

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

4

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
TIOPLATINACICLOS DERIVADOS DE
METILTIOFENOS, BENZOTIOFENOS Y
DIBENZOTIOFENOS.

93

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA INORGANICA)
PRESENTA

ALMA ROSA AREVALO SALAS

MEXICO. D. F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO

Presidente
1er. Vocal
2º. Vocal
3er. Vocal
Secretario
Suplente
Suplente

Dr. Hugo Torrens Miquel.
Dra. Angeles Paz Sandoval.
Dra. Martha Elena Sosa Torres.
Dr. Cecilio Alvarez Toledano.
Dr. Armando Cabrera Ortíz.
Dr. Francisco Delgado Reyes.
Dr. Federico Del Río Portilla.

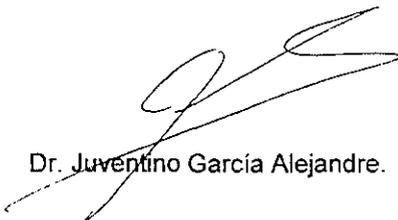
El presente trabajo de Tesis Doctoral se desarrolló en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

Sustentante:



Alma Rosa Arévalo Salas.

Director de Tesis



Dr. Juventino García Alejandre.

A Juventino

A Almita, por su dulzura y por su entusiasmo al correr..

A Paulina, por su simpatía y por ser mi más lindo regalo .

A mis padres

**A mis hermanos y hermanas
A mis sobrinas, sobrinos, nietecias y nietecitos
A mis compadritos, Dyanna, Sergio y Priscila**

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Juventino García Alejandro por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo bajo su acertada dirección, por su ayuda en toda mi formación académica y por su amistad.

Gracias a los miembros de mi comité tutorial, Dr. Hugo Torrens y Dr. Francisco Delgado, por su ayuda y comentarios durante la realización de este trabajo.

Deseo agradecer al Prof. William D. Jones, por haberme aceptado en su grupo de trabajo durante mi estancia predoctoral en la Universidad de Rochester, N.Y.

También deseo agradecer a la M. en C. Beatriz Quiroz y al Dr. Federico del Río por su ayuda en la obtención de los espectros de RMN. Y además a Fede por tu amistad y porque gracias a ti disfruté y comprendí la complejidad y belleza de la RMN.

Gracias a mis compañeros de laboratorio, en especial al Dr. Morgado, por ser como es, y a Carolina López Suero por sus comentarios y ayuda computacional, pero sobretodo por su amistad y todo ese THF colectado.....

Gracias a mi hermana Dora por su invaluable ayuda al cuidar de Almita en un tiempo tan importante para nosotras dos y a Alexis (mi sobrinito) por toda la ciencia compartida.

Finalmente, quiero agradecer al H. Jurado asignado por sus valiosos comentarios y sugerencias al presente trabajo. Así como al CONACYT y al SNI por el apoyo recibido.

INDICE

Summary

Resumen

Lista de abreviaturas

1. Introducción	1
1.1. Componentes del petróleo crudo	4
1.2 Hidrodesulfurización	6
1.3 Hidrodenitrogenación	9
2. Antecedentes	11
2.1 Modos de enlace de los tiofenos	12
2.1.1 Activación del enlace C-S de tiofenos	13
2.1.2 Activación del enlace C-S de tiofenos sustituidos	17
2.2 Hidrodenitrogenación	25
2.2.1 Modos de enlace de heterociclos de nitrógeno	25
Objetivo	29
Hipótesis	30
3. Discusión de resultados	31
3.1 Reacciones con benzotiofenos	31
3.1.1 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 3-metil-benzotiofeno	31
3.1.2 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 2-metil-benzotiofeno	39
3.1.3 Bimetálico	42
3.2 Reacciones con dibenzotiofenos	48
3.2.1 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 4-metil-dibenzotiofeno	48
3.2.2 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 1,9-dimetil-dibenzotiofeno	50
3.2.3 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 4,6-dimetil-dibenzotiofeno <i>puro</i>	54
3.2.4 Reacción de <i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ con 4,6-dimetil-dibenzotiofeno <i>puro</i>	57
3.3 Reacciones de intercambio	59
3.3.1 Metil-benzotiofenos y metil-dibenzotiofenos	59
3.3.2 Metil-tiofenos	62
3.4 Reacciones con heterociclos nitrogenados	66
3.4.1 Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con quinolina	67
3.4.2 Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con acridina	73
3.4.3 Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con piridina	76
3.4.4 Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con 1,2,3,6-tetrahidropiridina	77
3.4.5 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con ligantes nitrogenados	79
3.4.6 Reacción de $[\text{Pt}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con quinolina	79

3.5 Epilogo	82
4. Parte experimental	84
4.1 Reacciones con ligantes azufrados	85
4.1.1 Reacciones con metil-tiofenos	85
4.1.1.1 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 2-metil-tiofeno	85
4.1.1.2 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 3-metil-tiofeno	86
4.1.2 Reacciones con los metil-benzotiofenos	86
4.1.2.1 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 3-metil-benzotiofeno	86
4.1.2.2 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 2-metil-benzotiofeno	87
4.1.3 Reacciones con los metil-dibenzotiofenos	87
4.1.3.1 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 4-metil-dibenzotiofeno	87
4.1.3.2 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 1,9-dimetil-dibenzotiofeno	88
4.1.3.3 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 4,6-dimetil-dibenzotiofeno <i>puro</i>	89
4.1.3.4 Reacción de $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ con 4,6-dimetil-dibenzotiofeno <i>puro</i>	89
4.2 Reacciones con ligantes nitrogenados	90
4.2.1 Reacciones de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con ligantes nitrogenados	90
4.2.2 Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ y quinolina	91
4.2.3 Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ y acridina	91
4.2.4 Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ y piridina	92
4.2.5 Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ y 1,2,3,6 tetrahidropiridina	92
4.2.6. Reacción de $[\text{Pt}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con quinolina	93
4.3 Reacciones de intercambio	94
Conclusiones	95
Bibliografía	97
Anexo 1. Espectros relevantes	101
Anexo 2. Datos cristalográficos	116
Anexo 3. Publicaciones	157

SUMMARY

The reaction of $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, with 3-methyl-benzothiophene and 2-methyl-benzothiophene afforded the thiaplatinacycles $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_9\text{H}_8)]$ (1) and (2) respectively. In the formation of both complexes $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}$ has inserted into the C-S bond to the vinylic carbon. Complex (2) rearranges in solution to a bimetallic thiaplatinacycle $[\{(\text{Et}_3\text{P})\text{Pt}(\text{C},\mu\text{-S}-\text{C}_9\text{H}_8)\}_2]$ (3), in which the platinum atom has moved from lying between the vinylic C-S bond into the aromatic C-S bond. Reaction of $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ with 4-methyl-dibenzothiophene gave a mixture of isomeric thiaplatinacycles $[\text{Pt}(4\text{-Me-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (4) and (5). The reaction of $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ with 4,6-dimethyl-dibenzothiophene containing some 1,9-dimethyl-dibenzothiophene led to the isolation of complex $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C},\text{S}-1,9\text{-C}_{14}\text{H}_{12})]$ (6). The 1,9-dimethyl-dibenzothiophene has been obtained as by-product in the preparation of 4,6-dimethyl-dibenzothiophene by a metalation pathway. The reaction of $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ with *highly pure* 4,6-dimethyl-dibenzothiophene gave the hydride complex $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{H})(4,6\text{-Me}_2\text{-DBT})]$ (7), in which $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}$ has been inserted into the C-H bond at the 3-position. The thiaplatinacycle *cis*- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_{14}\text{H}_{12})]$ (8), was obtained by reaction of *highly pure* 4,6-dimethyl-dibenzothiophene with *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ and metallic sodium under hydrogen. The reaction of $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{H})]_2$ (13) with nitrogen derivatives gave three new complexes, $\eta^2, (\text{C}_3=\text{C}_4)$ $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_9\text{H}_7\text{N})]$ (14), $\eta^2, (\text{C}_2=\text{C}_3)$ $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{N})]$ (15), and $\eta^2, (\text{C}_4=\text{C}_5)$ $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_9\text{N})]$ (16). The reaction of $[\text{Pt}(\text{dippe})(\text{H})]_2$ (17) with quinoline gave also the compound $\eta^2, (\text{C}_3=\text{C}_4)$, $[(\text{dippe})\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_9\text{H}_7\text{N})]$ (18). X-ray structures of complexes (1), (3), (6), (14) and (15) are reported.

RESUMEN

En el presente trabajo se describe la reacción entre $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con metil-benzotiofenos y metil-dibenzotiofenos. Con el 3-metil-benzotiofeno y con el 2-metil-benzotiofeno se obtienen los respectivos tiometalaciclos, $[\text{Pt}(3\text{-Me-BT})(\text{PEt}_3)_2]$ (1) y $[\text{Pt}(2\text{-Me-BT})(\text{PEt}_3)_2]$ (2), lo cual indica que se llevó a cabo la ruptura del enlace C-S en el carbonoo vinílico de los tiofenos para dar un anillo de 6 miembros que contiene al platino. El tiometalaciclo (2) derivado del 2-metil-dibenzotiofeno, sufre un rearrreglo para dar lugar a una estructura bimetalica $[\{(\text{Et}_3\text{P})\text{Pt}(\text{C}, \mu\text{-S-C}_9\text{H}_8)\}_2]$ (3), en la cual el platino ha cambiado de posición al carbono arílico.

La reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con el 4-metil-dibenzotiofeno da lugar a la formación de dos isómeros $[\text{Pt}(4\text{-Me-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (4) y (5), ya que la ruptura del enlace C-S puede ocurrir en ambos lados de este enlace.

El complejo $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ reacciona con el 1,9-dimetil-dibenzotiofeno para dar el tiometalaciclo $[\text{Pt}(1,9\text{-Me}_2\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (6). Este ligante fue obtenido como impureza durante la síntesis del 4,6-dimetil-dibenzotiofeno utilizando la ruta de litificación.

En el caso donde se empleó $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 4,6-dimetil-dibenzotiofeno de pureza superior al 99 %, se obtuvo el producto de inserción C-H $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{H})(4,6\text{-Me}_2\text{-DBT})]$ (7).

Se pudo obtener el tiometalacido $[\text{Pt}(4,6\text{-Me}_2\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (8) con el 4,6-dimetil-dibenzotiofeno antes referido, mediante el uso de $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ en presencia de sodio metálico y bajo atmósfera de hidrógeno.

Se realizaron estudios de intercambio entre tiometalacidos y tiofeno libre, obteniéndose información de la estabilidad relativa de los tiometalacidos preparados.

Se hicieron además, reacciones con algunos derivados nitrogenados, utilizando el complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{H})_2]$ (13). Se obtuvieron los compuestos enlazados de forma η^2 , ($\text{C}_3=\text{C}_4$), a quinolina $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{quinolina})]$ (14), η^2 , ($\text{C}_2=\text{C}_3$), a acridina $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{acridina})]$ (15) y , η^2 , ($\text{C}_4=\text{C}_5$) $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{THPy})]$ a tetrahidropiridina (16).

Se reporta también la reacción de $[\text{Pt}(\text{dippe})(\text{H})_2]$ (17) con quinolina, obteniéndose también el compuesto η^2 , ($\text{C}_3=\text{C}_4$) $[\text{Pt}(\text{dippe})(\text{quinolina})]$ (18).

Lista de abreviaturas

BT	benzotiofeno
BT's	benzotiofeno, 2-metil-benzotiofeno y 3-metil-benzotiofeno
C _a	carbono arílico
C _v	carbono vinílico
DBT	dibenzotiofeno
1,9-Me ₂ -DBT	1,9-dimetil-dibenzotiofeno
4,6-Me ₂ -DBT	4,6-dimetil-dibenzotiofeno
dippe	diisopropilfosfinoetano
dd	doble de doble
e ⁻	electrones
HDN	hidrodenitrogenación
HDS	hidrodesulfurización
2-Me-BT	2-metil-benzotiofeno
3-Me-BT	3-metil-benzotiofeno
4-Me-DBT	4-metil-dibenzotiofeno
2-MeT	2-metil-tiofeno
3-MeT	3-metil-tiofeno
LUMO	orbital molecular de menor energía desocupado
RMN	resonancia magnética nuclear
SLUMO	segundo orbital molecular de menor energía desocupado
silox	^t Bu ₃ SiO
THF	tetrahidrofurano
THPy	1,2,3,6-tetrahidropiridina
Retention time	tiempo de retención
T	tiofeno
triphos	tris(difenilfosfinometil)etano
[Pt(PEt ₃) ₃]	trietilfosfina platino (0)
Vac	vacio

1. INTRODUCCION

Debido a que las fuentes mundiales de petróleo ligero fácil de procesar, disminuyen día con día, es necesario utilizar los crudos más pesados, los cuales contienen altas concentraciones de nitrógeno, azufre y metales pesados. La presencia de compuestos azufrados y nitrogenados en los combustibles, tiene como consecuencia el desprendimiento a la atmósfera de dióxido de azufre (SO_2) y de óxidos de nitrógeno (NO_x), ambos contaminantes causantes principales de la lluvia ácida.

La importancia de la eliminación de los derivados de azufre de las diversas fracciones de crudos no radica únicamente en el los daños ecológicos que causa, sino también en el hecho de que constituyen fuertes "venenos" para los catalizadores (metales sensibles al azufre y factibles de contaminarse) utilizados en reacciones subsecuentes de refinación como el craqueo* y la reformación**.

Uno de los procesos más importantes en la tecnología de refinación, es el conjunto de reacciones conocido como *hidroprocesamiento*, el cual consiste en la interacción catalítica de los componentes del petróleo con el hidrógeno. Dentro de ellas, las más importantes, la hidrodeshulfurización (HDS) e hidrogenación (HDN), involucran la remoción de azufre y nitrógeno

* Proceso térmico mediante el cual los alcanos pesados se convierten en alquenos y alcanos ligeros

1. INTRODUCCION

Debido a que las fuentes mundiales de petróleo ligero fácil de procesar, disminuyen día con día, es necesario utilizar los crudos más pesados, los cuales contienen altas concentraciones de nitrógeno, azufre y metales pesados. La presencia de compuestos azufrados y nitrogenados en los combustibles, tiene como consecuencia el desprendimiento a la atmósfera de dióxido de azufre (SO_2) y de óxidos de nitrógeno (NO_x), ambos contaminantes causantes principales de la lluvia ácida.

La importancia de la eliminación de los derivados de azufre de las diversas fracciones de crudos no radica únicamente en el los daños ecológicos que causa, sino también en el hecho de que constituyen fuertes "venenos" para los catalizadores (metales sensibles al azufre y factibles de contaminarse) utilizados en reacciones subsecuentes de refinación como el craqueo* y la reformación**.

Uno de los procesos más importantes en la tecnología de refinación, es el conjunto de reacciones conocido como *hidroprocesamiento*, el cual consiste en la interacción catalítica de los componentes del petróleo con el hidrógeno. Dentro de ellas, las más importantes, la hidrodeshulfurización (HDS) e hidrogenación (HDN), involucran la remoción de azufre y nitrógeno

* Proceso térmico mediante el cual los alcanos pesados se convierten en alquenos y alcanos ligeros

de los compuestos presentes en combustibles fósiles, a través de su conversión a hidrocarburos y ácido sulfúrico o amoníaco, según sea el caso.

En forma simplificada, las reacciones que se efectúan son las siguientes:

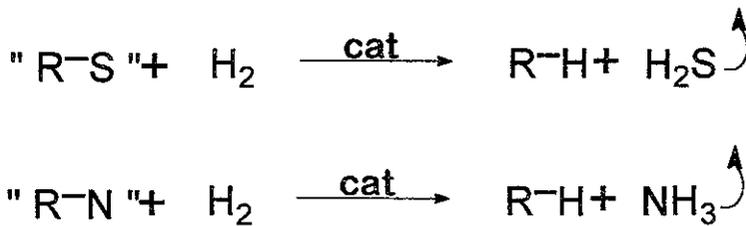


Figura 1. 1. Ecuación general de la HDS y la HDN.

El catalizador comúnmente usado es una combinación de cobalto y molibdeno soportados sobre Al_2O_3 . El cobalto y el molibdeno existen principalmente bajo la forma de Co_9S_8 y MoS_2 ¹.

Los procesos de HDS y HDN reducen la cantidad de compuestos azufrados y nitrogenados indeseables presentes en el petróleo. Nuevas regulaciones en todo el mundo indican que los límites del contenido de azufre en combustibles fósiles deben ser menores al 0.05 % de azufre en peso y para el nitrógeno un máximo de 0.9%¹. En el primer caso, para alcanzar estos valores es necesario llevar a cabo una operación conocida como hidrodesulfurización profunda, para lo cual es necesario tener una manera más eficiente de refinar los crudos.

¹ proceso mediante el cual enormes cantidades de hidrocarburos alifáticos del petróleo se convierten en hidrocarburos aromáticos que se emplean como combustibles de calidad superior.

Aunque eliminar las impurezas de azufre y nitrógeno mediante HDS o HDN es parte fundamental de la operación de una refinería², sorprendentemente se conoce muy poco acerca de los pasos elementales involucrados en dichos procesos a nivel molecular^{1,3}.

Se han hecho varios intentos para elucidar el mecanismo de las reacciones de HDS o HDN, sin embargo hasta ahora no está bien entendido qué clase de mecanismo siguen los compuestos azufrados y nitrogenados presentes en los combustibles fósiles, lo cual hace cada vez más importante, conocer el comportamiento de los heteroátomos y su interacción con metales.

Por ello, es conveniente saber con cuáles derivados azufrados y nitrogenados se debe trabajar para poder colaborar al desarrollo de catalizadores efectivos en el hidrotreatmento, para lo cual es muy importante entender el mecanismo de estas reacciones.

Así pues, para contribuir al desarrollo de nuevos catalizadores, es esencial entender en detalle los mecanismos de HDS y HDN, ya que comprender estas reacciones permitirá el progreso en el desarrollo de los futuros catalizadores de acuerdo a las más recientes regulaciones en materia ambiental.

1.1. Componentes del petróleo crudo.

En forma muy general se puede decir que los componentes azufrados y nitrogenados en el petróleo son de dos tipos: heterocíclicos y no heterocíclicos. En el caso del azufre, los no heterocíclicos son los tioles (mercaptanos), sulfuros y disulfuros, los cuales son procesados por medio de la reacción de HDS utilizando catalizadores convencionales de cobalto y molibdeno. Los heterocíclicos son principalmente los tiofenos con uno o varios anillos y sus derivados alquilo o arilo (T*), los cuales se muestran en la Figura 1. 2.

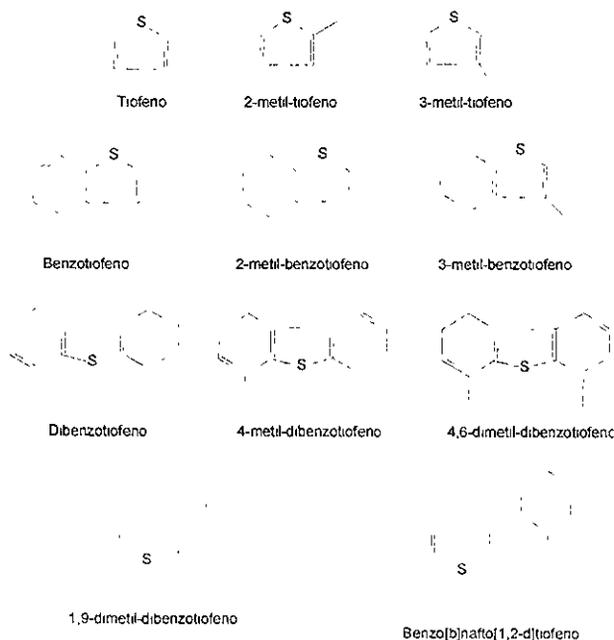


Figura 1. 2 Compuestos azufrados presentes en el petróleo.

Para los compuestos nitrogenados las especies no heterocíclicas son aminas alifáticas y aromáticas y nitrilos. Las especies heterocíclicas pueden ser anillos de 5 o 6 miembros, algunos de los cuales se muestran en la Figura 1.3.

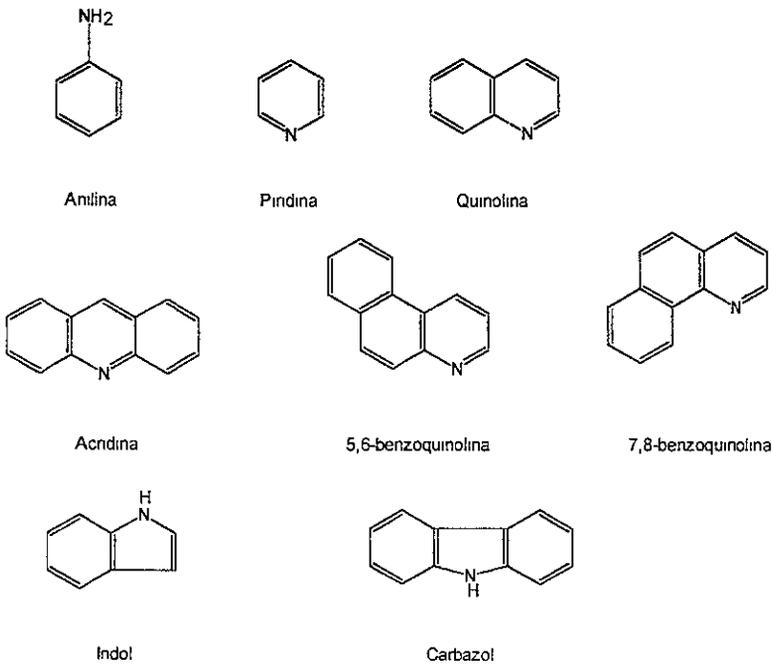


Figura 1. 3. Compuestos nitrogenados presentes en el petróleo

En el caso de derivados nitrogenados los compuesto heterocíclicos son los más abundantes y difíciles de eliminar. Los heterociclos de nitrógeno se pueden dividir en compuestos básicos de 6 miembros (piridina, quinolina y acridina) y de 5 miembros como el pirrol, el indol y el carbazol.

1.2. Hidrodesulfurización.

Para poder entender el mecanismo de este proceso, se usan modelos que lo representen; se han hecho varios experimentos para proponer algunos mecanismos de la HDS con compuestos azufrados tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno. La reactividad de estos compuestos es diferente dependiendo de las condiciones de reacción y de los catalizadores, pero es seguro que disminuye a medida que se incrementa el número de anillos aromáticos y la sustitución de los anillos. Por ejemplo, el DBT es uno de los compuestos azufrados menos reactivos presente en las fracciones de alto punto de ebullición del petróleo, y se ha estudiado lo suficiente para saber que al tratarlo bajo condiciones de reacción de HDS, el DBT se desulfuriza por dos rutas, una es la hidrogenólisis directa del tiofeno sin hidrogenación de un anillo aromático y la otra es remoción de azufre después de la hidrogenación de un anillo aromático⁴.

1.2.1. Efecto de los sustituyentes metilo.

Es bien conocido que los sustituyentes metilo afectan la reactividad de los tiofenos, benzo y dibenzotiofenos, por ejemplo: los sustituyentes metilo en las posiciones 2 y 8 del DBT casi no cambian la reactividad, los metilos en posiciones 3 y 7, solo tienen un pequeño efecto en la reactividad, pero los sustituyentes metilo en las posiciones 4 y 6 reducen la reactividad en un orden de magnitud⁶.

En la Figura 1. 4, se muestra la gráfica del análisis por cromatografía de gases de las impurezas del petróleo, después de someter la muestra a varias corridas de HDS⁶:

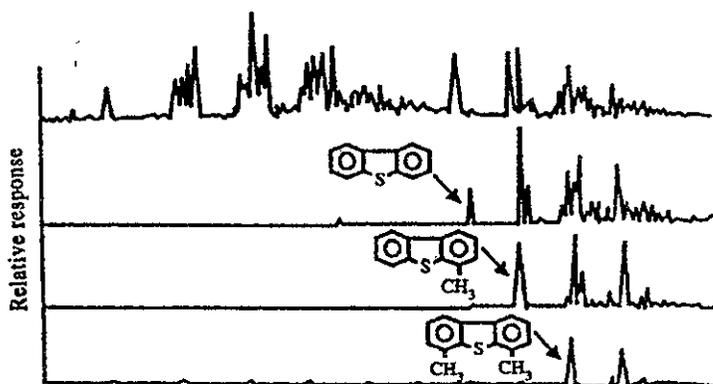


Figura 1. 4. Cromatograma de gases, mostrando la remoción de compuestos azufrados del petróleo.

La parte superior representa la muestra cruda y en orden descendente se muestran los productos que quedan después de varios procesos de HDS, en donde se puede observar fácilmente la baja reactividad del 4,6-dimetil-

dibenzotiofeno. Por lo que se concluye, que es muy importante encontrar catalizadores más eficientes capaces de eliminar los derivados aromáticos metilados, proceso conocido como HDS profunda, especialmente para moléculas del tipo mostradas en la Figura 1.4 y en la siguiente (Figura 1.5):

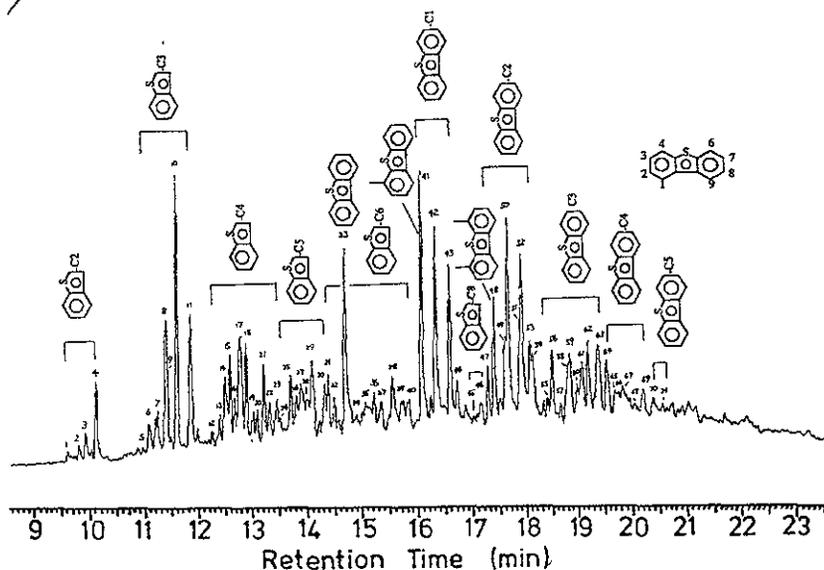


Figura 1. 5. Cromatograma de los compuestos azufrados poliaromáticos en el petróleo crudo.

En la Figura 1.5 se pueden observar los componentes azufrados del petróleo en su totalidad. En este estudio se encontró que el 20 % del contenido total de azufre en los crudos proviene de alquil-benzotiofenos y 19 % de alquil-dibenzotiofenos. Además, se encontró que el 64 % de los metil-dibenzotiofenos encontrados, provienen de monometil- y dimetil-dibenzotiofenos⁷. Asimismo, citando a estos autores, “cuando se considere

la desulfurización profunda del petróleo, es casi concluyente que la desulfurización de alquil-dibenzotiofenos, tales como 4-Me-DBT y 4,6-Me₂-DBT son las reacciones clave*.

Por lo que, encontrar una manera eficaz de desulfurar a estos compuestos es muy importante, ya que las reservas de petróleo que quedan en nuestros días, contienen altas concentraciones de compuestos azufrados muy poco reactivos.

1.3. Hidrodenitrogenación.

La concentración de compuestos que contienen nitrógeno presentes en los crudos pesados es muy alta⁵ y los catalizadores ácidos usados durante el *craqueo* del petróleo son envenenados por los compuestos nitrogenados. Debido a esto el proceso de HDN se vuelve sumamente importante en el hidroprocesamiento de crudos.

En cuanto al mecanismo para este proceso se sabe que la hidrogenación de anillos que contienen nitrógeno ocurre antes de la ruptura del enlace C-N, esto es con el fin de reducir el valor tan alto de la energía de enlace C-N de los heterociclos (C=N, 615 kJ/mol contra C-N, 305 kJ/mol)⁸.

La degradación de compuestos nitrogenados a amoníaco e hidrocarburos, consume una gran cantidad de hidrógeno, y cualquier mejora al catalizador comúnmente usado se reflejará en el abatimiento de costos en este proceso. Desde el punto de vista ecológico, los óxidos de azufre y nitrógeno contribuyen en la misma proporción al fenómeno conocido como lluvia ácida:

pero además, los óxidos de nitrógeno son los principales responsables del llamado "efecto invernadero" y de la producción de ozono a nivel de la tropósfera, el cual daña el tejido y la función pulmonar y sensibiliza los pulmones a otros agentes irritantes⁹.

La reactividad⁵ de los anillos nitrogenados disminuye así: quinolina>piridina>isoquinolina>indol>pirrol. En general los efectos estéricos no se observan en HDN. Esto se atribuye a que la ruptura del enlace C-N y la remoción de nitrógeno ocurre necesariamente después de la hidrogenación del anillo, lo que origina que el sistema ya no sea aromático.

Así pues, para los dos tipos de reacciones de hidrogenación mencionadas anteriormente se puede concluir que la importancia de encontrar un catalizador para HDN es precisamente que es deseable reducir costos de producción, ya que el tener que hidrogenar antes de llevar a cabo la HDN hace al proceso sumamente caro, por lo que es importante tratar de activar el enlace C-N de un modo eficiente. En cuanto a los tiofenos es importante tratar de activar el enlace C-S de los metil derivados de los compuestos azufrados, especialmente en donde el impedimento estérico para la aproximación al enlace C-S es mayor.

A continuación se presentan algunos antecedentes de la bibliografía directamente relacionados con el presente trabajo.

2. ANTECEDENTES

Un camino para entender el mecanismo de los tiofenos en HDS y además investigar su estructura y reactividad es mediante el uso de modelos. Los modelos son compuestos organometálicos, y estos resultados pueden ser o no relevantes en las reacciones hechas bajo condiciones catalíticas, sin embargo proveen ejemplos realistas de cómo estas moléculas se pueden adsorber o reaccionar, además ayudan a entender cómo estos procesos ocurren en un catalizador. Estos estudios pueden ayudar a proponer mecanismos razonables o sugerir cómo ocurren las reacciones de HDS. Además, la falta de conocimientos mecanísticos en este proceso constituye una seria limitación al diseño de mejores catalizadores y como la reacción de HDS es un proceso muy complicado, se usan modelos simplificados (organometálicos), para entenderlo¹⁰.

En virtud de la gran cantidad de información existente en la bibliografía, en la siguiente sección se presentan algunas de las reacciones que se consideran relevantes para el presente trabajo. Se escogieron los casos más representativos en cuanto a la ruptura del enlace C-S de tiofenos y formación de tiometalaciclos, y los casos reportados a la fecha, de reacciones de interacción de metales con metil-tiofenos, metil-benzotiofenos, metil-dibenzotiofenos y dimetil-dibenzotiofenos. Asimismo se presentan los casos de ruptura de enlaces C-N en sistemas nitrogenados.

Para revisiones exhaustivas del tema se pueden consultar los trabajos de Angelici¹¹, Bianchini¹², Rauchfuss¹³ y Sánchez-Delgado⁴

2.1 Modo de enlace de los tiofenos.

Los tiofenos, antes de ocurrir la ruptura del enlace C-S, se pueden coordinar a los centros metálicos de compuestos organometálicos de diferentes maneras⁴, algunos ejemplos se muestran en la Figura 2.1:

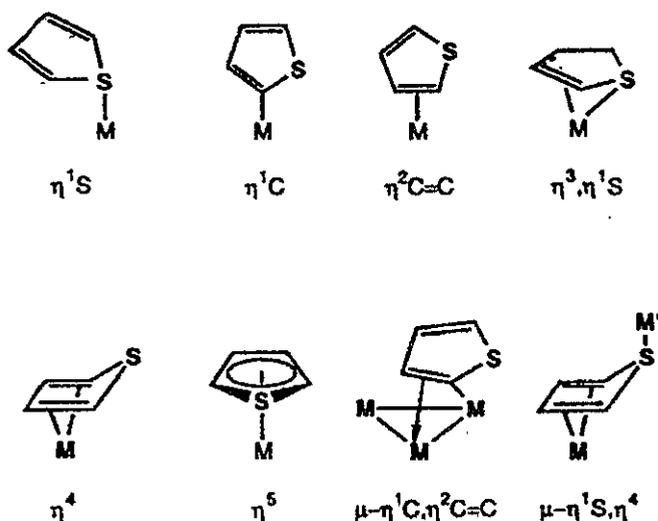


Figura 2.1. Modos de enlace del tiofeno.

Se han hecho cálculos teóricos de algunos compuestos con tiofeno coordinado de manera η^5 y η^1 , y se ha encontrado que las dos formas de

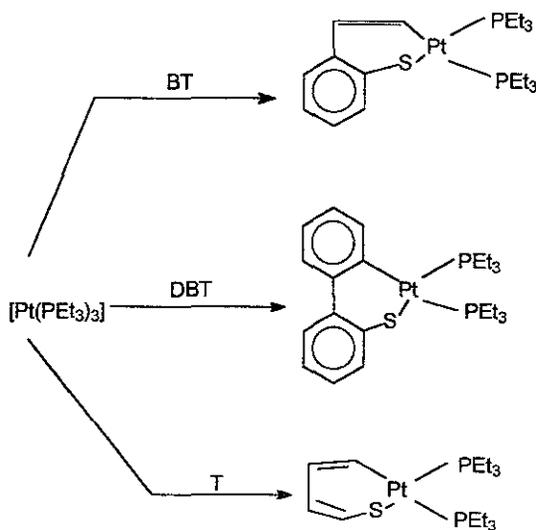
coordinación son favorables termodinámicamente, pero la forma η^5 posee una mayor estabilización; también se sabe que en las especies enlazadas de manera Π , el LUMO corresponde al orbital C-S de antienlace, lo cual ayuda a predecir la ruptura del enlace C-S por ataques nucleofílicos. El modo de enlace η^1 , produce una activación modesta o ninguna de los enlaces C-S o C=C del tiofeno respectivamente.

En el caso del BT y DBT⁴, la mayoría de los compuestos conocidos están enlazados al metal de manera η^6 a través del anillo bencénico, y esto activa al anillo a sufrir ataques nucleofílicos. Existen algunos ejemplos de compuestos η^1 -S-BT y η^1 -S-DBT bien caracterizados y se han propuesto estructuras del tipo η^2 (C=C) (ver Figura 2.1) en algunos equilibrios en disolución. No se ha observado la forma η^5 en BT.

2.1.1. Activación del enlace C-S de tiofenos.

El modo de enlace que más interesa en este estudio es la formación de tiometalaciclos debidos a la ruptura del enlace C-S, y por eso se presentan algunos antecedentes importantes para este trabajo.

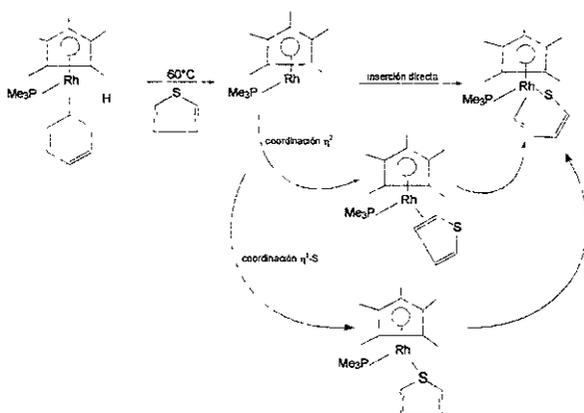
a) Es precisamente en nuestro grupo de investigación¹⁴, en donde se reporta la formación de tiaplatinaciclos de T, BT y DBT, por reacción del $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con los respectivos tiofenos, en donde se observa la inserción del platino en el enlace C-S dando lugar a un anillo de seis miembros, como se muestra en el Esquema 2 1.



Esquema 2.1. Tioplatinácidos de T, BT y DBT.

