proporción de competencia para otras reacciones con dibenzotiofeno

REACCIÓN DE COMPETENCIA	PROPORCIÓN ESTEQUIOMÉTRICA T:Th:M	PROPORCIÓN DE COMPETENCIA
DBT + 2-MeT	2:2:1	8.2 : 1
DBT + 3-MeT	2:2:1	8.8 : 1
DBT + T	2:2:1	6.6 : 1
DBT + 3-MeBT	2:2:1	1.6 : 1
DBT + 2-MeBT	2:12:1	6 : 1

### **3.5.- ESCALA PARA VALORES DE ESTABILIDADES RELATIVAS DE COMPETENCIA DE LOS TIOFENOS.**

Para encontrar los valores de estabilidades termodinámicas de los tiofenos que se han descrito en el presente trabajo de tesis se realizaron cálculos matemáticos. Para cada uno de los Espectros de RMN-<sup>31</sup>P obtenidos en las reacciones de competencia, se integraron las señales principales P<sub>1</sub> y P<sub>2</sub>, de los tioplatinaciclos formados y se normalizaron con base a las proporciones estequiométricas empleadas: i) análogas a las descritas en casi todo el procedimiento experimental, ii) con un aumento considerable en la proporción estequiométrica. Con la sumatoria originada de los datos normalizados se obtuvo el porcentaje de reacción, para cada uno de los tioplatinaciclos formados, pero solamente se emplearon aquellas reacciones donde se efectuó la reacción de competencia. Con base a lo anterior, se asignó en forma arbitraria el número 100 al tiofeno, y con dicho valor y el porcentaje de reacción para cada tioplatinaciclo, se obtuvieron los valores de estabilidades relativas de competencia para todos los tiofenos con que se trabajó en la parte experimental del presente trabajo (Tabla 3.9)

Con los resultados de la tabla mencionada se pudo establecer y extender la escala de estabilidades relativas cuyos valores contrastan con los obtenidos para la proporción de competencia.

Tabla 3.9.- Valores de competencia relativa para los tiofenos simples y metilados en diversas posiciones.

<b>TIOFENO</b>	<b>VALOR RELATIVO</b>
BENZOTIOFENO	3980
DIBENZOTIOFENO	329
3-METILBENZOTIOFENO	198
TIOFENO	100
3-METILTIOFENO	67
2-METILTIOFENO	63
4-METILDIBENZOTIOFENO	12
2-METILBENZOTIOFENO	10
4.6-DIMETILDIBENZOTIOFENO	2



## **CAPÍTULO 4:**

### **SECCIÓN EXPERIMENTAL**

#### **4.1.- INFORMACIÓN GENERAL.**

Todas las reacciones fueron llevadas a cabo en la línea de vacío bajo atmósfera de argón utilizando las técnicas estándar Schlenk, considerando las precauciones necesarias para eliminar todo residuo de aire y humedad. Los disolventes empleados como tolueno y éter fueron secados con sodio metálico y destilados bajo argón en el momento de ser usados. El tolueno deuterado fue utilizado bajo atmósfera inerte para las pruebas de RMN- de  $^{31}\text{P}$  adquirido en Eurosi-Top. Los reactivos T, BT, DBT, 2-MeT, 3-MeBT (Aldrich), el 3-MeT (Lancaster Synthesis al 98%) y el tetracloroplatinato de potasio (Johnson Matthey) fueron usados tal como se recibieron. Las materias primas  $[\text{Pt}(\text{PEt})_3]_3$ ,<sup>29</sup> 2-MeBT,<sup>30</sup> 4-MeDBT,<sup>31</sup> y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT<sup>32</sup> fueron obtenidas por métodos modificados de la literatura los cuales se detallan más adelante. Los otros reactivos químicos fueron grado analítico y empleados sin previa purificación.

Los espectros de RMN se obtuvieron usando espectrómetros Varian VXR Unity de 300 MHz y Varian Inova de 400 MHz, los desplazamientos químicos se tomaron con referencia a un disolvente deuterado.

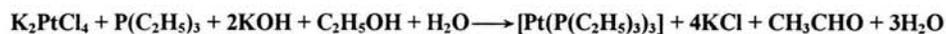
#### **4.1.1.- PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LAS REACCIONES DE COMPETENCIA DE [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] CON DOS DIFERENTES TIOFENOS.**

Cada una de las reacciones de competencia se realizó bajo las siguientes condiciones: Relación molar de [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]: Th:Th'; 1:2:2 respectivamente, adicionado de 5 mL de tolueno anhidro durante 3 horas de reflujo bajo atmósfera de argón. A menos que se especifique otra cosa, las condiciones de reacción son similares para cada una de las reacciones de competencia, dado que algunas de ellas fueron repetidas pero cambiando la proporción molar de los ligantes 1:6 y 1:12 de Th y Th' respectivamente. La proporción molar del [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], siempre fue la misma.

La composición del producto fue determinado por espectroscopía de <sup>31</sup>P.

#### **4.1.2.- SÍNTESIS DE [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].**

La síntesis del complejo de [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] se realizó bajo el procedimiento previamente reportado por Yoshida y Otsuka,<sup>29</sup> de acuerdo con la ecuación química siguiente:



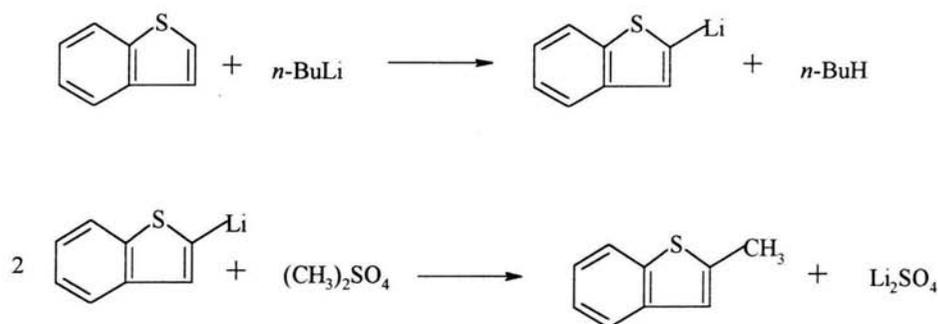
En un matraz tipo Schlenk, bajo atmósfera de argón se adiciona una solución etanol-agua 60:2 (62 mL) a la cual se le agrega 1.4552 g (25.9 mmol) de hidróxido de potasio y se mezclan. Posteriormente se le agrega 6.0 mL (39.66 mmol) de trietilfosfina. Previamente se ha disuelto 3.0775 g (7.41 mmol) de

tetracloroplatinato de potasio en 20 mL de agua destilada y se le agrega gota a gota a la mezcla anterior. Se deja bajo agitación constante por una hora a temperatura ambiente y a continuación se coloca bajo reflujo durante tres horas con agitación continua. Se procede a evaporar la mezcla de reacción en un baño de agua a 30°C. El residuo aceitoso así obtenido se lleva a sequedad total y se lava 3 veces con tolueno anhidro en porciones de 10 mL cada una. El volumen filtrado es el complejo de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .

#### 4.1.3.- SÍNTESIS DE 2-MeBT.

La síntesis fue llevada a cabo de acuerdo a lo reportado por Cameron y Shirley<sup>30</sup> con algunas modificaciones.

##### Reacción:

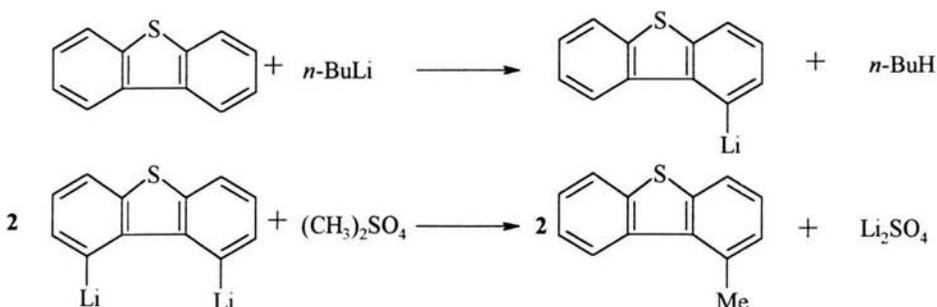


En un matraz bola tipo Schlenk bajo atmósfera de argón fue disuelto 5.26 g (39.21 mmol) de BT en 45 mL de éter anhidro y posteriormente se agregan

39.2 mL de *n*-BuLi 2.5M en hexano, gota a gota (98 mmol) Se dejó bajo agitación continua a T.A. durante 30 minutos e inmediatamente después, se colocó a reflujo de éter por un lapso de 2 horas. En cuanto terminó de refluir se procedió a metilar con sulfato de dimetilo 8.4 mL (88.77 mmol) diluidos en 45 mL de éter. La adición de este reactivo se hace suavemente y bajo un baño de agua-hielo dado que la reacción es extremadamente exotérmica. A la mezcla final se le adiciona una mezcla de agua-hielo (30 mL). Se extrae 3 veces (con porciones de 35 mL cada una) la fase orgánica y se seca con sulfato de magnesio y se decanta, la fase líquida se concentra en el rotavapor y se destila a presión reducida. La fracción de 90-115°C corresponde al producto.

#### 4.1.4.- SÍNTESIS DE 4-MeDBT.

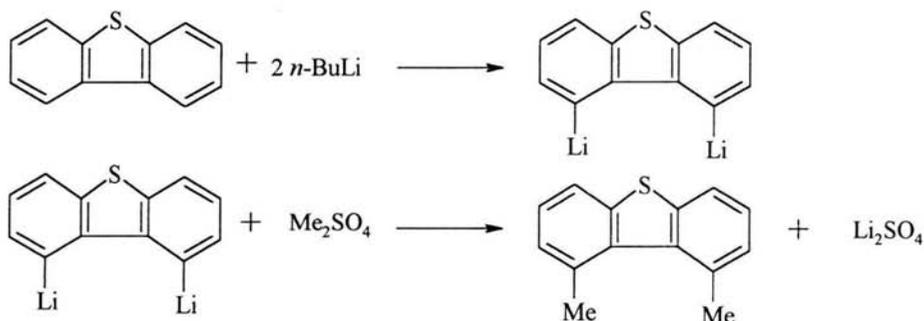
Reacción:



Este ligante se sintetizó por reacción de DBT (15 g; 81.4 mmol) disuelto en éter anhidro (30 mL) con *n*-BuLi 1.5M (202.5 mmol) en hexano, bajo 2 h de reflujo. Posteriormente, se agregó sulfato de metilo (10.99 g; 87 mmol) diluido en éter anhidro (50 mL), el matraz se reacción permaneció en un baño de hielo durante esta adición. Terminado lo anterior, se le adiciona una mezcla de hielo-agua (1:0.5). Se extrae 3 veces con éter (porciones de 20 mL). La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio decantando el líquido y concentrando en el rotavapor. El residuo, un sólido blanco nacarado se seca con vacío y corresponde al 4-MeDBT.

#### 4.1.5.- SÍNTESIS DE 4,6-Me<sub>2</sub>DBT.

##### Reacción:



En un matraz bola tipo Schlenk bajo atmósfera de argón fue disuelto DBT (5.0062 g, 27.1698 mmol) en 40 mL de éter anhidro Posteriormente se agregó gota a gota *n*-BuLi 2.5M (40 ml, 122.2641 mmol) en hexano. Se mantuvo a reflujo por 21 h. La metilación se llevó a cabo de forma usual con una

disolución de sulfato de dimetilo (5.14 mL, 54.3396 mmol) en éter (20 mL). El matraz de reacción permaneció en un baño de agua-hielo dado que la reacción es extremadamente exotérmica (0.5:1). Se extrajo 3 veces con porciones de 20 mL de éter. La fase orgánica así extraída se seca con sulfato de magnesio, decantando el líquido y concentrando con el rotavapor, quedando un residuo sólido amarillo claro el cual se cristalizó con metanol, posteriormente se sublimó y se hizo pasar a través de una columna obteniéndose un sólido blanco que corresponde al producto.

#### **4.2.1.- REACCIONES DE COMPETENCIA POR [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]**

**4.2.1.1 Reacción de competencia de tiofeno y 2-metiltiofeno por [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] para formar [Pt(S,C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1) y [Pt(S,C-2-MeT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2):**

Los complejos **1** y **2** fueron preparados en la siguiente relación molar (1:2:2) de [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0.2644 g; 2 mL; 0.4812 mmol), T (0.08408 g; 0.999 mmol) y 2-MeT (0.0912 g; 0.929 mmol) en tolueno anhidro (5 mL) bajo atmósfera de argón. La solución fue calentada a reflujo de tolueno durante 3 h con agitación constante. Al término de éste se evaporó de inmediato el disolvente así como el exceso de fosfina liberada del seno de la reacción cambiando la coloración de anaranjado-rojizo a anaranjado. Se llevó a sequedad durante un lapso de 3 h obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado. Una muestra de los productos de reacción se envió a RMN, en tolueno-d<sup>8</sup> para su caracterización.

**4.2.1.2 Reacción de competencia de tiofeno y 3-metiltiofeno por [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] para formar [Pt(S,C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1) y [Pt(S,C-3-MeT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3a):**

Los complejos (**1** y **3a**) se prepararon a partir de [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0.2644 g; 2 mL; 0.4812 mmol;), T (0.0840 g; 0.999 mmol) y 3-MeT (0.0914 g; 0.9315 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para **1** y **2** obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado.

**4.2.1.3 Reacción de competencia de 2-metiltiofeno y 3-metiltiofeno por [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] para formar [Pt(S,C-2-MeT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2) y [Pt(S,C-3-MeT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3a):**

Los complejos (**2** y **3a**) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2644 g; 2 mL; 0.4812 mmol), 2-MeT (0.0912 g; 0.9297 mmol) y 3-MeT (0.0914 g; 0.9315 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para **1** y **2** obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado oscuro.

#### **4.2.1.4 Reacción de competencia de benzotiofeno y 2-metilbenzotiofeno por $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ para formar $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$ (**4a**) y $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-2\text{-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (**6**):**

Los complejos (**4a** y **6**) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2644 g; 2 mL; 0.4812 mmol), BT (0.1303 g; 0.9709 mmol) y 2-MeT (0.1440 g; 0.9715 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para **1** y **2** obteniéndose un residuo aceitoso de color amarillo oscuro.

#### **4.2.1.5 Reacción de competencia de dibenzotiofeno y 4-metildibenzotiofeno por $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ para formar $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (**7**) y $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-4\text{-MeDBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (**8a**):**

Los complejos (**7** y **8a**) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2644 g; 2 mL; 0.4812 mmol), DBT (0.1771 g; 0.9611 mmol) y 4-MeDBT (0.1905 g; 0.9607 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para **1** y **2** obteniéndose un residuo aceitoso de color amarillo oscuro.

**4.2.1.6 Reacción de competencia de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  para formar  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$  (7) y  $[\text{Pt}(\text{S},4,6\text{-Me}_2\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (9):**

Los complejos (7 y 9) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2644 g; 2 mL; 0.4812 mmol), DBT (0.1238 g; 0.6243 mmol) y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT (0.1306 g; 0.6151 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo sólido de color amarillo claro.

**4.2.1.7 Reacción de competencia de 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  para formar  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C-4-MeDBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (8a) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C-4,6-Me}_2\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (9):**

Los complejos (8a y 9) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2644 g; 2 mL; 0.4812 mmol), 4-MeDBT (0.1895 g; 0.9557 mmol) y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT (0.2029 g; 0.9595 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo de color anaranjado.

**4.2.1.8 Reacción de competencia de benzotiofeno y tiofeno por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  para formar  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$  (4a) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_4\text{H}_4\text{S})(\text{PEt}_3)_2]$  (1):**

Los complejos (4a y 1) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2384 g; 0.2 mL; 0.4339 mmol), BT (0.1162 g; 0.8658 mmol) y T (0.0735 g; 0.8736 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo aceitoso de color amarillo ocre.

**4.2.1.9 Reacción de competencia de benzotiofeno y 2-metiltiofeno por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  para formar  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$  (4a) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-2\text{-MeT})(\text{PEt}_3)_2]$  (2):**

Los complejos (4a y 2) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2384 g; 2 mL; 0.4339 mmol), BT (0.1162 g; 0.8658 mmol) y 2MeT (0.0811 g; 0.8263 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado rojizo.

**4.2.1.10. Reacción de competencia de benzotiofeno y 3-metiltiofeno por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  para formar  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$  (4a) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-3\text{-MeT})(\text{PEt}_3)_2]$  (3a):**

Los complejos (4a y 3a) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2384 g; 2 mL; 0.4339 mmol), BT (0.1162 g; 0.8658 mmol) y 3MeT (0.0812 g; 0.8280 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo aceitoso de color amarillo.

**4.2.1.11 Reacción de competencia de benzotiofeno y 3-metilbenzotiofeno por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  para formar  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$  (4a) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-3\text{-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (5):**

Los complejos (4a y 5) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2384 g; 2 mL; 0.4339 mmol), BT (0.1166 g; 0.8688 mmol) y 3MeBT (0.1285 g; 0.8673 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado claro.

**4.2.1.12 Reacción de competencia de benzotiofeno y dibenzotiofeno por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  para formar  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$  (4a) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$  (7):**

Los complejos (4a y 7) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2384 g; 2 mL; 0.4339 mmol), BT (0.1168 g; 0.8703 mmol) y DBT (0.1623 g; 0.8808 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado oscuro.

