



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

SECRETARÍA DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS

**MODELOS HOMOGENEOS DE  
HIDRODESULFURIZACION (HDS):  
REACTIVIDAD DE METIL-TIOFENOS SOBRE  
EL COMPLEJO DE  $Pt(0)$  CON TRIETILFOSFINA**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**Q U I M I C A**  
P R E S E N T A:  
**MAIRA HERNANDEZ GUZMAN**



**MEXICO, D. F.**

**1996**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

22  
"Lej"

**JURADO**

Presidente Prof. **TORRENS MIQUEL HUGO**

Vocal Prof. **SOSA FERNANDEZ PLINIO JESUS** \_\_\_\_\_

Secretario Prof. **GARCIA ALEJANDRE JUVENTINO** \_\_\_\_\_

1er. Suplente Prof. **RIO PORTILLA JOSE FEDERICO DEL** \_\_\_\_\_

2do. Suplente Prof. **MORGADO MORENO JORGE** \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Lugar donde se desarrolló el tema: Lab. 304, Depto. de Química Inorgánica, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesor

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Juventino García Alejandre**

Sustentante

  
\_\_\_\_\_  
**Maira Hernández Guzmán**

## AGRADECIMIENTOS

Antes de comenzar a escribir mi tesis, pensaba que los agradecimientos no eran necesarios y suponía que solo se incluían para darle un toque de emotividad a la obra. Ahora me doy cuenta que excluir esta parte, es olvidarme del esfuerzo de muchas personas gracias a las cuales, yo pude concluir este trabajo y alcanzar mi mayor anhelo.

Primeramente, le doy gracias a DIOS, por haberme concedido vida y salud para alcanzar mi máximo sueño y por bendecirme con una familia maravillosa.

Mil gracias a mis padres, por su enormesacrificio para que yo pudiera llegar hasta el final. A Don Agustín por enseñarme que las cosas hechas con responsabilidad y un máximo esfuerzo siempre son las que mejor se disfrutan y nos facilitan la búsqueda del éxito. Porque gracias a su ejemplo, aprendí a ser fuerte en todo momento. A Doña Carmen por su amor, cariño y por dejarme encontrar en sus brazos la paz y tranquilidad en los momentos de aflicción. A mis hermanos Zayra, Agustín y Carmelita por estar siempre a mi lado, acompañarme en mis noches de desvelo y hacerme saber a cada momento, lo importante que era para ellos, la culminación de éste trabajo.

Gracias al Dr. Juventino García A., por permitirme participar en éste proyecto, en donde me abrí paso para conocer el mundo fascinante de la química organometálica, y con quien pude contagiarme del verdadero optimismo que todo químico debe estar dispuesto a adquirir en la búsqueda del conocimiento. Gracias por su paciencia y motivación para seguir

siempre adelante. Al Dr. Plinio S. y M. en C. Jorge M. por los importantes comentarios que me ayudaron a mejorar la presentación de este trabajo.

Gracias a todos mis amigos con los que pude compartir grandes momentos, experiencias que jamás olvidaré (Ana, Erika, Lily). A los compañeros de la Generación de Químicos-92, de quienes aprendí mucho.

Gracias a Manolo' y Tin por introducir a mi vida un valor que yo no conocí hasta su pérdida y aparición. Por último, gracias a, Pepe, Lili, Kuquis, Doña Sara y Don Gerardo, por enseñarme que para alcanzar las metas propuestas, además de empeño, esfuerzo y dedicación, se requiere constancia en el trabajo con una pizca de inteligencia, coraje y también colmillo.

**A todos ellos, GRACIAS.**

**DEDICATORIA**

a mis padres,  
a mis hermanos,  
a manolo  
espero nunca defraudarlos.

# INDICE

<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>2</b>
<b>HIPOTESIS</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUCCION</b>	<b>4</b>
<b>CAPITULO I. ANTECEDENTES</b>	
<i>A. COORDINACION E INSERCIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS EN TIOFENOS.</i>	9
<i>B. ESTUDIOS DE METILTIOFENOS CON MODELOS HOMOGÉNEOS DE HDS.</i>	17
<b>CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL</b>	
<i>A. INSTRUMENTACION.</i>	29
<i>B. OBTENCIÓN DE MATERIAS PRIMAS.</i>	
1. <i>Síntesis de Pt(0): Pt(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	30
2. <i>Obtención de 2-metiltiofeno</i>	31
3. <i>Preparación de 4-metildibenzotiofeno</i>	32
<i>C. SÍNTESIS DE TIOPLATINACICLOS</i>	
1. <i>Síntesis de 2-metiltioplataciniclo</i>	33
2. <i>Síntesis de 3-metiltioplataciniclo</i>	34
3. <i>Intentos de activación de 2,5-dimetiltiofeno</i>	35
4. <i>Síntesis de 2-metilbenzotioplatinaiciclo</i>	36
5. <i>Síntesis de 4-metildibenzotioplatinaiciclo</i>	37

## CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSION

### A. OBSERVACIONES

1. Síntesis de $Pt(P(C_2H_5)_3)_2$	38
2. Síntesis de 2-metilbencotiofeno	39
3. Síntesis de 4-metildibenzotiofeno	42
4. Activación de 2-Metilbencotiofeno	43
5. Activación de 3-metilbencotiofeno	48
6. Observaciones con 2,5-dimetilbencotiofeno	54
7. Activación de 2-metilbencotiofeno	55
8. Activación de 4-metildibenzotiofeno	56

### B. DISCUSION GENERAL

## CONCLUSIONES

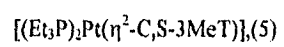
## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

## ANEXOS

1. Espectro RMN $^{13}C$ , de 2-metilbencotiofeno	69
2. Espectro RMN $^1H$ de 4-metildibenzotiofeno	70
3. Espectros de RMN $^1H$ , $^{13}C$ , $^{31}P$ de 2-metilplatinacilo $[(Et_3P)_2Pt(\eta^2-C,S-2MeT)],(4)$	71
4. Espectro de RMN $^{31}P$ de 3-metilplatinacilo, $[(Et_3P)_2Pt(\eta^2-C,S-3MeT)],(5)$	76
5. Espectros de RMN $^{31}P$ , $^1H$ de 2-metilbencotioplatinacilo, $[(Et_3P)_2Pt(\eta^2-C,S-2MeBT)],(6)$	83
6. Espectro de RMN $^{31}P$ de 4-metildibenzotioplatinacilo, $[(Et_3P)_2Pt(\eta^2-C,S-4MeBT)],(7,8)$	86



## 7. Datos de cristalografía de rayos-X de 3-metilplatinacilo,



88

## LISTA DE ABREVIATURAS

BT	Benzotiofeno
Cp	Ciclopentadienilo
Cp*	Pentametilciclopentadienilo
CO	Carbonilo
DBT	Dibenzotiofeno
2-MeBT	2-metilbenzotiofeno
4-MeDBT	4-metildibenzotiofeno
2-MeT	2-metiltiofeno
3-MeT	3-metiltiofeno
2,5-Me <sub>2</sub> T	2,5-dimetiltiofeno
Me <sub>4</sub> T	Tetrametiltiofeno (TMT)
PEt <sub>3</sub>	Trietilfosfina P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
PMe <sub>3</sub>	Trimetilfosfina
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina
Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Tris(trietilfosfina) de platino (0), [Pt(P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
T	Tiofeno
Th	Tiofenos
TMT	Tetrametiltiofeno (Me <sub>4</sub> T)
trifos	(tris(difenilmetilfosfina))metilmetano [CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]

## OBJETIVOS

### GENERAL:

- Estudiar la reactividad de los metiltiofenos: 2-metiltiofeno, 3-metiltiofeno, 2,5-dimetiltiofeno, 2-metilbenzotiofeno y 4-metildibenzotiofeno frente al complejo  $Pt[P(C_2H_5)_3]_3$ , probando diversas condiciones de reacción.

### ESPECIFICOS:

- Síntesis de materias primas: 2-metilbenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y  $Pt[P(C_2H_5)_3]_3$  (ya que no son disponibles comercialmente), incluyendo su optimización y caracterización mediante técnicas analíticas de RMN multinuclear.
- Proponer las condiciones de reacción de los diferentes metiltiofenos con el derivado de Pt(0): temperatura, proporción metiltiofeno-complejo, naturaleza del disolvente y tiempo de reacción, para obtener el tioplatinacilo correspondiente en cada caso.
- Analizar los efectos estéricos y electrónicos que afectarían a cada una de las reacciones efectuadas.

## HIPOTESIS

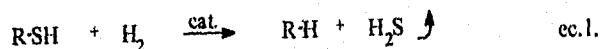
Si los compuestos: tiofeno (T), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), pueden activarse frente al complejo  $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2$ , para dar tioplatinaciclos del tipo  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-Th})$  (donde Th= T, BT y DBT); entonces, pudiera suceder que ésta especie inorgánica de Pt(0), centro rico en electrones que contiene ligantes  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , los cuales tienen propiedades  $\sigma$ -donador, reaccione con las especies metiladas: 2-metilT, 3-metilT, 2,5-dimetilT, 2-metilBT y 4-metilDBT para activarlos, de esta manera obtener los tioplatinaciclos correspondientes. Se espera que la reactividad de las especies metiladas disminuyan su rendimiento con respecto a las no metiladas (T, BT y DBT).

## INTRODUCCION

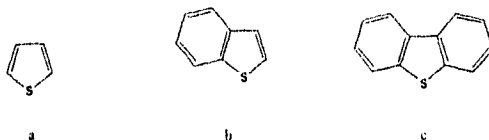
Debido a que las fuentes mundiales de petróleo que es fácil de procesar disminuyen día con día, es necesario utilizar cada vez crudos más pesados, los cuales contienen altas concentraciones de azufre entre otras impurezas. La presencia de compuestos azufrados en el petróleo ocasiona: i) envenenamiento de catalizadores sensibles al azufre, que contienen metales preciosos y que están presentes en reacciones de transformación subsecuentes a la refinación; ii) mal olor; y iii) la contaminación atmosférica producida por los óxidos de azufre que son consecuencia de la oxidación de los combustibles. Es por ésto que es necesario disminuir los niveles de emisión de tal contaminante. En México, una gran parte del petróleo es del tipo pesado (Maya) el cual contiene, entre otras, gran cantidad de impurezas azufradas.<sup>(1)</sup>

Aunque el proceso de Hidrodesulfurización (HDS) tiene una gran importancia a nivel industrial, el mecanismo involucrado, no ha sido aclarado totalmente, aún después del considerable número de estudios de dicha reacción, tanto en catálisis homogénea, como heterogénea.

La reacción de hidrodesulfurización está definida como: eliminación del azufre presente en el petróleo de acuerdo a la ecuación 1 (ec.1.)<sup>(2)</sup>:



El azufre está presente en este combustible en una variedad de compuestos orgánicos como tioles, sulfuros, disulfuros y especies aromáticas como a) tiofeno, b) benzotiofeno y c) dibenzotiofeno:



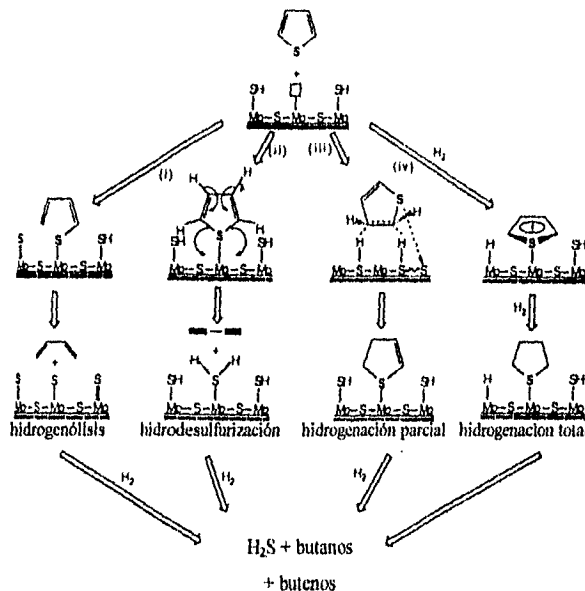
Estas especies aromáticas, junto con sus correspondientes derivados metilados, son más difíciles de eliminar que los tioéteres. De hecho los compuestos metilados del benzo y dibenzotiofeno son imposibles de eliminar.

Aunque se sabe de la existencia de catalizadores más eficaces<sup>(1)</sup>, las alternativas utilizadas a nivel industrial de este proceso tienen como base, sulfuros de Mo ó W promovidos por Co ó Ni soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las condiciones de la reacción son temperaturas cercanas a los 400° C y presiones de H<sub>2</sub> (150-300 psi)<sup>(1)</sup>. Los sitios catalíticos importantes en este caso se han descrito en términos de una fase Co-Mo-S en donde los dos metales y el azufre están fuertemente asociados.

Sin embargo, hay un continuo debate en la naturaleza de los sitios activos del catalizador, el enlace de los heterociclos azufrados a los sitios catalíticos, la manera en que ocurre la ruptura del enlace C-S y la propuesta de la reacción de desulfurización antes ó después de la hidrogenación del anillo tiofénico.

Hasta ahora, la mayoría de los estudios mecanísticos llevados a cabo tanto en catálisis heterogénea como en sistemas organometálicos, toman al tiofeno (T) como molécula-modelo. Algunas propuestas mecanísticas para la HDS de T con catalizadores sólidos, resultado de un gran número de estudios con reactores, espectroscopía de superficies, distribución de productos y estudios cinéticos, implican ciertas rutas mecanísticas que aparecen resumidas en el esquema 1 (Esq. 1.)<sup>(2)</sup>

Aunque estas propuestas, están lejos de dar una idea definitiva del mecanismo de HDS, pueden ser puntos de partida para explicar comportamientos, o bien estructurar hipótesis de mecanismos en trabajos de química organometálica y de superficies.



Esq.1. Mecanismos propuestos de HDS en fase heterogénea para T: i) este mecanismo involucra hidrogenólisis del tiofeno adsorbido para dar un butadienolato, el cual guía a butadieno y sulfuro adsorbido que mediante una hidrogenación posterior forma butenos, butanos y H<sub>2</sub>S; ii) otra propuesta es la hidrosulfurización parcial del tiofeno adsorbido para dar acetileno con H<sub>2</sub>S adsorbido; las otras rutas propuestas sugieren hidrogenación parcial para formar dihidrotiofeno (iii) ó total para dar tetrahidrotiofeno (iv), seguidas de la ruptura del enlace C-S.

De acuerdo a lo anterior, es necesario que se tenga un mejor entendimiento de la reacción involucrada en el proceso de HDS, para que se puedan desarrollar nuevos catalizadores y para la optimización de los procesos conocidos. Por esta razón, se ha puesto mucha atención en tratar de definir el mecanismo y los pasos involucrados en esta reacción. Para facilitar la visión compleja de este proceso, se utilizan frecuentemente modelos

simplificados para el estudio de los aspectos mecanísticos. Se han utilizado tres tipos de reacciones experimentales típicas como reacciones-modelo de HDS:

- 1) Estudios de catálisis heterogénea a escala laboratorio usando moléculas modelo que contienen azufre: tiofeno (T), benzotiofenos (BT) y dibenzotiofenos (DBT).
- 2) Adsorción y descomposición de compuestos tiofénicos en superficies limpias y bien definidas.
- 3) Síntesis y reacciones de complejos metálicos con tiofenos, como modelos a nivel molecular de posibles intermediarios involucrados en el proceso heterogéneo de HDS a escala industrial.

Todos estos estudios experimentales han sido completados por cálculos teóricos concernientes a superficies y complejos metálicos.

Actualmente la línea de investigación de HDS con compuestos organometálicos como modelos es muy amplia (3), y ha abarcado una gran variedad de reacciones con metales de transición.

Resulta de particular interés las adiciones oxidativas de apertura del anillo sobre T, BT y DBT, donde se tienen trabajos con metales en bajo estado de oxidación (Co, Rh, Ir, ó Ru) para la formación de los tiometalaciclos <sup>(24-25)</sup>. Trabajos recientes con Pt (0), Pt[P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> <sup>(26)</sup>, describen la síntesis de tioplatinaciclos, resultado de la adición oxidativa de éste complejo sobre el enlace C-S de las moléculas azufradas ya mencionadas <sup>(6)</sup>. En dicho trabajo, se mencionan las ventajas del trabajo con Pt (0): a) su química en el bajo estado de oxidación es bien conocida y b) es el elemento más inerte cinéticamente de la triada (Ni, Pd, Pt) <sup>(27)</sup>, de aquí que pueda ser utilizado en reacciones-modelo. Esta



aproximación es muy versátil, ya que, además de contener un sistema de ligantes simples  $P(C_2H_5)_3$ , puede ampliarse a otros tiofenos y/o cambiar el ligante a otro tipo de fosfinas.

En el presente estudio se describe el uso de platino (0) como un metal que se adiciona sobre el enlace C-S de los compuestos metilados de T, BT y DBT: 2-metilT, 3-metilT, 2,5-dimetilT, 2-metilBT y 4-metilDBT. Las reacciones informadas en este trabajo, tienen como objetivo el estudio del tipo de interacción existente entre las moléculas orgánicas azufradas con tal complejo. Y de acuerdo a este comportamiento, apoyar alguna de las rutas mecanísticas que ya se han propuesto. Obviamente, las condiciones de las reacciones utilizadas en el laboratorio, están muy lejos de parecerse a las condiciones utilizadas a nivel industrial, sin embargo, lo que se refiere a este trabajo es sólo contribuir, en lo posible, al esclarecimiento de tales rutas y de proponer alternativas de lo que pudiera estar sucediendo en la catálisis heterógena de HDS, tanto a nivel industrial, como en estudios de química de superficie, pues finalmente la interacción en todos los casos es a nivel molecular.

## CAPITULO I. ANTECEDENTES

Como antes se mencionó, en un esfuerzo por crear modelos que puedan llevar a entender más sobre los pasos elementales en el proceso de HDS, las áreas de química inorgánica y química organometálica han sintetizado compuestos que contienen diferentes tipos y sitios de enlace M-S con diferentes geometrías, construyendo diferentes ambientes para estudiar sistemáticamente enlace y reactividad de los sitios de coordinación. Con el afán de entender más sobre los mecanismos de este proceso, se estudian reacciones e intermediarios de los complejos formados, auxiliándose de técnicas espectroscópicas: FT-IR, RMN multinuclear, espectroscopía-Raman y Cristalografía por rayos-X; determinando posición de átomos, ángulos de enlace, longitud de enlace, tipos de coordinación de las moléculas reactivas, e intermediarios de reacción.

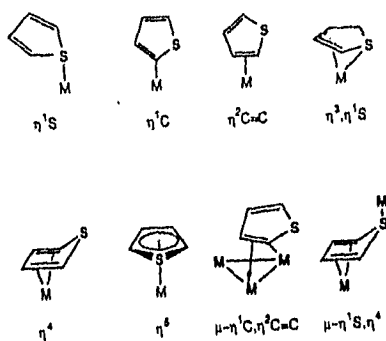
El número de átomos, presentes en los complejos inorgánicos tomados como modelos de HDS, es mucho menor que en la superficie extendida del proceso a nivel industrial, lo que representa una enorme ventaja para su estudio. Ya que, además de su obtención, las estructuras de dichos compuestos son más fáciles de caracterizar y los estudios de modelación teórica son más sencillos.

### *A. COORDINACION E INSERCIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS EN TIOFENOS.*

Una revisión de los trabajos en fase homogénea, revelan la existencia de reacciones con complejos metálicos que guían a la ruptura del enlace C-S de las moléculas tiofénicas

(tiofeno (T), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y derivados). Antes de mencionar dichos complejos, es necesario discutir de manera general, los modos en los cuales el tiofeno (molécula modelo de mayor uso en trabajos de laboratorio), se coordina a la mayoría de los complejos metálicos.

Los modos de coordinación del tiofeno a centros metálicos discretos ó cúmulos dependen del tipo de ligante que acompañan a cada metal, y varían dependiendo del metal (esq. 1.1.).<sup>(2)</sup>

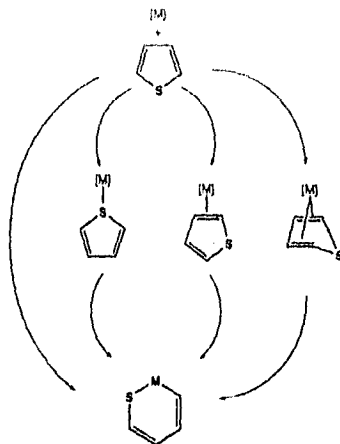


Esq. 1.1. Tipos de interacción metal-tiofeno.

Se sugiere, que algunos de estos modos de enlace estén asociados con la hidrogenación o hidrogenólisis durante el proceso de HDS. Es importante mencionar, que antes de 1989, sólo se conocían las coordinaciones  $\eta^5$ -T y  $\eta^1$ -S, y para finales de 1990 se agregaron a la lista  $\eta^2$ -,  $\eta^4$ -,  $\eta^4$ S- $\mu_2$ -,  $\eta^4$ S- $\mu_3$ -<sup>(3a)</sup>. De ese año hasta la fecha, se han conocido los demás tipos de interacción, todo gracias al esfuerzo de varios grupos de investigación por conocer más sobre este tema.

Para el caso de BT y DBT, la mayoría de los complejos conocidos se coordinan a través del anillo bencénico ( $\eta^6$ ); aunque también se pueden encontrar  $\eta^1$ -S,  $\eta^1$ -C,  $\eta^2$  C=C.

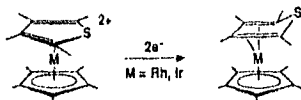
La inserción de metales en el enlace C-S del tiofeno guían a la formación de tiometalaciclos (esq. 1.2).<sup>(2)</sup>



Esq.1.2. Inserción de complejos metálicos, sobre el enlace C-S de tiofeno.

El primer ejemplo de inserción de metales dentro del enlace C-S de tiofeno fué reportado por King y colaboradores en 1960<sup>(2)</sup>. Aunque en ese momento, no se conocía mucho sobre el tipo de mecanismo de esta inserción, actualmente se sabe, que esta reacción puede llevarse a cabo con o sin una coordinación previa al tiofeno ( $\eta^1$ -S,  $\eta^2$ -C=C,  $\eta^4$ ).<sup>(2)</sup>

Estudios teóricos realizados por Harris<sup>(3)</sup> de complejos  $\eta^4$  de Ir y Rh provenientes de la reducción de sus metalocenos  $d^6$  análogos, con ligantes tiofénicos:  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(2,5\text{-Me}_2\text{T})]^{2+}$  (fragmento reportado por Angelici<sup>(3)</sup>), y  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{TMT})]^{2+}$  (especie sintetizada por Rauchfuss y colaboradores<sup>(4)</sup>) respectivamente:



ec. 1.1

señalan que, un centro metálico rico en electrones, pudiera ser un requisito para la inserción del centro metálico en el enlace C-S del anillo tiofénico<sup>(8)</sup>:



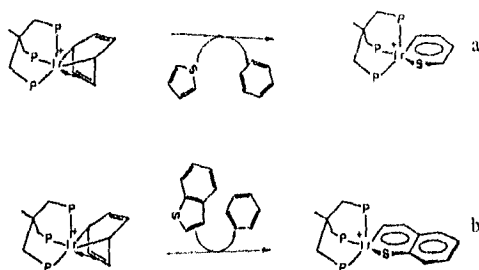
ec. 1.2

En ejemplos con Rh que incluyen a los complejos  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{C}_4\text{S-T})]$ , preparado por Jones y colaboradores<sup>(11)</sup> (incluyendo T, sus derivados metilados así como BT y DBT; ver sección B, pág. 23), y  $[\text{CpRh}(\eta^2\text{C}_4\text{S-C}_4\text{Me}_4\text{S})]$ , sintetizado por Rauchfuss<sup>(10)</sup>, se ve la preferencia de la inserción del fragmento metálico en el enlace C-S sobre el carbono no sustituido (ec. 1.1).