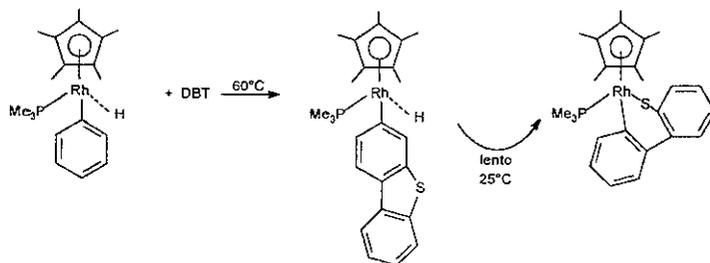
b) Jones¹⁵ y colaboradores reportan la reacción de $[Cp^*Rh(PMe_3)(H)(Ph)]$ con tiofeno para dar el producto de inserción C-S, como se ve en el Esquema 2.2.

La reacción empieza con la eliminación reductiva de benceno, lo cual da un intermediario coordinativamente insaturado, que se coordina rápidamente con el tiofeno, aquí se sugiere que la inserción del rodio al enlace C-S, ocurre por la formación de los intermediarios η^2 y η^1 .



Esquema 2.2. Reacción de $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{H})(\text{Ph})]$ con tiofeno.

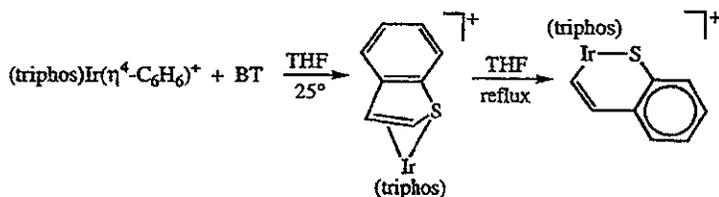
El compuesto $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{H})(\text{Ph})]$ reacciona también con BT y DBT para dar los respectivos metalaciclos. En el Esquema 2.3, se ilustra solamente la reacción con DBT, ya que la reacción con BT es similar.



Esquema 2.3. Reacción de $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{H})(\text{Ph})]$ con DBT.

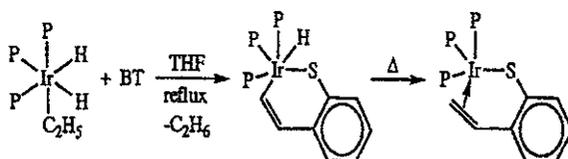
En donde también se obtiene el producto de inserción C-H, el cual lentamente cambia al producto de inserción C-S.

c) Otro ejemplo es el reportado por Bianchini y Sánchez-Delgado¹⁶, en el cual el complejo $[(\text{triphos})\text{Ir}(\eta^4\text{-benceno})]^+$ reacciona con tiofeno y dibenzotiofeno para dar los complejos iridiatiabenceno. En este caso el fragmento $[(\text{triphos})\text{Ir}]^+$, tiene una cuenta de $14 e^-$ y es generado por disociación de benceno como se ilustra en el Esquema 2.4:



Esquema 2.4. Reacción de $[(\text{triphos})\text{Ir}(\eta^4\text{-benceno})]^+$ con BT.

d) Otro ejemplo de este tipo de reacciones¹⁷, la adición de BT al compuesto $[(\text{triphos})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{Et})]$ el cual por eliminación reductiva de etano da directamente el producto de apertura del anillo, mismo que al calentar convierte en el 2-vinilbencenotiolato, Esquema 2.5.



Esquema 2. 5. Reacción de $[(\text{triphos})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{Et})]$ con BT.

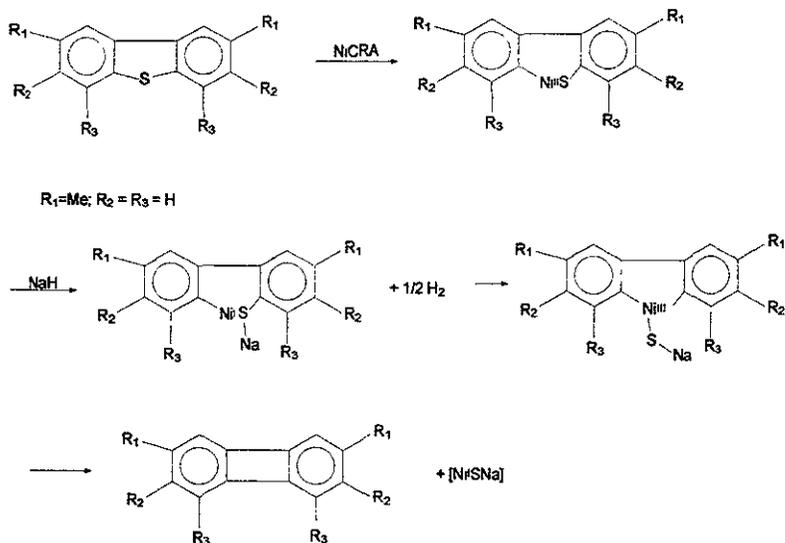
2.1.2. Activación del enlace C-S de tiofenos sustituidos.

Los efectos de los sustituyentes en HDS del tiofeno, benzo- y dibenzotiofeno muestran las siguientes tendencias generales: los grupos sustituyentes en el carbón vecino al átomo de azufre retardan la reacción de HDS significativamente. Los sustituyentes lejanos al átomo de azufre aumentan o poco afectan a la reactividad. La explicación a lo anterior es que en el primer caso, este efecto es debido a la inhibición de la ruptura del enlace C-S o a la adsorción de sustratos por el impedimento estérico de los sustituyentes cercanos al átomo de azufre, en el segundo caso, el aumento

de la actividad es debida al incremento en la densidad electrónica en el átomo de azufre, por el efecto inductivo de los metilos.

Algunos trabajos recientes con metil-tiofenos son los siguientes (se incluye también un trabajo hecho con selenofeno, ya que este compuesto se utiliza en reacciones con metil-tiofenos):

i) Caubère¹⁸, et al; diseñaron y utilizaron el complejo de níquel (NiCRA) en reacciones de desulfurización de moléculas orgánicas. El compuesto de níquel (NiCRA) fue sintetizado a partir de NaH/alcohol amílico/acetato de níquel, del cual no se da su caracterización. Este compuesto se hizo reaccionar con diferentes moléculas azufradas, entre ellas el DBT y sus derivados metilados, siguiendo las reacciones por cromatografía de gases. Hubo desulfurización y en cuanto a la reactividad del DBT y sus derivados se encontró la siguiente secuencia de reactividad: DBT > 2,8-Me₂-DBT > 3,7-Me₂-DBT >> 4,6-Me₂-DBT en donde se pone en evidencia la poca reactividad del dimetil-dibenzotiofeno substituido en las posiciones 4 y 6.

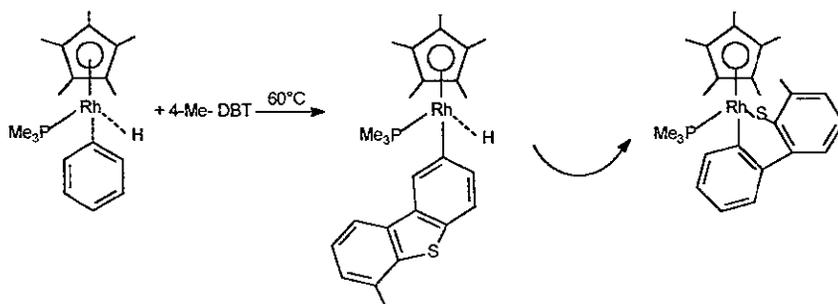
Esquema 2.6. Reacción de NiCRA y Me₂-DBT.

ii) Otro de los trabajos en esta línea de investigación, es la síntesis y caracterización de varios complejos η^1 de selenofeno (el análogo del tiofeno) del tipo $[\text{CpRu}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\eta^1\text{-SeIn})]\text{BF}_4$, en donde SeIn = selenofeno, 2-Me-selenofeno y 2,5-dimetil-selenofeno¹⁹; a continuación se ejemplifica lo anterior con la reacción del selenofeno:



iii) Otro ejemplo de activación C-S de metil derivados de tiofenos es el trabajo reportado por Jones²⁰, en este artículo se informa la reacción del compuesto de 16 e⁻, [(C₅Me₅)Rh(PMe₃)] con varios dibenzotiofenos sustituidos para dar un matalacido de 6 miembros. Se estudió la regioselectividad en la inserción C-S y se encontró que ésta es dirigida por factores estéricos.

Por ejemplo, en la reacción del compuesto de rodio con el 4-Me-DBT, se obtiene lo siguiente:

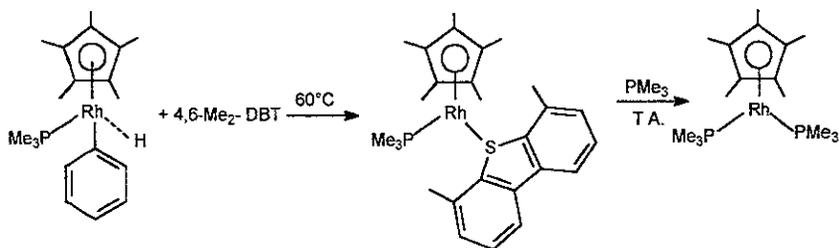


Esquema 2.7. Reacción de [(C₅Me₅)Rh(PMe₃)] con 4-Me-DBT.

donde se observa inicialmente la activación C-H, cuyo producto de inserción C-S se obtiene después de un tiempo mayor de reacción.

En el caso del 4,6-Me₂-DBT, no hubo ruptura del enlace C-S, pero sí se aisló un compuesto η^1 -S al tiofeno (Esquema No. 2.8), lo cual es explicado, otra

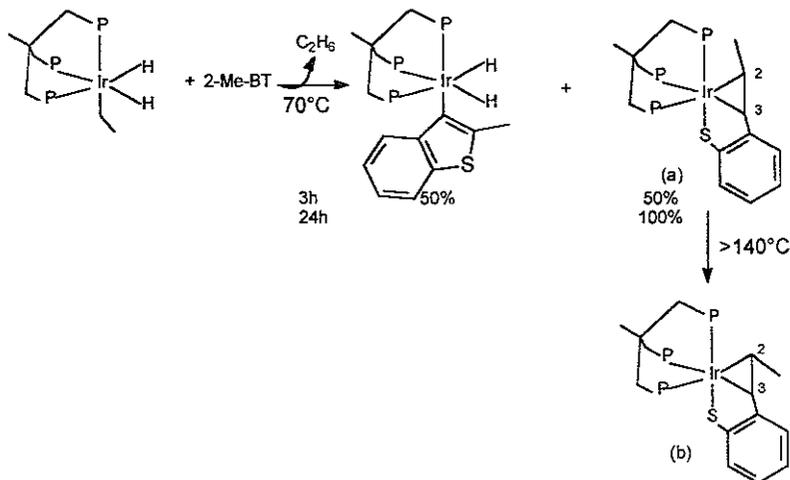
vez, por el impedimento estérico que provocan los metilos para que ocurra el ataque al enlace C-S.



Esquema 2.8. Compuesto η^1 -S con 4,6- Me_2 -DBT.

En casi todos los metalaciclos obtenidos se observa activación C-H durante los primeros momentos de la reacción aunque no se pudieron determinar los sitios específicos de activación. Al final siempre se obtienen los productos de adición oxidante al enlace C-S de los tiofenos.

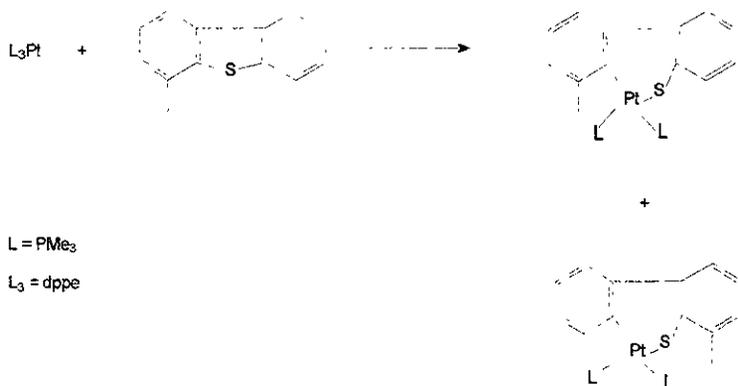
iv) Otro trabajo relevante, publicado por Bianchini²¹, es en el que se hizo reaccionar $[(\text{triphos})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_2\text{H}_5)]$ con 2,5- Me_2 -T, 2- Me -BT y 4,6- Me_2 -DBT. El compuesto de iridio sufre la eliminación reductiva de etano, con lo cual se obtiene un fragmento de 16 e^- muy reactivo, $[(\text{triphos})\text{IrH}]$, que es capaz de adicionarse oxidativamente a varios enlaces incluyendo C-H y C-S. En el caso del 2- Me -BT se tiene la siguiente reacción:



Esquema 2.9. Reacción de $[(\text{triphos})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_2\text{H}_5)]$ con 2-Me-BT.

Hay inserción en los enlaces C-H y C-S en reacciones paralelas, en donde después de calentar a 70°C por 24 hrs., sólo se observa el producto de inserción C-S. El isómero (b) se forma al calentar la muestra por medio de un mecanismo no explicado hasta ahora. EL 2,5-Me₂-T sigue un patrón muy similar al del 2-Me-BT. En el caso del 4,6-Me₂-DBT sólo se obtuvo activación C-H, en un rango de temperaturas de reacción de 70 a 120° , en donde de nuevo se pone de manifiesto el impedimento estérico de los metilos para que haya activación C-S.

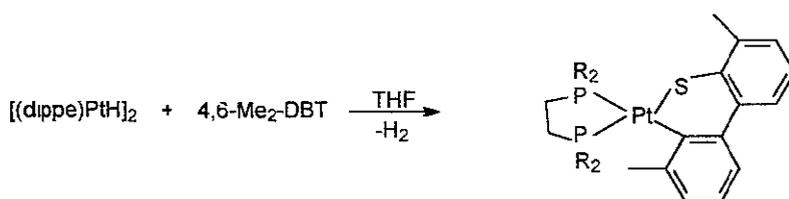
v) Otro trabajo relacionado con metil-tiofenos es el reportado por nuestro grupo de investigación²², en este estudio se sintetizan tiometalaciclos con 4-Me-DBT, como se muestra a continuación:



Esquema No. 2.10. Reacción de PtL_3 con 4-Me-DBT.

En el esquema anterior se observa que con ambas fosfinas (PMe_3 y $dppe$), se obtiene una mezcla de isómeros en proporción 1:1; también se reporta que la reacción de desulfuración de estos tiometalaciclos, en presencia de alúmina ácida, da como productos bifenilo o 3-metil-bifenilo, según sea el tiofeno de partida; además el rendimiento de los productos orgánicos es 50% mayor comparado con la misma reacción hecha sin utilizar alúmina.

vi) Finalmente, otro trabajo reportado por Jones²³, relacionado a la activación C-S de metil derivados, es donde se informa el primer ejemplo de inserción C-S en el 4,6-Me₂-DBT, utilizando el compuesto [(dippe)PtH]₂, como se muestra a continuación:



Esquema 2.11. Reacción de [(dippe)PtH] con 4,6-Me₂-DBT.

El tioplatinacilo del esquema 2.11, al ser tratado con un exceso de [(dippe)PtH]₂ a 160° da el 3,3'-dimetil-bifenilo.

También se reporta la síntesis del tioplatinacilo con DBT y 4-Me-DBT, en este último caso, sólo hay inserción C-S en el anillo no sustituido.

Es importante señalar que, a la fecha, sólo este ejemplo de Jones y el reportado en este trabajo de tesis, son los únicos ejemplos que existen informados de activación C-S con el 4,6-dimetildibenzotiofeno.

2.2.- Hidrodenitrogenación.

Se han hecho estudios de HDN principalmente en catálisis heterogénea y la incógnita que permanece es cómo se une el compuesto nitrogenado a la superficie del catalizador.

Estudios en fase homogénea que involucran complejos de metales de transición, representan la mejor aproximación para obtener información mecanística de los pasos elementales involucrados, aunque a la fecha, estos trabajos no son tan numerosos y detallados como los que existen para HDS. La mayoría de la información actual acerca de HDN, se basa en información estructural y de reactividad que se obtiene de estudios hechos en fase homogénea, en particular se ha obtenido información en cuatro aspectos importantes: modos de enlace entre heterociclos de nitrógeno y centros metálicos, reactividad de heterociclos de nitrógeno coordinados, proposición de intermediarios en hidrogenación de heterociclos de nitrógeno coordinados e inserción de metales en enlaces C-N⁹.

2.2.1. Modos de enlace de heterociclos de nitrógeno

Los estudios en fase homogénea han demostrado que la basicidad del átomo de nitrógeno en los heterociclos determinan en buena medida el modo de enlace a los sitios metálicos.

Los modos de enlace conocidos para la piridina se muestran en la Figura 2.2.

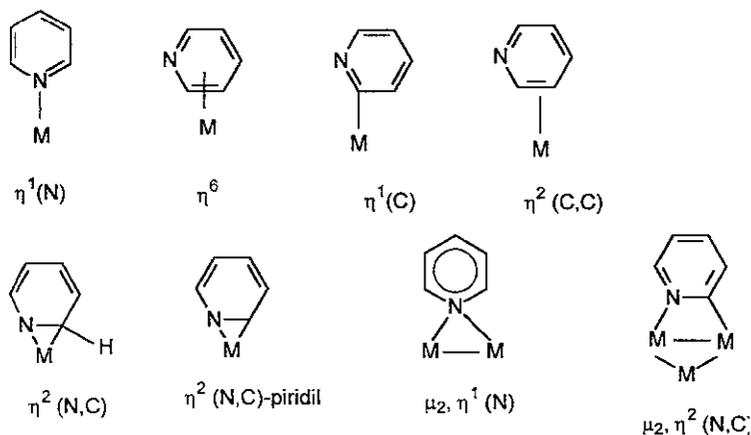


Figura 2.2. Modos de enlace de piridina.

Los modos de coordinación de la quinolina conocidos, son muy parecidos a los de la piridina. Tanto en la piridina como en la quinolina, el modo de coordinación más común es el η^1 y no hay ningún ejemplo de coordinación $\eta^2(\text{C}=\text{C})$ ni η^6 en el anillo que contiene al heteroátomo en la quinolina, lo cual se ilustra en la Figura 2.3.

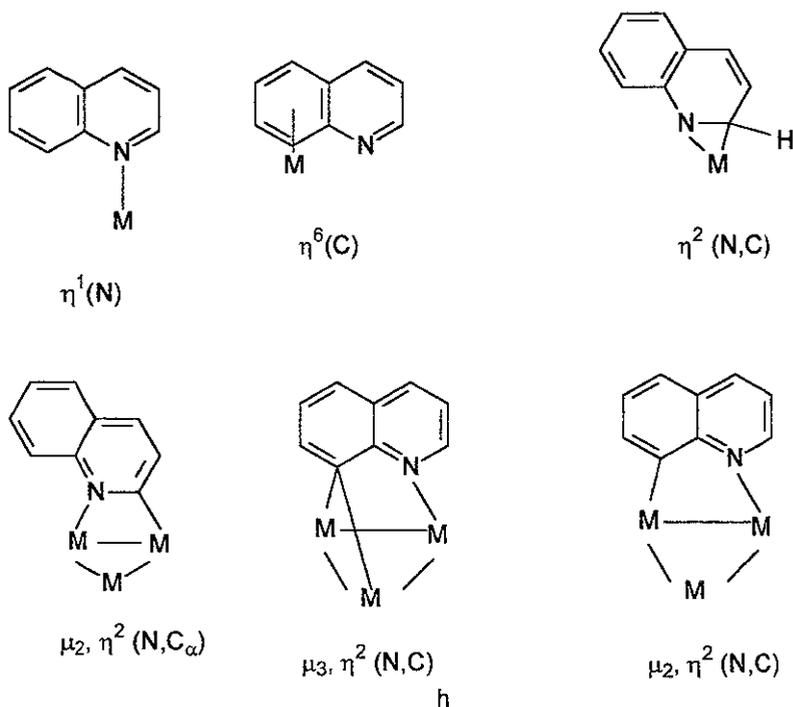
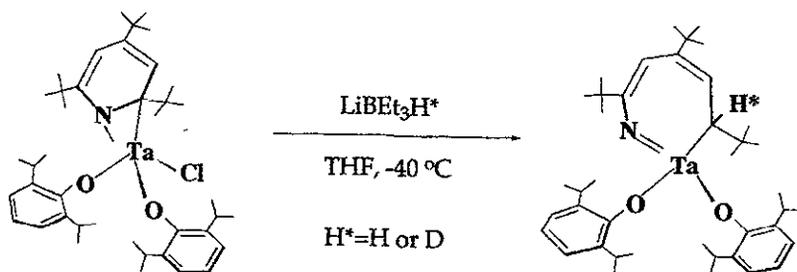


Figura 2.3. Modos de enlace de la quinolina.

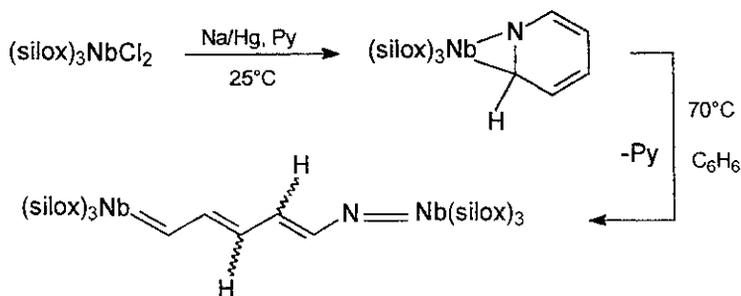
En cuanto a la formación de metalaciclos con anillos nitrogenados, el primer ejemplo reportado fue el de Wigley²⁴ en 1992, quien encontró que la reacción entre el $[\eta^2(\text{N,C})\text{-}2,4,6\text{-NC}_5^t\text{Bu}_3\text{H}_2]\text{Ta}(\text{OAr})_2\text{Cl}$, ($\text{Ar} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Pr}_2$) con LiBEt_3H , da el producto de ruptura de enlace C-N que se muestra en el Esquema 2.12:



Esquema 2.12. Apertura del enlace C-N de piridina sustituida.

Lo que es notable de esta reacción es que ha ocurrido la ruptura del enlace C-N de la piridina, sin que ésta hubiese estado hidrogenada en forma parcial o total, como prerequisite a dicha ruptura.

Otro caso de apertura del anillo de la piridina, ha sido reportado por Wolczanski⁹ en 1997, quien utilizó un compuesto de niobio en bajo estado de oxidación, $[(\text{silox})_3\text{NbCl}_2]$ el cual se enlaza a la piridina de manera η^2 (N,C), el cual presenta inserción al enlace C-N por termólisis en benceno a 70°C , como se muestra en el esquema 2.13



Esquema 2.13. Apertura de enlace C-N en piridina.

La reacción da 0.5 equivalentes de piridina y 0.5 equivalentes de $[(\text{silox})_3\text{Nb}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CHN}=\text{Nb}(\text{silox})_3]$ como una mezcla de isómeros *cis.cis-*, *trans.cis-*, *trans.trans-*, y *cis.trans-*.

OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es contribuir al entendimiento de los pasos elementales involucrados en los procesos de HDS y HDN, mediante el uso de compuestos con metales de transición.

HIPOTESIS

Debido a la importancia de la remoción de azufre y nitrógeno de los crudos y toda vez que ha sido posible hacer interaccionar moléculas tiofénicas y nitrogenadas con diferentes metales de transición, con el fin de desulfurar y denitrogenar después de la formación de los complejos metálicos adecuados, se pretende utilizar en este trabajo el $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, ya que este compuesto ha podido formar tiometalacidos con tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno, y es posible que los forme también con los derivados metilados de los mismos.

Si el $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ no forma metalacidos con los derivados metilados de los tiofenos ni con ligantes nitrogenados, sería adecuado utilizar otro compuesto metálico. Para esto se podría utilizar otro metal de la triada que fuera más reactivo, como por ejemplo el níquel.

3. DISCUSION DE RESULTADOS

3.1. REACCIONES CON BENZOTIOFENOS

3.1.1. Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 3-metil-benzotiofeno.

El esquema del tioplatinacilo (1) obtenido de esta reacción se muestra a continuación:



Esquema 3.1. Reacción entre $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ y 3-metil-benzotiofeno.

La estructura que se propone para el tioplatinacilo $[\text{Pt}(3\text{-Me-BT})(\text{PEt}_3)_2]$ (1) se basa en los siguientes resultados de diferentes técnicas espectroscópicas y de microanálisis:

- Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear de fósforo es particularmente útil en la caracterización de estos compuestos; en el espectro que se muestra en la Figura 3.1 (página 33), se tienen dos señales importantes que corresponden

a los dos fósforos unidos al platino. Son dos señales porque los fósforos son diferentes, uno corresponde al fósforo (P_1) *trans* al carbono en $\delta = 1.8$ ($^1J_{Pt-P} = 1738$ Hz) y la otra señal corresponde al fósforo (P_2) *trans* al azufre en $\delta = 10.5$ ($^1J_{Pt-P} = 3147$ Hz), además cada una de estas señales aparece dobleteada ya que cada fósforo está acoplado a su vecino ($^2J_{P-P} = 21$ Hz). A cada una de estas señales se le asocian dos señales con el 33 % de la intensidad respecto a la mayor (dando un *pseudotriplete*), lo cual es típico de los sistemas que contienen platino y son conocidos como satélites del platino, pues este elemento tiene un isótopo activo (^{195}Pt , espín $\frac{1}{2}$) con el 33 % de abundancia.

Los datos de resonancia magnética de protón del espectro de la Figura 3.2 (página 34); se resumen en la Tabla 3.1. Las asignaciones corresponden a la numeración seguida en el Esquema 3.1:

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
1.1 y 1.9	multiplétes	30 H, Et-P
2.47	singulete	3H, CH ₃ -BT
7.0-7.05	multipléte	2H, H(5),H(6)
7.2-7.3	dd	H(2)
7.5	dd	H(4), 3J 8Hz, 4J 2Hz
7.86	dd	H(7), 3J 8Hz, 4J 2Hz

Tabla 3.1. Datos de RMN - 1H del compuesto $\{Pt(3-Me-BT)(PEt_3)_2\}$ (1).

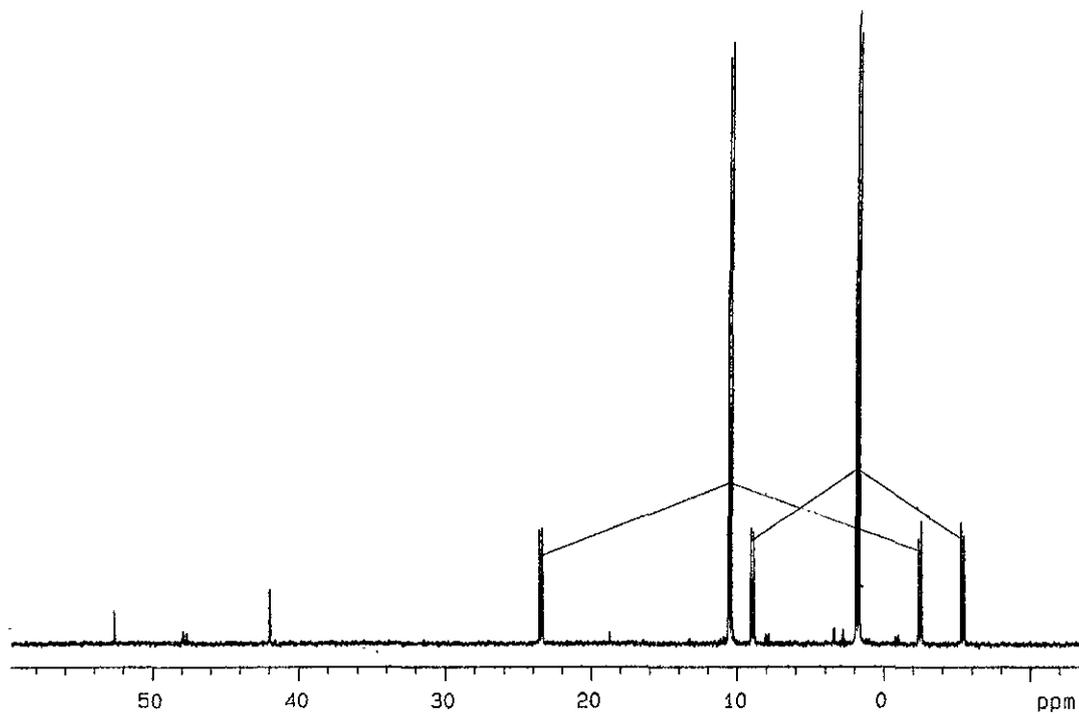


Figura 3.1. RMN- ^{31}P de $[\text{Pt}(3\text{Me-BT})(\text{PEt}_3)_3]$ (1) en CDCl_3 .

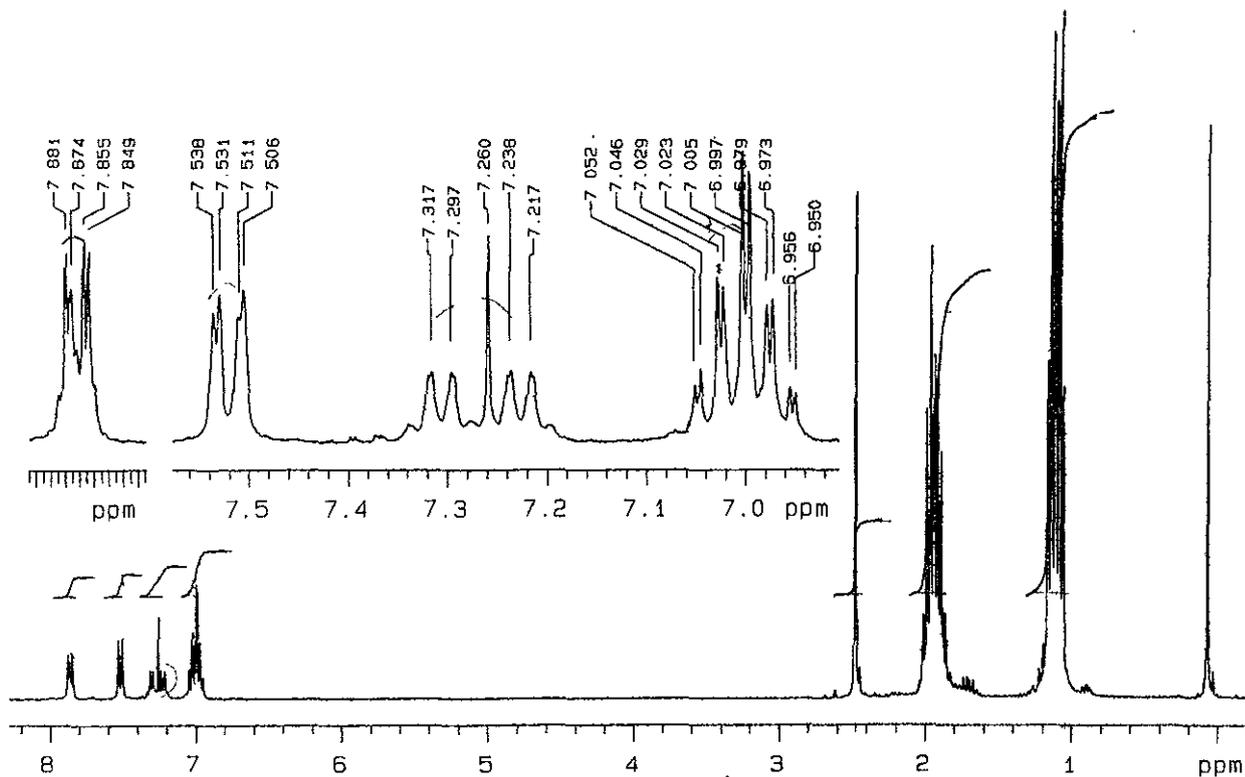


Figura 3.2. RMN- ^1H de $[\text{Pt}(\text{3Me-BT})(\text{PEt}_3)_2]$ (1). en CDCl_3 .

Los datos de resonancia magnética de ^{13}C desacoplado de hidrógeno, Figura 3.3 (página 36), se muestran en la Tabla 3.2. Ver Esquema 3.1 para la numeración seguida en las asignaciones:

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
8.3	doblete	CH_3 , Et-P
15.5-16.6	multiplete	$-\text{CH}_2\text{-P}$
28.9	singulete	$\text{CH}_3\text{-BT}$
121.7	singulete	CH, C(4)
123.5	singulete	CH, C(5)
126.4	singulete	CH, C(6)
129.2	singulete	CH, C(7)
130.2	singulete	C
130.3	singulete	C
131.4	dd	$\text{CH}, {}^2J(\text{Pt-transC}) 85$ $\text{Hz}, {}^2J(\text{P-cisC}) 8 \text{ Hz}$
139.7	singulete	C

Tabla 3.2. Datos de RMN – ^{13}C de $[\text{Pt}(3\text{-Me-BT})(\text{PEt}_3)_2]$ (1).

Resulta de particular interés la señal ubicada en 131.4 ppm, correspondiente al átomo de carbono terciario directamente unido a platino, el cual muestra los acoplamientos *cis* y *trans* a fósforo (${}^2J = 8 \text{ Hz}$ y 85 Hz respectivamente). Esta señal correlaciona con el protón en aproximadamente 7.26 ppm, el cual a su vez presenta los acoplamientos antes referidos (${}^3J = 6.1 \text{ Hz}$ y 23 Hz respectivamente)

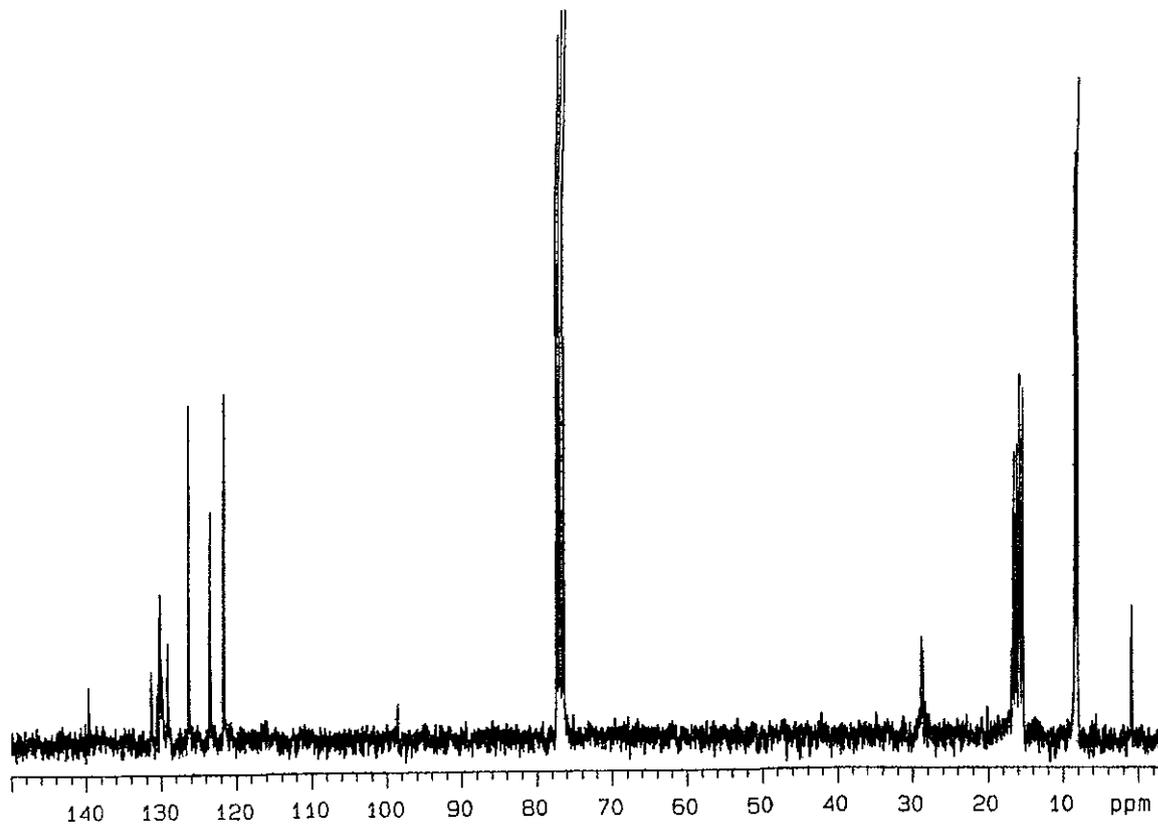


Figura 3.3. RMN- ^{13}C del compuesto $[\text{Pt}(3\text{-Me-BT})(\text{PEt}_3)_2]$ (1) en CDCl_3 .