**4.2.1.13 Reacción de competencia de dibenzotiofeno y 2-metiltiofeno por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  para formar  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$  (7) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-2\text{-MeT})(\text{PEt}_3)_2]$  (2):**

Los complejos (7 y 2) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2384 g; 2 mL; 0.4339 mmol), DBT (0.1599 g; 0.8678 mmol) y 2-MeT (0.0851 g; 0.8676 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado rojizo.

**4.2.1.14 Reacción de competencia de dibenzotiofeno y 3-metiltiofeno por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  para formar  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$  (7) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-3\text{-MeT})(\text{PEt}_3)_2]$  (3a):**

Los complejos (7 y 3a) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2384 g; 2ml; 0.4339 mmol), DBT (0.1608 g; 0.8726 mmol) y 3-MeT (0.0843 g; 0.8690 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo sólido de color anaranjado.

**4.2.1.15 Reacción de competencia de dibenzotiofeno y tiofeno por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  para formar  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$  (7) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$  (1):**

Los complejos (7 y 1) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2384 g; 2 mL; 0.4339 mmol), DBT (0.1599 g; 0.8678 mmol) y T (0.0735 g; 0.8744 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo sólido de color anaranjado claro.

**4.2.1.16 Reacción de competencia de dibenzotiofeno y 2-metilbenzotiofeno por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  para formar  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$  (7) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-2\text{-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (6):**

Los complejos (7 y 6) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2384 g; 2 mL; 0.4339 mmol), DBT (0.1608 g; 0.8726 mmol) y 2-MeBT (0.1294 g; 0.8730 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo sólido de color anaranjado oscuro.

**4.2.1.17 Reacción de competencia de dibenzotiofeno y 3-metilbenzotiofeno por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  para formar  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$  (7) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-3\text{-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (5):**

Los complejos (7 y 5) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2384 g; 2 mL; 0.4339 mmol), DBT (0.1606 g; 0.8716 mmol) y 3-MeBT (0.1285 g; 0.8673 mmol) bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado claro.

**4.2.1.18 Reacción de competencia de  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$  (4a),  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$  (1) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$  (7),**

Los complejos (1, 4a y 7) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2144 g; 2 mL; 0.3902 mmol), BT (0.1050 g; 0.7824 mmol), T (0.655 g; 0.779 mmol) y DBT (0.1438 g; 0.7804 mmol), bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado claro.

**4.2.1.19 Reacción de competencia de  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-3\text{-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (5),  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-4\text{-MeDBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (8a) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-4,6\text{-Me}_2\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (9).**

Los complejos (5, 8a y 9) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2144 g; 2 mL; 0.3902 mmol), 3-MeBT (0.1080 g; 0.72 mmol), 4-MeDBT (0.1449 g; 0.7307 mmol) y DBT (0.1438 g; 0.7804 mmol), bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado claro.

**4.2.1.20.- Reacción de competencia de  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$  (1),  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-2\text{-MeT})(\text{PEt}_3)_2]$  (2) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-3\text{-MeT})(\text{PEt}_3)_2]$  (3a).**

Los complejos (1, 2 y 3a) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2144 g; 2 mL; 0.3902 mmol), 2-MeT (0.0765 g; 0.7798 mmol), 3-MeT (0.0766 g; 0.7803 mmol) y T (0.065 g; 0.7745 mmol), bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo aceitoso de color rojizo.

**4.2.1.21 Reacción de competencia de  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-2\text{-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (6) y  $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-3\text{-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (5).**

Los complejos (**6** y **5**) se prepararon a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2144 g; 2 mL; 0.3902 mmol), 2-MeBT (0.1167 g; 0.787 mmol) y 3-MeBT (0.1156 g; 0.7801 mmol), bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para **1** y **2** obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado.

#### 4.2.1.22 Reacción de competencia de $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$ (**4a**) y $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-4\text{-MeDBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (**8a**).

Los complejos (**4a** y **8a**) se prepararon por reacción de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2144 g; 2 mL; 0.3902 mmol) con BT (0.11 g; 0.82 mmol) y 4-MeDBT (0.16 g; 0.81 mmol), bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para **1** y **2** obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado.

#### 4.2.1.23 Reacción de competencia de $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$ (**4a**) y $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-2\text{-MeT})(\text{PEt}_3)_2]$ (**2**).

Los complejos (**4a** y **2**) se prepararon por reacción de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2442 g; 2 mL; 0.4445 mmol) con BT (0.1197 g; 0.8919 mmol) y 2-MeT (0.507 g; 5.16 mmol), bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para **1** y **2** obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado.

#### 4.2.1.24 Reacción de competencia de $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$ (**4a**) y $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-3\text{-MeT})(\text{PEt}_3)_2]$ (**3a**).

Los complejos (**4a** y **3a**) se prepararon por reacción de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2442 g; 2 mL; 0.4445 mmol) con BT (0.1195 g; 0.8904 mmol) y 3-MeT (0.508 g; 5.175

mmol), bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para **1** y **2** obteniéndose un residuo aceitoso de color amarillo.

#### **4.2.1.25 Reacción de competencia de $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$ (**4a**) y $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$ (**1**).**

Los complejos (**4a** y **1**) se prepararon por reacción de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2442 g; 2 mL; 0.4445 mmol) con BT (0.12 g; 0.8942 mmol) y T (0.4204 g; 5.0 mmol), bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para **1** y **2** obteniéndose un residuo aceitoso de color anaranjado.

#### **4.2.1.26 Reacción de competencia de $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$ (**4a**) y $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-2\text{-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (**6**).**

Los complejos (**4a** y **6**) se prepararon por reacción de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2442 g; 2 mL; 0.4445 mmol) con BT (0.12 g; 0.8942 mmol) y 2-MeBT (0.7902 g; 5.33 mmol), bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para **1** y **2** obteniéndose un residuo sólido de color amarillo.

#### **4.2.1.27 Reacción de competencia de $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$ (**7**) y $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-4\text{-MeDBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (**8a**).**

Los complejos (**7** y **8a**) se prepararon por reacción de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.2442 g; 2 mL; 0.4445 mmol) con DBT (0.164 g; 0.89 mmol) y 4-MeDBT (1.1005 g; 5.5501 mmol), bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para **1** y **2** obteniéndose un residuo sólido de color anaranjado.

#### 4.2.1.28 Reacción de competencia de $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$ (7) y $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-2\text{-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (6).

Los complejos (7 y 6) se prepararon por reacción de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.09 g; 2 mL; 0.1666 mol) con DBT (0.0617 g; 0.3348 mmol) y 2-MeBT (0.2982 g; 2.0118 mmol), bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo sólido de color anaranjado.

#### 4.2.1.29 Reacción de competencia de $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$ (7) y $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}-4,6\text{-Me}_2\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (9).

Los complejos (7 y 9) se prepararon por reacción de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.0305 g; 2 mL; 0.0555 mmol) con DBT (0.0207 g; 0.1123 mmol) y 4,6-Me<sub>2</sub>DBT (0.1419 g; 0.6683 mmol), bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para 1 y 2 obteniéndose un residuo sólido de color amarillo.

#### 4.2.1.30 Reacción de competencia de $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$ (4a) y $[\text{Pt}(\text{S},\text{C}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$ (1).

Los complejos (4a

Los complejos (**4a** y **7**) se prepararon por reacción de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.1221 g; 2 mL; 0.2222 mmol) con BT (0.0298 g; 0.222 mmol) y DBT (0.4921 g; 2.6707 mmol), bajo reflujo de tolueno anhidro (5 mL) usando un procedimiento similar al descrito para **1** y **2** obteniéndose un residuo de color amarillo.

## **CONCLUSIONES**

- De las reacciones de competencia entre tiofenos libres y metilsustituídos se tiene la siguiente tendencia de estabilidad termodinámica relativa: BT(3930) > DBT(329) > 3MeBT(198) > T(100) > 2MeT(63) ≈ 3MeT(67) > 4-MeDBT(12) ≈ 2-MeBT(10) > 4,6-Me<sub>2</sub>DBT(**2**), siendo el complejo con benzotiofeno el más estable de todos los metalaciclos formados.
- Los tiofenos metilderivados con excepción del 3-metilbenzotiofeno son menos reactivos que sus análogos sin sustituir.
- A medida que aumenta el número de sustituyentes metílicos en la molécula tiofénica, éstas son menos reactivas hacia el complejo de platino(0).
- Los factores de mayor peso en la selectividad de formación de tioplatinaciclos son principalmente de carácter estérico, aunque en el caso de moléculas sencillas como 2-MeT y 3-MeT donde son más importantes los factores electrónicos.

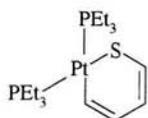
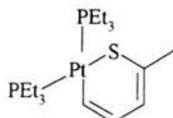
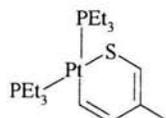
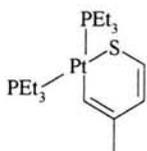
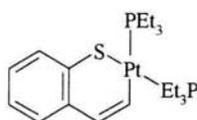
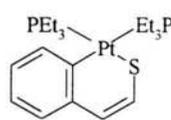
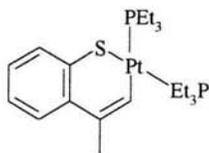
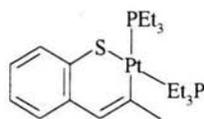
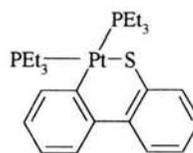
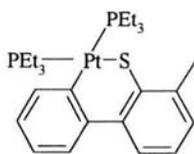
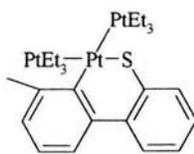
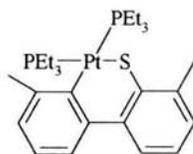
**REFERENCIAS.**

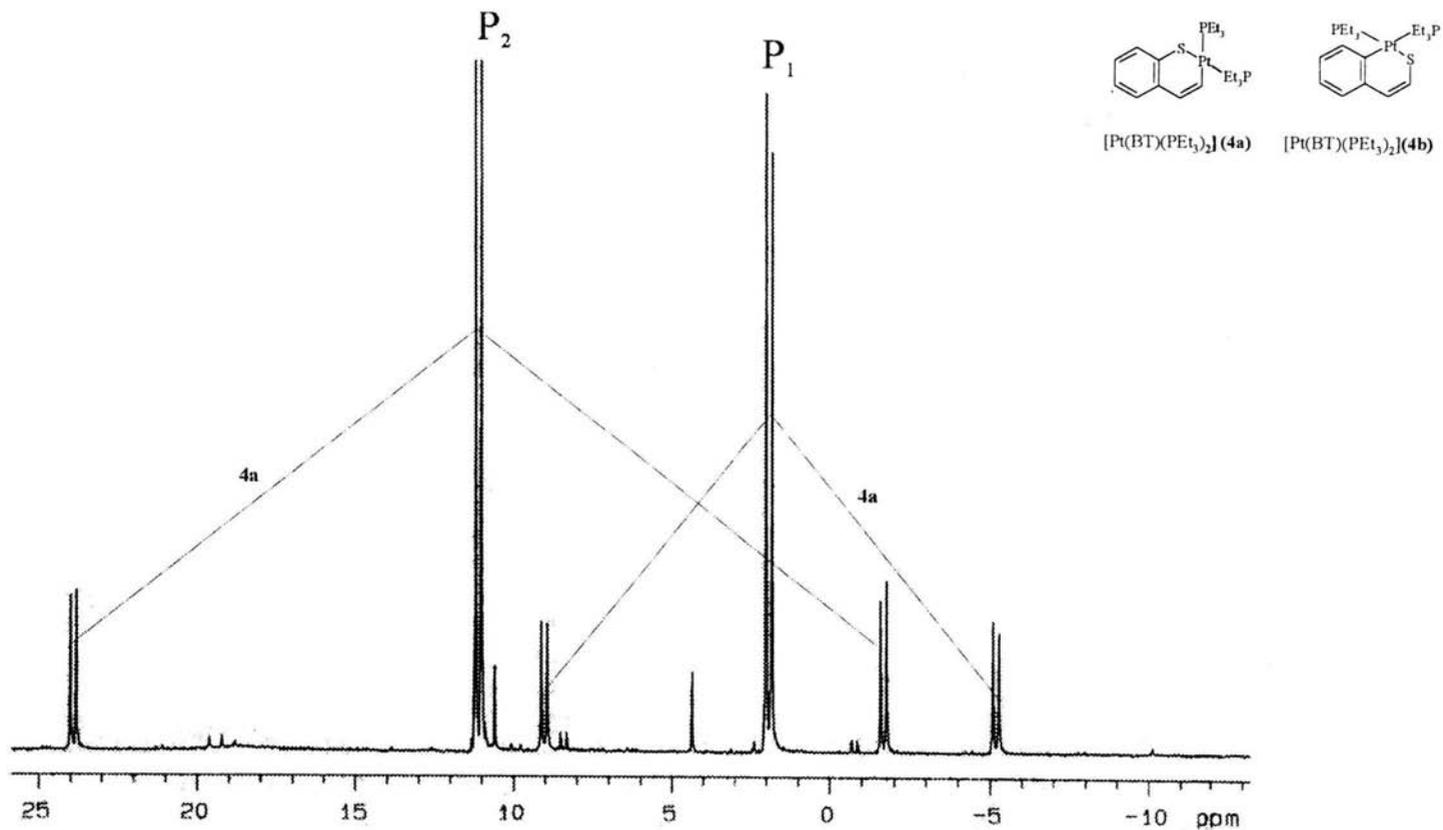
- 1.- Girgis, M. J.; Gates, B. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2021.
- 2.- Weigand, B.C.; Friend, C. M. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 491.
- 3.-Grange, P; *Catal.Rev. Sci.Eng.* **1980**, *21*, 135-181
- 4.- Startesev, A. N. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1995**, *37*, 3.
- 5.- Bianchini, C.; Meli, A. *J. Chem. Soc.,Dalton Trans.* **1996**, 801.
- 6.- Angelici, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 61.
- 7.- Sánchez-Delgado, R. A. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 287.
- 8.- Chen, J.; Angelici, R. J. *Organometallics* **1990**, *9*, 849.
- 9 a).-King, R. B.; Stone, F.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4557. b).- King, R. B.; Theichel, P. M.; Stone, F. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3600.
- 10.-Ogilvy, A. E.; Draganjac, M.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *Organometallics* **1988**, *7*, 1171.
- 11.- Jones, W. D.; Chin, R. M. *Organometallics* **1992**, *11*, 2698. Jones, W. D.; Chin, R. M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 311.
- 12 a).- Jones, W. D.; Dong, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 559. b).- Dong, L.; Duckett, S. B.; Ohman, K. F.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 151.
- 13.- Harris, S.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* **1984**, *86*, 400.
- 14 a).- Chen, J.; Daniels, L. M.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 199. b).- Chen, J.; Daniels, L. M.; Angelici, R. J. *Polyhedron* **1990**, *9*, 1883.
- 15.- Luo, S.; Skaugset, A. E.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1732.
- 16.- Pecorato, T. A.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* **1981**, *67*, 430.

- 17 a).- Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7505. b).- Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2731.; c).- Bianchini, C.; Jiménez, M. V.; Meli, A.; Moneti, S.; Vizza, F. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *504*, 27.
- 18.- Selnau, H. E.; Merola, J. S. *Organometallics* **1993**, *12*, 1583.
- 19 a)- García, J. J.; Maitlis, P. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12200. b).- García, J. J.; Mann, B. E.; Adams, H.; Bailey, N. A. Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2179.
- 20.- Myers, A. W.; Jones, W. D.; McClements, S. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11704.
- 21.- Myers, A. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **1996**, *15*, 2905.
- 22.- Bianchini, C.; Jiménez, M. V.; Meli, A.; Vizza, F. *Organometallics* **1995**, *14*, 3196.
- 23 a).- Hernández, G. M. *Tesis de Licenciatura*, Fac. Quim. UNAM **1996**. b).- Montiel, P. V. *Tesis de Licenciatura*, Fac. Quim. UNAM **1996**. c).- Picazo, P. G. *Tesis de Licenciatura*, Fac. Quim. UNAM **1996**.
- 24.- García, J. J.; Arévalo, A.; Capella, S.; Chehata, A.; Hernández, M.; Montiel, V.; Picazo, G. *Polyhedron* **1997**, *16*, 3185-3195.
- 25.- Arévalo, A. Bernés, S.; García, J.J.; Maitlis, P.M.; *Organometallics*, **1999**, *18*, 1680.
26. Arévalo, S.A.R.; *Tesis de Doctorado*, Facultad de Química. UNAM. **2001**.
- 27.- Fessenden, R.J.; Fessenden, J.S.; Química Orgánica, 2a. edición. Grupo Editorial Iberoamericana, , México 1983, capítulo 10.
- 28.- Lamure-Meille, V.; Schulz, EE.; Lemaire, M.; Vrinat, M.; *Applied Catalysis A*: **1995**, *131*, 147-157.