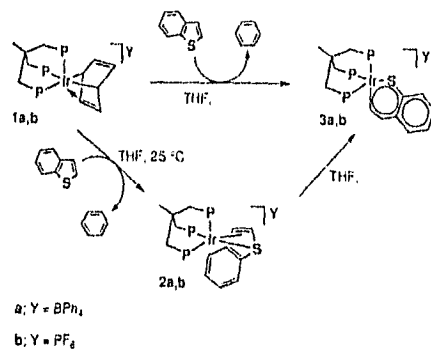
Estudios recientes realizados por el grupo de Bianchini y Sánchez-Delgado, describen que  $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^4\text{-benceno})]^+$  reacciona con T y BT para dar los complejos denominados tioiridabencenos  $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{S})]^+$  y  $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6\text{S})]^+$  respectivamente (esq. 1.3).<sup>(12,13)</sup>

En el mecanismo de ésta última conversión, se pudo identificar una coordinación  $\eta^3$  del centro metálico a BT: una coordinación a S y otra al enlace  $\pi \text{C}=\text{C}$  (vinílico), antes de la apertura del anillo tiofénico (esq. 1.4).<sup>(14)</sup>

La adición de hidruros a los iridatiobenceno forma el hidruro metálico-tioiridacilo, el cual forma, por isomerización térmica, el butadienolato (esq. 1.5).<sup>(13)</sup>

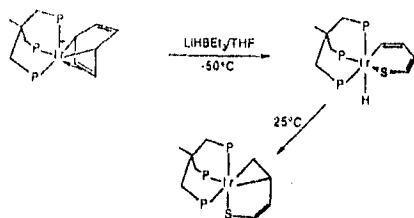


Esq. 1.3. Inserción del complejo  $((\text{trifos})\text{Ir}(\eta^4\text{-benceno}))^+$ , en el enlace C-S de: a) T y b) BT para formar iridatiobencenos.

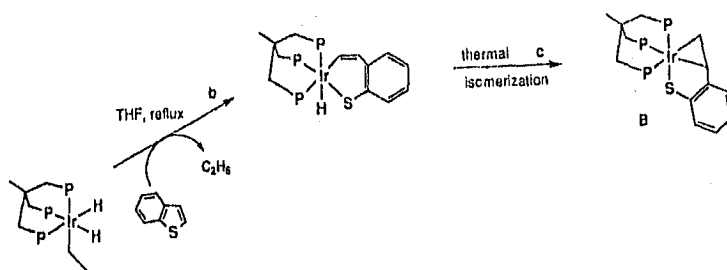


Esq. 1.4. Intermediario caracterizado en la formación del iridatiobenceno de BT.

La sustitución de  $\eta^4\text{-benceno}$  en el complejo anterior  $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^4\text{-benceno})]^+$ , por etilo e hidruros para formar el complejo  $[(\text{trifos})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_2\text{H}_5)]^{(12)}$ , puede reaccionar con T y BT para dar directamente los iridatiociclos, los cuales, también forman los isómeros butadienolato y 2-viniltiofenolato respectivamente, por calentamiento. Este estudio fue reportado por el mismo grupo de trabajo de Bianchini y Sánchez-Delgado (esq. 1.6).



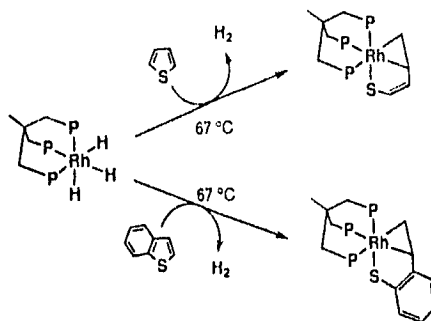
Esq. 1.5. Formación del hidruro iridatiociclo y su isomerización al butadienilato. Para BT, ocurre una reacción similar, se forma el 2-viniltiofenolato.



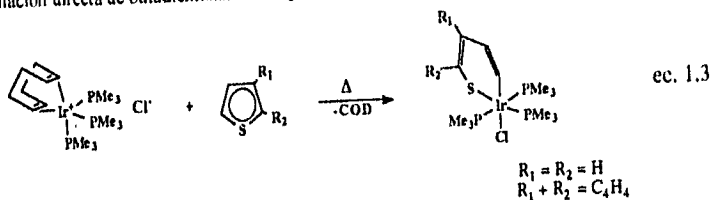
Esq. 1.6. Formación de iridatiociclo con  $\{(\text{trifos})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_2\text{H}_5)\}$  y BT, con isomerización subsiguiente a 2-viniltiofenolato. Sucede el mismo tipo de reacción con T.

Se menciona la formación de los butadienilatos en las reacciones anteriores, puesto que, trabajos posteriores por el mismo grupo de investigadores, mostraron la formación de estas especies, sin la formación de intermediarios, es decir, sin observación de metalatiobencenos ni de tiometalaciclos, con el complejo similar de Rh,  $\{(\text{trifos})\text{Rh}(\text{H})_3\}$ , (esq.1.7).<sup>(15)</sup>

En otro tipo de trabajos, reportados por Selua y Merola, se discute la apertura del anillo de benzotiofeno por el complejo  $\{(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\}$ , para dar el tioiridaciolo (ec.1.3.)<sup>(16)</sup>.



Esq. 1.7. Formación directa de butadienotiolatos de T y BT con el complejo  $[(\text{trifos})\text{Rh}(\text{H})_2]$ .

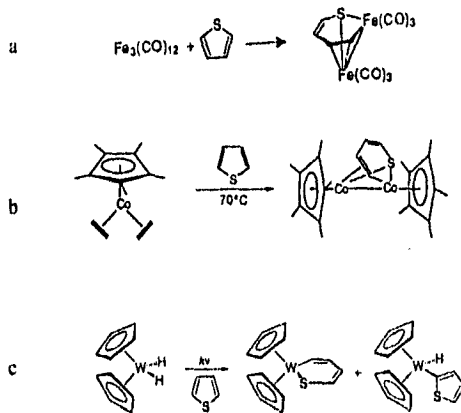


Además de éstos complejos con Rh e Ir, existen otros sistemas como modelos homogéneos de HDS que incluyen Fe, Co, Mn, Ru, Re y W entre otros. En algunos de estos sistemas, la reactividad de los compuestos metálicos permiten la apertura del anillo tiofénico, por ejemplo:  $[\text{Fe}_3\text{CO}_{12}]$ , (a, esq.1.8) <sup>(8.17)</sup>;  $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ , (b, esq. 1.8) <sup>(18)</sup>;  $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$ , (c, esq.1.8) <sup>(19)</sup>. En otros, sólo se obtienen ciertas formas de coordinación:  $[(\eta^5\text{-T})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ , (a, esq. 1.9) <sup>(20)</sup>;  $[\text{CpRu}(\eta^5\text{-T})]$ , (b, esq. 1.9) <sup>(20)</sup>;  $[\text{ReH}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , (c, esq.1.9) <sup>(20)</sup>.

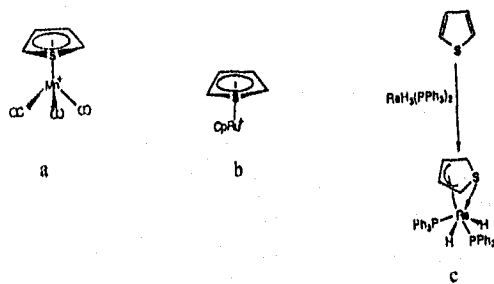
Cualquiera que sea el caso, la mayoría de estos sistemas, hacen posible la reactividad de tiofenos hacia reacciones posteriores de hidrogenación (a, esq.1.9), hidrogenólisis (a,b, esq.1.8; b,c, esq.1.9), y algunos otros, a la eliminación de S de la molécula, después de su interacción con los centros metálicos.



Estos, son sólo algunos ejemplos con otros metales, y están muy lejos de ser una regla, ya que en algunos de los trabajos reportados se señala que los comportamientos de los complejos dependen por supuesto de las condiciones de reacción, así como de las características mismas de los tiofenos.

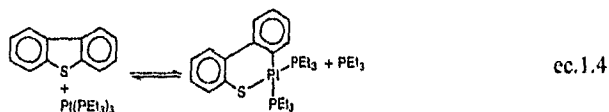


Esq. 1.8. Ejemplos de algunos sistemas metálicos, que muestran inserción en el enlace C-S de T.



Esq. 1.9. Ejemplos de coordinación de T a algunos metales; a y c, llevan a la apertura del anillo; b lleva a la hidrogenación parcial de T.

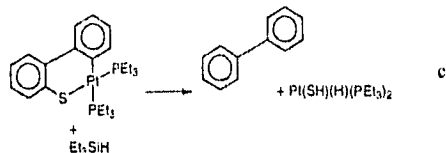
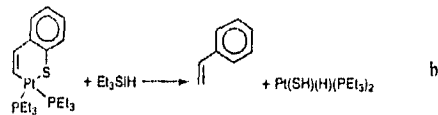
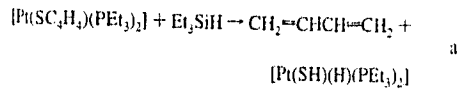
Finalmente, para concluir esta sección, es necesario señalar la reactividad encontrada para el complejo de platino (0):  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ <sup>(26)</sup> (especie utilizada en el presente trabajo para la activación de los metiltiofeno). Estudios recientes de este compuesto, con centro metálico rico en electrones, y ligantes con capacidades donadoras  $\sigma$  (que aumenta la densidad electrónica sobre el metal), reacciona frente a las moléculas orgánicas: T, BT y DBT, dando lugar a especies más reactivas que las especies orgánicas iniciales, denominadas tioplatinaciclos<sup>(6)</sup> (ec.1.4).



Esta reacción es reversible. La constante de formación del tioplatinaciclo depende de las condiciones de reacción así como de la naturaleza del ligante. La importancia de estas especies radica en las reacciones subsecuentes con fuentes de hidruro, que llevan al tioplatinaciclo, a su disociación en un sulfuro de platino, *cis*- $\text{Pt}(\text{PEt}_3)(\text{SH})(\text{H})$ , y las especies orgánicas desulfuradas: butadieno y buteno proveniente de T (a, esq. 1.10), eilbenceno y estireno originarios de BT (b, esq. 1.10), finalmente bifenilo cuya molécula inicial es DBT (c, esq. 1.10).

#### B. ESTUDIOS CON METILTIOFENOS CON MODELOS HOMOGENEOS DE HDS.

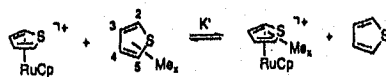
Es común encontrar trabajos reportados, que aparte de utilizar a T, BT y DBT como moléculas modelo, incluyan derivados metil-sustituidos de éstos compuestos, con el objetivo



Esq. 1.10. Formación de hidrocarburos completamente desulfurizados a partir de : a) T, b) BT, c)DBT.

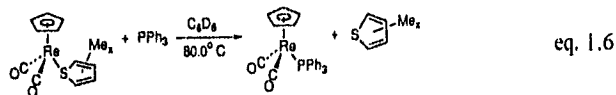
de ampliar los conocimientos de las rutas más importantes del proceso de HDS a nivel industrial <sup>(2,4-11,20-25,31-37)</sup>.

Estudios en catálisis heterogénea, indican que un paso importante en la HDS de T es su adsorción sobre la superficie catalítica. Los resultados encontrados muestran que los tiofenos metil-sustituídos se enlazan más fuertemente al catalizador Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que el T <sup>(20,31)</sup>; las constantes de adsorción (valores dados entre paréntesis) disminuyen en el orden: 2,5-dimetilT, (2,5-Me<sub>2</sub>T), (2.5) > 3-metilT, (3-MeT), (1.7) > 2-metilT, (2-MeT), (1.6) > T, (1.0). Trabajos realizados por el grupo de Angelici, utilizando el complejo  $[\text{CpRu}(\eta^5\text{-T})]^+$ , muestran la misma tendencia de acuerdo a la ecuación 1.5. <sup>(32)</sup>



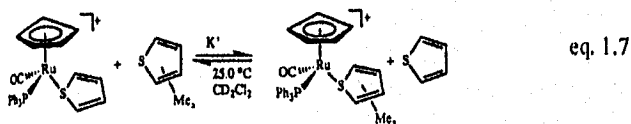
El valor de la constante de equilibrio  $K'$  para la ecuación anterior disminuye en el siguiente orden:  $\text{Me}_4\text{T}$  (tetrametilT)  $>$   $2,5\text{-Me}_2\text{T}$   $>$   $3\text{-MeT}$   $>$   $2\text{-MeT}$   $>$  T. Esta tendencia es consistente con lo observado en la catálisis heterogénea, lo que indica que el complejo  $\eta^5\text{-T}$  en este complejo, es un buen modelo para catálisis de HDS.

Estudios cinéticos de desplazamiento de los tiofenos metil-sustituídos con el complejo  $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\eta^1(\text{S})\text{-Th})]$ , realizados también por Angelici y colaboradores, donde Th incluye a T y metilT, <sup>(33)</sup>:

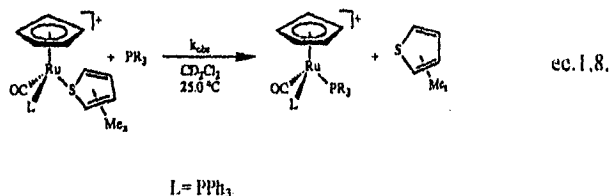


muestran una constante de disociación que disminuye de acuerdo al orden: T (3000)  $>$  3-MeT (1200)  $>$  2-MeT (91)  $>$  2,5-Me<sub>2</sub>T (13)  $>$  Me<sub>4</sub>T(2.7)  $>$  DBT (1.6). Este tratamiento sugiere que los grupos metilos sobre el tiofeno aumentan su coordinación al Re, e indican que no hay evidencias de impedimento estérico entre los grupos metilos en las posiciones 2 y 5 con los otros ligantes que rodean al Re, lo cual muestra ser resultado de la geometría piramidal que presenta el átomo de S del anillo tiofénico <sup>(34)</sup>.

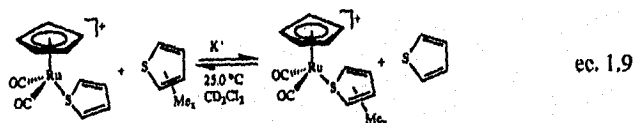
Complementando este estudio, el grupo de Angelici utilizó un complejo de Ru,  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\eta^1\text{-Th})]^+$ , con el cual, determinó constantes de velocidad de desplazamiento de los tiofenos, según la reacción <sup>(35)</sup>:



Los valores de  $K'$  de la reacción anterior, tiene la siguiente tendencia:  $T < 2,5\text{-Me}_2\text{T} < 2\text{-MeT} < 3\text{-MeT} < \text{BT} < \text{Me}_4\text{T}$ . A excepción del  $2,5\text{-Me}_2\text{T}$ , la tendencia de  $K'$  es la misma que para el catalizador de  $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El  $2,5\text{-Me}_2\text{T}$  no sigue este orden, probablemente por la repulsión estérica entre los grupos metilos de los carbonos  $\alpha$  al átomo de azufre y los anillos fenílicos de  $\text{PPh}_3$ . En el estudio cinético del desplazamiento de Th en los complejos  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\eta^1\text{-Th})]^+$ , por trifenilfosfina, se consideró la reacción<sup>(36)</sup>:



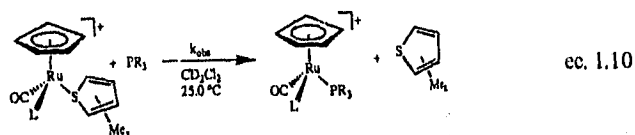
Para explorar más sobre este efecto estérico, Angelici y su grupo sintetizó otra serie de complejos:  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Ru}(\eta^1\text{-S-Th})]$ . El ligante CO reemplaza la fosfina de  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\eta^1\text{-Th})]^+$ , y de esta manera se reduce el impedimento estérico de los grupos metilos en la posición 2 y 5 de Th. La constante de equilibrio para esta serie de compuestos son dados de acuerdo a la reacción<sup>(36)</sup>:



Los valores de  $K'$  de la reacción anterior, aumentan en el orden:  $T < 2\text{-MeT} < 3\text{-MeT} < 2,5\text{-Me}_2\text{T} < \text{BT} < \text{Me}_4\text{T}$ . Como en todos los casos, con los demás complejos, el tiofeno es el ligante que se coordina más débilmente con respecto a los metil-sustituídos. La adición de un grupo metilo en la posición 2, aumenta la  $K'$  a 3.30. Moviendo el grupo metilo

a la posición 3, el valor aumenta ligeramente a 4.76. Este incremento en la habilidad enlazante puede ser resultado de la capacidad electrodonadora de los grupos metilos, lo cual, hace al átomo de S, un mejor donador hacia el metal Ru. Con dos grupos metilos en la posición  $\alpha$  a S, como en 2,5-Me<sub>2</sub>T, el valor de K' aumenta en más de un factor de 6 comparado con 2-MeT (20.7). Finalmente, la adición de dos grupos metilos en el carbono 3 y 4 del tiofeno, hacen al anillo, el ligante más fuertemente coordinado (respecto a todos los demás).

Los estudios cinéticos de ésta última serie de complejos son de acuerdo a<sup>(30)</sup>:



L=CO.

Los trabajos descritos anteriormente, se pueden resumir en la tabla I.

En estos trabajos, tanto en los estudios de equilibrio (ecs. 1.5, 1.7, 1.9), como en los cinéticos (ec. 1.8, 1.6, 1.10), todos los tiofenos metil-sustituídos se enlazan más fuerte que el tiofeno. Esto es un resultado de la capacidad electrodonadora de los grupos metilos, que hacen que aumente la nucleofilia del átomo de S (para los  $\eta^1$ -(S)-Th), o bien aumentar la densidad electrónica en el anillo tiofénico, confiriéndole mayor basicidad a toda la molécula (para la coordinación  $\eta^5$ -(S)-Th).

Como ya se dijo con anterioridad, y de acuerdo a la tabla I, la constante de equilibrio  $K^b$  en los compuestos de coordinación  $[\text{CpRu}(\eta^5\text{-Th})]^+$ , lleva la misma tendencia que la  $K_{rel}$ . Junto con esto, es muy importante resaltar, que para el compuesto de  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\eta^1\text{-S-Th})]^+$ , el caso del 2,5-Me<sub>2</sub>T, resultó enlazarse más débilmente al

**TABLA I.** Constantes de equilibrio para el enlace de tiofenos metil-sustituídos en: a) Catalizador Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) [CpRu(η<sup>5</sup>-Th)]<sup>+</sup> (ec. 1.5); c) [Cp(CO)(PPh<sub>3</sub>)Ru(η<sup>1</sup>(S)-Th)]<sup>+</sup> (ec.1.7); d) [Cp(CO)<sub>2</sub>Ru(η<sup>1</sup>(S)-Th)]<sup>+</sup> (ec.1.9); constantes de velocidad de disociación de Th por fosfinas: e) [Cp(CO)<sub>2</sub>Re(η<sup>1</sup>(S)-Th)]<sup>+</sup> (ec.1.6); f) [Cp(CO)<sub>2</sub>Ru(η<sup>1</sup>(S)-Th)]<sup>+</sup> (ec.1.10); g) [Cp(CO)(PPh<sub>3</sub>)Ru(η<sup>1</sup>(S)-Th)]<sup>+</sup> (ec.1.8).

Th	K <sub>eq</sub> <sup>a</sup>	K <sup>b</sup>	K <sup>c</sup>	K <sup>d</sup>	k <sub>r</sub> , (10 <sup>7</sup> )(s <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	k <sub>r</sub> (10 <sup>6</sup> )(s <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>	k <sub>r</sub> (10 <sup>6</sup> )(s <sup>-1</sup> ) <sup>g</sup>
T	1.0	1	1.0	1.0	3000	1400	
2-MeT	1.6	6	4.1	3.3	91	410	220
3-MeT	1.7	7	6.3	4.8	1200	450	170
2,5-Me <sub>2</sub> T	2.5	35	2.8	20	13	23	130
Me <sub>4</sub> T		1300	74	887	2.7		5.8

a) Adsorción sobre un catalizador de sulfuro de Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 350°C ; b) Coordinación (η<sup>5</sup>-Th), en el complejo [CpRu(η<sup>5</sup>-Th)]<sup>+</sup> a 50 °C, en acetona-d<sub>6</sub>, de acuerdo a la ecuación 1.5; c) Coordinación η<sup>1</sup>(S)-Th en el complejo [Cp(CO)(PPh<sub>3</sub>)Ru(η<sup>1</sup>(S)-Th)]<sup>+</sup>, en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 25°C, de acuerdo a la ecuación 1.7; d) Coordinación η<sup>1</sup>(S)-T en [Cp(CO)<sub>2</sub>Ru(η<sup>1</sup>(S)-Th)]<sup>+</sup>, a 25°C en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de acuerdo a la ec. 1.9; e) Constante de velocidad para la disociación de Th por trifenilfosfina en el complejo [Cp(CO)<sub>2</sub>Re(η<sup>1</sup>(S)-Th)]<sup>+</sup>, en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a 80.0°C de acuerdo a la ecuación 1.6; f) Constante de velocidad para la disociación de Th en [Cp(CO)<sub>2</sub>Ru(η<sup>1</sup>(S)-Th)]<sup>+</sup>, a 25°C en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de acuerdo a la ec.1.10; g) Constante de velocidad para la disociación de Th en [Cp(CO)(PPh<sub>3</sub>)Ru(η<sup>1</sup>(S)-Th)]<sup>+</sup>, a 25°C en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de acuerdo a la ec.1.8.

fragmento metálico que 2-MeT y 3-MeT. Los estudios de sus estructuras por rayos-X y modelaje por computadora revelaron que el impedimento estérico entre los grupos metilos de los C-α a S en tiofeno y los grupos fenilos de PPh<sub>3</sub> en [Cp(CO)(PPh<sub>3</sub>)Ru(η<sup>1</sup>-S-Th)]<sup>+</sup>, reducen significativamente el valor de K<sup>g</sup> para el 2,5-Me<sub>2</sub>T, comparado con los otros metiltiofenos. Este argumento es reforzado por el último estudio de equilibrios con [Cp(CO)<sub>2</sub>Ru(η<sup>1</sup>-S-Th)]<sup>+</sup>, donde la fosfina de [Cp(CO)(PPh<sub>3</sub>)Ru(η<sup>1</sup>-S-Th)]<sup>+</sup>, es remplazada por un ligante menos voluminoso como el CO, lo cual incrementa fácilmente los valores de

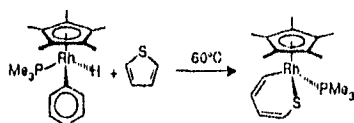
$K^d$  para el 2,5-Me<sub>2</sub>T y Me<sub>4</sub>T. Para el caso del  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Ru}(\eta^1\text{-S-Th})]^+$ , la determinación de estructuras por rayos-X, no muestran impedimento de tipo estérico entre el T y los dos grupos carbonilos. De aquí que, la tendencia de  $K^d$ , aumente, con el número de grupos metilos.

Los estudios cinéticos, del desplazamiento de Th por trifenilfosfina, para el complejo  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Ru}(\eta^1\text{-S-Th})]^+$ , muestran que los valores de  $k^f$ , disminuyen con los tiofenos, en el mismo orden que  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\eta^1\text{-S-Th})]^+$ . Esta tendencia sugiere que los grupos metilos en los tiofenos, fortalecen el enlace M-S, ya que hacen al átomo de azufre un donador más fuerte<sup>(17)</sup>. Sin embargo, hay evidencias, de que los grupos metílicos en las posiciones 2- y 5- aceleran estéricamente la disociación por interacción con los grupos voluminosos de PPh<sub>3</sub>, para el complejo  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\eta^1\text{-S-Th})^+$ <sup>(12)</sup>. Por ejemplo, el 2-MeT se disocia más rápidamente que el 3-MeT, pero ocurre lo contrario para el  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Ru}(\eta^1\text{-S-Th})^+$  y  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\eta^1\text{-S-Th})]^+$ . Como una conclusión a este trabajo, los autores sugieren que para el complejo  $[\text{CpRu}(\eta^2\text{-Th})]^+$ , no existen efectos estéricos en su coordinación, al igual que  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Ru}(\eta^1\text{-S-Th})]^+$ . Estos efectos estéricos, empiezan a ser significativos en la presencia de grupos voluminosos como PPh<sub>3</sub>. Adicionalmente, mencionan, la posibilidad de una coordinación  $\eta^1\text{-S}$ , para la activación del anillo, para la inserción de metales sobre el enlace C-S<sup>(12-16)</sup>.

Otros trabajos descritos por Jones y Dong, con el complejo  $[\text{Cp}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{H})]$ , muestran que es activo hacia la adición oxidativa del enlace C-S de tiofeno (ec.1.11)<sup>(17)</sup>.

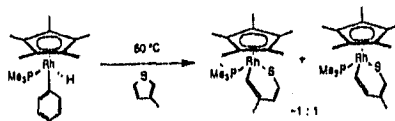
Esta reacción es similar para 2-MeT, 3-MeT, 2,5-Me<sub>2</sub>T, BT y DBT. Con base en los





ec. 1.11

resultados de estos estudios, se propone que antes de la adición oxidativa, se obtenga una coordinación  $\eta^1$  entre el centro de Rh y el átomo de azufre tiofénico. Los resultados de estos autores muestran la formación de un único isómero para 2-MeT (inserción al carbono no-sustituído), 2,5-Me<sub>2</sub>T, BT y DBT; mientras que para el 3-MeT, se tiene la formación de los dos isómeros (ec. 1.12).