• Análisis Elemental

Los datos de análisis elemental de este y todos los tioplatinácidos reportados en este trabajo se encuentran en la Tabla 3.3.

Compuesto	Calculado			Experimental		
	% C	% H	% S	% C	% H	% S
[Pt(3-Me-BT)(PEt ₃) ₂] (1)	43.5	6.6	5.5	42.7	6.4	5.1
[Pt(2-Me-BT)(PEt ₃) ₂] (2)	43.5	6.6	5.5	43.5	6.7	5.3
[Pt(Et ₃ P)(C,μ-S-C ₉ H ₈) ₂] (3)	39.0	5.0	6.9	38.8	5.1	7.0
[Pt(4Me-DBT)(PEt ₃) ₂] (4) y (5)	47.7	6.4	5.1	48.0	6.5	5.3
[Pt(1,9-Me ₂ -DBT)(PEt ₃) ₂] (6)	48.5	6.6	4.9	48.6	6.4	5.1
[Pt(4,6-Me ₂ -DBT)(PEt ₃) ₂] (8)	48.5	6.6	5.0	48.4	6.6	5.3

Tabla 3.3. Datos de análisis elemental de los tioplatinácidos reportados.

• Difracción de rayos x

Se pudo obtener un cristal adecuado para su estudio de difracción de rayos X, cuya estructura se muestra en la Figura 3.4:

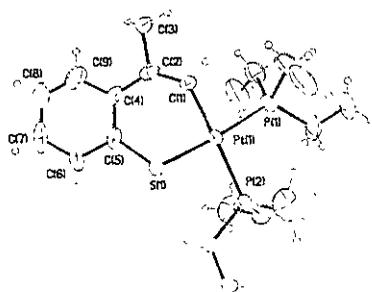


Figura 3.4. Estructura molecular de [Pt(3-Me-BT)(PEt₃)₂] (1).

Una selección de longitudes de enlace y de ángulos se enlistan en la Tabla 3.4:

Pt(1) – C(1)	2.034 (12) Å	Pt(1) – S(1)	2.280(4) Å
Pt(1) – P(1)	2.294(4) Å	Pt(1) – P(2)	2.344(3) Å
S(1) – C(5)	1.729(14) Å	C(1) – C(2)	1.34(2) Å
C(1)-Pt(1)-P(1)	85.1(4) °	C(1)-Pt(1)-S(1)	89.3(4) °
P(1)Pt(1)S(1)	174.18(14) °	C(1)-Pt(1)-P(2)	176.8(4) °
P(1)-Pt(1)-P(2)	97.84(14) °	S(1)-Pt(1)-P(2)	87.77(13) °
C(5)-S(1)-Pt(1)	115.0(5) °	C(1)-C(2)-C(4)	129.7(14) °

Tabla 3.4. Datos de longitudes de enlace y ángulos de [Pt(3-Me-BT)(PEt₃)₂].

La molécula de benzoplatinociclo es casi planar, con un ángulo diedro de 17.6(6)° entre el plano formado por los átomos C(1)-Pt-S y el plano S-C(5)...C(2)-C(1). La geometría de coordinación del platino es cuadrada plana (desviación rms del plano P₂SC, 0.028 Å, con un desplazamiento del platino de 0.005 Å), lo cual se confirma con los siguientes datos: P(1)-Pt-P(2), 97.84(14)°; S(1)-Pt-P(2), 87.77(13)°; S(1)-Pt-C(1), 89.3(4)°; P(1)-Pt-C(1), 85.1(4)°. El ángulo P(1)-Pt-P(2) es mayor de 90° debido probablemente a una importante repulsión estérica entre los sustituyentes de las fosfinas, consecuentemente los otros tres ángulos son más pequeños.

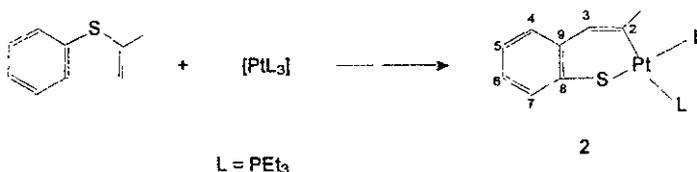
Así mismo, otros datos interesantes son las longitudes de enlace siguientes: Pt-S(1), 2.280(4) Å; Pt-C(1), 2.034(12) Å, Pt-P(1), el cual es *trans* a S(1), 2.280(4) Å; y Pt-P(2), el cual es *trans* a C(1), 2.344(3) Å, es importante

señalar que estos últimos valores de longitud de enlace están de acuerdo con los datos obtenidos por resonancia de fósforo ya que el valor de la constante de acoplamiento Pt-P del fósforo *trans* al carbono es menor al valor de la constante de acoplamiento Pt-P del fósforo *trans* al azufre.

Todas las demás distancias y ángulos de la molécula son idénticos o muy parecidos a otros complejos de platino de benzotiofeno sin sustituyentes^{14,25}.

3.1.2. Reacción de $[Pt(PEt_3)_3]$ con 2-metil-benzotiofeno.

El esquema de esta reacción se muestra a continuación:



Esquema 3.3. Reacción de 2-Me-BT con $[Pt(PEt_3)_3]$.

Para proponer la estructura de $[Pt(2-Me-BT)(PEt_3)_2]$ (2) se tienen los siguientes datos.

- Resonancia Magnética Nuclear

Del mismo modo que en el caso anterior, la resonancia de fósforo resulta muy útil para la identificación del metalacido, en el espectro se observan dos señales relacionadas con dos tipos de fósforo, el *trans* a carbono (P_1), δ en 6.05 y 1J (Pt-P) = 1754 Hz, y la señal correspondiente al fósforo *trans* a azufre (P_2) en δ = 10.8 y 1J (Pt-P) = 3247 Hz, y 2J (P-P) = 16 Hz.

Los datos de RMN- 1H se resumen en la Tabla 3.5, el disolvente utilizado fue tolueno- d_6 . Para la numeración seguida en las asignaciones, ver Esquema 3.3:

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
0.56-1.9	multiplete	30H, Et-P
2.1	singulete ancho	3H, CH ₃ -BT
6.6	singulete	H(3)
7.05-7.12	multiplete	H(5), H(6)
7.44	doblete	H(4), $^3J_{(H+H)}$ 8 Hz
7.47	doblete	H(7), $^3J_{(H+H)}$ 8 Hz

Tabla 3.5. Datos de RMN- 1H para [Pt(2-Me-BT)(PEt₃)₂] (2).

Los datos de resonancia magnética de ^{13}C se muestran en la Tabla 3.6, disolvente usado, tolueno- d_6 . Para la numeración seguida en las asignaciones ver Esquema 3.3.

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
8.0	doblete	CH ₃ , Et-P
15.1-16.8	multipléte	-CH ₂ -P
28.5	doblete	CH ₃ -BT, ³ J _{P-C} 8 Hz
121.5	singulete	C (4)H
123.4	singulete	C (5)H
126.4	singulete	C (6)H
129.2	singulete	C (7)H
130.0	singulete	C (9)
131.0	dd	C (2), ² J _{P-transC} 90 Hz; ² J _{P-cisC} 9 Hz; ¹ J _{Pt-C} no se observa
139.8	singulete	C (8)

Tabla 3. 6. Datos de RMN-¹³C para [Pt(2-Me-BT)(PEt₃)₂] (2).

La comparación directa de los datos aquí presentados, con los encontrados para el compuesto análogo discutido en la sección anterior (3.1.1), permiten establecer la similitud entre ambas estructuras; particularmente se puede resaltar la existencia de dos átomos de fósforo no equivalentes y en ¹³C, la señal en 131.0 ppm que presenta los acoplamientos *cis* y *trans* a fósforo (9 y 90 Hz respectivamente), se asigna al carbono cuaternario directamente unido al platino.

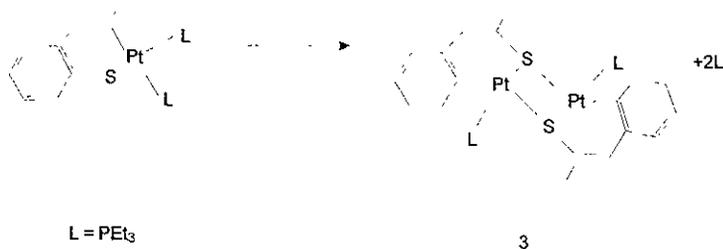
Es importante señalar que el rendimiento de la reacción para este tioplatinociclo (2) es de 38 %, mientras que para el sintetizado con 3-metil-benzotiofeno (1) es del 77 %, esto ilustra la influencia en reactividad al tener

un metilo en una posición cercana al azufre, posiblemente debido al impedimento estérico del metilo cercano.

El compuesto (2) es relativamente estable en condiciones normales, sin embargo en disolución se transforma lentamente en el siguiente compuesto bimetálico.

3.1.3 Bimetálico

El compuesto $[Pt(2-Me-BT)(PEt_3)_2]$ (2) en disolución de tolueno sufre un reordenamiento lento para dar el compuesto bimetálico $[[Pt(PEt_3)_2]Pt(C, \mu-S-C_9H_8)_2]$ (3), que se muestra en el Esquema 3.4:



Esquema 3.4. Compuesto bimetálico $[[Pt(PEt_3)_2]Pt(C, \mu-S-C_9H_8)_2]$ (3).

- Difracción de rayos X

El compuesto (3) fue caracterizado por difracción de rayos X (Figura 3.5) y se observa que hubo pérdida de una fosfina durante el proceso; este tipo de

transformación se ha observado previamente¹⁴ para el compuesto [Pt(DBT)(PEt₃)₂]. En este último caso, el proceso no fue en condiciones suaves, sino que el tioplatinacido del dibenzotiofeno se calentó a 70°C durante 12 horas. Además se han reportado otras estructuras bimetalicas para dibenzorodiotiociclos²⁶.

El isómero obtenido muestra que el platino se ha insertado en el enlace entre el carbono arílico y el azufre. Considerando que el compuesto bimetalico (3) se obtuvo al poner a cristalizar el tiometalacido (2), una posibilidad para explicar la isomerización, es que esta ocurre por medio de un mecanismo intramolecular. Este tipo de comportamiento ha sido observado previamente por Jones²⁷, quien ha estudiado la isomerización de rodioiociclos de 2-Me-BT y ha demostrado que la inserción entre el carbono arílico y el azufre es la favorecida termodinámicamente y la inserción entre el carbono vinílico y el azufre es la favorecida cinéticamente.

Por otro lado, se han hecho estudios teóricos²⁸ de varios metalacidos con BT's para elucidar la preferencia por la inserción entre los enlaces C_a-S o C_v-S de estos ligantes tiofénicos y se ha encontrado que el LUMO de los BT's tiene mayor densidad electrónica entre el azufre y el C_v que entre el azufre y el C_a, además los lóbulos de los átomos de C_v y azufre en los BT's son de antienlace y de la simetría conveniente para que un fragmento metálico con orbitales de tipo II se traslape con esta porción del LUMO de los BT's, esto da lugar a la formación de compuestos de inserción en el enlace C_v-S de los BT's. Pero también se debe considerar el SLUMO de los BT's, el cual presenta una densidad electrónica mayor sobre C_a, estos

orbitales también son de antienlace y de la simetría adecuada para interactuar con el fragmento metálico, el resultado de esta interacción puede dar lugar a los productos de inserción C_a-S ; es decir, la isomerización intramolecular, observada tanto por Jones²⁷ como en este trabajo, puede ser debida a la similitud en la geometría de los orbitales LUMO/SLUMO en los BT's y a la pequeña diferencia de energía entre los mismos.

Otro aspecto que se debe considerar es la fuerza del enlace M-C que se forma. Se sabe que la fuerza de un enlace M-C es dependiente de la contribución iónica de los átomos que lo forman y de las interacciones repulsivas de los sustituyentes del átomo de carbono al enlace M-C²⁸.

Se sabe que un enlace M-C es más iónico si el átomo de carbono tiene una hibridación sp y a la vez hay menor repulsión. Un enlace M-C es menos iónico si la hibridación del carbono es sp^3 y en este caso la interacción repulsiva es mayor. Analizando a los BT's, se tiene que tanto en el BT como en el 3-Me-BT, el C_v está unido a un carbono sp^2 y a un átomo de hidrógeno, mientras que el C_a está unido a dos carbonos con hibridación sp^2 , en este caso la contribución iónica es similar pero la repulsión es menor en el C_v que en el C_a . Para el 2-Me-BT, el C_v está unido a un carbono sp^3 y a uno sp^2 y el C_a está unido a dos carbonos sp^2 , para este ligante hay menor repulsión sobre C_a . Debido a estas consideraciones de contribución iónica y repulsión se puede explicar que se aislen compuestos en donde el metal se ha insertado entre el C_v y el azufre en BT y 3-Me-BT y compuestos en donde la inserción ha ocurrido entre el C_a y el azufre con 2-Me-BT, como el compuesto bimetálico que se muestra a continuación

En la Figura 3.5 se muestra el diagrama ORTEP del compuesto bimetalico (3):

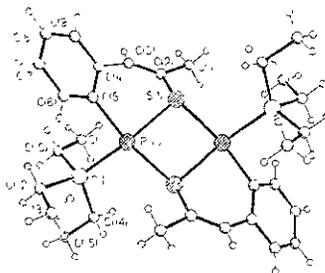


Figura 3.5. Estructura molecular de $[(Et_3P)Pt(C,\mu-S-C_9H_8)_2]$ (3)

Una selección de ángulos y longitudes de enlace se muestran en la Tabla 3.7:

Pt(1)-S(1)	2.372(6) Å	Pt(1)-P(1)	2.254(7) Å
Pt(1)-C(5)	2.040(19) Å	Pt(1)-S(1 ^a)	2.404(5) Å
S(1)-C(2)	1.806(18) Å	C(2)-C(3)	1.309(35) Å
S(1)-Pt(1)-P(1)	166.3(2)°	S(1)-Pt(1)-C(5)	86.2(7)°
P(1)-Pt(1)-C(5)	90.8(7)°	S(1)-Pt(1)-S(1 ^a)	83.6(2)°
P(1)-Pt(1)-S(1 ^a)	98.1(2)°	C(5)-Pt(1)-S(1 ^a)	169.1(7)°
Pt(1)-S(1)-C(2)	95.5(9)°	Pt(1)-S(1)-Pt(1 ^a)	96.4(2)°
C(2)-S(1)-Pt(1 ^a)	113.7(7)	C(2)-C(3)-C(4)	126.7(18)°

Tabla 3.7. Datos selectos de longitudes de enlace y ángulos del compuesto bimetalico $[(Et_3P)Pt(C,\mu-S-C_9H_8)_2]$ (3).

En base a los datos obtenidos por esta técnica, se observa que la molécula no es plana, ya que el ángulo diedro entre los planos C(2)-Pt(1)-S(1) y C(2)···C(9) es de $67.3(4)^\circ$; la geometría de coordinación del platino es casi cuadrada plana (desviación rms del plano PS₂C es de 0.029 Å, el desplazamiento del platino es 0.182 Å): S(1)-Pt(1)-S(1A) $83.6(2)^\circ$; S(1)-Pt(1)-C(5), $86.2(7)^\circ$; C(5)-Pt(1)-P(1), $90.8(7)^\circ$; P(1)-Pt(1)-S(1A), $98.1(2)^\circ$.

El ángulo formado entre los átomos P(1)-Pt(1)-S(1A) es mayor de 90 grados seguramente debido a la fuerte repulsión de los sustituyentes de las fosfinas y del grupo metilo en posición 2, consecuentemente los otros tres ángulos son más pequeños.

Los ángulos que contienen al azufre, C(2)-S(1)-Pt(1), $95.5(9)^\circ$ y C(2)-S(1)-Pt(1A), $113.7(7)^\circ$, muestran que el azufre es casi un tetraedro, con tres átomos enlazados y un par de electrones solitario como es esperado para una hibridación sp³.

Otras longitudes de enlace importantes en la molécula son: Pt(1)-S(1), 2.372(6) Å; Pt(1)-C(5), 2.040(19) Å; Pt(1)-P(1) la cual es *trans* a S(1) 2.2504(7) Å y Pt(1)-S(1A) el cual es *trans* a C(5), 2.404 (5) Å.

Se han reportado otras estructuras cristalinas de compuestos binucleares de platino, puenteados por tiolatos, incluyendo algunas de nuestro grupo de investigación²⁹ y el promedio de las longitudes de enlace Pt-S es entre 2.26 y 2.4 Å, y los ángulos internos, entre los átomos S-Pt-S fluctúan entre 80-84°; los datos de las estructuras discutidas anteriormente caen dentro de este intervalo de valores.

- Resonancia magnética nuclear

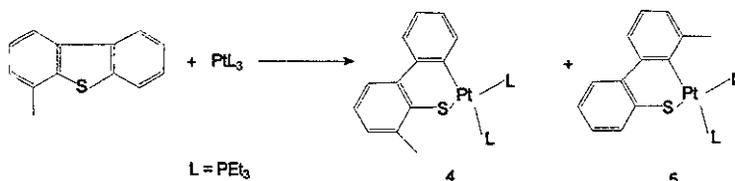
Para este complejo (3), la resonancia de fósforo (espectro 3.1, página 102, Anexo 1) obtenida de la mezcla de reacción, en la cual se fue siguiendo su transformación de tiometalaciclo a binuclear, presenta una señal en 0.8 ppm con una constante de acoplamiento Pt-P a un enlace de 2275 Hz, lo cual está de acuerdo con lo esperado para Pt(II). La señal sencilla refleja la equivalencia de las dos fosfinas. Estos datos son consistentes con los datos encontrados en estado sólido como lo muestra la estructura cristalina mostrada en la Figura 3.5.

El resto de las señales en RMN-¹H permanece prácticamente sin cambio, con respecto al compuesto (2), observándose únicamente una señal más ancha para el singulete del metilo en $\delta = 2.1$.

3.2 REACCIONES CON DIBENZOTIOFENOS.

3.2.1. Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 4-metil-dibenzotiofeno.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Esquema. 3. 6. Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ y 4-Me-DBT.

La mezcla de reacción final es de color café claro y contiene los isómeros presentados en el esquema 3. 6, en una proporción 1.6:1 (isómero 4: isómero 5).

- Resonancia magnética nuclear

Ambos isómeros se observan en el espectro de RMN^{-31}P , en benceno- d_6 como disolvente. Los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento se presentan en la siguiente tabla:

Isómero 4		
δ (ppm)	1J (Pt-P)	2J (P-P)
8.2 ^a	1771 ^a	14
10.2 ^b	3233 ^b	13
Isómero 5		
δ (ppm)	1J (Pt-P)	2J (P-P)
8.4 ^a	1746 ^a	13
10.9 ^b	3243 ^b	14

Tabla 3. 8. Datos de RMN- ^{31}P de Isómeros 4 y 5.

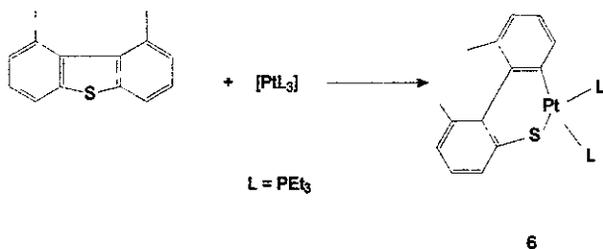
Los datos de la tabla marcados con superíndice (a) son los que se asignan a los fósforos *trans* al carbono, este elemento al tener mayor efecto *trans* que el azufre, se manifiesta con una constante de acoplamiento menor que los datos marcados con superíndice (b), el cual tiene constantes de acoplamiento mayores.

En cuanto a los datos obtenidos por RMN- 1H , se tienen dos señales importantes que corresponden a los protones de los metilos substituyentes en el DBT, los cuales se observan en 2.21 y 2.29 ppm, en una proporción 1:1.6 respectivamente y debido a que la segunda señal es la más intensa, se asigna tentativamente al isómero (4), el cual se espera que sea el favorecido por razones estéricas. Otras señales observadas son las correspondientes a los etilos de las fosfinas, en una señal múltiple que integra para 30H (0.5-1.8 ppm), y una señal múltiple en 6.8-7.8 ppm que integra para 7H, y que corresponde a los protones aromáticos de la molécula.

Otros ejemplos de mezclas de isómeros similares a los presentados anteriormente se han encontrado utilizando otras fosfinas como PMe_3 ²² y dppe ²². Las reacciones con trimetilfosfina y dppe se encuentran descritas en el capítulo 2, sección 2.3, esquema 2.10, página 23 del presente trabajo.

3.2.2. Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 1,9-dimetil-dibenzotiofeno.

Durante el desarrollo del trabajo experimental de esta tesis, el 4,6-dimetildibenzotiofeno no se encontraba disponible comercialmente (a partir del año 2000 se puede comprar a la compañía Aldrich), por lo que se sintetizó en el laboratorio. La síntesis efectuada es la reportada por Gerdil³⁰, la cual consta de una reacción de litación y después una reacción de metilación utilizando como disolvente éter etílico. Nosotros modificamos la síntesis de Gerdil utilizando una mezcla de disolventes, a saber, éter etílico-hexano (1:1); de este modo el rendimiento de la reacción aumentó considerablemente. Pero existe un inconveniente al seguir esta ruta de síntesis, el cual es, que la metilación no es selectiva y el producto metilado obtenido (específicamente con el tiofeno que se discutirá en esta parte) no es únicamente el 4,6-dimetil-dibenzotiofeno, sino que hay también dibenzotiofeno con metilos en posición, 1,9, como ha sido demostrado por Haenel et al³¹. Así pues, cuando se hizo reaccionar esta mezcla de 4,6- y 1,9-dimetil-dibenzotiofenos con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, se observó que únicamente reaccionó el 1,9-dimetil-dibenzotiofeno, de acuerdo a la siguiente reacción:



Esquema 3. 7. Reacción de $[Pt(PEt_3)_3]$ con 1,9-dimetil-dibenzotiofeno.

En otras palabras, la reacción encontrada fue el resultado de la interacción entre el Pt(0) y una impureza (subproducto) de la síntesis del 4,6-dimetil-dibenzotiofeno por el método de litiación, lo cual confirma que el impedimento estérico de los metilos cercanos al azufre es un factor importante en la reactividad del ligante tiofénico. El compuesto obtenido, (6) $[Pt(1,9-Me_2-DBT)(PEt_3)_2]$, es un sólido de color amarillo pálido con punto de fusión 136-138°C.

- Resonancia magnética nuclear

En el espectro de RMN- ^{31}P , (Anexo 1, Espectro 3.2, página 103), se observan los dos *pseudotripletos* característicos de los metalaciclos, la señal del fósforo *trans* al carbono se observa en 8.3 ppm con una 1J (Pt-P) de 1766 Hz, y la señal del fósforo *trans* al azufre en 11.0 ppm con una 1J (Pt-P) de 3221 Hz y una 2J (P-P) de 14 Hz.

Para RMN- 1H de este complejo, (Anexo 1, Espectro 3.3, página 104), se tienen los siguientes datos.

$\delta(\text{ppm})$	Multiplicidad	Asignación
0.5-1.2	multipletes	18H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P}$
1.3-1.8	multipletes	18H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P}$
2.33	singulete	$\text{CH}_3\text{-1,9-Me}_2\text{-DBT}$
2.66	singulete	$\text{CH}_3\text{-1,9-Me}_2\text{-DBT}$
6.9-7.8	multipletes	6H, H aromáticos

Tabla 3. 9. Datos de RMN- ^1H de $[\text{Pt}(1,9\text{-Me}_2\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (6).

En el espectro de RMN- ^1H se observan las señales de los etilos de las fosfinas como multipletes ya que estos grupos presentan acoplamiento a fósforo, además de que no son equivalentes, ya que uno es *trans* a carbono y el otro es *trans* a azufre, adicionalmente existen acoplamientos con el platino a dos enlaces en el caso de los etilos y a tres enlaces en el caso de los metilos.

- Rayos X

Se pudo obtener un cristal adecuado para el estudio de difracción de rayos X, del cual se muestra a continuación la estructura molecular:

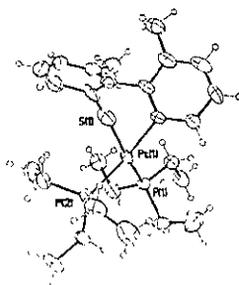


Figura 3. 6. Estructura molecular de $[\text{Pt}(1,9\text{-Me}_2\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (6).

La estructura muestra distorsiones en varios planos y ángulos similares a los reportados para el metalaciclo con dibenzotiofeno¹⁴, ya que algunos valores de distancias y ángulos son casi idénticos al metalaciclo con DBT; por ejemplo, el ángulo diedro entre los planos P(1)-Pt(1)-P(2) y S(1)-C(6)-C(1) es de 81.5(7)° y entre los planos P(1)-Pt(1)-P(2) y C(12)-C(7)-C(6) es de 63.7(5)°. También hay un ángulo diedro de 46(1)° entre los planos formados por los átomos S(1)-C(6)-C(1) y C(12)-C(7)-C(6).

En la Tabla 3.10 se muestran algunas distancias y ángulos de enlace relevantes de la estructura:

Pt(1)-C(12)	2.052(12)Å	Pt(1)-P(1)	2.255(3)Å
Pt(1)-P(2)	2.347(3)Å	Pt(1)-S(1)	2.370(4)Å
S(1)-C(1)	1.64(2)Å		
C(12)-Pt(1)-P(1)	92.3(4)°	C(12)-Pt(1)-P(2)	168.14(4)°
P(1)-Pt(1)-P(2)	99.55(13)°	C(12)-Pt(1)-S(1)	81.3(4)°
P(1)-Pt(1)-S(1)	169.9(2)°	P(2)-Pt(1)-S(1)	87.15(13)°
C(1)-S(1)-Pt(1)	90.1(5)°		

Tabla 3.10. Datos selectos de longitudes y ángulos de enlace de

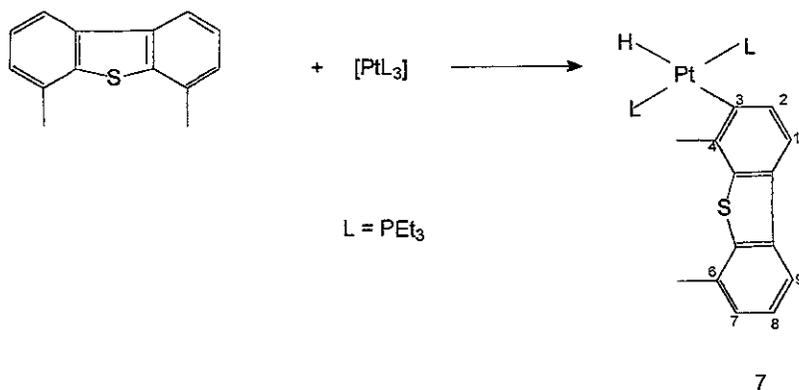


El plano que contiene al platino está distorsionado también y presenta un ángulo diedro de 80(1)° entre los planos P(1)-Pt(1)-P(2) y S(1)-Pt(1)-C(12); asimismo se pueden apreciar los efectos de las posiciones *trans* de los átomos de fósforo al carbono y al azufre en la molécula ya que la distancia

Pt(1)-P(1) (*trans* a carbon) es de 2.347(3) Å y la distancia Pt(1)-P(2) (*trans* a azufre) es de 2.255(3) Å.; lo cual confirma lo encontrado en la resonancia de ^{31}P , ya que la constante de acoplamiento Pt-P *trans* al carbono es menor que la constante de acoplamiento del fósforo *trans* al azufre. Otras distancias importantes son Pt(1)-C(12), 2.052(12) Å y Pt(1)-S(1) 2.370(4) Å.

3.2.3. Reacción de [Pt(PEt₃)₃] con 4,6-dimetil-dibenzotiofeno *puro*.

Debido al resultado descrito en la sección anterior, se buscó otra ruta de síntesis para el 4,6-Me₂-DBT en alta pureza y se encontró una referencia reciente para la síntesis deseada con una pureza muy alta, reportada por Meille et al³², la cual consiste en una reacción de ciclización a partir de *o*-tiocresol y 2-bromonitrotolueno. La pureza de esta reacción se confirmó por medio de cromatografía de gases-masas en donde se encontraron solamente trazas del di-*o*-toluilsulfuro como subproducto. Así pues, el ligante orgánico puro se hizo reaccionar con el Pt(0) de manera similar a la síntesis llevada a cabo con el 1,9-Me₂-DBT, es decir, a reflujo de tolueno. Con el empleo de este ligante nunca se pudo aislar el metalacido correspondiente, sino que solamente se observó un producto de activación C-H, como se ilustra a continuación:



Esquema 3.9. Reacción de 4,6-Me₂-DBT y [Pt(PEt₃)₃].

Este compuesto es extremadamente sensible al aire y sólo se pudo manipular teniendo extremo cuidado de mantenerlo siempre bajo argón, por lo mismo, no se pudo purificar por cristalización o cromatografía por columna, ya que fácilmente descomponía al aire, en sílica o alúmina. Se pudieron obtener los datos de RMN en tubo sellado bajo argón, los cuales se presentan a continuación:

En el espectro de resonancia de protón, (Anexo 1, espectro 3.4, página 105), se puede observar claramente la señal correspondiente al hidruro metálico en δ -16.95 ppm, como un triplete debido al acoplamiento del hidrógeno con las dos fosfinas *cis* equivalentes, las cuales presentan una 2J (H-P) de 14 Hz, los satélites debidos al acoplamiento del hidrógeno con el platino, mostraron una constante de acoplamiento 1J (H-Pt) 1268 Hz. El resto de la

señales de la molécula orgánica (ver Esquema 3.9), se presentan en la Tabla 3 11:

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
0.8- y 1.1	multiplete	CH ₃ , Et ₃ -P
1.63-1.71	multiplete	-CH ₂ -, Et ₃ -P
2.35	singulete	CH ₃ -arom.
2.37	singulete	CH ₃ -arom.
6.9	singulete	2H (H ₁ , H ₂)
7.2 y 7.7	multiplete	3H (H ₇ , H ₈ , H ₉)

Tabla 3. 11. Datos de RMN-¹H de [Pt(4,6-Me₂-DBT)(H)(PEt₃)₂].

Es importante señalar que debido a la formación del complejo, los metilos en las posiciones 4- y 6- son no equivalentes, dando los singuletes en 2.35 y 2.37 ppm.

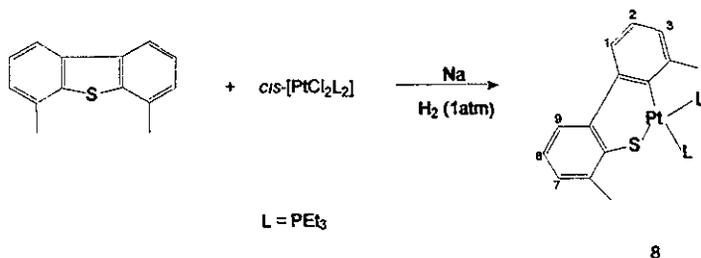
En el espectro de RMN-³¹P, se puede observar una señal que corresponde a las fosfinas equivalentes en δ 3.4 ppm y una constante de acoplamiento al platino de ¹J (P-Pt) 3296 Hz, los cuales son consistentes con un compuesto de platino (II). Los datos espectroscópicos están de acuerdo con la estructura propuesta, además de que no se encontró evidencia que indicara la formación del tiometalaciclo esperado o del formado en presencia del 1,9-Me₂-DBT.

Bianchini²¹ ha reportado una estructura similar en la que también se observa la activación C-H del 4,6-Me₂-DBT, utilizando como substrato

metálico [(triphos)IrH] y en donde propone la activación C-H en forma análoga a la aquí presentada.

3.2.4. Reacción del *cis*-[PtCl₂(PEt₃)₂] con 4,6-dimetil-dibenzotiofeno puro.

Teniendo el ligante tiofénico 4,6-dimetil-dibenzotiofeno con la pureza adecuada, y con el objetivo de lograr activar el enlace C-S del mismo, y considerando lo descrito en la sección anterior, se planteó utilizar una ruta de síntesis distinta, en la cual se empleó un compuesto de platino diferente, el procedimiento seguido se ilustra a continuación:



Esquema 3. 10. Reacción entre *cis*-[PtCl₂(PEt₃)₂] y 4,6-Me₂-DBT puro.

Como se observa en el esquema 3.10, se utilizó el *cis*-[PtCl₂(PEt₃)₂] para hacerlo reaccionar con el 4,6-dimetil-dibenzotiofeno, en presencia de sodio metálico y bajo atmósfera de hidrógeno, con lo cual se buscaba desplazar el equilibrio hacia la formación de productos por formación de NaCl; el uso de H₂ fue para, eventualmente, formar *in situ* un intermediario reactivo ([PtH₂(PEt₃)₂]). Con este procedimiento se evita el uso de [Pt(PEt₃)₃], el cual

debe de disociar en algún punto de la reacción un ligante PEt_3 , para la ruptura de un enlace C-S y la consecuente formación del tioplatinacido correspondiente.

Los datos espectroscópicos del compuesto (8) se detallan a continuación:

- Resonancia magnética nuclear

Por RMN- ^{31}P , (Anexo 1, Espectro 3.5, página 106), se tienen las dos señales características del metalacido en δ 3.2, con 1J (Pt-P_{trans}) de 2270 Hz y el otro *pseudotriplete* en δ 4.25 con 1J (Pt-P_{cis}) de 3094 Hz y una 2J (P-P) de 19 Hz.

Los datos de RMN- ^1H , (Anexo 1, Espectro 3.6, página 107), se muestran en la Tabla 3.12; para la numeración seguida en las asignaciones consultar el Esquema 3.10:

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
0.6-0.7	multiplete	CH_3^- , $\text{Et}_3\text{-P}$
0.9-1.4	multiplete	$-\text{CH}_2^-$, Et_3P
1.84	singulete	$\text{CH}_3\text{-arom.}$
2.17	singulete	$\text{CH}_3\text{-arom.}$
6.8	doblete	H_3, H_7
7.0	triplete	H_2, H_8
7.61-7.64	doblete	H_1, H_9

Tabla 3. 12. Datos de RMN ^1H para $[\text{Pt}(4,6\text{-Me}_2\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (8).

Es importante resaltar que la formación del tiometalacido hace que los grupos metilo de las posiciones 4- y 6- no sean equivalentes, las señales correspondientes a estos metilos se encuentran en 1.84 y 2.17 ppm.

3.3. REACCIONES DE INTERCAMBIO

3.3.1. Metil-benzo y metil-dibenzotiofenos.

Estas reacciones se efectuaron con objeto de hacer un estudio de la estabilidad relativa de los metalacidos ya sintetizados, para esto se determinaron las constantes de equilibrio de los mismos, por medio del estudio de reacciones de intercambio con diferentes derivados tiofénicos cuya ecuación general es la siguiente:



Ecuación 3. 1. Ecuación general de reacciones de intercambio.

En donde X o Z pueden ser: tiofeno (T), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 2-metilbenzotiofeno (2Me-BT), 3-metilbenzotiofeno (3Me-BT), 4-metildibenzotiofeno (4Me-DBT) o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-Me₂-DBT)

Para ejemplificar las reacciones efectuadas, se presenta a continuación una de las diversas series de reacciones que se hicieron por duplicado, aclarando que, de todas las series de reacciones hechas se llegaron en forma consistente a las mismas tendencias y conclusiones aquí descritas. A continuación se ilustra la reacción del tioplatinacido derivado del tiofeno ($[\text{Pt}(\text{C,S-T})(\text{PEt}_3)_2]$) con otros benzotiofenos y dibenzotiofenos libres:



Ecuación 3. 2. Reacciones de intercambio de $[\text{Pt}(\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$.

