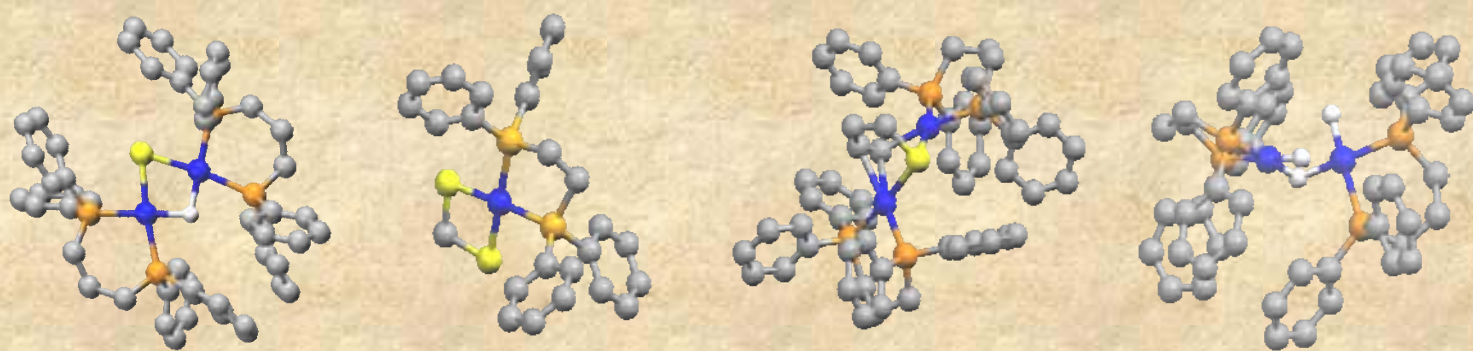


Síntesis y reactividad de complejos que contienen los fragmentos Pt-S y/o Pt-H: Aplicación a la reacción de desulfuración del tiofeno

Fernando Novio Vázquez

Tesis Doctoral

Noviembre 2007



Universitat Autònoma de Barcelona

A mis padres y hermanos

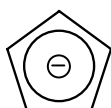
***"Las ciencias tienen las raíces amargas,
pero muy dulces los frutos."***

Aristóteles

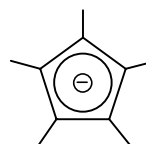
ABREVIATURAS

Ligandos

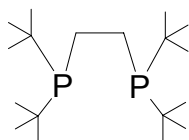
Cp: ciclopentadienilo



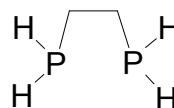
Cp*: 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo



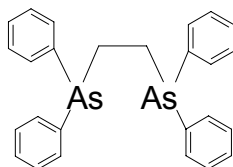
dippe: 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano



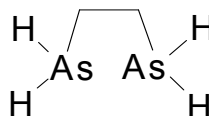
dhpe: 1,2-bis(dihidrogenofosfino)etano



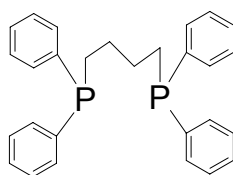
dpae: 1,2-bis(difenilarsino)etano



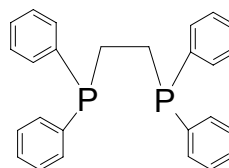
dhae: 1,2-bis(dihidrogenoarsino)etano



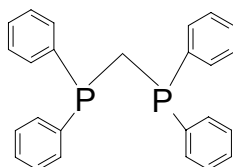
dppb: 1,4-bis(difenilfosfino)butano



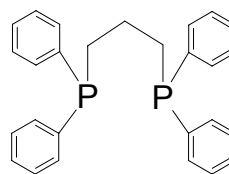
dppe: 1,2-bis(difenilfosfino)etano



dppm: bis(difenilfosfino)metano

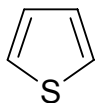


dppp: 1,3-bis(difenilfosfino)propano

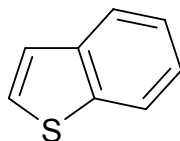


Compuestos

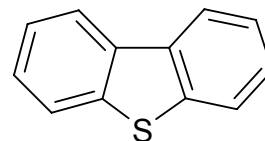
T: Tiofeno



BT: Benzotiofeno



DBT: Dibenzotiofeno



Siglas

COSY: *Correlated Spectroscopy*. Espectroscopia de correlación homonuclear a corta distancia.

DFT: *Density Functional Theory*. Teoría del funcional de la densidad

ESI-MS: *ElectroSpray Ionisation-Mass Spectrometry*. Espectrometría de masas de ionización por electrospray

ECS: *Electrodo Saturado de Calomelanos*

EPR: *Electronic Paramagnetic Resonance*. Resonancia Paramagnética Electrónica

HDS: *HidroDeSulfuración*

HMBC: *Heteronuclear Multiple Bond Correlation*. Experimento bidimensional de correlación heteronuclear a larga distancia (dos o tres enlaces).

HSCQ: *Heteronuclear Single-Quantum Correlation*. Experimento bidimensional de correlación heteronuclear a distancia de un enlace.

NOESY: *Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy*. Espectroscopia de correlación homonuclear por proximidad en el espacio.

OPEP : *Organización de los Países Exportadores de Petróleo*.

ÍNDICE

I. Introducción	3
I.1. Estructura molecular y electrónica del anillo central $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$	7
I.2. Antecedentes en el estudio de la reactividad de compuestos con anillo central $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$	9
I.3. Influencia del ligando terminal en la reactividad y propiedades redox de los complejos $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$	14
I.4. Complejos metálicos en fase homogénea: Una alternativa al estudio del proceso de hidrodesulfuración (HDS)	17
I.5. Descripción de los objetivos de la tesis	24
I.6. Colaboraciones y aportes científicos de otros investigadores	27
II. Resultados y discusión	31
II.1. Influencia de los ligandos terminales en la propiedades redox del anillo central $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ en los complejos de fórmula $[\text{Pt}_2(\text{Ph}_2\text{X}(\text{CH}_2)_2\text{XPh}_2)_2(\mu\text{-S})_2]$ ($\text{X} = \text{P}$ ó As) y su reactividad con centros metálicos, ácidos próticos y electrófilos orgánicos	32
II.2. Reacción química de complejos conteniendo los fragmentos Pt-H, Pt-SH o Pt-S y estudio de su interconversión	41
II.3. Activación del enlace C-S e hidrogenación parcial del tiofeno por parte del complejo trihidruro dinuclear de platino $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$	49
III. Bibliografía	63

IV. Artículos 67

Artículo 1:

Autores: Fernando Novio, Rubén Mas-Ballesté, Iluminada Gallardo, Pilar González-Duarte, Agustí Lledós, Neus Vila.

Título: *Influence of the terminal ligands on the redox properties of the $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$ core in $[Pt_2(Ph_2X(CH_2)_2XPh_2)_2(\mu-S)_2]$ ($X = P$ or As) complexes and on their reactivity towards metal centres, protic acids and organic electrophiles*

Revista: *Dalton Transactions*

Año: 2005 **Vol./páginas:** 16 / 2742-2753 71

Artículo 2:

Autores: Fernando Novio, Pilar González-Duarte, Agustí Lledós, Rubén Mas-Ballesté.

Título: *Reaction chemistry of complexes containing Pt-H, Pt-SH or Pt-S fragments: from their apparent simplicity to the maze of reactions underlying their interconversion*

Revista: *Chemistry a European Journal*

Año: 2007 **Vol./páginas:** 13 / 1047-1063 85

V. Anexo 103

Artículo 3:

Autores: Ainara Nova, Fernando Novio, Rubén Mas-Ballesté, Pilar González-Duarte, Agustí Lledós.

Título: *C-S Bond Activation and Partial Hydrogenation of Thiophene by a Binuclear Trihydride Platinum Complex*

Revista: *European Journal of Inorganic Chemistry (aceptado para su publicación)*

Año: 2007 107

VI. Conclusiones 137

I. Introducción

Una de las principales características de los iones calcogenuro E^{2-} ($E = S, Se, Te$) es que presentan una elevada carga negativa y una notable polarizabilidad. La versatilidad coordinativa de estos iones con cationes metálicos se refleja en la gran tendencia para formar calcogenuros metálicos con estructuras poliméricas, ya que pueden actuar como ligandos puente entre la mayoría de metales de transición y del bloque p. Estas propiedades coordinativas dan lugar a conexiones infinitas en una, dos o tres direcciones del espacio generando compuestos con una gran diversidad en cuanto a estructura y propiedades. Esta gran diversidad estructural se refleja en numerosos minerales que habitualmente son las menas primarias de los metales que contienen. Los compuestos y

polímeros M-E presentan una gran estabilidad frente a la hidrólisis y son insolubles en los medios con los que no reaccionan. Las propiedades fisicoquímicas mostradas por muchos de estos calcogenuros han promovido un gran interés en el campo de la ciencia de los materiales. Así, se conoce su aplicación como lubricantes a altas temperaturas,¹ componentes de fibra óptica,² cátodos en baterías,³ sensores electroquímicos,⁴ elementos ópticos,⁵ o catalizadores.⁶

Los sulfuros metálicos son, por variedad y diversidad, los calcogenuros más abundantes en la corteza terrestre. Son sólidos a temperaturas ordinarias y suelen clasificarse en función de la estructura cristalina y, dentro de ésta, en tres subgrupos: estructuras en cadena, en capas y tridimensionales infinitas.

Tabla I.1. Estructuras cristalinas de sulfuros metálicos

Tipo de estructura	Números de coordinación M : S	Nombre de la estructura	Ejemplos
Estructuras tridimensionales infinitas	4 : 8	Antifluorita	$Li_2S, Na_2S, K_2S, Rb_2S$
	6 : 6	Cloruro sódico	$MgS, CaS, SrS, BaS, MnS, PbS, LaS, CeS, PrS, NdS, SmS, EuS, TbS, HoS, ThS, U, PuS$
	6 : 6	Arseniuro de níquel	$FeS, CoS, NiS,^{(a)} VS, TiS$
	6 : 6 ^(b)	Pirita o marcasita	$FeS_2, CoS_2, NiS_2, MnS_2, OsS_2, RuS_2$
	4 : 4	Blenda de Zn Wurtzita	BeS, ZnS, CdS, HgS ZnS, CdS, MnS
	4 : 4	Cooperita	PtS
Estructuras en capas	6 : 3	Ioduro de cadmio Cloruro de cadmio	$TiS_2, ZrS_2, SnS_2, PtS_2, TaS_2, HfS_2$ TaS_2
	6 : 3	Sulfuro de molibdeno	MoS_2, WS_2
Estructuras en cadenas			Sb_2S_3, Bi_2S_3, HgS

^(a) También la estructura de la millerita (coordinación 5:5).

^(b) Los números de coordinación se refieren a la relación $M^{2+} : S_2^{2-}$.

Si bien existen algunas semejanzas estructurales entre sulfuros y óxidos, los óxidos se parecen más a los fluoruros mientras que los sulfuros tienden a cristalizar con el mismo tipo de estructura que cloruros, bromuros y yoduros con el mismo tipo de fórmula (especialmente la estructura en capas). La clave de este distinto comportamiento radica en que el enlace M-S es más covalente que el M-O, permitiendo mayor variedad estructural. Además de enlaces M-S, las estructuras cristalinas de varios sulfuros de metales de transición muestran enlaces M-M como, por ejemplo, en monosulfuros con estructura de NiAs, en sulfuros de cromo y en muchos “sub-sulfuros” como Hf_2S , Ta_2S , Pd_4S y Ta_4S . Además, muchos sulfuros se comportan como aleaciones, semejanza que se muestra por sus fórmulas (donde los elementos no presentan sus valencias químicas

habituales, como Co_9S_8 , Pd_4S , TiS_3), su composición variable y sus propiedades físicas, brillo metálico, poder reflexivo y conductividad.

Dentro de la gran variedad de sulfuros metálicos binarios en forma mineral que aparecen en la corteza terrestre se encuentra la *Cooperita*, un sulfuro poco usual de platino (PtS) donde el Pt forma cuatro enlaces coplanarios y el S cuatro enlaces en disposición tetraédrica (figura I. 1). Los ángulos del enlace para el Pt y el S no son los ideales para la coordinación citada. De hecho, el Pt presenta dos ángulos de enlace de 82.5° y dos de 97.5° , y los del S son dos de 97.5° y cuatro de 115° .

En general, los agregados M-S muestran interesantes propiedades (fotoluminiscencia,⁷ fenómenos de óptica no lineal,⁸ semiconducción,⁹ etc.) que los hacen potencialmente útiles para

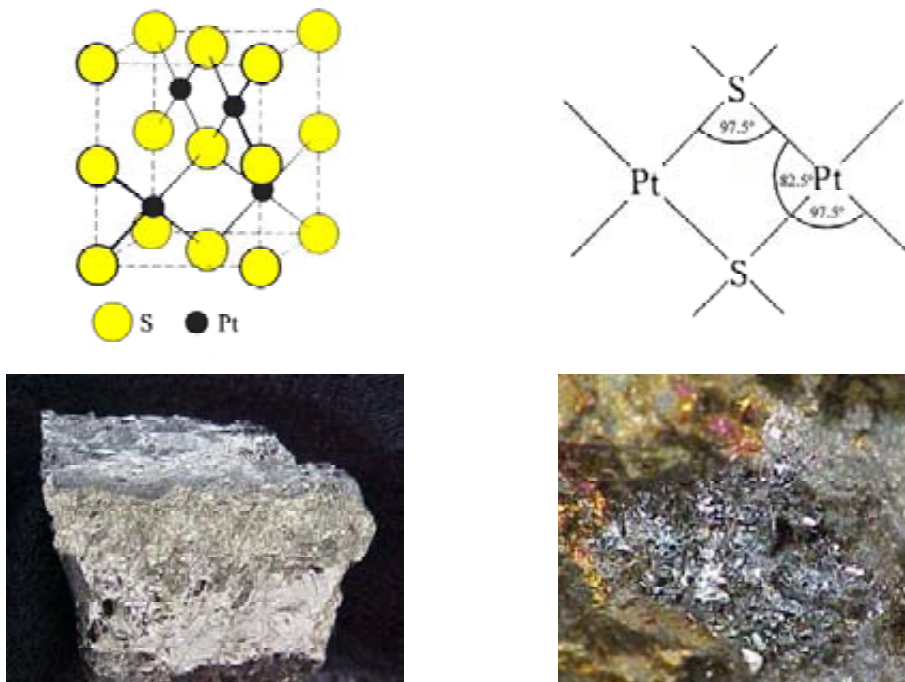


Figura I. 1. Estructura cristalina y detalle de los distintos ángulos de enlace de la Cooperita (arriba). Dos muestras minerales de este sulfuro de platino (abajo)

diversas aplicaciones tecnológicas. En el campo de la biología también tiene un elevado interés ya que diversas metaloproteínas que contienen centros activos M_xS_y , especialmente proteínas Fe-S (ferredoxinas, enzimas nitrogenasa, hidrogenasas), intervienen en procesos de transferencia electrónica,¹⁰ cuyos mecanismos no están perfectamente establecidos. En este sentido, existe un gran interés en sintetizar modelos capaces de mimetizar el papel de un centro metálico concreto en un determinado proceso catalítico. Una de las finalidades de estas aproximaciones es, por ejemplo, ofrecer nuevas formas de abordar el estudio de la relación estructura-propiedades en diversas metaloproteínas.¹¹

También a nivel biológico, una observación muy importante a raíz de estudios de coordinación del Pt(II) con azufres cisteínicos contenidos en algunas proteínas, ha sido que la formación de enlaces Pt-S es un factor determinante en la nefrotoxicidad y la desactivación de fármacos antitumorales que contienen este centro metálico.¹² De ahí la importancia biomédica del estudio de la naturaleza coordinativa del azufre con el platino.

Desde un punto de vista químico, la afinidad del azufre por la mayoría de metales de transición y post-transicionales se puede entender en base a la teoría de Pearson (interacciones ácido-base duro-blando). El azufre se clasifica como una base blanda, por lo que tiene afinidad por centros metálicos que se comporten como ácidos blandos (Pt(II) y Pd(II) son idóneos para formar complejos M-S con elevada estabilidad).

Su poder coordinativo proporciona una gran riqueza a su química de coordinación extensible a ligandos que portan el azufre como átomo donador (sulfuros, S^{2-} ; tiolatos, RS^- ; y tioéteres, RSR). Comparativamente, la estabilidad de estos complejos aumenta en función de los pares electrónicos no compartidos y la polarizabilidad sobre el azufre, generando el orden de estabilidad: $S^{2-} > RS^- > RSR$.¹³

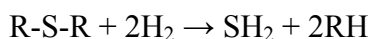
El estudio de la gran diversidad y posibilidades de la química de complejos M-S tuvo un gran auge a partir del estudio, en los años 70, de compuestos no poliméricos formados por especies moleculares discretas. La obtención de estas especies se basaba en la síntesis de complejos con centros metal-azufre conteniendo ligandos terminales que impedían la polimerización tan frecuente en la síntesis de compuestos M-S. Un tipo muy concreto de complejos M-S que presentan una gran riqueza química son las especies con fórmula general $[Pt_2L_4(\mu-S)_2]$. La densidad electrónica que presentan los átomos de azufre en el anillo central $\{Pt(\mu-S)_2Pt\}$ permiten que estas especies actúen como metaloligandos, coordinándose a gran cantidad de centros metálicos y, por extensión, reaccionen con especies no metálicas aceptoras de electrones (CH_2Cl_2 , CH_3I , $PhCH_2Br$, H^+).

Pero sin duda, uno de los terrenos donde la química de coordinación M-S tiene especial relevancia es la industria química. No obstante, una gran parte de catalizadores heterogéneos utilizados industrialmente son sulfuros de metales de transición¹⁴

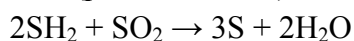
que intervienen, entre otros procesos, en la catálisis de reacciones de hidrogenación de hidrocarburos insaturados y aromáticos en procesos de refinado del petróleo,^{15a-d} o en electro- y fotocatalisis.^{15e}

En los últimos años se han desarrollado gran cantidad de estudios dirigidos a la optimización de catalizadores metálicos utilizados en diferentes procesos químicos. Uno de los procesos industriales más estudiados en los últimos 30 años está relacionado con la abstracción del azufre en hidrocarburos. Las reacciones de hidrodesulfuración (HDS)¹⁶ y el proceso Claus¹⁷ han recibido una atención considerable, especialmente con el objetivo de optimizar el procesado del crudo del petróleo a nivel industrial.

(hidrodesulfuración)



(proceso Claus)



Recientemente, el interés en el estudio del proceso de hidrodesulfuración se ha acrecentado en respuesta a la nueva legislación¹⁸ que exige la reducción de niveles de azufre actuales (300-500 ppm) en gasolina y diesel a un máximo de 10 ppm para el 2010. A nivel industrial, este proceso comporta la utilización de catalizadores consistentes en sulfuros metálicos soportados sobre alúmina (ej. Mo/Co) y la aplicación de elevadas presiones de hidrógeno (\uparrow 200 atm) y temperaturas por encima de 450 °C. El conseguir catalizadores más efectivos y la moderación de las condiciones de

reacción son los objetivos principales de los grupos de investigación dedicados a este campo.

A pesar de que la gran mayoría de procesos catalíticos industriales se llevan a cabo en fase heterogénea, en los últimos años se han realizado grandes esfuerzos dirigidos hacia la obtención de catalizadores en fase homogénea que reporten una mayor efectividad catalítica a un determinado proceso y una mejora en las prestaciones de los catalizadores. Además, los trabajos con complejos que incluyen metales de transición se han perfilado como una alternativa al estudio mecanístico de diversas reacciones que tienen lugar en procesos de importancia industrial.

En esta línea, complejos polihidruros de metales de la segunda y tercera serie de transición conteniendo ligandos fosfina han mostrado actividad en la hidrogenación, en fase homogénea, de compuestos orgánicos insaturados¹⁹ y en la hidrodesulfuración de compuestos organosulfurados aromáticos.²⁰ En cuanto a complejos de platino, varios de los productos obtenidos de la desulfuración de compuestos organosulfurados utilizando complejos conteniendo este centro metálico responden a fórmulas con fragmentos $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$, $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})\}$, $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-H})\}$ o $\{\text{Pt}(\text{SH})(\text{H})\}$.²¹ En este contexto, los compuestos Pt-S, aparte de mostrar una gran diversidad química, también parecen presentar una especial relevancia en el proceso de hidrodesulfuración.

El compendio de trabajos que se presentan en esta tesis muestra dos

partes diferenciadas, pero con una clara conexión entre ellas. Así, por un lado, una parte del trabajo se ha dedicado a ampliar el conocimiento de las particularidades químicas de los compuestos que contienen el anillo $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ ²² desde el punto de vista de la influencia de los ligandos terminales en la nucleofilicidad de los átomos de azufre. Se ha demostrado que su elevada densidad electrónica es responsable de la riqueza química de los mismos y, en ese sentido, se ha pretendido abordar el estudio de la modificación de la reactividad de estas especies causada por el cambio en la naturaleza de los átomos donadores en los ligandos terminales.

Por otro lado, la obtención de complejos dinucleares $\{\text{M}_2(\mu\text{-S})_2\}$ como productos del proceso de la desulfuración en fase homogénea de diversas especies organosulfuradas y la actividad mostrada por especies metálicas con hidrógeno activado

(hidruros metálicos) en procesos HDS, nos ha animado a introducirnos en el estudio de la relevancia de estas complejos en el proceso de HDS. En esta línea, se ha estudiado la gran diversidad e interconversión de especies sulfuradas obtenidas a partir de la reacción de un complejo dinuclear trihidruro de platino, conteniendo el fragmento central $\{\text{Pt}_2\text{H}_3\}$, con compuestos sulfurados inorgánicos (Na_2S , NaSH). Además, la búsqueda de un complejo capaz de activar enlaces C-S en especies modelo para el estudio del proceso HDS (tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno) y el establecimiento del mecanismo implicado también nos ha llevado a estudiar la reacción del complejo $\{\text{Pt}_2\text{H}_3\}$ con tiofeno. Se ha pretendido, pues, ampliar el conocimiento entorno al proceso HDS desde el punto de vista de la química de coordinación de compuestos platino-azufre.

I.1. Estructura molecular y electrónica del anillo central $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$

Dentro de la química de compuestos Pt-S destacan los complejos con el fragmento central $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ y de fórmula general $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ (L_2 = ligandos fosfina), sobre los que se ha desarrollado un gran número de estudios en este grupo de investigación.²³ Estos complejos presentan un anillo central de cuatro

átomos en el cual dos azufres actúan como ligandos puente entre dos centros metálicos de platino (II), que completan su coordinación con ligandos fosfina. El entorno de coordinación del Pt(II) es plano cuadrado como corresponde a la mayoría de centros metálicos con una configuración electrónica d^8 . La caracterización por difracción de rayos

X de un gran número de estos complejos ha permitido establecer las diferencias geométricas entre especies análogas.^{21c, 24} Una de las características principales de esta familia de complejos es el ángulo diedro (ϕ) entre los dos planos PtS_2 . Se ha observado que la versatilidad coordinativa de estas especies frente a diversos iones metálicos está directamente relacionada con este ángulo que, con un coste energético bajo, se adapta a diferentes geometrías de coordinación.²²

Anteriormente ya se había descrito que el factor principal del plegamiento del anillo $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ es la interacción metal-metal a larga distancia en la que entran en juego un orbital d_{z^2} ocupado de unos de los centros metálicos de Pt(II) y un orbital p_z vacío del otro Pt(II), siempre que el ligando puente permita una distancia óptima entre los centros metálicos (figura I. 2).²⁵ De hecho, complejos análogos con puentes Se^{2-} o Te^{2-} tienen una geometría plana ($\phi = 180^\circ$).