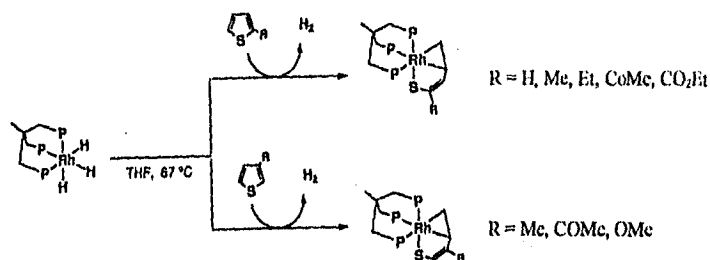
ec. 1.12

La propuesta de un complejo intermediario  $\eta^1$ -S, puede ser la clave para interpretar estos resultados, ya que la formación del tiometalociclo con el 2-MeT, requeriría una migración del carbono- $\alpha$  del azufre hacia el metal, lo que sucedería preferentemente por el carbono no-sustituído. Para el 3-MeT, la facilidad de migración de los dos carbonos- $\alpha$  al átomo de S para la ruptura del enlace, es muy parecida en un complejo  $\eta^1$ -S. Cabe aclarar, que éste mecanismo  $\eta^1$ -S al T, requiere que la migración del carbono del azufre al rodio sea más rápida que la velocidad de disociación del tiofeno.

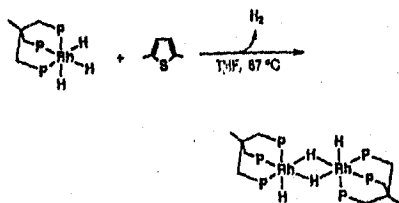
En otro tipo de estudios con 2-MeT y 2,5-Me<sub>2</sub>T, reportados por Porter y Polam, se describe y se compara la reactividad de complejos con Rh [(NBD)Rh]<sup>+</sup>, (NBD=norbornadieno) e Ir [(COD)<sub>2</sub>Ir]<sup>+</sup>, (COD=ciclooctadieno), resultando que el compuesto de Rh, requiere mayores temperaturas y mayor tiempo de reacción que el de Ir.

Las especies formadas son  $[(\eta^5\text{-Th})(\text{NBD})\text{Rh}]\text{BF}_4$  y  $[(\eta^5\text{-Th})(\text{COD})\text{Ir}]\text{BF}_4$ ; Th=1,2-MeT, 2,5-Me<sub>2</sub>T, BT y DBT<sup>(22)</sup>.

A excepción de los trabajos de Jones y Dong (pág 23)<sup>(21)</sup>, todos los demás trabajos descritos en esta sección, muestran coordinaciones de metil-tiofenos sin apertura del anillo tiofénico. Es por ello digno de mencionar que, trabajos muy recientes del grupo de Bianchini, describen varios derivados de T, con apertura de anillo. Presumiblemente por razones estéricas, el 2,5-Me<sub>2</sub>T, no forma el butadienolato<sup>(11)</sup> (esq. 1.11), con el complejo (trifos)RhH<sub>3</sub>, (esq. 1.7); sino que lleva a la formación de una especie dimérica de Rh, sin participación del tiofeno (ec. 1.13)<sup>(23)</sup>.



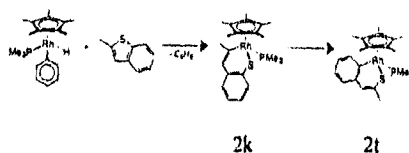
Esq.1.11. Obtención de butadienolatos.



ec.1.13

Como se verá más adelante, esto es similar a los resultados encontrados para el 2,5-Me<sub>2</sub>T frente al complejo de Pt[P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>, utilizado en el presente trabajo (ver Cap. III, pág. 54).

Otro trabajo importante de mencionar, es uno de los más recientes del grupo de Jones <sup>(24)</sup>. Este, consiste en el estudio de la reactividad regioselectiva de la ruptura del enlace C-S en el 2-metilbenzotiofeno (2-MeBT) y el estudio mecanístico de la reacción reversible de inserción. El complejo metálico utilizado es  $[(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{Ar})(\text{H})]$  (Ar= Ph, 3,5-xilil), el cual reacciona con 2-MeBT dando el producto de inserción del enlace C-S, adyacente al sustituyente metilo (2k, ec.1.14). El calentamiento prolongado de la mezcla de reacción conduce a la conversión de 2k, al isómero en el cual, el fragmento metálico se inserta dentro del enlace C-S adyacente al grupo arilo (2t, ec.1.14), vía una ruta intramolecular.

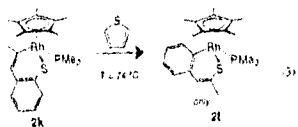


ec. 1.14

Este trabajo, es el primero en reportar la ruptura del enlace C-S adyacente al arilo, en BT. En los trabajos anteriores de este mismo autor (pág. 23), se propuso un intermediario  $\eta^1\text{-S}$  <sup>(11)</sup>, en esta ocasión, se señala el interés de estudiar este mecanismo para probar la selectividad entre las dos posiciones  $\alpha$  al átomo de S en 2-MeBT: sustituyente metilo ó sustituyente arilo.

La conversión del isómero cinético 2k al termodinámico 2t, fué monitoreado en presencia de un exceso de tiofeno (proporción 1:30), a una temperatura de reacción de 74°C

durante 38 horas. La ausencia del producto de inserción del complejo metálico con tiofeno indicó un mecanismo intramolecular para la isomerización (ec.1.15).



ec.1.15

Aunque Bianchini, caracterizó un  $\eta^3$ -BT pseudoalílico, en la ruptura del enlace C-S con un complejo  $[(COD)Ir((PMe_3)_3)]^+$  (ec. 1.3, pág. 12), un intermediario de este tipo daría, para este caso de Jones, un compuesto con 20 e- en el metal (las  $PMe_3$ , no son lábiles en los aductos de inserción del enlace C-S). Un intermediario  $\eta^1$ -(S), tiene dos opciones: la adición sobre un enlace C-S no impedido estéricamente (C vinílico), ó un enlace C-S donde el C pertenece a un anillo aromático. La preferencia cinética del complejo  $\eta^1$ -(S) para el 2-MeBT, fué interpretada, como en el caso de BT (ec.1.12); donde el efecto estérico es el que predomina. La formación del isómero 2l, se interpretó en términos de una preferencia a la formación de un enlace M-C(arilo) más fuerte, que el enlace M-C(vinilo)<sup>(22)</sup>.

Es interesante señalar, que en el presente trabajo, se describe la formación del tioplatinacido del 2-MeBT, con la adición oxidativa sobre el lado del carbono vinílico de la molécula (cap. III pág. 55,62). Y para el 4-MeDBT, se obtiene la formación de dos isómeros en las mismas condiciones de reacción, y en un lapso de tiempo mucho menor que el ensayado por el grupo de Jones (ver Cap. III, pág. 56, 62).

Con el panorama mostrado anteriormente, el cual comprende algunos trabajos realizados hasta el momento sobre complejos organometálicos en fase homogénea como modelos de HDS y representan en gran medida cierta similitud con el tipo de reacciones

informadas en este trabajo (sobre todo reacciones de apertura de anillos), se espera que sea suficientemente claro y amplio, para poder visualizar, los avances que se tienen en ésta área, así como incluir y/o comparar en la medida de lo posible, los resultados que aquí se presentan.

## CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL

### A. INSTRUMENTACION

La síntesis de  $Pt[P(C_2H_5)_3]_3$ , junto con la obtención de 2-MeBT, 4-MeDBT y metalociclos:  $[(C_2H_5)_3P]_2Pt(\eta^2-C,S-Th)$ , (Th = 2-MeT, 3-MeT, 2,5-Me<sub>2</sub>T, 2-MeT, 4-MeDBT), se llevaron a cabo utilizando técnica estándar Schlenk bajo atmósfera inerte, tomando todas las precauciones necesarias para la eliminación total de humedad y aire.

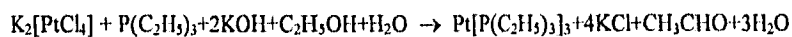
Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico. Los compuestos:  $K_2[PtCl_4]$ , 2-MeT, 3-MeT, 2,5-Me<sub>2</sub>T, y *n*-BuLi se utilizaron tal como se recibieron (marca Aldrich). Las síntesis del 2-metilBT y 4-metilDBT, se llevaron a cabo con ligeras modificaciones de los procedimientos informados en la bibliografía<sup>(28,29)</sup>. Las síntesis de los tioplatinaciclos, se obtuvieron, basándose en la preparación de los tioplatinaciclos para T, BT y DBT, informadas anteriormente<sup>(6)</sup>, con ligeras modificaciones.

A menos que se especifique otra cosa, todas las evaporaciones se hicieron con vacío. Las filtraciones se realizaron bajo flujo de argón. Todos los disolventes se secaron utilizando  $Na^0$ , y se destilaron bajo argón en el momento de su uso. Los productos fueron caracterizados por RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ , con un espectrómetro Varian VXR-300, utilizando disolventes deuterados con secado de malla molecular No.4 (para el caso de benceno  $C_6D_6$  y cloroformo  $CD_3Cl$ ). El difractor de rayos-X, para la caracterización de 3-MeT, fue Siemens P4/PC.

## B. OBTENCION DE MATERIAS PRIMAS

### 1. Síntesis de $Pt[P(C_2H_5)_3]_3$ (\*), (1).<sup>(26)</sup>

#### 1.1. Reacción



P.M	415	118.0	56	46	18	549	74.5	44.0
(g/mol)								

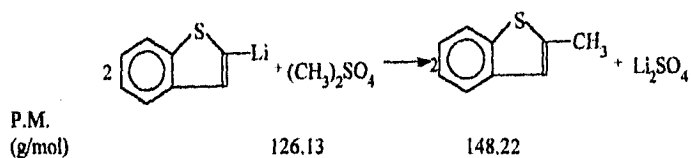
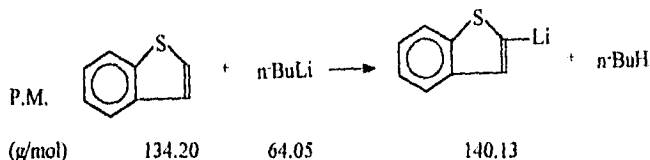
#### 1.2. Procedimiento experimental

A una solución etanol-agua 30:1 (31 mL) con 0.7 g. (12.5 mmol) de hidróxido de potasio, se le agregan 3.0 mL (20 mmol) de trietilfosfina. Se adiciona gota a gota 10 mL de una disolución 0.15 g/mL (P/V; 3.61 mmol) de tetracloroplatinato de potasio. Se deja con agitación constante a temperatura ambiente durante 1 hr. Se coloca a reflujo por 3 horas continuando la agitación. Se evapora la mezcla de reacción. El residuo aceitoso se lava con 2 porciones (de 15 mL c/u) de hexano destilado. El filtrado se recupera y se guarda para la obtención de los tioplatinacilos.

(\*). Por simplificación se usará la notación  $Pt(PEt_3)_3$ , para referirse a (1)

## 2. Obtención de 2-metilbenzotiofeno (2).<sup>(38)</sup>

### 2.1. Reacción



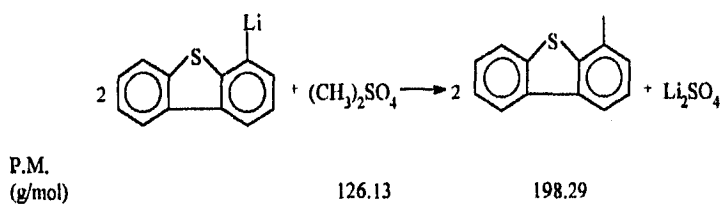
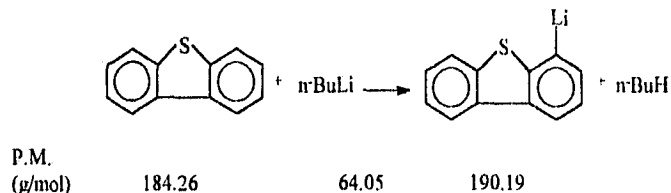
### 2.2. Parte experimental

Se disuelven 5.2 g. (38.7 mmol) de BT en éter, y se adicionan 65 mL de n-BuLi 1.5 M (97.5mmol, en éter-hexano 30:70), se coloca a reflujo por 2 horas. Posteriormente se agregan 8.25 mL de  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  (87.0 mmol) diluidos en 50 mL de éter anhidro (gota a gota), la reacción se enfría con agua-hielo, porque es muy exotérmica. Al término de la reacción, la mezcla se adiciona sobre agua-hielo 50 mL. Se extrae tres veces (50 mL c/u) con éter. La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro y se decanta el líquido. La disolución se concentra con rotavapor y se vuelve a destilar con vacío, la fracción de 175 °C corresponde al producto.



### 3. Obtención de 4-metildibenzotiofeno (3).<sup>(49)</sup>

#### 3.1. Reacción



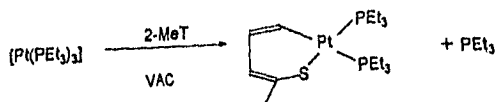
#### 3.2. Procedimiento experimental

La parte experimental corresponde básicamente a los mismos pasos de la obtención del 2-metilbenzotiofeno. Disolver 15.0 g. (81.4 mmol) de dibenzotiofeno en éter, solución a la cual, se le agregan 135 mL de una solución 1.5 M de n-BuLi (202.5 mmol, en éter:hexano, 30:70), la reacción se coloca a reflujo 2 hrs. Se agregan 15.2 mL de  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  (160.3 mmol) diluidos en 30 mL de éter; enfriar con hielo-agua mientras se efectúa la adición. La mezcla de reacción se vierte sobre hielo-agua (50 mL aproximadamente). Se extrae 3 veces con 50 mL de éter. La disolución orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro, el líquido se decanta. El disolvente se evapora con rotavapor. El residuo, un sólido blanco nacarado, se seca con vacío, este corresponde al 4-MeDBT.

### C. OBTENCIÓN DE TIOPLATINACICLOS

#### 1. Síntesis de 2-metiltioplátinaciclo (4).

##### 1.1. Reacción



P.M. (g/mol):  $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2 = 549$ ; 2-MeT = 98.17;

$\rho$  2-MeT = 1.014 g/mL

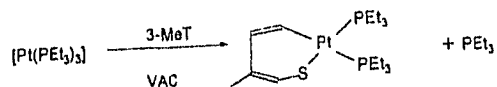
Proporción Pt(0):2-MeT = 1:30.

##### 1.2. Procedimiento experimental

De una disolución de  $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$  0.07166 g/mL (P/V, en hexano, obtenida en la síntesis, sección B), se toman 10 mL (0.7166g., 1.3 mmol). Se evapora el disolvente. Al residuo aceite-rojizo se le adicionan 3.8 mL (39.2 mmol) de 2-metiltiofeno. La mezcla de reacción se deja a reflujo durante 4 hrs. (con agitación constante); una vez terminado el reflujo se evapora el tiofeno remanente con vacío. Se adicionan 10 mL de hexano seco, se filtra; una última adición de 5 mL del disolvente para volver a filtrar, el sólido rojo ladrillo se deja secando durante 2 horas aprox. Su caracterización se hace por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ .

## 2. Síntesis de 3-metilplatinaciclo (5).

### 2.1. Reacción



P.M. (g/mol):  $Pt[P(C_2H_5)_3]_3 = 549$ ;  $3-MeT = 98.17$

$\rho$  3-MeT = 1.016 g/mL

Proporción Pt(0):3-MeT = 1:15,9

### 2.2. Procedimiento experimental

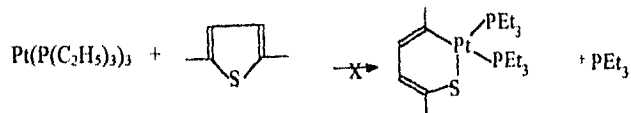
Se toman 10 mL de la solución de  $Pt[P(C_2H_5)_3]_3$  0.07166 g/mL (P/V; 1.30 mmol).

Una vez destilado con vacío el disolvente se vierten 2 mL (20.7 mmol) de 3-metiltiofeno. Se reacciona por dos horas; al término de lo cual, se evapora el tiofeno restante con vacío.

Después se añaden 20 mL de hexano seco, en 2 adiciones, (10 mL c/u). El sólido amarillo-claro restante se seca en la línea de vacío. Su caracterización fué hecha por RMN  $^{31}P$  y cristalografía de rayos-X.

### 3. Reacción de 2,5-dimetiltiofeno con $Pt(P(C_2H_5)_3)_3$ .

#### 3.1. Procedimiento experimental



No se forma el producto de inserción

P.M. (g/mol):  $Pt(P(C_2H_5)_3)_3 = 549$ ; 2,5-Me T = 112.19

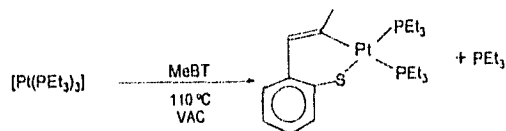
$\rho = 0.985$  g/ml ;

Proporción Pt(0): 2,5-Me2T = 1:10.

Se tomaron 0.7166 g de  $Pt(P(C_2H_5)_3)_3$  (12.8 mL de 0.066 g/mL, p/v en hexano), se adicionan 1.8 mL de 2,5-dimetiltiofeno (10 mmol). Se hicieron varios intentos para esta reacción, el último fue con 24 horas de reflujo.

#### 4. Síntesis de 2-metilbenzotioptinaciclo (6).

##### 4.1. Reacción



P.M. (g/mol) : Pt[P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> = 549; 2-MeBT = 148.22.

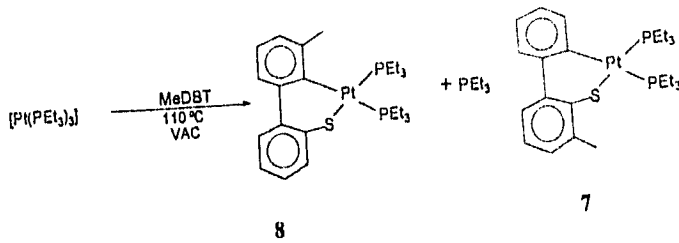
Proporción Pt(0) : 2-MeBT = 1:3.3.

##### 4.2. Síntesis

Se coloca la cantidad de disolución del complejo Pt[P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> que corresponda a 0.6618 g. (1.20 mmol) del compuesto de Pt(0), se evapora el hexano, y se adicionan 0.6048 g. (4.0 mmol) de 2-metilbenzotiofeno, junto con 2 mL de tolueno. Se deja a reflujo por 4 hrs., se destila rápidamente el tolueno con vacío y calor. El residuo aceitoso, incristalizable en hexano, se manda a resonancia.

## 5. Síntesis de 4-metildibenzotiofatinacido (7, 8).

### 5.1. Reacción



P.M. (g/mol) :  $Pt[P(C_2H_5)_3]_4 = 549$ ; 4-MeBT = 198.29.

Proporción Pt(0) : 4-MeDBT = 1:5.5.

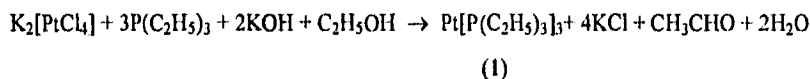
### 5.2. Parte experimental

A 10 mL de una disolución del complejo  $Pt(PEt_3)_4$  en hexano, 0.06618 g/mL (p/v, 0.6618 g, 1.2 mmol aprox.), se le deja evaporar el hexano, se adicionaron 1.2853g (6.5 mmol) de 4-metildibenzotiofeno disueltos en 2mL de tolueno. Se dejó a reflujo por 6 horas, y se destiló el disolvente lo más rápido posible, procurando que no se enfríe la mezcla de reacción. La mezcla de reacción, evaporada a sequedad, se envía a RMN de  $^{31}P$ , una vez que el residuo fue totalmente soluble en hexano.

### CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

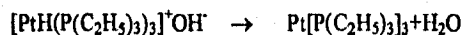
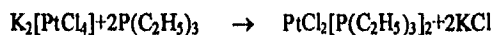
#### A. OBSERVACIONES.

##### 1. Tris(trietil)fosfina de platino (0). (1)



La mezcla de reacción potasa-etanol:agua-fosfina es incolora, la adición de la solución de tetracloroplatinato de potasio (solución rojo claro), registra los siguientes cambios de color: al contacto con la sal de Pt (II), aparece un polvo blanco seguido de un sólido rosado, que se hace más abundante a medida que la adición continúa. Casi al término de esta, aparece un sólido blanco, con apariencia cristalina. Durante el reflujo la solución es incolora. Al evaporar la mezcla de disolventes, el residuo remanente es un aceite naranja, que corresponde a  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ , junto con la sal blanca que corresponde al KCl.

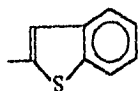
Las reacciones que se llevan a cabo en los pasos intermedios son las siguientes <sup>(20)</sup>:



Las propiedades de tris(trietilfosfina) de platino (0) de acuerdo a Toshiba y colaboradores <sup>(20)</sup>:

Complejo rojo aceitoso extremadamente sensible al aire, debe mantenerse bajo atmósfera inerte libre de humedad. Es soluble en solventes hidrocarbonados, es un fuerte nucleófilo, reacciona rápidamente con hidrógeno para formar la especie  $\text{PtH}_2(\text{P}(\text{Et})_3)_3$  y con ácidos protónicos débiles como etanol (por una adición oxidativa reversible y dar  $[\text{PtH}(\text{PEt}_3)_3]\text{OC}_2\text{H}_5$  y agua (para formar  $[\text{PtH}(\text{PEt}_3)_3]\text{OH}$ ). El espectro de RMN  $^1\text{H}$ , en benceno- $d_6$ , muestra dos señales en  $\delta$  1.76 ( $\text{CH}_2$ ) y 1.16 ppm ( $\text{CH}_3$ )<sup>(26)</sup>.

## 2. Preparación de 2-Metilbenzotiofeno. (2).



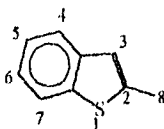
(2)

En los métodos reportados para la síntesis del 2-MeBT, se indica la obtención del intermediario 2-benzotiofenil-litio mediante la adición de una disolución etérea de benzotiofeno sobre la disolución caliente de n-BuLi y éter. A esta mezcla, se le adiciona p-toluensulfonato de metilo en éter anhidro. Para esta ruta de preparación, utilizando sulfato de dimetilo, no daba como resultado la formación del 2-MeBT. Después de varios intentos, se optó por utilizar una mezcla de disolventes, en lugar de utilizar sólo éter; se adicionó hexano al éter que disolvía al n-BuLi, en proporción 30:70 (éter:hexano). Esta cantidad de hexano fué suficiente para elevar la temperatura de reflujo y la reacción de metilación pudiera proceder.

Finalmente, se obtuvo un rendimiento de 80.5% de 2-MeBT.



La caracterización de ésta especie, fué obtenida por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . El sistema de numeración para el 2-metilbenzotiofeno es:



En RMN  $^1\text{H}$ , se observan las señales (en ppm.): 2.6 (s, 3H,  $\text{H}_8$ ,  $-\text{CH}_3$ ), 6.9 (d, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7.7 (d, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.6 (d, 1H,  $\text{H}_7$ ). Las señales de  $\text{H}_5$  y  $\text{H}_6$  aparecen en la misma región (esq. 3.1), ambas como un multiplete, y un desplazamiento químico de 7.2 ppm. Los autores que describen la obtención de 2-MeBT, para reacciones subsecuentes con complejos, en sus reportes de datos espectroscópicos, sólo mencionan el intervalo de desplazamiento para todos los protones aromáticos de 2-MeBT, como "la presencia de 3 multipletes en la zona aromática"<sup>(40)</sup>, o bien señalan el intervalo de desplazamiento para los dos protones ( $\text{H}_5$  y  $\text{H}_6$ )<sup>(24)</sup>, así como se menciona aquí. La posición del metilo fué asignada por comparación con los datos espectroscópicos de la bibliografía reportada<sup>(23,40)</sup>.

La obtención de un sólo isómero, es decir la metalación sólo sobre la posición  $\text{C}_2$ , es explicada por la alta acidez en ésta posición, con respecto a todos los demás. Esta es dada por la capacidad retro-atractora de densidad electrónica del S, el cual retira densidad electrónica de  $\text{C}_2$ , de manera que debilita el enlace  $\text{C}_2-\text{H}_2$ , y el protón  $\text{H}_2$  queda más desprotegido. La acidez de  $\text{H}_2$ , es suficiente, para que pueda ser atacado por un nucleófilo, como el n-BuLi. En estas condiciones, se realiza la metalación de BT, y el producto de metalación reacciona rápidamente con la especie metilante  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ .