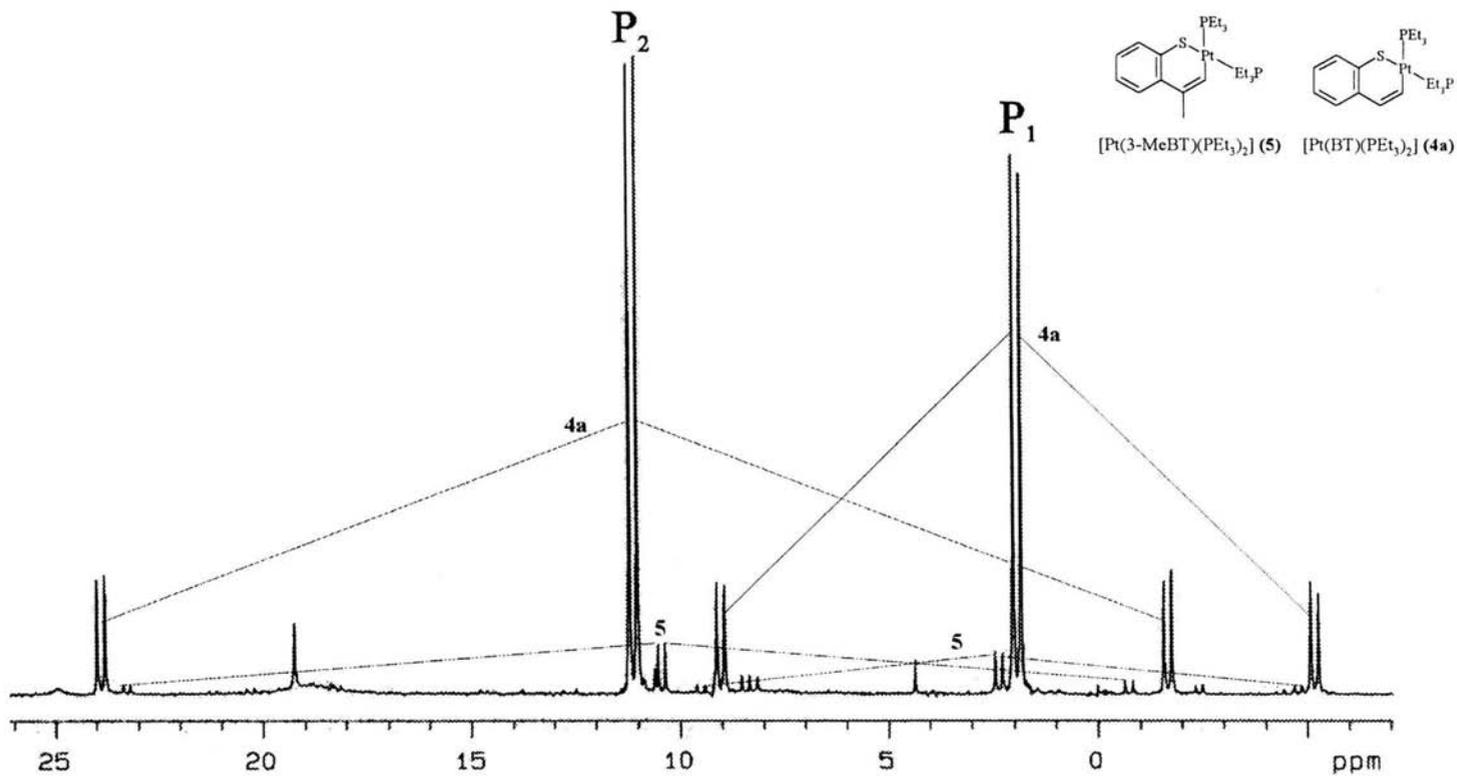
- 29.- Yoshida, T.; Otsuka, K. *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 120.
- 30 a).- Cameron, M.; Shirley, D. *Org. Chem.* **1950**, 72, 2788. b) Cameron, M.; Shirley, D. *Org. Chem.* **1952**, 74, 664.
- 31.- Jacoby A., Gilman, H., *J. Org. Chem.* **1938**, 3,108.
- 32.- Gerdil. R., Lucken A. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 213.

# **ANEXO I**

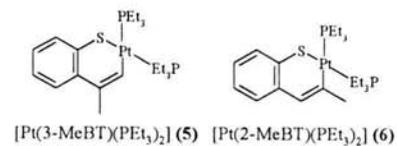
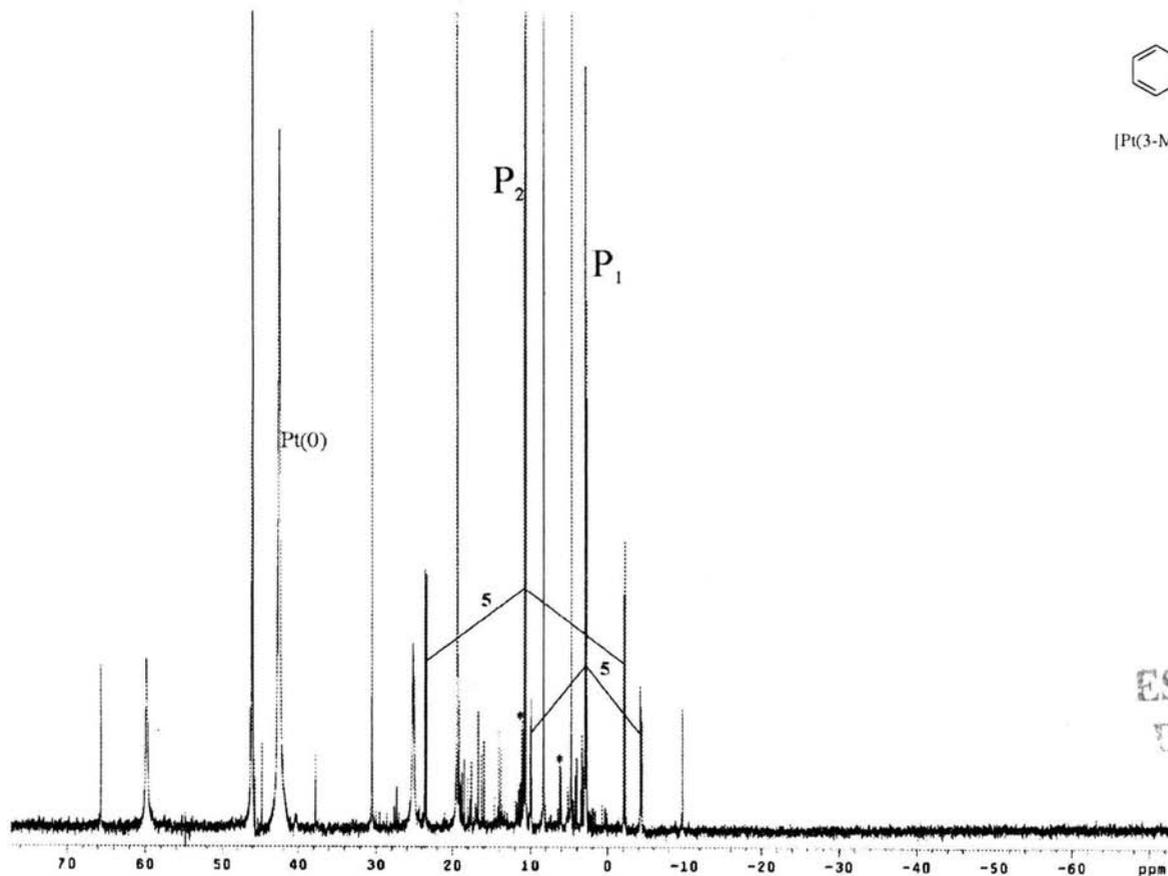
[Pt(T)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**)[Pt(2-MeT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**)[Pt(3-MeT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3a**)[Pt(3-MeT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3b**)[Pt(BT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4a**)[Pt(BT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4b**)[Pt(3-MeBT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**)[Pt(2-MeBT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**)[Pt(DBT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**7**)[Pt(4-MeDBT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8a**)[Pt(4-MeDBT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8b**)[Pt(4,6-Me<sub>2</sub>DBT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**)



Espectro 3.1 RMN  $^{31}\text{P}$  de  $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]$  (4a), no se detectan señales para el tioplatinaciclo con 2-MeBT; se observan señales con  $\delta_1 = -0.7$  y  $\delta_2 = 8.5$ , pequeñas para detectar satélites, para el único isómero (4b)

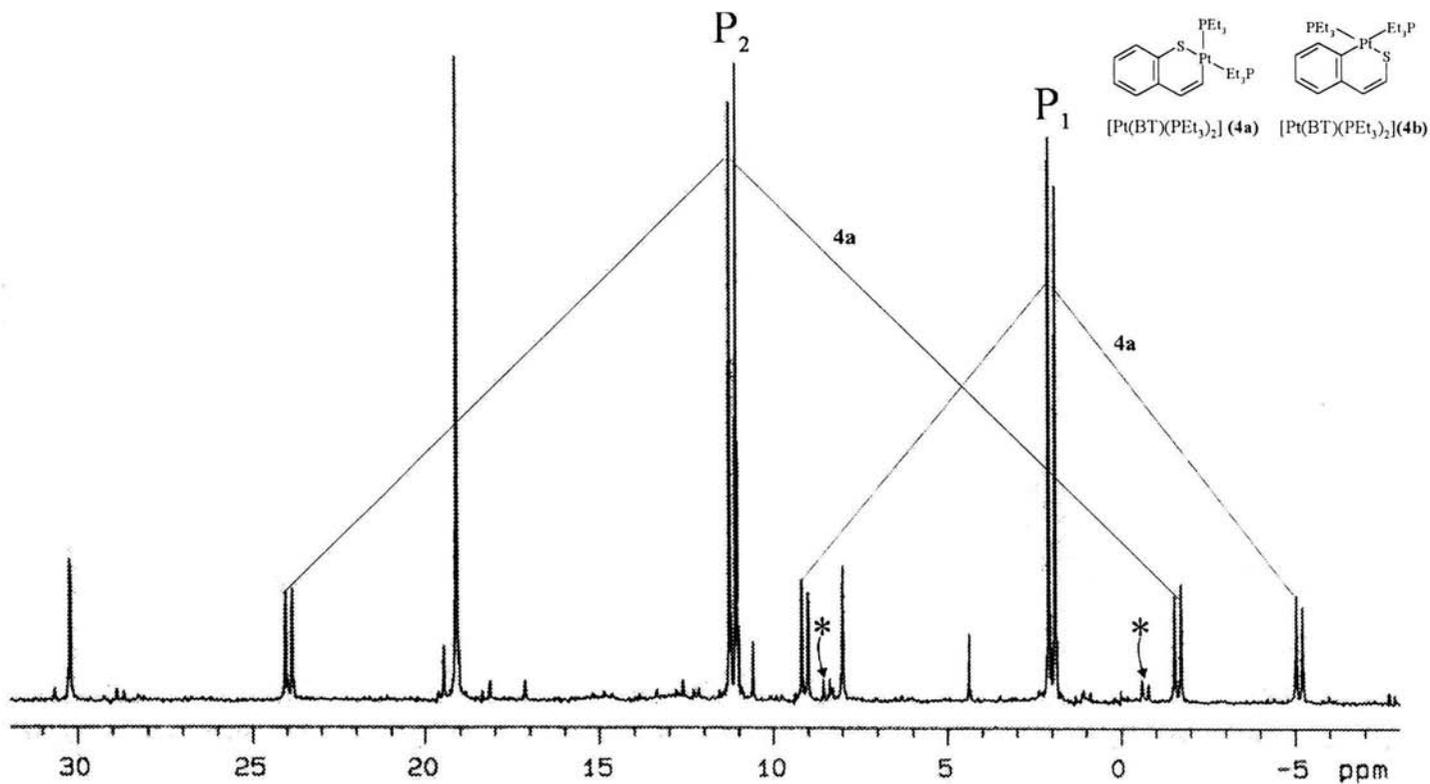


Espectro 3.2 RMN  $^{31}\text{P}$  de  $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]$  (4a) y  $[\text{Pt}(3\text{-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (5) en tolueno  $\text{d}^8$

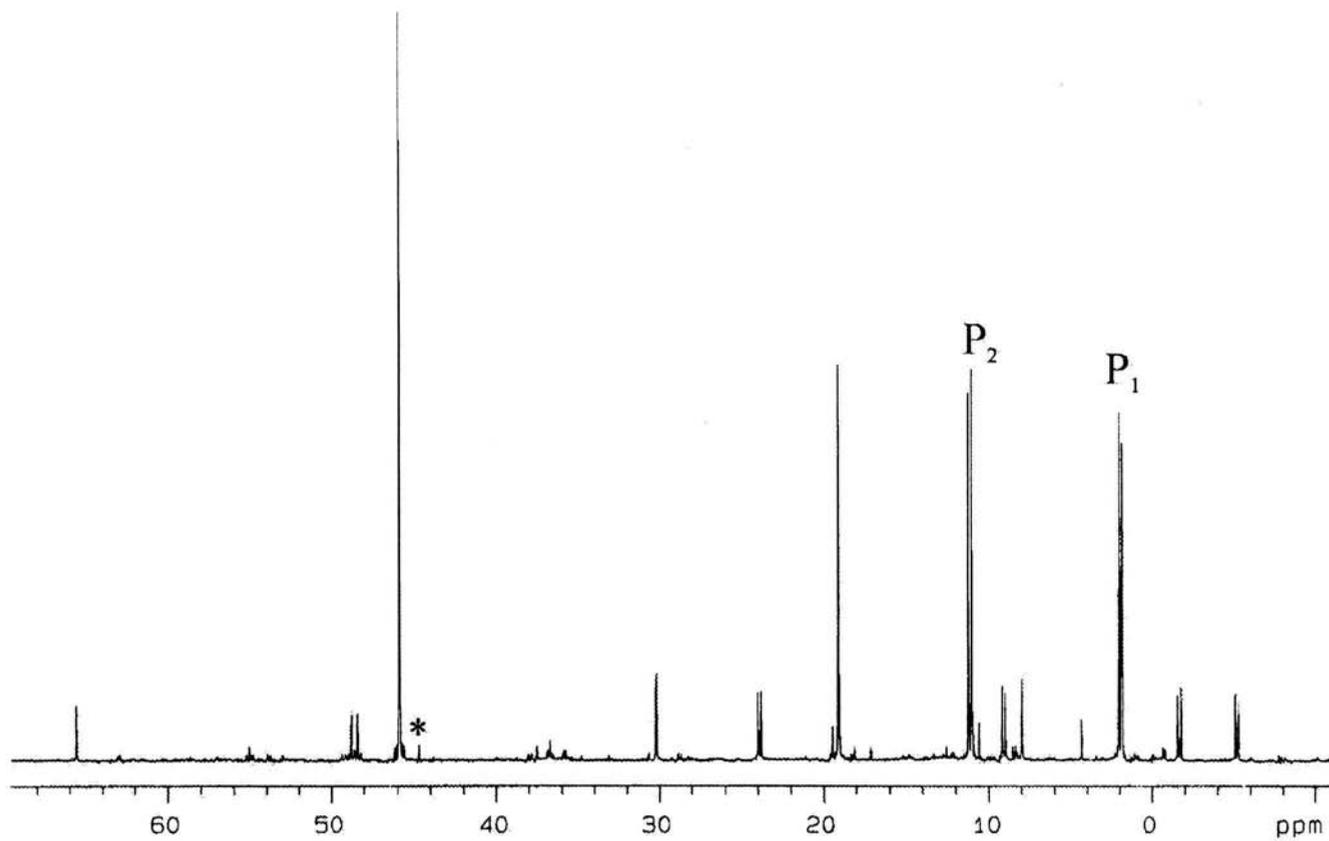


Espectro 3.3.- RMN <sup>31</sup>P [Pt(3-MeBT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5). Se observan desplazamientos químicos \* para (6) con satélites a nivel de ruido; δ=42.6 para Pt(0), en tolueno d<sup>6</sup>

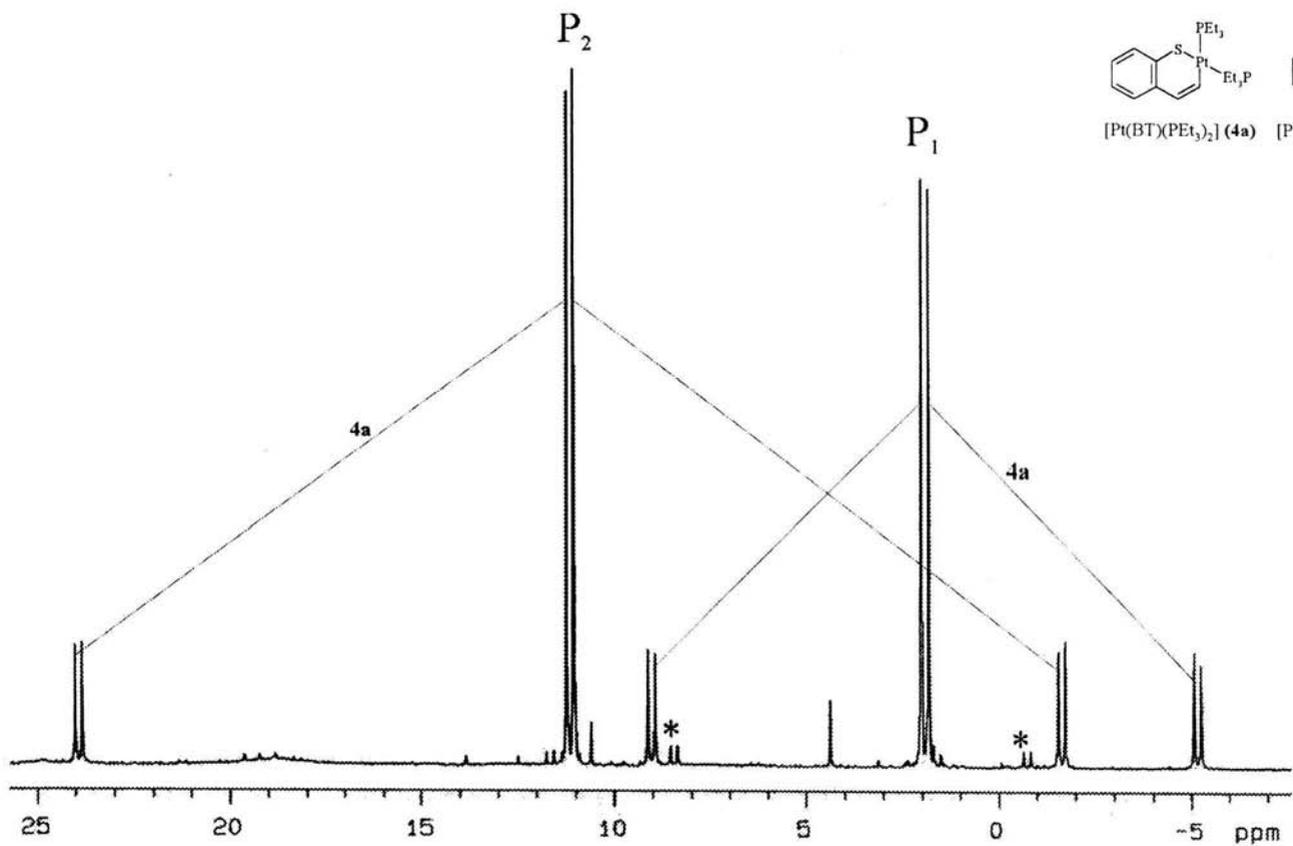
ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA