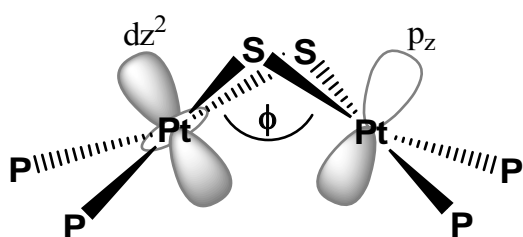


Figura I. 2. Descripción gráfica del plegamiento del anillo central Pt_2S_2 y ángulo diedro ϕ .

Se ha observado que el valor de ϕ se puede modificar variando la naturaleza de las fosfinas terminales presentes y que, en general, los ligandos más voluminosos impiden el plegamiento de la estructura debido a la

repulsión estérica entre ellos. Sirvan como ejemplos los casos límite del compuesto $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{py})_4(\mu\text{-S})_2]$, que presenta una geometría plana, y el análogo $[\text{Pt}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\mu\text{-S})_2]$, que muestra un ángulo ϕ de 121° . Otros factores como el ángulo de mordedura (*bite angle*), en el caso de los ligandos quelato, o cambios electrónicos en el anillo M_2X_2 (generados por métodos electroquímicos o químicos), también determina el grado de plegamiento de la molécula provocando un cambio estructural.^{13d, 26} Todos estos estudios nos ofrecen una primera base para poder llegar a sistematizar los factores implicados en la modificación del valor ϕ que caracteriza a este tipo de complejos denominados comúnmente “compuestos tipo mariposa”.

Estas especies suscitan un gran interés debido a la elevada densidad electrónica que presentan los átomos de azufre puente en el anillo central $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ y que habilita su capacidad para actuar como electrodonadores. Este comportamiento nucleofílico es la base de toda la reactividad descrita hasta el momento por esta familia de compuestos.

A pesar de que es esperable que pequeños cambios estructurales o electrónicos afecten al poder nucleófilo del anillo $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ y repercutan en la reactividad de este tipo de compuestos,²² no se ha realizado hasta el momento un estudio sistemático de cómo afecta a esta naturaleza reactiva el cambio en los átomos donadores de los ligandos terminales. Las repercusiones estructurales y reactivas en complejos $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ en los cuales se

cambia $L_2 = \text{fosfina}$ por el análogo $L_2 = \text{arsina}$ ha sido uno de los objetivos del

trabajo incluido en esta tesis.

I.2. Antecedentes en el estudio de la reactividad de compuestos con anillo central $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$

Los primeros trabajos de obtención de compuestos Pt-S datan de principios del siglo XX. El primer ejemplo corresponde a una molécula quiral de naturaleza puramente inorgánica, el anión $[\text{Pt}(\eta^2\text{-S}_5)_3]^{2-}$, referenciada en un trabajo de Hofmann y Höchlen en 1903.²⁷ Sin embargo, hasta principios de los 60 no se tiene noticia de estudios de complejos bimetalicos donde el azufre actúa como ligando puente entre los centros metálicos. Chatt y Hart (1960) realizaron el primer estudio de complejos bimetalicos de platino con tiolatos puente de fórmula general $[\text{Pt}_2(\text{PR}_3)_4(\mu\text{-SR}')_2]^{2+}$ y propusieron la estructura electrónica del anillo central $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$, consistente en un sistema aromático donde predominaban las interacciones $d\pi\text{-}p\pi$.²⁸ Años más tarde, Baird y Wilkinson (1966), publican la consecución del primer compuesto bimetalico con puente sulfuro (S^{2-}). Se trataba del compuesto $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\mu\text{-S})]$, el cual presentaba un enlace metal-metal y cierta reactividad respecto a la sustitución de los ligandos CO y PPh_3 .²⁹

Por otro parte, los estudios de la reactividad asociada a los puentes sulfuro se desarrollaron paralelamente a

la síntesis de compuestos bimetalicos conteniendo dos puentes sulfuro. Los trabajos de Chatt y Mingos con el compuesto $[\text{Pt}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\mu\text{-S})_2]$ y Ugo *et al.* con el análogo $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$ mostraron la capacidad de estas especies para reaccionar con electrófilos orgánicos (CH_3I , PhCH_2Br) generando especies monoalquiladas $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SR})]^+$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ o PhCH_2).³⁰ Adicionalmente, en el trabajo de Chatt y Mingos se sintetizó el complejo trimetalico $[\text{Pt}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_6(\mu_3\text{-S}_2)_2]\text{Cl}_2$, siendo ésta la primera vez que se puso de manifiesto el potencial de las especies $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ para actuar como metaloligandos en la obtención de complejos con nuclearidad controlada.

Pero no va a ser hasta mitad de la década de los 80 que se van a empezar a explotar las posibilidades que ofrecen este tipo de compuestos. Destacable ha sido la labor de Mingos y Hor que han aportado numerosos estudios de síntesis y reactividad de estas especies principalmente centrada en el compuesto $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$. A continuación, se hace una cronología de los diferentes estudios en función de las propiedades químicas más notables que han mostrado estas especies.

Propiedades como metaloligandos:

Destacan los estudios del comportamiento del complejo $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$ como metaloligando bidentado frente a diversos metales de transición obteniéndose especies del tipo $[\{\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu_3\text{-S})_2\}\text{ML}_n]$.³¹ El primer ejemplo de ensamblaje de dos metaloligandos lo presenta la síntesis del compuesto $[\{\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ag}_2]^{2+}$ por parte de Mingos *et al.* (1983).³² Posteriormente, Bos *et al.* sintetizaron diversos agregados $[\{\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2\}\{\text{AuCl}\}_2]$, $[\{\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2\}\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ y $[\{\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2\}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_2]^{2+}$ donde cada fragmento $\{\text{AuCl}\}$ o $\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}^+$ se coordinaba a un único puente sulfuro.³³ Ya en los años 90 la versatilidad del compuesto $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$ como metaloligando se extiende a metales post-transicionales como Tl(I), Pb(II), Ga(III), In(III) y Bi(III).³⁴

Todos estos trabajos fueron la base de estudios posteriores en los que se llegaron a obtener especies con elevada nuclearidad y con entornos de coordinación inéditos para algunos centros metálicos. Así, complejos como $[\{\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{py})_4(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ag}_3]^{3+}$ (Yam *et al.*, 1996) mostraron que, aparte de la coordinación del heterometal con los sulfuros puente, se observaba interacción metal-metal entre Pt y Ag, la cual era responsable de la estabilización de esta especie polimetálica.³⁵ Trabajos anteriores del grupo de investigación en el que me integro han permitido la obtención del primer complejo bimetálico con el

anillo $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ con ligandos fosfina quelato $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$ (dppe = 1,2-bis(difenil)fosfina) y los compuestos heterometálicos derivados de fórmula general $[\{\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2\}_2\text{M}]^{2+}$ (M = Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II)).^{24c, 36} Destaca la estabilidad del compuesto de Cu(II) ya que este centro metálico se encuentra coordinado a cuatro átomos de azufre, a pesar de que es bien conocida la dificultad de obtener este entorno de coordinación en complejos de Cu(II) con ligandos tiolato a los que suele oxidar a disulfuro reduciéndose a Cu(I).

En la figura I.3 se esquematizan los diferentes complejos obtenidos por coordinación de diversos heterometales con metaloligandos $\{\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2\}$.

Muy recientemente se ha desarrollado, en este grupo, una novedosa ruta sintética basada en el autoensamblaje de compuestos de fórmula $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ (figura I. 4) para obtener agregados polimetálicos conteniendo *cores* $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}_n$.³⁷ Este método de síntesis permite el control de la nuclearidad del cluster y se puede extender a otros metales con coordinación plano-cuadrada. La estrategia desarrollada consiste en la expansión de anillos $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ a complejos del tipo $[\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}\text{PtL}'_2]$ (L' = ligando terminal lábil) en los cuales L' se reemplazan por ligandos sulfuro generando especies $[\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}_2\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}]$. La consiguiente expansión a especies $[\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}_3\text{PtL}'_2]$ inicia de nuevo el ciclo.

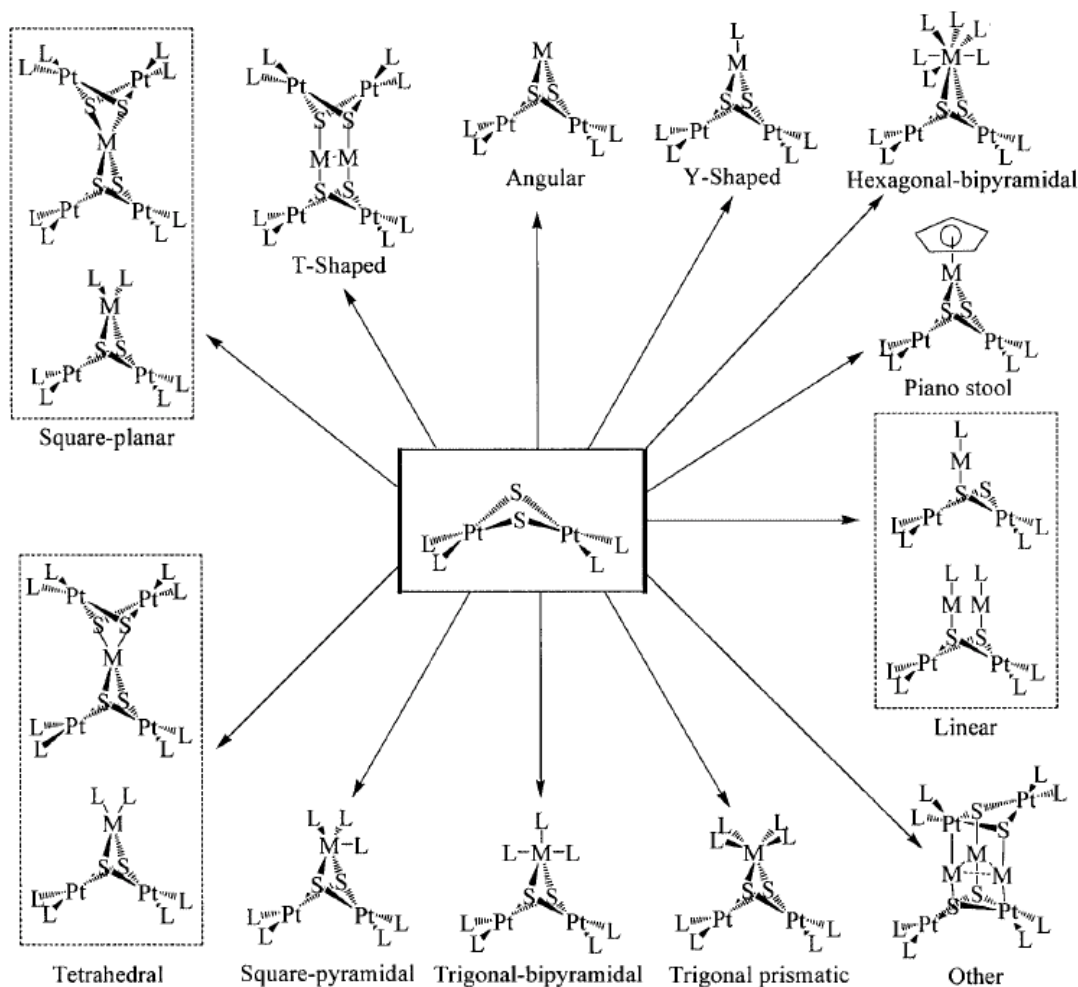


Figura I. 3. Entornos de coordinación del heterometal M descritos en agregados de fórmula general $[\{L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2\}_xML'_y]_z$.

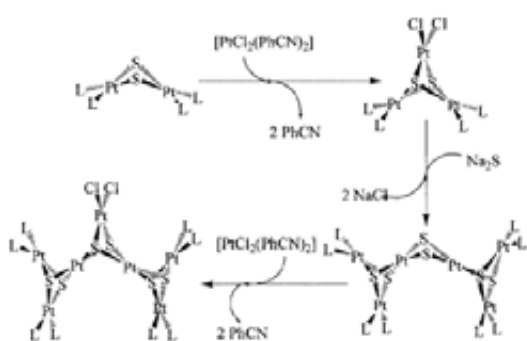


Figura I. 4. Ruta sintética para obtener complejos multimetálicos conteniendo anillos $\{Pt(\mu-S)_2Pt\}$.

Reacción con especies electrófilas: En el año 1983 se publicó un trabajo de gran trascendencia en el estudio de la reactividad de los complejos conteniendo el anillo $\{Pt_2S_2\}$. En éste se

observó que el complejo $[Pt_2(PPh_3)_4(\mu-S)_2]$ es capaz de activar la molécula de CH_2Cl_2 obteniéndose un complejo monoalquilado de fórmula $[Pt_2(PPh_3)_4(\mu-S)(\mu-SCH_2Cl)]Cl$.³⁸ Se ponía de manifiesto, con este experimento, la elevada nucleofiliidad de los sulfuro puente del anillo $\{Pt_2S_2\}$ y la capacidad de estos complejos para romper enlaces C-X (X = Cl, Br, I) en compuestos organohalogenados. Desde entonces, han sido muchos los trabajos que han estudiado la reactividad de este tipo de complejos con especies halogenadas R-X y X-R-X.³⁹

Recientemente, se ha estudiado de forma sistemática la reactividad de

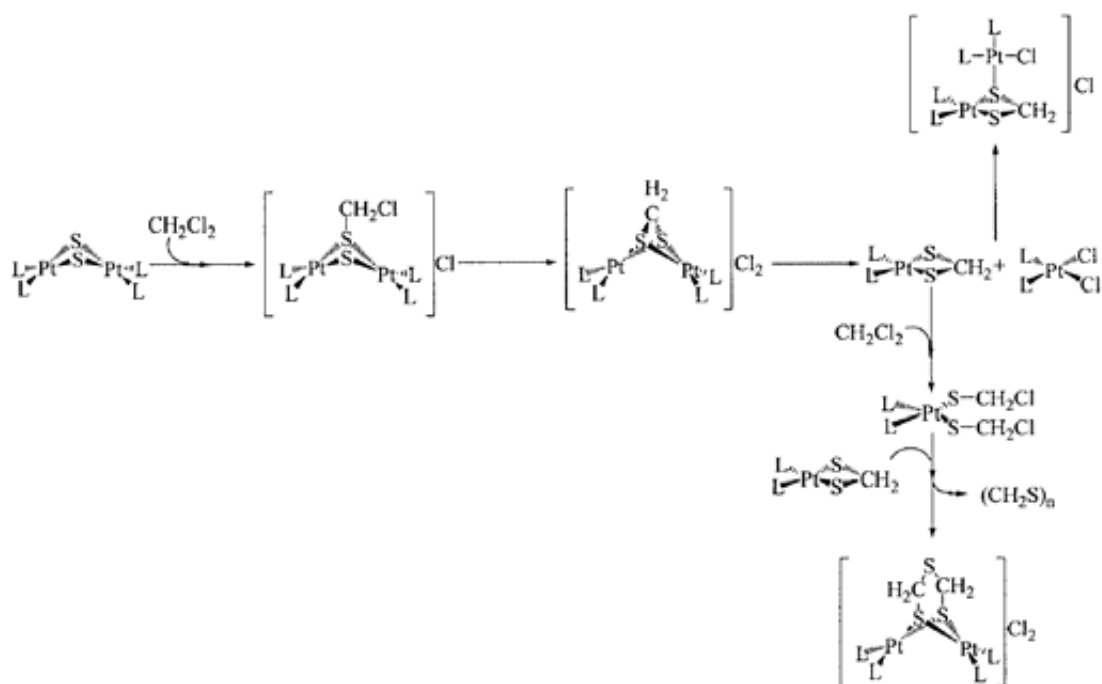


Figura I.5. Evolución de compuestos $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$ al ser disueltos en CH_2Cl_2 , en función del tiempo y a temperatura ambiente.

especies $\{Pt_2S_2\}$ con CH_2Cl_2 y se ha propuesto un mecanismo para dicha reacción, ampliando el conocimiento entorno a las características químicas del anillo central $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$ en complejos de fórmula general $[Pt_2(P\cap P)_2(\mu-S)_2]$ ($P\cap P = dppe, dppp$).⁴⁰ Los resultados teórico-experimentales corroboraban la notable nucleofilicidad de los ligandos sulfuro puente y se empezaba a sugerir una cierta influencia de la naturaleza de los ligando terminales en la basicidad de los átomos de azufre puente. De hecho, se llegó a la conclusión de que el aumento de la nucleofilicidad que se observaba con $dppp$ frente a $dppe$ era debido a una mayor donación electrónica por parte del fósforo del ligando $dppp$ en comparación con $dppe$, siendo la longitud de la cadena alquílica o el *bite angle* los posibles causantes del distinto comportamiento electrónico.

Otra especie electroaceptora que reacciona con estos complejos conteniendo el anillo $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$ es el protón (H^+). Hor *et al.* (2001) describieron la obtención de $[Pt_2(PPh_3)_4(\mu-S)(\mu-SH)]^+$ como resultado de la reacción de $[Pt_2(PPh_3)_4(\mu-S)_2]$ con ácidos próticos.⁴¹ Simultáneamente, en este grupo, se analizó en detalle la reacción de monoprotonación y el proceso químico desencadenado por la protonación del segundo puente sulfuro del anillo $\{Pt_2S_2\}$ en complejos $[Pt_2(P\cap P)_2(\mu-S)_2]$ ($P\cap P = dppe, dppp$).⁴² Así, mientras que la adición de un equivalente de ácido genera la especie monoprotonada $[Pt_2(P\cap P)_2(\mu-S)(\mu-SH)]^+$, la protonación del segundo puente sulfuro provoca la ruptura del anillo $\{Pt_2S_2\}$ dando lugar a la formación de especies intermedias como $[Pt(P\cap P)(SH)_2]$ y productos finales que no sufren una

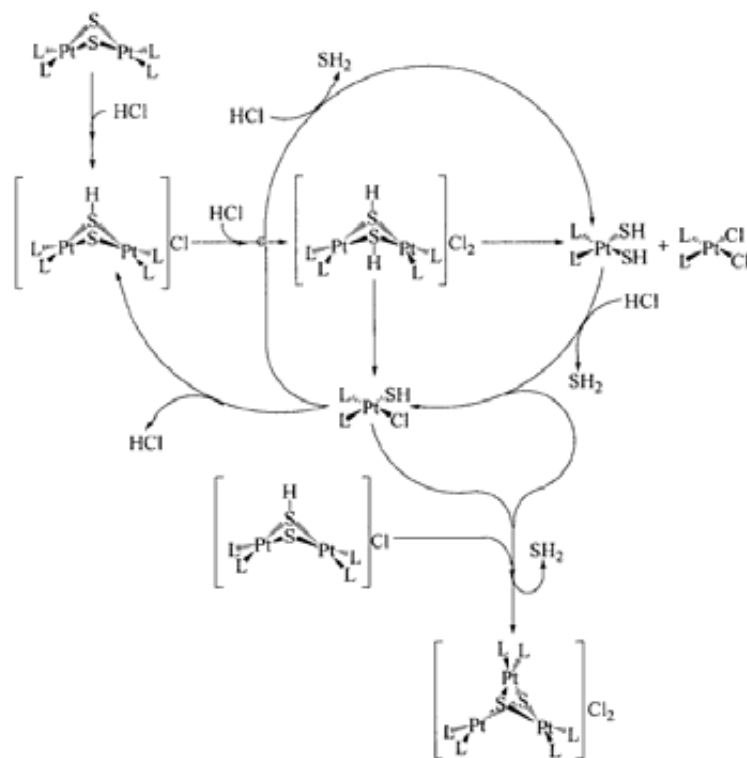


Figura I. 6. Evolución de la reacción de compuestos $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$ ($L_2 = dppe, dppp$) al adicionar con HCl, en función del tiempo y a temperatura ambiente.

evolución posterior como $[Pt(P\cap P)Cl_2]$ y $[Pt_3(P\cap P)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$.

Propiedades redox: La química redox de complejos bimetalicos conteniendo centros $\{M_2X_2\}$ ($X = O, S$) tienen gran interés debido a su similitud con centros activos de diversas biomoléculas (cuproproteinas, proteínas hierro-azufre) que intervienen en procesos redox, como son el transporte electrónico o la activación del oxígeno. De ahí el interés del estudio del comportamiento redox de esta familia. Una cuestión importante en el estudio de los procesos redox en compuestos modelo radica en conocer dónde se produce la alteración electrónica y qué repercusiones tiene dicha alteración.

A menudo, las alteraciones electrónicas van acompañadas de

cambios estructurales en los compuestos estudiados. Así, se observó que la oxidación química del compuesto $[Pt_2(C_6F_5)_4(\mu-PPh_2)_2](NBu_4)_2$ provoca un decrecimiento de la distancia Pt-Pt de acuerdo con la formación de un complejo binuclear de Pt(III) con enlace Pt-Pt.^{26a, 43} Sin embargo, cuando se estudian especies $\{M_2(\mu-X)_2\}$ ($X = S, Se, Te$) también entran en juego las propiedades redox de los aniones calcogenuro. De hecho, la oxidación de los complejos $[Pt_2(PEt_3)_4(\mu-Te)_2]$ genera un acortamiento en la distancia Te-Te en el dicatión indicando la formación de un enlace Te-Te obteniéndose el complejo $[Pt_2(PEt_3)_4(\mu-Te)_2]^{2+}$.⁴⁴ Los datos electrónicos de este último complejo, obtenidos por voltametría cíclica, permitieron diseñar la síntesis de $[Pt_2(PEt_3)_4(\mu-Te)_2]^{2+}$ a

partir de la reacción de $[\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\mu\text{-Te})_2]$ con la especie oxidante $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2](\text{SbF}_6)$.