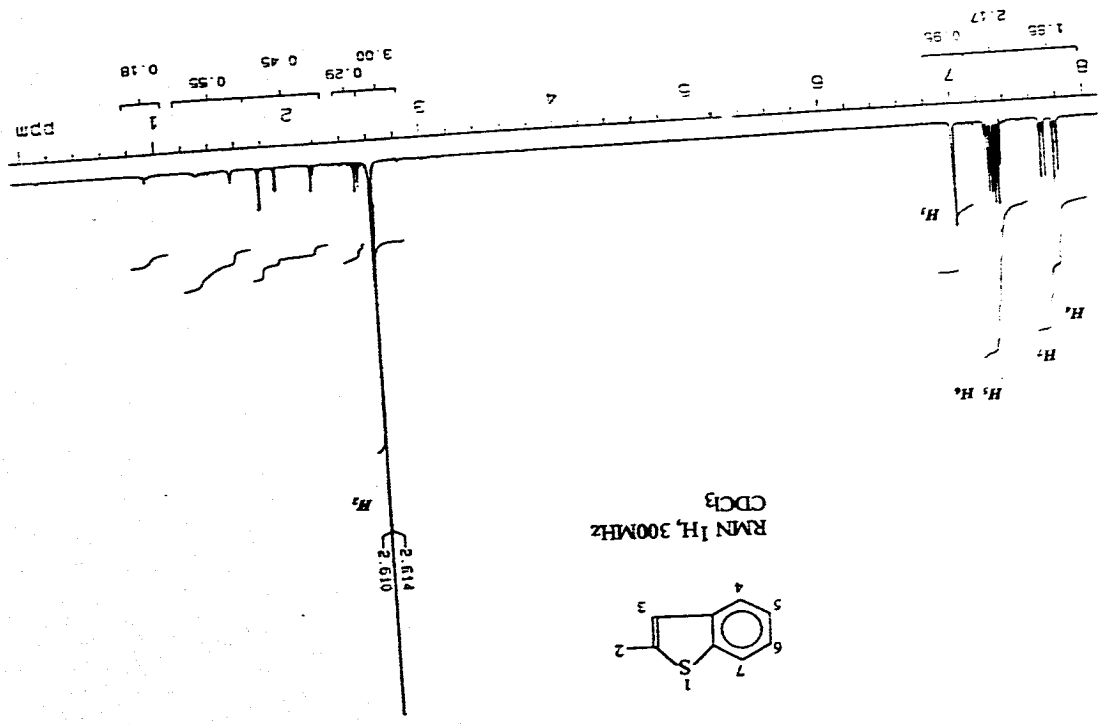
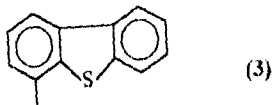


Fig. 3.1. Espectro RMN <sup>1</sup>H, 2-metilbenzofurano.

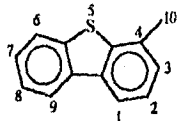
### 3. Obtención de 4-metildibenzotiofeno. (3).



La formación de esta especie, fue similar a la del 2-metilbenzotiofeno. En la bibliografía se propone utilizar el sulfato de dimetilo diluido en éter como agente metilante. Este procedimiento, también tuvo que ser modificado del originalmente informado<sup>(39)</sup>. Se utilizó la mezcla hexano-éter (70:30) en la disolución del *n*-BuLi, para la metalación del dibenzotiofeno.

Se pudieron obtener 5.245g de 4-MeDBT, que corresponden a 92.5% de rendimiento.

La numeración del 4-metildibenzotiofeno está reportada como:

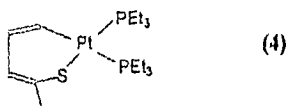


Su caracterización fue hecha por RMN <sup>1</sup>H (anexo 2). La aparición de una señal en 2.6 ppm, que integra para 3H, confirmó su obtención. La asignación de las señales es la siguiente: 2.6 (s, 3H, H<sub>10</sub>), 7.4-7.5 (H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub>), 7.9 (H<sub>6</sub>), 8.05 (H<sub>1</sub>), 8.2 (H<sub>9</sub>) ppm. Estas asignaciones fueron hechas con base en los desplazamientos conocidos de DBT<sup>(41)</sup> y los informes de las densidades electrónicas sobre los carbonos calculadas por OM (Orbitales Moleculares) de la bibliografía<sup>(42)</sup>.

El hecho de la obtención de un sólo isómero, es explicado, de manera similar que el 2-MeBT. Aunque la densidad electrónica sobre C<sub>4</sub>, es menor que C<sub>1</sub>, la acidez del H<sub>4</sub>, dada

por la electroatracción de densidad electrónica de S del átomo C<sub>1</sub>, favorece que la reacción de metalación, sea sólo para esta posición, sin la obtención de mezclas para la relación estequiométrica de reactivos utilizada.

#### 4. Activación de 2-metilfeno.



Durante el reflujo del 2-metilT, no hubo cambio de coloración. Con la adición de hexano, aparece un polvo rojo-ladrillo, que mostró solubilidad en disolventes orgánicos polares, insoluble en hexano. La cantidad de producto fue 0.1557 g. que corresponde a 22.5% de rendimiento.

El espectro de RMN <sup>1</sup>H (esq.3.2, anexo 3.a), corrido en CDCl<sub>3</sub>, muestra 4 señales en la parte alifática y 3 en la aromática, los desplazamientos (en ppm) son: 1.1 (m, 18H, CH<sub>3</sub>-); 1.9 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-); 2.3 (m, 3H, CH<sub>3</sub>-); 1.7 (R<sub>3</sub>P=O); 6.5 (d, 1H, H<sub>1</sub>; JH<sub>1</sub>-H<sub>4</sub> = 6.9 Hz); 7.2 (m, 1H, H<sub>4</sub>); 7.0 ppm (m, 1H, H<sub>3</sub>). La ruptura del enlace C-S, fue por el lado menos impedido (según lo indica el espectro), sin la formación de ningún isómero, es decir, no se observa la ruptura del enlace C-S por el lado del carbono sustituido, esto lo indica la multiplicidad el protón H<sub>3</sub> (anexo 3.a.1) y lo confirma el espectro de RMN <sup>13</sup>C. Para este último espectro (esq. 3.3, anexo 3.b), los desplazamientos (en ppm.) son: 8.0 (C<sub>8</sub>, -CH<sub>3</sub> de P); 16.3 (m, C<sub>7</sub>, -CH<sub>2</sub> de P); 28.5 (d, C<sub>6</sub>, -CH<sub>3</sub>); 122.7 (s, C<sub>4</sub>; <sup>2</sup>J Pt-C<sub>4</sub> = 96.9 MHz); 125.1 (s, C<sub>3</sub>); 126.8 (s, C<sub>2</sub>); 131.8 (dd, C<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J P<sub>trans</sub>-C<sub>5</sub> = 94.5 Hz.; <sup>2</sup>J P<sub>cis</sub>-C<sub>5</sub> = 9.2

Hz). En el espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  (esq. 3.4, anexo 3.c), registrado en  $\text{CDCl}_3$ , se tienen tres señales importantes, la de desplazamiento en 45.5 ppm corresponde al óxido de fosfina  $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ , las otras dos señales corresponden a los dos fósforos unidos al platino. Son dos señales, porque los fósforos son diferentes, uno corresponde *trans* a C (d,  $\text{P}_1$ ) en  $\delta$  -7.5 ppm, y el otro *trans* a S (d,  $\text{P}_2$ ) en  $\delta$  3.5 ppm, este acoplamiento es característico para *P*-*cis*. Esto hace que cada señal que corresponde a un P, aparezca dobleteada, por el acoplamiento al P vecino. A cada una de estas señales se le asocian dos señales con el 33% de la intensidad respecto a la mayor (dando un pseudotriplete). Esto es típico de los sistemas que contiene platino, y son conocidos como satélites de platino, pues este elemento contiene un isótopo activo ( $^{197}\text{Pt}$ , espín 1/2) con el 33% de abundancia (Ocurre algo similar para las señales de  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_4$  en el espectro de  $^{13}\text{C}$ ). Los valores de las constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{P}_1\text{-Pt}) = 1672 \text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{P}_2\text{-Pt cis}) = 23 \text{ Hz}$ ;  $^1\text{J}(\text{P}_2\text{-Pt}) = 3102 \text{ Hz}$ .

Las solubilidades para el compuesto obtenido fueron las siguientes:

Disolvente:	EtOH	Acetona	AcOEt	Tolueno	Hexano	Heptano	$\text{CHCl}_3$
Solubilidad:	++	++	+++	+++	-	-	+++

De acuerdo a estos resultados se escogieron dos disolventes para intentar cristalizar y obtener la estructura por rayos-X. Para la cristalización, se utilizó la técnica de cristalización por difusión lenta líquido-líquido, los disolventes utilizados fueron Tolueno-heptano. Desafortunadamente, no se pudo conseguir el crecimiento de cristales, puesto que el tioplatinacilo, descomponía lentamente en disolución, antes de lograr su cristalización.

*Nota: Las ampliaciones de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  se muestran en el anexo 3.*

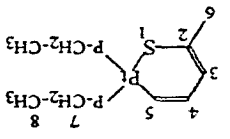
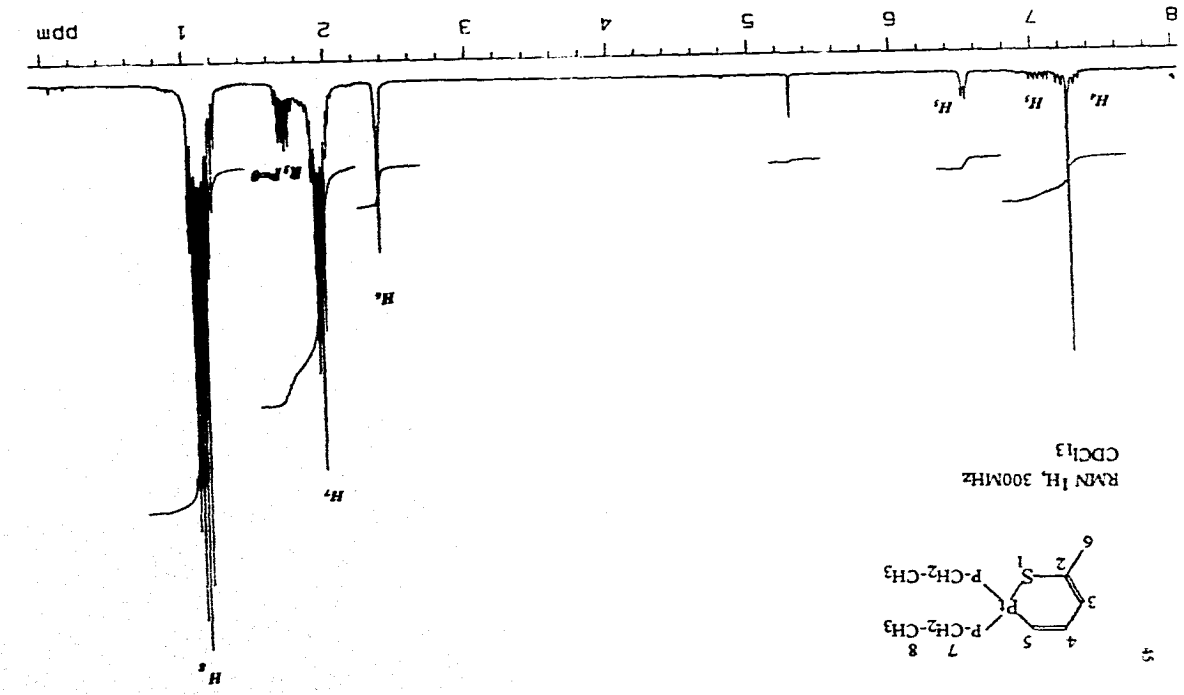


Fig. 3.2. Espectro RMN <sup>1</sup>H, 2-metilphosfina, [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pr(n<sup>2</sup>-CS-2MeT)], (4)

Esp. 3.3. Espectro RMN<sup>13</sup>C, 2-metilofosfina, [(Et)P]Pt(η<sup>5</sup>-CS<sub>2</sub>MeT), (4)

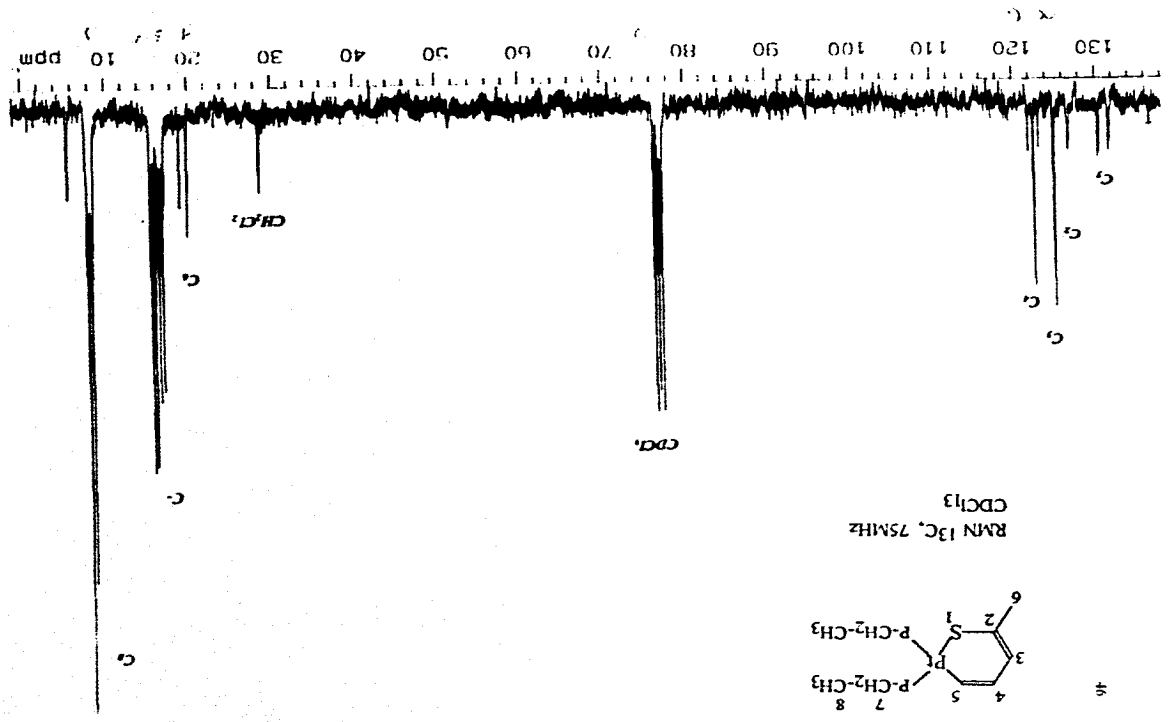
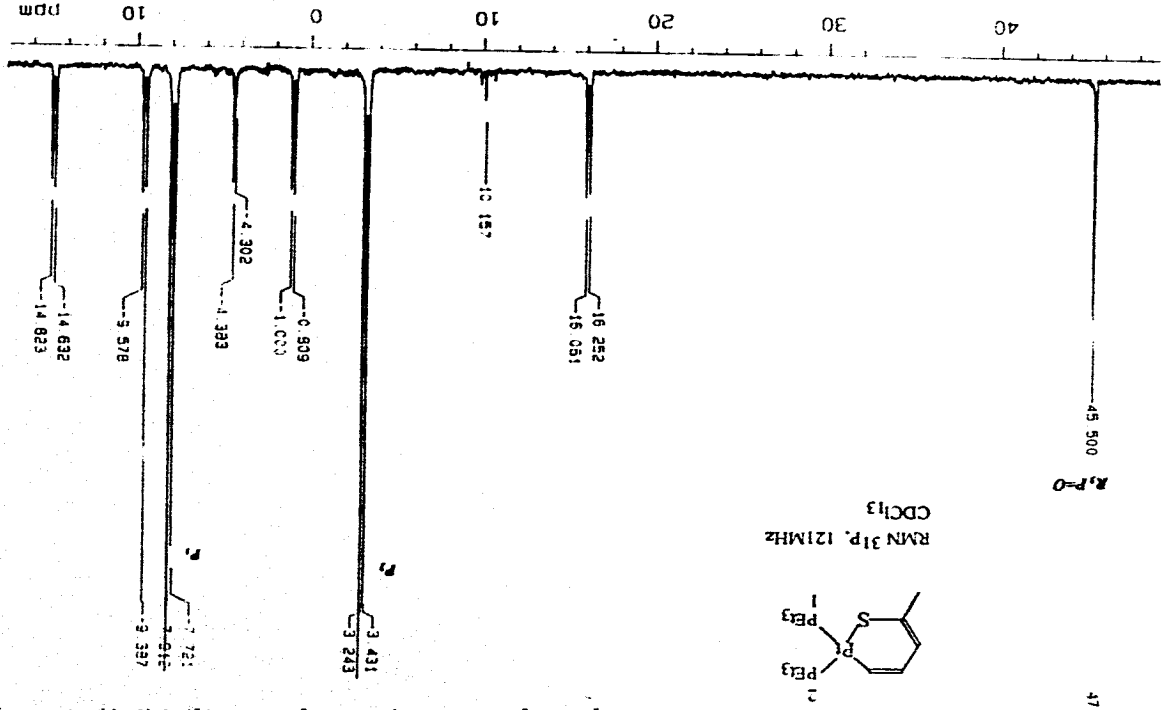
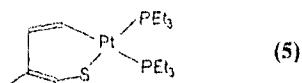


Fig. 3.4. Exposure RMN<sup>31</sup>P, 2-mercaptoethano, [(Et<sub>2</sub>P)(η<sup>2</sup>-CS<sub>2</sub>MeT)], (4)





## 5. Activación de 3-metiltiofeno.



Al término del reflujo, de la mezcla 3-metiltiofeno con  $P(C_2H_5)_3$ , el color de la solución es naranja, y se observa menos viscoso que al inicio. La adición de hexano precipita el tiometalociclo que es de color amarillo-claro. La cantidad de tioplatinacilo obtenida fueron 0.0574 g., lo que corresponde a 8.32 % de rendimiento.

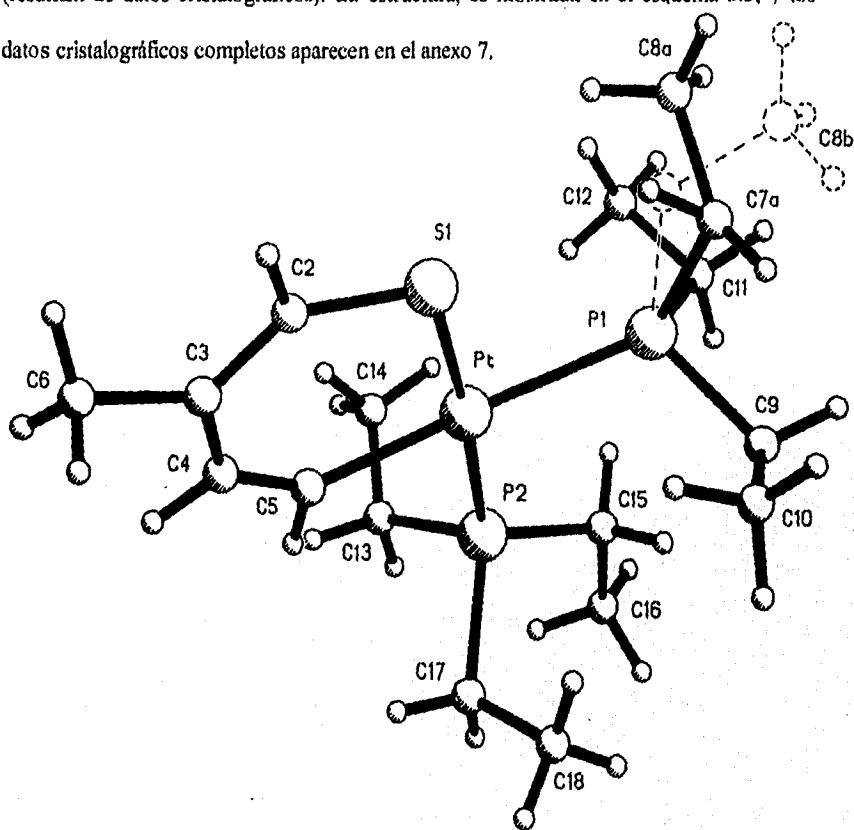
En el espectro de RMN  $^1H$  (anexo 4.a), aparecen las siguientes señales (en ppm): 7.6 (m, 1H, H<sub>5</sub>); 6.8 (m, 2H, H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub>); 2 (s, 3H, H<sub>6</sub>); 1.9 (m, 12H, H<sub>7</sub>); 1.1 (sd, 18H, H<sub>8</sub>). El RMN  $^{13}C$  (anexo 4.b), muestra la apertura del enlace C-S de 3-MeT, los desplazamientos en ppm son: 8.3 (m, C<sub>8</sub>), 16.5 (m, C<sub>7</sub>), 25.7 (s, C<sub>6</sub>), 112.8 (s, C<sub>2</sub>), 125.9 (s, C<sub>3</sub>), 130.4 (s, C<sub>4</sub>), 133.6 (s, C<sub>5</sub>;  $^2J(P_{1trans}-C_5) = 96$  Hz y  $^2J(P_{2cis}-C_3) = 9$  Hz).

El espectro de RMN  $^{31}P$  (anexo 4.c), también mostró la formación del 3-metiltioplatinacilo: dos señales correspondientes al patrón *cis*-P con desplazamientos en: 10.6 (P<sub>2</sub>, *trans*-S) y -0.2 (P<sub>1</sub>, *trans*-C) ppm. Las constantes de acoplamiento para fósforos y platino son: 23 Hz.  $^2J(P_2-P_1)$ ; 3094 Hz  $^1J(P_2-Pt)$ ; 1699 Hz  $^1J(P_1-Pt)$ .

De acuerdo a las pruebas de solubilidad, se escogió a la pareja tolueno-heptano para su cristalización.

Disolvente:	EtOH	Acetona	AcOEt	Tolueno	Hexano	Heptano	CHCl <sub>3</sub>
Solubilidad:	++	++	++	+++	--	--	+++

Por fortuna, se obtuvieron cristales de esta especie. Estos, se obtuvieron por la técnica de difusión lenta líquido-líquido, utilizando tolueno-heptano como disolventes. La determinación de la estructura por rayos-X, confirmó la caracterización hecha mediante RMN  $^{31}\text{P}$ . La apertura del anillo tiofénico por el fragmento metálico, donde éste se inserta en el enlace C-S lejano al carbono sustituido por el metilo. Los datos de difracción de rayos-X son mostrados en la tabla II (distancias de enlace), tabla III (ángulos de enlace) y tabla IV (resumen de datos cristalográficos). La estructura, es mostrada en el esquema 3.5, y los datos cristalográficos completos aparecen en el anexo 7.



Esq. 3.5. Estructura molecular de 3 metiltioplaticino,  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_3\text{S-3MeT})]$ , (5), determinada por cristalografía de rayos-X.