Espectro 3.4 RMN  $^{31}\text{P}$  de  $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]$  (4a); No se observan desplazamientos químicos para el tioplatinacilo con tiofeno; se observan desplazamientos químicos (\*) para un único isómero del tioplatinacilo con BT en tolueno  $d^6$

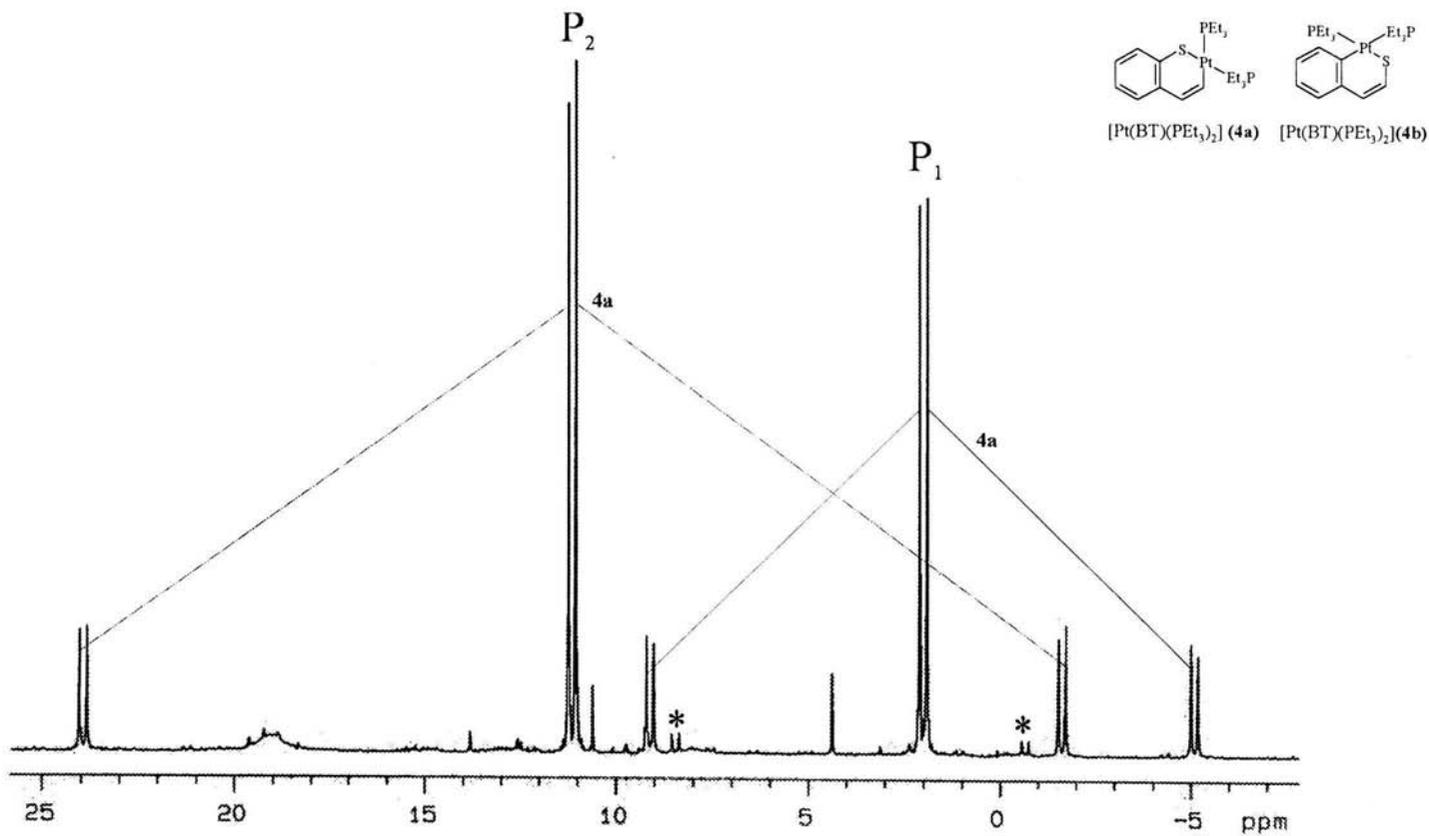


Espectro 3.4a Se observa una señal (\*) con  $\delta=44.3$  correspondiente a materia prima  $\text{Pt}(0)$  en tolueno  $d^6$  para la reacción de BT con T por  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$

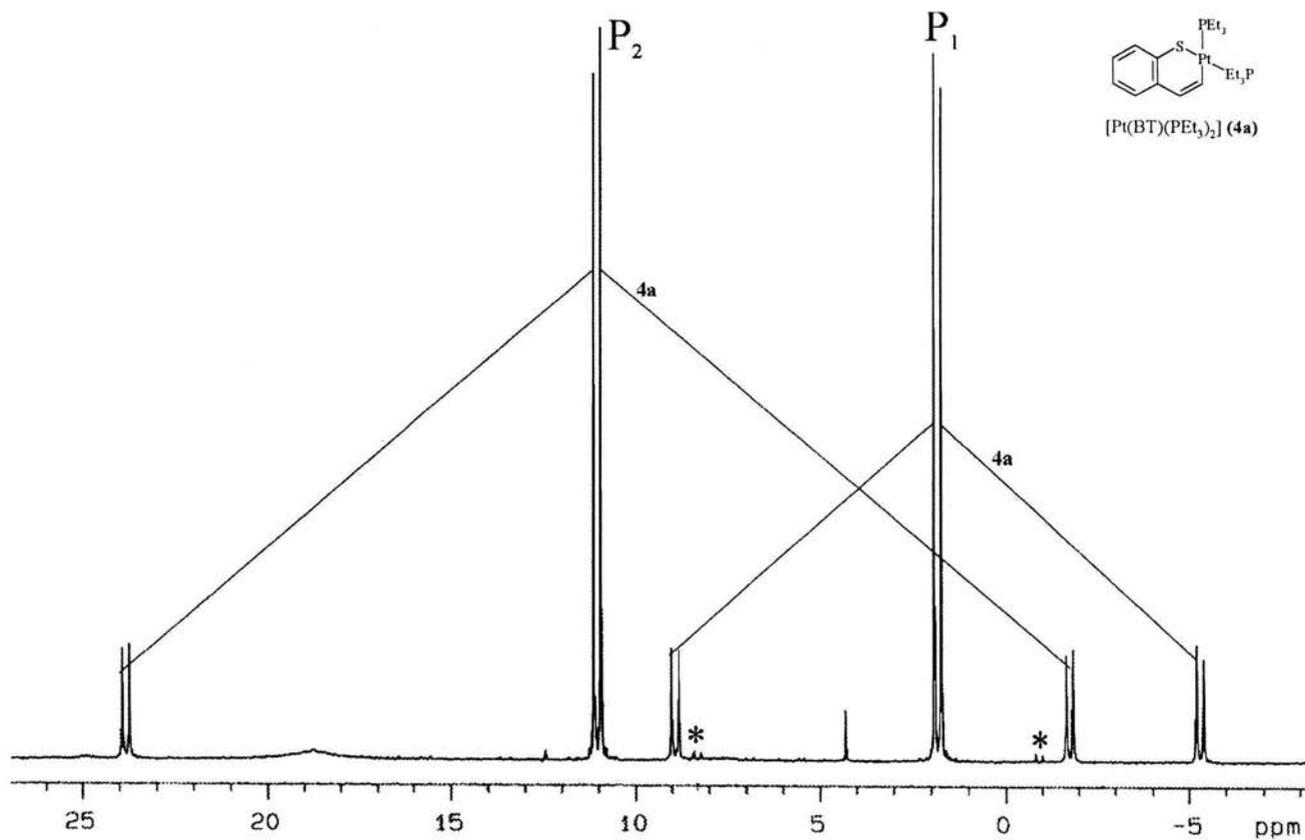


Espectro 3.5 RMN <sup>31</sup>P de [Pt(BT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4a)

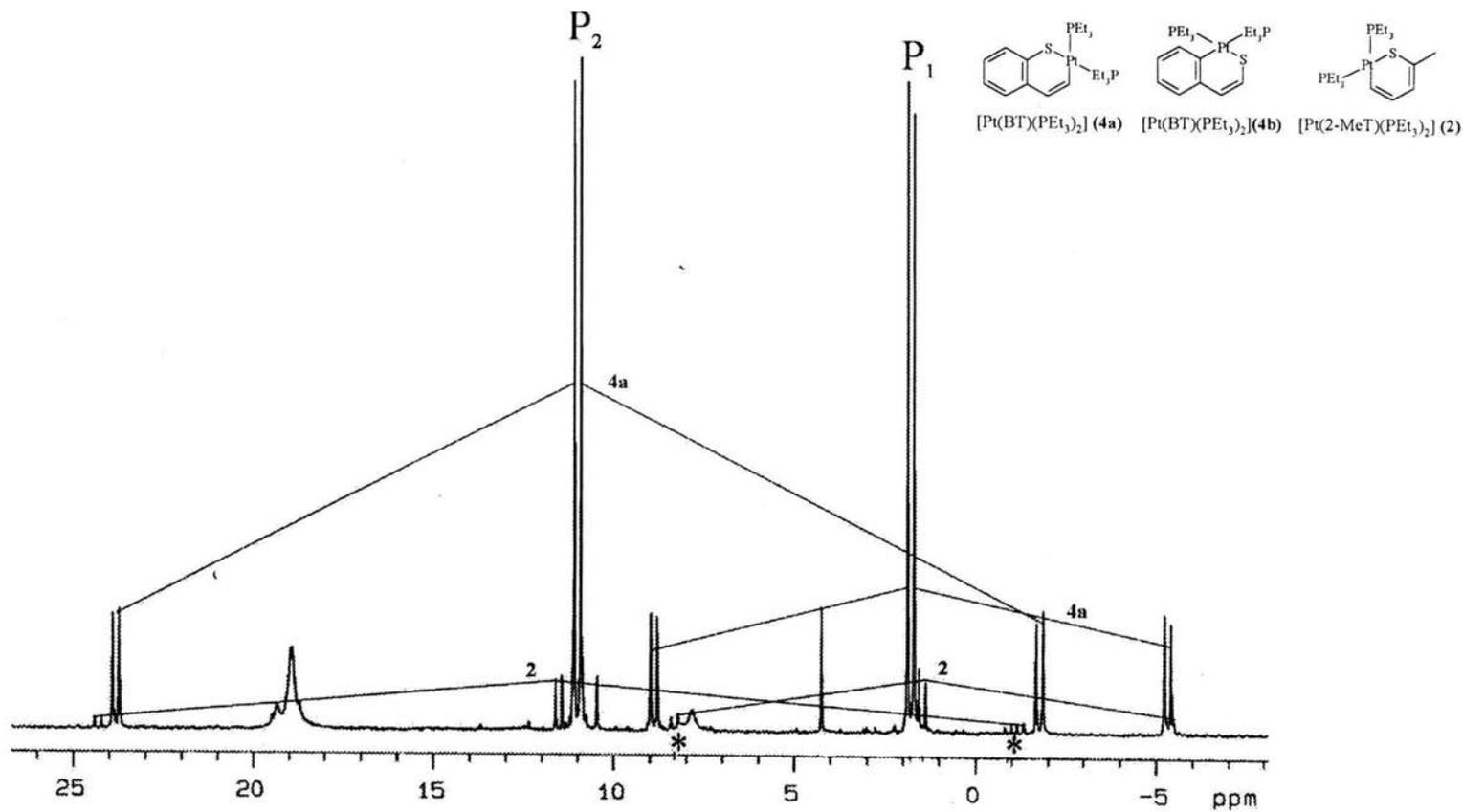
\* se observan desplazamientos químicos para un único isómero del tioplatinacilo con BT en tolueno d<sup>6</sup>. No hay señales para el tioplatinacilo (2)



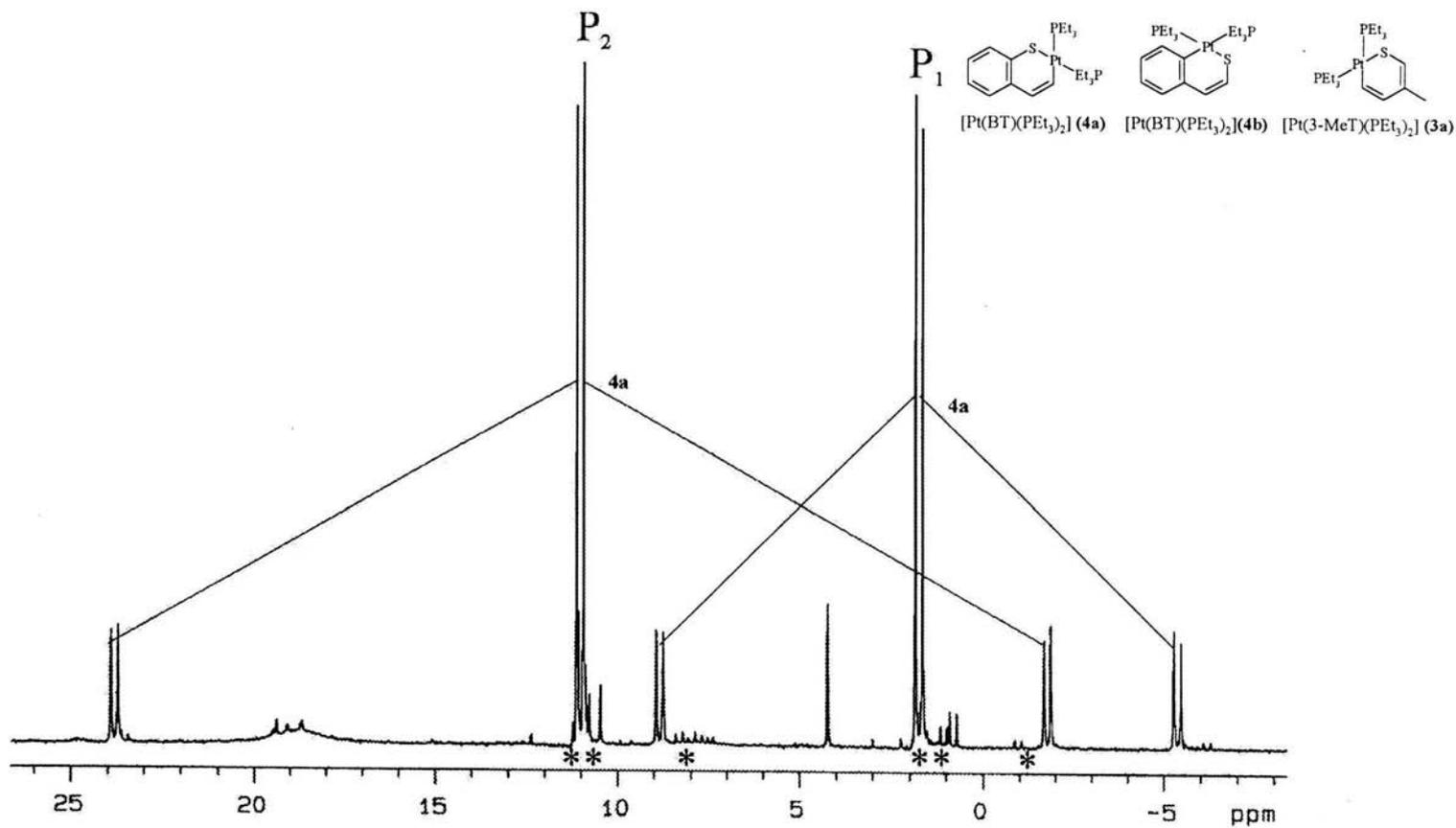
Espectro 3.6 RMN  $^{31}\text{P}$  de  $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]$  (4a). Se observan desplazamientos químicos (\*) para un único isómero del tioplatinaciclo con BT (4b) en tolueno  $\text{d}^6$   
 No hay señales para  $[\text{Pt}(3\text{-MeT})(\text{PEt}_3)_2]$  (3a)