Por otro lado, la química redox de complejos $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ no se había explorado con detenimiento hasta hace poco. Las únicas referencias de las que se disponían eran los trabajos de Matsumoto *et al.* en la década de los 90 en los que se estudiaron las propiedades electroquímicas (reducción) de clusters trimetálicos $[\text{Pt}_3(\text{P}\cap\text{P})_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ ($\text{P}\cap\text{P} = \text{dppm}, \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dppb}$). En estos estudios ya se observó que la diferencia en el tamaño del quelato implicaba una modificación en los amperogramas.⁴⁵ Un estudio más detallado combinando medidas electroquímicas y cálculos DFT, centrado en complejos

$[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$ ($\text{P}\cap\text{P} = \text{dppe}, \text{dppp}$), también puso de manifiesto que las propiedades redox de estos compuestos se ven afectadas por el cambio en la naturaleza de los ligandos terminales⁴⁶ y que la oxidación afecta principalmente a la densidad electrónica entorno a los sulfuros puente, provocando cambios estructurales análogos a los observados para el complejo $[\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\mu\text{-Te})_2]$, anteriormente citado. Así, los complejos $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$ ($\text{P}\cap\text{P} = \text{dppe}, \text{dppp}$) sufren una primera oxidación para generar las especies monooxidadas $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]^+$ cuya descomposición compite con la formación de la especie dicalcogenuro $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]^{2+}$ resultado de una segunda oxidación (figura I. 7).

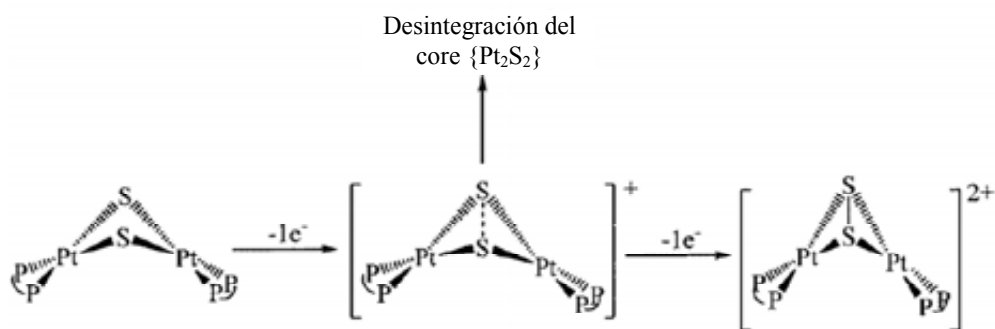


Figura I. 7. Comportamiento redox de los complejos $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ ($\text{L}_2 = \text{dppe}, \text{dppp}$).

I.3. Influencia del ligando terminal en la reactividad y propiedades redox de los complejos $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$

Los resultados de los estudios anteriores con compuestos que contienen el anillo $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ han establecido los principios que rigen la

versatilidad y diversidad química de estas especies. Dichos estudios permiten intuir la reactividad potencial de los compuestos $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ frente a un

gran número de especies electroceptoras y prever que un pequeño cambio en la naturaleza del ligando puede comportar una notable variación en las propiedades físico-químicas de estos complejos metálicos. Como ya se ha descrito, la nucleofilicidad del anillo $\{\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{Pt}\}$ en compuestos $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ ($\text{L}_2 =$ fosfina) permite que se comporten como metaloligandos con diversos metales formando agregados. A su vez, las características electrónicas y moleculares de estas especies presentan una gran riqueza química en la reacción con especies electrófilas o ácidos próticos.

Si bien los complejos de metales de transición conteniendo ligandos fosfina han sido objeto de un gran estudio debido a su importancia catalítica y la ventaja del uso RMN de ^{31}P para su caracterización, son muy pocos los estudios comparativos entre complejos con ligandos fosfinas y análogos conteniendo átomos donadores diferentes (N, As, Sb).⁴⁷ A pesar de esta escasez de trabajos, los resultados de los mismos muestran que el cambio de átomo donador en los ligandos provoca modificaciones en el comportamiento químico de especies análogas.

Respecto a los complejos del tipo $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ ($\text{L}_2 =$ fosfinas), no se encuentran estudios de síntesis o reactividad de especies análogas con ligandos que contengan nitrógeno, arsénico o antimonio como átomos donadores, a pesar de que estudios teóricos recientes muestran que es posible obtener complejos dinucleares estables con puentes calcogenuro y

ligandos terminales conteniendo elementos del grupo 15 como átomos donadores.⁴⁸ Si bien con Sb no hay referencias bibliográficas de compuestos parecidos, debido principalmente a que las estibinas tienen un poder coordinante y muy bajo,⁴⁹ la familia de compuestos más cercana con ligandos amina son complejos binucleares con puentes tiolato obtenidos por reacción de compuestos análogos al *cis*-platino con especies sulfuradas⁵⁰ o complejos del tipo $[\text{Pt}_2(\text{en})_2(\mu\text{-SR})_2]^{2+}$ obtenidos por reacción de $[\text{Pt}(\text{en})\text{Br}_2]$ con diversas mercaptoaminas.⁵¹

Ante la dificultad de disponer de ligandos comerciales con átomos donadores N análogos a las fosfinas estudiadas anteriormente en el grupo de investigación y la complejidad de sintetizar complejos estables con ligandos estibina, especialmente ligandos quelato, los ligandos arsina presentan propiedades y una naturaleza coordinativa similares al fósforo por lo que parece la opción más idónea para un estudio comparativo. Si bien decíamos que no se conocían antecedentes de estudios con ligandos arsina para este tipo de complejos antes de la publicación del trabajo (artículo 1 presentado en la tesis), poco después se publicó un trabajo en el que se comparaba la nucleofilicidad de los ligandos sulfuro y la labilidad de los ligandos terminales del complejo $[\text{Pt}_2(\text{AsPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$ respecto a su análogo $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$ en base a la reactividad con diversas especies electrófilas y centros metálicos.⁵² Las conclusiones detallan una disminución

de la basicidad de los sulfuros en el caso de los arsino-complejos y una mayor labilidad del ligando AsPh_3 , resultados comparables a los obtenidos en el trabajo presentado en esta tesis.

A pesar de que la química de coordinación de ligandos arsina data de más de 100 años (ya en 1870 se había reportado la síntesis de complejos de trietilarsina con Pd, Pt y Au), de que entre 1900-1930 hubo un gran desarrollo de la química de organoarseniatos con fines terapéuticos y bélicos, y de que notables trabajos contribuyeron al desarrollo de la química de ligandos arsina, a partir de mitad de los años 60 la química de coordinación de los ligandos fosfina desbancó a las arsinas debido a sus mejores propiedades coordinativas y la enorme ventaja de poder contar con RMN de ^{31}P .

Debido a que la diferencia fundamental entre ligandos conteniendo P o As como átomos donadores es la capacidad σ donadora y π aceptora que presentan (ambas mayores en el caso del P)⁵³ y que, a menudo, las diferencias estructurales entre análogos PR_3 y AsR_3 son pequeñas, la importancia de comparación de las propiedades de complejos análogos puede resultar interesante. Por ejemplo, se observó que en haluros de metales del grupo del platino como $[\text{Os}(\text{ER}_3)_2\text{X}_4]$ y $[\text{Ir}(\text{ER}_3)_2\text{X}_4]$ la modificación de los potenciales redox al cambiar R de Me a Ph es similar a la que se observa cuando se cambia E de P a As, y es mucho mayor que si se cambia X de Cl a Br.⁵⁴ Wendt *et al.* reportaron la síntesis de complejos de Pt(II) del tipo

$[\text{PtI}_3(\text{EPh}_3)]^-$ (E = P, As, Sb) y el estudio mecanístico de su reacción con piridina en el que se demostraba que el efecto *trans* para los ligandos seguía el orden $\text{Ph}_3\text{Sb} > \text{Ph}_3\text{P} > \text{Ph}_3\text{As}$ y la influencia *trans* $\text{Ph}_3\text{P} \geq \text{Ph}_3\text{As} > \text{Ph}_3\text{Sb}$.⁵⁵ Otro factor interesante es que complejos metálicos con ligandos arsinas pueden presentar un incremento notable en la velocidad de reacción respecto a sus análogos con ligandos fosfina en reacciones como las cross-coupling de Still⁵⁶ o Suzuki⁵⁷. Estos resultados anticipan que la sustitución del átomo donador en el ligando afecta a las características químicas de complejos análogos. Sin embargo, las razones de los distintos cambios observados todavía siguen siendo objeto de estudio.

Respecto a los complejos que contienen el anillo central $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$, estudios recientes con complejos $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ ($\text{L}_2 = \text{dppp}, \text{dppe}$) han permitido establecer diferencias químicas influenciadas por el cambio de la naturaleza de los ligandos fosfina.²² El resultado de estos estudios concluye que las diferencias estructurales y electrónicas en complejos análogos con diferentes ligandos fosfina permiten observar pequeñas modificaciones en la reactividad y propiedades redox de los mismos. Sin embargo no se ha llegado a evaluar la influencia que puede ejercer sobre las propiedades físico-químicas de estos complejos el cambio de átomo donador en los ligandos unidos directamente a los centros metálicos. La investigación entorno a estos factores puede abrir nuevas puertas de cara a futuras aplicaciones sintéticas o catalíticas y permitir una mayor

comprensión de procesos biológicos o industriales.

En esta tesis hemos estudiado las repercusiones a nivel estructural y de reactividad al reemplazar ligandos fosfina por sus análogos arsina en complejos con fórmula $[\text{Pt}_2(\text{L}\cap\text{L})_2(\mu\text{-S})_2]$ ($\text{L}\cap\text{L} = \text{dppe}, \text{dpae}$). El estudio se ha centrado en la observación de cómo

afecta este cambio a las propiedades redox, a las características coordinativas y a la reactividad frente a especies electrófilas de los correspondientes complejos metálicos. La finalidad del trabajo es la profundización en la estrategia adecuada para modular la nucleofiliidad y, consecuentemente, la reactividad del anillo $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$.

I.4. Complejos metálicos en fase homogénea: Una alternativa al estudio del proceso de hidrodesulfuración (HDS)

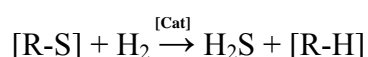
El campo de la hidrodesulfuración (HDS) continúa atrayendo la atención de investigadores pertenecientes a multitud de disciplinas conectadas por uno de los principales retos químicos de la industria petrolera actual en vista de la gran implicación medioambiental y comercial que supone. El estudio de este proceso, consistente en la eliminación del azufre del crudo del petróleo, es uno de los más investigados a nivel industrial hoy en día y se va acrecentando a medida que la nueva legislación obliga a reducir drásticamente el nivel permitido de azufre en derivados del petróleo para que puedan salir al mercado. De hecho, es significativa la gran cantidad de artículos de revisión, monográficos y nuevos trabajos que cada año se publican en todo el mundo entorno a esta cuestión.⁵⁸

Una de las áreas que ha ido en aumento desde hace poco más de 20 años es la química organometálica de tiofenos y derivados. Dichos

compuestos se han considerado modelo de las reacciones implicadas en el proceso HDS, y permiten complementar los procedimientos estándar de química en superficies y de catalizadores heterogéneos. El objetivo de estos estudios es llegar a comprender el complejo entramado de reacciones implicadas en dicho proceso.²⁰

A pesar de que la tecnología actual es capaz de eliminar el 90% del azufre del crudo del petróleo (0.1% de azufre en el producto acabado), la nueva legislación es muy severa y esto ha estimulado la intensificación de la investigación con el objetivo de obtener productos en los cuales se haya eliminado como mínimo el 95% del azufre. Este interés se ve acrecentado por el volumen de petróleo procesado por día en las refinerías a nivel mundial (varias decenas de millones de litros) y por el hecho de que esta industria abarca el 10% del mercado mundial de catalizadores.

A nivel industrial, la hidrodesulfuración (HDS) consiste en la eliminación del azufre en el crudo del petróleo provocada por la reacción con hidrógeno sobre un catalizador sólido bajo condiciones severas de presión (10-250 atm) y temperatura (300-400 °C). Esquemáticamente, la reacción puede representarse como:



El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos que, dependiendo de la procedencia del crudo, pueden contener diversos heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno y metales). El heteroátomo más abundante es siempre el azufre (0.1-5% en peso) en forma de mercaptanos, sulfuros de dialquilo y diarilo y tiofenos. El hidrotratamiento estándar, capaz de eliminar fácilmente tioles, sulfuros y disulfuros, resulta insuficiente a la hora de eliminar azufre de compuestos menos reactivos como son los derivados tiofénicos (tiofeno, T; benzotiofeno, BT; y dibenzotiofeno, DBT), de ahí que la mayoría de estudios HDS estén focalizados en estos compuestos.⁵⁹

El estudio de la reacción de tiofenos con complejos metálicos de transición en fase homogénea se ha descrito como una buena estrategia para el estudio mecanístico y optimización de la reacción de hidrodesulfuración.²⁰ El modelo organometálico pretende ser una aproximación y una herramienta adicional a los estudios en superficies (catálisis heterogénea) con el fin de aportar nuevas ideas y servir como

alternativa en el entendimiento general del problema. En esta línea, los complejos de metales del grupo del platino han sido muy útiles y han mostrado una elevada actividad HDS. Paradójicamente, a pesar de los innumerables trabajos relacionados con el proceso HDS, el mecanismo de las reacciones que tienen lugar es todavía motivo de debate.

Industrialmente es un proceso en el que se utilizan catalizadores metálicos (ej. Co-Mo/alumina) que durante la reacción se convierten en sus respectivos sulfuros. En las condiciones de reacción, el catalizador favorece la hidrogenación de hidrocarburos insaturados, lo que se considera una desventaja ya que requiere un gasto excesivo y costoso de H₂. Muchos metales han mostrado ser activos en catálisis HDS observándose que la capacidad para desulfurar derivados tiofénicos está relacionada con la posición de los metales en la tabla periódica. Esta tendencia se refleja en los diagramas denominados “volcano-type” (figura I. 8),⁶⁰ en los cuales se representa la capacidad de un determinado sulfuro metálico, puro o depositado sobre alúmina, para desulfurar un sustrato sulfurado concreto. Los resultados de estos estudios han repercutido en que la mayoría de trabajos de investigación desarrollados en los últimos años respecto a procesos HDS se centrasen en la reactividad de complejos metálicos con metales de la segunda y tercera serie de transición, que presentan una mayor actividad en comparación con los metales de la

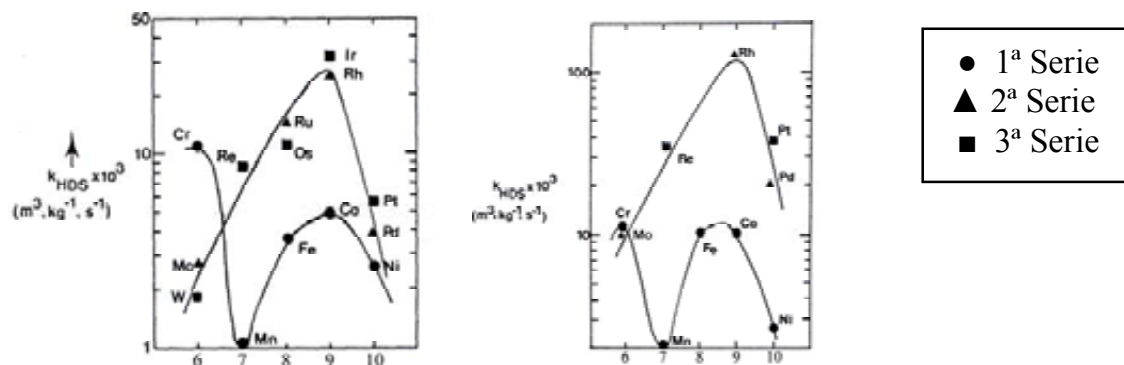


Figura I. 8. Actividad HDS (velocidad de reacción de conversión del tiofeno) mostrada por diversos metales de transición (en forma de sulfuros) en función de su posición en la tabla periódica. (a) Tamaño de partícula 10-25 Å; (b) tamaño normalizado a 5 Å.

primera serie. Así, se conocen trabajos con complejos metálicos de Ru, Os, Rh, o Ir, que muestran su alta capacidad para desulfurar.²⁰ Los complejos de Pt también han mostrado un notable potencial en reacciones de desulfuración.^{21a,b} A pesar de que el elevado coste de la mayoría de estos metales impide su uso comercial, la reactividad HDS de modelos organometálicos es interesante desde el punto de vista del estudio y entendimiento del papel del metal en el catalizador.

Se ha visto que las reacciones que tienen lugar en el proceso industrial HDS son muy complejas y muy difíciles de sistematizar. De hecho, aún sigue habiendo controversia entorno a la naturaleza y estructura de los sitios activos en los catalizadores estándar⁶¹ a pesar de que se tienen referencias de estudios complejos en los que se intenta mimetizar la superficie del catalizador.⁶²

Por otro lado, los tiofenos se han clasificado habitualmente como compuestos aromáticos en base a su estructura y reactividad, aunque la deslocalización electrónica es

considerablemente menor que para especies como el benceno.⁵⁹ Los puntos de coordinación del tiofeno (los de más alta densidad electrónica) son los enlaces C=C y el par electrónico del azufre. El estudio por espectroscopía RMN y difracción de rayos X de un gran número de complejos metálicos nos ha dado a conocer la gran variedad de modos de coordinación del tiofeno.^{20, 59, 63} Así, se sabe que el tiofeno puede coordinarse a un centro metálico de cuatro formas posibles (κ -S, η^2 , η^4 , η^5) según se indica en la figura I. 9.

En consonancia con los datos experimentales, cálculos teóricos realizados para complejos metal-tiofeno⁶⁴ han contribuido a entender las estructuras electrónicas de los mismos, observándose que el modo de coordinación depende principalmente de factores como densidad electrónica y vacantes coordinativas del metal y/o factores estéricos.

Por otro lado, se ha observado que una gran variedad de complejos metálicos mono- o dinucleares (Co, Rh, Ru, Pt) conteniendo hidrógeno activado (ligandos hidruro) son capaces de hidrogenar compuestos aromáticos en

condiciones considerablemente más suaves que en sistemas heterogéneos.²⁰ Así, el complejo dinuclear trihidruro de platino que hemos utilizado en esta tesis $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]^+$, ha mostrado ser capaz de hidrogenar compuestos olefínicos.⁶⁵

Sorprendentemente, a pesar de la gran cantidad de estudios realizados entorno a esta reactividad, los mecanismos que rigen la hidrogenación homogénea es todavía objeto de estudio. Sin embargo, esta reactividad es importante de cara al estudio de reacciones de hidrosulfuración ya que la hidrogenación de la cadena tiofénica provoca una pérdida de aromaticidad y genera especies saturadas más fácilmente desulfurables. La opinión más generalizada entre los investigadores es que la hidrogenación de los compuestos aromáticos sulfurados parece ser el paso previo a la rotura de los enlaces C-S. Sin embargo, otra parte cree que la abstracción del azufre predomina o se da al mismo tiempo que la hidrogenación. De hecho, no es posible generalizar ya que este tipo de reacciones son enormemente dependientes del substrato, catalizador y condiciones de reacción.

La gran cantidad de estudios que incluyen reacciones de diversos complejos metálicos con tiofeno nos aportan pistas sobre posibles rutas de reacción en solución y la influencia de diferentes factores cinéticos o termodinámicos. Recientemente, están emergiendo sistemas catalíticos homogéneos capaces de hidrogenar e hidrosulfurar tiofenos⁶⁶ pero que no tienen cabida, de momento, en el proceso industrial de HDS debido a su

escaso desarrollo y la dificultad de su viabilidad industrial. Sin embargo, la información mecanística que se extrae de dichos estudios puede ayudar a entender el proceso en fase heterogénea.

Es importante tener en cuenta que las energías de un enlace C-S son del orden de unas 62 kcal/mol en tioles o tioéteres alifáticos, mientras que el enlace C-S de los derivados tiofénicos le corresponde unas 114 kcal/mol. Por tanto, la barrera energética a superar es considerable. Una de las reacciones más estudiadas de activación C-S en derivados tiofénicos es la apertura del anillo a través de lo que formalmente se denomina adición oxidativa del enlace C-S a un centro metálico. El resultado de estas reacciones es la obtención de los correspondientes *tiametalaciclos*. Se han publicado numerosos trabajos donde se han obtenido este tipo de complejos con diversos metales (Co, Rh, Ir, Ru, Ni, Pt) en bajo estado de oxidación. Esta es una de las reacciones más discutidas en literatura y que se puede esquematizar como se observa en la figura I. 9.

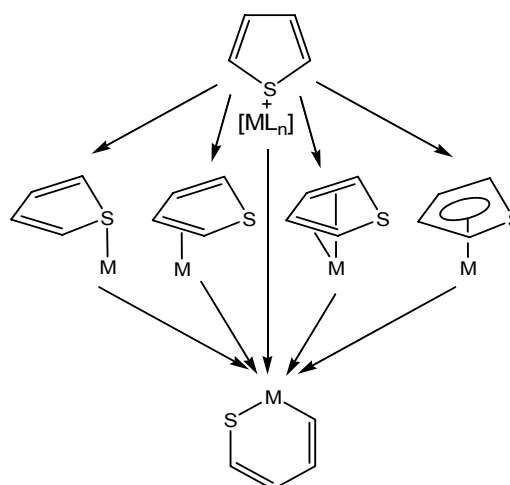


Figura I. 9. Diferentes modos posibles de coordinación del tiofeno previos a la formación del metalaciclo por rotura de un enlace C-S.

De todos los trabajos relacionados con la desulfuración de derivados tiofénicos utilizando complejos de platino se pueden deducir factores importantes que determinan su actividad catalítica. Principalmente se han ensayado reacciones de desulfuración con compuestos de Pt(0) y Pt(I) ricos en electrones. En estos trabajos, el primer paso en la reacción es la inserción del platino en uno de los enlaces C-S formándose el tiaplatinacilo de seis miembros de fórmula general $[\text{Pt}(\text{P})_2(\eta^2\text{-S,C-C}_a\text{H}_b\text{S})]$ (P = fosfina; para T, $a = b = 4$; para BT, $a = 8$, $b = 6$ y para BDT, $a = 12$, $b = 8$). En trabajos recientes se detalla que la presencia de ácidos protónicos provoca la degradación del tiaplatinacilo pero no la desulfuración del derivado de tiofeno.⁶⁷ En cambio, la presencia de una fuente de hidruros puede provocar la rotura de los enlaces C-S de modo que se llega a obtener la completa desulfuración de los tiofenoderivados.^{21a} Esta reacción genera compuestos dinucleares de fórmulas $[\text{Pt}_2\text{P}_4(\mu\text{-S})_2]$ ^{21c} o $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})]$,^{21b} o mononucleares de fórmula $[\text{Pt}(\text{P})_2(\text{H})(\text{SH})]$.^{21a}

Las especies anteriores, junto con la especie catiónica $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})]^+$ (obtenida como resultado de la activación del enlace C-S de especies ditiolato),^{21d} o compuestos $\{\text{Pt}(\text{SH})_2\}$ (propuestos como candidatos para la catálisis homogénea del proceso Claus o intermedios en procesos HDS),^{68, 69} presentan una colección de compuestos Pt-S, Pt-SH y Pt-H relacionados con el proceso HDS y que

pueden reportar información valiosa sobre el mismo.