**TABLA II.** Distancias de enlace (Å) para 3-metilplatinacido,  $[(Et_3P)_2Pt(\eta^2-C,S-3MeT)]$ , (5).

Pt-P(1)	2.353(5)	Pt-P(2)	2.286(4)
Pt-S(1)	2.282(4)	Pt-C(5)	2.037(17)
P(1)-C(7A)	1.879(39)	P(1)-C(7B)	1.823(104)
P(1)-C(9)	1.838(19)	P(1)-C(11)	1.846(18)
P(2)-C(13)	1.846(18)	P(2)-C(15)	1.836(16)
P(2)-C(17)	1.849(19)	S(1)-C(2)	1.709(16)
C(2)-C(3)	1.348(28)	C(3)-C(4)	1.383(29)
C(3)-C(6)	1.502(25)	C(4)-C(5)	1.329(24)
C(7A)-C(8A)	1.503(61)	C(7B)-C(8B)	1.453(114)
C(9)-C(10)	1.499(28)	C(11)-C(12)	1.485(36)
C(13)-C(14)	1.454(32)	C(15)-C(16)	1.529(26)
C(17)-C(18)	1.464(30)		

**TABLA III.** Angulos de enlace (grados) para 3-metilplatinacido,  $[(Et_3P)_2Pt(\eta^2-C,S-3MeT)]$ , (5).

P(1)-Pt-P(2)	98.1(2)	P(1)-Pt-S(1)	87.0(2)
P(2)-Pt-S(1)	174.8(2)	P(1)-Pt-C(5)	175.5(5)
P(2)-Pt-C(5)	84.5(5)	S(1)-Pt-C(5)	90.4(5)
Pt-P(1)-C(7A)	120.5(12)	Pt-P(1)-C(7B)	111.9(26)
C(7A)-P(1)-C(7B)	24.8(29)	Pt-P(1)-C(9)	112.7(7)
C(7A)-P(1)-C(9)	91.5(15)	C(7B)-P(1)-C(9)	115.6(26)
Pt-P(1)-C(11)	119.4(8)	C(7A)-P(1)-C(11)	105.5(13)
C(7B)-P(1)-C(11)	93.3(29)	C(9)-P(1)-C(11)	102.5(10)
Pt-P(2)-C(13)	113.9(6)	Pt-P(2)-C(15)	119.8(6)
C(13)-P(2)-C(15)	103.8(8)	Pt-P(2)-C(17)	112.2(6)
C(13)-P(2)-C(17)	101.3(9)	C(15)-P(2)-C(17)	103.8(8)
Pt-S(1)-C(2)	113.1(7)	S(1)-C(2)-C(3)	130.7(14)
C(2)-C(3)-C(4)	121.9(16)	C(2)-C(3)-C(6)	119.2(18)
C(4)-C(3)-C(6)	118.9(19)	C(3)-C(4)-C(5)	132.9(20)
Pt-C(5)-C(4)	131.0(16)	P(1)-C(7A)-C(8A)	109.2(28)
P(1)-C(7A)-C(7B)	73.7(77)	C(8A)-C(7A)-C(7B)	36.6(77)
P(1)-C(7A)-C(8B)	121.5(39)	C(8A)-C(7A)-C(8B)	57.2(40)
C(7B)-C(7A)-C(8B)	83.7(78)	C(7A)-C(8A)-C(7B)	28.8(56)
C(7A)-C(8A)-C(8B)	54.1(38)	C(7B)-C(8A)-C(8B)	74.9(65)
P(1)-C(7B)-C(7A)	81.5(77)	P(1)-C(7B)-C(8A)	158.8(77)
C(7A)-C(7B)-C(8A)	114.5(115)	P(1)-C(7B)-C(8B)	116.6(60)
P(1)-C(9)-C(10)	112.7(14)	P(1)-C(11)-C(12)	115.4(16)
P(2)-C(13)-C(14)	116.8(16)	P(2)-C(15)-C(16)	116.4(13)
P(2)-C(17)-C(18)	113.6(15)		

**TABLA IV.** Resumen de datos cristalográficos de la estructura molecular de 3-metilplatino. [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(η<sup>2</sup>-C<sub>3</sub>S<sub>3</sub>MeT)], (5).

<i>i) Determinación estructural</i>		<i>ii) Colección de datos</i>	
Fórmula empírica	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> P <sub>2</sub> Pt S	Difractómetro	Siemens P4/PC
Color	Prisma amarillo	Radiación	CuKα (λ = 1.54178 Å)
Tamaño del cristal (mm)	0.40 x 0.20 x 0.16	Temperatura	293°
Sistema cristilino	Monoclínico	Monocromador	Cristal de grafito
Grupo espacial	p2 <sub>1</sub> /c	Intervalo 2θ	3.0 a 113.5°
Dimensiones de celda unitaria	a = 11.291 Å b = 12.932 Å c = 14.988 Å β = 96.07°	Tipo de barrido	ω
Volumen	2176.4 Å <sup>3</sup>	Velocidad de barrido	Variable; 4.00 a 6.00°/min en ω
Z	4	Intervalo de barrido	1.20°
Peso molecular	529.5	Intervalo de de fondo	Cristal y tablero estacionario al inicio y final del barrido, para cada 50% del tiempo total de barrido.
Densidad (calc.)	1.616 Mg/m <sup>3</sup>	Reflexiones Estandar	3 medidas cada 97 reflexiones
Coefficiente de adsorción	14.277 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	1048		
		Reflexiones colectadas	3088
		Reflexiones independientes	2914 (R <sub>int</sub> = 4.0 σ (F))
		Reflexiones observadas	2281 (F > 4.0 σ (F))
		Mín./Max. de Transmisión	0.0944 / 0.2006

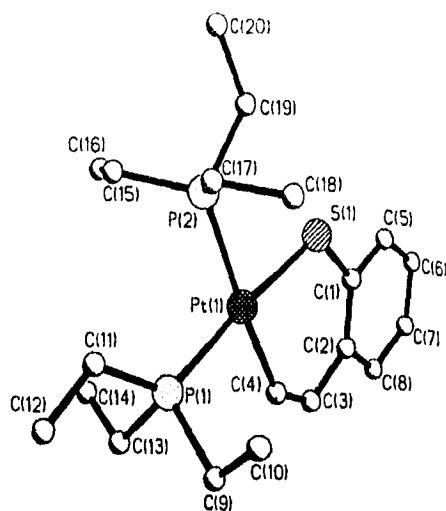
*Para más detalles cristalográficos, revisar el anexo 7*

La determinación estructural de (5), muestra la formación de tiometalalicio. Aquí, el centro metálico de platino, exhibe una geometría de coordinación cuadrada, casi plana (los ángulos están en grados): P(1)-Pt-P(2) 98.1°; P(2)-Pt-S(1), 87.0°; P(2)-Pt-S(1) 174.8°; P(1)-

Pt-C(5) 175.5°. Según Maitlis y colaboradores, la apertura del ángulo entre los dos fósforos, mayor a 90°, es debido al impedimento estérico que existe entre las fosfinas<sup>(6)</sup>. Esto lo propone en la estructura del tioplatinacelo de BT  $[(Et_3)_2Pt(\eta^2-C,S-BT)]$  (9, esq. 3.6), donde el enlace entre fósforos muestra una amplitud de 96.1°. Haciendo una comparación adicional, se puede determinar que el ángulo entre los fósforos en la estructura (5), es ligeramente mayor que en (9), probablemente por la presencia de un ligante más voluminoso como es BT. Además se puede señalar que, para (5), la esfera de coordinación del metal Pt<sup>II</sup>, está 0.0038 Å sobre el plano trazado por S-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, en tanto que para (9), la esfera de coordinación del metal está 11.3°, sobre el plano trazado por el anillo bencénico y 8.6°, por encima del plano trazado por los carbonos vinílicos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. Junto con esto, es interesante resaltar que el enlace Pt-S es más chico en (5) que en (9) (tabla V), lo que está de acuerdo en gran parte con Angelici, cuando propone que los sustituyentes metílicos sobre la molécula tiofénica aumentan la densidad electrónica sobre el anillo, confiriéndole mayor nucleofilia a ésta. Aunque no hay que olvidar que en la estructura del tioplatinacelo de BT, los factores de tipo estérico son, en principio, más importantes que en 3-metiltioplatinacelo. Los ángulos de enlace para el complejo (9)  $[Pt(SC_6H_5)(PEt_3)_2]$ , son: P(1)-Pt-P(2) 97.6°, P(1)-Pt-C(4) 86.8°, S(1)-Pt-P(2) 87.0°, S(1)-Pt-C(4) 88.6°.

**TABLA V.** Distancias de enlace en Å para el complejo  $[Pt(SC_6H_5)(PEt_3)_2]$ , (9).

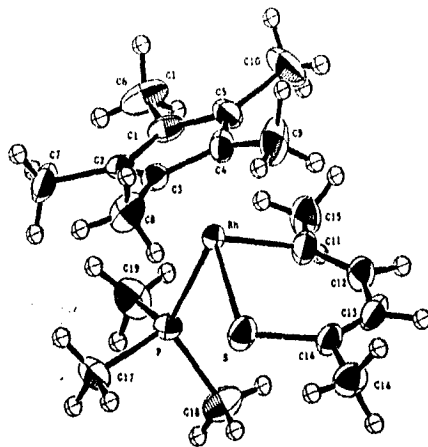
Pt-S(1) 2.315	Pt-P(1) 2.301
Pt-C(4) 2.035	Pt-P(2) 2.386



Esq. 3.6. Estructura de la determinación del complejo  $[Pt(SC_5H_6)(PEt_3)_2]$ , (9).

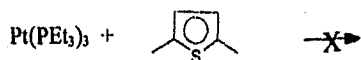
Jones, señala que en la estructura de  $[(C_5Me_5)(PMe_3)Rh(\eta^2-C,S-2,5-Me_2T)]$  (10) (esq.3.7), determinada por cristalografía de rayos-X<sup>(13)</sup>, el metal está 0.7 Å sobre el plano trazado por el átomo de S y el dieno, la longitud de enlace Rh-S (10), es 2.336 Å; esta diferencia con respecto a la determinadas para Pt-S en (5), puede que sea causada básicamente, por el ligero abultamiento que presenta el anillo tiometalaciclo debido a los ligantes que rodean al Rh y los grupos metilos sobre el anillo. Sin embargo, la distancia Rh-S en (10) y Pt-C en (5) son muy similares lo que indica, que en éste caso, no se puede concluir nada al respecto.

En el compuesto (5), la estructura es casi completamente plana, lo cual se debe, primero, a la naturaleza del metal ( $d^8$ , que tiende a formar complejos con geometrías cuadradas planas<sup>(43)</sup>), y segundo, que el efecto estérico del metilo sobre el anillo, no es tan significativo como en los casos anteriores (9 y 10).



Esq. 3.7. Estructura de la determinación cristalina de rayos-X del complejo [(Cp)(PMe<sub>3</sub>)Rh(η<sup>2</sup>-C,S-2,5-Me<sub>2</sub>T)], (10).

#### 6. Reacción de $Pt(P(Et)_3)_3$ con 2,5-dimetiltiofeno (2,5-Me<sub>2</sub>T)

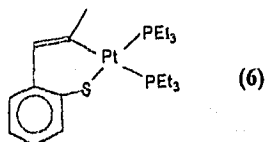


Para los intentos de activación (24 hrs. de reflujo), no se observó la formación del tioplatinacilo. Los cambios de la mezcla de reacción mostraron cierta descomposición, ya que antes de dos horas, no se observó ningún cambio (para el 2-MeT y 3-MeT, si se lograba distinguir cierta diferencia de color), y después de 10 hrs. la mezcla de reacción era color negro, con una apariencia de chicle. El espectro de RMN <sup>31</sup>P de este producto, no mostró el patrón característico observado en la formación de tioplatinacilos. Se había observado con

anterioridad que el complejo metálico  $Pt[P(Et)_3]_2$ , descompone por calentamiento, y fue lo que se obtuvo para ésta reacción de acuerdo al espectro obtenido.

Como ya se había señalado en los antecedentes (Pag. 25), la reacción de 2-5-Me<sub>2</sub>T, no procedía para la formación del tioplatinacilo con el complejo (trifos)Rh(H)<sub>3</sub>, por impedimento estérico. En este caso, el intento para la síntesis del tioplatinacilo fracasó, lo cual pudiera relacionarse con factores de impedimento estérico, por la presencia de los sustituyentes metilos sobre los carbonos adyacentes a S. En el caso del complejo de Rh, se forma una especie dimerica, para nuestro caso, se tiene la descomposición del complejo de  $Pt(PEt_3)_2$ .

#### 7. Activación de 2-metilbenzotiofeno.



Originalmente, se pensó en utilizar la técnica de obtención de metalociclos reportada por Maitlis y colaboradores para la obtención de tioplatinacilos de T, BT y DBT (ec. 1.4, pag. 17), utilizando 2 mL de tolueno como disolvente.

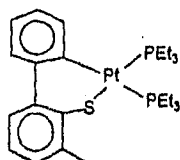
Con la adición de hexano para precipitar el metalociclo, sólo se obtuvo una pequeña cantidad de aceite en el matraz, suficiente para enviarlo a RMN. El espectro de RMN <sup>31</sup>P, muestra un patrón *cis*-P (anexo 5.b), lo que nos lleva a proponer la formación del tioplatinacilo. Los desplazamientos y constantes de acoplamiento para éste espectro son: 20.3 (P<sub>2</sub>, *trans* a S), 16.9 (P<sub>1</sub>, *trans* a C(5)) ppm.; 4169 Hz = <sup>1</sup>J(P<sub>2</sub>-Pt), 3122 Hz = <sup>1</sup>J(P<sub>1</sub>-Pt),



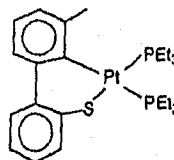
$^2J(P_1-P_2) = 42$  Hz., respectivamente. El espectro  $^1H$  (anexo 5.a) sugiere que la apertura del anillo tiofénico es por el lado del  $C_{vinílico}$ : 1.3 ( $H_{10}$ ,  $-CH_3$  de  $PEt_3$ ) 1.5 ( $H_9$ ,  $-CH_2-$  de  $PEt_3$ ), 2.2 (m, 3H,  $H_8$ ,  $-CH_3$ ), 7.2 ( $H_3$ ), 7.9 ( $H_4$ ), 7.4-7.5( $H_5$ ,  $H_6$ ), 7.8 ( $H_7$ ), ppm. Estas últimas determinaciones se hicieron, tomando en consideración las reportadas para apertura de anillo de 2-MeBT con  $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(PMe_3)]^{(21,24)}$ .

Para este caso, resulta de gran interés señalar que las constantes de acoplamiento  $^1J(P_1-Pt)$ ,  $^1J(P_2-Pt)$  y  $^2J(P_1-P_2)$  son mayores con respecto a su análogo no sustituido  $[(Et_3P)_2Pt(\eta^2-C,S-BT)]^{(6)}$ , ((9), tabla VII). Esto nos puede indicar, que la presencia de un metilo en el carbono  $\alpha$  a platino en el caso de (6), introduzca densidad electrónica hacia  $C-\alpha$ , el cual se coordina más fuertemente al átomo de platino, causando un aumento importante en las constantes de acoplamiento Pt- $P_3$ .

#### 8. Síntesis de 4-metildibenzotioplaninacilo. (7 y 8)



7



8

Durante el reflujo de la mezcla de reacción, no se observaron cambios importantes, en el color, la adición de hexano para lograr que el producto precipitara, no funcionó. Este disolvente, hacía aparecer un aceite café en muy pequeñas cantidades. El espectro de RMN  $^{31}P$  mostraba ser un producto de descomposición, no obstante, en el espectro RMN de  $^{31}P$

de las aguas madres (anexo 6), se pueden observar dos patrones típicos de tiometalaciclos, cada una con dos átomos de fósforo no-equivalentes. Con esto se propone que el complejo  $Pt(PEt_3)_3$ , se adicionó sobre el enlace C-S lejano al carbono sustituido con metilo (7), así como al enlace C-S, cercano a éste, (8).

Las asignaciones de las señales en el espectro RMN  $^{31}P$  a cada uno de los isómeros, se hicieron con base en comparaciones y consideraciones del efecto que presenta el metilo en el tioplatinaciolo de 2-MeBT,  $[(Et_3P)_2Pt(\eta^2-C,S-2MeBT)]$ , (6), sin dejar de ser una propuesta. Tomando en cuenta que el metilo más cercano al enlace Pt-C, puede suscitar un aumento considerable en la interacción Pt-P, (aumento de los valores de las constantes Pt-P en (6)) y por tanto una disminución en la densidad electrónica sobre los fósforos, lo que hace que éstos aparezcan con un mayor desplazamiento químico (complejo (8), tabla VII). De manera similar, se adjudica que un metil alejado del enlace Pt-C tenga menor influencia sobre la interacción Pt-P, de modo que su desplazamiento químico sea menor (complejo (7), tabla VII).

Finalmente, como se mencionó en la pág. 26, Jones reporta la formación del producto cinético y termodinámico para el 2-MeBT<sup>(36)</sup>. En el presente trabajo también ocurre la formación de los dos isómeros, el cinético (inserción del metal sobre el enlace C-S menos impedido) y el termodinámico (inserción del metal sobre el enlace C-S más impedido).

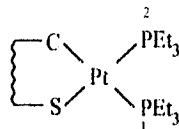
Los resultados de los tioplatinaciclos obtenidos son resumidos en la tabla VI., con algunos detalles sintéticos para cada uno de los productos. En las tablas VII y VII, aparecen

resumidos los datos espectroscópicos de RMN  $^{31}\text{P}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente, para cada una de las especies caracterizadas.

TABLA VI. Resultados de las reacciones de activación de 2-MeT, 3-MeT, 2-MeBT y 4-MeDBT

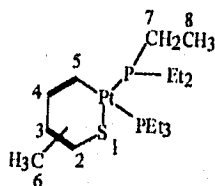
		Rendimiento (%)
(4)	$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3] \xrightarrow[\text{VAC}]{2\text{-MeT}} \text{Pt}(\text{PEt}_3)_2 \text{ (cyclopentadienyl)} + \text{PEt}_3$	22.5
Proporción:	1:30	
Tiempo de reacción:	2 hrs	
(5)	$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3] \xrightarrow[\text{VAC}]{3\text{-MeT}} \text{Pt}(\text{PEt}_3)_2 \text{ (cyclopentadienyl)} + \text{PEt}_3$	8.3
Proporción:	1:15	
Tiempo de reacción:	2 hrs.	
(6)	$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3] \xrightarrow[\text{VAC}]{110^\circ\text{C, MeBT}} \text{Pt}(\text{PEt}_3)_2 \text{ (indenyl)} + \text{PEt}_3$	---
Proporción:	1:3.3	
Tiempo de reacción:	5 hrs.; 2 mL tolueno.	
	$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3] \xrightarrow[\text{VAC}]{110^\circ\text{C, MeDBT}} \text{Pt}(\text{PEt}_3)_2 \text{ (indenyl)} + \text{PEt}_3 + \text{(7)}$	---
Proporción:	1:5.3	
Tiempo de reacción:	4hrs.; 2mL. de tolueno.	

TABLE VII. Datos espectroscópicos de RMN  $^{31}\text{P}$ , en  $\text{CDCl}_3$ .



Tiometalacido		$\delta \text{P}_1$ (ppm)	$\delta \text{P}_2$ (ppm)	$^2\text{J}(\text{P}_1\text{-P}_2)$ (Hz)	$^1\text{J}(\text{Pt-P}_1)$ (Hz)	$^1\text{J}(\text{Pt-P}_2)$ (Hz)
$[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-2-MeT})]$	(4)	-7.8	3.5	23	1672	3102
$[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-3-MeT})]$	(5)	-0.2	10.6	23	1699	3094
$[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-BT})]$ <sup>(6)</sup>	(9)	1.0	11.6	23	1733	3124
$[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-2-MeBT})]$	(6)	16.9	20.3	42	3122	4169
$[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-4-MeDBT})]$	(8)	8.2	11.5	14	1798	3260
	(7)	7.4	11.2	14	1756	3270

TABLE VIII. Datos espectroscópicos de RMN  $^{13}\text{C}$ , en  $\text{CDCl}_3$ .



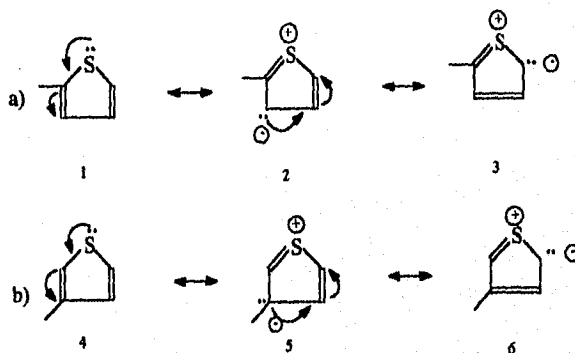
Tiometalacido	Desplazamiento (ppm)						
	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_7$	$\text{C}_8$
$[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-2MeT})]$	126.8	125.1	122.7	131.8	19.9	16.2	8.0
$[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-3MeT})]$	112.8	125.9	130.4	133.6	25.7	16.5	8.3
	Constantes de acoplamiento (Hz)						
	$^2\text{J}(\text{P}_{trans}\text{-C}_3)$		$^2\text{J}(\text{P}_{cis}\text{-C}_3)$		$^2\text{J}(\text{Pt-C}_4)$		
$[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-2MeT})]$	94		9.2		96		
$[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-3MeT})]$	96		9.0		-----		

## B. DISCUSIÓN GENERAL

Como se mencionó en el capítulo I, algunos autores reportan ciertos tipos de coordinación del centro metálico al anillo tiofénico<sup>(2,4-42)</sup> antes de la apertura del enlace C-S. De acuerdo a esto se tienen coordinaciones,  $\eta^1$ ,  $\eta^2$ ,  $\eta^3$ ,  $\eta^4$ , etc. Con lo cual, se puede considerar, analizando los resultados obtenidos, que en esta ocasión se tiene una coordinación de tipo  $\eta^1$ -(S). Si se piensa en este tipo de coordinación, como un intermediario precedente a la ruptura del anillo, es claro determinar que, los sustituyentes metilos sobre los carbonos  $\alpha$  al átomo de S, le impiden al complejo  $Pt(PEt_3)_3$ , su posterior adición oxidativa al enlace C-S, para el caso de 2,5-Me<sub>2</sub>T. Es decir, la presencia de los metilos en el 2,5-Me<sub>2</sub>T, hace que el centro metálico no tenga mucha oportunidad de adicionarse sobre el enlace C-S de este tiofeno, debido al impedimento estérico que representan los metilos con los sustituyentes etilos del ligante PEt<sub>3</sub>, en el complejo metálico. Y quizás la reacción no procede debido a un factor estérico en el posible intermediario.

Para el caso de 2-MeT y 3-MeT, la adición del metal al enlace C-S (complejos (4) y (5), respectivamente), fue del lado lejano al C metil-sustituido, lo cual sugiere, en primera instancia que el factor estérico controle la selectividad de la adición. Considerando nuevamente, una coordinación  $\eta^1$ -(S) previa a la apertura, la fracción metálica unida a S, tiene dos opciones, una es adicionarse sobre un enlace C-S, donde C no presenta impedimento a la adición, o bien por el lado que sí presenta cierto impedimento estérico. De acuerdo a los resultados, el  $Pt(PEt_3)_3$ , prefiere hacerlo sobre el lado que está libre de

algún impedimento. Otra cuestión que es interesante resaltar, para estos dos casos, son sus rendimientos. El 2-MeT (4), forma el tioplatinaciclo en mayor cantidad que el 3-MeT (5). En primer lugar se pensaría, lo contrario, es decir que el 3-MeT reaccionara en mayor proporción que el 2-MeT, como consecuencia de la posición del sustituyente metilo en el anillo, ya que en 3-MeT, el Me, está más alejado del enlace C-S, en tanto que en 2-MeT, el metilo esta sobre el C- $\alpha$  a S, lo que representaría una menor oportunidad para el Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, hacia la adición oxidativa, si se recordase que tal complejo se enlaza en una coordinación  $\eta^1$ -S. Sin embargo, hay que puntualizar, que la selectividad de las reacciones está dada por una conjugación de los efectos estéricos y electrónicos de las moléculas reactivas. Así pues, para este caso específico, puede suceder, que la reactividad de las dos moléculas en cuestión, 2-MeT y 3-MeT, esté dada por los factores electrónicos atribuidos a las especies en resonancia para ambos casos. (esq. 3.8).<sup>(44)</sup>



Esq. 3.8. Estructuras resonantes para: a) 2-MeT; b) 3-MeT, la forma 5 representa un mayor estado energético que a-2.

Recordando que uno de los pares electrónicos del S, están deslocalizados dentro de la nube aromática del anillo tiofénico, este, puede tener ciertas formas resonantes, de tal

suerte que para la especie 3-MeT, uno de estas formas incluye un carbanión terciario (localización de la carga sobre el carbono sustituido, b.5, esq. 3.8), el cual es una forma resonante de mayor energía con respecto a las presentadas para el 2-MeT (a, esq. 3.8). Lo que indicaría que la mayor reactividad, para 2-MeT está dada por efectos de tipo electrónico.

La activación de 2-MeBT, por  $Pt(PEt_3)_3$ , puede ser explicada, considerando las reacciones de BT con  $[(trifos)Ir(\eta^4\text{-benceno})]^+$  (pag. 12) <sup>(12)</sup>, y 2-MeBT con  $[(trifos)Rh(H)_3]$ , (isómero cinético, 2k, pag. 26) <sup>(24)</sup>. Nuevamente considerando la coordinación  $\eta^1\text{-}(S)$ , de Pt(0) al 2-MeBT y teniendo como referencia los trabajos anteriores, se puede resaltar, que en este tipo de coordinación, el intermediario, tiene dos rutas a seguir, una es la adición sobre el enlace S-C<sub>(vinílico)</sub> que contiene un sustituyente metilo, y otra, es sobre el enlace S-C<sub>(arilo)</sub>, cuyo C pertenece a un anillo aromático, que representa un mayor impedimento para la adición de  $Pt(PEt_3)_3$ . Aquí de nuevo, se obtiene la apertura del enlace C-S, del lado que presenta menor impedimento estérico.