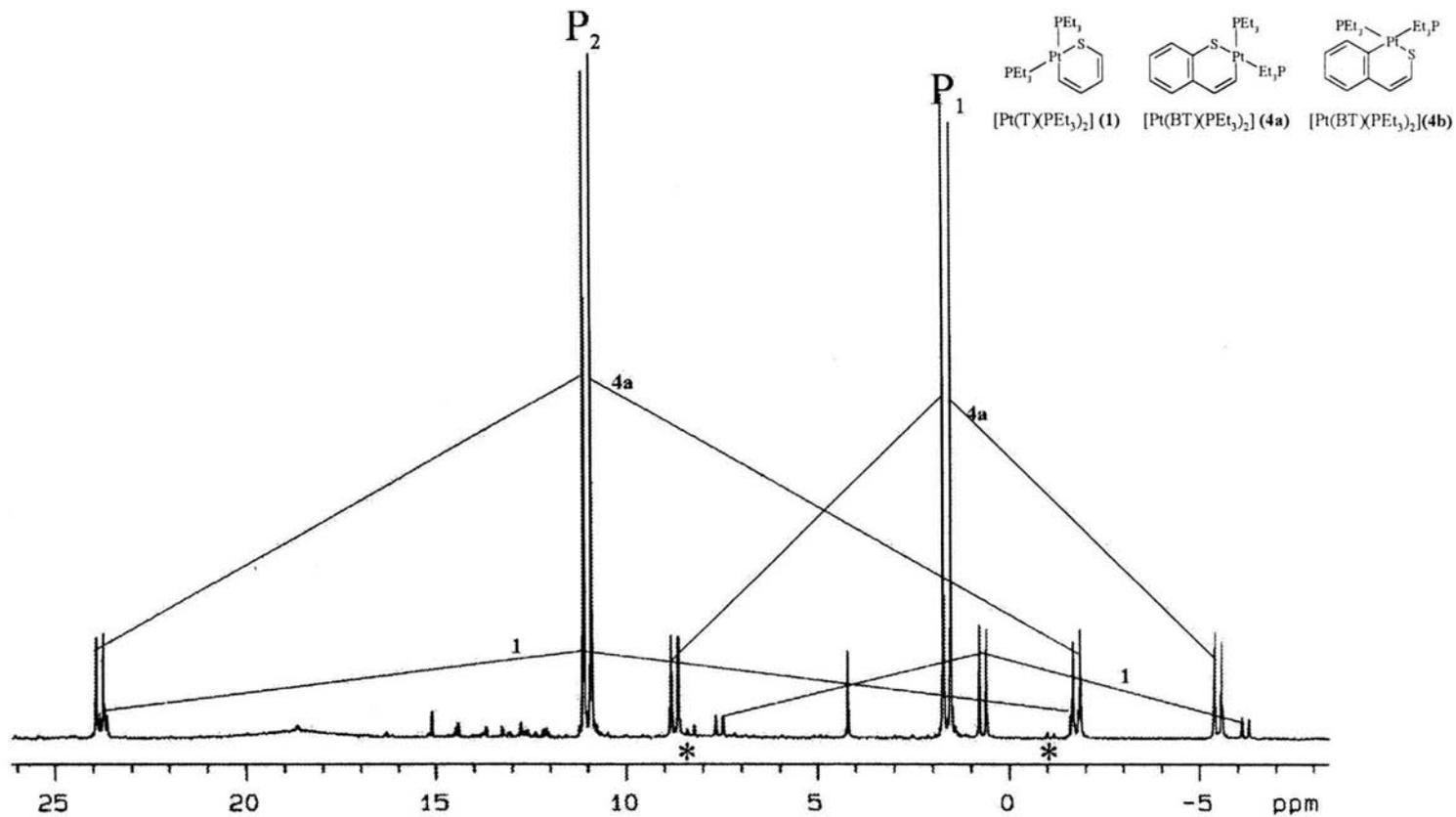
Espectro 3.7 RMN  $^{31}\text{P}$  de  $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]$  (4a). No hay señales para el tioplatinacilo con 2-MeBT (6) (proporción estequiométrica 2:12 de BT vs 2-MeBT) en tolueno  $d^8$



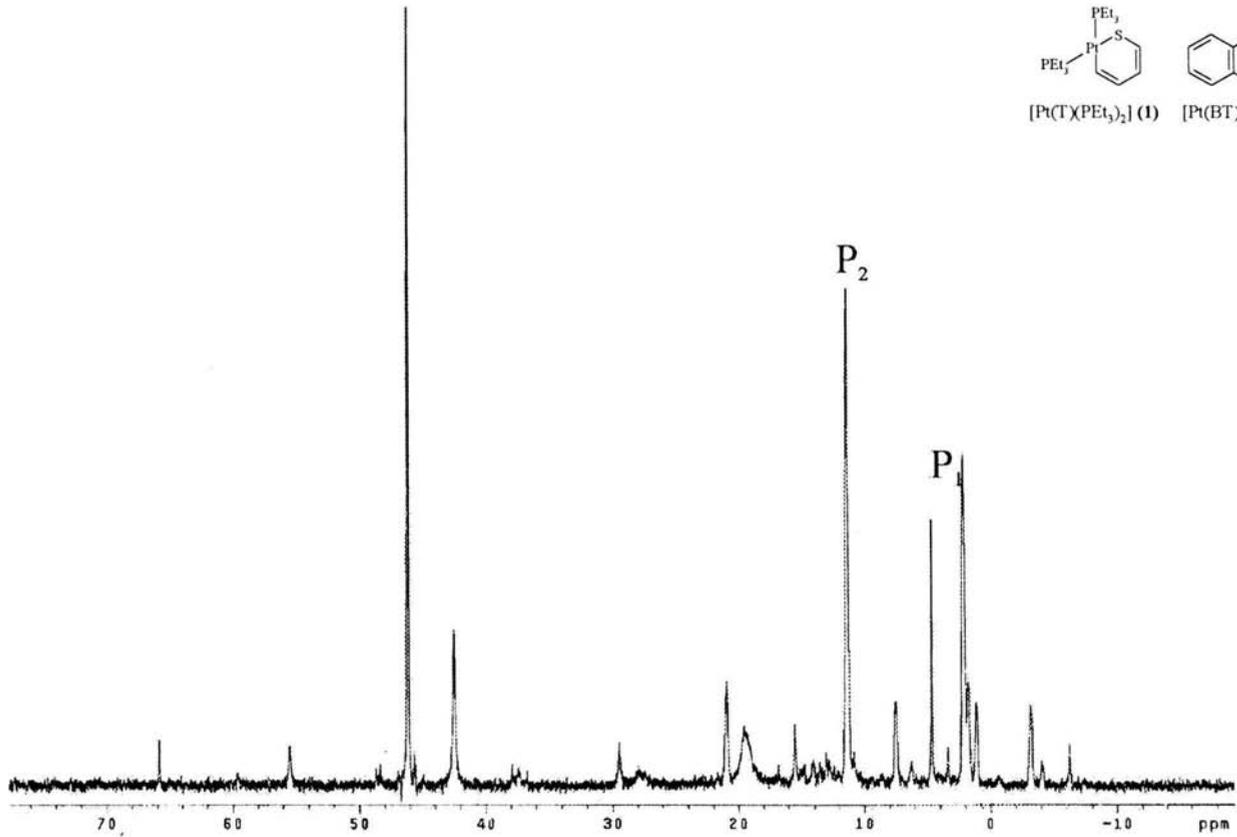
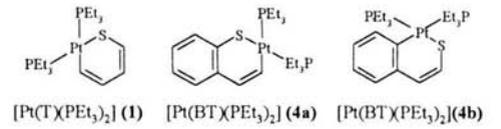
Espectro 3.8 RMN  $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]$  (4a),  $[\text{Pt}(2\text{-MeT})(\text{PEt}_3)_2]$  (2), Se observan  $\delta$  (\*) para (4b), en tolueno  $d^8$   
 (cantidades estequiométricas 1:6 BT vs 2-MeT)



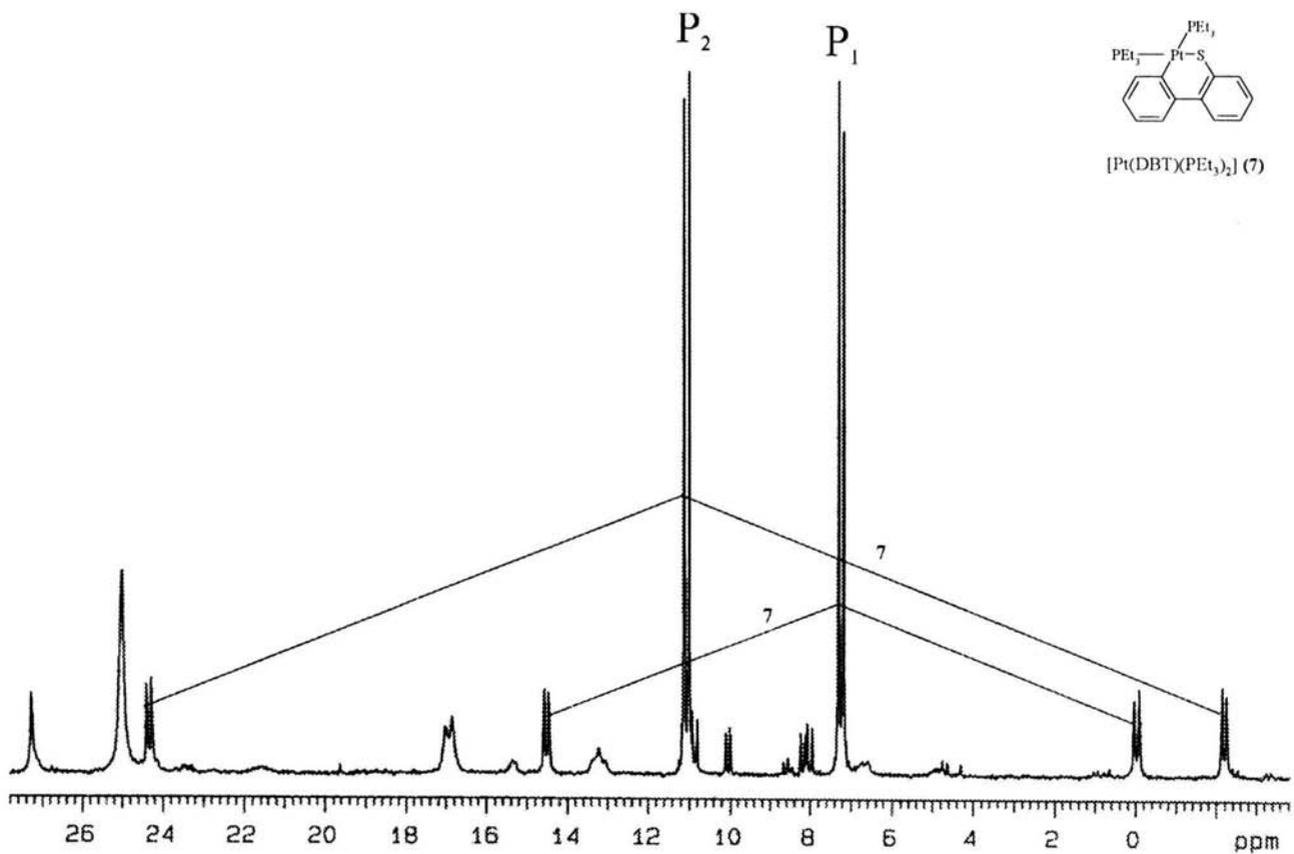
Espectro 3.9 RMN  $^{31}P$  de  $[Pt(BT)(PEt_3)_2]$  (**4a**). Se observan  $\delta$  para (**3a**) (\*\*\*) y (**4b**) (\*) en tolueno  $d^8$  (cantidades estequiométricas 1:6 BT vs 3-MeT).



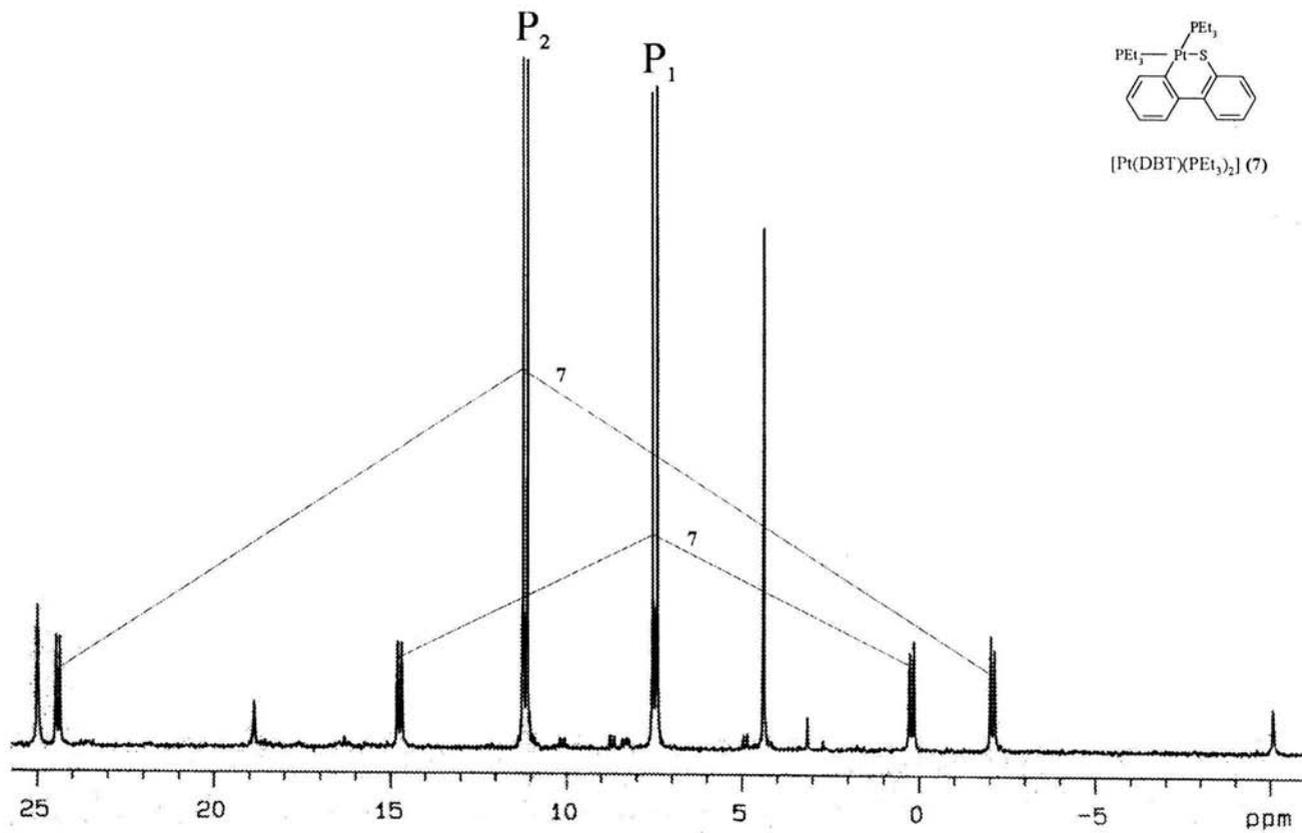
Espectro 3.10 RMN <sup>31</sup>P de [Pt(BT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4a**). Se observan δ (\*) para (**4b**) y [Pt(T)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) en tolueno d<sup>8</sup> (cantidades estequiométricas 1:6 de BT vs T)



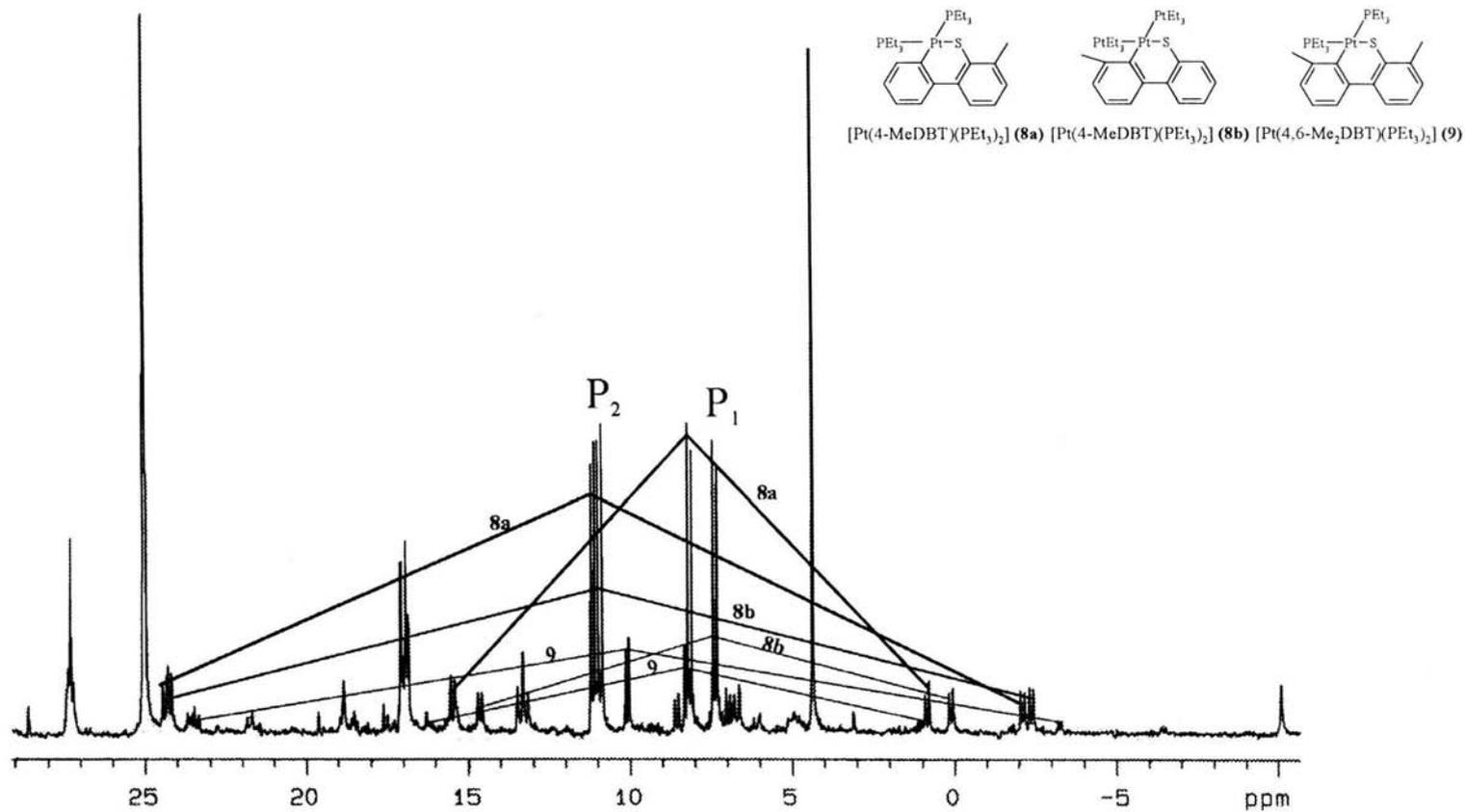
Espectro 3.10.a RMN  $^{31}\text{P}$  de  $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]$  (4a), se observan  $\delta$  para los tioplatinacilos (1) y (4b) en tolueno  $d^4$  (cantidades estequiométricas 1:12 BT vs T)