Típicamente las reacciones se hacen en un tubo de resonancia magnética nuclear sellado bajo argón, utilizando como disolvente tolueno deuterado, calentando en baño María a 60°C , hasta que la conversión de la reacción se completa. Para llegar a este punto se corren espectros de resonancia magnética de ^{31}P e ^1H a diferentes intervalos de tiempo hasta que no se observan cambios en dichos espectros, comúnmente se observa que no hay cambios después de cuatro horas de reacción, sin embargo las reacciones se monitorean hasta por 12 horas. Los datos obtenidos para esta reacción se resumen en la Tabla 3.13:

Z (ligante tiofénico)	K _{eq}
4,6-Me ₂ -DBT	No hay reacción
2-Me-BT	No hay reacción
4-Me-DBT	0.03
3-Me-BT	0.34
DBT	1.24
BT	3.19

Tabla 3. 13. Constantes de equilibrio de la reacción de tioplatinacilo con tiofeno y diferentes ligantes tiofénicos.

Con la determinación de estas constantes de equilibrio se puede establecer el siguiente orden de estabilidad relativa:



De la tendencia anterior se puede concluir que el tiometalacilo más estable es el formado con el benzotiofeno, lo cual está en concordancia con lo encontrado previamente por nuestro grupo de trabajo¹⁴, en donde se establece que entre los tiometalacilos derivados de T, BT y DBT el más estable es el del BT, habiéndose efectuado una reacción de intercambio similar.



a = 4, 8, 12
b = 4, 6, 8

La importancia de la secuencia establecida en esta tesis es que no hay otra reportada de manera tan completa. En este sentido se encuentran reportadas algunas tendencias de estabilidad de tiometalaciclos, pero ninguna abarca a todos los tiofenos y sus metil derivados, así como a los benzotiofenos y dibenzotiofenos y sus derivados metilados, como la que se presenta en el presente trabajo de tesis. Algunas de las tendencias reportadas llegan a conclusiones similares a lo informado en el presente estudio; por ejemplo, un trabajo reportado por Jones³³ en el que se estudió la reversibilidad de complejos del tipo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{C},\text{S}-\text{T})]$ con T, BT y DBT, se llega a proponer el siguiente orden de estabilidad: $\text{BT} \gg \text{T} > \text{DBT}$, en base a los datos de las constantes de equilibrio obtenidas, lo cual, es similar a lo encontrado en el presente trabajo.

De la tendencia de estabilidad obtenida con estos tiofenos, se puede concluir que un efecto determinante de la inserción del metal al enlace C-S es el efecto estérico, ya que cuando hay sustituyentes metilo alrededor del azufre no hay reacción y cuando no los hay, si hay reacción.

3.3.2. Metil-tiofenos

Para el caso de los metiltiofenos se hizo el mismo estudio que el descrito anteriormente, los datos obtenidos para los equilibrios correspondientes se presentan en forma resumida en la tabla siguiente:

Reacción	K_{eq}
$[Pt(C,S-T)(PEt_3)_2] + 2Me-T \rightleftharpoons [Pt(C,S-2Me-T)(PEt_3)_2] + T$	0.65
$[Pt(C,S-2Me-T)(PEt_3)_2] + T \rightleftharpoons [Pt(C,S-T)(PEt_3)_2] + 2Me-T$	1.45
$[Pt(C,S-T)(PEt_3)_2] + 3Me-T \rightleftharpoons [Pt(C,S-3Me-T)(PEt_3)_2] + T$	0.45
$[Pt(C,S-3Me-T)(PEt_3)_2] + T \rightleftharpoons [Pt(C,S-T)(PEt_3)_2] + 3Me-T$	2.30
$[Pt(C,S-2Me-T)(PEt_3)_2] + 3Me-T \rightleftharpoons [Pt(C,S-3Me-T)(PEt_3)_2] + 2Me-T$	0.46
$[Pt(C,S-3Me-T)(PEt_3)_2] + 2Me-T \rightleftharpoons [Pt(C,S-2Me-T)(PEt_3)_2] + 3Me-T$	2.20

Tabla 3. 14. Constantes de equilibrio para las reacciones de intercambio entre el tiofeno, 2 metil-tiofeno y 3 metil-tiofeno.

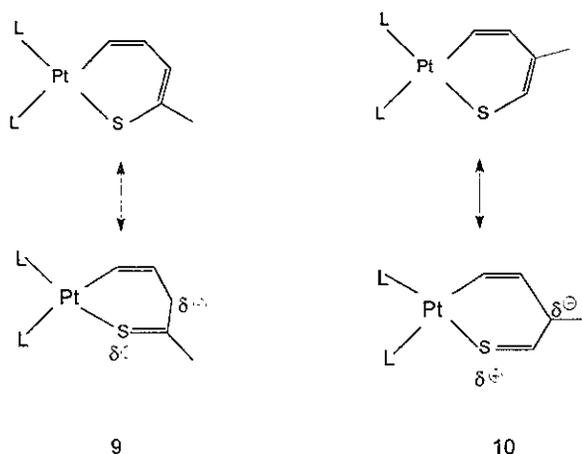
De los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones incluidas en la Tabla 3.14, en las que los tiofenos de los metalaciclos pueden ser desplazados por tiofenos libres para dar los metalaciclos correspondientes, se puede derivar la siguiente tendencia:



La cual indica en orden decreciente, la facilidad de formación de los tiometalaciclos, siendo el tiometalaciclo con tiofeno el más estable. Esta parte de la tesis se encuentra publicada en la referencia 29.

En estas reacciones, al contrario de lo que pudiera esperarse, los efectos estéricos de los metil-tiofenos son mínimos y los factores que son importantes son los electrónicos, ya que aunque es más estable el tiometalaciclo con 2-metil-tiofeno que con el 3-metil-tiofeno, el tiometalaciclo con 3-metil-tiofeno se forma más rápido, esto puede ser explicado en base a

las estructuras de resonancia de los compuestos (ver Esquema 3.13), ya que al compararlas se puede apreciar que la estructura resonante del 3-metil-tiofeno (10) es menos favorable al formar un carbanión cuaternario, en cambio en la estructura resonante del 2-metil-tiofeno (9) se tiene un carbanión terciario, el cual es más estable⁸, por lo que se propone que la K_{eq} sea mayor para el 2-metil-tiofeno.



Esquema 3. 13 Estructuras resonantes de los metalaciclos con 2-metil-tiofeno y 3-metil-tiofeno.

Por otro lado el hecho de que 3-metil-tiofeno reacciona más rápido que el 2-metil-tiofeno, puede ser explicado en base a la naturaleza del ligante, ver Figura 3 7:

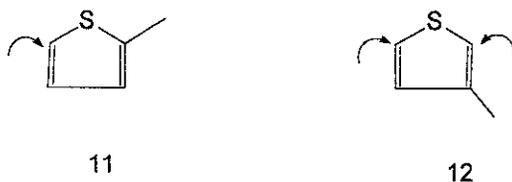


Figura 3. 7. 2-metil-tiofeno y 3-metil-tiofeno.

En la figura anterior, el 2-metil-tiofeno (11), tiene una sola opción no impedida estéricamente de ataque por parte del centro metálico al enlace C-S (señalado con una flecha) mientras que el 3-metil-tiofeno (12) tiene dos lugares posibles de ataque por parte del metal; debido a que la probabilidad de ataque es mayor en (12), posiblemente esta sea la razón de que la reacción sea más rápida con este ligante.

La tendencia de estabilidad de estos tiofenos coincide con la reportada por Angelici³⁴, quien ha informado las constantes de equilibrio en sistemas muy parecidos, aunque tienen enlazado el tiofeno al rutenio de manera η^1 , y no se trata de tiometalaciclos, el primero de ellos es el equilibrio siguiente:



En donde, en base a las constantes de equilibrio medidas, definida como ($K_{\text{eq}} = \text{productos/reactivos}$), propone que la facilidad de sustitución del ligante sigue la tendencia: $\text{T} < 2,5\text{-Me}_2\text{T} < 2\text{-MeT} < 3\text{-MeT}$

La otra reacción hecha por Angelici es la siguiente:



Esta vez el compuesto de rutenio tiene dos carbonilos en vez de la trifenilfosfina, lo cual da como resultado diferencias en las constantes de equilibrio (comparado con el caso anterior), ya que, estéricamente un carbonilo es más pequeño que la fosfina, para este caso se tienen los siguientes datos, para la facilidad en la sustitución del ligante: $\text{T} < 2\text{-MeT} < 3\text{-MeT} < 2,5\text{-Me}_2\text{T} < \text{BT} < \text{Me}_4\text{T}$.

En ambos casos, en los resultados en cuanto a la facilidad de sustitución de los tiofenos se tiene la misma tendencia que la reportada en esta tesis.

3.4. REACCIONES CON HETEROCICLOS NITROGENADOS

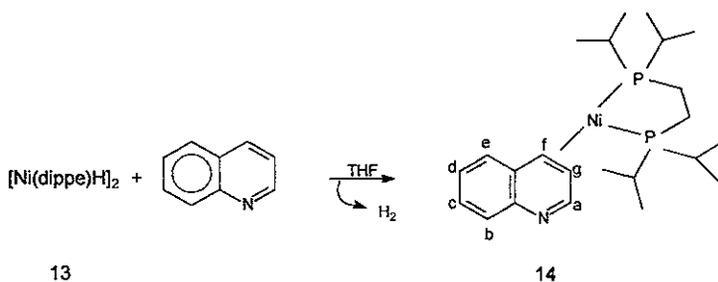
Como se detalla mas adelante en la sección experimental, se realizaron las reacciones análogas a las discutidas en las secciones precedentes a ésta, entre $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ y diversos ligantes nitrogenados como quinolina, acridina y piridina, sin embargo dichas reacciones no condujeron a productos de activación C-N y/o algún otro producto de interés.

Además, en nuestro grupo de investigación, se ha estudiado la reacción entre $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$ y T, BT y DBT³⁵. En estas reacciones se obtienen preferentemente los productos $\eta^1\text{-S}$ de los tiofenos y a mayores tiempos de reacción mezclas de tiometalacíclos (en menor proporción) y los compuestos η^1 . También se ha hecho reaccionar el complejo $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$ con diferentes tiofenos, y en este caso no ha habido reacción de activación de tiofenos, pues no se obtiene ningún producto más que de descomposición de la fosfina y el paladio. Así pues, se han hecho reacciones con los metales de la triada de níquel y trifenilfosfina, y como ninguno de ellos reacciona con derivados nitrogenados del tipo de la quinolina, acridina y piridina, se decidió utilizar un compuesto de níquel diferente al ya estudiado, el complejo dinuclear $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ (13), que ha sido eficaz para activación de tiofenos (T^*).

Lo que a continuación se presenta son las reacciones, con dicho compuesto, en las que se pudieron aislar y caracterizar en forma inequívoca, algunos intermediarios o productos de la interacción de centros metálicos cerovalentes con los derivados nitrogenados antes referidos.

3.4.1. Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con quinolina.

Al realizar esta reacción se obtuvo un producto de color café claro, estable al aire, que descompone a 100 °C, la reacción fue la siguiente:



Esquema 3.15. Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con quinolina.

- Resonancia Magnética Nuclear.

En el espectro de RMN - de ^{31}P , (Anexo 1, Espectro 3.7, página 108), obtenido en THF deuterado, se tienen dos señales que corresponden a los dos fósforos de las fosfinas; estas señales se observan en $\delta = 66.7$ y en $\delta = 65.4$. Las señales son dobletes ya que se acoplan los fósforos entre si y el valor de la constante de acoplamiento es de 68.2 Hz, típica de Ni (0).

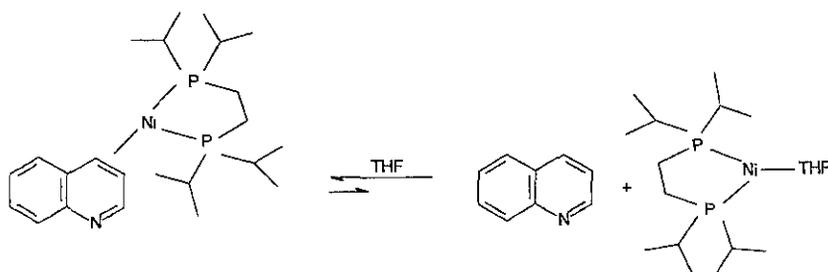
En RMN- ^1H , (Anexo 1, Espectro 3.8, página 109), se observan varios multipletes entre 0.9 y 2.3 ppm que corresponden a los sustituyentes isopropilo de las fosfinas. Un singulete ancho en 4.2 ppm (protón f) y un doblete en 4.7 ppm (protón g), que corresponden a los dos protones del areno (véase figura 14, Esquema 3.15 para la asignación).

Se observan además 5 señales que integran para un protón cada una y son las señales que corresponden a los protones restantes de la quinolina coordinada (ver Esquema 3 15), como se ve en la Tabla 3.15 .

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
6.83	doblete	H _c
6.91	triplete	H _d
7.04	doblete	H _e
7.22	doblete	H _b
8.28	doblete	H _a

Tabla 3. 15. Datos de RMN-¹H de [Ni(dippe)(quinolina)] (14).

Es necesario comentar que debido el equilibrio de este complejo en disolución, el cual se ilustra en el Esquema 3.16, se observan señales adicionales en RMN-¹H, que corresponden a la quinolina libre, las señales en la zona aromática marcadas en el espectro con (✓) corresponden al complejo, las señales restantes corresponden a la quinolina libre.



Esquema 3.16. Equilibrio de [Ni(dippe)(quinolina)] (14).

- Difracción de rayos X.

A -35° C se pudo obtener un cristal adecuado para la difracción de rayos X de esta muestra, cuya figura se muestra a continuación

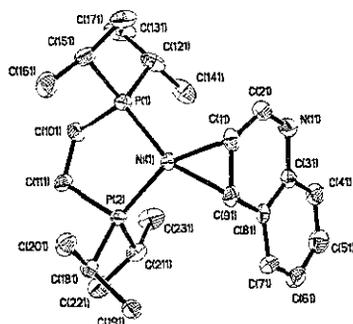


Figura 3.8. Estructura cristalina de [Ni(dippe)(quinolina)] (14).

En la tabla siguiente se muestran algunas distancias y ángulos de enlace importantes:

Ni(1)-P(1)	2.1609(14)Å	Ni(1)-P(2)	2.156(13)Å
Ni(1)-C(11)	1.969(15)Å	Ni(1)-C(91)	1.973(5)Å
C(11)-Ni(1)-C(91)	42.7(2)°	C(11)-Ni(1)-P(1)	114.5(2)
C(11)-Ni(1)-P(2)	152.8(2)°	C(91)-Ni(1)-P(1)	156.8(2)
C(91)-Ni(1)-P(2)	110.7(2)°	P(2)-Ni(1)-P(1)	92.45(5)

Tabla 3. 16 Datos selectos de distancias de longitudes y ángulos de enlace de [Ni(dippe)(quinolina)] (14).

En la estructura de la Figura 3. 9 se observa que el níquel forma un compuesto η^2 con la quinolina y que no se rompió el enlace C-N. El níquel

presenta una geometría trigonal y el plano del anillo de la quinolina está situado de manera perpendicular al metal. La fracción de la molécula donde se encuentra la fosfina es muy simétrica; las distancias P-Ni son muy similares, así como las Ni-C.

Los datos encontrados tanto en disolución como en estado sólido son consistentes, ya que, por ejemplo, en resonancia de protón se observa claramente el desplazamiento de las señales de los protones de la doble ligadura del anillo heterocíclico; en el ligante libre (quinolina), las señales de los protones (f) y (g) se encuentran en 8.0 ppm y 7.36 ppm respectivamente y estas señales se desplazan a 4.25 y 4.7 ppm al formarse el compuesto con níquel (14), lo que confirma el modo de enlace η^2 (C=C) del níquel a la quinolina.

La importancia del compuesto (14) es que constituye uno de los pocos ejemplos encontrados en la bibliografía en el que el metal se encuentra enlazado a la quinolina de manera η^2 (C=C), ya que es conocido que tanto la piridina como la quinolina prefieren enlazarse de manera η^1 - (N)³⁶, y en el caso de la quinolina el enlace η^6 por el anillo aromático es común³⁶.

En el caso del compuesto [Ni(dippe)(quinolina)] (14), el cual es un sistema rico en electrones, se prefiere el modo de coordinación η^2 (C=C); ya que hay estabilización de la densidad de carga en el metal por retrodonación³⁷ hacia orbitales de antienlace de la doble ligadura del fragmento heterocíclico. De tal modo que de los posibles sitios de enlace de la quinolina, el átomo de nitrógeno o las dobles ligaduras, estas últimas son preferidas por sistemas ricos en electrones, lo cual no es favorable en el caso η^1 -N. La coordinación

η^6 al anillo del areno, tampoco se favorece, ya que por un lado implica 3 posiciones de coordinación al metal, lo que implicaría un níquel d^{10} con número de coordinación 5, lo cual no es común para complejos de Ni (0)^{38,39} y por otro lado, el complejo formado tendría una cuenta de 20 electrones.

- Análisis Elemental

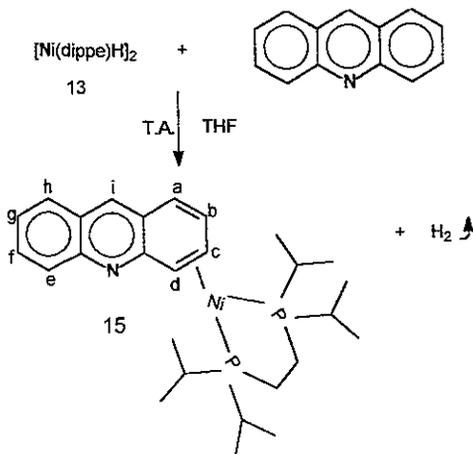
Los datos de análisis elemental de los compuestos presentados en esta sección se encuentran en la Tabla 3.17, y son consistentes con las formulaciones propuestas:

Compuesto	Calculado			Experimental		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
[Ni(quinolina)(dippe)] (14)	61.35	8.73	3.12	61.27	8.57	3.09
[Ni(acridina)(dippe)] (15)	64.82	8.26	2.79	64.51	8.30	2.81
[Ni(THPy)(dippe)] (16)	56.46	10.22	3.46	56.51	9.98	3.51
[Pt(quinolina)(dippe)] (18)	47.09	6.70	2.39	48.1	6.50	2.41

Tabla 3.17. Datos de análisis elemental de los compuestos obtenidos con níquel y platino con ligantes nitrogenados.

3.4.2. Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con acridina.

La reacción efectuada entre el compuesto (13) y la acridina fue la siguiente:



Esquema 3. 17. Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ (13) con acridina.

El compuesto (15) es un sólido de color amarillo que descompone a 115°C , los datos espectroscópicos que se obtuvieron para caracterizar este compuesto se presentan a continuación.

- Resonancia magnética nuclear

En RMN - ^{31}P , (Anexo 1, Espectro 3.9, página 110), se observan dos señales dobles debidas a los dos fósforos de las fosfinas, una señal se observa en $\delta = 61.3$ y la otra en $\delta = 75.7$, $^2\text{J}(\text{P-P}) = 50.2 \text{ Hz}$.

En RMN-¹H, (Anexo 1, Espectro 3.10, página 111), se observan varias señales multiplete anchas debida a los sustituyentes de las fosfinas entre 0.1 y 1.9 ppm. Tres multipletes en 5.2, 5.7 y 6.1 ppm que integran en total para cuatro protones (la señal en 5.2 ppm integra para dos protones), que son los protones asignados al areno (d), (c), (b) y (a) respectivamente. Los protones (d) y (c) de la acridina libre se observan en 8.19 ppm y 7.64 ppm respectivamente.

Los restantes protones se asignan como se muestra en la Tabla 3.18:

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
6.98	multiplete ancho	H _h
7.75	multiplete ancho	H _g
8.05	multiplete ancho	H _f
7.4	multiplete ancho	H _e
7.12	multiplete ancho	H _i

Tabla 3.18. Datos de RMN-¹H de [Ni(dippe)(acridina)] (15).

Las señales del disolvente, THF-d₈, se encuentran en 3.58 y 1.73 ppm.

Las señales se observan anchas debido a los equilibrios en disolución que presentan estos compuestos, de manera similar al comportamiento observado y comentado para la quinolina en la sección anterior. Igualmente, las señales marcadas con (✓) corresponden al complejo (15).

• Difracción de rayos X

Se pudo obtener un cristal apropiado para su estudio por esta técnica y la estructura cristalina se muestra en la Figura 3.11.

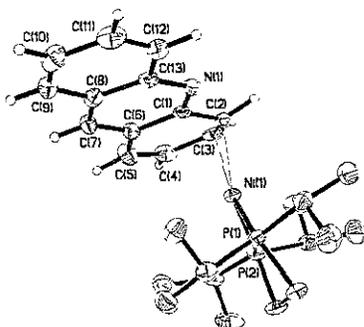


Figura. 3.9. Estructura molecular de [Ni(dippe)(acridina)] (15).

En la Tabla 3.18 se presentan algunos datos relevantes de las longitudes y ángulos de enlace de la molécula.

Ni(1)-C(3)	1.969(5)Å	Ni(1)-P(2)	2.1710(15)Å
Ni(1)-C(2)	2.029(5)Å	Ni(1)-C(4)	2.488(6)Å
Ni(1)-P(1)	2.162(15)Å		
C(3)-Ni(1)-C(2)	41.7(2)°	P(1)-Ni(1)-P(2)	92.13(6)°
C(3)-Ni(1)-P(1)	151.86(16)°	C(3)-Ni(1)-C(4)	35.2(2)°
C(2)-Ni(1)-P(1)	110.20(14)°	C(2)-Ni(1)-C(4)	64.08(19)°
C(3)-Ni(1)-P(2)	115.17(16)°	P(1)-Ni(1)-C(4)	145.62(15)
C(2)-Ni(1)-P(2)	152.42(15)°	P(2)-Ni(1)-C(4)	106.15(13)°

Tabla 3.19. Datos de longitudes y ángulos de enlace de [Ni(dippe)(acridina)].

A diferencia de lo observado en RMN-¹H en disolución, en la estructura mostrada en la Figura 3.11, se observa que el níquel se enlaza a la acridina de manera η^2 en estado sólido, y existe además una interacción a distancia con el carbono C(4) adyacente al enlace η^2 de la acridina con el níquel; el valor de esta distancia es de 2.488(6) Å; que comparada con las distancias Ni-C(2) y Ni-C(3) es substancialmente mayor y no hay ruptura del enlace C-N, además, no se observa una interacción con el carbono (5) en estado sólido, lo cual pudiera esperarse, al menos en disolución.

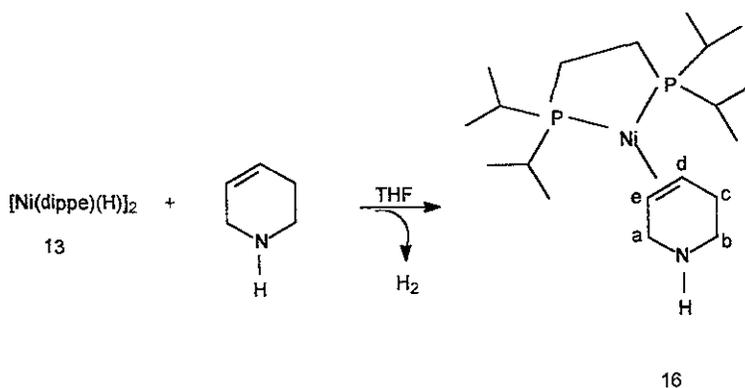
En términos de 18 electrones, el fragmento [Ni(dippe)] tiene una cuenta de 14 \bar{e} , por lo que una interacción η^2 o η^4 serían favorables, ya que se tendrían estructuras de 16 o 18 electrones respectivamente.

3.4.3. Reacción de [Ni(dippe)H]₂ con piridina.

El dímero de níquel no reaccionó de manera alguna con la piridina, se hicieron varios intentos para esta reacción y no hubo reacción a temperatura ambiente ni calentando, ni variando tiempos de reacción. Las condiciones de reacción se detallan en la sección experimental.

3.4.4. Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{H})_2]$ con 1,2,3,6-tetrahidropiridina.

La reacción efectuada se ilustra a continuación:



Esquema 3. 18. Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{H})_2]$ con 1,2,3,6-tetrahidropiridina.

El compuesto (16) es un sólido de color amarillo claro, que descompone a 140°C .

- Resonancia magnética nuclear

En el espectro de RMN^{-31}P (Anexo 1, Espectro 3.11, página 112), se observan las dos señales características de estos sistemas de $\text{Ni}(0)$ con fosfinas no equivalentes en 65.4 y 67.1 ppm, $^2J(\text{P-P}) = 81 \text{ Hz}$.

En RMN- ^1H , (Anexo 1, Espectro 3.12, página 113), se observan, bien definidas; las señales de los sustituyentes metilo de las fosfinas entre 0.8 y 0.9 ppm y entre 1.0 y 1.2 ppm. En 1.48 y 1.61 ppm, dos multipletes (ver Esquema 3.18 para las asignaciones) que corresponden a los protones C-H de los grupos isopropilo. Un singulete ancho en 1.73 ppm y otro en 3.58 ppm que corresponden al THF- d_6 . Un multiplete ancho que integra para cuatro protones en 2.0 ppm que corresponde a los protones puente de las fosfinas; 2.2 ppm, multiplete ancho asignado a los protones en (c); 2.5 ppm, multiplete ancho, asignado a los protones en (b), 3.0 ppm al protón del N-H; 3.1 ppm, protones en (a); 3.58 y 3.40 ppm a los protones de la doble ligadura coordinada (d) y (e) respectivamente.

Los protones (d) y (e) en el ligante libre se observan en 7.75 ppm y en 7.38 ppm respectivamente, lo cual confirma la coordinación del níquel al doble enlace de la THPy; por su corrimiento a alto campo; donde el níquel en estado de oxidación cero es una entidad con una alta densidad de carga y la doble ligadura del ligante es un lugar adecuado para que haya retrodonación del metal al ligante y por lo tanto combinaciones antienlazantes, presentándose el corrimiento de señales antes indicado. Todos los datos espectroscópicos son consistentes con la estructura del compuesto que se presenta en el Esquema 3.18.

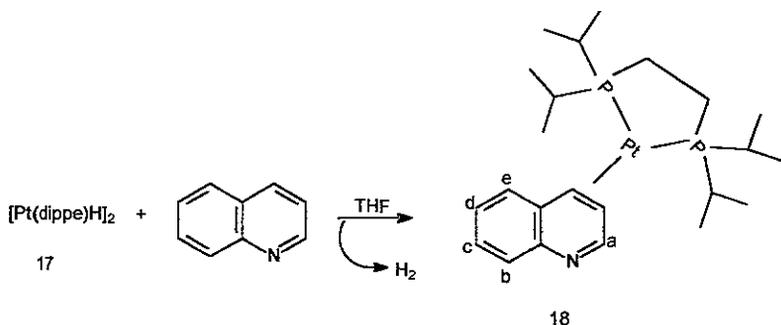
3.4.5. Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con ligantes nitrogenados.

El complejo $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ no reaccionó con ninguno de los ligantes nitrogenados que se han presentado en esta sección. Al tratar de activar estas moléculas siempre se obtenía un mismo producto de descomposición, esto debido al calentamiento de la reacción ya que a temperatura ambiente no hubo reacción alguna.

Por ello se buscó un compuesto de platino que pudiera resultar ser más reactivo que el complejo $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$. Se encontró que el compuesto $[\text{Pt}(\text{dippe})(\text{H})_2]$ (17), análogo al dímero de níquel comentado previamente, fue utilizado exitosamente por Jones²³, para activar el enlace C-S de una molécula muy poco reactiva como el 4,6-Me₂-DBT.

3.4.6. Reacción de $[\text{Pt}(\text{dippe})(\text{H})_2]$ con quinolina.

La reacción entre el dímero de platino (17) y la quinolina se muestra en el Esquema 3.19; la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente utilizando THF como disolvente; el producto obtenido (18) es un polvo de color amarillo y descompone a 110°-114° C.



Esquema 3. 19. Reacción de $[Pt(dippe)(H)_2]$ (17) con quinolina.

- Resonancia magnética nuclear.

En RMN- ^{31}P , (Anexo 1, Espectro 3.13, página 114), se observan dos *pseudotriplettes* ya que los fósforos de las fosfinas se acoplan al isótopo activo del platino, de tal modo que se tienen 2 señales de fósforo que se encuentran en δ 71.9 con una 1J (Pt-P) de 3803 Hz y otra señal se encuentra en δ 77.5 con una 1J (Pt-P) de 3392 Hz. El acoplamiento P-P tiene un valor de 71 Hz, lo cual es típico de sistemas de platino (0).

Los resultados de RMN- 1H del compuesto (18) y del compuesto (14), son muy semejantes ya que la quinolina también se coordinó de manera η^2 (C=C) al platino. En el espectro de RMN- 1H (Anexo 1, Espectro 3.14, página 115), se tiene un multiplete entre 0.9 y 1.2 ppm que corresponde a los sustituyentes isopropilo de las fosfinas. En seguida dos multipletes, uno centrado en 3.8 ppm y el otro en 4.4 ppm, ambos integran para un protón cada uno y que son asignados a los protones de la doble ligadura

coordinada. Los demás protones se asignan de acuerdo al Esquema 3.19 y se incluyen en la Tabla 3.20:

δ (ppm)	multiplicidad	Asignación
6.6	tripleto	H _e
6.8	multipléte	2H, H _c y H _d
7.1	doblete	H _b
8.2	singulete	H _a

Tabla 3.20. Datos de NMR-¹H de [Pt(dippe)(quinolina)] (18).

Las señales en 1.73 y en 3.58 ppm corresponden al THF.

En base a todos los resultados presentados aquí, se propone la estructura de la Figura 3.13, en donde el compuesto de platino (18) es isoestructural al complejo de níquel (14), siendo un compuesto de 16 electrones y tiene una geometría trigonal, la cual es factible para platino en estado de oxidación cero y número de coordinación tres.

Es importante destacar que aunque con el platino se pudo activar el enlace C-S de ligantes tiofénicos, en el caso de ligantes nitrogenados el enlace C-N no pudo ser activado, lo cual puede estar relacionado a las energías de enlace en cuestión; por ejemplo la energía de enlace C-S tiene un valor de 65 kcal/mol⁸ y la del enlace C-N es de 73 kcal/mol⁸ y del C=N es de 147 kcal/mol⁸, esta última energía es mas del doble que la C-S, por lo que se debe buscar otro sistema que sea capaz de lograr la activación C-N y C=N

3.5 Epílogo

A manera de resumen se puede establecer que en la gran mayoría de los complejos con tiofenos (T^*) informados a la fecha, el metal generalmente se coordina de manera η^1 al azufre; aunque hay una buena cantidad de ejemplos de compuestos en los que la unión metal-tiofeno ocurre de manera η^2 a través de dos átomos de carbono, η^4 a través de cuatro átomos de carbono o η^5 por medio de los cinco átomos que conforman el ligante tiofénico. En los casos del BT y DBT, además de los tipos de coordinación anteriores, existen compuestos de unión η^6 a través de alguno de los anillos bencénicos. De manera general, se puede decir que los metales con configuración electrónica d^6 , tienden a formar los compuestos η^1 -S y η^5 (para tiofeno) más estables; y en el caso de BT y DBT las formas η^1 -S y η^6 son las más favorecidas.

El caso que está directamente relacionado con el trabajo presentado es la inserción de un metal en el enlace C-S de los tiofenos, para que esto ocurra es típicamente necesario utilizar fragmentos metálicos coordinativamente insaturados y metales en bajos estados de oxidación, ya que la reacción que ocurre en estos casos es una adición oxidante, en la cual tanto el número de coordinación como el número de oxidación se incrementan; para estabilizar los metales en bajos estados de oxidación se utilizan ligantes donadores como diferentes tipos de fosfinas, y este fragmento metálico es el que reacciona con los tiofenos (T^*). Algunos de los metales más usados para este tipo de reacciones son rodio, iridio, rutenio, platino y algunos

compuestos de hierro ricos en electrones, algunos ejemplos estrechamente relacionados con este trabajo se pueden encontrar en el capítulo 2, páginas 13 a 24 y referencias 10 a 13. En el caso de los benzotiofenos y dibenzotiofenos con sustituyentes metilo, la inserción del metal al enlace C-S ocurre en la posición más lejana del grupo sustituyente, lo cual implica un factor netamente estérico, habiendo sido este el caso de los compuestos obtenidos con BT* y DBT* (página 59). Por otro lado, la inserción del metal al enlace C-S puede estar gobernada por factores electrónicos como en el caso de los metil-tiofenos (página 62).

En el caso de los compuestos metálicos con ligantes nitrogenados, la forma de enlace más común es la $\eta^1\text{-N}$ y la característica prevaleciente de los fragmentos metálicos que los forman es el de ser aceptores de densidad electrónica. En los casos reportados en este trabajo, se utilizaron fragmentos metálicos en bajos estados de oxidación o ricos en electrones, interesantemente no se obtuvieron los compuestos $\eta^1\text{-N}$ sino compuestos η^2 a la doble ligadura, posiblemente debido a que en este último modo de coordinación la densidad electrónica del metal se estabiliza por retrodonación del metal a ligante. Estos complejos son los primeros ejemplos informados en su tipo, es decir, con coordinación η^2 (C=C) a quinolina y acridina. El único ejemplo de coordinación η^2 C=C con un compuesto nitrogenado es el reportado por Taube⁹, quien hizo reaccionar 2,6-dimetil-piridina con $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (rico en electrones), obteniendo un compuesto η^2 a la doble ligadura, el cual eventualmente se transforma a un compuesto $\eta^1\text{-N}$ por oxidación del metal

4. PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se efectuaron usando técnicas Schlenk estándar, bajo argón. Los disolventes utilizados fueron secados y destilados antes de usarse; los disolventes deuterados (Aldrich) utilizados para los experimentos de RMN se secaron sobre malla molecular. Todas las otras sustancias químicas utilizadas y los materiales para cromatografía fueron grado reactivo y utilizados tal y como se recibieron. Los espectros de resonancia magnética de ^1H , ^{13}C y ^{31}P se obtuvieron en un aparato Varian Unity (300 MHz), en un Varian Unity Plus (500 MHz) y en un Bruker Advance (400 Mhz) utilizando como disolventes tolueno- d_8 o benceno- d_6 a menos que se especifique otro disolvente; los desplazamientos químicos (δ) son relativos al disolvente deuterado y los espectros de ^{31}P son relativos a H_3PO_4 usado como referencia externa. Las determinaciones de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas se efectuaron en un aparato Varian Saturn 3. Las determinaciones de análisis elementales se efectuaron en su totalidad en los Laboratorios Galbraith, U.S.A. Las síntesis de la $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]^{40}$ y de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{H})]^{41}$ se hicieron utilizando los procedimientos reportados previamente en la bibliografía.

El 3-metilbenzotiofeno fue comprado a los laboratorios Lancaster, el 2-metilbenzotiofeno⁴², el 4-metil-dibenzotiofeno⁴³, el 4,6-dimetil-dibenzotiofeno^{30,44,45} y el $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]^{46}$ así como los compuestos

$[\text{Pt}(\text{T})(\text{PEt}_3)_2]^{14}$, $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]^{14}$, $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]^{14}$, $[\text{Pt}(\text{2-Me-T})(\text{PEt}_3)_2]^{29}$ y $[\text{Pt}(\text{3-Me-T})(\text{PEt}_3)_2]^{29}$ fueron preparados por los métodos reportados.

Todos los compuestos fueron purificados por cromatografía en columna usando sílica gel y eluyendo desde hexano (100 %) hasta mezclas de hexano/acetona, 1:1 (v/v) a menos que se especifique otra cosa.

4.1. REACCIONES CON LIGANTES AZUFRADOS

4.1.1. REACCIONES CON LOS METIL-TIOFENOS.

4.1.1.1 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 2-metil-tiofeno.