Por otro lado, se ha observado que un factor importante en la catálisis del proceso HDS industrial es la habilidad de los sulfuros metálicos para activar el hidrógeno.⁷⁰ Los átomos de hidrógeno activados en la superficie se pueden considerar como protones (-SH), hidruros terminales (en los centros metálicos M-H) o como hidruros puente (M-H-M). Se ha propuesto que este hidrógeno adsorbido tiene una notable movilidad siguiendo caminos de baja energía al tiempo que se forman o rompen enlaces M-S o S-H.⁷¹ Estos hechos están relacionados con la naturaleza dinámica de los sitios activos y las diferentes reactividades observadas en el proceso HDS. Del mismo modo, la adsorción y reacción de especies SH^- y S^{2-} sobre un determinado centro metálico está en conexión con la creación y la desactivación de sitios activos en los catalizadores utilizados industrialmente.^{61a} Incluso se propone que los grupos S-H están implicados en la transferencia de hidrógeno necesaria para la hidrodesulfuración⁷² (figura I. 10). En

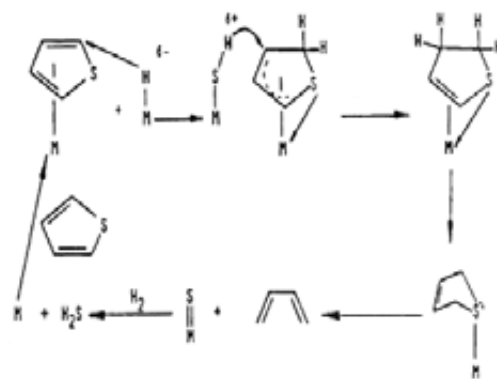


Figura I. 10. Mecanismo propuesto por R. J. Angelici⁷² para la desulfuración del tiofeno sobre la superficie del catalizador.

este sentido, la química de complejos metálicos conteniendo fragmentos M-S, M-SH y M-H puede proporcionar interesantes modelos de interacción H/S en la superficie de los catalizadores.

Una idea muy extendida es que se necesita de la presencia de más de un metal para romper los dos enlaces C-S y generar la completa desulfuración de los derivados tiofénicos.⁷³ De este modo, la utilización de complejos bi- o polinucleares con diferentes centros metálicos parece una solución adecuada para modelizar o catalizar reacciones de desulfuración. Sweighart *et al.* obtuvieron el compuesto $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$ por la evolución espontánea del producto de reacción de $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4\text{C}_2\text{H}_4]$ con dibenzotiofeno η^6 -coordinado al fragmento $[(\text{CO})_3\text{Mo}]^+$.^{21c} Este trabajo no hace más que resaltar la importancia de la presencia de dos centros metálicos para que se produzca la desulfuración completa de compuestos tiofénicos a través de una química *cooperativa*. A pesar de que los sulfuros metálicos conteniendo dos metales diferentes (ej. Co/Mo) o complejos heterobimetálicos se consideran modelos más próximos al proceso HDS industrial, esta química está menos desarrollada debido al incremento en la dificultad que entraña el estudio de estos sistemas más complicados.

Si a la presencia de más de un metal sumamos la necesidad de disponer de una fuente de hidrógeno (H_2 , H^+ o H^-) que facilite la hidrogenación y/o hidrogenólisis de las moléculas organosulfuradas, los complejos metálicos polihidruro parecen unos

buenos candidatos a tener en cuenta para el estudio del proceso HDS. Si bien se han reportado diferentes trabajos utilizando polihidruros polinucleares,⁷⁴ los sistemas más sencillos para estudio detallado del mecanismo de reacción son los polihidruro dinucleares. En este sentido, Jones *et al.* publicaron en 1994 el primer estudio de un complejo dinuclear polihidruro de Ir de fórmula $[\text{IrCp}^*\text{H}_3]_2$ que, en presencia de un aceptor de hidrógeno, era capaz de reaccionar con tiofeno generando la rotura de los dos enlaces C-S e hidrogenar el fragmento C_4 que permanece coordinado a los centros metálicos.^{75a} Sin embargo, cuando reacciona en las mismas condiciones con un tiofeno sustituido (2-metiltiofeno) únicamente se logra romper uno de los dos enlaces C-S a la vez que se produce una transferencia de hidruros al fragmento tiofénico y una migración olefínica.^{75b}

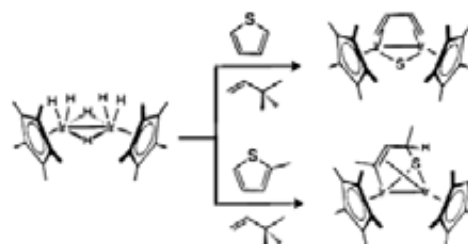


Figura I. 11. Reactividad de $[\text{Cp}^*\text{IrH}_3]_2$ frente a tiofeno y 2-metiltiofeno.

Si nos ceñimos a los estudios realizados con complejos de platino, se observó que el complejo dihidruro de Pt(I) $[\text{Pt}(\text{dippe})\text{H}]_2$ reacciona con tiofeno generando el *metalaciclo* de gran estabilidad $[\text{Pt}(\text{dippe})(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]$ ⁷⁶ y es capaz también de romper un único enlace C-S del

4,6-dimetildibenzotiofeno generando el derivado *tiametalaciclo* correspondiente. La posterior reacción de este último con 1 equivalente de complejo dihidruro de partida aporta la completa desulfuración obteniéndose el complejo $[\text{Pt}_2(\text{dippe})_2(\mu\text{-S})]$ y 3,3'-dimetilbifenilo.^{21b} En esta ocasión, la participación de un segundo centro metálico también parece determinante en la completa desulfuración del derivado tiofénico. Una reactividad similar la muestra el complejo análogo de níquel $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ presentado en el mismo trabajo.

En resumen, la actividad de un complejo metálico en el proceso HDS depende de factores como la naturaleza del derivado tiofénico, el tipo de metal y otros coligandos presentes. Los resultados de los estudios realizados hasta el momento permiten hacer predicciones respecto al diseño de especies reactivas en el proceso de hidrodesulfuración y, en un futuro, diseñar catalizadores útiles a nivel industrial. Las principales características que debe poseer un complejo, y que parecen ser propicias para generar la hidrodesulfuración completa, son la presencia de dos centros metálicos como mínimo y ligandos hidruro, o una fuente de hidrógeno en el medio, que permita la hidrogenación o hidrogenólisis necesaria de los compuestos sulfurados.⁷⁷

En esta tesis hemos realizado el estudio de la reactividad del complejo dinuclear trihidruro de platino $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ con Na_2S y NaSH en diversas condiciones experimentales, y con tiofeno. Se ha observado que especies con fragmentos Pt-S, Pt-SH y Pt-H describen una química muy rica en las que se incluyen reacciones de interconversión entre ellas. De hecho, el estudio de la reactividad de estos compuestos, que parecen recrear la superficie del catalizador donde el hidrógeno ya se encuentra activado,^{61a, 78} nos puede reportar las claves de los diferentes procesos que tienen lugar en la superficie de un catalizador metálico. Además, los complejos estudiados presentan una gran analogía con diversas especies obtenidas como productos en reacciones de desulfuración, lo que convierte a este trabajo en el primero en el cual se ha establecido una relación, no estudiada anteriormente, de interconversión entre dichas especies.

La última parte de la tesis ha consistido en evaluar la reactividad de $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ con tiofeno. Los resultados obtenidos han permitido establecer esta reactividad como un modelo válido para el estudio de la activación C-S de compuestos tiofénicos en fase homogénea.

I.5. Descripción de los objetivos de la tesis

El trabajo que se presenta en esta memoria ha pretendido abordar una serie de cuestiones relevantes en la síntesis, estructura y comportamiento químico de los compuestos $[\text{Pt}_2(\text{Ph}_2\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{XPh}_2)_2(\mu\text{-S})_2]$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}; n = 2, 3$). El objetivo del estudio ha consistido en ampliar el conocimiento entorno a la modificación de la nucleofilicidad del anillo $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ causada por un cambio en la naturaleza de los átomos donadores en los ligandos terminales. La comparación con especies análogas conteniendo ligandos fosfina ha aportado información valiosa respecto a la sistematización de estas modificaciones.

Por otro lado, el estudio de la reacción del complejo polihidruro dimetálico de platino $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ con sulfuros inorgánicos ($\text{Na}_2\text{S}, \text{NaSH}$) ha tenido como objetivo el recrear, utilizando diversas condiciones experimentales, la superficie de un catalizador heterogéneo en el proceso HDS. Así mismo, se ha pretendido estudiar la interconversión entre las especies sulfuradas obtenidas y su analogía con determinados complejos Pt-S obtenidos en estudios anteriores, en fase homogénea, como productos de reacciones de desulfuración de compuestos modelo (tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno).

Por último, se ha explorado la capacidad del complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ para activar los enlaces C-S del tiofeno (paso clave en la reacción de hidrodesulfuración). Se

ha pretendido ampliar el conocimiento sobre los mecanismos que rigen los procesos HDS desde el punto de vista de la reactividad potencial de los hidruros metálicos y con el objetivo de evaluar la importancia de la cooperación metálica en dicho proceso.

Así, en conjunto, esta tesis doctoral ha tenido tres objetivos muy concretos que se enumeran a continuación:

OBJETIVO 1: Estudio de la influencia del ligando terminal en la reactividad y propiedades redox del anillo $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ en complejos $[\text{Pt}_2(\text{Ph}_2\text{X}(\text{CH}_2)_2\text{XPh}_2)_2(\mu\text{-S})_2]$ ($\text{X} = \text{P}$ o As).

A pesar de los numerosos estudios sobre las características químicas de los compuestos $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ ($\text{L}_2 =$ ligandos fosfina) realizados desde mediados del siglo XX, la modificación de la nucleofilicidad que presenta el puente sulfuro del anillo $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ sigue siendo foco de atención. Mientras que muchos de los trabajos se han centrado en estudiar los efectos producidos por el cambio de los ligandos terminales manteniendo como átomo donador el fósforo ($\text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{py}, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dppf}\dots$), no se conocía, hasta el momento de la publicación del trabajo contenido en el artículo 1 presentado en esta tesis, ningún estudio entorno a la influencia que puede generar sobre dicha nucleofilicidad el cambio del átomo donador en el ligando. Desde hace

tiempo, nuestro grupo de investigación se dedica al estudio de la riqueza química de los compuestos $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$ y ha profundizado en el conocimiento de los factores que determinan y/o modulan la nucleofilicidad del anillo $\{Pt_2S_2\}$. Como continuación de las investigaciones que nos preceden, nos propusimos analizar los cambios a nivel estructural y de reactividad en los compuestos $[Pt_2(Ph_2X(CH_2)_2XPh_2)_2(\mu-S)_2]$ como consecuencia del cambio del átomo donador $X = P$ por $X = As$.

Así, partiendo de la base del conocimiento en el grupo de investigación entorno a la propiedades y reactividad de los complejos de fórmula $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$ ($L_2 = dppp, dppe$), el estudio realizado en la primera parte de la tesis se ha centrado en:

1. Estudio del comportamiento del complejo $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$ ($L_2 = dpae = Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2$) como metaloligando en la reacción de obtención de complejos heterometálicos del tipo $[M\{(dpae)Pt(\mu-S)_2Pt(dpae)\}_2]^{2+}$, $M = Cu, Zn, Cd, Hg$.

2. Análisis de las propiedades redox de los complejos $[(dpae)Pt(\mu-S)_2Pt(dpae)]$ y $[\{(dpae)Pt(\mu-S)_2Pt(dpae)\}Pt(dpae)]^{2+}$.

3. Estudio de la reactividad del complejo $[(dpae)Pt(\mu-S)_2Pt(dpae)]$ con electrófilos débiles como CH_2Cl_2 .

4. Estudio de la reactividad del complejo $[(dpae)Pt(\mu-S)_2Pt(dpae)]$ con ácidos próticos en presencia (HCl) o

ausencia ($HClO_4$) de aniones coordinantes.

Los resultados obtenidos en cada caso se han comparado sistemáticamente con el comportamiento en idénticas condiciones de los compuestos análogos ya estudiados $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$ ($L_2 = dppp, dppe$).

OBJETIVO 2: Estudio de la reactividad e interconversión de complejos de platino conteniendo fragmentos Pt-H, Pt-SH y Pt-S partiendo del trihidruro dinuclear de platino (II) $[Pt_2(dppp)_2H_3]ClO_4$.

El hidrógeno es uno de los componentes clave en la hidrodesulfuración (HDS), así como todas las reacciones implicadas en el hidrotreatmento a nivel industrial. El modo en que el hidrógeno reacciona con el catalizador y la naturaleza de los sitios activos todavía es motivo de discusión, a pesar de que la propuesta más aceptada es la que implica la activación heterolítica del H_2 sobre grupos $M=S$ y $M-S-M$ generando los centros activos $M-SH$ y $M-H$. Debido a la dificultad de obtener evidencias experimentales de esta la reactividad en fase heterogénea, el estudio de la formación de especies conteniendo los fragmentos $Pt-H$ y $Pt-SH$ empleando modelos organometálicos presenta un gran atractivo.^{70, 79}

En este sentido, la reactividad de complejos $Pt-S$ con especies hidruro (H^-) o de complejos $Pt-H$ con especies sulfuradas (S^{2-} , SH^-), en diversas condiciones experimentales, pueden reportarnos información relevante

entorno a lo que sucede en la superficie del catalizador, cuáles son las especies sulfuradas que se podrían esperar de la desulfuración de compuestos modelo utilizados en el estudio del proceso HDS (T, BT, DBT) y la relación de interconversión que existe entre dichas especies. En este trabajo se ha estudiado la reactividad de especies conteniendo fragmentos Pt-S, Pt-SH y Pt-H obtenidas a partir de la reacción del complejo de partida $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ con especies sulfuradas inorgánicas (Na_2S , NaSH).

Dicho estudio ha constado de los siguientes puntos:

1. Estudio de la reactividad de $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ con Na_2S o NaSH en diversas condiciones experimentales.

2. Análisis de la reactividad de las especies sulfuradas obtenidas frente a ácidos próticos, bases o fuentes de hidruros.

3. Estudio detallado teórico-experimental de las reacciones de interconversión entre las especies detectadas y aisladas.

OBJETIVO 3: Estudio y análisis de la reacción del tiofeno con el complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ en fase homogénea.

Formalmente, a nivel industrial, la hidrodesulfuración es un proceso que consiste en la rotura de enlaces C-S, la formación de un compuesto M-S previo a la eliminación del azufre como SH_2 y la obtención de la especie desulfurada

hidrogenada. A pesar de que este proceso ha sido estudiado desde hace más de 30 años, el mecanismo o mecanismos implicados en las reacciones que tienen lugar siguen siendo motivo de debate. Si bien los estudios en solución se han propuesto como una alternativa para modelizar estos procesos y aportar un mayor conocimiento de los mecanismos implicados, la principal dificultad es encontrar un sistema capaz de hidrogenar las cadenas de compuestos tiofénicos y de romper ambos enlaces C-S de dichos compuestos.

Como ya se comentó en la introducción, complejos polihidruros dinucleares de metales nobles son especies potencialmente capaces de activar enlaces C-S de derivados tiofénicos. En este sentido, se ha estudiado la reactividad del complejo dinuclear trihidruro de platino (II) $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ con tiofeno con el objetivo de realizar un estudio pormenorizado del mecanismo de reacción combinando evidencias experimentales y cálculos DFT.

El estudio ha tenido como puntos más resaltables:

1. Estudio experimental de la reactividad de $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ con tiofeno en diversas condiciones experimentales.

2. Caracterización y reactividad de los productos de reacción.

3. Elucidación del mecanismo de reacción en base a los datos experimentales y cálculos teóricos.

I.6. Colaboraciones y aportes científicos de otros investigadores

En la elaboración de esta tesis doctoral ha sido necesaria la combinación de diferentes técnicas experimentales así como consideraciones teóricas. Las colaboraciones y discusiones con especialistas en diversos campos han sido muy valiosas.

Así, quisiera destacar la colaboración del Dr. Antonio Luis Llamas y Bruno Dacuña de la Universidad de Santiago de Compostela (USC) responsables de la resolución de las estructuras cristalinas por difracción de rayos X. En la discusión de espectros de RMN ha sido de gran ayuda la experiencia de los Drs. Teodor Parella y Joan Sola de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). En la obtención de espectros de RMN de Hg y Cd ha sido importante la aportación de R. Gesto perteneciente a la unidad de resonancia magnética de la USC y F. Cárdenas de la Unitat de RMN de la Universitat de Barcelona (UB). El Dr. José Vidal del Instituto de Ciencias de los Materiales de Barcelona (ICMAB) ha realizado las medidas de EPR del compuesto $[\{Pt_2(dpae)_2(\mu-S)_2\}_2Cu](BF_4)_2$. Asimismo, las Dras. Marta Vilaseca e Irene Fernández del Servei d'Espectrometria de Masses del Departament de Química Orgànica de la UB han colaborado en el registro de los espectros de masas mediante las

técnicas MALDI-TOF, FABS y ESI-MS. Los análisis elementales y la cromatografía CG-MS se han realizado en el Servei d'Anàlisi Química de la UAB. La obtención de las medidas electroquímicas e interpretación de las mismas se han llevado a cabo bajo la dirección de la Dra. Iluminada Gallardo, con la colaboración de la Dra. Neus Vila, ambas de la Unitat de Química Física del Dept. de Química de la UAB. Los cálculos correspondientes a la reactividad de la especie $[Pt_2(dhae)(\mu-S)_2]$ con CH_2Cl_2 , ácidos próticos y al comportamiento redox han sido realizados por el Dr. Rubén Mas-Ballesté bajo la supervisión del Dr. Agustí Lledós, que ha llevado a cabo personalmente los cálculos de la reactividad de los complejos con fragmentos Pt-S, Pt-SH y Pt-H, propuesta de mecanismos y elucidación de especies intermedias no detectadas. El trabajo teórico que estudia la reactividad del complejo $[(dhpp)_2Pt_2H_3]ClO_4$ con tiofeno ha sido realizado en su totalidad por la doctoranda Ainara Nova bajo la dirección del Dr. Agustí Lledós. Mi agradecimiento a todos ellos por el tiempo dedicado y la profesionalidad que siempre han mostrado contribuyendo de manera muy notable al desarrollo y a la calidad de este trabajo.

II. Resultados y discusión

Los resultados de la investigación llevada a cabo a lo largo de esta tesis doctoral han dado lugar a la confección de tres trabajos. Los resultados obtenidos dotan de una nueva perspectiva al estudio de la modulación de la reactividad de complejos que contienen el anillo $\{Pt_2S_2\}$. Por otro lado, la reactividad de complejos que contienen fragmentos Pt-H, Pt-SH y Pt-S y su relación con el proceso HDS también ha sido objeto de estudio. Por último, se ha explorado la reacción de hidrodesulfuración a partir del estudio pormenorizado de la reacción del complejo dimetálico de platino $[Pt_2(dppp)_2H_3]ClO_4$ con tiofeno, un compuesto organosulfurado modelo para la investigación de mecanismos HDS.

Artículo 1: Como ya se explicó en la introducción, mientras que la reactividad frente a especies electrófilas no metálicas, las propiedades redox y la capacidad para actuar como metaloligandos de los complejos $[Pt_2(P\cap P)_2(\mu-S)_2]$ ($P\cap P = dppe, dppp$) ya han sido descritas recientemente en trabajos anteriores del grupo en el que me integro,²² complejos análogos conteniendo ligandos quelato arsina no eran conocidos. Los trabajos que preceden al estudio aquí mostrado pusieron de manifiesto que la riqueza química de estas especies tiene su origen en la elevada densidad electrónica que presentan los aniones sulfuro puente del anillo central $\{Pt_2S_2\}$. Partiendo de esta base, en la primera parte de esta tesis se ha analizado y profundizado en la sistematización de la

modulación de las características químicas de estos complejos cambiando los átomos donadores en los ligandos terminales. Por tanto, este primer estudio se ha dedicado a la síntesis y caracterización del compuesto $[Pt_2(dpae)_2(\mu-S)_2]$ ($dpae = Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2$), así como el estudio de sus propiedades redox, su capacidad para actuar como metaloligando y su reactividad frente a CH_2Cl_2 o ácidos próticos (HCl, $HClO_4$). La comparación con sus análogos conteniendo ligandos fosfina ha permitido establecer la relación entre las propiedades químicas de estas especies y la naturaleza de los átomos donadores en los ligandos terminales.

Artículo 2: En el segundo trabajo presentado se ha explorado la química que ofrecen diversos complejos de platino con ligandos fosfina (dppp) que contienen los fragmentos Pt-S, Pt-SH y Pt-H tomando como especie de partida el trihidruro dimetálico de platino $[Pt_2(dppp)_2H_3]ClO_4$. Estudios previos referentes al proceso de hidrodesulfuración (HDS) en superficies sugieren que en el proceso industrial la activación del hidrógeno sobre los catalizadores (sulfuros metálicos) genera especies M-H y M-SH, además de las M-S ya presentes.²⁰ Por tanto, el estudio de la reactividad de estas especies en diversas condiciones experimentales nos puede aportar información valiosa acerca del comportamiento de fragmentos análogos en la superficie del catalizador. Este trabajo describe todo un entramado de reacciones que tienen como punto de

partida la reactividad de $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ con Na_2S o NaSH en diversas condiciones y que ha reportado la obtención de varios complejos platino-azufre que presentan la particularidad de poder interconvertirse entre sí. Se observó que muchos de estos complejos son análogos a productos obtenidos en reacciones de modelización en fase homogénea del proceso HDS.²¹ De hecho, la posibilidad de que el complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ fuese capaz de desulfurar el tiofeno (compuesto modelo en el estudio del proceso HDS) nos llevó a desarrollar la tercera parte de esta tesis.

Artículo 3: En la última parte de la tesis se ha estudiado la reactividad del complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ con tiofeno en un intento de evaluar su capacidad para desulfurar moléculas que presenten este anillo pseudoaromático y las variables que afectan a dicha reactividad. La complementariedad entre el estudio experimental y cálculos teóricos nos ha permitido proponer un posible mecanismo de una reacción que se muestra notablemente dependiente de las condiciones experimentales.

II. 1. Influencia de los ligandos terminales en la propiedades redox del anillo central $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ en los complejos de fórmula $[\text{Pt}_2(\text{Ph}_2\text{X}(\text{CH}_2)_2\text{XPh}_2)_2(\mu\text{-S})_2]$ ($\text{X} = \text{P}$ ó As) y su reactividad con centros metálicos, ácidos próticos y electrófilos orgánicos.

La capacidad de los sulfuro puente en los complejos $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ para coordinar centros metálicos ha sido aprovechada en este trabajo para obtener un complejo trímero homometálico $[\text{Pt}_3(\text{dpae})_3(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4)_2$ y cuatro complejos heterometálicos $[\text{M}\{\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2\}_2]\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}$, $\text{X} = \text{BF}_4$; $\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}$, $\text{X} = \text{BPh}_4$; $\text{M} = \text{Cd}^{\text{II}}$, $\text{X} = \text{ClO}_4$; $\text{M} = \text{Hg}^{\text{II}}$, $\text{X} = \text{Cl}$ ó $\text{X}_2 = \text{Cl}_{1.5}[\text{HCl}_2]_{0.5}$ a partir de la reacción del complejo dimetálico $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ con diversos centros metálicos. La caracterización del dímero y todos los complejos derivados se realizó mediante las técnicas habituales y se

determinaron las estructuras de todos ellos por difracción de rayos X.