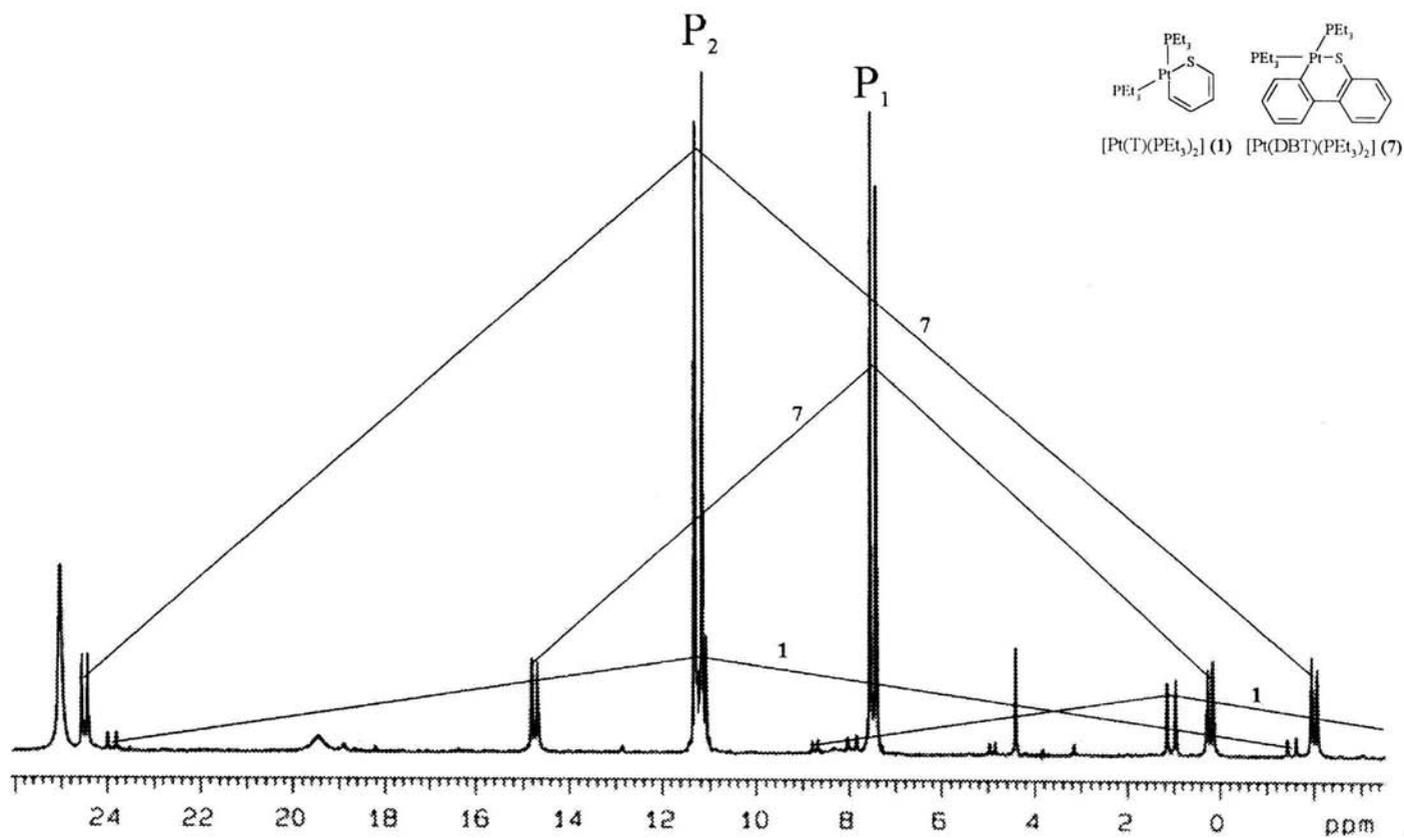
Espectro 3.11 RMN  $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (7).  
 No se observan señales para los tiometalaciclos con 4-MeDBT (8a) y (8b) en tolueno  $d^8$



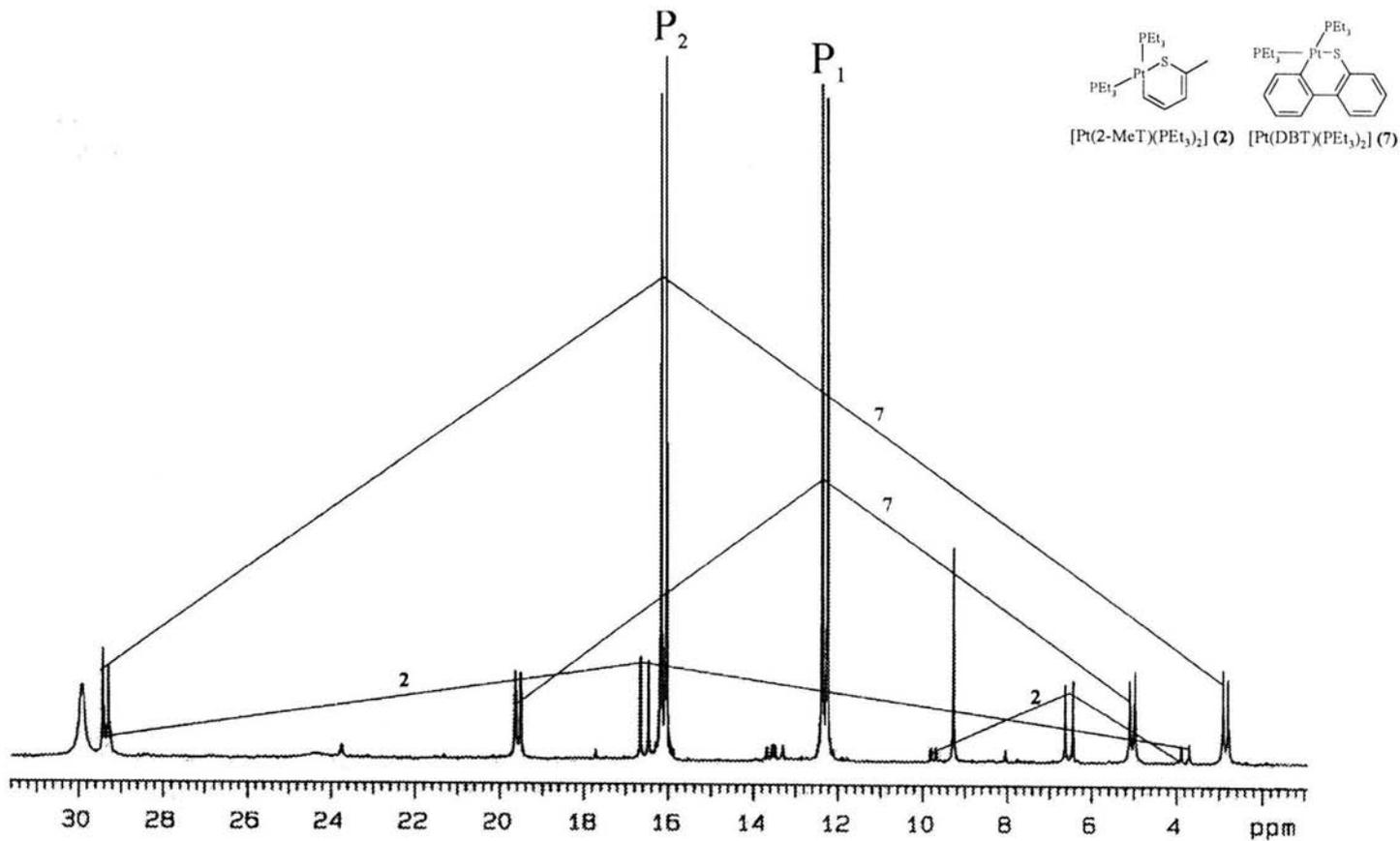
Espectro 3.12 RMN  $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (7).  
 No se observan señales para el tiometalaciclo con 4,6-Me<sub>2</sub>DBT (9) en tolueno d<sup>8</sup>



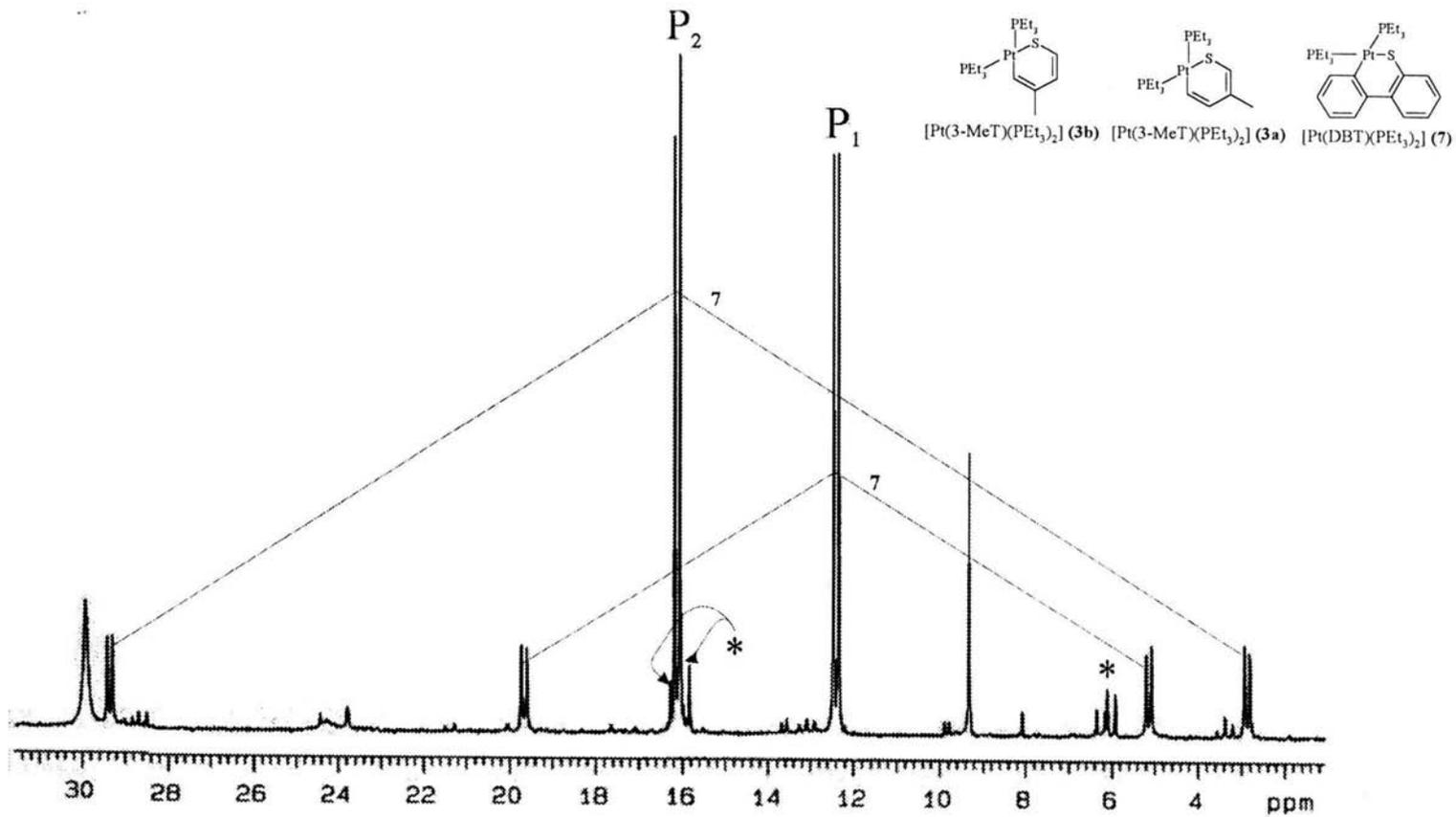
Espectro 3.13 RMN  $^{31}\text{P}$  para los dos isómeros de  $[\text{Pt}(4\text{-MeDBT})]$  (**8a**) y (**8b**)  
 y  $[\text{Pt}(4,6\text{-Me}_2\text{DBT})]$  (**9**) en tolueno  $\text{d}^4$



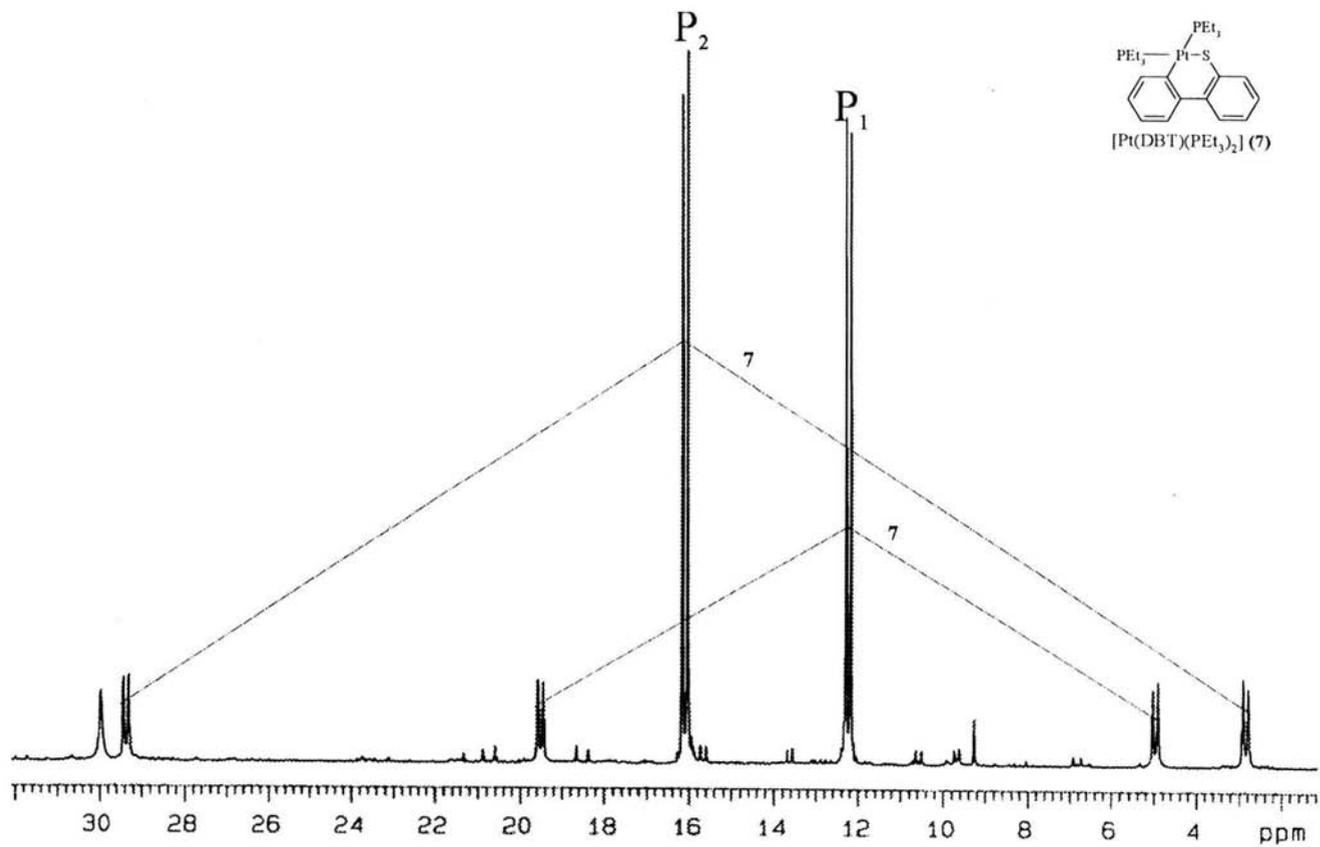
Espectro 3.14 RMN  $^{31}P$  para  $[Pt(DBT)(PEt_3)_2]$  (7) y  $[Pt(T)(PEt_3)_2]$  (1) en tolueno  $d^6$