Se prepara una disolución de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]^{40}$ en hexano (10 cm³ contienen 0.072 g, 0.13 mmol ml⁻¹), se toma la cantidad necesaria de $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ para tener 0.72 g, (1.3 mmol) de este compuesto y se evapora el hexano, después se agrega un exceso de 2-metil-tiofeno (3.8 ml, 39 mmol) y la mezcla se pone a reflujo (113°) con agitación constante durante 4 horas. Cabe aclarar que en este caso, la reacción se efectúa a la temperatura de ebullición del 2-metil-tiofeno. Después de este tiempo y sin dejar de calentar se elimina el 2-metil-tiofeno con vacío y se añaden 10 ml de hexano seco recién destilado al residuo. Se lava con tres porciones más de 5 ml de hexano sumergiendo el matraz en un baño de hielo-acetona, con lo que se obtiene un sólido rojo en un 23 % (0.16 g, 0.302 mmol) de rendimiento, el cual se filtra y seca.

4.1.1.2 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 3-metil-tiofeno.

La síntesis de este compuesto es idéntica al del compuesto anterior; utilizando en este caso el 3-metiltiofeno; se obtuvieron 0.42 g (0.793 mmol) de compuesto (rendimiento 60%). Este tioplatinacio $[\text{Pt}(3\text{-MeT})(\text{PEt}_3)_2]$ es un sólido de color amarillo claro.

4.1.2 REACCIONES CON LOS METIL-BENZOTIOFENOS.

4.1.2.1 Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 3-metil-benzotiofeno, obtención de $[\text{Pt}(3\text{-Me-BT})(\text{PEt}_3)_2]$ (1).

Este compuesto fue preparado a partir de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ (0.66 g, 0.72 mmol) y 3 metil-benzotiofeno (0.72 g, 4.8 mmol) en tolueno (10 ml) bajo argón. La disolución se calienta a reflujo del disolvente (110°C) por 4 horas, después de este tiempo el tolueno y el exceso de fosfina se destilan y y el color cambia de rojo-naranja a amarillo. En este punto el calentamiento se para y la mezcla es evaporada a sequedad a vacío (0.01 mmHg) y se enfría a temperatura ambiente. Después de esto, se agregan 10 ml de hexano seco recién destilado, bajo agitación constante, con lo cual se obtiene un precipitado amarillo, el cual se lava tres veces más con hexano. El producto amarillo se purifica por cromatografía en columna de SiO_2 ; la longitud de la columna es de 20 cm., aproximadamente y se empieza a eluir con hexano, obteniéndose una primera fracción con el ligante azufrado libre. Cuando el

ligante termina de salir de la columna, se va aumentando la polaridad del eluyente hasta que con una mezcla hexano:acetona (1:4) se obtiene el producto (1) puro, como un sólido de color amarillo fuerte. Rendimiento: 77 % (0.536 g, 0.92 mmol).

4.1.2.2 Reacción de $[Pt(PEt_3)_3]$ con 2-metil-benzotiofeno, obtención de $[Pt(2-Me-BT)(PEt_3)_2]$ (2) y $\{[(Et_3P)Pt(C,\mu-S-C_9H_8)]_2\}$ (3).

La síntesis y purificación de este compuesto es igual al anterior, en este caso se utilizaron 0.47 g, 0.86 mmol de $[Pt(PEt_3)_3]$ y 0.51 g, 3.4 mmol de 2-metil-benzotiofeno y se obtuvo un sólido de color rojo oscuro. Rendimiento 39 % (0.195 g, 0.34 mmol). Los datos espectroscópicos del producto cromatografiado indican la formación del tiometalacido (2). Cuando este compuesto se puso a cristalizar en tolueno por 4 semanas, se obtuvieron cristales del compuesto bimetálico $\{[(Et_3P)Pt(C,\mu-S-C_9H_8S)]_2\}$ (3).

4.1.3 REACCIONES CON LOS METIL-DIBENZOTIOFENOS

4.1.3.1. Reacción de $[Pt(PEt_3)_3]$ con 4-metil-dibenzotiofeno, obtención de $[Pt(4-Me-DBT)(PEt_3)_2]$ (4) y (5).

Una disolución de $[Pt(PEt_3)_3]$ (0.536 g, 0.976 mmol) y 4-metil-dibenzotiofeno (0.774 g, 4.0 mmol) en tolueno (10 ml) bajo argón (esta disolución es de color rojo-naranja), se calienta a reflujo del disolvente por 4 horas, después

de este tiempo el tolueno y el exceso de fosfina se evaporan a sequedad utilizando el vacío de la línea (0.01 mmHg), dando un aceite amarillo-café. En seguida se agregan 10 ml de hexano seco recién destilado (el matraz se sumerge en un baño de hielo seco-acetona) y bajo agitación constante, se obtiene un polvo de color amarillo-café, el cual se lava tres veces más con hexano (10 ml) y se purifica por cromatografía en columna. El producto purificado es de color amarillo. Rendimiento: 16.5 % (0.1 g, 0.16 mmol).

Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 1,9-dimetil-dibenzotiofeno, obtención de $[\text{Pt}(1,9\text{-Me}_2\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (6).

Este compuesto se preparó de manera similar a los anteriores; en este caso se utilizaron 0.661 g (1.2 mmol) de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ y 1.022 g (4.8 mmol) de una mezcla de 4,6-Me₂-DBT y 1,9-dimetil-dibenzotiofeno. Esta mezcla resultó de sintetizar el 4,6-dimetil-dibenzotiofeno por el método de litación-metilación^{30,44} (al cual me refiero como el 4,6-Me₂-DBT *impuro* en el capítulo de discusión) en tolueno bajo argón; en este caso el tiempo de reacción es de 6 horas, después del cual el disolvente se destila y se obtiene un sólido de color amarillo-ocre. La purificación de este compuesto es idéntica a la descrita anteriormente, el producto cromatografiado es de color amarillo fuerte. El compuesto se caracterizó por las diferentes técnicas espectroscópicas descritas en la discusión de la tesis. El cristal del tiometalacido se obtuvo de una mezcla de benceno:heptano (1.1) a

temperatura ambiente. El rendimiento de la reacción es del 12 % (0.0917 g, 0.142 mmol) .

4.1.3.3. Reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 4,6-dimetil-dibenzotiofeno *puro*, obtención de (7).

En esta reacción se utilizó el 4,6-Me₂-DBT que se sintetizó por el método de acoplamiento de anillos y posterior ciclización descrito en la bibliografía⁴⁵, el método de síntesis consistió en mezclar los reactivos en proporción 1:2 $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$: 4,6-Me₂-DBT y poner a reflujo de tolueno seco (5 ml), bajo argón, durante media hora, enseguida y sin dejar de calentar se evapora el disolvente y el residuo que se obtiene se deja a secar en la línea por 8 horas. El producto es un sólido café-rojizo el cual es prácticamente imposible purificar por cristalización o cromatografía, ya que el producto es extremadamente inestable y descompone fácilmente al aire o en la sílica o alúmina; por lo que el hidruro sólo pudo ser detectado por resonancia magnética nuclear manteniendo la muestra en un tubo sellado bajo argón.

4.1.3.4. Reacción de $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ con 4,6-dimetil-dibenzotiofeno *puro*, obtención de $[\text{Pt}(4,6\text{-Me}_2\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (8).

Este compuesto se obtuvo al hacer reaccionar *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ ⁴⁶ (0.071 g, 0.16 mmol), 4,6-Me₂DBT⁴⁵ (0.070 g, 0.33mmol) y sodio metálico (0.026 g, 1.14 mmol) en THF (80 ml) en atmósfera de hidrógeno (1 atm) y calentando

el sistema a 100° en un reactor Parr durante 24 horas. Después de este tiempo , el reactor se enfría hasta temperatura ambiente, y la mezcla de reacción se filtra, se concentra destilando el THF y purifica por cromatografía en una columna (10 cm) de sílica gel eluyendo desde hexano 100 % (disolvente con el cual se obtiene el ligante orgánico) hasta una mezcla de hexano/acetona 1:5 (v/v), con este mezcla de disolventes se obtiene el tiometalacido puro, el cual es un sólido de color amarillo claro. Rendimiento 42 % (0.0424 g, 0.066mmol).

4.2. REACCIONES CON LIGANTES NITROGENADOS.

4.2.1. Reacciones de [Pt(PEt₃)₃] con ligantes nitrogenados.

La [Pt(PEt₃)₃] no reacciona con ninguno de los ligantes nitrogenados utilizados en este trabajo. Se hicieron varios intentos de reacción, empezando desde las reacciones hechas a temperatura ambiente (utilizando como disolventes tolueno o hexano) hasta efectuarlas a temperatura de ebullición del disolvente; además los tiempos de reacción variaron desde 2 hasta 12 horas. Cuando las reacciones se hicieron a temperatura ambiente no hubo reacción y cuando se efectuaron a temperatura de ebullición del disolvente, solamente se obtuvieron los productos de descomposición del [Pt(PEt₃)₃].

4.2.2. Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ y quinolina, obtención de $[\text{Ni}(\text{quinollina})(\text{dippe})]$ (14).

Para esta reacción se disuelven 0.2885 g (0.45 mmol) de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ ⁴¹, disuelto en 15 ml de THF y se agregan 0.116 g (0.89 mmol) de quinolina; al momento de mezclar los reactivos se observa efervescencia en el matraz de reacción, debido al desprendimiento de H_2 generado durante la reacción. Se deja agitando la mezcla por 30 minutos a temperatura ambiente. Después de este tiempo se evapora el disolvente y el producto, un sólido café claro, se seca por un par de horas bajo vacío. Para purificar el compuesto, éste se redissuelve en la mínima cantidad de hexano posible, y se sumerge la disolución en un baño de hielo seco-acetona para precipitarlo. Este compuesto al precipitar, da cristales de color amarillo claro, punto de fusión: 100°C, descompone. Rendimiento: 87 % (0.175g, 0.389 mmol).

4.2.3. Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ y acridina, obtención de $[\text{Ni}(\text{acridina})(\text{dippe})]$ (15).

Para esta reacción se disuelven 0.17 g (0.264 mmol) de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ ⁴¹, en THF y 0.0947 g (0.528 mmol) de acridina disuelta en THF (10 ml en total) y se agita a temperatura ambiente por 1 hora. Después de hacer la mezcla de reactivos, se observa un ligero burbujeo en el seno de la reacción, debido al desprendimiento de H_2 durante la misma. Al finalizar el tiempo de reacción

(1 h después) se evapora el disolvente y el polvo café obtenido se seca por dos horas. Después se recrystaliza de hexano, con lo que se obtienen cristales de color amarillo, este sólido amarillo es el compuesto (15) puro, punto de fusión: 115°C, descompone. Rendimiento: 91 % (0.120g, 0.240 mmol).

4.2.4. Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ y piridina.

De todos los intentos hechos para hacer esta reacción, en ningún caso se obtuvo producto alguno. Se siguió la metodología descrita anteriormente para ligantes nitrogenados, a saber, utilizar proporción 1:2, $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$: piridina, y se utilizó THF como disolvente. Se intentó primero la reacción a temperatura ambiente y no se observó ningún cambio de color ni burbujeo en el seno del matraz, además las reacciones se siguieron por RMN, y se observa que la piridina y el dímero de níquel no sufren ningún cambio. Los tiempos de reacción variaron desde 1 hasta 8 horas a temperatura ambiente. Lo siguiente fue calentar la reacción, se hicieron básicamente 2 intentos, con temperaturas de reacción de 30°C y 50°C (ya que el dímero de níquel descompone a 60°C) y tampoco hubo reacción alguna.

4.2.5. Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con 1,2,3,6-tetrahidropiridina, obtención de $[\text{Ni}(\text{THPy})(\text{dippe})]$ (16).

Se disuelve 0.244g (0.38mmol) del $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{H})]_2$ ⁴¹ en 10 ml de THF seco dando una disolución de color morado oscuro, se agregan gota a gota 70

μL (0.063 g, 0.7578 mmol) de THPy, y se deja agitando a temperatura ambiente por espacio de una hora. Al inicio de la reacción no se observan cambios pero después de media hora la disolución cambia a un color café. Al final del tiempo de reacción (1 hora), el disolvente se evapora a sequedad y la muestra se recristaliza de hexano a una temperatura de -78°C . Se obtiene un sólido de color amarillo claro en un rendimiento del 83 % (0.127g, 0.314mmol), el cual descompone a 140°C .

4.2.6. Reacción de $[\text{Pt}(\text{dippe})\text{H}]_2$ con quinolina, obtención de $[\text{Pt}(\text{quinolina})(\text{dippe})]$ (18).

Se mezclan 0.096g (0.149 mmol) del dímero de platino $[\text{Pt}(\text{dippe})(\text{H})]_2$ ⁴⁷, con 25 μL (0.027 g, 0.209 mmol) de quinolina en 10 ml de THF y se deja agitando a temperatura ambiente por 24 horas. Inicialmente la disolución es de color amarillo claro debido al dímero de platino, al final tiene un color amarillo fuerte. Se evapora el disolvente y el polvo amarillo se redisuelve en hexano, esta disolución se sumerge en un baño de hielo seco-acetona, con lo cual se precipita la materia prima que no reaccionó y el filtrado (la disolución de hexano) se evaporó a sequedad y se obtiene el producto (18) puro, el cual es un sólido amarillo que descompone a 110°C . Rendimiento: 85 % (0.052g, 0.089 mmol).

4.3. Reacciones de intercambio.

Todas estas reacciones se hicieron de la siguiente manera: en un tubo de resonancia para muestras sensibles, con válvula de teflón, se disuelve el tiometalacido (0.1 mmol) en tolueno deuterado degasificado (1 ml), se agrega el tiofeno que se vaya a substituir (1.5 mmol) y se sella bajo argón. Se registra un espectro de resonancia ($t = 0$) y se calienta el tubo en un baño María a 60°C , y cada 2 horas de calentamiento se toma otro espectro hasta que ya no se observe ningún cambio en los espectros de RMN. A temperatura ambiente no se observa ningún intercambio en ninguno de los casos. Las reacciones se siguen hasta por 12 horas.

CONCLUSIONES

1.- Ha sido posible activar el enlace C-S en los 2- y 3-metil-benzotiofenos, 4-metil-dibenzotiofeno, 1,9- y 4,6-dimetil-dibenzotiofenos, utilizando el complejo $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$.

2.- En la reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con el 4,6-Me₂-DBT se ha observado la activación del enlace C-H en lugar del enlace C-S. La activación C-S no ocurre por el impedimento estérico de los metilos vecinos al átomo de azufre y a la necesidad de disociación de una fosfina del complejo de partida.

3.- Se ha obtenido el tiometalaciclo $[\text{Pt}(4,6\text{-Me}_2\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (8), con 4,6-Me₂-DBT, $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ y sodio metálico bajo atmósfera de H₂. Ya que en este caso se estudió un compuesto de platino que forma un intermediario muy reactivo ($[\text{PtH}_2(\text{PEt}_3)_2]$), además de que se utilizaron condiciones de reacción más severas que las usadas con los demás ligantes tiofénicos reportados. Este tiometalaciclo y el análogo reportado por Jones²³ (página 24), son los únicos ejemplos de activación C-S informados con este ligante, lo cual potencialmente es un paso importante para el desarrollo de nuevos catalizadores para HDS.

4.- De las reacciones de intercambio entre tiofenos se obtiene la siguiente tendencia (en cuanto a la formación del metalaciclo): **T > 2-Me-T > 3-Me-T**,

en donde los efectos estéricos son mínimos y los efectos electrónicos son los que gobiernan las reacciones de intercambio entre estos ligantes.

5.- De las reacciones de intercambio entre metil-benzotiofenos y metil-dibenzotiofenos, se obtiene la siguiente tendencia de estabilidad relativa: **BT > DBT > -Me-BT > 4-Me-DBT >>>4,6-Me₂-DBT; 2-Me-BT**, en donde los efectos estéricos son importantes, ya que en los ligantes tiófenicos en los que el enlace C-S tiene sustituyentes cercanos no hay reacción o el intercambio es mínimo, como en el caso del 4-Me-DBT.

6.- No se pudo activar el enlace C-N de los compuestos nitrogenados en las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo, sin embargo se lograron aislar los compuestos η^2 (C=C), [Ni(quinolina)(dippe)](14), [Ni(acridina)(dippe)](15) y [Ni(THPy) (dippe)](16), con los anillos aromáticos de los mismos. Estos compuestos son importantes ya que son de los primeros ejemplos de coordinación η^2 (C=C) en compuestos nitrogenados.

7.- Se pudo aislar un compuesto [Pt(quinolina)(dippe)](18), η^2 (C=C) con quinolina y platino (18), a partir de [Pt(dippe)H]₂. De igual modo que en el inciso 6, el compuesto de platino al ser una entidad rica en electrones, se enlaza únicamente a una doble ligadura del ligante heterocíclico.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Angelici, R. A. *Polyhedron*, **1997**, 16, 18, 3073-3088.
- 2.- Speight, J. G. "The Desulfurization of Heavy Oils and Residues", Dekker, **1981**.
Capítulo 1.
- 3.- Baralt, E.; Smith, D. J.; Hurwitz, J.; Horvath, I. T.; Fish, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5187.
- 4.- Sánchez-Delgado, R. *J. Molecular Cat.* **1994**, 86, 287-307.
- 5.- Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W. Hidrodesulfurization and Hidrodenitrogenation. Kodasha-Wiley-VCH. Tokio, 1999. Capítulos 1 y 2.
- 6.- Gates, B. C.; Topsøe. *Polyhedron*. **1997**, 16, 18, 3213-3217.
- 7.- Kabe, T.; Ishihara, A.; Tajima, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1578.
- 8.- Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; Química Orgánica. 5ª. edición. Addison-Wesley Iberoamericana. USA. 1990. Capítulo 35.
- 9.- Bianchini, C.; Meli, A.; Vizza, F.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 43-68.
- 10.- Angelici, R. *J. Organometallics*. **2001**, 20, 7, 1259-1275.
- 11.- (a) Angelici, R. *J. Accounts of Chemical Research*. **1988**, 21, 11, 387-394. (b) Angelici, R. *J. Coordination Chemistry Reviews*. **1990**, 105, 61-76.
- 12.- Bianchini, C. and Meli, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 801-814.
- 13.- Rauchfuss, T.B. *Progress in Inorganic Chemistry*. **1991**, 39, 260-329.

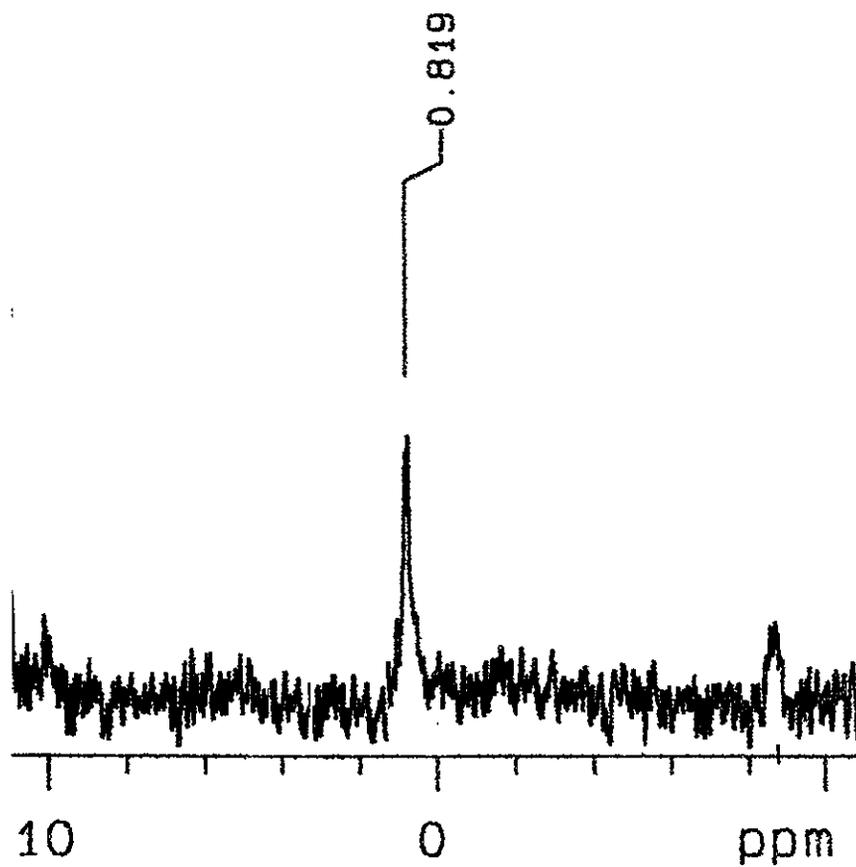
- 14.- García, J. J.; Mann, B. E.; Adams, H.; Bailey, N, A.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2179-2186.
- 15.- Jones, W. D.; Dong, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 559.
- 16.- Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2731.
- 17.- Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Moneti, S.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4370.
- 18.- Becker, S.; Fort, Y.; Vanderesse, R.; Caubère, P. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4848-4853.
- 19.- White, C. J.; Wang, T.; Jacobson, R. A.; Angelici, R. J. *Organometallics*, **1994**, 13, 4474-4480.
- 20.- Myers, A. W.; Jones, W. D. *Organometallics*. **1996**, 15, 2905-2917.
- 21.- Bianchini, C.; Casares, J. A.; Masi, D.; Meli, A.; Pohl, W.; Vizza, F. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 143-155.
- 22.- Iretskii, A.; García, J. J.; Picazo, G.; Maitlis, P. M.; *Catalysis Letters*. **1998**, 51, 129-131.
- 23.- Vicić, D. A.; Jones, W. D. *Organometallics*. **1998**, 17, 3411-3413.
- 24.- Gray, S. D.; Weller, K. J.; Bruck, M. A.; Briggs, P. M. Wigley, D. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10678.
- 25.- Dullaghan, C. A.; Zhang, X.; Greene, D. L.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A.; Camiletti, C.; Rajaseelan, E. *Organometallics*. **1998**, 17, 3316.
- 26.- Jones, W. D.; Chin, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9851.

- 27.- Myers, A. W.; Jones, W. D.; McClements, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11704.
- 28.- Palmer, M. S.; Rowe, S.; Harris, S. *Organometallics*. **1998**, 17, 17, 3798-3808.
- 29.- García, J. J.; Arévalo, A.; Capella, S.; Chehata, A. Hernández, M.; Montiel, V.; Picazo, G.; Del Río, F.; Toscano, R. A.; Adams, H.; Maitlis, P.M. *Polyhedron*. **1997** 16, 18, 3185-3195.
- 30.- Gerdil, R.; Lucken, E. A. C; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 213.
- 31.- Haenel, M. W; Fieseler, H.; Jakubik, D.; Gabor, B.; Goddard, R.; Krüger, C. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2107.
- 32.- Meille, V.; Schulz, E.; Lemaire, M.; Faure, R.; Vrinat, M. *Tetrahedron*. **1996**, 52, 3953.
- 33.- Vicic, D. A.; Jones, W. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7606-7617.
- 34.- Benson, J. W.; Angelici, R. J. *Organometallics*. **1993**, 12, 680-687.
- 35.- Chehata-Gómez, A. "Modelos Homogéneos de la Reacción de HDS. Reactividad de Tiofenos sobre Compuestos de Níquel (0) con Tris(tributilfosfina)". Tesis. **1996**, UNAM, México, D.F.
- 36.- Reedijk, J., in "Comprehensive Coordination Chemistry". (Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. McCleverty), Pergamon Press, Oxford. **1987**, Vol. 2, páginas 73-95.
- 37.- Crabtree, R. H. "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals". Second Ed. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. **1994**, páginas 106-107.
- 38.- Jolly, W. L. "Modern Inorganic Chemistry". Ed. McGraw-Hill Book Co. U.S.A **1989**, capítulo 18

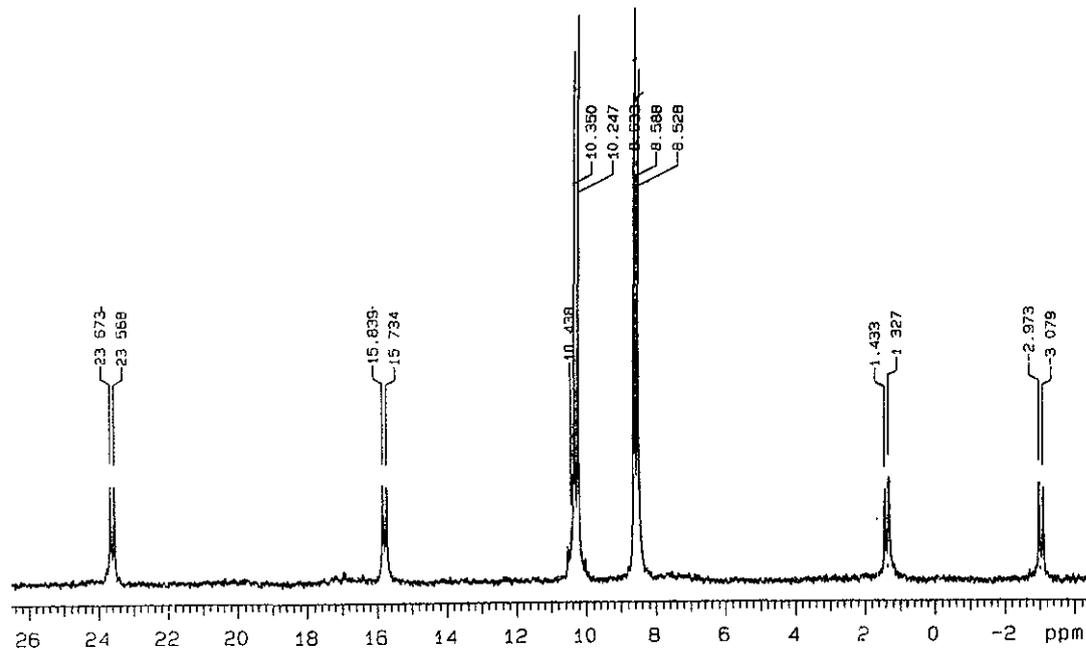
- 39.- Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. "Chemistry of the Elements". Pergamon Press. Hong Kong. **1989**, capítulo 27.
- 40.- Yoshida, T.; Matsuda, T.; Otsuka, S. *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 119.
- 41.- Jones, W.D., Vivic, D.A., *J.Am.Chem.Soc.* **1999**, 121, 7606-7617.
- 42.- Shirley, D.A.; Cameron, M.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 664.
- 43.- Gilman, H.; Jacoby, A.L. *J. Org. Chem.* **1938**, 3, 108.
- 44.- (a) Kuehm-Caubère, C.; Adach-Becker, S.; Fort, Y.; Caubère, P. *Tetrahedron*. **1996**, 52, 9087. (b) Hanael, M.W.; Fieseler, H.; Jakubik, D.; Gabor, B.; Goddard, R.; Krüger, C. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2107.
- 45.- Meille, V.; Schulz, E.; Lemaire, M.; Faure, R.; Vrinat, M. *Tetrahedron*. **1996**, 52, 3953.
- 46.- Parshall, G.W. *Inorg. Synth.* **1970**, 12, 26.

ANEXO 1

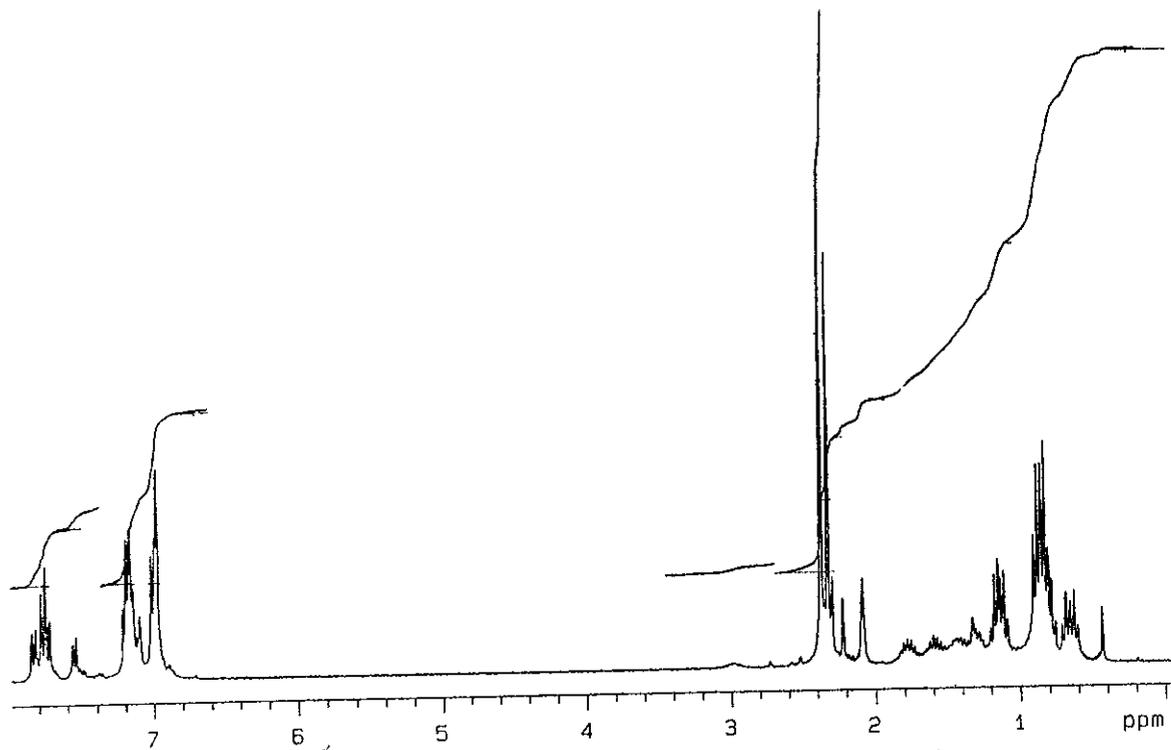
Espectros relevantes.



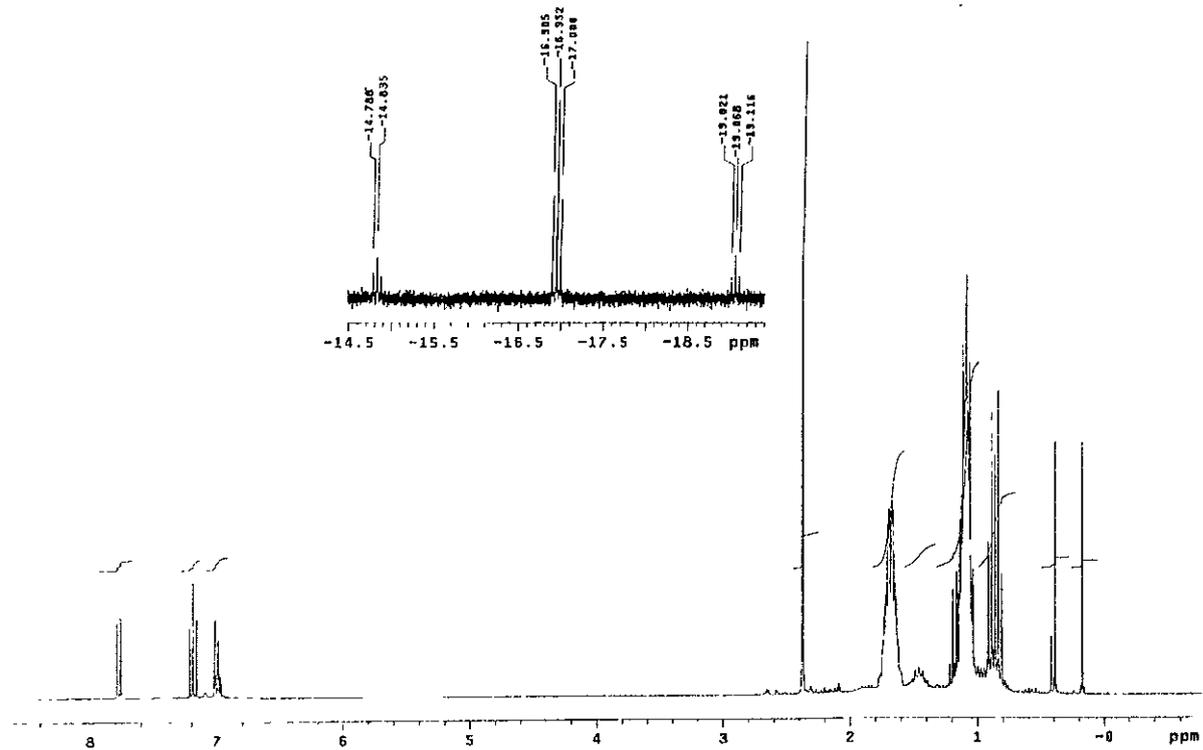
Espectro 3.1. RMN- ^{31}P de $[\{(\text{Et}_3\text{P})\text{Pt}(\text{C}_{10}\mu\text{-S-C}_9\text{H}_8\text{S})\}_2]$ (3) en tolueno- d_8 .



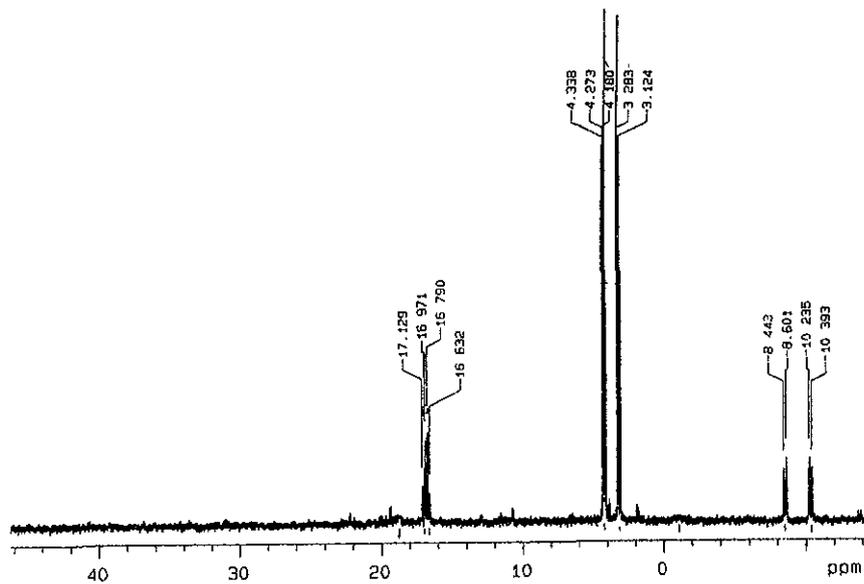
Espectro 3.2. RMN- ^{31}P de $[\text{Pt}(1,9\text{-Me}_2\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (6) en tolueno- d_8 .



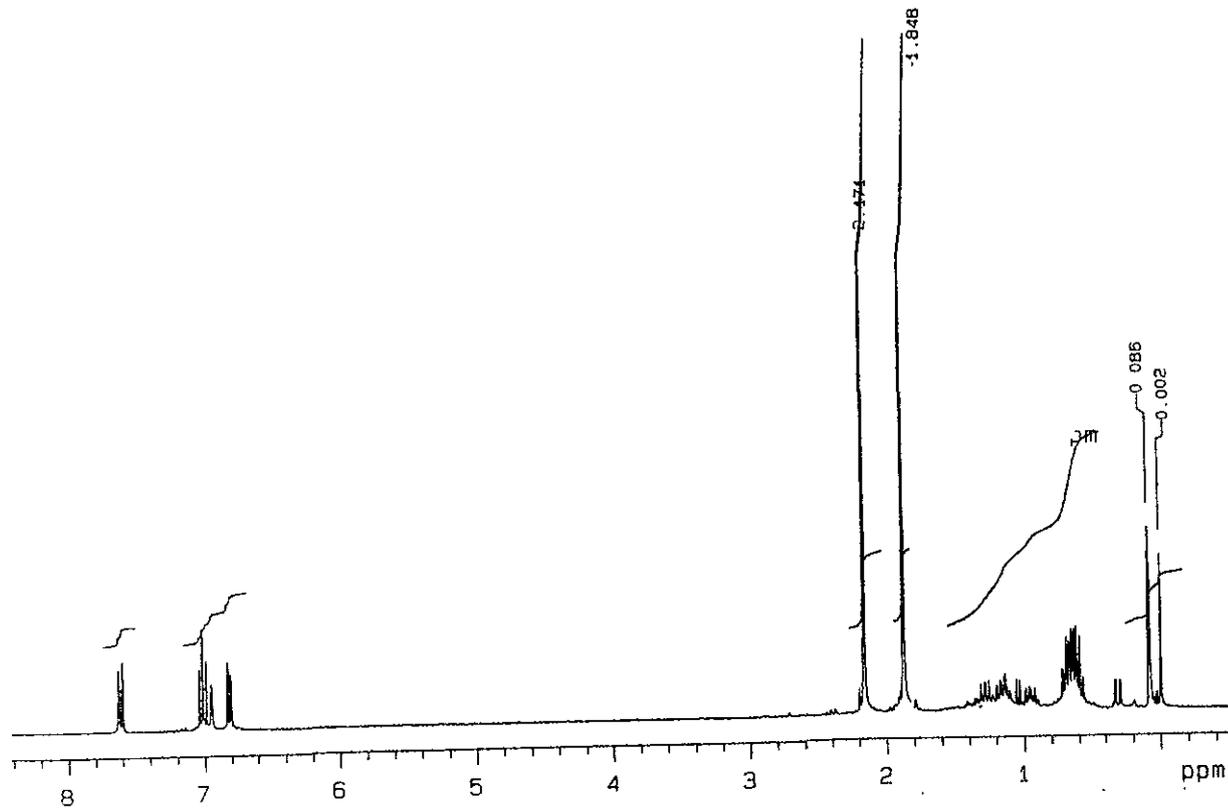
Espectro 3.3. RMN- ^1H de $[\text{Pt}(1,9\text{-Me}_2\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (6) en tolueno- d_8 .