En la activación de 4-MeDBT, se presenta un comportamiento, no observado en las activaciones anteriores (2-MeT, 3-MeT y 2-MeBT). La formación de los dos isómeros (7) y (8), sugiere que el efecto estérico presentado por el metilo en la posición 4 no es tan considerable en este caso, como para que no se efectúe la reacción por el lado del enlace C-S cercano a metilo. Adicionalmente el efecto inductivo del metilo, cediendo densidad electrónica a todo el anillo, puede dar como resultado que el factor de tipo electrónico sea el que favorezca la formación del isómero (8). Determinar cuál de estos factores es el que predomina sobre la reactividad y selectividad de 4-MeDBT es un tanto difícil, sin embargo,

de acuerdo a las proporciones parecidas de las señales de  $^{31}\text{P}$ , del espectro tomado de la mezcla de reacción, nos hace pensar que los efectos influyen casi por igual en la reactividad de tal molécula, perdiendo selectividad frente al complejo de  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ . Es de interés mencionar la formación de los dos isómeros, bajo las mismas condiciones de reacción, en un tiempo relativamente corto (Jones reporta la formación de los isómeros de 2-MeBT en 9hrs.  $47^\circ\text{C}$  (cinético) y 3 días a  $65^\circ\text{C}$  (termodinámico), pag. 26)<sup>24</sup>.



## CONCLUSIONES

- De acuerdo a los resultados aquí presentados, se pudo determinar, la disminución del rendimiento de los metiltiofenos: 2-MeT, 3-MeT, 2-MeBT y 4-MeDBT en forma importante, con respecto a la formación de los tioplatinaciclos de T, BT y DBT, como un efecto estérico introducido por la presencia de los metilos en el anillo tiofénico.
- El 2-MeT, 3-MeT, 2-MeBT y 4-MeDBT, se activan con el complejo de Pt(0), sin embargo los dos últimos, lo hacen en pequeñas cantidades, difícilmente separables de la mezcla de reacción.
- La reacción de activación puede contener un estado intermediario  $\eta^1\text{-S}$  anterior a la adición oxidativa del centro metálico al enlace C-S. Este tipo de coordinación puede explicar en gran parte la formación de los tioplatinaciclos obtenidos.
- La mayor reactividad para el 2-MeT, respecto a la de 3-MeT, puede estar relacionada con factores de tipo electrónico, como resultado de la deslocalización de los pares electrónicos de S dentro de las diversas formas resonantes del anillo.
- El 2,5-Me<sub>2</sub>T no reacciona, quizás, por el impedimento estérico que presentan los sustituyentes metilos sobre la adición oxidativa del metal a cualquiera de los enlaces adyacentes al átomo de S.

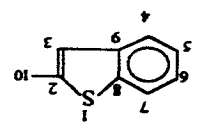
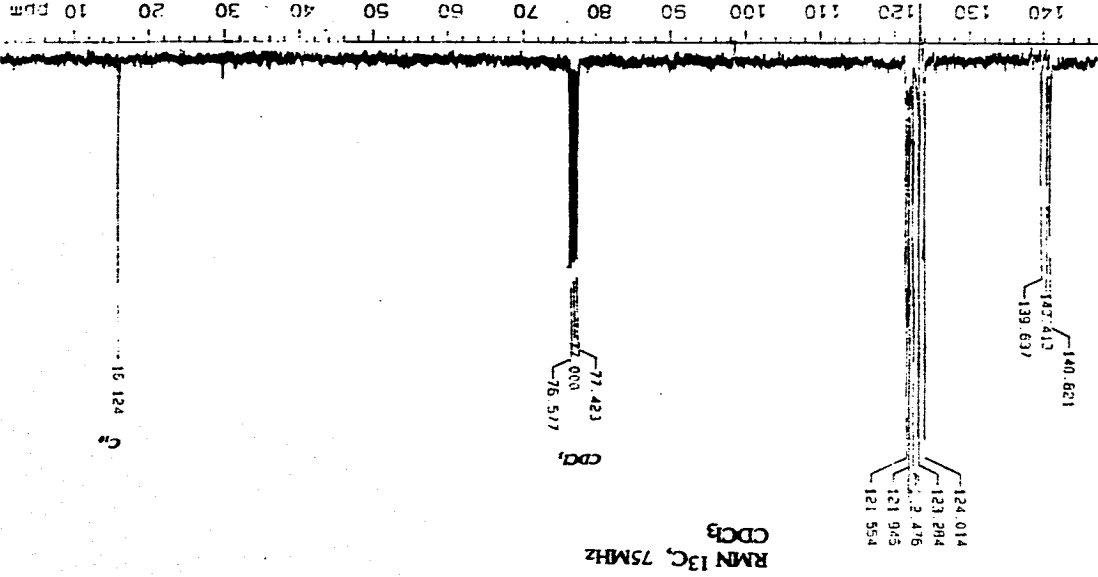
- El 4-MeDBT puede formar los dos isómeros. En este caso, los efectos de tipo estérico y electrónico influyen casi por igual, perdiendo selectividad la reacción frente al complejo  $Pt(PEt_3)_3$ .

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Petróleos Mexicanos, memoria de labores, 1990. Rev. Mexicana del petróleo. 88-95, Julio-Agosto, 1991; Re. del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos, Enero-Febrero, 1988, 30, pág. 31.
2. Sánchez- Delgado, R. *J. Molec. Catalysis*, 1994 , Vol. 86, pág. 287.
3. Toshiaki, K., Qian, W., Ishihara, A. *J. Phys. Chem.*, 1994, Vol. 98, pág. 912; Angelici, R. *Accounts of Chem. Research*. 1988, Vol. 21, pág. 388.
4. Jones, W. y Chin, R. *J. Organomet. Chem.*, 1994, Vol. 472, pág. 311.
5. a) Angelici, R.J. *J. Coord. Chem. Rev.*, 1990. Vol. 105, pág. 61; b) Rauchfuss. T.B. *Prog. Inorg. Chem.*, 1991, Vol. 39, pág. 259.
6. Garcia, J.J., Mann, B.E., Adams, H. Bailey, N., Maitlis, P.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1993, Vol. 117, pág. 2179; Garcia J.J., y Maitlis, P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1993, Vol. 115, pág. 12200.
7. King, R.B., Stone, F.G.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, Vol. 82, pág. 4557; King, R.B., Treichel, P.M., Stone, F.G.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, Vol. 83, pág. 3600.
8. Harris, S. *Organometallics*, 1994, Vol. 13, pág. 2628.
9. Angelici, R., Chen, J. *Organometallics*, 1989, Vol. 8, pág. 2277; Angelici, R.J. y Chen, J. *Organometallics*, 1990, Vol. 9, pág. 849.
10. Raushfuss, R.B. *Organometallics*, 1989, Vol. 8, pág. 2739; Raushfuss, R.B., *Organometallics*, 1991, Vol. 10, pág. 1002.
11. Jones, W.D., Dong, L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1991, Vol. 113, pág. 559.
12. Bianchini, C., Meli, P., Peruzzini, M., Vizza, F., Frediani, P., Herrera, V., y Sánchez-Delgado, R.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, Vol. 115, pág. 2731.
13. Bianchini, C., Meli, P., Peruzzini, M., Vizza, F., Frediani, P., Herrera, V., y Sánchez-Delgado, R.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, Vol. 115, pág. 7505.
14. Bianchini, C., Meli, P., Peruzzini, M., Vizza, F., Frediani, P., Herrera, V., y Sánchez-Delgado, R.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, Vol. 116, pág. 4370.
15. Bianchini, C., Frediani, P., Herrera, V., Jiménez, V., Meli, A., Rincón, L., y Sánchez-Delgado, R.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, Vol. 117, pág. 4333.

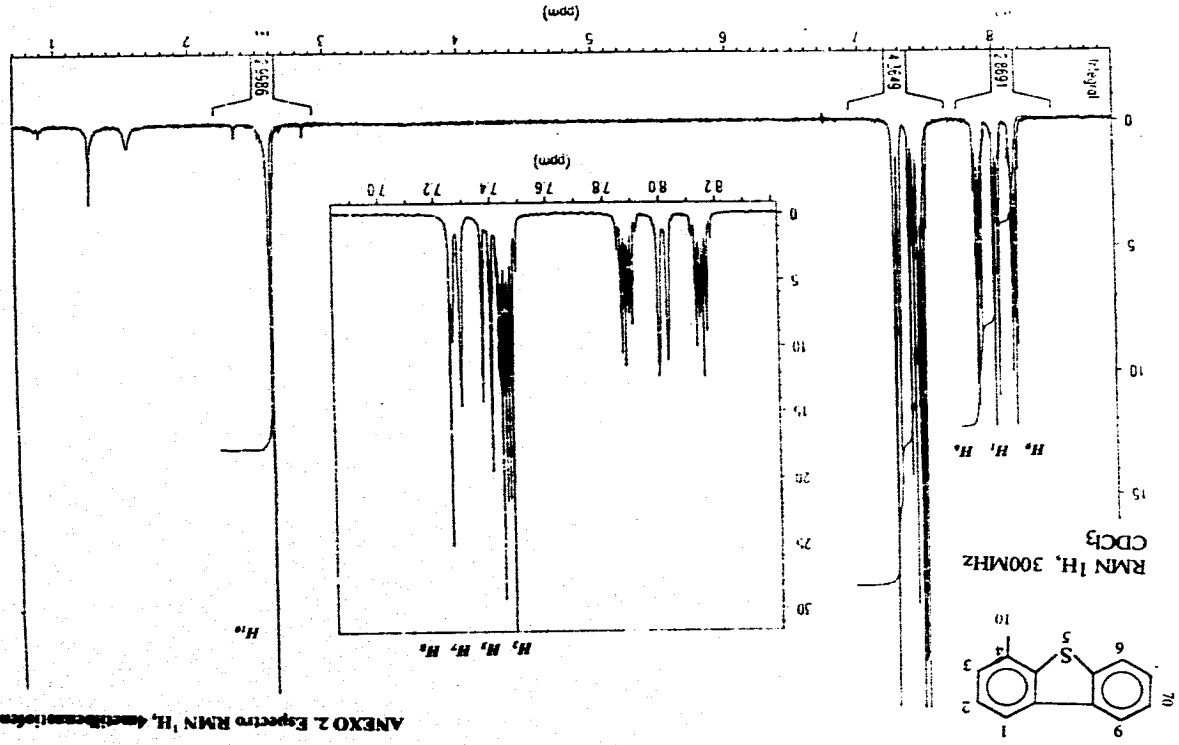
16. Merola, V., y Selnau, V. *Organometallics*, 1993, Vol. 12, No. 5, pág. 1584.
17. Kaenz, H.D., King, R.B., Manuel, T.A., Nichols, L.D., y Stone, F.G.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, Vol. 82, pág. 4750; Rauchfuss, T.B., Ogilvy, A., Draganjac, M., y Wilson, S.R. *Organometallics*, 1988, Vol. 7, pág. 1171.
18. Chin, M.R., Jones, W.D. *Organometallics*, 1992, Vol. 11, pág. 2698.
19. Jones, W.D., Chín, R.M., Crane, T.W. y Baruch, D.M. *Organometallics*, 1994, Vol. 13, pág. 4448.
20. Angelici, R.J., y Hachgenei, J.W. *Organometallics*, 1989, Vol. 8, pág. 14.
21. Jones, W.D., y Dong, L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1991, Vol. 113, pág. 559; Jones, W.D., Dong, L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, Vol. 114, pág. 151
22. Porter, C.L., y Polam, J.R. *Organometallics*, 1993, Vol. 12, pág. 3504.
23. Bianchini, C., Jiménez, V., Meli, A., Vizza, F. *Organometallics*, 1995, Vol. 14, pág. 3196.
24. Jones, W., McClements, S., Myers, A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, Vol. 117, pág. 11704.
25. Jones, W.D., Feher, F. *J. Acc. Chem. Res.*, 1989, Vol. 22, pág. 91
26. Yoshida, T., Otsuka, K. *Inorg. Synth.*, 1990, Vol. 28, pág. 120.
27. Eisch, J.J., Hallenbeck, L.E., Han, K.I.J., *J. Organometallic Chem.*, 1986, Vol. 48, pág. 2963. *J. Amer. Chem. Soc.* (1986), Vol. 108, pág. 7763
28. Lesch, D.A., Richardson, J.W., Jacobson, R.A. y Angelici, R.J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, Vol. 106, pág. 2901.
29. Angelici, R., *J. Organometallics*, 1987, Vol. 6, pág. 1897; Angelici, R.J., y Hachgenei, J.W. *J. Organometallic Chem.*, 1988, Vol. 355, pp. 359; Skaugset, A.E., Rauchfuss, T.B., y Angelici, R.J. *J. Organomet. Chem.*, 1988, Vol. 355, pág. 359.
30. Jones, W.D. y Rosini, G.P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, Vol. 114, pág. 10767.
31. Zdrážil, M. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1977, Vol. 42, pág. 1484.
32. Hachgenei, J.W., Angelici, R.J. *Organometallics*, 1989, Vol. 8, pág. 14.
33. Angelici, R.J., y Choi, M.G. *J. Inorg. Chem.*, 1991, Vol. 30, pág. 1417.

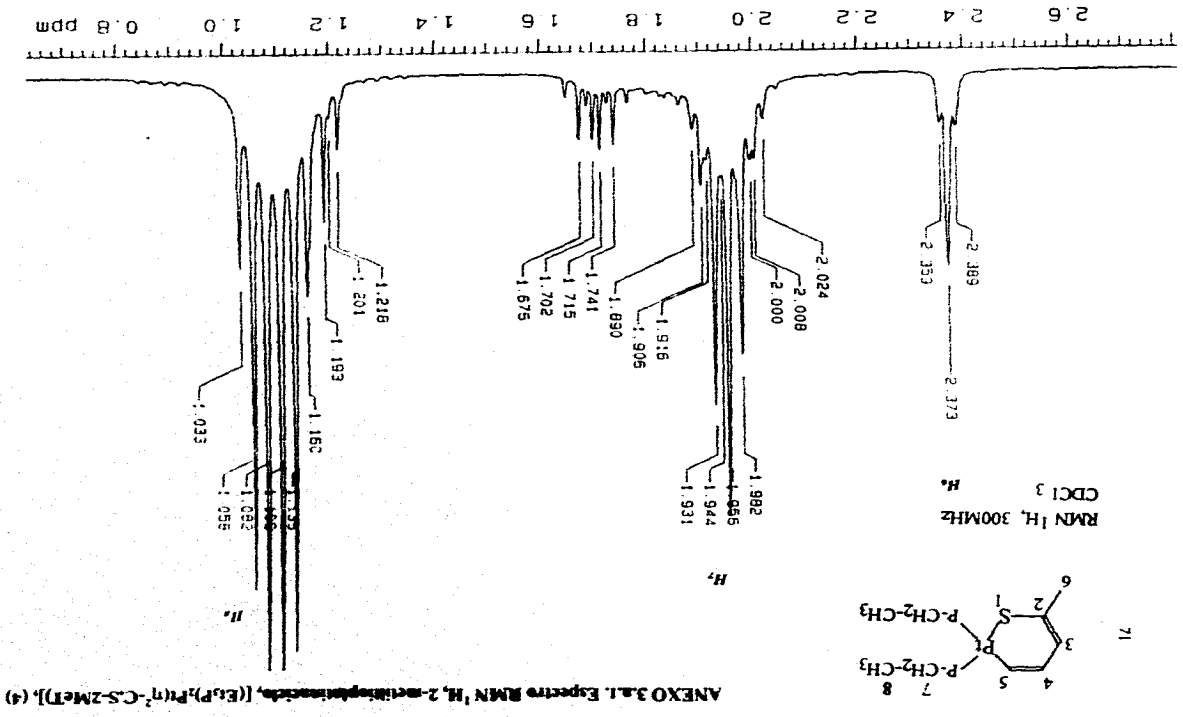
34. Goodrich, J.D., Nicklas, P.N., Selegue, J. *P. Inorg. Chem.*, **1987**, Vol. 26, pág. 3424; Bucknor, S.M., Draganjac, M., Rauchfuss, R.B., Ruffing, C.J., Fultz, W.C., Rheingold, A.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, Vol. 106, pág. 5379; Guenzburger, D.; Rincón, L.; Terra, J.; Sánchez-Delgado, R. *Organometallics*, **1995**, Vol. 14, pág. 1292.
35. Angelici, R.J., y Benson, J.W. *Organometallics*, **1992**, Vol. 11, pág. 922.
36. Angelici, J.R., Benson, J.W. *Organometallics*, **1993**, Vol. 12, pág. 680.
37. Isoda, T., Ma, X., Mochida, Y., Sakanishi, K. *Energy & Fuels*, **1995**, Vol. 9, pág. 33.
38. Cameron, M., Shirley, D. *J. Org. Chem.*, **1950**, Vol. 72, pág. 2788; Cameron, D., Shirley, M. *J. Org. Chem.*, **1952**, Vol. 74, pág. 664.
39. Jacoby A., Gilman, H. *J. Org. Chem.*, **1938**, Vol. 3, pág. 108.
40. Angelici, J., Choi, M. *Organometallics*, **1992**, Vol. 11, pág. 3328.
41. Angelici, J.R., y Choi, M. *Organometallics*, **1991**, Vol. 10, pág. 2436.
42. Angelici, J.R., Wang J.C. *Organometallics*, **1990**, Vol. 9, pág. 1770.
43. HUEEY, W., QUIMICA INORGANICA,  
Ed. Addison-Wesley, 3a. ed., México, (1987), pág.
44. PAQUETTE, J., QUIMICA ORGANICA HETEROCICLICA,  
Ed. Addison-Wesley, 2a. ed., México, (1985), pág.



ANEXO 1. Espectro RMN <sup>13</sup>C-~~de~~ C1=CC=C2C(S1)=NC=C2, C.F.S. (2)

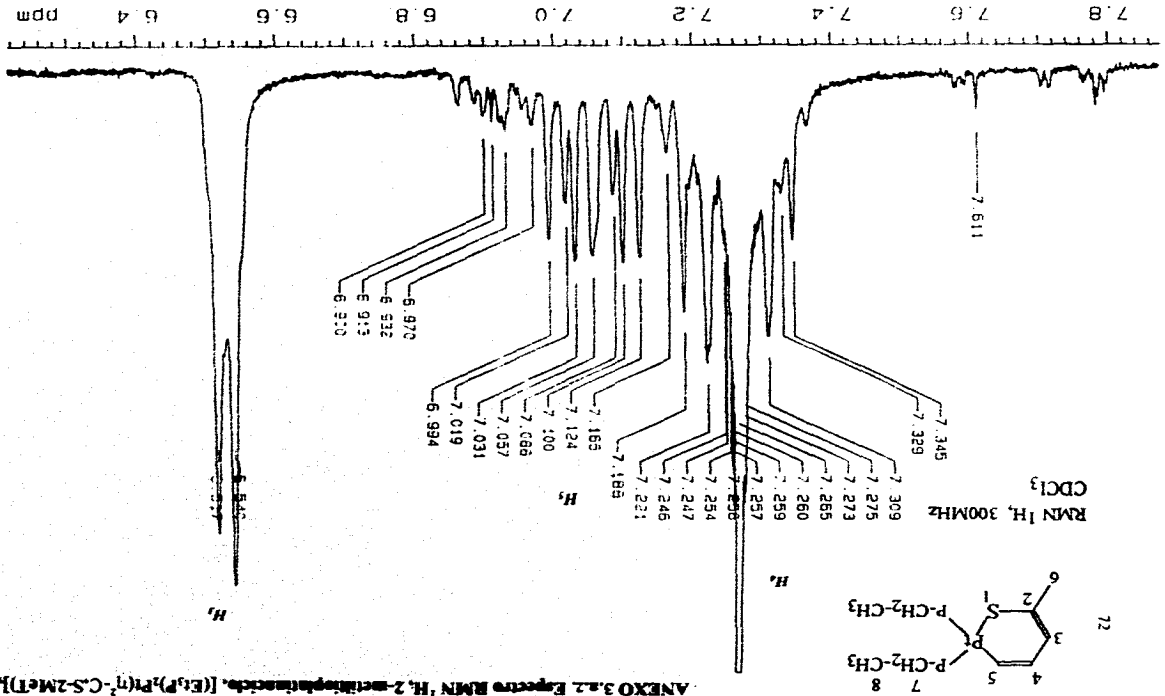
ANEXO 2. Espectro RMN <sup>1</sup>H, Ametilsulfonato



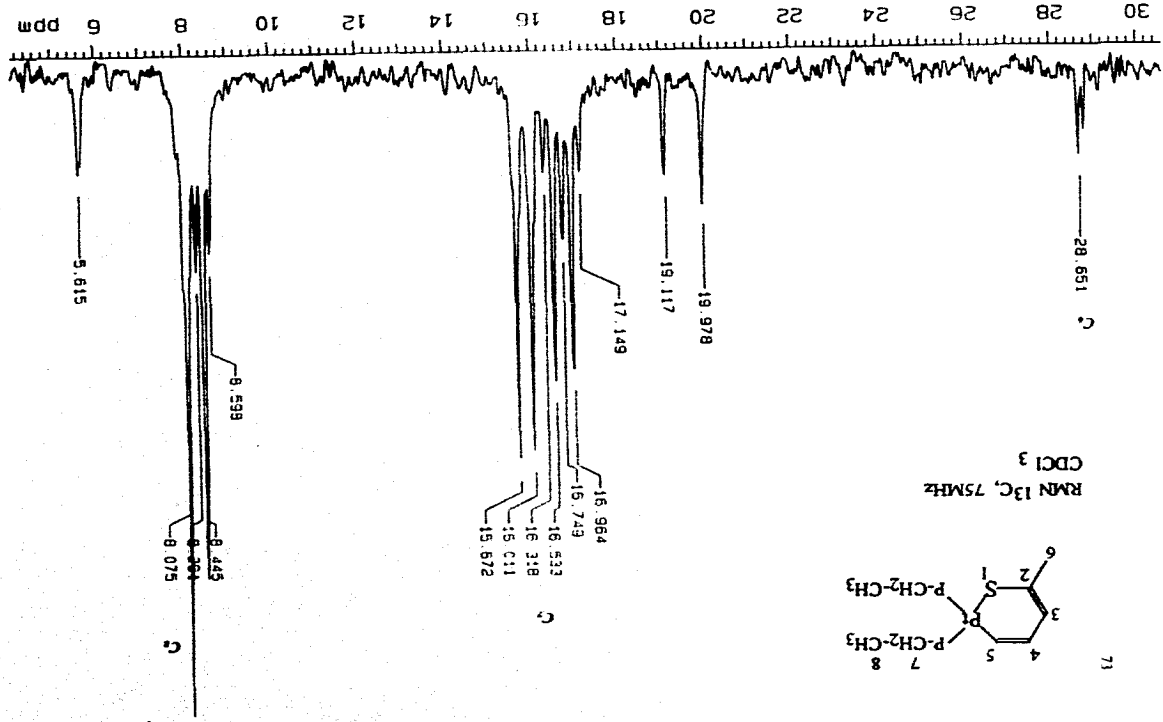


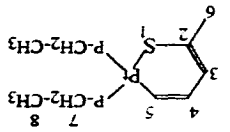
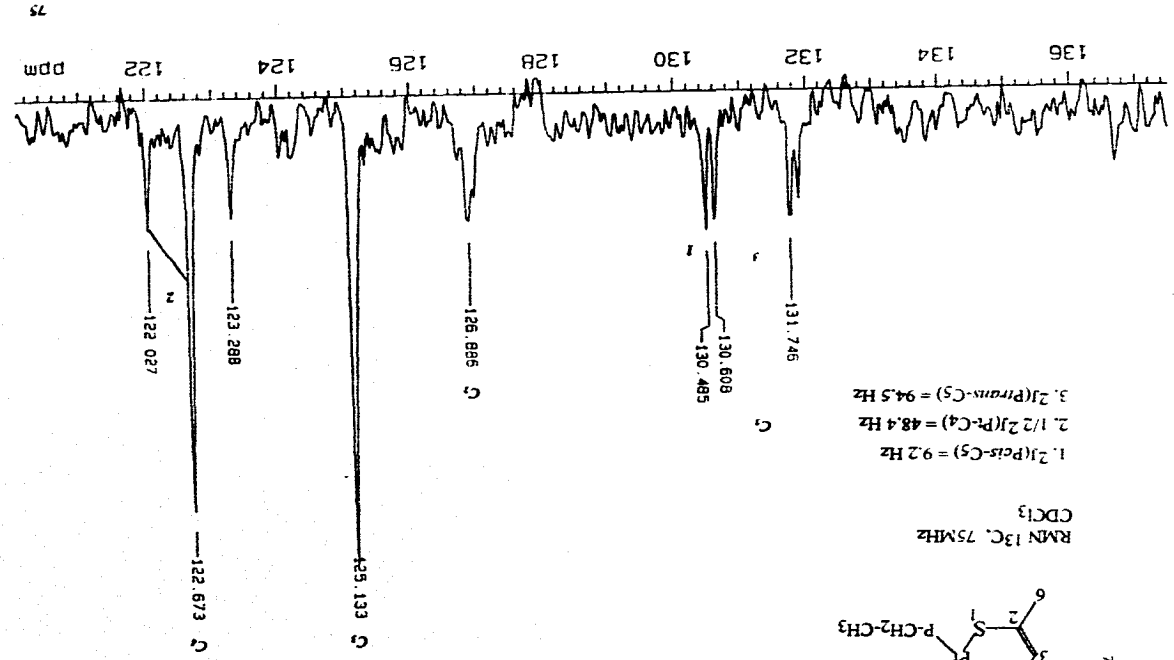