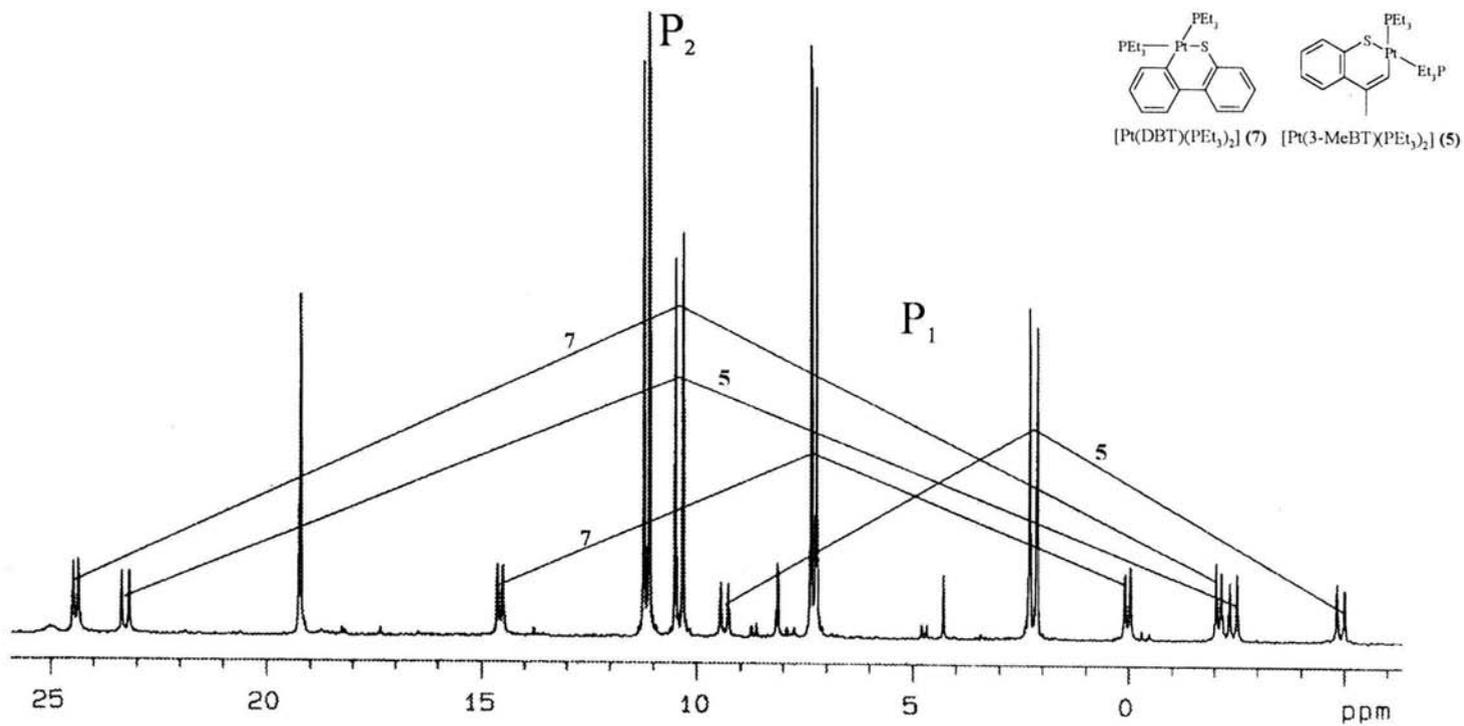
Espectro 3.15 RMN <sup>31</sup>P para [Pt(DBT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (7) y [Pt(2-MeT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2) en tolueno d<sup>8</sup>



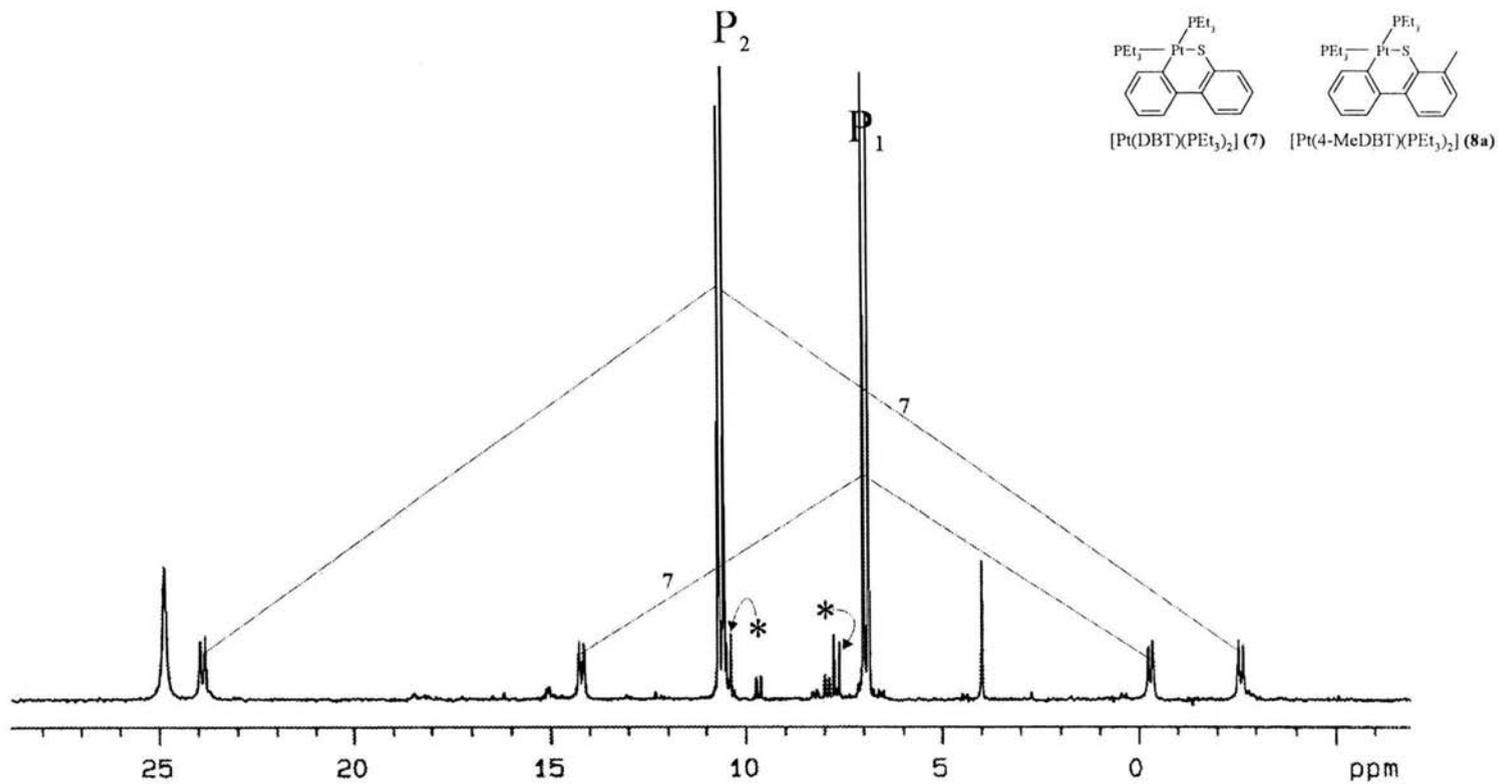
Espectro 3.16 RMN <sup>31</sup>P para [Pt(DBT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**7**) y [Pt(3-MeT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3a**) y (**3b**) (\*), en tolueno d<sup>8</sup>



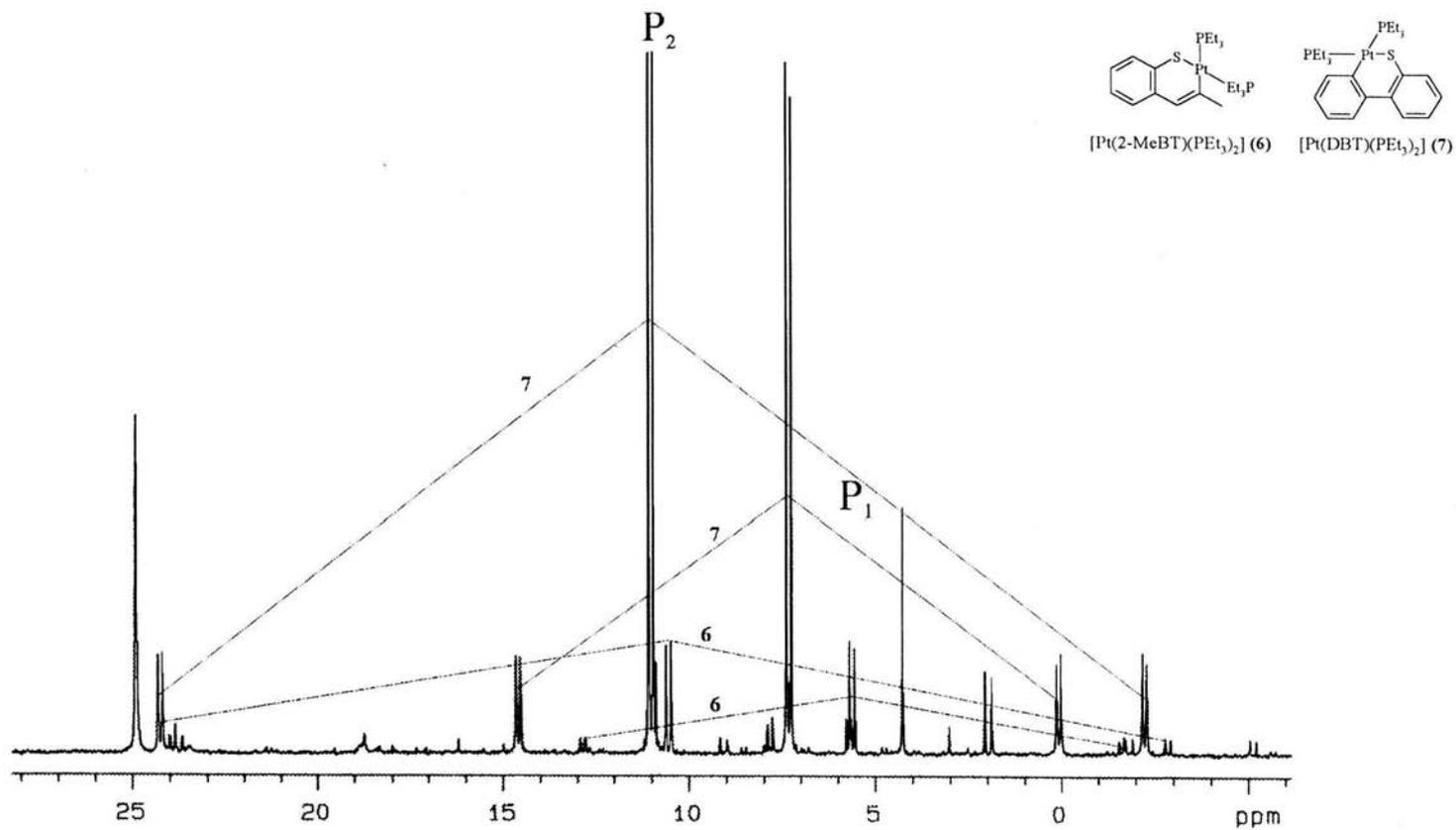
Espectro 3.17 RMN  $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (7).  
 No se observan señales para el tiometalaciclo con 2-McBT (6), en tolueno  $d^6$



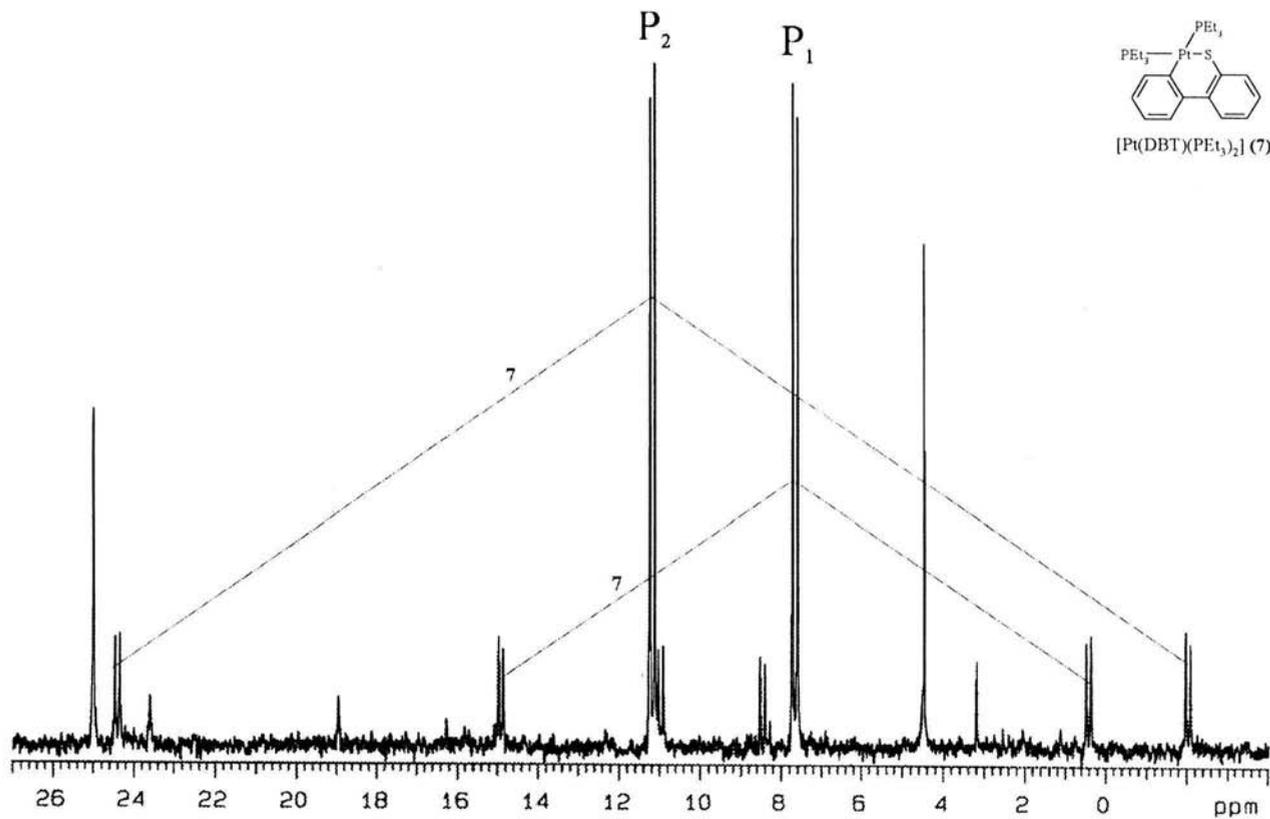
Espectro 3.18 RMN  $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (**7**) y  $[\text{Pt}(3\text{-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (**5**) en tolueno  $\text{d}^6$



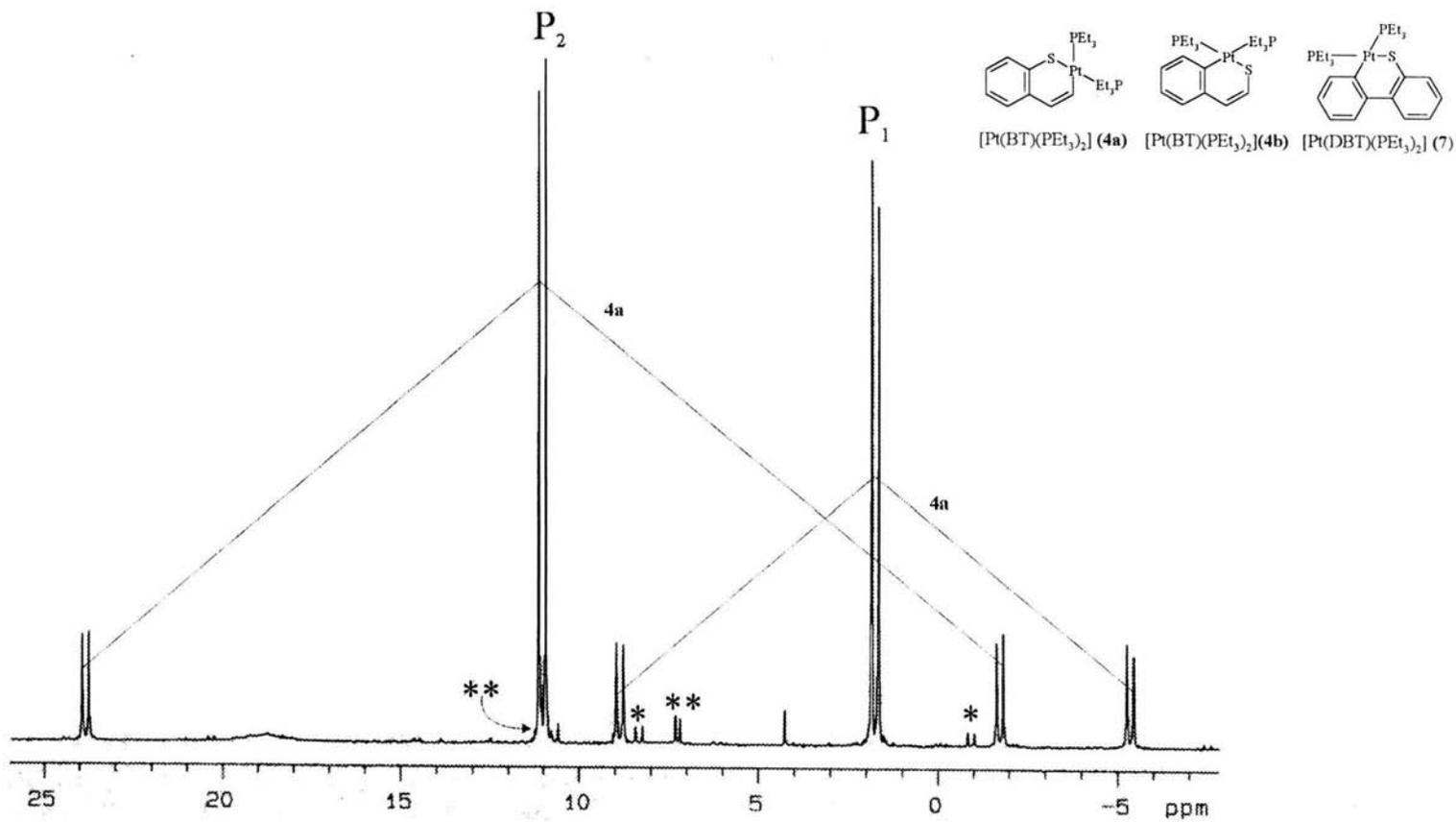
Espectro 3.19 RMN<sup>31</sup>P de [Pt(DBT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**7**) y desplazamiento químico (\*) para [Pt(4-MeDBT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8a**) en tolueno d<sup>4</sup> (proporción estequiométrica 1:6 DBT vs 4-MeDBT)