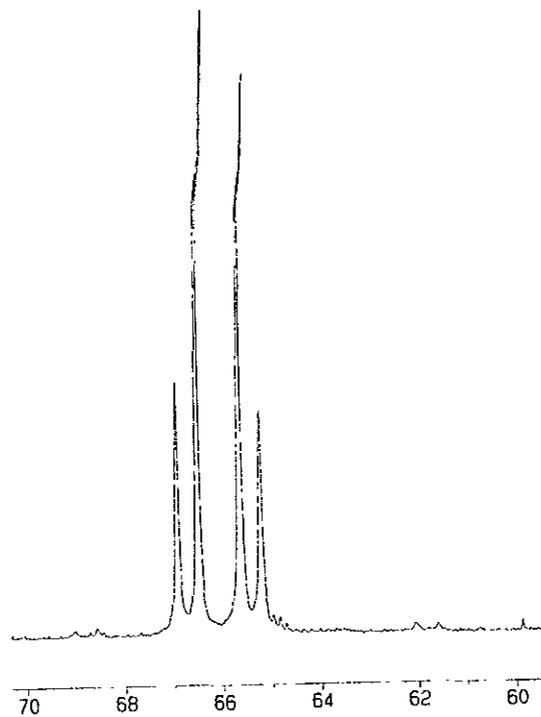
Espectro 3.4. RMN- ^1H de $[\text{Pt}(4,6\text{-Me}_2\text{-DBT})(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$ (7), zona de hidruros, en $\text{toluene-}d_8$.



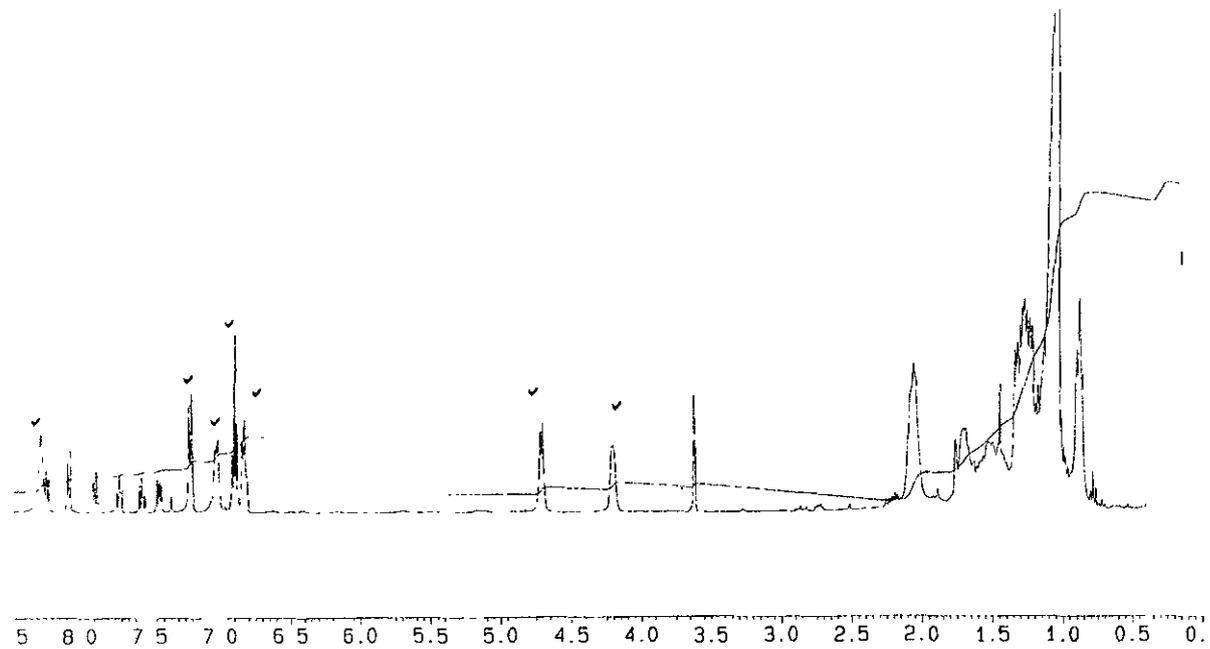
Espectro 3.5. RMN- ^{31}P de $[\text{Pt}(4,6\text{-Me}_2\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (8) en tolueno- d_8 .



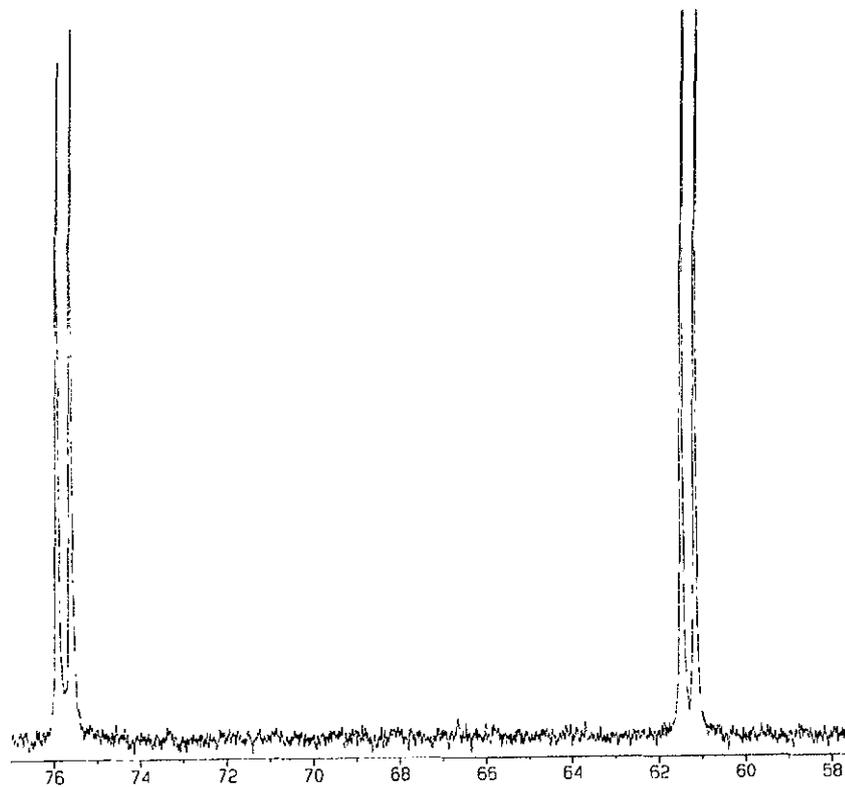
Espectro 3.6. RMN-¹H de [Pt(4,6-Me₂-DBT)(PEt₃)₂] (8) en benceno-*d*₆.



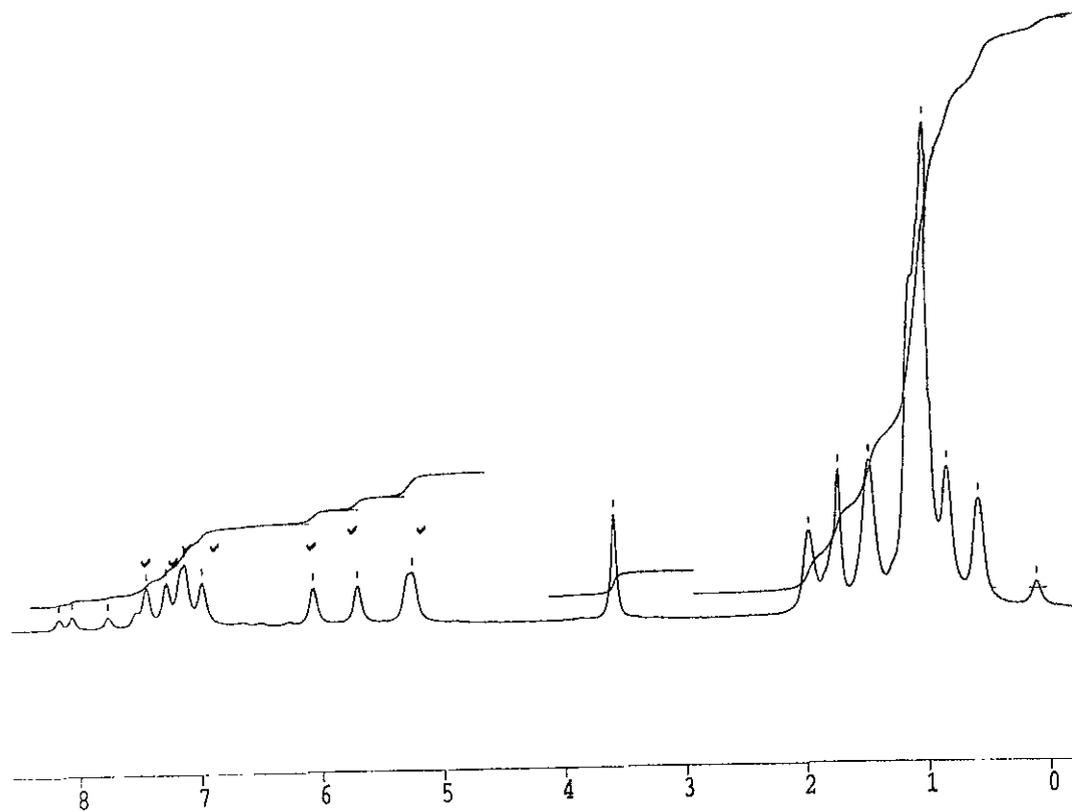
Espectro 3.7. RMN- ^{31}P de $[\text{Ni}(\text{quinolina})(\text{dippe})]$ (14) en $\text{THF-}d_8$.



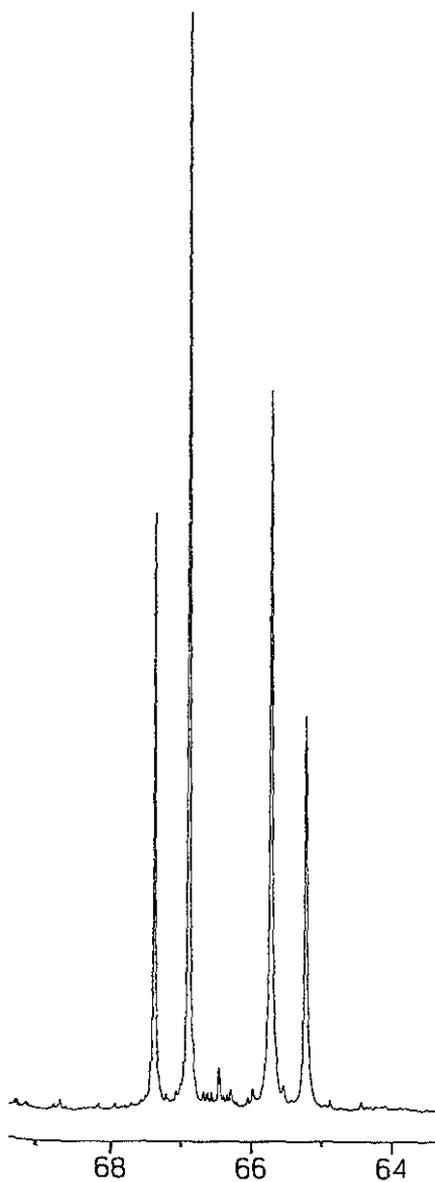
Espectro 3.8. RMN- ^1H de $[\text{Ni}(\text{quinolina})(\text{dippe})]$ (14) en $\text{THF-}d_8$.



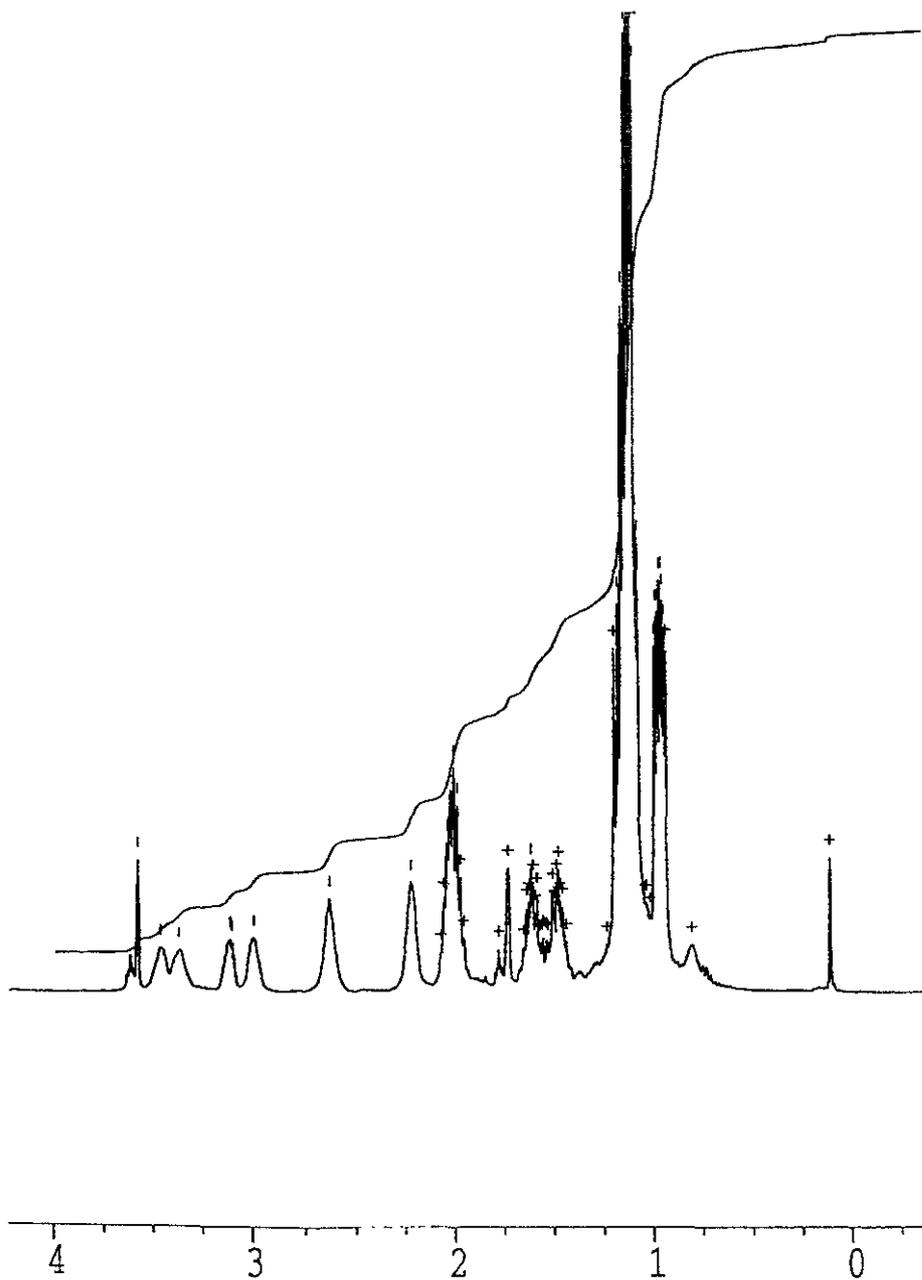
Espectro 3.9 RMN- ^{31}P de $[\text{Ni}(\text{acridina})(\text{dippe})]$ (15) en $\text{THF-}d_8$.



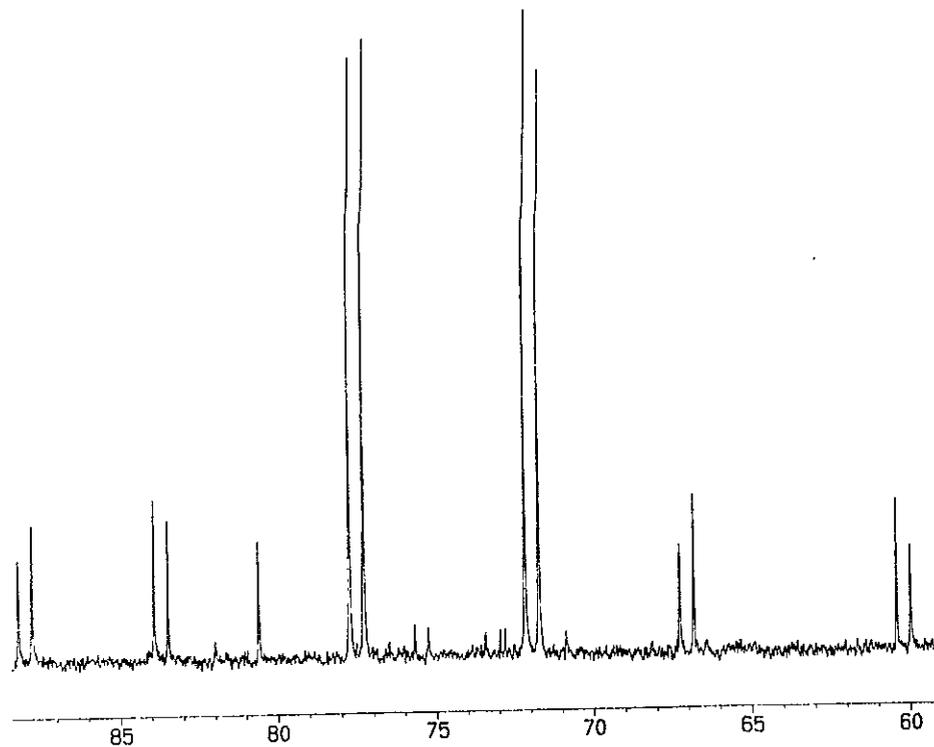
Espectro 3.10. RMN- ^1H de $[\text{Ni}(\text{acridina})(\text{dippe})]$ (15) en $\text{THF-}d_8$.



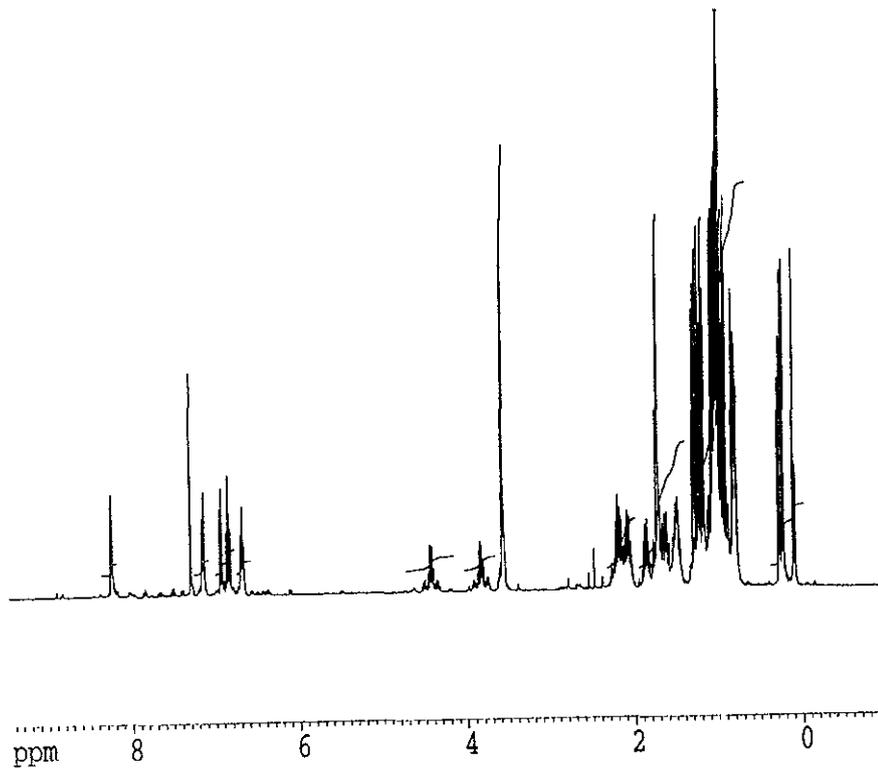
Espectro 3.11 . RMN- ^{31}P de $[\text{Ni}(\text{THPy})(\text{dippe})]$ (16) en $\text{THF-}d_8$.



Espectro 3.12. RMN- ^1H de $[\text{Ni}(\text{THPy})(\text{dippe})]$ (16) en $\text{THF-}d_8$



Espectro 3.13. RMN- ^{31}P de [Pt(quinolina)(dippe)] (18) en THF- d_8



Espectro 3.14. RMN- ^1H de $[\text{Pt}(\text{quinolina})(\text{dippe})]$ (18) en $\text{THF-}d_6$.

A N E X O 2

Datos cristalográficos.

Compuesto [Pt(3-Me-BT)(PEt₃)₂] (1).

Crystal Data

Empirical Formula	C ₂₁ H ₃₈ P ₂ PtS
Color, Habit	Yellow, regular
Crystal size	0.4 x 0.4 x 0.4 mm ³
Crystal System	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.638 (2) <i>b</i> = 13.272 (1) <i>c</i> = 18.998 (1) Å
Volume	2430.05 (45) Å ³
<i>Z</i>	4
Formula weight	579.60
Density (calc.)	1.584 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	5.99 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1152

Data Collection

Diffractometer used	Siemens P4/PC
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)
High-voltage and tube current	50 KV, 30 mA
Temperature	298 K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2θ Range	3 - 60 °
Scan type	θ/2θ
Scan speed	Variable speed, 3 to 60 °. mn ⁻¹ in ω
Scan range (ω)	0.94 ° + separation between the <i>K</i> _{α1} and the <i>K</i> _{α2} positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25% of total scan time
Standard reflections	3 measured every 97 reflections: 0 0 4, 2 0 2, 0 3 3
Correction from standards	min: 0.95, max: 1.00
Total exposure time	44 hours
Index ranges	-1 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -1 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -1 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Reflections collected	4908
Independent reflections ^(a)	4679 (<i>R</i> _{int} = 5.69 %)
Observed reflections	3284 (<i>F</i> > 4 σ(<i>F</i>))
< <i>I</i> / σ(<i>I</i>) > (all data)	10.26
Absorption correction	Not applied

Solution and Refinement

System used	SHIELXTL 5.03
-------------	---------------

Wilson's statistics	$\langle E^2 - 1 \rangle = 0.647$
Solution	Patterson interpretation and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\Sigma [w (F_o - F_c)^2]$
Absolute configuration	Flack parameter: 0.00 (2)
Extinction correction	$x = 0.0003(3)$ where $F_c^* = kF_o[1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \text{Sin}(2\theta)]^{-1/4}$
Hydrogen atoms	Riding model, fixed isotropic U
Restraints, constraints ^(b)	None
Weighting scheme	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0759P)^2]^{-1}$ where $P = (\max[F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parameters Refined	227
Final R indices (obs. data) ^(a)	$R_1 = 5.87 \%$, $wR_2 = 12.52 \%$
Final R indices (all data) ^(a)	$R_1 = 9.52 \%$, $wR_2 = 14.41 \%$
Goodness-of-fit ^(a)	1.064
Largest and mean Δ/σ	0.002, 0.015
Data-to-parameters ratio	20.61 / 1
Largest difference peak	4.34 e. \AA^{-3} close to Pt(1) atom
Largest difference hole	- 1.62 e. \AA^{-3}
Solution and refinement by	Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F.

$$(a) R_m = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

For R_m , both summations involve all input reflections for which more than one symmetry equivalent is averaged. For S , m is the number of observed reflections and n is the number of parameters refined.

(b) For non-hydrogen atoms.

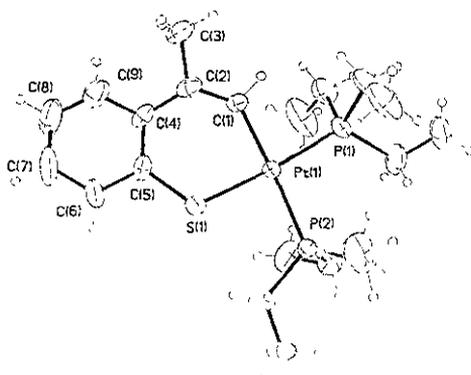


Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
Pt(1)	5213(1)	6633(1)	8440(1)	43(1)
S(1)	3234(4)	5704(3)	8335(2)	58(1)
P(1)	7246(4)	7481(3)	8650(2)	59(1)
P(2)	4305(4)	7724(3)	7586(2)	52(1)
C(1)	5932(16)	5626(9)	9160(7)	52(3)
C(2)	5319(19)	4909(9)	9550(7)	62(4)
C(3)	6257(24)	4330(12)	10054(9)	87(6)
C(4)	3899(20)	4584(9)	9558(7)	61(4)
C(5)	2923(16)	4876(10)	9020(7)	56(4)
C(6)	1570(19)	4455(12)	9026(11)	81(5)
C(7)	1214(27)	3760(14)	9558(13)	113(8)
C(8)	2138(33)	3516(20)	10090(12)	141(12)
C(9)	3404(28)	3921(15)	10098(9)	93(7)
C(10)	8800(18)	6757(16)	8430(10)	91(5)
C(11)	8900(22)	6411(22)	7710(12)	137(10)
C(12)	7489(22)	7694(16)	9595(10)	92(6)
C(13)	6293(27)	8235(21)	9918(12)	151(12)
C(14)	7576(25)	8716(14)	8254(12)	102(7)
C(15)	8940(23)	9216(18)	8347(13)	119(8)
C(16)	4015(20)	9024(12)	7861(10)	77(5)
C(17)	3073(26)	9071(17)	8563(12)	117(9)
C(18)	2581(17)	7390(14)	7227(10)	79(5)
C(19)	1868(22)	8115(17)	6749(9)	100(6)
C(20)	5347(19)	7890(13)	6788(7)	73(4)
C(21)	5757(25)	6904(16)	6441(8)	106(7)

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

Table 2. Bond lengths (Å)

Pt(1)-C(1)	2.034(12)	Pt(1)-S(1)	2.280(4)
Pt(1)-P(1)	2.294(4)	Pt(1)-P(2)	2.344(3)
S(1)-C(5)	1.729(14)	P(1)-C(12)	1.83(2)
P(1)-C(14)	1.83(2)	P(1)-C(10)	1.83(2)
P(2)-C(18)	1.85(2)	P(2)-C(16)	1.82(2)
P(2)-C(20)	1.831(14)		
C(1)-C(2)	1.34(2)	C(2)-C(4)	1.43(2)
C(2)-C(3)	1.53(2)	C(4)-C(5)	1.44(2)
C(4)-C(9)	1.43(2)	C(5)-C(6)	1.42(2)
C(6)-C(7)	1.41(3)	C(7)-C(8)	1.38(3)
C(8)-C(9)	1.33(3)	C(10)-C(11)	1.45(3)
C(12)-C(13)	1.49(3)	C(14)-C(15)	1.48(3)
C(16)-C(17)	1.61(2)	C(18)-C(19)	1.49(2)
C(20)-C(21)	1.52(2)		

Table 3. Bond angles (°)

C(1)-Pt(1)-P(1)	85.1(4)	C(1)-Pt(1)-S(1)	89.3(4)
P(1)-Pt(1)-S(1)	174.18(14)	C(1)-Pt(1)-P(2)	176.8(4)
P(1)-Pt(1)-P(2)	97.84(14)	S(1)-Pt(1)-P(2)	87.77(13)
C(5)-S(1)-Pt(1)	115.0(5)		
C(12)-P(1)-C(14)	104.0(10)	C(12)-P(1)-C(10)	101.6(9)
C(14)-P(1)-C(10)	103.5(11)	C(12)-P(1)-Pt(1)	110.8(7)
C(14)-P(1)-Pt(1)	121.0(8)	C(10)-P(1)-Pt(1)	113.7(6)
C(18)-P(2)-C(16)	101.2(9)	C(18)-P(2)-C(20)	102.5(8)
C(16)-P(2)-C(20)	102.0(8)	C(18)-P(2)-Pt(1)	116.2(6)
C(16)-P(2)-Pt(1)	116.3(6)	C(20)-P(2)-Pt(1)	116.3(6)
C(2)-C(1)-Pt(1)	133.4(12)	C(1)-C(2)-C(4)	129.7(14)
C(1)-C(2)-C(3)	116(2)	C(4)-C(2)-C(3)	114.0(14)
C(2)-C(4)-C(5)	122.2(12)	C(2)-C(4)-C(9)	121(2)
C(5)-C(4)-C(9)	117(2)	C(4)-C(5)-C(6)	119.2(14)
C(4)-C(5)-S(1)	126.2(11)	C(6)-C(5)-S(1)	114.5(14)
C(7)-C(6)-C(5)	119(2)	C(8)-C(7)-C(6)	121(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120(2)	C(8)-C(9)-C(4)	123(2)
C(11)-C(10)-P(1)	116(2)	C(13)-C(12)-P(1)	112(2)
C(15)-C(14)-P(1)	120(2)	C(17)-C(16)-P(2)	111.1(12)
C(19)-C(18)-P(2)	118.9(13)	C(21)-C(20)-P(2)	113.5(12)

Table 4. Anisotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pt(1)	39(1)	46(1)	45(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
S(1)	53(2)	60(2)	60(2)	10(2)	-7(2)	-8(2)
P(1)	44(2)	68(2)	66(2)	-5(2)	-1(2)	-6(2)
P(2)	48(2)	55(2)	53(2)	13(2)	3(2)	4(2)
C(1)	55(8)	48(7)	53(7)	8(6)	-5(7)	7(6)
C(2)	88(10)	40(6)	59(7)	-4(6)	-17(8)	10(8)
C(3)	117(17)	65(10)	78(11)	20(9)	-28(12)	0(11)
C(4)	104(13)	38(7)	42(7)	3(6)	-2(8)	-8(8)
C(5)	74(10)	46(7)	47(7)	-4(6)	16(7)	-16(7)
C(6)	66(11)	73(10)	105(13)	1(10)	13(10)	-27(9)
C(7)	121(18)	82(12)	136(19)	-17(13)	45(16)	-64(13)
C(8)	196(31)	149(22)	77(14)	34(15)	-19(16)	-105(24)
C(9)	142(20)	89(13)	50(9)	8(9)	-12(11)	-22(14)
C(10)	55(8)	123(15)	96(12)	-34(13)	4(10)	11(10)
C(11)	64(12)	210(27)	137(20)	-59(21)	22(13)	-8(17)
C(12)	84(13)	106(14)	87(12)	-23(12)	-4(11)	-14(12)
C(13)	111(19)	223(29)	121(19)	-97(21)	25(16)	-50(24)
C(14)	110(16)	88(13)	109(16)	10(11)	2(13)	-54(12)
C(15)	90(15)	133(17)	135(19)	-5(16)	15(16)	-58(14)
C(16)	75(11)	75(10)	80(11)	3(9)	9(10)	16(9)
C(17)	133(20)	104(15)	114(17)	7(13)	66(16)	41(15)
C(18)	56(9)	98(12)	83(11)	25(11)	-18(9)	-6(9)
C(19)	83(12)	134(17)	84(12)	29(12)	-28(10)	10(12)
C(20)	73(10)	100(11)	45(6)	17(7)	13(7)	5(10)
C(21)	119(16)	146(17)	54(9)	-19(10)	27(10)	-15(15)

The anisotropic displacement exponent takes the form: $-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hkabU_{12})$

Table 5. H-Atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
H(1)	6883(16)	5670(9)	9234(7)	62
H(3A)	6283(24)	3633(12)	9920(9)	130
H(3B)	5902(24)	4387(12)	10525(9)	130
H(3C)	7178(24)	4605(12)	10036(9)	130
H(6)	926(19)	4635(12)	8684(11)	97
H(7)	343(27)	3459(14)	9552(13)	136
H(8)	1874(33)	3070(20)	10443(12)	169
H(9)	3992(28)	3765(15)	10470(9)	112
H(10A)	9606(18)	7169(16)	8531(10)	110
H(10B)	8839(18)	6174(16)	8737(10)	110
H(11A)	9629(22)	5921(22)	7673(12)	205
H(11B)	9102(22)	6972(22)	7408(12)	205
H(11C)	8036(22)	6111(22)	7571(12)	205
H(12A)	7609(22)	7051(16)	9829(10)	111
H(12B)	8327(22)	8085(16)	9668(10)	111
H(13A)	6626(27)	8807(21)	10178(12)	227
H(13B)	5807(27)	7789(21)	10230(12)	227
H(13C)	5674(27)	8460(21)	9554(12)	227
H(14A)	7418(25)	8650(14)	7752(12)	123
H(14B)	6874(25)	9174(14)	8432(12)	123
H(15A)	893(23)	9673(18)	8738(13)	179
H(15B)	9170(23)	9583(18)	7927(13)	179
H(15C)	9639(23)	8716(18)	8435(13)	179
H(16A)	4901(20)	9346(12)	7951(10)	92
H(16B)	3556(20)	9390(12)	7485(10)	92
H(17A)	2427(26)	9618(17)	8526(12)	175
H(17B)	3659(26)	9173(17)	8966(12)	175
H(17C)	2575(26)	8449(17)	8615(12)	175
H(18A)	2677(17)	6758(14)	6976(10)	95
H(18B)	1968(17)	7265(14)	7623(10)	95
H(19A)	1313(22)	8570(17)	7023(9)	150
H(19B)	1284(22)	7752(17)	6428(9)	150
H(19C)	2549(22)	8490(17)	6489(9)	150
H(20A)	4825(19)	8292(13)	6454(7)	87
H(20B)	6182(19)	8262(13)	6907(7)	87
H(21A)	6649(25)	6695(16)	6613(8)	159
H(21B)	5801(25)	6995(16)	5940(8)	159
H(21C)	5080(25)	6397(16)	6550(8)	159

Compuesto $[(Et_3P)Pt(C,\mu-S-C_9H_8)]_2$ (3).