ANEXO 3.2.2 Espectro RMN<sup>1</sup>H, 2-metilpropilmetilo, [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(n<sup>2</sup>-CS-2MeT)], (4)



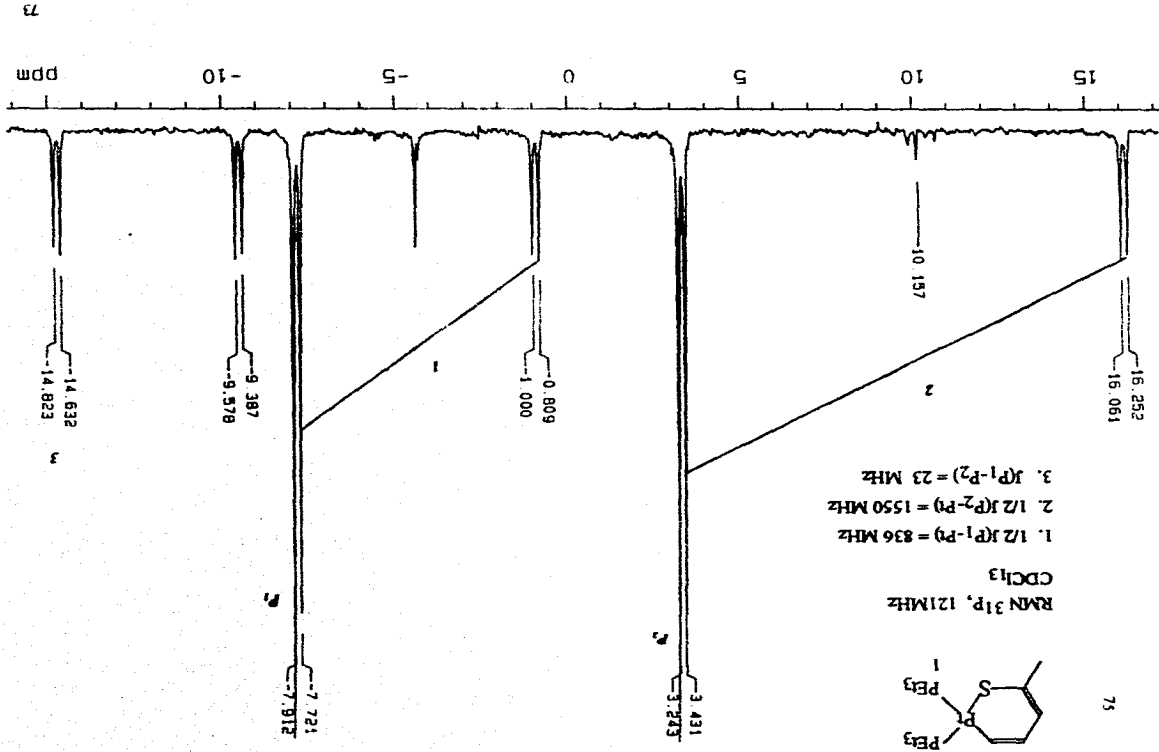
ANEXO 3.b.1. Espectro RMN <sup>13</sup>C, 2-metil-2-(2-dimetilfosforil)etileno, [(Et<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (4)



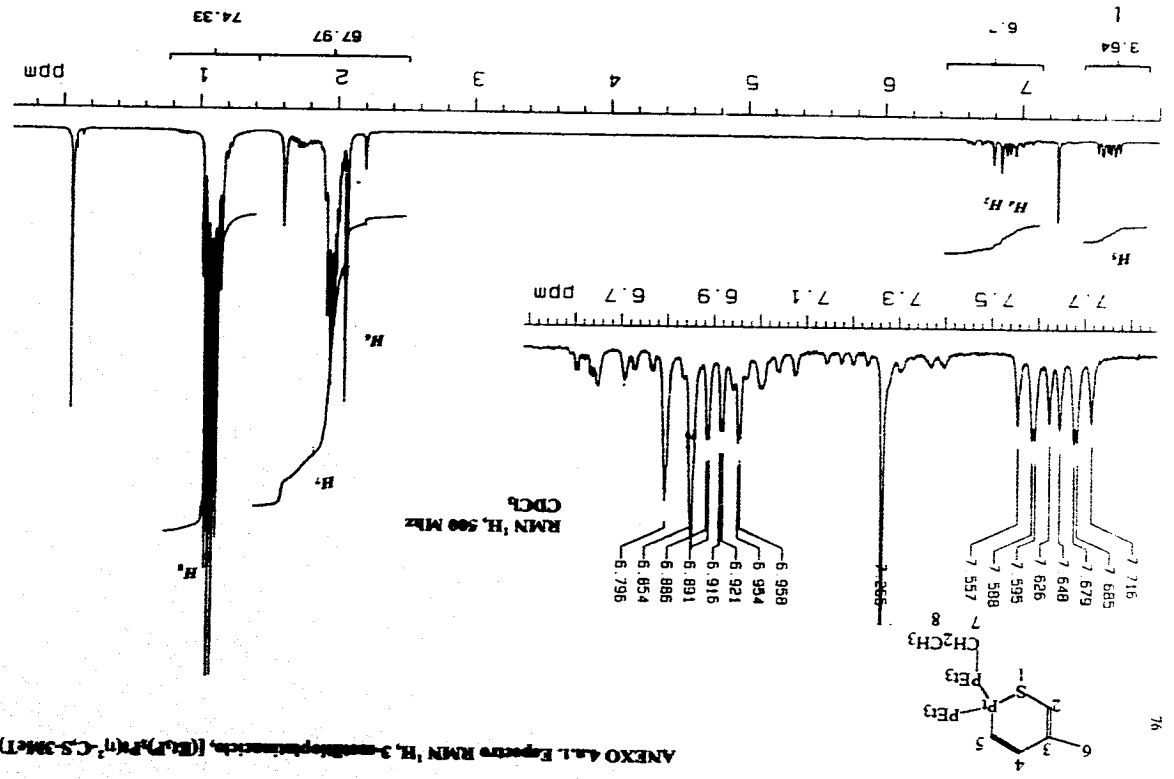


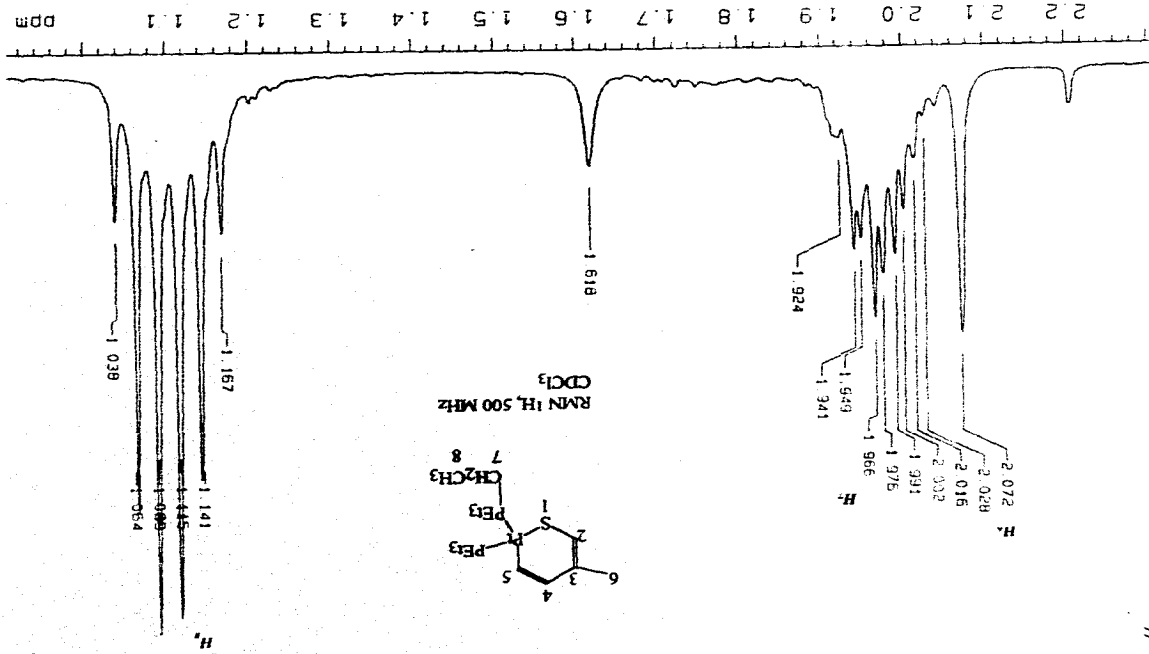
ANEXO 3.b.2. Espectro RMN <sup>13</sup>C, 2-*trans*-[*trans*-(*trans*-P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>S, (4)

ANEXO 3.c. Espectro RMN  $^{31}\text{P}$ , 2-oxo-1,2-dihidrotiazol-4(1H)-il, [(EtP)<sub>2</sub>P(η<sup>2</sup>-CS-2M-T)], (9)

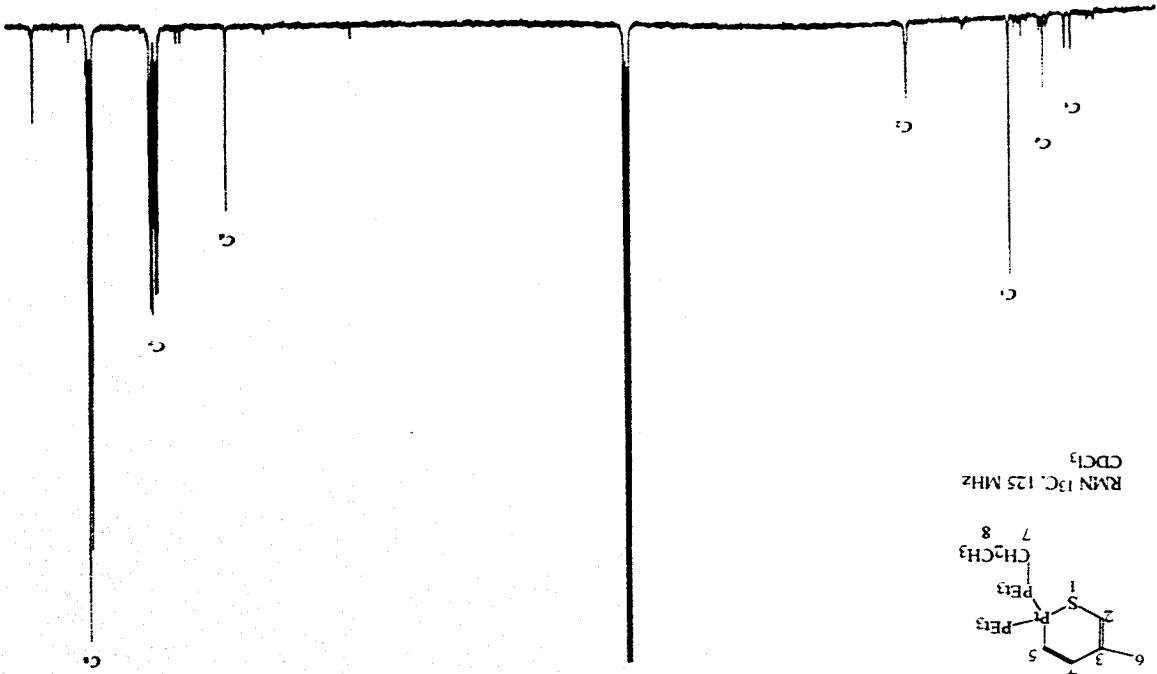


ANEXO 4.1.1. Espectro RMN <sup>1</sup>H, 3-metilpiridina, [(Et)<sub>3</sub>P(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>-MeT)], (9)

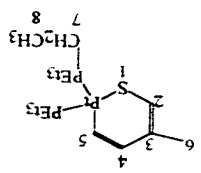




140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 ppm



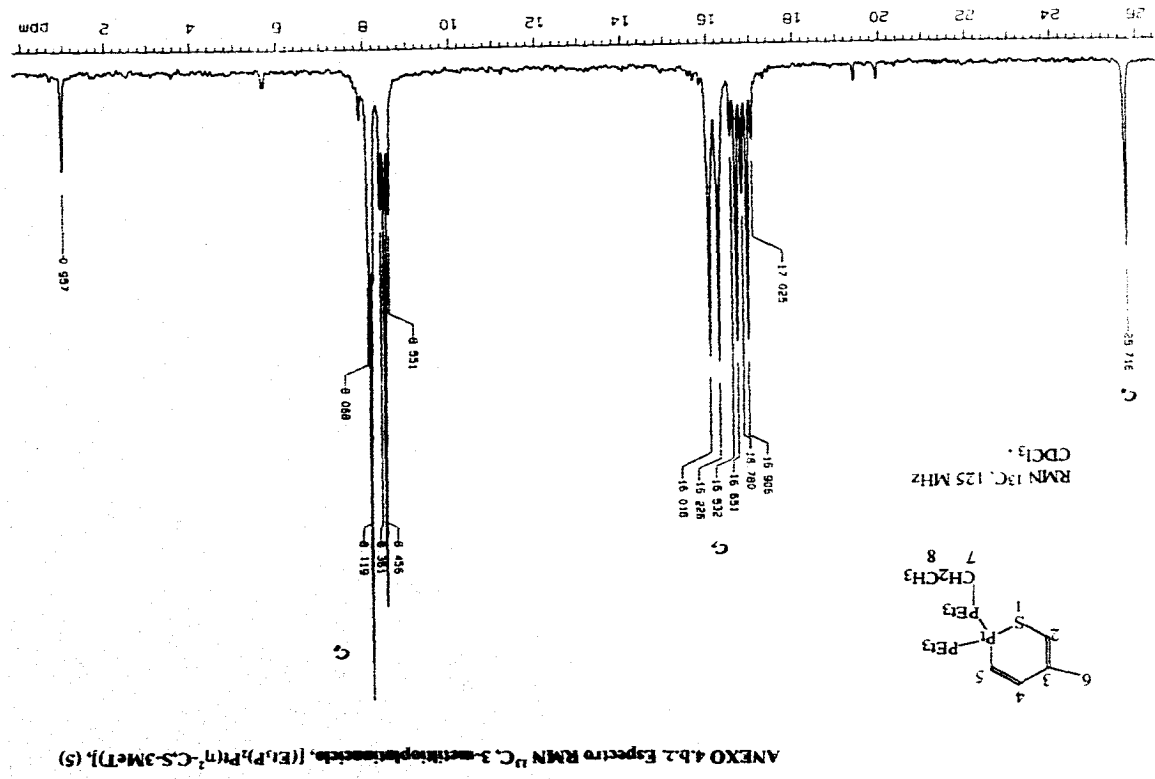
RMN 13C, 125 MHz  
CDCl<sub>3</sub>



ANEXO 4b. Espectro RMN<sup>13</sup>C-3-metilbut-3-en-2-ilideno, [(EtP)<sub>3</sub>P(η<sup>2</sup>-CS-MeT)], (9)

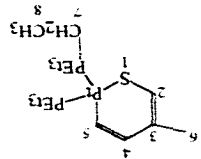
ESTÁ TIPO DE  
SALIR DE LA DILATAION

79

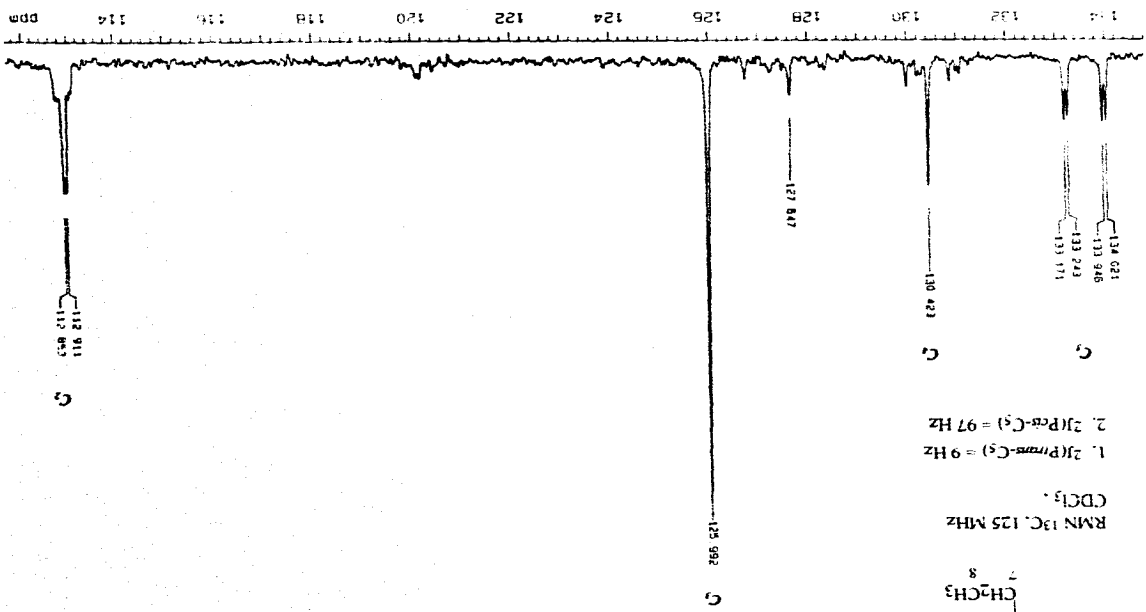




ANEXO 4.b.3. Espectro RMN <sup>13</sup>C-3-metilopentaceno, [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pr(η<sup>2</sup>-CS-3Me)], (5)

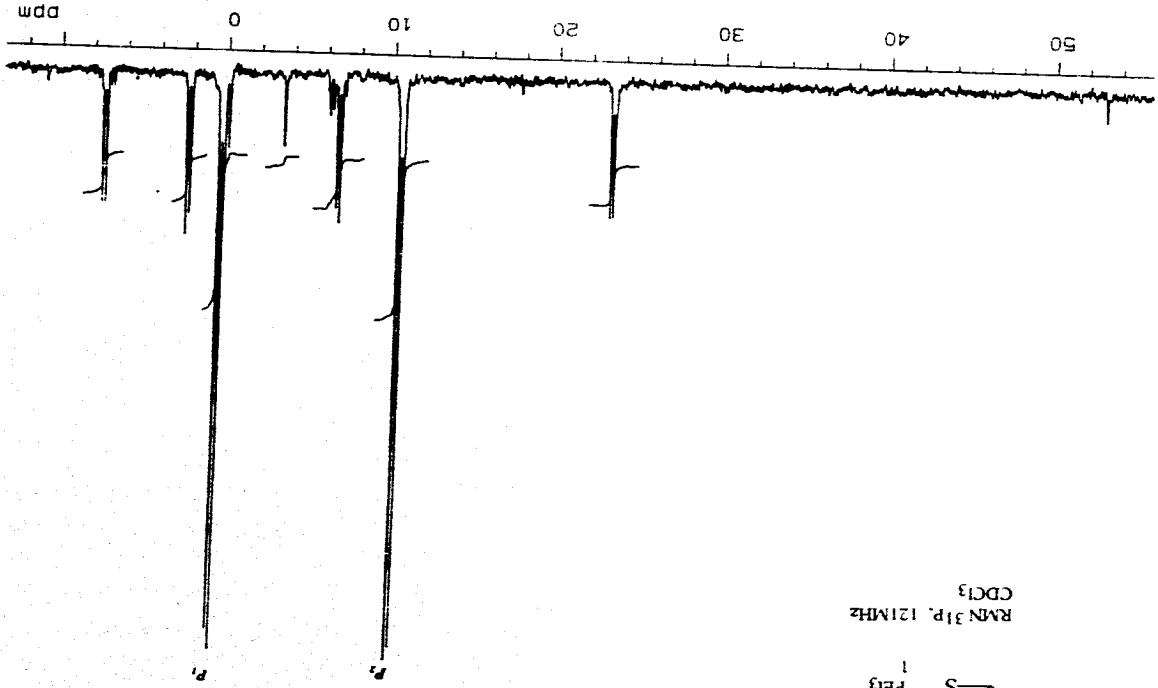
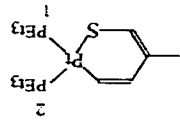


RMN <sup>13</sup>C, 125 MHz  
 CDCl<sub>3</sub>  
 1. 2J(*trans*-C<sub>5</sub>) = 9 Hz  
 2. 2J(*para*-C<sub>5</sub>) = 97 Hz

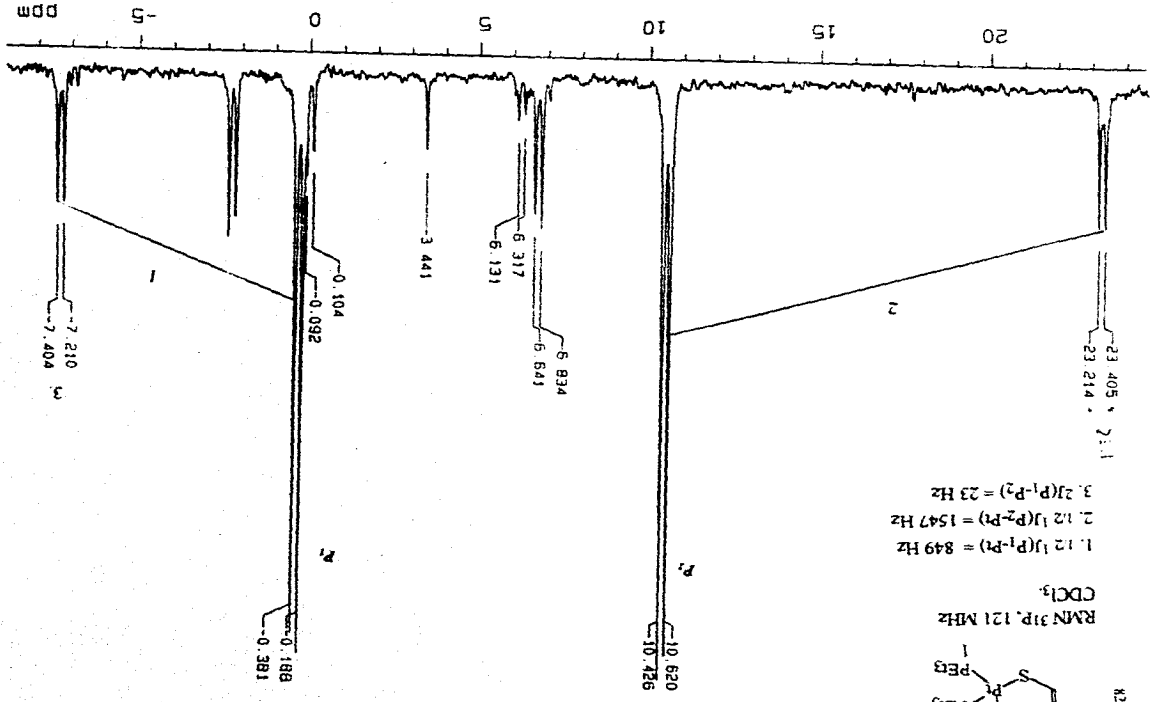


ANEXO 4.c.1. Espectro RMN <sup>31</sup>P, 3-metiltioacetato, [(EtP)<sub>2</sub>P(η<sup>2</sup>-CS<sub>2</sub>MeT)], (5)

RMN <sup>31</sup>P, 121MHz  
CDCl<sub>3</sub>



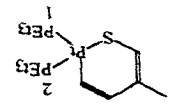
ANEXO A.2. Espectro RMN <sup>31</sup>P, 3-metoxipropileno, [(Et<sub>2</sub>P)(n<sup>o</sup>-C<sub>3</sub>M<sub>2</sub>D<sub>1</sub>)]<sub>2</sub> (9)