El complejo $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ se ha obtenido por reacción del complejo monometálico $[\text{Pt}(\text{dpae})\text{Cl}_2]$ con $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La resolución de su estructura por difracción de rayos X (figura II. 1) ha permitido el análisis comparativo con el análogo $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$. El mayor tamaño y la coordinación más débil de las arsinas respecto a las fosfinas inducen pequeños cambios en el anillo central $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ que se extienden a las demás especies homo y heterometálicas. Así, en el caso de las arsinas, se observa un

pequeño decrecimiento (entorno al 1%) de las distancias Pt-S, S...S y Pt...Pt, y una mínima diferencia en el ángulo diedro ϕ (139.7°) respecto al análogo [Pt₂(dppe)₂(μ-S)₂] (140.2°).

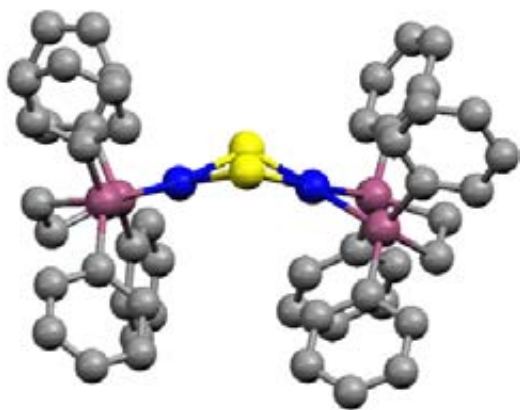


Figura II. 1. Estructura del complejo [Pt₂(dpae)₂(μ-S)₂].

En concordancia con estos datos experimentales, el cálculo de las estructuras mediante cálculos DFT corroboraron estas pequeñas diferencias estructurales.

A pesar de no observarse una modificación estructural notable, el cambio del átomo donador P por As afecta notablemente a la capacidad coordinativa de estos metaloligandos.

Las distancias M-S observadas tanto en el trímero [Pt₃(dpae)₃(μ₃-S)₂](BPh₄)₂ como en los complejos pentametalicos [M{Pt₂(dpae)₂(μ-S)₂}₂]²⁺ (M= Cu^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}) son ligeramente mayores (entorno al 1%) en comparación con sus análogos con dppe, denotando una menor capacidad coordinativa del anillo central {Pt₂S₂}. De hecho, la situación extrema la encontramos en el complejo [Hg{Pt₂(dpae)₂(μ-S)₂}₂]²⁺. Mientras que en los complejos anteriores el heteroátomo presenta un entorno tetraédrico regular (figura II. 2), el complejo de mercurio presenta un entorno tetraédrico tan distorsionado que se puede describir como la coordinación del centro metálico a uno de los azufres puente de cada metaloligando, mostrando una geometría lineal, e interacciones de segundo orden con los otros dos azufres puente, uno de cada metaloligando (véase figura II. 3). La carga del catión, en este caso, se compensa por 1.5 iones Cl⁻ y 0.5 [HCl₂]⁻ que interaccionan entre sí mediante enlace de hidrógeno incluyendo moléculas de agua y etanol.

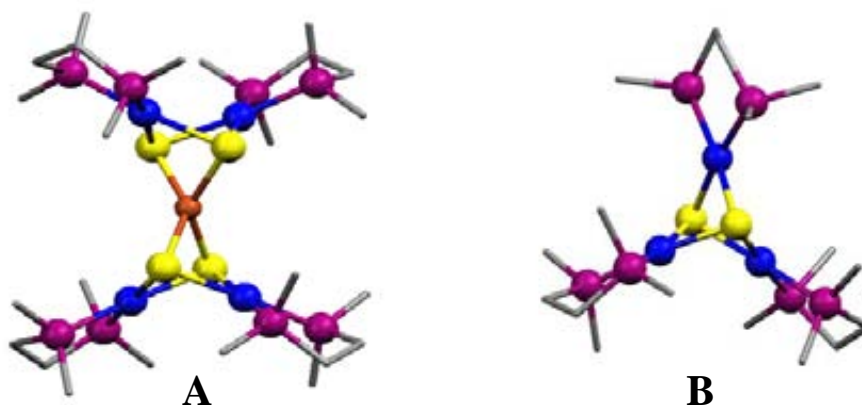


Figura II.2: Estructuras simplificadas del complejo dicatiónico pentametalico [Cu{Pt₂(dpae)₂(μ-S)₂}₂]²⁺ (A) y del trímero [Pt₃(dpae)₃(μ₃-S)₂]²⁺ (B). Se han eliminado los fenilos para mayor claridad.

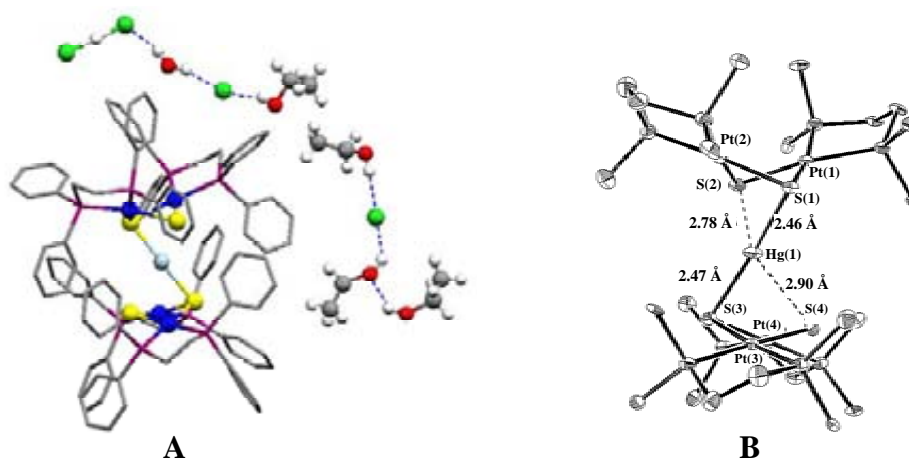


Figura II. 3. Estructura simplificada del complejo $[\text{Hg}\{\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2\}_2]\text{Cl}_{1.5}[\text{HCl}_2]_{0.5}$ incluyendo las interacciones por enlace de hidrógeno entre Cl^- , $[\text{ClHCl}]^-$ y moléculas de disolvente (A); detalle del fragmento $[\text{Hg}\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}_2]$ (B).

El decrecimiento de la capacidad coordinativa de los complejos con arsinas permite pensar que la diferencia fundamental está en la modificación de la densidad electrónica de los iones sulfuro puente, inducido por el cambio de los átomos donadores en los ligandos terminales. Una forma de determinar la idoneidad de esta hipótesis es la exploración del comportamiento redox de este complejo mediante voltametría cíclica.

La reactividad descrita hasta el momento demuestra que los complejos $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$ son especies electrodonadoras y, por tanto, capaces de actuar como reductoras. El primer trabajo en el que se han estudiado los procesos redox a nivel experimental y teórico en estos complejos dimetálicos evidenció la formación de enlaces S-S por la oxidación bielectrónica de los complejos $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$ ($\text{P}\cap\text{P} = \text{dppp}, \text{dppe}$).⁴⁶ El complejo $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$, de forma similar a su análogo $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$, presenta una primera oxidación monoelectrónica irreversible a +0.15 V y una segunda

también irreversible a +0.86 V (figura II. 4). Un incremento en la velocidad de barrido (de 1.0 V/s a 10 V/s) va acompañada por un aumento de la reversibilidad de las dos oxidaciones.

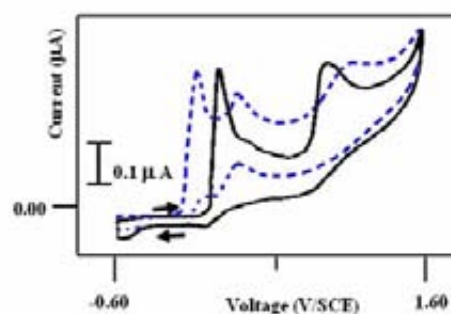
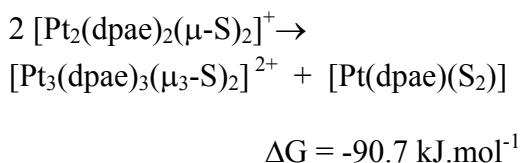


Figura II. 4. Espectros superpuestos de voltametría cíclica de $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ (—) y $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$ (---). Condiciones: 3.0 mM en DMF / 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ a 293 K. Velocidad de escaneo: 1.0 V s^{-1} .

A su vez, el producto de la primera oxidación monoelectrónica es capaz de evolucionar lentamente a la especie trímica de gran estabilidad $\{\text{Pt}_3(\mu_3\text{-S})_2\}^{2+}$. De hecho, si realizamos una electrólisis a un potencial ligeramente superior al potencial de la primera oxidación o si hacemos reaccionar $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ con

especies oxidantes, como el tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio, se obtiene el complejo trímero como producto mayoritario. Cálculos teóricos indican que la reacción más probable es:



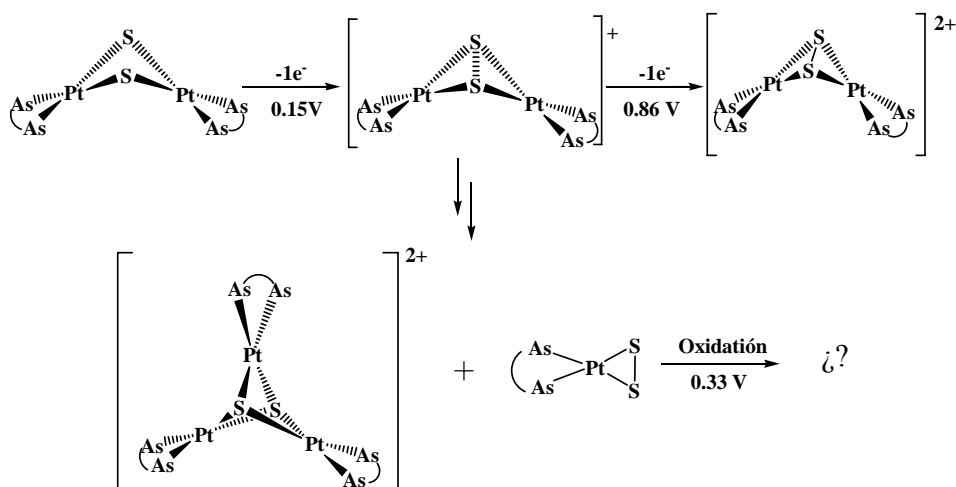
De hecho, la oxidación de la especie $[\text{Pt}(\text{dpae})(\text{S}_2)]$ probablemente es la responsable de una pequeña banda de oxidación detectada experimentalmente sobre 0.33V.

Si comparamos los datos experimentales obtenidos para los análogos P/As (véase mecanismo propuesto en el esquema II. 1) observamos que el primer potencial de oxidación es más elevado en el caso del complejo con arsinas (+0.15 V) que con fosfinas (+0.02 V), lo que está de acuerdo con una menor densidad de carga en los sulfuros del complejo arsina que dificulta su oxidación. Sin

embargo, la segunda oxidación es más fácil en el caso del complejo con arsinas (+0.86 V frente a +0.92 V del análogo con fosfinas).

Esta observación concuerda con una mayor estabilización de la especie dioxidada en el caso del derivado arsina, actuando como *driving force* en el proceso redox. De hecho, ya se había propuesto en un reciente trabajo teórico que la influencia de los átomos donadores es crucial en la estabilización de estas especies, viéndose que complejos de fórmula $[\text{Pt}_2(\text{XH}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$ con X = As o Sb estabilizan mejor la forma dioxidada $[\text{Pt}_2(\text{XH}_3)_4(\mu\text{-S})_2]^{2+}$ conteniendo el enlace S-S que los análogos X = P.⁴⁸ Este orden de estabilidad, que se invierte cuando se considera la especie no oxidada $[\text{Pt}_2(\text{XH}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$, responde al cambio de la naturaleza del átomo donador y a la diferencia del *bite angle* entre análogos.

De forma complementaria se evaluó la viabilidad termodinámica de los procesos propuestos mediante



Esquema II. 1. Mecanismo de la oxidación electroquímica del complejo $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$.

calculos DFT, lo que nos ha permitido caracterizar el comportamiento redox de este sistema químico y estimar teóricamente unos valores aproximados del potencial redox. Se demostró que la abstracción de dos electrones sobre los sulfuros da lugar a la formación de un enlace S-S en la molécula oxidada $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]^{2+}$. Los potenciales redox de los diversos procesos propuestos, estimados teóricamente, muestran una buena concordancia con los valores obtenidos experimentalmente (tabla II. 1), teniendo en cuenta que este cálculo en sistemas complejos incluyendo metales de transición sólo puede aportar resultados semicuantitativos.⁸⁰

Complejos	Calc. vs SCE (V)	Exp. vs SCE (V) DMF
$[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]^b$		
$\text{M} \rightarrow \text{M}^+$	-0.16	0.15
$\text{M}^+ \rightarrow \text{M}^{2+}$	0.63	0.33
$[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]^b$		
$\text{M} \rightarrow \text{M}^+$	-0.20	0.06
$\text{M}^+ \rightarrow \text{M}^{2+}$	0.59	1.01

Tabla II. 1. Comparación de potenciales estándar (E^0) obtenidos experimentalmente y calculados para $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ y $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$.

Además, como ya se comentó, se ha demostrado la viabilidad termodinámica del proceso de degradación de la especie monooxidada para generar el trímero $[\text{Pt}_3(\text{dpae})_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ y la especie monometálica $[\text{Pt}(\text{dpae})(\text{S}_2)]$, para la cual se calculó su potencial redox (0.17 V) mostrando una concordancia razonable con el observado experimentalmente (0.33 V).

La influencia de la naturaleza del ligando también se hace evidente en las especies trímeras. Así, hemos podido comparar el comportamiento redox de las especies que se obtienen como productos de la oxidación de estos dímeros análogos: las especies trímeras $[\text{Pt}_3(\text{dppe})_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ y $[\text{Pt}_3(\text{dpae})_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$. El resultado del estudio por voltametría cíclica de las mismas, en igualdad de condiciones, nos describe un comportamiento notablemente diferente dependiendo de cuál sea el átomo donador presente en los ligandos terminales.

En un trabajo anterior de Matsumoto *et al.*⁴⁵ se observó que el complejo $[\text{Pt}_3(\text{dppe})_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ presentaba una única reducción bielectrónica irreversible entorno a -2.10 V. El estudio por voltametría cíclica del análogo $[\text{Pt}_3(\text{dpae})_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ muestra dos reducciones monoelectrónicas irreversibles a -1.49 y -2.20 V (figura II. 5).

Según se propone en el trabajo de Matsumoto y colaboradores, los procesos de reducción tienen lugar en los centros metálicos.⁴⁵ Por tanto,

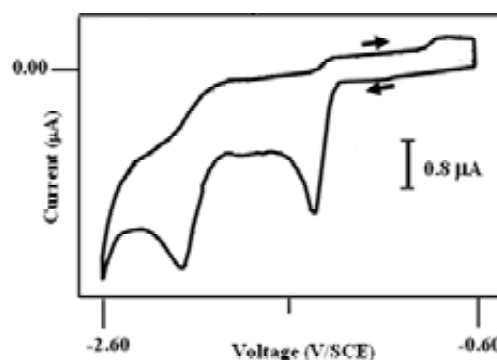


Figura II. 5. Espectro de voltametría cíclica de $[\text{Pt}_3(\text{dpae})_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$. Condiciones: 3.0 mM en DMF / 0.1 M nBu_4NBF_4 a 293 K. Velocidad de escaneo: 1.0 V s^{-1} .

mientras que en el trímero con fosfinas se produce la reducción de $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dppe})_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ a $[\text{Pt}^{\text{I}}\text{Pt}^{\text{I}}\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dppe})_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ por un proceso de transferencia de dos electrones, en el caso del complejo con arsinas se produce una reducción de $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dpae})_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ a $[\text{Pt}^{\text{I}}\text{Pt}^{\text{I}}\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dpae})_3(\mu_3\text{-S})_2]^+$ y posteriormente a $[\text{Pt}^{\text{I}}\text{Pt}^{\text{I}}\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dpae})_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ mediante dos reducciones monoeléctricas consecutivas.

En base a los resultados experimentales, la primera reducción del trímero con $L_2 = \text{dpae}$ está más favorecida (-1.49 V) que la doble reducción del análogo con fosfinas (-2.10 V), sin embargo la segunda (-2.20 V) lo está menos. Otra forma de evaluar la influencia del cambio de los átomos donadores en los ligandos terminales de las especies $[\text{Pt}_2(\text{L}\cap\text{L})_2(\mu\text{-S})_2]$ es la comparación de la reactividad del anillo central $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ con CH_2Cl_2 y con ácidos próticos (HCl, HClO_4).

A pesar de que se habían descrito varios ejemplos de la reactividad de diversos complejos $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2]$ con haluros de alquilo, el primer estudio sistemático del mecanismo implicado en la reacción de complejos $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$ ($\text{P}\cap\text{P} = \text{dppp}, \text{dppe}$) con CH_2Cl_2 se realizó en este grupo de investigación.⁴⁰ En este trabajo se propone que el primer paso en la reacción es la monoalquilación del anillo central $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ generando la especie $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SCH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$ que, previo paso por el intermedio $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)]\text{Cl}_2$, evoluciona a

la mezcla de monómeros $[\text{Pt}(\text{P}\cap\text{P})(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)]$ y $[\text{Pt}(\text{P}\cap\text{P})\text{Cl}_2]$.

En el caso del dímero $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ se pudo hacer un seguimiento de su reacción por RMN de ^1H y ESI-MS ya que no se puede utilizar RMN de ^{31}P , herramienta ventajosa en los estudios con compuestos conteniendo ligandos fosfina. Se observó que dicho dímero evoluciona en presencia de CH_2Cl_2 para generar rápidamente, sin detección de intermedios, una mezcla equimolecular de dos complejos monometálicos $[\text{Pt}(\text{dpae})(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)]$ y $[\text{Pt}(\text{dpae})\text{Cl}_2]$. Si se mantiene el complejo $[\text{Pt}(\text{dpae})(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)]$ en CH_2Cl_2 , éste desaparece al cabo de varios días para generar la especie dimetálica $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-SCH}_2\text{SCH}_2\text{S})\text{-S,S}']\text{Cl}_2$ (figura II. 6).

Se puede decir que la evolución química descrita (esquema II. 2) es comparable con el análogo fosfina $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$.⁴⁰ Sin embargo, existen dos puntos que evidencian la influencia del cambio en los átomos donadores en los ligandos terminales:

a) A diferencia de los análogos con dppe o dppp , no se llega a detectar el intermedio $[\text{Pt}_2(\text{L}\cap\text{L})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SCH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$ lo que indica una menor estabilidad de este complejo con arsinas. Además la cinética de la reacción hasta la obtención de los productos monometálicos es considerablemente más rápida (15 min.) que en el caso del análogo dppe (2 h.).

b) Otra diferencia notable con respecto al complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$

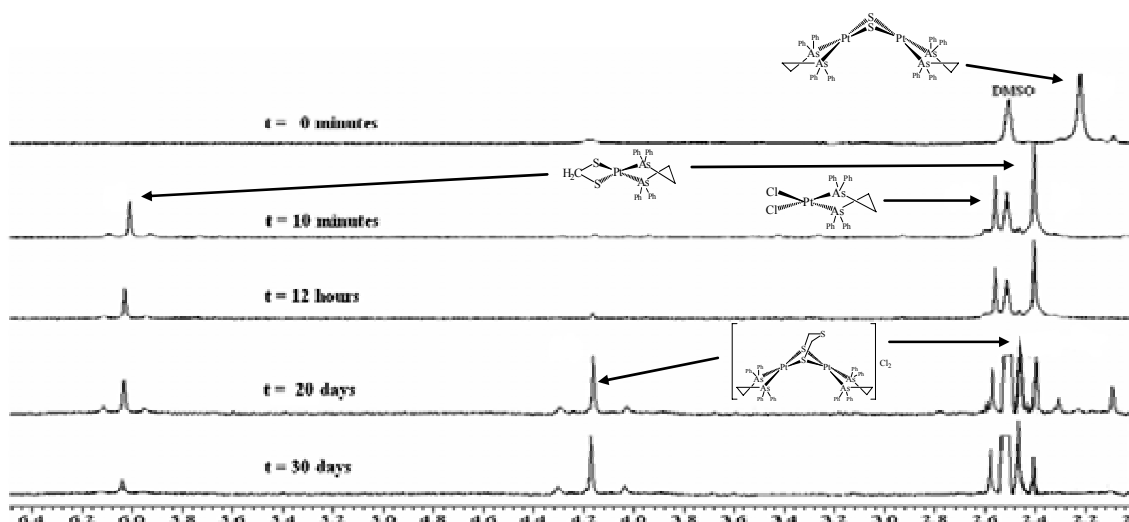


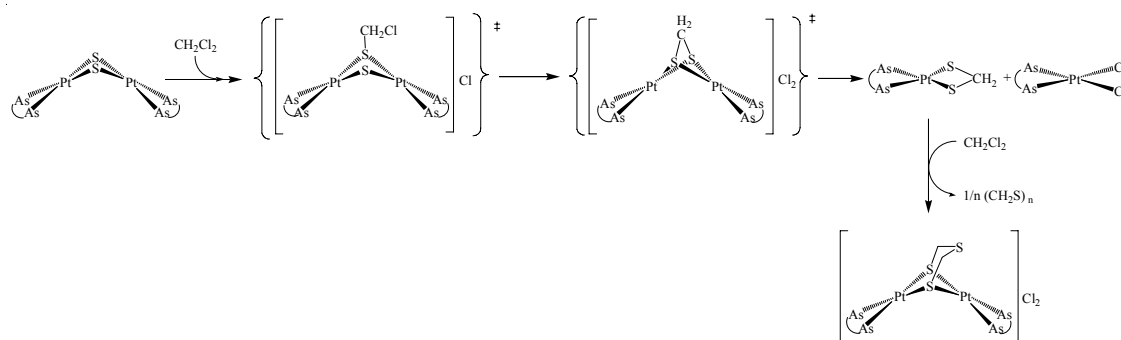
Figura II. 6. Seguimiento por RMN de ^1H de la evolución del complejo $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ en CH_2Cl_2 .

está relacionada con la estabilidad del complejo monometálico $[\text{Pt}(\text{dpae})(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)]$ en CH_2Cl_2 . Mientras que en el caso del ligando dppe el complejo monometálico no experimenta evolución alguna, la especie $[\text{Pt}(\text{dpae})(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)]$ evoluciona lentamente para dar la especie dimetálica $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-SCH}_2\text{SCH}_2\text{S})\text{-S,S}']\text{Cl}_2$, que sí se forma cuando se utiliza dppp como ligando terminal.⁴⁰

En su momento se explicó que este distinto comportamiento entre complejos dppp/dppe era debido al diferente *bite angle* de los ligandos y a los posibles efectos electrónicos

asociados a la modificación de la cadena alquílica de los ligandos. Ahora, en base a lo observado con el ligando dpae, podemos establecer que, además de estos factores, la estabilidad cinética del complejo bimetalico está relacionada con efectos electrónicos ya que la diferencia estructural entre los análogos dppe y dpae son muy pequeñas.