Crystal Data

Empirical Formula	$C_{30}H_{46}P_2Pt_2S_2$
Color, Habit	Yellow, irregular
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.05 mm ³
Crystal System	Monoclinic
Space group	$P 2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 12.036(3)$ $b = 12.433(2)$ $c = 11.968(2)$ Å $\beta = 114.22(1)^\circ$
Volume	1633.2 (8) Å ³
Z	2
Formula weight	922.91
Density (calc.)	1.887 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	8.80 mm ⁻¹
$F(000)$	888

Data Collection

Diffractometer used	Siemens P4/PC
Radiation	Mo- K_α ($\lambda = 0.71073$ Å)
High-voltage and tube current	50 KV, 35 mA
Temperature	298 K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2θ Range	3 - 50 °
Scan type	$\theta/2\theta$
Scan speed	Variable speed, 3 to 60 °.mm ⁻¹ in ω
Scan range (ω)	1.30 °+ separation between the $K_{\alpha 1}$ and the $K_{\alpha 2}$ positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25% of total scan time
Standard reflections	3 measured every 97 reflections: 0 2 1, 0 2 0, 2 2 1
Correction from standards	min: 0.82, max: 1.01
Index ranges	-14 $\leq h \leq$ 13, -14 $\leq k \leq$ 1, -1 $\leq l \leq$ 14
Reflections collected	3704
Independent reflections ^(a)	2880 ($R_{int} = 8.32$ %)
Observed reflections	1750 ($F > 4 \sigma(F)$)
$\langle I / \sigma(I) \rangle$ (all data)	7.90
Absorption correction	Not applied

Solution and Refinement

System used	SHELXTL
Wilson's statistics	$\langle E^2 - 1 \rangle = 0.910$
Solution	Patterson interpretation and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\Sigma [w (F_o - F_c)^2]$
Extinction correction	Not applied
Hydrogen atoms	Riding model, fixed isotropic U
Restraints, constraints ^(d)	None
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 (F) + 0.0041 F^2$
Parameters Refined	163
Final R indices (obs. data) ^(b)	$R = 6.22\%$, $wR = 7.73\%$
Final R indices (all data) ^(b)	$R = 11.13\%$, $wR = 10.10\%$
Goodness-of-fit ^(c)	0.93
Largest and mean Δ/σ	0.023, 0.005
Data-to-parameters ratio	10.7 / 1
Largest difference peak	3.07 e. \AA^{-3} close to Pt atom
Largest difference hole	- 1.75 e. \AA^{-3}
Solution and refinement by	Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F.

$$(a) R_{int} = \sqrt{\frac{\sum \sum N \sum w (F - \langle F \rangle)^2}{\sum (N-1) \sum w F^2}} \quad (b) R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|}, \quad wR = \frac{\sum \sqrt{w} |F_o - F_c|}{\sum \sqrt{w} |F_o|} \quad (c) S = \sqrt{\frac{\sum w |F_o - F_c|^2}{m - n}}$$

For R_{int} , the inner summations are over the N equivalent reflections averaged to give $\langle F \rangle$, and the outer summations are over all unique observed reflections.

For S , m is the number of observed reflections and n is the number of parameters refined.

(d) For non-hydrogen atoms.

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
Pt(1)	3889(1)	415(1)	535(1)	37(1)
S(1)	4401(4)	789(4)	-1140(5)	39(2)
P(1)	3071(4)	-202(4)	1802(5)	41(2)
C(1)	3205(23)	-403(19)	-3248(24)	68(12)
C(2)	3018(18)	240(15)	-2297(19)	42(9)
C(3)	1945(21)	505(18)	-2347(21)	55(10)
C(4)	1695(15)	1261(17)	-1567(17)	38(7)
C(5)	2436(18)	1412(17)	-301(18)	45(9)
C(6)	2193(18)	2279(16)	294(18)	43(8)
C(7)	1220(21)	2971(19)	-261(24)	64(13)
C(8)	467(21)	2793(20)	-1487(25)	59(11)
C(9)	674(21)	1931(19)	-2125(21)	56(10)
C(10)	1533(19)	-662(19)	883(20)	54(10)
C(11)	1396(22)	-1475(24)	-96(22)	76(13)
C(12)	2861(23)	721(22)	2894(21)	68(12)
C(13)	4041(26)	1212(21)	3783(22)	78(14)
C(14)	3859(20)	-1389(17)	2691(19)	49(9)
C(15)	3250(25)	-1937(23)	3420(23)	80(14)

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

Table 2. Bond lengths (Å) ^(a)

Pt(1)-S(1)	2.372 (6)	Pt(1)-P(1)	2.254 (7)
Pt(1)-C(5)	2.040 (19)	Pt(1)-S(1A)	2.404 (5)
S(1)-C(2)	1.806 (18)		
P(1)-C(10)	1.815 (20)	P(1)-C(12)	1.833 (29)
P(1)-C(14)	1.839 (20)		
C(1)-C(2)	1.481 (38)	C(2)-C(3)	1.309 (35)
C(3)-C(4)	1.442 (34)	C(4)-C(5)	1.420 (25)
C(4)-C(9)	1.406 (28)	C(5)-C(6)	1.388 (32)
C(6)-C(7)	1.384 (29)	C(7)-C(8)	1.390 (34)
C(8)-C(9)	1.396 (38)	C(10)-C(11)	1.505 (37)
C(12)-C(13)	1.511 (33)	C(14)-C(15)	1.514 (42)

^(a) Symmetry operation implied by A label: 1-x, -y, -z

Table 3. Bond angles (°) ^(a)

S(1)-Pt(1)-P(1)	166.3(2)	S(1)-Pt(1)-C(5)	86.2(7)
P(1)-Pt(1)-C(5)	90.8(7)	S(1)-Pt(1)-S(1A)	83.6(2)
P(1)-Pt(1)-S(1A)	98.1(2)	C(5)-Pt(1)-S(1A)	169.1(7)
Pt(1)-S(1)-C(2)	95.5(9)	Pt(1)-S(1)-Pt(1A)	96.4(2)
C(2)-S(1)-Pt(1A)	113.7(7)		
Pt(1)-P(1)-C(10)	108.5(9)	Pt(1)-P(1)-C(12)	119.5(10)
C(10)-P(1)-C(12)	103.0(12)	Pt(1)-P(1)-C(14)	113.5(9)
C(10)-P(1)-C(14)	104.7(10)	C(12)-P(1)-C(14)	106.2(11)
S(1)-C(2)-C(1)	114.2(17)	S(1)-C(2)-C(3)	121.4(18)
C(1)-C(2)-C(3)	123.9(18)	C(2)-C(3)-C(4)	126.7(18)
C(3)-C(4)-C(5)	124.8(17)	C(3)-C(4)-C(9)	116.9(17)
C(5)-C(4)-C(9)	118.2(20)	Pt(1)-C(5)-C(4)	118.7(16)
Pt(1)-C(5)-C(6)	122.6(13)	C(4)-C(5)-C(6)	118.6(17)
C(5)-C(6)-C(7)	123.5(18)	C(6)-C(7)-C(8)	117.7(24)
C(7)-C(8)-C(9)	121.0(21)	C(4)-C(9)-C(8)	120.8(19)
P(1)-C(10)-C(11)	116.2(18)	P(1)-C(12)-C(13)	112.9(21)
P(1)-C(14)-C(15)	116.0(18)		

^(a) Symmetry operation implied by A label: 1-x, -y, -z

Table 4. Anisotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pt(1)	40(1)	39(1)	36(1)	2(1)	21(1)	3(1)
S(1)	43(3)	40(3)	43(3)	5(2)	26(2)	9(2)
P(1)	42(3)	45(4)	45(3)	-3(2)	25(2)	-5(3)
C(1)	76(16)	59(15)	74(17)	8(14)	34(14)	4(15)
C(2)	47(11)	40(13)	48(13)	14(9)	27(10)	20(10)
C(3)	68(14)	45(12)	55(14)	8(12)	28(11)	14(12)
C(4)	26(9)	48(12)	38(11)	8(9)	11(8)	9(10)
C(5)	60(12)	42(12)	47(12)	11(10)	37(11)	24(11)
C(6)	48(12)	50(13)	38(12)	5(10)	24(10)	23(10)
C(7)	77(16)	33(12)	94(22)	15(12)	48(17)	10(13)
C(8)	48(13)	60(16)	78(18)	-1(12)	36(13)	16(14)
C(9)	75(15)	53(14)	53(14)	-18(12)	38(12)	13(12)
C(10)	51(12)	75(17)	42(13)	-16(11)	25(11)	10(12)
C(11)	77(18)	97(22)	58(16)	-28(16)	32(14)	-11(15)
C(12)	94(18)	90(19)	42(13)	34(15)	51(13)	3(13)
C(13)	134(24)	61(17)	47(15)	8(17)	46(16)	-24(14)
C(14)	68(14)	42(12)	43(12)	-4(11)	27(11)	2(10)
C(15)	123(22)	85(19)	59(16)	-18(19)	66(17)	21(16)

The anisotropic displacement exponent takes the form: $-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hkabU_{12})$

Table 5. H-Atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
H(1A)	2424	-653	-3821	80
H(1B)	3578	21	-3670	80
H(1C)	3715	-1008	-2868	80
H(3A)	1259	169	-2985	80
H(6A)	2717	2397	1141	80
H(7A)	1113	3578	181	80
H(8A)	-230	3249	-1876	80
H(9A)	125	1810	-2964	80
H(10A)	1060	-43	482	80
H(10B)	1186	-949	1414	80
H(11A)	553	-1656	-544	80
H(11B)	1716	-1191	-649	80
H(11C)	1844	-2108	294	80
H(12A)	2494	331	3348	80
H(12B)	2319	1292	2461	80
H(13A)	3908	1683	4351	80
H(13B)	4578	640	4224	80
H(13C)	4402	1609	3329	80
H(14A)	4651	-1162	3266	80
H(14B)	3976	-1896	2144	80
H(15A)	3731	-2539	3860	80
H(15B)	3148	-1444	3989	80
H(15C)	2466	-2186	2853	80

Compuesto [Pt(1,9-Me₂-DBT)(PEt₃)₂] (6).

Crystal Data

Empirical Formula	C ₂₆ H ₄₂ P ₂ S ₁ Pt ₁
Color, Habit	Pale yellow, irregular
Crystal size	0.7 x 0.2 x 0.1 mm ³
Crystal System	Monoclinic
Space group	<i>Cc</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.314 (3) <i>b</i> = 18.210 (2) <i>c</i> = 16.924 (3) Å β = 105.18 (2)°
Volume	2770.3 (11) Å ³
<i>Z</i>	4
Formula weight	643.69
Density (calc.)	1.543 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	5.27 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1288

Data Collection

Diffractometer used	Siemens P4/PC
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)
High-voltage and tube current	50 KV, 30 mA
Temperature	298 K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2θ Range	3 - 52°
Scan type	ω
Scan speed	Variable speed, 4 to 60° . mn ⁻¹ in ω
Scan range (ω)	1.28° + separation between the <i>K</i> _{α1} and the <i>K</i> _{α2} positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25% of total scan time
Standard reflections	2 measured every 48 reflections: 0 4 2, 1 3 $\bar{3}$
Correction from standards	min: 0.94, max: 1.01
Index ranges	-1 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -1 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	3496
Independent reflections ^(a)	3222 (<i>R</i> _{int} = 2.96 %)
"Observed" reflections	2651 (<i>F</i> > 4 σ(<i>F</i>))
< <i>I</i> / σ(<i>I</i>) > (all data)	13.19
Absorption correction	9 ψ - scans: min = 0.138, max = 0.169

Solution and Refinement

System used	SHELXTL 5.03
Wilson's statistics	$\langle E^2 - 1 \rangle = 0.692$
Solution	Patterson interpretation and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2]$
Absolute configuration	Flack parameter: -0.020 (9)
Extinction correction	$x = 0.00000(8)$ where $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \text{Sin}(2\theta)]^{-1/4}$
Hydrogen atoms	Riding model, fixed isotropic U
Restraints, constraints ^(b)	None
Weighting scheme	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0518 P)^2 + 1.19 P]^{-1}$ where $P = (\max [F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parameters Refined	272
Final R indices (obs. data) ^(a)	$R_1 = 3.97\%$, $wR_2 = 9.03\%$
Final R indices (all data) ^(a)	$R_1 = 5.53\%$, $wR_2 = 9.94\%$
Goodness-of-fit ^(a)	1.049
Largest and mean Δ/σ	-4.780 (extinction parameter), 0.020
Data-to-parameters ratio	11.8 / 1
Largest difference peak	1.41 e. \AA^{-3}
Largest difference hole	- 0.53 e. \AA^{-3}
Solution and refinement by	Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F.

$$(a) \quad R_w = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

For R_w , both summations involve all input reflections for which more than one symmetry equivalent is averaged. For S , m is the number of observed reflections and n is the number of parameters refined.

(b) For non-hydrogen atoms.

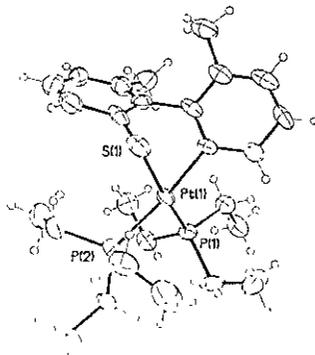


Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
Pt(1)	1546(1)	2045(1)	4432(1)	57(1)
S(1)	1315(7)	1501(2)	3132(2)	90(1)
P(1)	2091(4)	2679(2)	5618(2)	57(1)
P(2)	1520(5)	850(2)	4947(2)	69(1)
C(1)	2982(26)	1798(7)	3137(7)	93(7)
C(2)	4143(30)	1286(11)	3023(11)	106(6)
C(3)	5554(30)	1462(15)	3127(10)	116(8)
C(4)	6094(26)	2183(9)	3363(9)	90(5)
C(5)	5049(29)	2698(10)	3444(11)	93(5)
C(6)	3575(21)	2526(9)	3287(8)	73(4)
C(7)	2371(20)	3117(7)	3285(7)	72(4)
C(8)	2139(23)	3703(9)	2748(9)	88(5)
C(9)	993(37)	4189(12)	2709(12)	108(9)
C(10)	-28(26)	4075(8)	3141(10)	98(6)
C(11)	160(21)	3452(8)	3666(8)	79(4)
C(12)	1417(19)	2985(7)	3749(8)	64(4)
C(13)	5584(25)	3436(10)	3740(12)	115(7)
C(14)	3066(27)	3830(11)	2144(11)	116(7)
C(15)	785(25)	2590(10)	6237(11)	101(6)
C(16)	-758(30)	2870(14)	5810(17)	136(10)
C(17)	2279(22)	3672(7)	5525(8)	77(4)
C(18)	2687(29)	4121(10)	6331(11)	94(7)
C(19)	3843(20)	2434(8)	6286(8)	83(5)
C(20)	5156(21)	2590(11)	5968(11)	98(5)
C(21)	1678(21)	655(7)	6014(8)	81(4)
C(22)	1641(29)	-173(9)	6246(12)	124(8)
C(23)	-260(31)	384(10)	4406(13)	108(8)
C(24)	-1569(30)	659(14)	4710(17)	154(11)
C(25)	2910(28)	263(10)	4717(12)	97(7)
C(26)	4494(23)	520(12)	5115(13)	113(6)

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

Table 2. Bond lengths (Å)

Pt(1)-C(12)	2.052(12)	Pt(1)-P(1)	2.255(3)
Pt(1)-P(2)	2.347(3)	Pt(1)-S(1)	2.370(4)
S(1)-C(1)	1.64(2)		
P(1)-C(19)	1.78(2)	P(1)-C(15)	1.81(2)
P(1)-C(17)	1.827(14)	P(2)-C(25)	1.80(2)
P(2)-C(21)	1.807(13)	P(2)-C(23)	1.87(2)
C(1)-C(6)	1.43(2)	C(1)-C(2)	1.48(3)
C(2)-C(3)	1.32(3)	C(3)-C(4)	1.43(3)
C(4)-C(5)	1.38(3)	C(5)-C(6)	1.36(3)
C(5)-C(13)	1.48(3)	C(6)-C(7)	1.55(2)
C(7)-C(12)	1.35(2)	C(7)-C(8)	1.38(2)
C(8)-C(9)	1.37(3)	C(8)-C(14)	1.52(3)
C(9)-C(10)	1.36(3)	C(10)-C(11)	1.42(2)
C(11)-C(12)	1.42(2)		
C(15)-C(16)	1.52(3)	C(17)-C(18)	1.55(2)
C(19)-C(20)	1.49(3)		
C(21)-C(22)	1.56(2)	C(23)-C(24)	1.53(4)
C(25)-C(26)	1.53(3)		

Table 3. Bond angles (°)

C(12)-Pt(1)-P(1)	92.3(4)	C(12)-Pt(1)-P(2)	168.1(4)
P(1)-Pt(1)-P(2)	99.55(13)	C(12)-Pt(1)-S(1)	81.3(4)
P(1)-Pt(1)-S(1)	169.9(2)	P(2)-Pt(1)-S(1)	87.15(13)
C(1)-S(1)-Pt(1)	90.1(5)		
C(19)-P(1)-C(15)	104.6(9)	C(19)-P(1)-C(17)	102.1(8)
C(15)-P(1)-C(17)	103.5(8)	C(19)-P(1)-Pt(1)	113.1(5)
C(15)-P(1)-Pt(1)	116.1(7)	C(17)-P(1)-Pt(1)	115.8(4)
C(25)-P(2)-C(21)	103.0(8)	C(25)-P(2)-C(23)	102.7(11)
C(21)-P(2)-C(23)	103.2(9)	C(25)-P(2)-Pt(1)	113.1(6)
C(21)-P(2)-Pt(1)	123.2(5)	C(23)-P(2)-Pt(1)	109.4(7)
C(6)-C(1)-C(2)	110(2)	C(6)-C(1)-S(1)	129(2)
C(2)-C(1)-S(1)	120.9(14)	C(3)-C(2)-C(1)	124(2)
C(2)-C(3)-C(4)	122(2)	C(5)-C(4)-C(3)	117(2)
C(6)-C(5)-C(4)	122(2)	C(6)-C(5)-C(13)	121(2)
C(4)-C(5)-C(13)	118(2)	C(5)-C(6)-C(1)	125(2)
C(5)-C(6)-C(7)	122(2)	C(1)-C(6)-C(7)	113(2)
C(12)-C(7)-C(8)	120(2)	C(12)-C(7)-C(6)	117.3(11)
C(8)-C(7)-C(6)	122(2)	C(7)-C(8)-C(9)	121(2)
C(7)-C(8)-C(14)	123(2)	C(9)-C(8)-C(14)	116(2)
C(10)-C(9)-C(8)	121(2)	C(9)-C(10)-C(11)	118(2)
C(12)-C(11)-C(10)	120(2)	C(7)-C(12)-C(11)	119.0(12)
C(7)-C(12)-Pt(1)	121.7(11)	C(11)-C(12)-Pt(1)	118.6(11)
C(16)-C(15)-P(1)	113.0(14)	C(18)-C(17)-P(1)	116.9(11)
C(20)-C(19)-P(1)	115.2(11)	C(22)-C(21)-P(2)	116.1(12)
C(24)-C(23)-P(2)	112(2)	C(26)-C(25)-P(2)	113.0(14)

Table 4. Anisotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pt(1)	70(1)	46(1)	46(1)	1(1)	2(1)	2(1)
S(1)	146(4)	58(2)	55(2)	-2(2)	5(2)	0(3)
P(1)	68(2)	53(2)	50(2)	-3(2)	16(2)	-7(2)
P(2)	81(3)	51(2)	66(2)	7(1)	2(2)	-5(2)
C(1)	182(21)	48(6)	33(5)	0(5)	-1(9)	26(11)
C(2)	154(21)	84(12)	77(10)	13(8)	23(13)	14(14)
C(3)	125(18)	164(22)	56(9)	13(11)	17(11)	61(17)
C(4)	113(14)	91(11)	67(9)	2(8)	26(10)	18(11)
C(5)	135(18)	67(9)	78(10)	2(8)	30(12)	-5(12)
C(6)	90(13)	87(11)	42(6)	7(6)	20(8)	1(10)
C(7)	111(13)	48(7)	48(6)	11(5)	5(8)	-8(7)
C(8)	119(14)	67(9)	68(9)	7(7)	4(9)	-15(10)
C(9)	185(27)	71(12)	57(9)	14(9)	10(13)	-17(15)
C(10)	142(17)	51(8)	82(10)	6(7)	-7(11)	26(10)
C(11)	107(13)	64(8)	63(8)	6(6)	20(8)	13(9)
C(12)	98(11)	50(6)	45(6)	4(6)	18(7)	-8(8)
C(13)	126(18)	94(12)	143(16)	-16(12)	67(15)	-25(12)
C(14)	159(20)	97(12)	96(12)	23(10)	40(13)	-12(14)
C(15)	154(20)	88(11)	90(11)	-7(9)	83(14)	-16(12)
C(16)	96(18)	192(31)	129(21)	-13(17)	46(17)	19(17)
C(17)	113(14)	63(8)	55(7)	-13(6)	20(8)	0(9)
C(18)	136(19)	54(9)	77(11)	-17(8)	4(12)	-9(11)
C(19)	108(14)	67(8)	64(8)	-6(7)	4(9)	1(9)
C(20)	92(13)	100(12)	89(11)	-7(10)	2(10)	-3(11)
C(21)	113(13)	53(7)	82(9)	16(7)	35(9)	3(8)
C(22)	167(21)	80(11)	111(12)	56(10)	12(14)	1(13)
C(23)	146(23)	62(10)	115(14)	-11(10)	31(15)	-49(13)
C(24)	122(20)	123(19)	191(26)	34(18)	-5(19)	-21(17)
C(25)	130(19)	64(9)	105(13)	15(9)	46(13)	22(11)
C(26)	92(14)	116(15)	125(15)	17(12)	17(13)	19(12)

The anisotropic displacement exponent takes the form: $-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hkabU_{12})$

Table 5. H-Atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
H(2A)	3859(30)	806(11)	2868(11)	128
H(3A)	6216(30)	1106(15)	3044(10)	140
H(4A)	7096(26)	2302(9)	3458(9)	108
H(9A)	915(37)	4604(12)	2380(12)	130
H(10A)	-825(26)	4395(8)	3095(10)	118
H(11A)	-540(21)	3350(8)	3955(8)	94
H(13A)	6641(25)	3462(10)	3818(12)	173
H(13B)	5352(25)	3530(10)	4251(12)	173
H(13C)	5106(25)	3797(10)	3345(12)	173
H(14A)	2724(27)	4264(11)	1830(11)	175
H(14B)	2970(27)	3415(11)	1784(11)	175
H(14C)	4091(27)	3890(11)	2437(11)	175
H(15A)	717(25)	2077(10)	6377(11)	122
H(15B)	1159(25)	2860(10)	6742(11)	122
H(16A)	-1403(30)	2809(14)	6164(17)	204
H(16B)	-1145(30)	2597(14)	5315(17)	204
H(16C)	-703(30)	3381(14)	5681(17)	204
H(17A)	3034(22)	3763(7)	5236(8)	93
H(17B)	1346(22)	3861(7)	5186(8)	93
H(18A)	2755(29)	4632(10)	6207(11)	140
H(18B)	3628(29)	3955(10)	6668(11)	140
H(18C)	1934(29)	4053(10)	6618(11)	140
H(19A)	3963(20)	2696(8)	6798(8)	100
H(19B)	3830(20)	1914(8)	6405(8)	100
H(20A)	6046(21)	2441(11)	6366(11)	146
H(20B)	5203(21)	3106(11)	5864(11)	146
H(20C)	5069(21)	2322(11)	5469(11)	146
H(21A)	2603(21)	865(7)	6337(8)	97
H(21B)	873(21)	904(7)	6169(8)	97
H(22A)	1733(29)	-216(9)	6823(12)	186
H(22B)	2451(29)	-426(9)	6113(12)	186
H(22C)	716(29)	-387(9)	5946(12)	186
H(23A)	-459(31)	474(10)	3823(13)	130
H(23B)	-153(31)	-142(10)	4494(13)	130
H(24A)	-2460(30)	408(14)	4421(17)	231
H(24B)	-1690(30)	1177(14)	4614(17)	231
H(24C)	-1382(30)	563(14)	5286(17)	231
H(25A)	2784(28)	-231(10)	4904(12)	116

Table 5 (continued). H-Atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
H(25B)	2761(28)	245(10)	4129(12)	116
H(26A)	5188(23)	187(12)	4973(13)	170
H(26B)	4657(23)	529(12)	5699(13)	170
H(26C)	4634(23)	1003(12)	4923(13)	170

Compuesto [Ni(quinolina)(dippe)] (14).

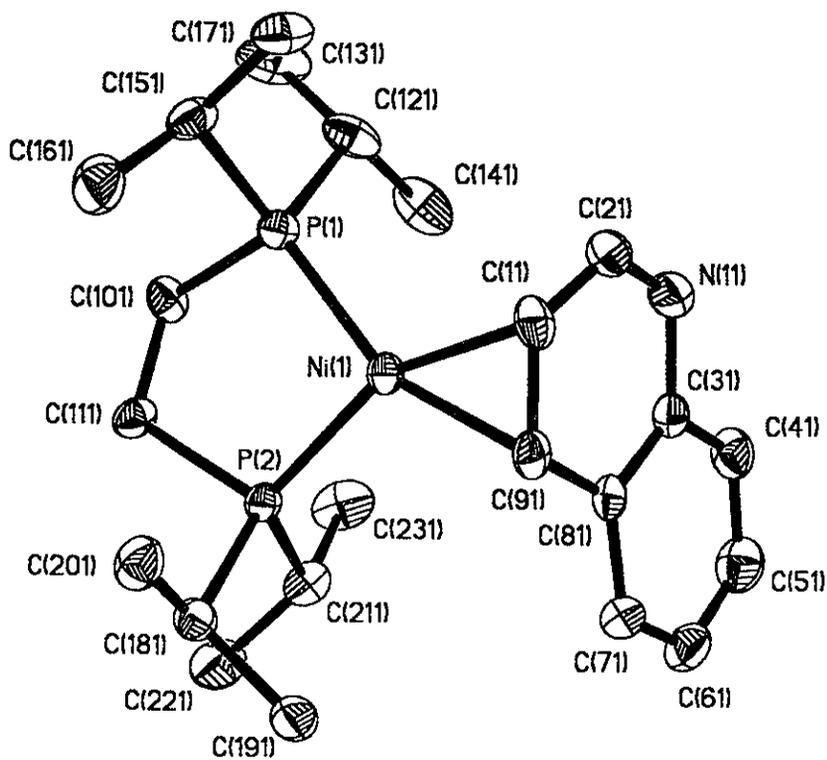


Table 1. Crystal data and structure refinement for 1. 60 sec/frame

Identification code	sad/jonjg02
Empirical formula	C23 H39 N Ni P2
Formula weight	450.20
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.4904(4) Å alpha =
91.1410(10) deg.	b = 15.7476(7) Å beta =
96.4290(10) deg.	c = 18.1259(9) Å gamma =
94.7680(10) deg.	
Volume, Z	2398.9(2) Å ³ , 4
Density (calculated)	1.247 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.950 mm ⁻¹
F(000)	968
Crystal size	0.06 x 0.06 x 0.40 mm
Theta range for data collection	1.70 to 23.26 deg.
Limiting indices	-9<=h<=8, -17<=k<=17, -15<=l<=20
Reflections collected	9962
Independent reflections	6394 [R(int) = 0.0300]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6394 / 0 / 503
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0536, wR2 = 0.0988
R indices (all data)	R1 = 0.0738, wR2 = 0.1075
Largest diff. peak and hole	0.570 and -0.280 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni (1)	-590 (1)	1728 (1)	6034 (1)	32 (1)
P (1)	-2091 (2)	1149 (1)	6806 (1)	34 (1)
P (2)	-2604 (1)	1974 (1)	5258 (1)	32 (1)
N (11)	2348 (5)	2957 (3)	7123 (2)	53 (1)
C (11)	1706 (5)	1684 (3)	6326 (3)	42 (1)
C (21)	2177 (6)	2136 (4)	7011 (3)	50 (1)
C (31)	2092 (6)	3449 (3)	6490 (3)	42 (1)
C (41)	2295 (7)	4336 (3)	6601 (3)	55 (2)
C (51)	2124 (7)	4865 (4)	6006 (4)	64 (2)
C (61)	1759 (7)	4520 (4)	5293 (4)	59 (2)
C (71)	1541 (6)	3653 (3)	5174 (3)	49 (1)
C (81)	1675 (5)	3095 (3)	5768 (3)	39 (1)
C (91)	1416 (5)	2169 (3)	5669 (3)	38 (1)
C (101)	-4169 (5)	1328 (3)	6433 (3)	43 (1)
C (111)	-4376 (5)	1402 (3)	5601 (3)	41 (1)
C (121)	-1858 (7)	1628 (4)	7757 (3)	56 (2)
C (131)	-3164 (8)	1312 (5)	8235 (3)	86 (2)
C (141)	-1688 (8)	2597 (4)	7733 (3)	73 (2)
C (151)	-2144 (6)	-13 (3)	6974 (3)	47 (1)
C (161)	-2566 (7)	-525 (3)	6248 (3)	66 (2)
C (171)	-547 (7)	-229 (3)	7366 (3)	55 (2)
C (181)	-2652 (6)	1533 (3)	4301 (3)	39 (1)
C (191)	-1435 (6)	2045 (3)	3888 (3)	46 (1)
C (201)	-2290 (7)	604 (3)	4310 (3)	51 (1)
C (211)	-3151 (6)	3075 (3)	5112 (3)	47 (1)
C (221)	-4605 (7)	3151 (4)	4534 (3)	65 (2)
N ₁ (2)	-3942 (1)	6682 (1)	8945 (1)	30 (1)
P (12)	-2182 (2)	6014 (1)	8452 (1)	37 (1)
P (22)	-2190 (1)	7293 (1)	9778 (1)	31 (1)
N (12)	-6018 (6)	7619 (4)	7577 (3)	63 (1)
C (12)	-6112 (5)	6462 (3)	8439 (3)	40 (1)
C (22)	-6045 (6)	6814 (4)	7725 (3)	54 (2)
C (32)	-6157 (6)	8194 (4)	8161 (4)	55 (2)
C (42)	-6282 (8)	9047 (4)	8008 (4)	77 (2)
C (52)	-6465 (9)	9630 (5)	8556 (6)	94 (3)
C (62)	-6534 (8)	9385 (5)	9272 (5)	87 (2)
C (72)	-6415 (6)	8544 (4)	9446 (3)	57 (2)
C (82)	-6231 (5)	7924 (3)	8900 (3)	40 (1)
C (92)	-6080 (5)	7037 (3)	9062 (3)	37 (1)
C (102)	-299 (6)	6218 (4)	9078 (3)	64 (2)
C (112)	-220 (6)	7012 (3)	9552 (3)	46 (1)
C (122)	-2458 (6)	4833 (3)	8383 (3)	48 (1)
C (132)	-2780 (7)	4464 (4)	9129 (3)	66 (2)
C (142)	-3846 (7)	4563 (4)	7794 (3)	65 (2)

C(152)	-1750 (8)	6316 (4)	7517 (4)	72 (2)
C(162)	-454 (8)	5840 (4)	7198 (4)	80 (2)
C(172)	-1501 (11)	7248 (4)	7446 (5)	134 (4)
C(182)	-2244 (6)	7011 (3)	10761 (3)	41 (1)
C(192)	-2241 (8)	6046 (3)	10856 (3)	62 (2)
C(202)	-3696 (6)	7342 (3)	11053 (3)	49 (1)
C(212)	-1999 (6)	8473 (3)	9825 (3)	36 (1)
C(222)	-1877 (7)	8844 (3)	9066 (3)	57 (2)
C(232)	-661 (6)	8874 (3)	10395 (3)	49 (1)
C(231)	-3381 (8)	3504 (3)	5855 (3)	72 (2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 1.

Ni(1)-C(11)	1.969(5)
Ni(1)-C(91)	1.973(5)
Ni(1)-P(2)	2.1560(13)
Ni(1)-P(1)	2.1609(14)
P(1)-C(121)	1.851(5)
P(1)-C(151)	1.858(5)
P(1)-C(101)	1.864(5)
P(2)-C(211)	1.848(5)
P(2)-C(181)	1.851(5)
P(2)-C(111)	1.861(5)
N(11)-C(21)	1.299(6)
N(11)-C(31)	1.404(6)
C(11)-C(21)	1.420(7)
C(11)-C(91)	1.435(6)
C(31)-C(41)	1.401(7)
C(31)-C(81)	1.408(7)
C(41)-C(51)	1.378(7)
C(51)-C(61)	1.385(8)
C(61)-C(71)	1.372(7)
C(71)-C(81)	1.404(7)
C(81)-C(91)	1.461(7)
C(101)-C(111)	1.508(6)
C(121)-C(141)	1.523(8)
C(121)-C(131)	1.539(8)
C(151)-C(161)	1.522(7)
C(151)-C(171)	1.527(7)
C(181)-C(201)	1.519(7)
C(181)-C(191)	1.529(7)
C(211)-C(231)	1.533(7)
C(211)-C(221)	1.542(7)
Ni(2)-C(12)	1.965(5)
Ni(2)-C(92)	1.975(4)
Ni(2)-P(22)	2.1488(14)
Ni(2)-P(12)	2.1593(14)
P(12)-C(152)	1.837(6)
P(12)-C(102)	1.855(5)
P(12)-C(122)	1.855(5)
P(22)-C(182)	1.851(5)
P(22)-C(212)	1.851(5)
P(22)-C(112)	1.852(5)
N(12)-C(22)	1.300(7)
N(12)-C(32)	1.401(7)
C(12)-C(22)	1.422(7)
C(12)-C(92)	1.431(6)
C(32)-C(42)	1.387(8)
C(32)-C(82)	1.419(7)
C(42)-C(52)	1.370(10)
C(52)-C(62)	1.368(10)
C(62)-C(72)	1.377(9)
C(72)-C(82)	1.407(7)

Anexo 2

C(82)-C(92)	1.447(7)
C(102)-C(112)	1.496(7)
C(122)-C(132)	1.526(7)
C(122)-C(142)	1.526(7)
C(152)-C(172)	1.476(9)
C(152)-C(162)	1.539(8)
C(182)-C(202)	1.521(7)
C(182)-C(192)	1.534(7)
C(212)-C(222)	1.517(6)
C(212)-C(232)	1.532(6)
C(11)-Ni(1)-C(91)	42.7(2)
C(11)-Ni(1)-P(2)	152.8(2)
C(91)-Ni(1)-P(2)	110.7(2)
C(11)-Ni(1)-P(1)	114.5(2)
C(91)-Ni(1)-P(1)	156.8(2)
P(2)-Ni(1)-P(1)	92.45(5)
C(121)-P(1)-C(151)	103.0(3)
C(121)-P(1)-C(101)	104.1(2)
C(151)-P(1)-C(101)	104.7(2)
C(121)-P(1)-Ni(1)	116.6(2)
C(151)-P(1)-Ni(1)	120.9(2)
C(101)-P(1)-Ni(1)	105.9(2)
C(211)-P(2)-C(181)	103.2(2)
C(211)-P(2)-C(111)	104.9(2)
C(181)-P(2)-C(111)	103.3(2)
C(211)-P(2)-Ni(1)	120.5(2)
C(181)-P(2)-Ni(1)	116.8(2)
C(111)-P(2)-Ni(1)	106.3(2)
C(21)-N(11)-C(31)	116.1(5)
C(21)-C(11)-C(91)	118.1(5)
C(21)-C(11)-Ni(1)	110.3(3)
C(91)-C(11)-Ni(1)	68.8(3)
N(11)-C(21)-C(11)	127.2(5)
C(41)-C(31)-N(11)	116.7(5)
C(41)-C(31)-C(81)	119.9(5)
N(11)-C(31)-C(81)	123.4(4)
C(51)-C(41)-C(31)	120.4(5)
C(41)-C(51)-C(61)	119.9(5)
C(71)-C(61)-C(51)	120.4(5)
C(61)-C(71)-C(81)	121.2(5)
C(71)-C(81)-C(31)	118.1(5)
C(71)-C(81)-C(91)	123.0(5)
C(31)-C(81)-C(91)	118.9(4)
C(11)-C(91)-C(81)	116.3(4)
C(11)-C(91)-Ni(1)	68.5(3)
C(81)-C(91)-Ni(1)	111.3(3)
C(111)-C(101)-P(1)	112.6(3)
C(101)-C(111)-P(2)	111.9(3)
C(141)-C(121)-C(131)	111.5(5)
C(141)-C(121)-P(1)	110.6(4)
C(131)-C(121)-P(1)	114.4(5)
C(161)-C(151)-C(171)	111.1(5)
C(161)-C(151)-P(1)	110.7(4)