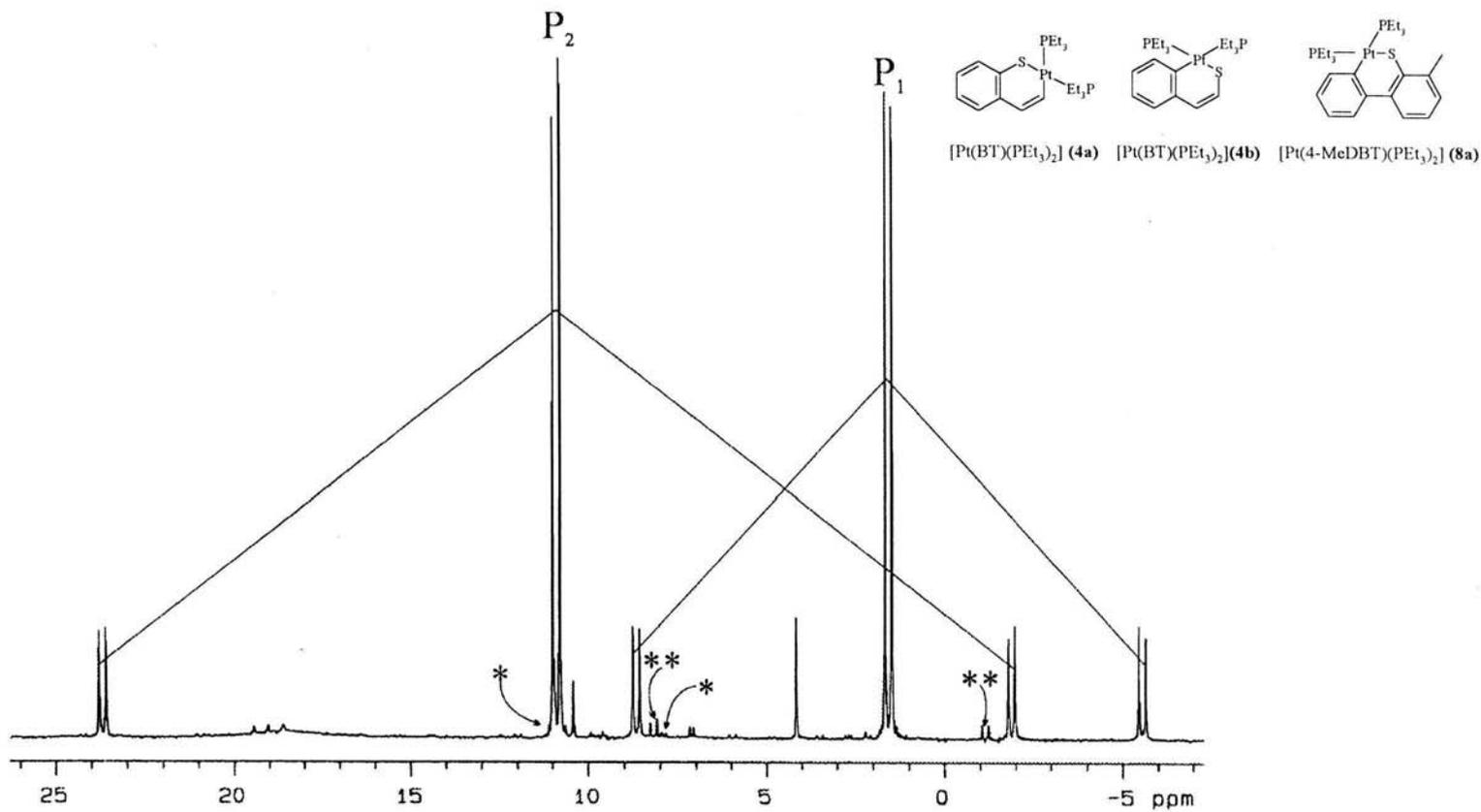
Espectro 3.20 RMN  $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (7) y  $[\text{Pt}(2\text{-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (6) en tolueno  $\text{d}^8$   
 (cantidades estequiométricas 1:6 DBT vs 2-MeBT)



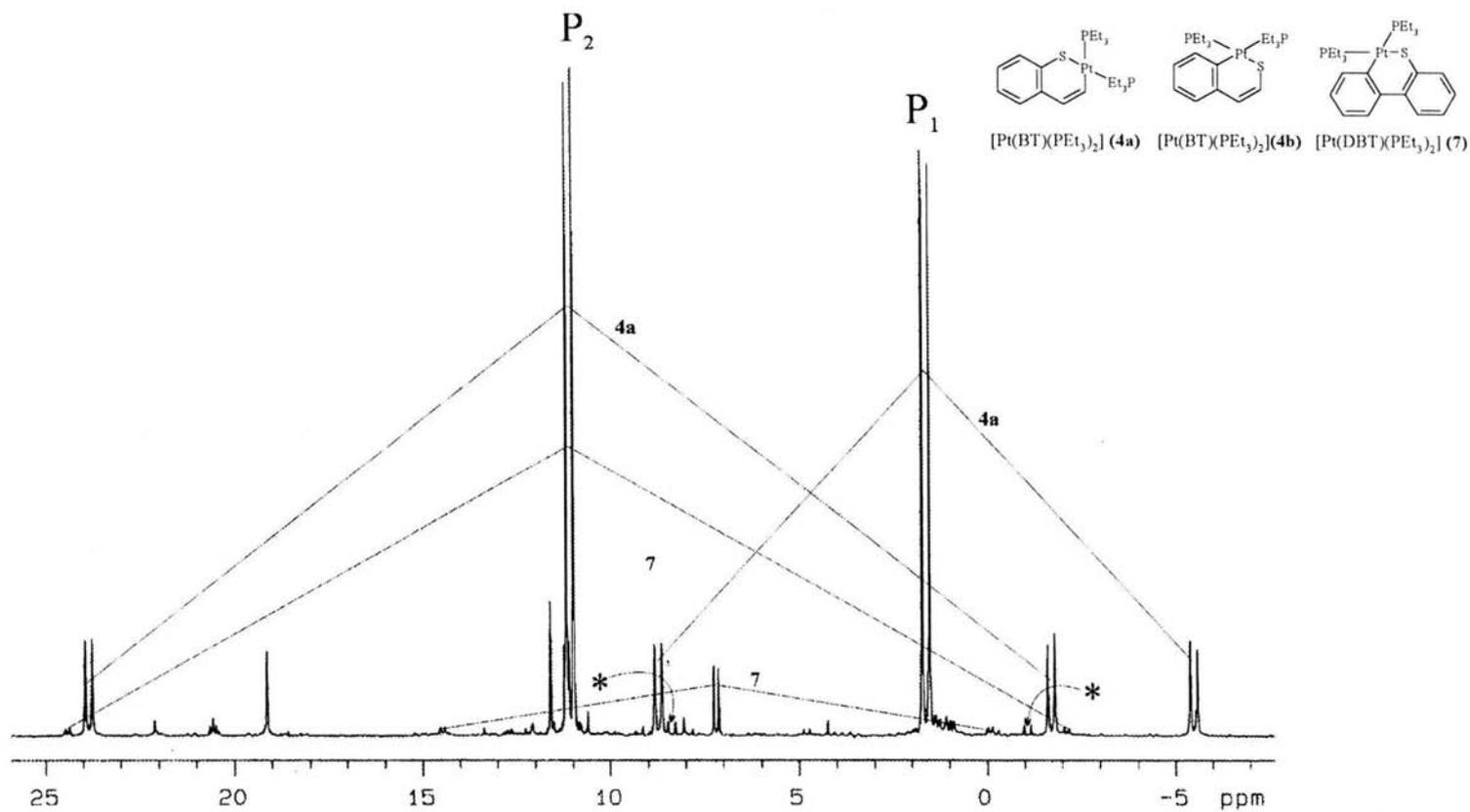
Espectro 3.21 RMN  $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (7) no se observan  
 señales para  $[\text{Pt}(4,6\text{-Me}_2\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ , en tolueno  $\text{d}^8$   
 (cantidades estequiométricas 1:6 DBT vs 4,6-Me<sub>2</sub>DBT)



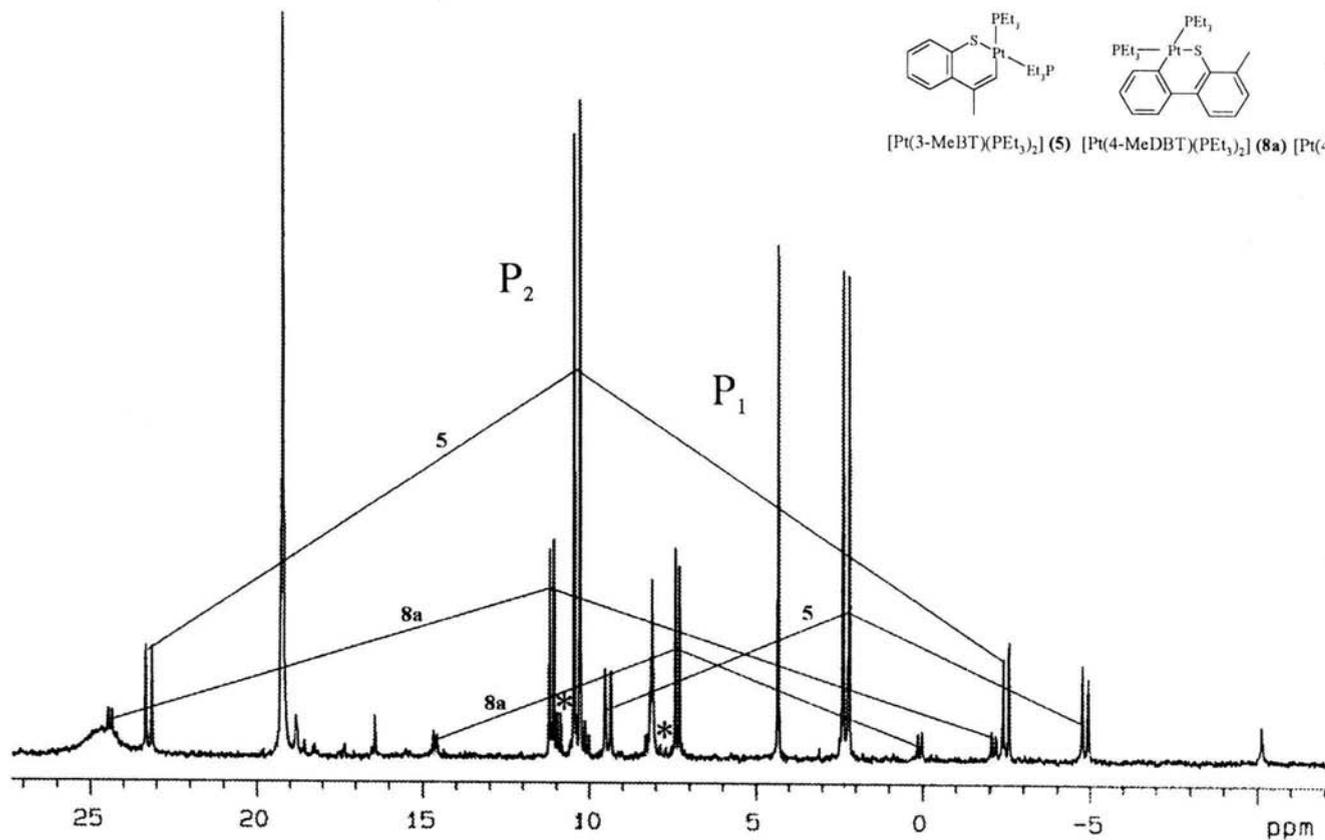
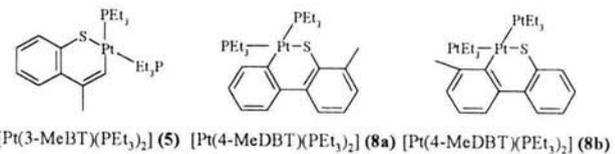
Espectro 3.22 RMN  $^{31}\text{P}$  de  $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]$  (**4a**),  $\delta$  (\*) para (**4b**) y  $\delta$  (\*\*) para  $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (**7**), en tolueno  $d^8$



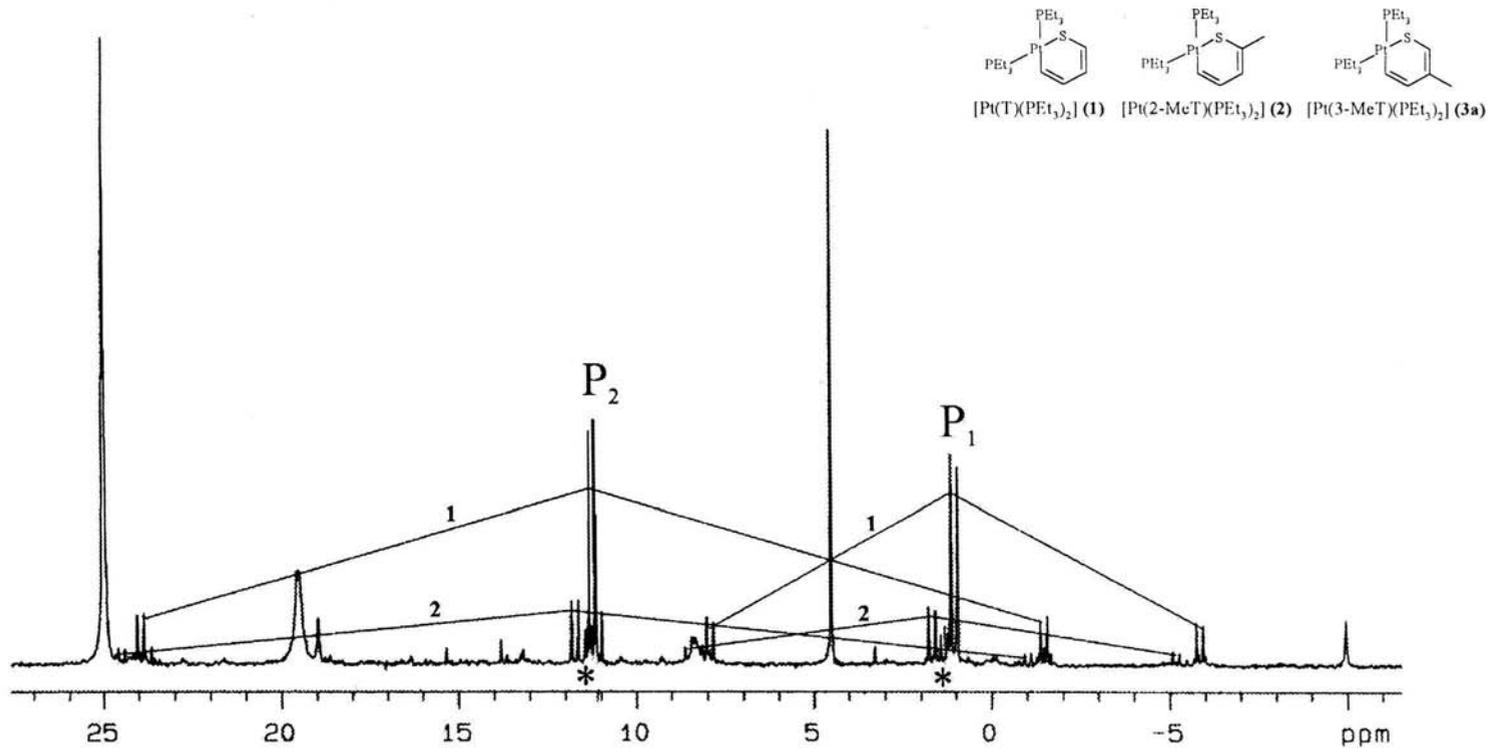
Espectro 3.23 RMN  $^{31}\text{P}$   $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]$  (**4a**),  $\delta$  (**\*\***) (**4b**)  
 y  $\delta$  (**\***) para (**8a**), en tolueno  $d^6$



Espectro 3.24 RMN  $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]$  (4a),  $\delta$  (\*), y  $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$  (7).  
 No se observan señales para el metalociclo (1), en tolueno  $d^8$



Espectro 3.25 RMN  $^{31}P$  para  $[Pt(3\text{-MeBT})(PEt_3)_2]$  (**5**) y  $[Pt(4\text{-MeDBT})(PEt_3)_2]$  (**8a**) y (**8b**) (\*), en tolueno  $d^6$ . No hay  $\delta$  para el tiometalacido con 4,6-Me<sub>2</sub>DBT (**9**)



Espectro 3.26 RMN <sup>31</sup>P [Pt(T)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1), [Pt(2-MeT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2) y δ para [Pt(3-MeT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3a) en tolueno d<sup>6</sup>