La reacción de $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$ con HCl o HClO_4 corrobora la idea de que los efectos electrónicos determinan tanto la estabilidad de los productos de reacción como la de las especies intermedias. Mientras que en los



Esquema II. 2. Reacción de $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ con CH_2Cl_2 . (+ Especies no detectadas)

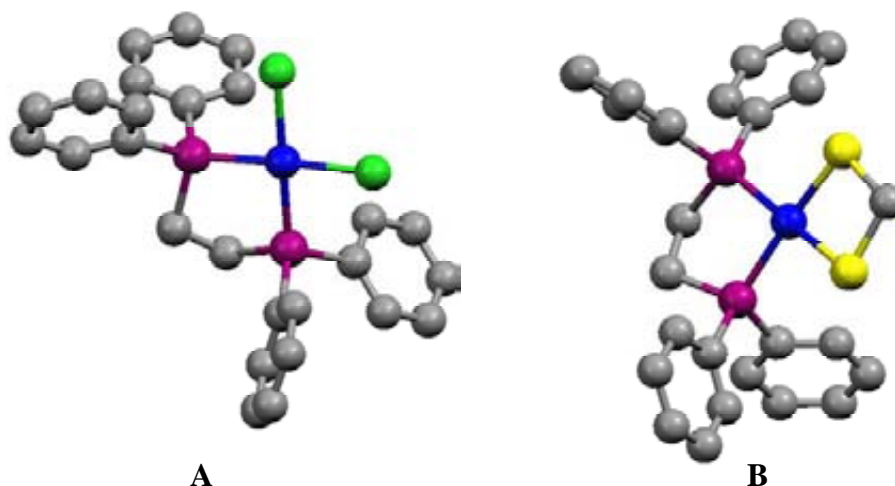
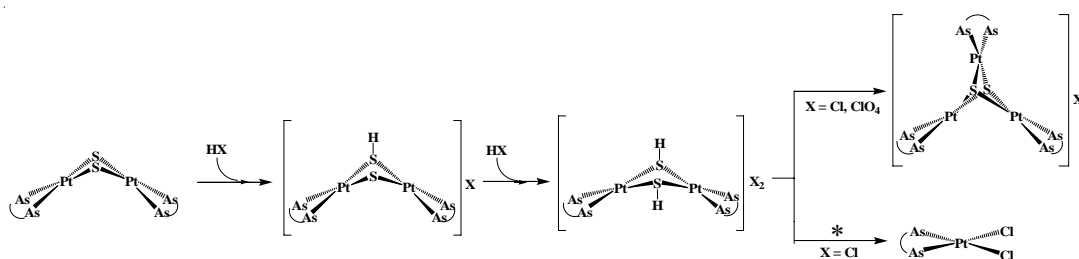


Figura II. 7. Estructura de los complejos monometálicos [Pt(dpae)Cl₂] (A) y [Pt(dpae)(μ-S₂CH₂)] (B).

análogos fosfina la primera protonación con un equivalente de ácido genera la especie monoprotonada [Pt₂(P∩P)₂(μ-S)(μ-SH)]⁺, la segunda protonación y posterior evolución del complejo no se consigue si no se utiliza un exceso de ácido (más de 4 equivalentes) y tiempo largos de reacción (una semana). Los productos de reacción posteriores a la segunda protonación son el complejo monometálico [Pt(P∩P)Cl₂] y el trímero [Pt₃(P∩P)₃(μ₃-S)₂]²⁺, si se añade HCl, o únicamente el trímero, si se adiciona un ácido no coordinante (HClO₄). En el caso del dímero con arsinas (esquema II. 3), la adición de un equivalente de ácido (HCl o HClO₄) genera casi

instantáneamente una mezcla de la especie monoprotonada [Pt₂(dpae)₂(μ-S)(μ-SH)]⁺, el trímero [Pt₃(P∩P)₃(μ₃-S)₂]²⁺ y parte del complejo de partida que no ha reaccionado. La adición de un segundo equivalente de ácido acaba por desplazar totalmente la reacción hacia la consecución de la especie trímera. Curiosamente, si se añade en un inicio un exceso muy grande de HCl el resultado es una mezcla de la especie monometálica [Pt(dpae)Cl₂] y la especie trímera, mientras que en el caso del análogo fosfina se obtiene únicamente el complejo mononuclear [Pt(dppe)Cl₂]. En el esquema II. 3 se presenta la reactividad general del compuesto con



Esquema II. 3. Evolución de complejo [Pt₂(dpae)₂(μ-S)₂] con ácidos próticos. (* sólo si se añade un exceso grande de HCl al inicio de la reacción)

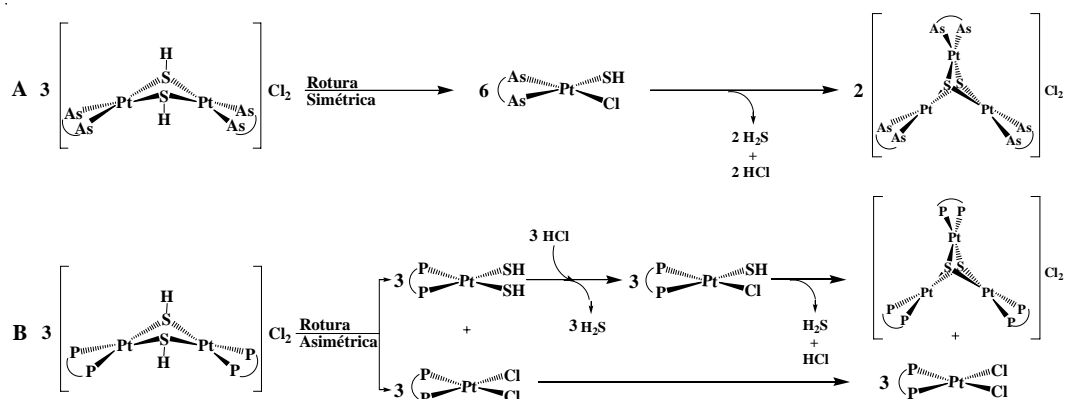
el anillo central Pt_2S_2 y ligandos arsina $[Pt_2(dpae)_2(\mu-S)_2]$ frente a ácidos próticos.

Se observa de nuevo que la especie intermedia (en este caso el complejo monoprotonado) tiene una estabilidad notablemente inferior a la análoga con ligandos fosfina evolucionando rápidamente a los productos. A pesar de que los productos de reacción son análogos en ambos casos, la preferencia por $[Pt(L\cap L)Cl_2]$ o $[Pt_3(L\cap L)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ marca la diferencia entre el complejo conteniendo arsina y el análogo fosfina. Mientras que $[Pt(dppe)Cl_2]$ es el producto mayoritario en el caso del complejo fosfina, el producto trimetalico lo es en el caso de la arsina. Esta diferencia hace pensar que la rotura del complejo dímero ocurre de manera diferente en ambos casos, de manera que se produce una rotura simétrica en el caso de $L_2 = dpae$ (esquema II. 4A) y asimétrica en el caso de $L_2 = dppe$ (esquema II. 4B).

Cálculos DFT permitieron hacer una comparación de la viabilidad termodinámica de la reacción de estos dímeros con ácidos próticos y de la

preferencia por formación de $[PtL_2Cl_2]$ o $[Pt_3L_6(\mu-S)_2]^{2+}$ en función de $L_2 = dpae$ o $dppe$. Dichos estudios muestran un decrecimiento en la basicidad de $[Pt_2(dpae)_2(\mu-S)_2]$ respecto a $[Pt_2(dppe)_2(\mu-S)_2]$ (la primera protonación es 9.2 kJ/mol menos favorable en el caso del complejo arsina). Sin embargo, las diferencias termodinámicas entre un complejo con arsinas y el análogo con fosfinas para las reacciones posteriores son muy pequeñas.

Por tanto, el cambio de $X = P$ por As en los complejos $[Pt_2(Ph_2X(CH_2)_2XPh_2)_2(\mu-S)_2]$ repercute en un detrimento de la donación electrónica por parte de los ligandos quelato al anillo $\{Pt_2S_2\}$. La disminución de la densidad de carga sobre los átomos de azufre puente puede explicar la mayor resistencia a la primera oxidación, el decrecimiento en la basicidad respecto a la monoprotonación/monoalquilación y la menor habilidad coordinativa. Sin embargo, la velocidad de la reacción posterior a la primera oxidación monoelectrónica o la



Esquema II. 4. Distinta evolución química de los complejos diprotonados $[Pt_2L_2(\mu-SH)_2]Cl_2$. $L_2 = dpae$ (A), $dppe$ (B).

monoprotonación/monoalquilación del dímero $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ es muy superior a la del complejo análogo.

Como conclusión principal de este trabajo se establece que, tanto la cinética como la naturaleza de los productos de reacción, está gobernada por factores electrónicos. La similitud estructural entre análogos ha permitido desestimar la influencia de factores estéricos en la modificación de la reactividad de estas especies. La evidente dependencia de la reactividad del anillo $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ con la naturaleza del ligando terminal abre nuevas puertas hacia la modulación del

comportamiento químico de estas especies. A pesar de que dppe y dpae son muy similares y generan complejos isoestructurales, la diferente naturaleza electrónica (donación σ + retrodonación π) se perfila como la causa más importante del cambio en el comportamiento químico de estos compuestos. En este trabajo se ha visto que la repercusión de este cambio afecta tanto a la estabilidad de diversas especies intermedias como a las cinéticas de las reacciones o a la naturaleza de los productos de las mismas.

II.2. Reacción química de complejos conteniendo los fragmentos Pt-H, Pt-SH o Pt-S y estudio de su interconversión

A pesar de los numerosos estudios dirigidos a la elucidación de las reacciones que tienen lugar en la superficie de los catalizadores utilizados en el proceso de hidrosulfuración (HDS) a nivel industrial (principalmente sulfuros metálicos), todavía son motivo de debate cuestiones como la naturaleza de los sitios activos implicados en la reacción y cuál es el mecanismo responsable de la desulfuración de los compuestos sulfurados menos reactivos (derivados tiofénicos).

Actualmente, la propuesta de mayor aceptación es que, en las condiciones de reacción (altas presiones de H_2 y elevadas temperaturas), se produce la activación del enlace H-H en

la superficie de los sulfuros metálicos generando especies M-H, M-SH o incluso M-H-M.²⁰ Se propone que el hidruro metálico toma parte en la catálisis HDS a pesar de que es difícil obtener evidencias experimentales directas de la reacción que tiene lugar. Por ejemplo, la detección por RMN de estado sólido de dos tipos de núcleos de hidrógeno en la superficie en RuS_2 después de su hidrogenación se interpretó como la existencia de grupos Ru-H y Ru-SH, hecho que se correlaciona bien con reacciones de hidrogenación heterolítica.⁸¹ De hecho, estudios teóricos de la interacción de hidrógeno con MoS_2 han demostrado la viabilidad de la rotura heterolítica del dihidrógeno.⁸²

Por otro lado, estudios anteriores utilizando complejos de Pt con ligandos fosfina como especies activas en el proceso HDS en fase homogénea han aportado una serie de productos derivados de la activación de enlaces C-S, y que presentan fórmulas generales $[\text{Pt}_2\text{P}_4(\mu\text{-S})_2]$, $[\text{Pt}_2\text{P}_4(\mu\text{-S})]$, $[\text{Pt}_2\text{P}_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})]^+$, $[\text{PtP}_2(\text{H})(\text{SH})]$.²¹ Sin embargo, no se había estudiado hasta la fecha la posibilidad de interconversión entre dichas especies.

En este trabajo, se ha observado que la reacción de $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ con Na_2S o NaSH dan lugar a complejos conteniendo fragmentos Pt-S, Pt-SH y/o Pt-H. La posterior evolución de estas especies en diversas condiciones experimentales (medio ácido, medio básico, exceso de NaSH , adición de fuente de hidruros o aumento de temperatura) provoca la interconversión entre dichas especies obteniéndose una colección de complejos análogos a diversos productos obtenidos por activación de los enlaces C-S de diversos compuestos tiofénicos en fase homogénea.

El complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ se ha sintetizado con un elevado rendimiento siguiendo un procedimiento *one-pot*, por reacción directa del $[\text{Pt}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ con 2 eq de NaBH_4 en etanol absoluto y en presencia de 1 eq NaClO_4 . Se ha optimizado la síntesis de este complejo ya que anteriormente se había obtenido en un proceso consistente en dos pasos y que aportaba la consecución del dímero con un rendimiento considerablemente menor.⁸³ La obtención de monocristales con calidad

óptima para la resolución por espectroscopia de rayos X ha permitido resolver de manera inequívoca su estructura (figura II. 8), con una resolución comparable a estudios por difracción de neutrones para el análogo $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2\text{H}_3]^+$.⁸⁴

La estructura del complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ se puede describir como la resultante de la contribución de tres modelos límite, en función de la geometría de coordinación que presentan los dos centros metálicos considerando, o no, las distancias H2-Pt1 (2.07 Å) y H3-Pt1 (1.84 Å) como distancias de enlace (figura II. 2). Así, los tres modelos posibles son: a) plano cuadrada + T-shape (si se considera que no existen enlaces H2-Pt1 y H3-Pt1); b) plano cuadrada + bipiramide trigonal (si se consideran los dos enlaces); y c) plano cuadrada + plano cuadrada (si únicamente se considera el enlace H3-Pt1).

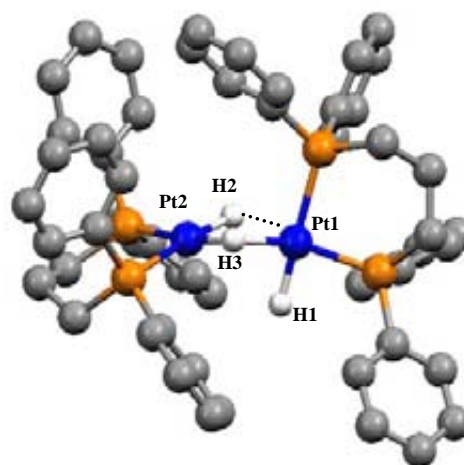


Figura II. 8. Estructura del catión $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]^+$ determinada por difracción de rayos X. Distancias de enlace Pt-H en Å: Pt1-H1: 1.56(3); Pt1-H3: 1.84(3); Pt1-H2: 2.07(4); Pt2-H2: 1.58(4); Pt2-H3: 1.64(3).

Ninguno de los tres modelos describe perfectamente la geometría del

complejo, sin embargo dicha geometría fue optimizada mediante cálculos DFT resultando que el modelo que mejor representa la estructura es el que dispone los dos centros metálicos con una geometría plano cuadrada donde cada platino está directamente enlazado a un hidruro terminal y uno puente que une los dos centros metálicos.

Para corroborar que en dicho modelo H2 no está enlazado a Pt1 se analizó desde el punto de vista energético la repercusión de variar la distancia H2...Pt1 entre 2.05 y 2.65 Å en intervalos de 0.1 Å. El resultado reporta un coste energético muy pequeño (< 0.2 kcal/mol), lo que indica que no existe un enlace H2-Pt1 y por

tanto la presencia de un único hidruro puente.

A pesar de la diferente naturaleza de los ligandos hidruro, el rápido equilibrio dinámico entre posiciones terminales y puente hace que se observen los tres hidruros como equivalentes en RMN (^1H , ^{31}P , ^{195}Pt) incluso a baja temperatura (figura II.9).

Esta equivalencia es el resultado de dos tipos de procesos dinámicos: a) la rotura y formación de enlaces Pt-H_(puente) y b) las rotaciones sucesivas a través del puente Pt-H_(puente) (esquema II. 5). Los cálculos teóricos indican que la formación de un enlace Pt-H_(puente) va acompañada de la rotura de otro con una barrera energética prácticamente inexistente (< 0.3 kcal/mol). Asimismo, la diferencia energética entre las dos posibles conformaciones generadas en la rotación de los platinos respecto al hidruro puente no sobrepasa las 3 kcal/mol, de ahí el rápido equilibrio dinámico observado.

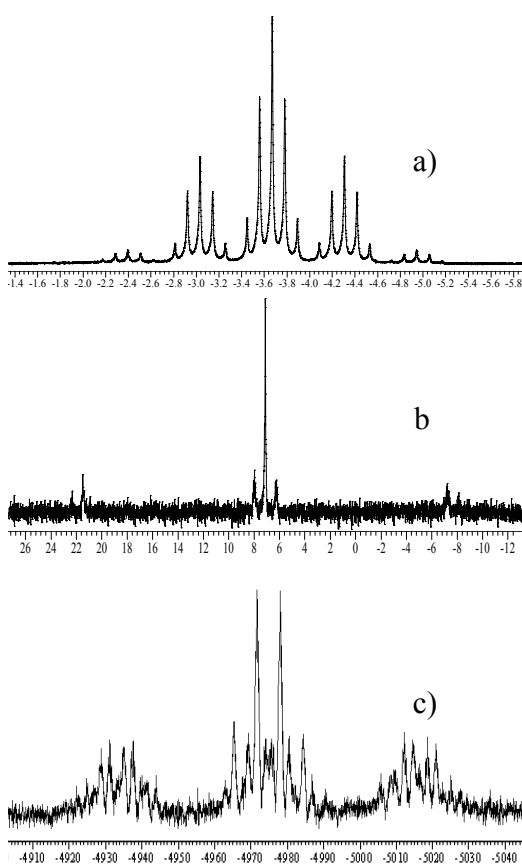
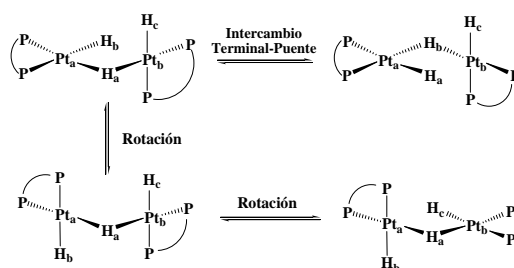
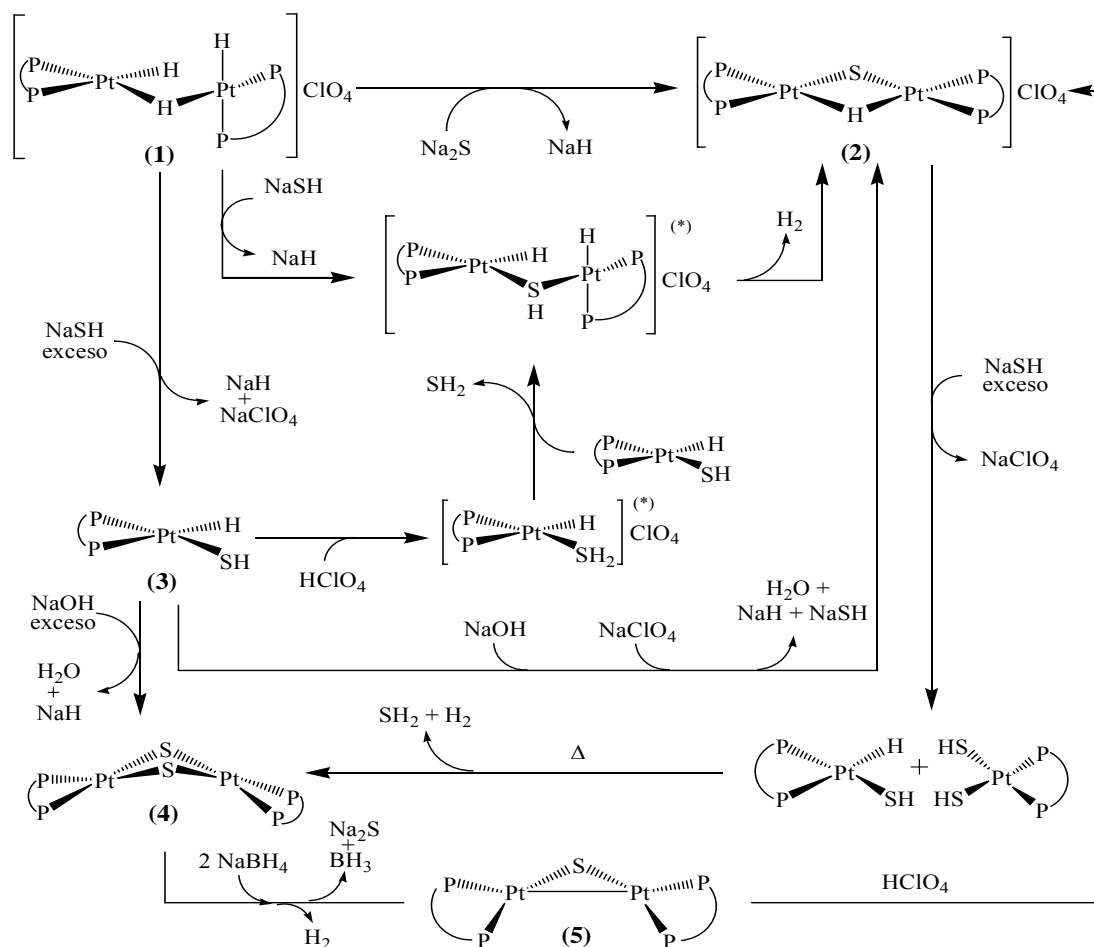


Figura II. 9. Caracterización de $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ por RMN utilizando CD_2Cl_2 como disolvente: a) Espectro de ^1H en zona de desplazamiento de hidruros, b) Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y c) Espectro de ^{195}Pt .



Esquema II. 5. Equilibrios dinámicos de intercambio de la naturaleza coordinativa de los ligandos hidruro y de rotación de los centros metálicos.

Toda la reactividad estudiada que se comentará a partir de ahora y las etiquetas de cada compuesto se presentan en el esquema II. 6 para facilitar el seguimiento de las distintas reacciones.



Esquema II. 6. Esquema global de reactividad del complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ (1) con NaSH o Na_2S y reacciones de interconversión. (* Especies no detectadas experimentalmente).

Así, la reacción de $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ (1) con exceso de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ permitió la identificación del complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})]\text{ClO}_4$ (2) como único producto. Esta reacción resulta de gran interés porque es la primera vez que se reporta un método reproducible para la obtención de complejos con el anillo central $\{\text{Pt}(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})\text{Pt}\}$. Anteriormente, sólo se tenía referencia de un complejo con este anillo central, el cual fue obtenido de manera fortuita como consecuencia de la activación del enlace C-S en un ditiolato metálico por reacción con algún tipo de impureza presente en los

disolventes utilizados que actuase como fuente de hidruros.^{21d}

La buena calidad de monocristales, adecuados para el



Figura II. 10. Estructura del catión $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})]^+$ determinada por difracción de rayos X.

análisis por rayos X, permitió la resolución de la estructura del complejo **2** (figura II. 10).