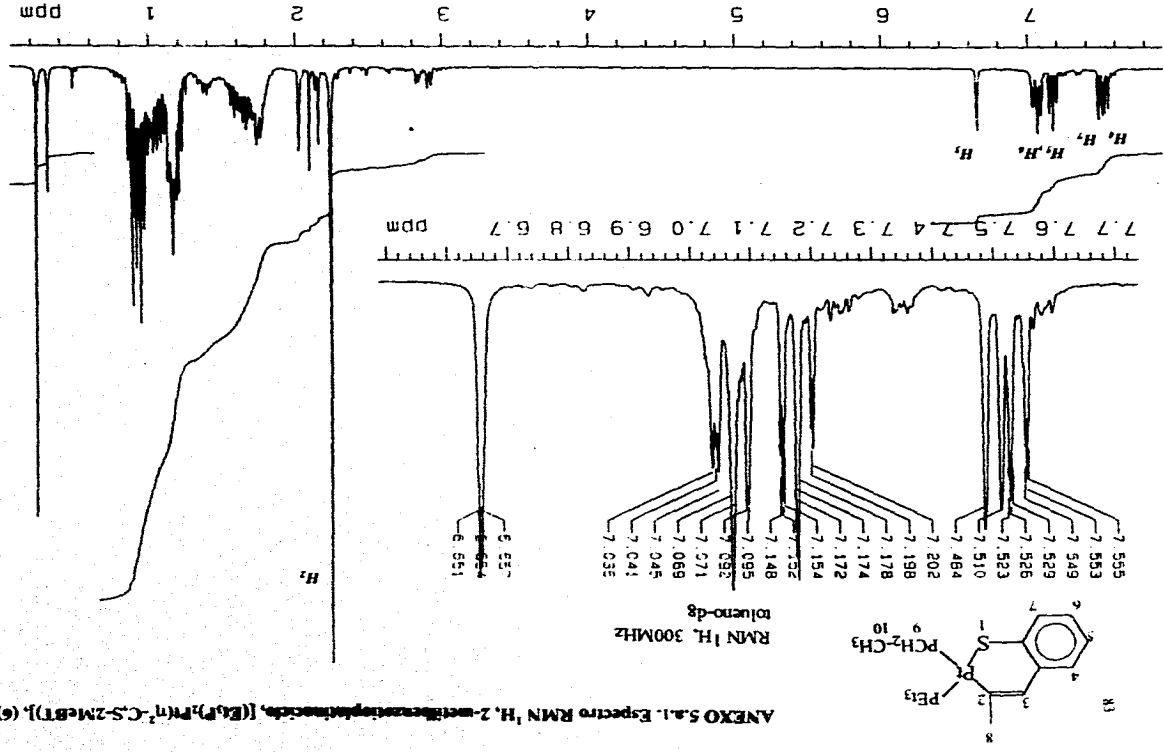
1.12 J(P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>) = 849 Hz  
 2.12 J(P<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>) = 1547 Hz  
 3.23(P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>) = 23 Hz

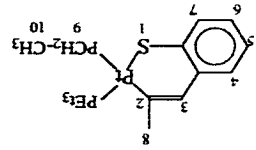
CDCl<sub>3</sub>

RMN <sup>31</sup>P, 121 MHz

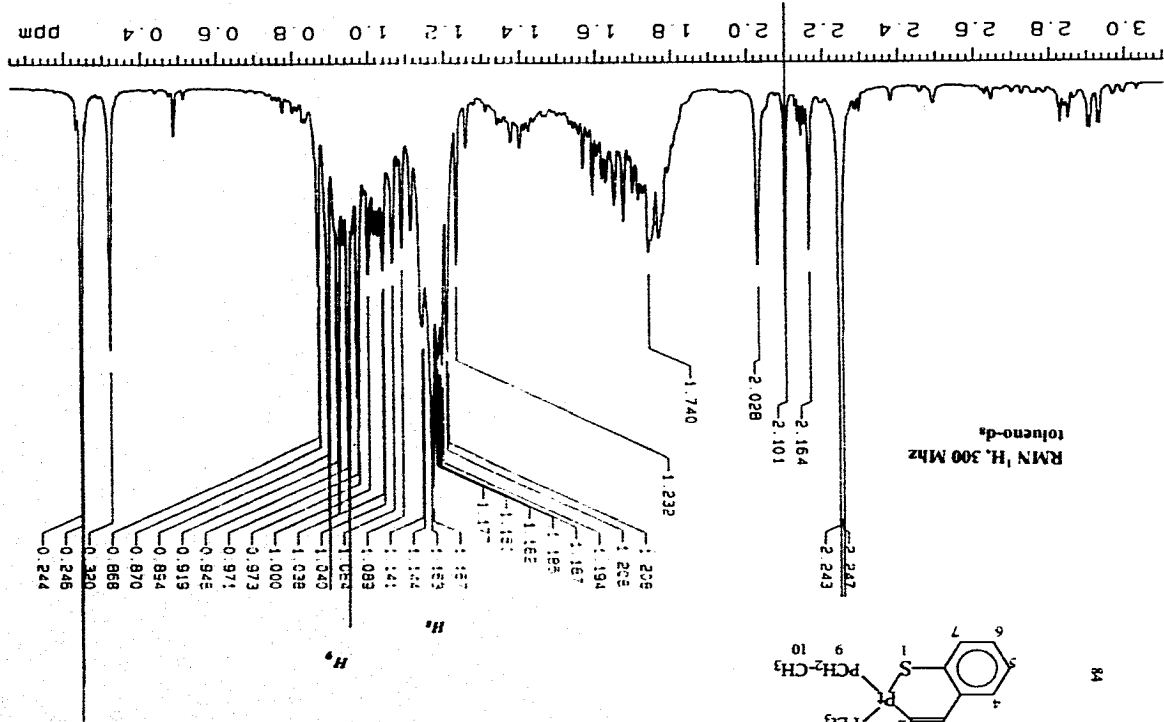


ANEXO 5.1.1. Espectro RMN <sup>1</sup>H, 2-metil-2-(pentafluorofenil)acetato, [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pn(C<sub>2</sub>M<sub>2</sub>BT)], (6)

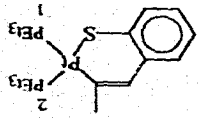




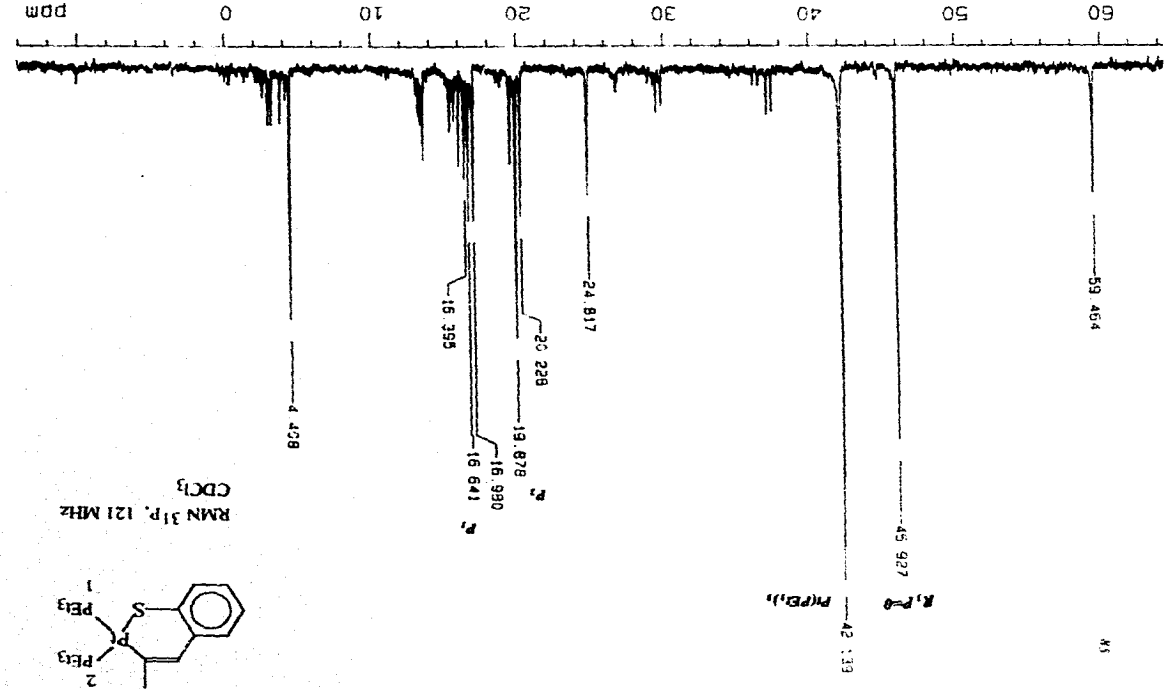
ANEXO 5.1.2. Espectro RMN <sup>1</sup>H, 2-metilbenzotiofeno, [(Et)<sub>2</sub>P(Ph)<sup>2</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], (6)



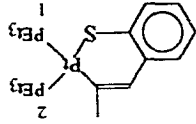
ANEXO 5.b. Espectro RMN <sup>31</sup>P, 2-metilbenzotiofina, [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>P(η<sup>2</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>MeBT)]<sub>2</sub> (6)



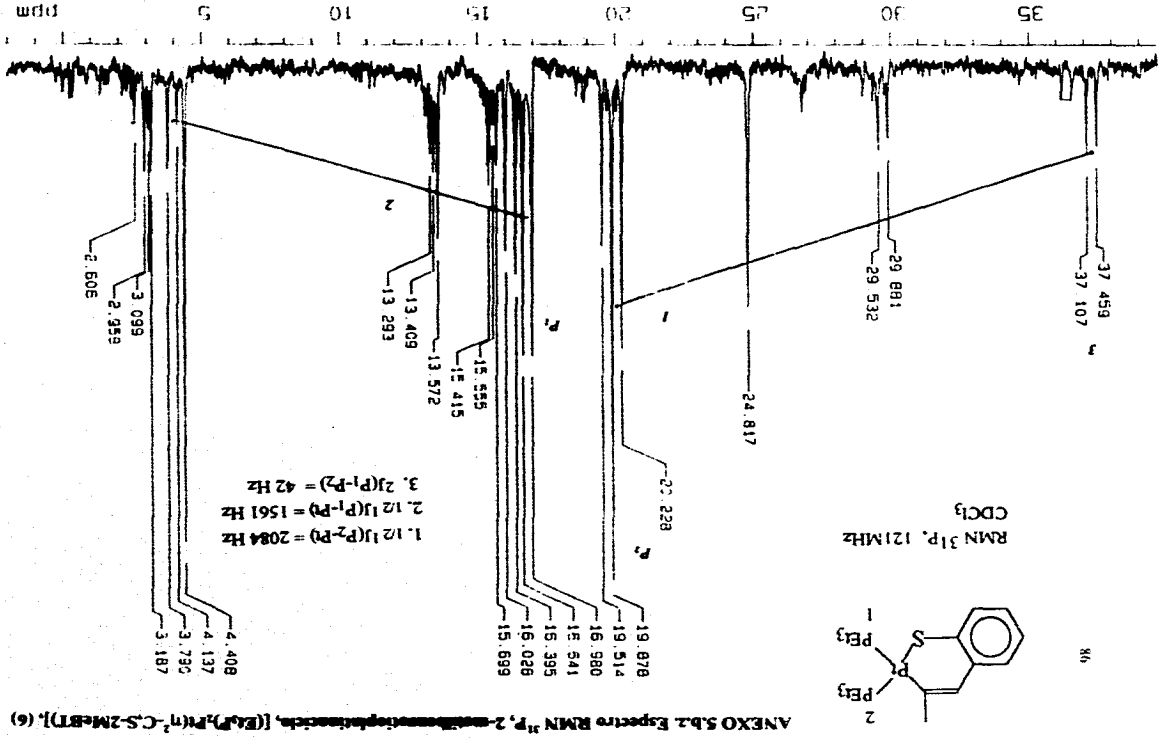
RMN <sup>31</sup>P, 121 MHz  
CDCl<sub>3</sub>



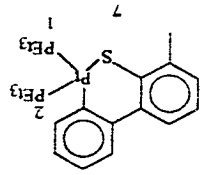
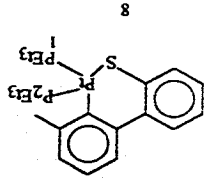
86



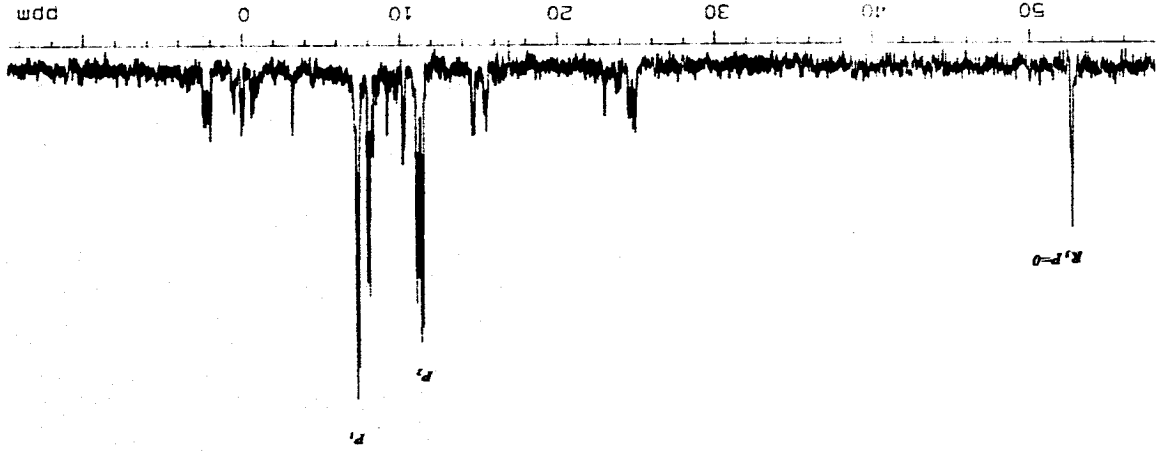
RMN  $^{31}\text{P}$ , 121 MHz  
 $\text{CDCl}_3$



ANEXO 6.1. Espectro RMN<sup>31</sup>P, 4-metilbenzotiofeno, [(Et)<sub>2</sub>P]<sub>2</sub>Pt(n<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>MdBT)], (7, 8)

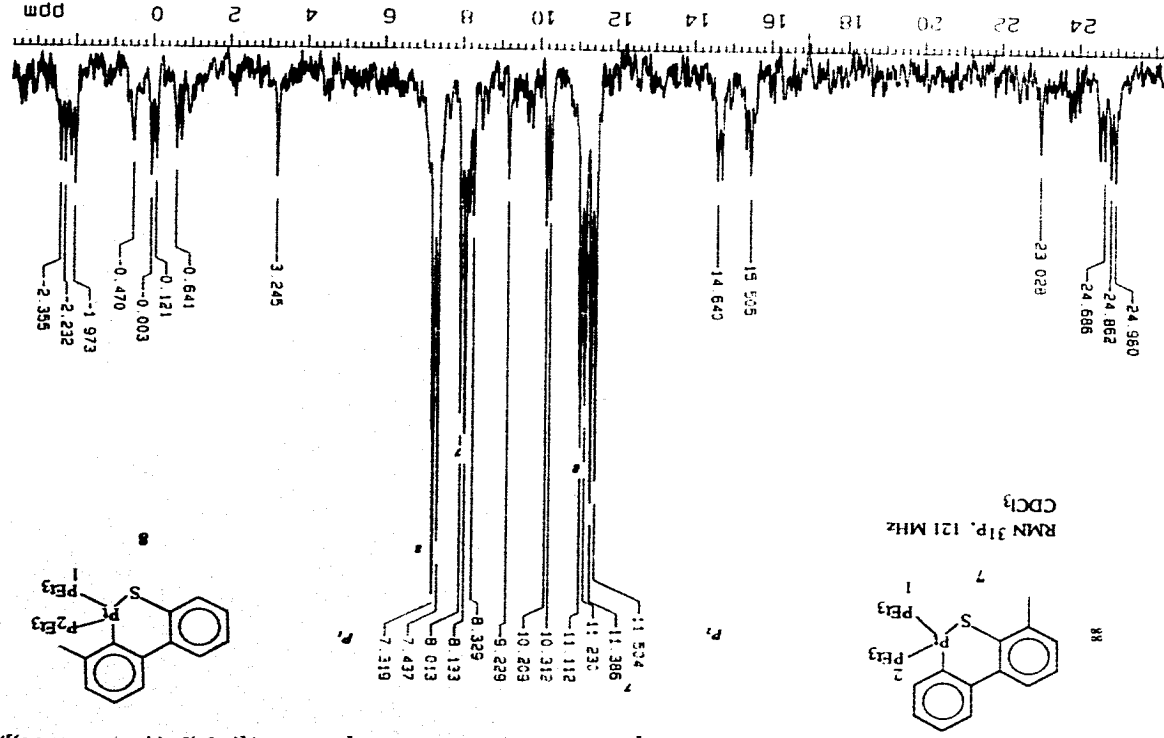


RMN<sup>31</sup>P, 121 MHz  
CDCl<sub>3</sub>





ANEXO 6.2 Espectro RMN<sup>31</sup>P, 4-metilbenzotiofeno, ((Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(n<sup>+</sup>CS-MeDRT)), (7.8)



ANEXO 7. Datos Cristalográficos de rayos-X de 3-metilplatinaciclo,  $\{(E_1P)_2Pt(\eta^1-C_3S-3MeT)\}$ . (5)Solution and Refinement

System Used	Siemens SHELXTL PLUS (PC Version)
Solution	Direct Methods (SIR92)
Refinement Method	Full-Matrix Least-Squares
Quantity Minimized	$\sum w(F_o - F_c)^2$
Absolute Structure	N/A
Extinction Correction	$\chi = 0.00061(12)$ , where $F^* = F [ 1 + 0.002\chi F^2 / \sin(2\theta) ]^{-1/4}$
Hydrogen Atoms	Riding model, fixed isotropic U
Weighting Scheme	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008F^2$
Number of Parameters Refined	205
Final R Indices (obs. data)	R = 5.79 %, wR = 6.84 %
R Indices (all data)	R = 6.99 %, wR = 7.27 %
Goodness-of-Fit	1.33
Largest and Mean $\Delta/\sigma$	0.203, 0.016
Data-to-Parameter Ratio	11.1:1
Largest Difference Peak	2.35 eÅ <sup>-3</sup> close to Pt-atom
Largest Difference Hole	-1.02 eÅ <sup>-3</sup>
Solved by	R. A. Toscano

TABLA IX

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement coefficients ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for:



	x	y	z	U(eq)	
Pt	7193 (1)	1332 (1)	2655 (1)	72 (1)	
P(1)	5847 (4)	2627 (4)	2098 (3)	92 (2)	
P(2)	8502 (4)	1467 (3)	1597 (2)	76 (1)	
S(1)	6008 (4)	1103 (4)	3782 (3)	92 (2)	
C(2)	6601 (18)	264 (13)	4591 (9)	91 (7)	
C(3)	7624 (20)	-281 (13)	4657 (10)	95 (7)	
C(4)	8396 (21)	-240 (15)	4001 (11)	112 (9)	
C(5)	8372 (16)	273 (13)	3231 (11)	91 (6)	
C(6)	7908 (22)	-993 (16)	5444 (13)	125 (10)	
C(7A)	4584 (32)	3021 (33)	2746 (24)	109 (15)	sof = 0.70(5)
C(8A)	3550 (39)	2303 (42)	2519 (23)	152 (23)	sof = 0.70(5)
C(7B)	4398 (90)	2481 (61)	2518 (61)	109 (16)	sof = 0.30(5)
C(8B)	3564 (65)	3330 (58)	2342 (45)	104 (24)	sof = 0.30(5), Also
C(9)	6496 (21)	3931 (13)	2197 (13)	118 (9)	
C(10)	6909 (25)	4217 (18)	3148 (14)	152 (13)	
C(11)	3213 (19)	2585 (19)	912 (12)	119 (10)	
C(12)	4794 (21)	1554 (22)	577 (14)	148 (13)	
C(13)	8872 (19)	218 (13)	1098 (12)	104 (8)	
C(14)	7894 (25)	-331 (18)	618 (17)	162 (14)	
C(15)	8150 (14)	2314 (14)	621 (10)	90 (6)	
C(16)	9086 (18)	2379 (16)	-44 (11)	112 (8)	
C(17)	9989 (16)	1910 (16)	2081 (12)	102 (7)	
C(18)	9975 (22)	2924 (17)	2514 (18)	151 (12)	

\* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor

TABLE X

Anisotropic displacement coefficients ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for:

91

$(\text{Et}_3\text{P})_2 \text{Pt} [-\text{S}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-]$

---

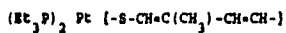
	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Pt	91(1)	72(1)	53(1)	-4(1)	10(1)	-1(1)
P(1)	93(3)	113(3)	69(2)	17(3)	9(2)	12(2)
P(2)	103(3)	75(2)	53(2)	-3(2)	15(2)	-2(2)
S(1)	99(3)	113(3)	68(2)	-5(2)	19(2)	6(2)
C(2)	130(15)	94(11)	53(7)	-9(11)	24(8)	-1(7)
C(3)	143(17)	80(10)	65(8)	3(10)	18(9)	6(7)
C(4)	164(19)	100(13)	73(10)	34(13)	23(11)	14(9)
C(5)	106(12)	90(11)	80(9)	22(9)	26(8)	25(8)
C(6)	163(20)	126(16)	94(12)	37(15)	45(13)	34(12)
C(7A)	104(25)	123(31)	104(21)	16(23)	35(17)	-20(20)
C(8A)	165(39)	207(52)	90(20)	5(37)	30(24)	6(23)
C(7B)	148(78)	65(45)	120(59)	64(49)	41(55)	-24(38)
C(9)	165(19)	82(12)	100(12)	58(12)	-21(12)	-3(9)
C(10)	226(30)	113(17)	117(16)	50(18)	37(18)	-26(13)
C(11)	102(14)	176(22)	78(11)	9(14)	9(10)	31(13)
C(12)	115(17)	232(32)	93(14)	-5(19)	-11(12)	-17(17)
C(13)	149(18)	82(11)	88(11)	24(11)	40(11)	2(8)
C(14)	247(34)	97(16)	133(19)	-22(18)	-18(21)	-31(14)
C(15)	106(12)	98(11)	65(8)	-20(9)	5(8)	22(8)
C(16)	131(16)	128(16)	79(10)	-4(13)	29(10)	33(10)
C(17)	95(12)	126(15)	88(11)	-18(11)	16(9)	-6(10)
C(18)	152(21)	130(18)	184(24)	-91(17)	71(18)	-49(16)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 (h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$$

TABLE XI

H-Atom coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement coefficients ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for:



	x	y	z	U
H(2)	6116	155	5071	80
H(4)	9065	-697	4111	80
H(5)	9039	137	2900	80
H(6A)	7210	-1253	5683	80
H(6B)	8413	-595	5871	80
H(6C)	8400	-1529	5239	80
H(7AA)	4854	3650	3041	80
H(7AB)	4526	2515	3209	80
H(8AA)	2897	2804	2842	80
H(8AB)	3306	2330	1886	80
H(8AC)	3791	1811	2685	80
H(7BA)	4311	3167	2744	80
H(7BB)	4653	2074	3039	80
H(8BA)	2832	3195	2594	80
H(8BB)	3897	3970	2575	80
H(8BC)	3411	3377	1700	80
H(9A)	5921	4426	1945	80
H(9B)	7178	3960	1867	80
H(10A)	6348	4658	3401	80
H(10B)	7690	4936	3174	80
H(10C)	7004	3562	3448	80
H(11A)	8811	2828	552	80
H(11B)	4554	3088	835	80
H(12A)	4370	1213	1016	80
H(12B)	5656	1351	454	80
H(12C)	4269	1832	34	80
H(13A)	9269	-219	1553	80
H(13B)	9415	350	659	80
H(14A)	8080	-870	188	80
H(14B)	7228	81	413	80
H(14C)	7612	-741	1098	80
H(15A)	8013	3088	830	80
H(15B)	7423	2077	294	80
H(16A)	9599	1788	49	80
H(16B)	9861	2990	71	80
H(16C)	8724	2387	-653	80
H(17A)	10810	1942	1616	80
H(17B)	10308	1412	2817	80
H(18C)	9248	3009	2766	80
H(18A)	10050	3463	2063	80
H(18B)	10647	2969	2962	80