Anexo 2

C(171)-C(151)-P(1)	109.9(4)
C(201)-C(181)-C(191)	109.3(4)
C(201)-C(181)-P(2)	110.8(3)
C(191)-C(181)-P(2)	110.2(3)
C(231)-C(211)-C(221)	110.9(5)
C(231)-C(211)-P(2)	110.3(4)
C(221)-C(211)-P(2)	114.6(4)
C(12)-Ni(2)-C(92)	42.6(2)
C(12)-Ni(2)-P(22)	153.5(2)
C(92)-Ni(2)-P(22)	110.93(14)
C(12)-Ni(2)-P(12)	114.2(2)
C(92)-Ni(2)-P(12)	156.83(14)
P(22)-Ni(2)-P(12)	92.24(5)
C(152)-P(12)-C(102)	107.1(3)
C(152)-P(12)-C(122)	103.4(3)
C(102)-P(12)-C(122)	102.8(2)
C(152)-P(12)-Ni(2)	117.5(2)
C(102)-P(12)-Ni(2)	106.5(2)
C(122)-P(12)-Ni(2)	118.1(2)
C(182)-P(22)-C(212)	102.9(2)
C(182)-P(22)-C(112)	104.8(2)
C(212)-P(22)-C(112)	104.0(2)
C(182)-P(22)-Ni(2)	119.3(2)
C(212)-P(22)-Ni(2)	117.2(2)
C(112)-P(22)-Ni(2)	107.1(2)
C(22)-N(12)-C(32)	117.6(5)
C(22)-C(12)-C(92)	118.1(5)
C(22)-C(12)-Ni(2)	104.9(3)
C(92)-C(12)-Ni(2)	69.1(3)
N(12)-C(22)-C(12)	125.9(5)
C(42)-C(32)-N(12)	119.0(6)
C(42)-C(32)-C(82)	119.1(6)
N(12)-C(32)-C(82)	121.9(5)
C(52)-C(42)-C(32)	121.3(7)
C(62)-C(52)-C(42)	120.7(7)
C(52)-C(62)-C(72)	119.8(7)
C(62)-C(72)-C(82)	121.3(6)
C(72)-C(82)-C(32)	117.8(5)
C(72)-C(82)-C(92)	123.0(5)
C(32)-C(82)-C(92)	119.1(5)
C(12)-C(92)-C(82)	116.6(4)
C(12)-C(92)-Ni(2)	68.3(3)
C(82)-C(92)-Ni(2)	112.8(3)
C(112)-C(102)-P(12)	113.8(4)
C(102)-C(112)-P(22)	113.5(4)
C(132)-C(122)-C(142)	110.0(5)
C(132)-C(122)-P(12)	110.7(4)
C(142)-C(122)-P(12)	109.1(4)
C(172)-C(152)-C(162)	112.5(6)
C(172)-C(152)-P(12)	112.5(5)
C(162)-C(152)-P(12)	115.6(4)
C(202)-C(182)-C(192)	110.6(4)
C(202)-C(182)-P(22)	109.9(3)
C(192)-C(182)-P(22)	111.3(4)

C(222)-C(212)-C(232)	110.9(4)
C(222)-C(212)-P(22)	111.6(3)
C(232)-C(212)-P(22)	114.9(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	24(1)	35(1)	37(1)	-1(1)	5(1)	3(1)
P(1)	30(1)	42(1)	34(1)	3(1)	8(1)	7(1)
P(2)	24(1)	38(1)	35(1)	4(1)	7(1)	2(1)
N(11)	56(3)	50(3)	50(3)	4(2)	-5(2)	-4(2)
C(11)	25(3)	42(3)	57(4)	-4(3)	-2(2)	9(2)
C(21)	38(3)	57(4)	55(4)	13(3)	-1(3)	6(3)
C(31)	31(3)	44(3)	47(3)	3(3)	2(2)	-3(2)
C(41)	57(4)	41(3)	62(4)	-7(3)	-2(3)	-3(3)
C(51)	64(4)	43(4)	84(5)	3(4)	9(3)	2(3)
C(61)	57(4)	50(4)	70(4)	20(3)	9(3)	-6(3)
C(71)	45(3)	58(4)	42(3)	7(3)	8(3)	-3(3)
C(81)	24(3)	46(3)	46(3)	2(3)	4(2)	-4(2)
C(91)	21(3)	48(3)	46(3)	-3(3)	8(2)	3(2)
C(101)	26(3)	59(3)	44(3)	-4(3)	7(2)	7(2)
C(111)	28(3)	48(3)	49(3)	13(3)	11(2)	5(2)
C(121)	58(4)	79(4)	34(3)	-1(3)	3(3)	33(3)
C(131)	92(5)	136(7)	42(4)	19(4)	31(3)	49(5)
C(141)	82(5)	78(5)	59(4)	-28(4)	-6(3)	30(4)
C(151)	41(3)	51(3)	52(3)	20(3)	15(3)	5(3)
C(161)	70(4)	39(3)	85(5)	4(3)	-6(3)	-1(3)
C(171)	62(4)	55(4)	52(4)	21(3)	12(3)	19(3)
C(181)	32(3)	49(3)	35(3)	1(2)	5(2)	1(2)
C(191)	39(3)	62(4)	38(3)	1(3)	6(2)	0(3)
C(201)	60(4)	44(3)	51(3)	-7(3)	15(3)	-5(3)
C(211)	49(3)	42(3)	55(4)	4(3)	16(3)	8(3)
C(221)	56(4)	62(4)	81(5)	23(3)	11(3)	22(3)
N1(2)	24(1)	31(1)	35(1)	1(1)	6(1)	2(1)
P(12)	30(1)	36(1)	46(1)	-4(1)	11(1)	2(1)
P(22)	26(1)	34(1)	34(1)	3(1)	4(1)	1(1)
N(12)	65(4)	71(4)	51(3)	4(3)	-10(2)	19(3)
C(12)	22(3)	43(3)	52(3)	-6(3)	0(2)	-6(2)
C(22)	42(3)	68(4)	48(4)	-17(3)	-9(3)	11(3)
C(32)	41(3)	50(4)	72(4)	7(3)	-10(3)	11(3)
C(42)	67(5)	63(5)	96(6)	27(4)	-17(4)	8(4)
C(52)	65(5)	51(5)	158(9)	3(6)	-24(5)	11(4)
C(62)	57(5)	64(5)	136(7)	-39(5)	-10(5)	26(4)
C(72)	35(3)	63(4)	74(4)	-19(3)	4(3)	15(3)
C(82)	20(3)	45(3)	54(4)	-8(3)	0(2)	4(2)
C(92)	26(3)	42(3)	44(3)	0(2)	12(2)	2(2)
C(102)	29(3)	66(4)	96(5)	-28(4)	12(3)	1(3)
C(112)	30(3)	58(4)	51(3)	0(3)	3(2)	9(3)
C(122)	41(3)	42(3)	62(4)	-10(3)	3(3)	14(3)

Anexo 2

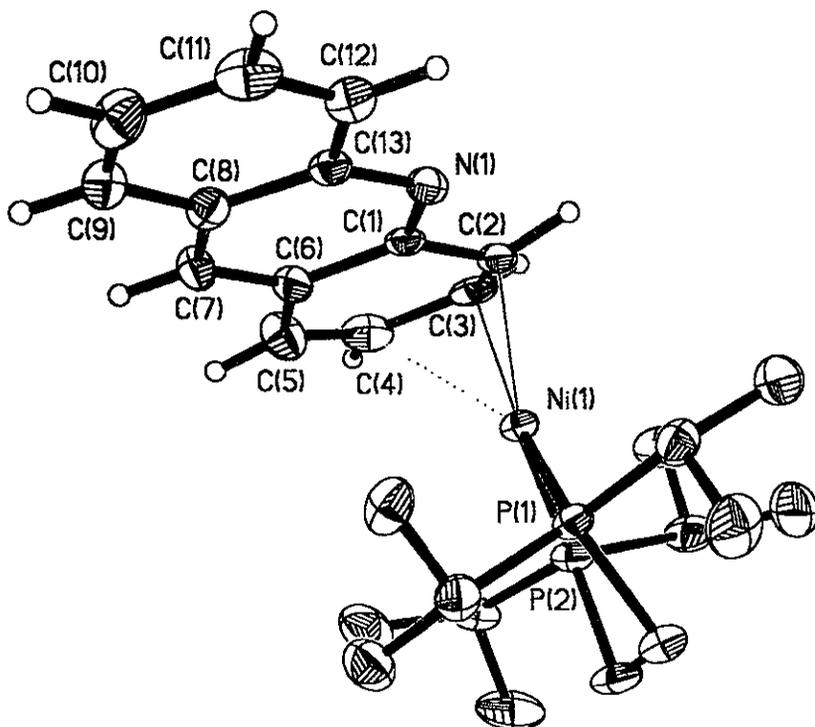
C(132)	71(5)	45(3)	86(5)	14(3)	22(4)	6(3)
C(142)	64(4)	47(4)	81(4)	-22(3)	0(3)	4(3)
C(152)	91(5)	56(4)	79(5)	10(3)	48(4)	22(4)
C(162)	86(5)	83(5)	83(5)	-1(4)	54(4)	16(4)
C(172)	202(10)	70(5)	160(8)	37(5)	136(8)	27(6)
C(182)	44(3)	41(3)	35(3)	8(2)	-1(2)	-1(2)
C(192)	89(5)	48(4)	50(4)	19(3)	7(3)	10(3)
C(202)	57(4)	56(4)	36(3)	5(3)	16(3)	3(3)
C(212)	32(3)	34(3)	41(3)	3(2)	3(2)	0(2)
C(222)	71(4)	49(3)	49(4)	12(3)	4(3)	-7(3)
C(232)	49(3)	43(3)	52(3)	-5(3)	0(3)	-5(3)
C(231)	111(6)	42(4)	71(4)	-1(3)	31(4)	22(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 1.

	x	y	z	U(eq)
H(11A)	2147(5)	1121(3)	6262(3)	50
H(21A)	2390(6)	1800(4)	7435(3)	60
H(41A)	2553(7)	4574(3)	7090(3)	66
H(51A)	2255(7)	5466(4)	6085(4)	77
H(61A)	1659(7)	4886(4)	4883(4)	71
H(71A)	1296(6)	3426(3)	4682(3)	58
H(91A)	1676(5)	1914(3)	5192(3)	46
H(10A)	-4898(5)	849(3)	6572(3)	52
H(10B)	-4470(5)	1857(3)	6664(3)	52
H(11B)	-5324(5)	1711(3)	5452(3)	49
H(11C)	-4559(5)	824(3)	5366(3)	49
H(12A)	-832(7)	1454(4)	8010(3)	67
H(13A)	-3225(37)	688(5)	8250(20)	129
H(13B)	-4190(12)	1491(25)	8020(14)	129
H(13C)	-2908(28)	1555(23)	8741(7)	129
H(14A)	-808(32)	2779(4)	7449(20)	109
H(14B)	-1468(50)	2839(4)	8240(3)	109
H(14C)	-2677(18)	2797(4)	7494(21)	109
H(15A)	-2985(6)	-162(3)	7306(3)	57
H(16A)	-3617(20)	-396(19)	6019(11)	99
H(16B)	-2583(46)	-1135(3)	6347(4)	99
H(16C)	-1770(25)	-375(18)	5909(9)	99
H(17A)	-384(20)	35(18)	7865(8)	82
H(17B)	310(7)	-13(19)	7082(10)	82
H(17C)	-542(16)	-849(4)	7402(17)	82
H(18A)	-3737(6)	1572(3)	4033(3)	47
H(19A)	-1697(21)	2639(5)	3860(15)	70
H(19B)	-1460(26)	1801(12)	3384(6)	70
H(19C)	-370(7)	2023(16)	4154(9)	70
H(20A)	-3107(22)	268(5)	4547(17)	77
H(20B)	-1246(18)	556(4)	4590(16)	77
H(20C)	-2284(40)	389(7)	3800(3)	77
H(21B)	-2224(6)	3399(3)	4922(3)	57
H(22A)	-4398(19)	2911(22)	4054(6)	98
H(22B)	-4799(29)	3752(4)	4480(16)	98
H(22C)	-5542(12)	2837(21)	4698(11)	98
H(12B)	-6661(5)	5878(3)	8466(3)	48
H(22D)	-6017(6)	6425(4)	7320(3)	64
H(42A)	-6240(8)	9229(4)	7514(4)	92
H(52A)	-6545(9)	10211(5)	8437(6)	113
H(62A)	-6664(8)	9794(5)	9648(5)	104
H(72A)	-6458(6)	8379(4)	9945(3)	68
H(92A)	-6590(5)	6813(3)	9499(3)	44
H(10C)	-170(6)	5726(4)	9404(3)	77
H(10D)	601(6)	6259(4)	8774(3)	77

H(11D)	281(6)	7491(3)	9291(3)	55
H(11E)	468(6)	6938(3)	10020(3)	55
H(12C)	-1470(6)	4611(3)	8230(3)	57
H(13D)	-1903(23)	4659(20)	9508(6)	100
H(13E)	-2867(47)	3840(4)	9087(7)	100
H(13F)	-3776(24)	4656(21)	9270(11)	100
H(14D)	-3580(19)	4745(21)	7306(5)	97
H(14E)	-4796(13)	4828(20)	7912(12)	97
H(14F)	-4059(30)	3941(4)	7786(15)	97
H(15B)	-2750(8)	6139(4)	7185(4)	86
H(16D)	-723(27)	5224(4)	7215(23)	120
H(16E)	573(12)	5993(22)	7494(15)	120
H(16F)	-385(37)	6001(22)	6683(9)	120
H(17D)	-2253(56)	7527(5)	7721(33)	201
H(17E)	-1673(81)	7389(6)	6920(6)	201
H(17F)	-410(28)	7446(7)	7648(34)	201
H(18B)	-1270(6)	7295(3)	11058(3)	49
H(19D)	-1260(21)	5851(5)	10700(20)	93
H(19E)	-3161(25)	5755(4)	10550(16)	93
H(19F)	-2303(46)	5914(4)	11379(5)	93
H(20D)	-3607(19)	7966(3)	11050(17)	74
H(20E)	-3760(22)	7154(17)	11562(7)	74
H(20F)	-4658(7)	7118(16)	10736(11)	74
H(21C)	-3015(6)	8648(3)	9987(3)	43
H(22E)	-2804(22)	8625(18)	8723(6)	85
H(22F)	-905(22)	8681(19)	8877(9)	85
H(22G)	-1844(43)	9467(4)	9106(4)	85
H(23D)	-807(22)	8656(15)	10888(4)	73
H(23E)	-688(24)	9495(3)	10406(13)	73
H(23F)	368(7)	8727(17)	10256(10)	73
H(23A)	-2398(17)	3505(23)	6195(9)	108
H(23B)	-4252(32)	3189(16)	6072(11)	108
H(23C)	-3640(50)	4092(9)	5772(5)	108

Compuesto [Ni(acridina)(dippe)] (15).



Anexo 2

Table 1. Crystal data and structure refinement for sad. 10 sec/frame

Identification code	sad/jonjg04
Empirical formula	C27 H41 N Ni P2
Formula weight	500.26
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions deg.	a = 8.8371(12) Å alpha = 90
100.917(16) deg.	b = 28.489(5) Å beta =
deg.	c = 10.6359(19) Å gamma = 90
Volume, Z	2629.2(8) Å ³ , 4
Density (calculated)	1.264 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.874 mm ⁻¹
F(000)	1072
Crystal size	.12 x .14 x .28 mm
Theta range for data collection	1.43 to 23.26 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -24<=k<=31, -11<=l<=9
Reflections collected	11837
Independent reflections	3773 [R(int) = 0.0577]
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9279 and 0.7687
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3773 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F ²	0.877
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1260

R indices (all data) $R1 = 0.0964$, $wR2 = 0.1459$
 Largest diff. peak and hole 0.402 and -0.336 e.Å^{-3}

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for sad. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni(1)	1766(1)	1400(1)	6029(1)	30(1)
P(1)	3508(2)	1509(1)	7727(1)	34(1)
P(2)	3474(2)	1382(1)	4807(1)	37(1)
N(1)	-910(4)	1455(1)	8479(4)	35(1)
C(1)	-686(5)	1262(2)	7392(5)	30(1)
C(2)	-347(5)	1564(2)	6386(5)	32(1)
C(3)	-394(5)	1393(2)	5121(5)	39(1)
C(4)	-397(6)	892(2)	4973(5)	47(2)
C(5)	-492(7)	596(2)	5946(5)	49(2)
C(6)	-742(6)	767(2)	7168(5)	37(1)
C(7)	-1064(6)	479(2)	8116(5)	38(1)
C(8)	-1322(6)	669(2)	9280(5)	36(1)
C(9)	-1654(6)	400(2)	10306(5)	47(2)
C(10)	-1892(7)	598(2)	11394(6)	54(2)
C(11)	-1796(7)	1086(2)	11556(5)	52(2)
C(12)	-1480(6)	1358(2)	10577(5)	42(1)
C(13)	-1220(5)	1162(2)	9434(5)	32(1)
C(14)	3196(6)	2010(2)	8760(5)	43(1)
C(15)	4543(7)	2103(2)	9863(6)	66(2)
C(16)	2740(7)	2451(2)	7951(6)	58(2)
C(17)	4101(6)	1027(2)	8887(5)	45(2)
C(18)	2913(7)	938(2)	9716(5)	53(2)
C(19)	4415(7)	577(2)	8200(6)	63(2)
C(20)	3608(7)	858(2)	3808(6)	56(2)
C(21)	5040(8)	835(3)	3188(6)	80(2)
C(22)	3413(8)	415(2)	4539(7)	76(2)
C(23)	3555(6)	1874(2)	3672(5)	51(2)
C(24)	3834(8)	2338(2)	4409(7)	75(2)
C(25)	2075(7)	1889(3)	2650(6)	71(2)
C(26)	5285(6)	1659(2)	7140(5)	45(2)
C(27)	5384(6)	1405(2)	5887(5)	47(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sad.

Ni(1)-C(3)	1.969(5)
Ni(1)-C(2)	2.029(5)
Ni(1)-P(1)	2.1621(15)
Ni(1)-P(2)	2.1710(15)
Ni(1)-C(4)	2.488(6)
P(1)-C(26)	1.847(5)
P(1)-C(17)	1.855(5)
P(1)-C(14)	1.852(5)
P(2)-C(20)	1.849(6)
P(2)-C(27)	1.854(5)
P(2)-C(23)	1.861(6)
N(1)-C(1)	1.328(6)
N(1)-C(13)	1.382(6)
C(1)-C(6)	1.429(7)
C(1)-C(2)	1.447(7)
C(2)-C(3)	1.424(7)
C(3)-C(4)	1.435(8)
C(4)-C(5)	1.349(7)
C(5)-C(6)	1.444(7)
C(6)-C(7)	1.372(7)
C(7)-C(8)	1.409(7)
C(8)-C(13)	1.416(7)
C(8)-C(9)	1.409(7)
C(9)-C(10)	1.339(7)
C(10)-C(11)	1.402(8)
C(11)-C(12)	1.368(7)
C(12)-C(13)	1.395(7)
C(14)-C(15)	1.528(7)
C(14)-C(16)	1.533(8)
C(17)-C(18)	1.515(7)
C(17)-C(19)	1.527(8)
C(20)-C(22)	1.508(8)
C(20)-C(21)	1.536(8)
C(23)-C(25)	1.535(8)
C(23)-C(24)	1.533(8)
C(26)-C(27)	1.535(7)
C(3)-Ni(1)-C(2)	41.7(2)
C(3)-Ni(1)-P(1)	151.86(16)
C(2)-Ni(1)-P(1)	110.20(14)
C(3)-Ni(1)-P(2)	115.17(16)
C(2)-Ni(1)-P(2)	152.42(15)
P(1)-Ni(1)-P(2)	92.13(6)
C(3)-Ni(1)-C(4)	35.2(2)
C(2)-Ni(1)-C(4)	64.08(19)
P(1)-Ni(1)-C(4)	145.62(15)
P(2)-Ni(1)-C(4)	106.15(13)
C(26)-P(1)-C(17)	104.2(3)
C(26)-P(1)-C(14)	104.7(3)
C(17)-P(1)-C(14)	103.3(3)

Anexo 2

C(26)-P(1)-Ni(1)	105.55(17)
C(17)-P(1)-Ni(1)	121.02(18)
C(14)-P(1)-Ni(1)	116.38(18)
C(20)-P(2)-C(27)	103.6(3)
C(20)-P(2)-C(23)	102.8(3)
C(27)-P(2)-C(23)	103.5(3)
C(20)-P(2)-Ni(1)	119.4(2)
C(27)-P(2)-Ni(1)	106.47(17)
C(23)-P(2)-Ni(1)	119.16(19)
C(1)-N(1)-C(13)	118.2(4)
N(1)-C(1)-C(6)	123.2(5)
N(1)-C(1)-C(2)	118.9(5)
C(6)-C(1)-C(2)	117.9(5)
C(1)-C(2)-C(3)	121.5(5)
C(1)-C(2)-Ni(1)	109.2(3)
C(3)-C(2)-Ni(1)	66.9(3)
C(4)-C(3)-C(2)	116.2(5)
C(4)-C(3)-Ni(1)	92.6(3)
C(2)-C(3)-Ni(1)	71.4(3)
C(5)-C(4)-C(3)	122.4(5)
C(5)-C(4)-Ni(1)	99.8(4)
C(3)-C(4)-Ni(1)	52.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121.5(5)
C(7)-C(6)-C(1)	118.2(5)
C(7)-C(6)-C(5)	123.3(5)
C(1)-C(6)-C(5)	118.5(5)
C(6)-C(7)-C(8)	120.4(5)
C(7)-C(8)-C(13)	117.8(5)
C(7)-C(8)-C(9)	124.4(5)
C(13)-C(8)-C(9)	117.8(5)
C(10)-C(9)-C(8)	122.1(6)
C(9)-C(10)-C(11)	120.5(6)
C(10)-C(11)-C(12)	119.0(5)
C(11)-C(12)-C(13)	121.8(5)
N(1)-C(13)-C(12)	119.1(5)
N(1)-C(13)-C(8)	122.1(5)
C(12)-C(13)-C(8)	118.8(5)
C(15)-C(14)-C(16)	111.8(5)
C(15)-C(14)-P(1)	114.1(4)
C(16)-C(14)-P(1)	110.5(4)
C(18)-C(17)-C(19)	110.4(5)
C(18)-C(17)-P(1)	111.8(4)
C(19)-C(17)-P(1)	111.0(4)
C(22)-C(20)-C(21)	111.8(5)
C(22)-C(20)-P(2)	110.6(4)
C(21)-C(20)-P(2)	115.3(5)
C(25)-C(23)-C(24)	111.8(5)
C(25)-C(23)-P(2)	110.4(4)
C(24)-C(23)-P(2)	109.9(4)
C(27)-C(26)-P(1)	112.1(4)
C(26)-C(27)-P(2)	111.1(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sad.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N1(1)	22(1)	38(1)	32(1)	2(1)	6(1)	1(1)
P(1)	24(1)	39(1)	38(1)	0(1)	4(1)	-3(1)
P(2)	27(1)	46(1)	39(1)	2(1)	11(1)	7(1)
N(1)	32(3)	35(3)	38(3)	2(2)	9(2)	4(2)
C(1)	18(3)	37(3)	35(3)	6(3)	4(2)	6(2)
C(2)	22(3)	38(3)	37(3)	2(3)	6(2)	5(2)
C(3)	17(3)	64(4)	35(3)	12(3)	1(2)	6(3)
C(4)	41(3)	65(5)	34(3)	-11(3)	5(3)	8(3)
C(5)	69(4)	43(4)	39(3)	-3(3)	18(3)	9(3)
C(6)	32(3)	34(3)	43(3)	0(3)	4(2)	3(3)
C(7)	45(3)	28(3)	43(3)	0(3)	9(3)	0(3)
C(8)	30(3)	42(4)	34(3)	7(3)	1(2)	-2(2)
C(9)	46(4)	41(4)	54(4)	8(3)	13(3)	-2(3)
C(10)	61(4)	65(5)	39(4)	15(3)	17(3)	-6(3)
C(11)	52(4)	76(5)	30(3)	0(3)	14(3)	7(4)
C(12)	38(3)	48(4)	41(3)	0(3)	9(3)	1(3)
C(13)	24(3)	37(3)	34(3)	2(3)	5(2)	2(2)
C(14)	41(3)	44(4)	46(3)	-8(3)	11(3)	-9(3)
C(15)	69(5)	66(5)	58(4)	-22(4)	0(3)	-14(4)
C(16)	53(4)	50(4)	71(4)	-13(4)	12(3)	-2(3)
C(17)	38(3)	45(4)	43(3)	3(3)	-12(3)	-5(3)
C(18)	53(4)	62(4)	40(3)	19(3)	0(3)	-13(3)
C(19)	64(4)	50(4)	68(4)	8(4)	1(3)	10(3)
C(20)	45(4)	66(5)	56(4)	-10(4)	9(3)	20(3)
C(21)	63(5)	114(7)	67(4)	-24(4)	23(4)	38(4)
C(22)	80(5)	57(5)	89(5)	-17(4)	11(4)	17(4)
C(23)	40(4)	72(5)	46(4)	15(3)	22(3)	9(3)
C(24)	84(5)	55(5)	88(5)	26(4)	25(4)	2(4)
C(25)	57(4)	101(6)	57(4)	32(4)	15(3)	19(4)
C(26)	28(3)	57(4)	49(4)	0(3)	5(3)	-3(3)
C(27)	22(3)	69(4)	51(4)	10(3)	11(2)	5(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for sad.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	-570	1905	6467	39
H(3A)	-738	1601	4364	47
H(4A)	-361	758	4111	56
H(5A)	-393	268	5823	59
H(7A)	-1114	149	7987	46
H(9A)	-1711	68	10224	56
H(10A)	-2128	406	12061	65
H(11A)	-1947	1226	12333	62
H(12A)	-1437	1690	10677	51
H(14A)	2292	1926	9156	52
H(15A)	4296	2370	10368	99
H(15B)	5470	2174	9518	99
H(15C)	4728	1824	10411	99
H(16A)	2576	2711	8512	87
H(16B)	1787	2390	7334	87
H(16C)	3565	2532	7491	87
H(17A)	5083	1123	9461	53
H(18A)	3269	684	10321	79
H(18B)	1932	849	9174	79
H(18C)	2770	1224	10192	79
H(19A)	4730	328	8831	94
H(19B)	5241	633	7719	94
H(19C)	3477	480	7608	94
H(20A)	2701	872	3087	67
H(21A)	5002	550	2669	120
H(21B)	5969	831	3858	120
H(21C)	5063	1111	2641	120
H(22A)	3476	142	3992	114
H(22B)	2406	419	4799	114
H(22C)	4230	397	5302	114
H(23A)	4443	1818	3232	61
H(24A)	3886	2595	3806	112
H(24B)	4808	2320	5026	112
H(24C)	2987	2396	4865	112
H(25A)	2137	2148	2056	107
H(25B)	1186	1937	3065	107
H(25C)	1955	1592	2178	107
H(26A)	5316	2002	7000	54
H(26B)	6191	1574	7800	54
H(27A)	5769	1081	6081	56
H(27B)	6126	1570	5452	56

A N E X O 3

Publicaciones derivadas de este trabajo.



Pergamon

Polyhedron Vol. 16, No. 18, pp 3185–3195, 1997
 © 1997 Elsevier Science Ltd
 All rights reserved. Printed in Great Britain
 0277-5387/97 \$17.00 + 0.00

PII: S0277-5387(97)00021-1

Analysis of a hydrodesulfurization process— 2 [1]. The reactions of 2- and 3-methylthiophenes with tris(triethylphosphine)platinum(0)

Juventino J. Garcia,^a Alma Arevalo,^a Santiago Capella,^a Alexander Chehata,^a
 Maira Hernandez,^a Virginia Montiel,^a Graciela Picazo,^a Federico Del Rio,^b Ruben
 A. Toscano,^b Harry Adams^c and Peter M. Maitlis^{c*}

^a Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F.

^b Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F.

^c Department of Chemistry, The University of Sheffield, Sheffield S3 7HF, U.K.

Abstract—The oxidative insertion reactions of 2-methylthiophene (2-MeT) and 3-methylthiophene (3-MeT) with Pt(PEt₃)₃ (1), were examined as models for the first step in a platinum catalysed hydrodesulfurization. 2-MeT gave a single isomer, 1-bis(triethylphosphine)platina-2-thia-3-methylcyclohexa-3,5-diene (2), characterized spectroscopically. 3-MeT gave two isomers (ratio 1:1.6), 1-bis(triethylphosphine)platina-2-thia-5-methylcyclohexa-3,5-diene (3b), identified spectroscopically, and 1-bis(triethylphosphine)platina-2-thia-4-methylcyclohexa-3,5-diene (3a), identified spectroscopically and by an X-ray crystal structure determination. The thiophenes in the thiametallacycles can be displaced by free thiophenes and measurements show that the equilibrium constants decrease in the order [Pt(C,S-3-MeT)(PEt₃)₂] + T [*K*_{eqm(3b)} = 2.30 (after 7 h)]; [Pt(C,S-3-MeT)(PEt₃)₂] + 2-MeT [*K*_{eqm(2)} = 2.20 (after 12 h)]; and [Pt(C,S-2-MeT)(PEt₃)₂] + T [*K*_{eqm(2)} = 1.45 (after 20 h)]. The order of stability in the complexes is T > 2-MeT > 3-MeT. Equilibrium is attained more rapidly in the 3-MeT complexes than in those of 2-MeT. Details of the X-ray structure of the previously prepared complex 5, [Pt(PEt₃)₂{C,S-C₁₂H₈S}], derived from dibenzothiophene, are also given and these two structures are compared with that for complex 4, [Pt(PEt₃)₂{C,S-C₆H₄S}], derived from benzothiophene. Complexes 3a, 4 and 5 share the common feature of a six-membered thiaplatinacycle, which is planar in 3a, nearly so in 4, but very severely distorted in 5; however, many of the bond lengths and angles are similar. © 1997 Elsevier Science Ltd

Keywords: thiophenes; platinum; oxidative addition; X-ray structure.

Hydrodesulfurization (HDS) removes undesirable sulfur containing molecules from crude oil. This prevents poisoning of the reforming catalysts and produces sulfur-free fuels and is generally carried out using a sulfided metal catalyst (e.g. CoMoS or NiMoS on alumina) at high temperature and under pressure [2]. However, the highest HDS activity is shown by the noble metals [3], which have therefore been the subject of many model studies [4,5].

Heterocycles such as the thiophenes (T), benzothiophenes (BT) and dibenzothiophenes (DBT), and especially their alkyl derivatives, pose particular prob-

lems as they occur in substantial amounts, notably in heavier crudes, and are rather resistant to normal HDS techniques. A widely accepted current mechanistic hypothesis for HDS of such thiophenes over the noble metals is that it takes place in two steps, where the first is the oxidative insertion of the metal into the C—S bond of the thiophene, forming a thiametallacycle, while the extrusion of the sulfur occurs in the second step in the presence of a source of hydrogen or hydride. An alternative view is that one or more rings of the thiophene or annelated thiophene are first hydrogenated and that the hydrogenolysis of the C—S bond occurs subsequently.

It is generally believed that the alkyl-thiophenes and their benzo and dibenzo analogues, where the alkyl

* Author to whom correspondence should be addressed

Ring Opening of Methylbenzothiophenes and Methylidibenzothiophenes by Tris(triethylphosphine)platinum(0)

Alma Arévalo,^{1a} Sylvain Bernès,^{1a} Juventino J. García,^{*1a} and Peter M. Maitlis^{1b}

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F. 04510, and Department of Chemistry, The University of Sheffield, Sheffield S3 7HF, England

Received December 3, 1998

The reaction of $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, **1**, with 3-methylbenzothiophene and 2-methylbenzothiophene afforded the thiaplatingacycles $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_9\text{H}_9\text{S})$, **3** and **4**, respectively. In the formation of both complexes $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}$ has inserted into the C-S bond to the vinylic carbon. Complex **4** rearranges in solution to a dimeric thiaplatingacycle, **5**, in which the platinum has moved from lying between the vinylic C-S bond into the aromatic C-S bond. Reaction of **1** with 4-methylidibenzothiophene gave a mixture of isomeric thiaplatingacycles $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S})$, **6** and **7**. The reaction of **1** with 4,6-dimethylidibenzothiophene containing some 1,9-dimethylidibenzothiophene led to the isolation of complex **8**, $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S})$. This is derived from 1,9-dimethylidibenzothiophene, which is a byproduct in the preparation of 4,6-dimethylidibenzothiophene by a metalation pathway. The reaction of **1** with highly pure 4,6-dimethylidibenzothiophene gave the hydride complex, **10**, in which $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}$ has inserted into the C-H bond at the 3-position. The thiaplatingacycle *cis*- $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2-\text{C},\text{S}-\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S})$, **9**, was obtained by reaction of highly pure 4,6-dimethylidibenzothiophene with *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ and metallic sodium under hydrogen. X-ray structures of complexes **3**, **5**, and **9** are reported.

Introduction

The hydrotreatment of crude oil reduces the undesired compounds of sulfur, nitrogen, oxygen, and metals. New regulations worldwide aim to reduce the limits for sulfur content in gas oils² to less than 0.05 wt % sulfur. To achieve this, it is necessary to perform a more effective process known as "deep" hydrodesulfurization (HDS). The main organosulfur derivatives remaining after HDS are the methylbenzothiophenes (MeBT) and -dibenzothiophenes (MeDBT); alkylidibenzothiophenes (alkyl-DBTs) substituted in the 4- and 4,6-positions are the most resistant to HDS and have proved the most difficult to remove.³

There have been rather few reports⁴ so far on model homogeneous HDS studies of 4- or 4,6-methyl-substituted dibenzothiophenes, probably because of the low reactivity associated with the sterically hindered carbon-sulfur bond in these ligands. Consequently the study of complexes that can activate the C-S bonds in such molecules should lead to promising steps for the future development of deep HDS catalysts.

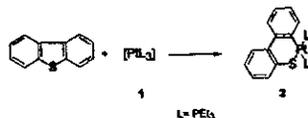
(1) (a) Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F. 04510. (b) Department of Chemistry, The University of Sheffield, Sheffield, S3 7HF England.

(2) Topsøe, H.; Gates, B. C. *Polyhedron* 1997, 16, 3212.

(3) Kabe, T.; Ishihara, A.; Tajima, H. *Ind. Eng. Chem.* 1993, 31, 1577.

(4) (a) Becker, S.; Fort, Y.; Vanderose, R.; Caubere, P. *J. Org. Chem.* 1969, 34, 4848. (b) White, C. J.; Wang, T.; Jacobson, R. A.; Angelen, R. *J. Organometallics* 1994, 13, 4474. (c) Myer, A. W.; Jones, W. D. *Organometallics* 1996, 15, 2905. (d) Bianchini, C.; Casares, J. A.; Miao, D.; Meli, A.; Pohl, W.; Vizza, F. *J. Organomet. Chem.* 1997, 1-2, 541. (e) Iretaku, A.; Garcia, J. J.; Picazo, G.; Maitlis, P. M. *Catal. Lett.* 1998, 51, 1-2, 129. (f) Vaca, D. A.; Jones, W. D. *Organometallics* 1998, 17, 3411.

Scheme 1



We have reported several investigations of the chemistry of thiaplatingacycles derived from thiophenes and platinum(0); those thiaplatingacycles can be envisaged to result from an oxidative insertion into a thiophene C-S bond. $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$, **1**, successfully reacted with dibenzothiophene (to produce **2**, Scheme 1),⁵ benzothiophene, thiophenes, and methylthiophenes.^{6,7} Recently we demonstrated that using other phosphines such as PMe_3 and dppe , it is possible to activate benzothiophene⁸ and 4-methylidibenzothiophene⁶ to produce the corresponding thiaplatingacycles. Related thiaplatingacycles have been reported quite recently by Sweigart and co-workers,⁹ using transition-metal fragments coordinated to the π -system of thiophene, benzothiophene, and diben-

(5) (a) Garcia, J. J.; Mann, B. E.; Adams, H.; Bailey, N. A.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2179. (b) Garcia, J. J.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 115, 12200.

(6) Garcia, J. J.; Arévalo, A.; Montiel, V.; Del Rio, F.; Quiroz, B.; Adams, H.; Maitlis, P. M. *Organometallics* 1997, 16, 3216.

(7) Garcia, J. J.; Arévalo, A.; Capella, S.; Chelata, A.; Hernandez, M.; Montiel, V.; Picazo, G.; Del Rio, F.; Toscano, R.; Adams, H.; Maitlis, P. M. *Polyhedron* 1997, 16, 3195.

(8) Iretaku, A.; Adams, H.; Garcia, J. J.; Picazo, G.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1998, 61.

(9) Dullaghan, C. A.; Zhang, X.; Greene, D. L.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A.; Camiloti, C.; Rajaseelan, F. *Organometallics* 1998, 17, 3316.