La elevada estabilidad de este complejo, que contrasta con la reactividad del dímero $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$, lo convierte en un pozo de potencial de las reacciones de interconversión estudiadas en este trabajo. De hecho, se puede obtener directamente por reacción del complejo de partida con NaSH en relación molar 1:1. Por el contrario, si la reacción se realiza con un gran exceso de hidrogenosulfuro se obtiene la especie monometálica $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{H})(\text{SH})]$ (**3**), análoga al complejo $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{H})(\text{SH})]$ obtenido como producto de la desulfuración del tiaplatinaciclo $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{SC}_4\text{H}_4\text{-C,S})]$ por reacción con Et_3SiH .^{21a}

La naturaleza anfótera del grupo -SH dota al complejo monometálico **3** de una riqueza química que hace diferente su reactividad dependiendo de si se enfrenta a ácidos o bases. La reacción de este complejo monometálico con ácidos próticos (HCl, HClO_4) genera directamente el complejo **2**. Cálculos teóricos evidencian que tanto la reacción de **1** con NaSH (1:1) como la de **3** con ácido tienen el intermedio común $[(\text{dppp})\text{PtH}(\mu\text{-SH})\text{HPt}(\text{dppp})]^+$ no detectado experimentalmente.

Se pudo optimizar la geometría de este complejo por medio de cálculos teóricos observándose que presenta una disposición en la que la distancia entre un hidruro terminal y el hidrógeno del puente $\mu\text{-SH}$ ($\approx 2.6 \text{ \AA}$) están a una distancia idónea para reaccionar liberándose H_2 (figura II. 11) y generar

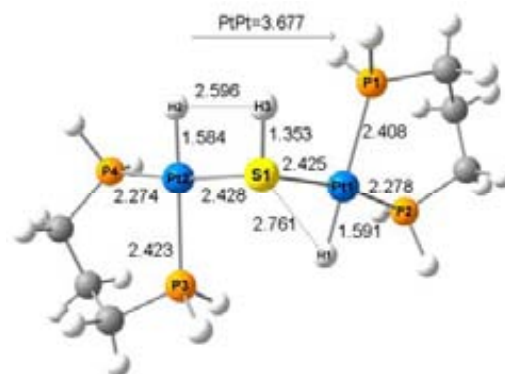


Figura II. 11. Geometría optimizada para $[(\text{dhpp})\text{PtH}(\mu\text{-SH})\text{HPt}(\text{dhpp})]^+$

la especie de gran estabilidad **2**. De hecho, esta última reacción se puede entender como el proceso contrario a la activación heterolítica del hidrógeno molecular en la superficie de un sulfuro metálico, asociada a la creación de sitios activos M-H y M-SH (figura II. 12).^{20, 85}

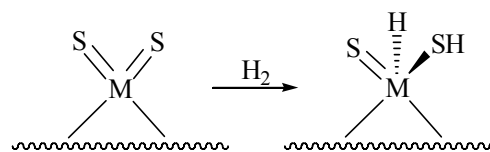


Figura II. 12. Propuesta de activación heterolítica del hidrógeno sobre la superficie del catalizador.

A pesar de no detectarse intermedios, cálculos DFT corroboraron la viabilidad termodinámica de esta reacción partiendo de la especie protonada $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{H})(\text{SH}_2)]^+$. Ésta, reacciona rápidamente con otra molécula de **3** para dar el complejo catiónico bimetálico **2** previo paso por el intermedio no detectado $[(\text{dppp})\text{PtH}(\mu\text{-SH})\text{HPt}(\text{dppp})]^+$ (tabla II. 2).

Por otro lado, la reacción de **3** con bases genera complejos diferentes dependiendo de las condiciones de reacción. Si se hace reaccionar con NaOH en relación molar 1:1 se obtiene

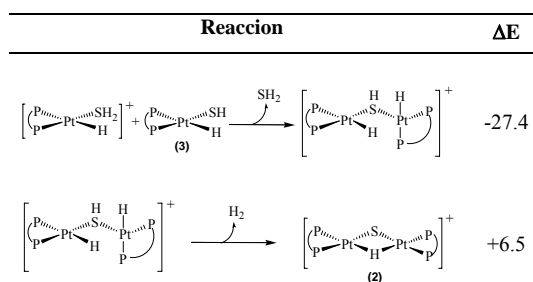
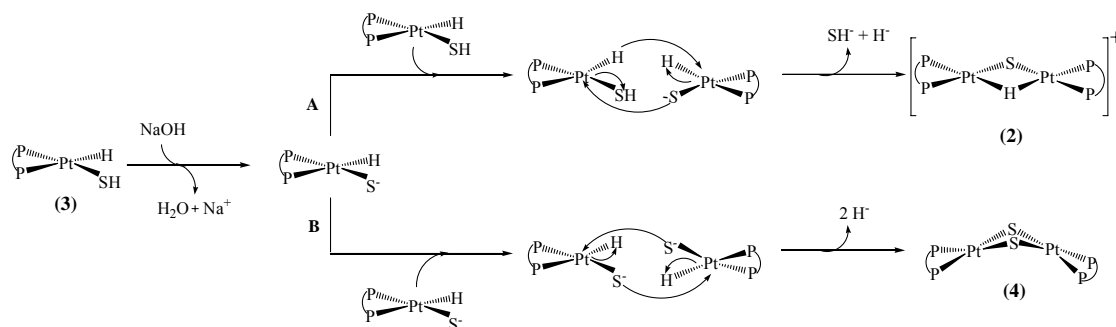


Tabla II. 2. Energías de reacción (kcal/mol) para el paso de **3** \rightarrow **2**.

el dímero monocatiónico **2**. Sin embargo, si se añade un exceso de base se obtiene el complejo neutro dimetálico $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$ (**4**). Así, en el primer caso (relación molar 1:1), la especie desprotonada $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{H})(\text{S})]^-$, que presenta un azufre altamente nucleófilo, es capaz de atacar al centro metálico de la especie no desprotonada y promover la formación de **2** previo desplazamiento de un ligando -SH y un -H (esquema II. 7A). Cuando se añade un exceso de base, únicamente estarán presentes las especies desprotonadas, lo que provoca un ataque nucleófilo del azufre de cada especie al centro metálico de la otra generando el complejo **4** previa eliminación de dos ligandos hidruro (esquema II. 7B). Como también se pudo constatar experimentalmente, una ruta alternativa para obtener el complejo

$\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ a partir de la especie **3** consiste en hacerla reaccionar con $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{SH})_2]$ en benceno a temperatura de reflujo (esquema II. 6). Este complejo **4** es análogo a $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$, obtenido como producto en la desulfuración de 2-metilbenzotiofeno por una reacción de cooperación entre un complejo de platino y uno de manganeso.^{21c}

La exploración de la química implicada en la sustitución de un ligando S^{2-} por uno H^- y viceversa nos ha permitido cerrar el ciclo de reactividad de estas especies teniendo como objetivo la interconversión entre los complejos **2** y **4**. La gran estabilidad del complejo **2** en cualquier disolvente, a altas temperaturas o frente a ácidos y bases, hacía prever su naturaleza no reactiva. Sin embargo, sí es capaz de reaccionar con un gran exceso de NaSH (10 eq.) para generar una mezcla equimolar de las especies **3** y $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{SH})_2]$ que, previo calentamiento, reaccionan para dar el complejo dimetálico **4** (esquema II. 6). Los complejos $[\text{PtL}_2(\text{SH})_2]$, que también participan en este entramado de reacciones, se han considerado intermedios en procesos HDS.⁶⁹ Además, se han propuesto como



Esquema II. 7. Reactividad del complejo monometálico $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{H})(\text{SH})]$ (**3**) con NaOH; con 1eq. (A) y con exceso de base (B).

candidatos para la catálisis homogénea del proceso Claus⁶⁸ el cual consiste en transformar el SH₂ obtenido en procesos HDS en azufre elemental.

El proceso inverso de interconversión entre el complejo **4** y **3** también se realiza en dos etapas en las que se ven implicados procesos redox: a) una primera reducción de Pt(II) a Pt(I) por reacción con H⁻ y b) una posterior oxidación de Pt(I) a Pt(II) por reacción con H⁺. Así, la primera etapa, que consiste en la reacción de **4** con exceso de NaBH₄ en etanol absoluto, genera un complejo dimetálico de platino (I) [Pt₂(dppp)₂(μ-S)] (**5**) análogo al complejo [Pt₂(dippe)₂(μ-S)] obtenido como producto de desulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno con el complejo dihidruro [Pt(dippe)H]₂.^{21b} La relativa inestabilidad de **5**, no ha permitido obtener cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X, pero sí se realizó su completa caracterización por RMN, análisis elemental y ESI-MS. El paso siguiente para obtener **2** comporta la reacción de **5** con una especie ácida no coordinante (HClO₄). En la bibliografía se encuentra precedentes de esta reactividad en la obtención del complejo [(dippe)Ni(μ-H)(μ-S)Ni(dippe)]⁺ por reacción del dímero de níquel (I) [(dippe)Ni(μ-S)Ni(dippe)] con HPF₆.⁸⁶

Como parte de la caracterización de los dímeros **2** y **5** se realizaron las simulaciones de los espectros de RMN de ³¹P{¹H} de segundo orden que presentan dichas especies. Estos pudieron ser simulados teniendo en cuenta acoplamiento P-Pt y P-P a larga distancia y, los resultados, mostraron

una muy buena concordancia entre los espectros experimentales y los teóricos como se muestra en la figura II. 13.

Para confirmar que el compuesto de partida **1** constituye la única fuente de ligandos hidruro de los complejos **2** y **3**, se ensayaron de nuevo todas las reactividades anteriores utilizando el análogo deuterado [Pt₂(dppp)₂D₃]ClO₄. La obtención de los productos deuterados [Pt(dppp)(D)(SH)] y [Pt₂(dppp)₂(μ-D)(μ-S)]ClO₄ en todos los casos descartó otras posibles fuentes de ligandos hidruro.

Con este trabajo se ha constatado que complejos conteniendo fragmentos Pt-S, Pt-SH y Pt-H presentan una química compleja enormemente dependiente de las condiciones de reacción. Los principales factores desencadenantes de esta riqueza química son la elevada avidéz de los ligandos sulfuro e hidrogenosulfuro por el platino, la capacidad que muestra el azufre para formar puentes entre centros metálicos y el carácter anfótero del grupo hidrogenosulfuro en el fragmento Pt-SH. Se ha observado que las especies generadas en este estudio ([Pt(dppp)(H)(SH)], [Pt(dppp)(SH)₂], [Pt₂(dppp)₂(μ-H)(μ-S)]⁺, [Pt₂(dppp)₂(μ-S)₂], [Pt₂(dppp)₂(μ-S)]) son análogas a diversos complejos de platino obtenidos como productos en reacciones de modelización del proceso HDS²¹ o como especies clave en el proceso Claus.^{68, 69} De hecho, se ha establecido una relación nunca antes estudiada de interconversión entre dichas especies.

Este estudio detallado de reactividad basado en resultados

experimentales y teóricos puede aportar valiosa información respecto a la comprensión del proceso HDS en fase

homogénea y puede abrir puertas hacia el un mayor acercamiento a lo que sucede en fase heterogénea.

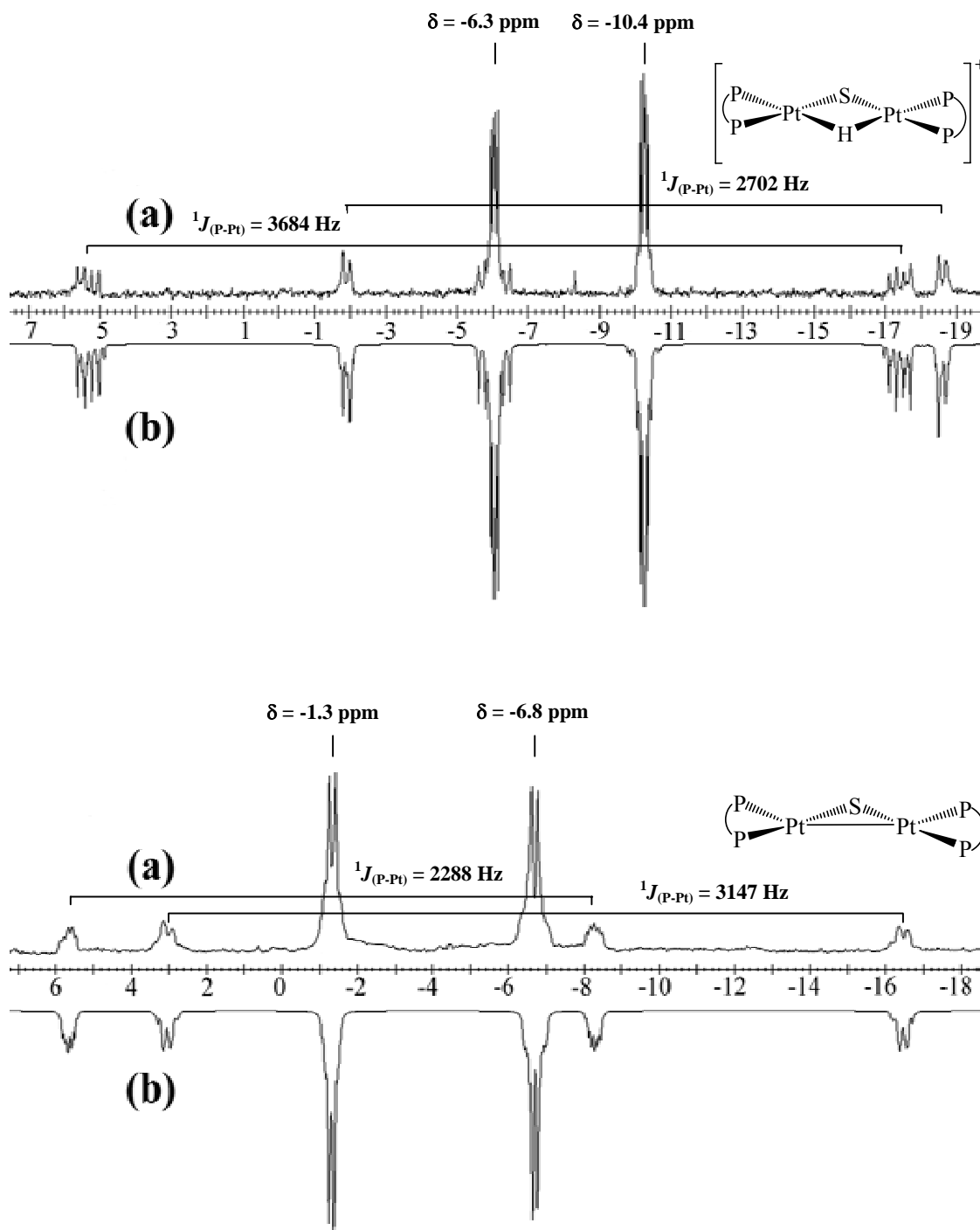


Figura II. 13. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ del complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})]\text{ClO}_4$ (2) (arriba) y $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})]$ (5) (abajo): (a) espectro experimental en CDCl_3 y (b) el correspondiente a la simulación por ordenador.

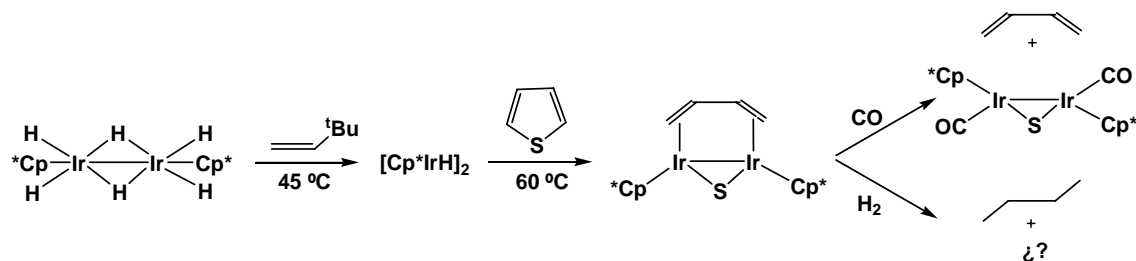
II.3. Activación del enlace C-S e hidrogenación parcial del tiofeno por parte del complejo trihidruro dinuclear de platino $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$

Como ya se comentó, el estudio de la reacción de compuestos tiofénicos con complejos metálicos en fase homogénea ha sido empleado por varios autores como una estrategia para el estudio mecanístico del proceso de hidrodesulfuración del petróleo (HDS).^{59, 61, 72} La utilización de condiciones experimentales más suaves que en el caso de la catálisis heterogénea y la posibilidad de detectar intermedios de reacción que faciliten la explicación mecanística han potenciado este tipo de estudios. El objetivo principal consiste en recrear lo más fielmente posible, en fase homogénea, los procesos que se sugieren que ocurren en la catálisis heterogénea. Se busca un sistema capaz de activar los enlaces C-S de las especies organosulfuradas menos reactivas (derivados tiofénicos) presentes en los crudos del petróleo, de modo que se produzca la eliminación de azufre preferentemente como SH_2 y se generen especies hidrogenadas desulfuradas. Actualmente, una de las ideas más defendidas por los investigadores es que la hidrogenación de la cadena carbonada es el paso previo a la desulfuración, ya que comporta una rotura de la aromaticidad del anillo tiofénico.

Las reacciones del tiofeno y sus derivados con complejos metálicos solubles han aportado información relevante respecto al proceso HDS a pesar de la dificultad para detectar especies intermedias. Es remarcable que algunos hidruro-complejos de metales

de transición (Co, Rh, Ru) y conteniendo ligandos fosfina son capaces de reaccionar con hidrocarburos aromáticos como el benceno, naftaleno o antraceno y generar los correspondientes derivados saturados.⁸⁷ Dichos complejos presentan una familia atractiva desde el punto de vista del estudio, en fase homogénea, de la reacción de hidrodesulfuración. Además, se ha constatado que los metales de la segunda y tercera serie de los grupos 8, 9 y 10, tienen enormes posibilidades para el estudio del proceso HDS debido a la elevada actividad que presentan en comparación con los metales de la primera serie de transición.²⁰

Mientras que se han reportado una gran cantidad de reacciones y estudios mecanísticos de la apertura por adición oxidativa de anillos tiofénicos, son pocos los ejemplos de desulfuración completa. Si nos ceñimos únicamente a complejos mono- y dimetálicos, el único complejo que ha logrado la desulfuración del tiofeno a butadieno ha sido un polihidruro de iridio en presencia de *tert*-butiletileno, que actúa como una especie aceptora de hidrógeno (esquema II. 8).^{75a} La especie reactiva en este caso es el complejo dinuclear $[\text{IrCp}^*\text{H}]_2$ procedente de la deshidrogenación del complejo de partida $[\text{IrCp}^*\text{H}_3]_2$ por parte del *tert*-butiletileno. El mecanismo de la reacción se estableció en base a diversas especies intermedias detectadas por RMN y se puso de manifiesto la necesidad de la cooperación de dos



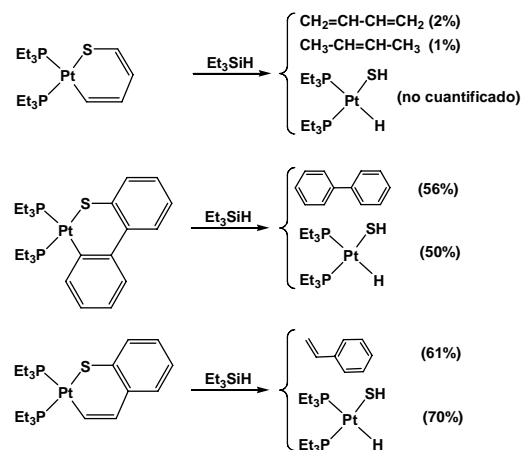
Esquema II. 8. Reacción del complejo $[\text{IrCp}^*\text{H}_3]_2$ con tiofeno.

centros metálicos para generar la activación de los dos enlaces C-S. De hecho, son muchos los investigadores que sostienen que esa cooperación entre centros metálicos es la base de los procesos de desulfuración en la superficie de los catalizadores heterogéneos.^{64c, 64h, 88}

En estudios previos acerca de la desulfuración de compuestos tiofénicos (tiofeno, T; benzotiofeno, BT; dibenzotiofeno, DBT) con complejos metálicos de platino se presentan una gran cantidad de complejos tiaplataciniclos derivados de la activación de un solo enlace C-S. En estos estudios, se ha observado que BT y DBT son notablemente menos reactivos que T respecto a la rotura del primer enlace C-S.^{21a} El tratamiento posterior de estos complejos con fuentes de hidruros (NaBH_4 , Et_3SiH o hidruro-complejos de metales de transición) puede aportar la desulfuración total de estas especies.^{21a-b, 86} Mientras que en el caso de los tiaplataciniclos derivados de BT y DBT la desulfuración total es más efectiva, en el caso de los derivados del tiofeno la desulfuración es muy pobre (esquema II. 9).^{21a}

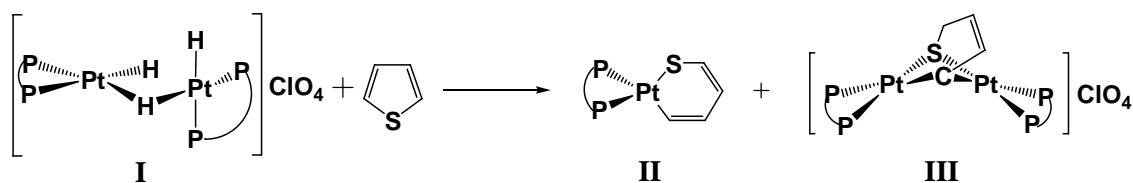
La menor reactividad de BT o DBT respecto a T para formar los tiametalacilos parece estar relacionada

con la menor accesibilidad del enlace C-S debido a factores estéricos y/o a efectos electrónicos.^{61b, 89} Sin embargo, los factores que están implicados en la mayor o menor dificultad para romper el segundo enlace C-S son todavía motivo de debate, a pesar de que algunos trabajos experimentales sugieren que el aumento en la condensación de anillos entorno al tiofeno facilita la reacción de hidrogenación.⁸⁴



Esquema II. 9. Productos de desulfuración completa de los tiaplataciniclos $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\eta^2-\text{SC}_a\text{H}_b-\text{C},\text{S})]$ (para T, $a = b = 4$; para BT, $a = 8$, $b = 6$ y para BDT, $a = 12$, $b = 8$) con Et_3SiH .

En este trabajo se ha investigado la capacidad del complejo bimetalico trihidruro de platino $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ (**I**), que presenta cierta analogía con el



Esquema II. 10. Productos de reacción del complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ con tiofeno

complejo de Ir presentado anteriormente, para activar los enlaces C-S del tiofeno. Como hecho resaltable, las pruebas realizadas con benzotiofeno y dibenzotiofeno no propiciaron reacción alguna evidenciando la dificultad de la rotura del primer enlace C-S, en consonancia con lo explicado anteriormente.^{76b, 87}

La reacción de este complejo con tiofeno purificado (usado como disolvente y reactivo) a temperatura de reflujo nos reporta una mezcla de dos complejos de diferente naturaleza (esquema II. 10): un complejo monometálico tiaplatinacyclo de fórmula $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{SC}_4\text{H}_4)]$ (**II**), producto de la activación de un único enlace C-S del tiofeno, y el complejo dimetalico $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_5\text{-C,S})]\text{ClO}_4$ (**III**), resultado de la hidrogenación parcial del tiofeno y activación de un enlace C-S, en una relación molar 2:3. Si se utiliza benceno o tolueno como disolvente, se obtiene principalmente la especie dimetalica y una muy pequeña cantidad del complejo monometálico (relación molar 1:9). La ausencia de equilibrios de interconversión entre ambas especies indica la presencia de dos mecanismos de reacción.

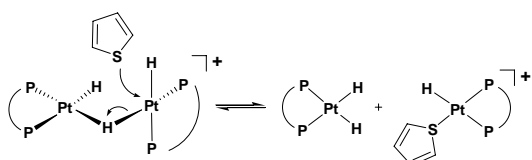
A pesar de variar las condiciones de temperatura y concentración de reactivos ha sido imposible detectar

intermedios de reacción, lo que nos hace presuponer una baja estabilidad de los mismos en las condiciones de reacción empleadas.

Es interesante observar que el dímero de partida es notablemente estable y que no se disocia ni se degrada a temperaturas de reflujo del benceno o tolueno. Si mantenemos una mezcla equimolar del complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ (**I**) y su análogo deuterado $[\text{Pt}_2(\text{dppp})\text{D}_3]\text{ClO}_4$ (**I-d₃**) a reflujo en benceno no se observa variación en la concentración ni naturaleza de las especies iniciales. En cambio, si se añade tiofeno entonces sí que se observa una mezcla de especies con centros $\{\text{Pt}_2\text{DH}_2\}$ y $\{\text{Pt}_2\text{D}_2\text{H}\}$, además de los $\{\text{Pt}_2\text{H}_3\}$ y $\{\text{Pt}_2\text{D}_3\}$ ya presentes, resultado de la rotura y regeneración de las especies dímeras. En virtud de estos resultados, se evidencia que el factor desencadenante de la rotura del dímero es el ataque nucleófilo del tiofeno al platino.

Además, el uso del reactivo de partida deuterado ha aportado información sobre la localización del hidrógeno insertado en la cadena tiofénica de **III**. La reacción de **I-d₃** con **T** en tolueno a temperatura de reflujo aporta **II** y **III-d₁**, en el cual el deuterio se encuentra en el carbono más cercano al azufre.

La viabilidad termodinámica en benceno de este proceso fue estudiada mediante cálculos teóricos, proponiéndose un mecanismo para la rotura del dímero asistida por el tiofeno en la que se obtienen como productos dos especies monometálicas: a) la especie neutra $[\text{Pt}(\text{dppp})\text{H}_2]$ y b) la especie catiónica $[\text{Pt}(\text{dppp})\text{H}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}-\kappa\text{S})]^+$ (esquema II. 11). Esta reacción presenta una diferencia energética de 21 kcal/mol de los productos respecto a los reactivos. Sin embargo, el proceso es entrópicamente favorable lo que explica dicha reactividad en las condiciones experimentales utilizadas.



Esquema II. 11. Mecanismo de rotura y regeneración del dímero de partida $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]^+$ en presencia de tiofeno.

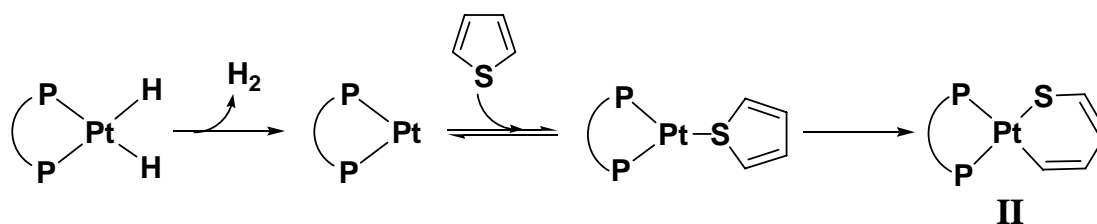
El cálculo de la rotura del trihidruro en ausencia de tiofeno, para cuantificar la asistencia de este último en la fragmentación, nos aportó una diferencia energética de 39.5 kcal/mol, considerablemente más elevada. A pesar de que el proceso de rotura de la especie dimetálica es notablemente endotérmico, incluso en presencia de tiofeno, la elevada concentración de tiofeno y las elevadas temperaturas hacen posible este paso en la reacción.

La presencia del complejo monometálico **II** como producto de la reacción indica que en el transcurso de la misma se produce la rotura del dímero de partida generando especies

monometálicas con un centro metálico con elevada densidad electrónica, y capaces de activar uno de los enlaces C-S del tiofeno. La reacción de obtención de tiaplatacinoclos a partir de especies $[\text{Pt}^0\text{L}_2]$ ($\text{L}_2 =$ ligandos fosfina) está muy bien documentada, por lo que es lógico pensar que la formación del primer complejo pudiese provenir de la reacción del fragmento con tiofeno.

Esta reacción disociativa, en la que se produce la reducción del platino y eliminación de H_2 para generar $[\text{Pt}(\text{dppp})]$, 24.7 kcal/mol menos estable que $[\text{Pt}(\text{dppp})\text{H}_2]$, es consistente con trabajos experimentales⁹⁰ y teóricos⁹¹ anteriores. Además está favorecida por factores entrópicos (+14.5 kcal/mol, calculado a 298 K). El siguiente paso es la coordinación de tiofeno al fragmento $\{\text{Pt}(\text{dppp})\}$. Los cálculos sugieren dos mínimos, uno en donde el azufre del tiofeno se coordina al platino y otro, en equilibrio con éste, donde la coordinación se produce por uno de los dobles enlaces del anillo. Se ha observado que para que se produzca la activación del enlace C-S es necesario que el centro metálico esté coordinado directamente al azufre, lo que implica una barrera energética entre la eliminación de H_2 y la inserción C-S de 34.2 kcal/mol. Sin embargo, la viabilidad del proceso (esquema II. 12) descansa en la exotermicidad mostrada por la reacción desde la consecución de la especie $\{\text{Pt}(\text{dppp})\}$ hasta la obtención del producto de inserción **II** (figura II. 14).

Si bien la obtención del tiaplatacinoclo se explica bien en base a referencias de trabajos anteriores y con



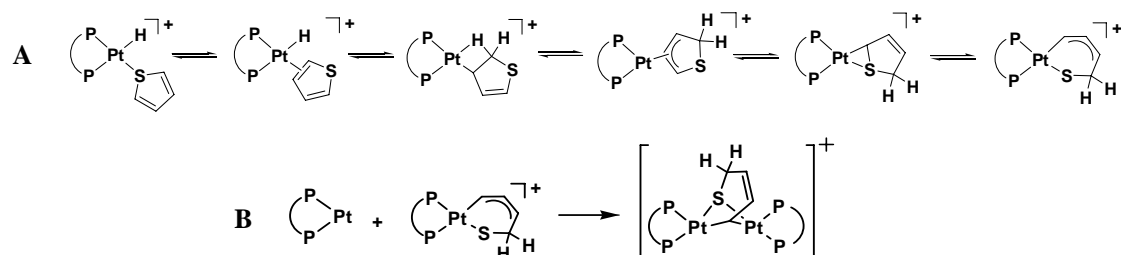
Esquema II. 12. Reacción del fragmento $[Pt(dppp)H_2]$ con tiofeno.

el apoyo de la química teórica, la obtención del complejo dímico **III**, producto de la hidrogenación parcial del anillo tiofénico y activación del enlace C-S, no resulta tan evidente. Se descarta que provenga de **II** ya que la no interconversión durante el tiempo que transcurre la reacción y diversas pruebas utilizando varios reactivos (ácidos, bases, fuentes de hidruros) y condiciones experimentales así lo determinan.

Los cálculos teóricos han ayudado a proponer un mecanismo para la obtención del complejo **III** considerando una amplia gama de posibilidades de reacción de las especies generadas por rotura del dímico de partida. La propuesta más viable de las consideradas establece un camino de reacción en el que en la especie monometálica $[Pt(dppp)H(C_4H_4S-\kappa S)]^+$ se produce una migración del ligando hidruro a uno de

los carbonos α del tiofeno. La rotación del anillo tiofénico con una barrera de 5.3 kcal/mol genera una especie alílica más estable en la que el platino está coordinado al azufre tiofénico y al carbono C_5 del anillo.

Es éste momento se produce la activación del enlace C-S con una barrera energética de 21.0 kcal/mol obteniéndose una especie considerablemente inestable $[Pt(dppp)(\eta^2-S,C-SC_4H_5)]^+$ (esquema II. 13A) que se estabiliza por la coordinación del fragmento $\{Pt(dppp)\}$, procedente de la eliminación reductiva de H_2 en el compuesto $[Pt(dppp)H_2]$, generándose la especie dímica **III** (esquema II. 13B). La estabilidad termodinámica de este dímico es muy superior a los reactivos de partida y la reacción de obtención del mismo está favorecida en términos de energía de Gibbs ($\Delta G_{\text{benceno}} = -20.8$ kcal/mol, calculado a 298 K).



Esquema II. 13. Mecanismo propuesto de transferencia del anión hidruro del centro metálico al carbono α del anillo tiofénico y activación del enlace C-S (**A**). Formación del complejo $[Pt_2(dppp)_2(\mu-SC_4H_5-C,S)]^+$ (**B**).

Anteriormente, ya se había descrito el ataque nucleófilo del tiofeno por transferencia de aniones hidruro (H^-) presentes en hidruro-complejos.^{20, 72, 92} En el caso del tiofeno, si no se encuentra impedida, la posición 2 (carbono α) muestra ser el punto más idóneo para el ataque nucleófilo. Los cálculos teóricos así lo indican, reflejando que ésta es la forma más viable de transferencia del H^- . Éste es un paso clave en el conjunto de reacciones consideradas, ya que supone la desestabilización aromática del anillo tiofénico y la rotura de un enlace C-S generando un sulfuro alílico que supuestamente es más reactivo. De hecho, este tipo de reacción en la que primero se produce la hidrogenación parcial del anillo aromático previo a la rotura del enlace C-S es una de las propuestas mecanísticas del proceso

HDS defendidas por un gran número de investigadores.

Los cálculos teóricos indican una mayor estabilidad termodinámica para la especie dimetálica en detrimento del otro producto monometálico de la reacción, pero las diferencias en las barreras cinéticas para la obtención de cada uno de los productos (34.2 kcal/mol para la obtención de **II** y 31.0 kcal/mol para la obtención de **III**) no son significativas (figura II. 14). Estas pequeñas diferencias hacen que las condiciones de reacción utilizadas sean determinantes en la preferencia de formación de uno u otro. Por otro lado, si consideramos que para la formación de **II** a partir de **I** se necesita el doble de tiofeno que para formar **III**, parece lógico que la relación molar de **II** respecto a **III** sea mayor en el caso que utilizamos el propio tiofeno como

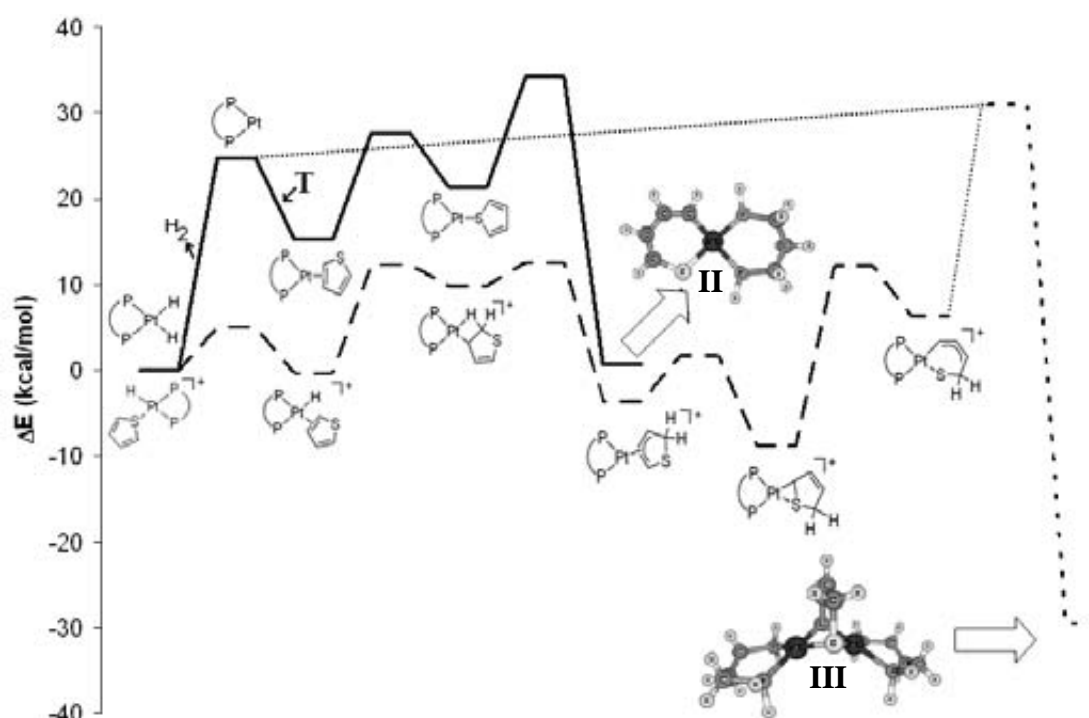


Figure II. 14. Perfil de energías de la reacción de obtención de los complejos **II** y **III**, mostrándose las rutas desde la disociación de **I**.

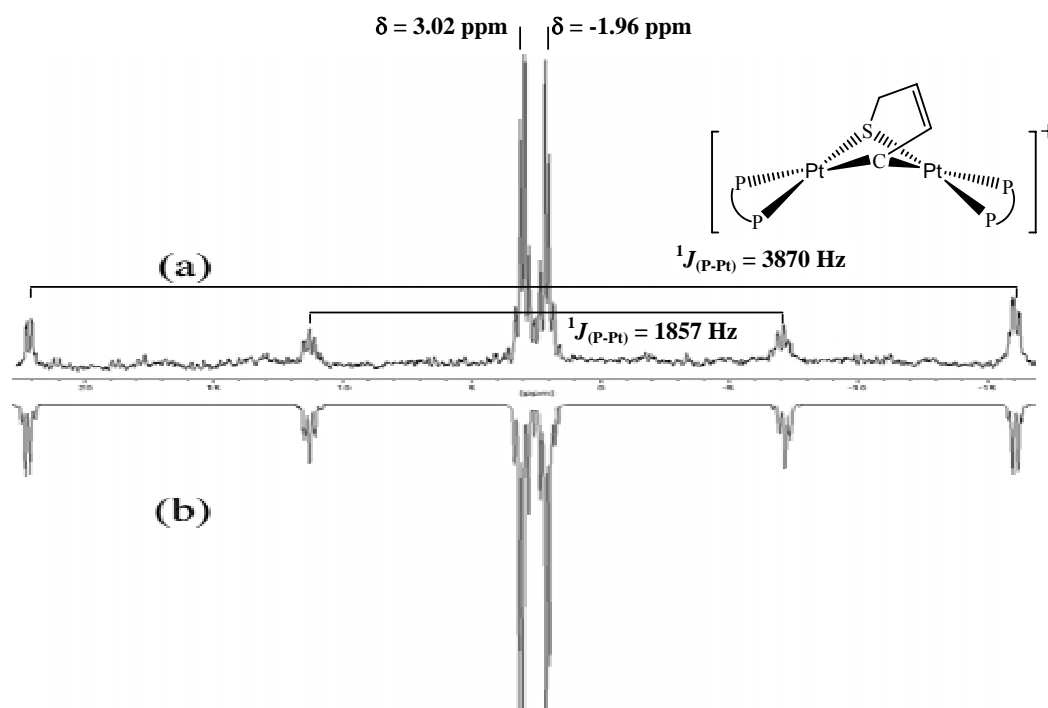


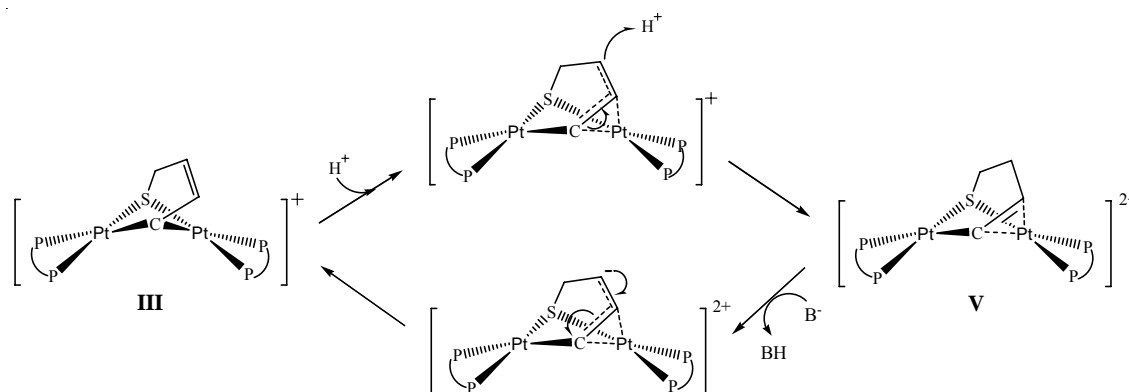
Figura II. 15. Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_5\text{-C,S})]\text{ClO}_4$ (**III**): (a) espectro experimental en CDCl_3 ; (b) el espectro simulado por ordenador.

disolvente (2:3), a diferencia de cuando se utiliza benceno o tolueno como disolvente (1:9).

La caracterización por RMN, IR, análisis elemental y ESI-MS del complejo **III** muestra una molécula dimetálica simétrica, en la cual el átomo de azufre y el carbono terminal procedentes del anillo tiofénico están formando un puente entre ambos centros metálicos. Además se caracterizó inequívocamente el puente tiolato estableciendo la conectividad $\{\text{S}^{2-}\text{-CH}_2\text{-CH=CH-C}^{2-}\text{-H}\}$. Estudios de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a baja temperatura no muestran un cambio significativo en las señales características del complejo, lo que sugiere la naturaleza no fluxional del mismo. Además, se realizó la simulación del espectro por ordenador teniendo en cuenta acoplamiento P-P y P-Pt a largo alcance. El resultado fue una muy buena correlación entre el

espectro experimental de segundo orden y el teórico, confirmando la naturaleza dimérica del complejo (figura II. 15).

Esta especie, relativamente estable en forma sólida y en disolventes secos no clorados, reacciona con especies ácidas. Cuando reacciona con un ácido fuerte no coordinante como HBF_4 se produce la protonación de la tercera posición (C_3) del anillo tiofénico generándose la especie dicatiónica $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_6\text{-C,S})]^2(\text{BF}_4)_2$ (**V**), aumentando así el grado de hidrogenación de la cadena carbonada (esquema II. 14). Curiosamente, esta reacción es reversible y es posible regenerar el complejo **III** haciendo reaccionar la especie dicatiónica con bases como NaMeO o Et_3N . De hecho, es conocido que la coordinación de olefinas a complejos de platino catiónicos promueve la reacción de



Esquema II. 14. Equilibrio ácido-base entre $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_5\text{-C,S})]^+$ (III) y $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_6\text{-C,S})]^{2+}$ (V).

desprotonación en la posición arílica por reacción de diversas especies básicas.⁹³

La caracterización por RMN confirmó la secuencia del puente tiolato estableciendo una cadena $\{\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}\}$ resultado de la inserción de un hidrógeno en el C₃ en la cadena tiofénica del complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_5\text{-C,S})]^+$ y el consiguiente desplazamiento del doble enlace. Las demás técnicas analíticas corroboraron la naturaleza de este complejo.

La obtención de monocristales de esta especie dicatiónica permitió su resolución estructural por difracción de rayos X. La estructura (figura II. 16) desvela un complejo dinuclear con un puente tiolato entre los dos centros metálicos de platino. Este puente tiolato

presenta dos disposiciones con orientaciones opuestas en las que el azufre y el doble enlace C=C intercambian posiciones y, a la vez, el doble enlace cambia de átomo de platino al que está unido de forma η^2 . En realidad se puede interpretar como una rotación C₂ de la cadena tiofénica perpendicular al eje Pt-Pt. A pesar del desorden observado en el puente tiolato, las distancias de enlace que presenta dicho puente en la estructura están de acuerdo con la secuencia deducida a raíz de los estudios de RMN en solución.

Las dos disposiciones del puente tiolato establecen dos entornos de coordinación diferentes para los centros metálicos, mostrando una clara asimetría en el complejo. Así, mientras que los dos platinos están unidos por un

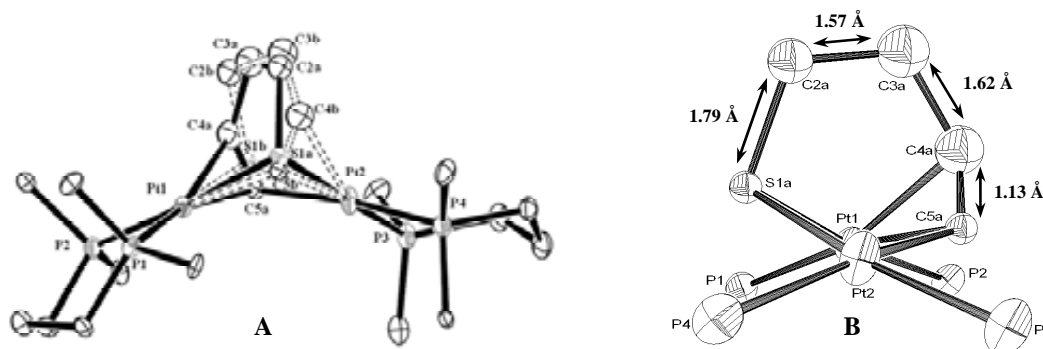


Figura II. 16. A) Estructura del catión $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_6\text{-C,S})]^{2+}$ (V) con la doble disposición del puente tiolato. B) Detalle de las distancias de enlace en el fragmento tiofénico.

átomo de azufre puente, uno de los platinos está coordinado de forma σ al átomo de carbono terminal (C_5) y el otro está coordinado de forma π al doble enlace $C_4=C_5$.

El hecho de que existan dos entornos diferentes de coordinación para los átomos de platino, como se deduce de la resolución estructural, y que los estudios de RMN en solución a temperatura ambiente denoten un compuesto simétrico, sugiere un comportamiento fluxional de este complejo.⁹⁴ De hecho, el registro de espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ a baja temperatura evidencia este tipo de comportamiento. Al ir disminuyendo la temperatura se observa que una de las dos señales iniciales de fósforo (0.10 ppm) es más sensible a esta variación presentando una señal cada vez más ancha que se intuye se separaría en dos señales si se bajase más la temperatura. La otra señal de fósforo (-0.92 ppm) se mantiene sin mostrar una alteración notable. (figura II. 17). Si se lograra congelar el movimiento fluxional se deberían de observar la separación de

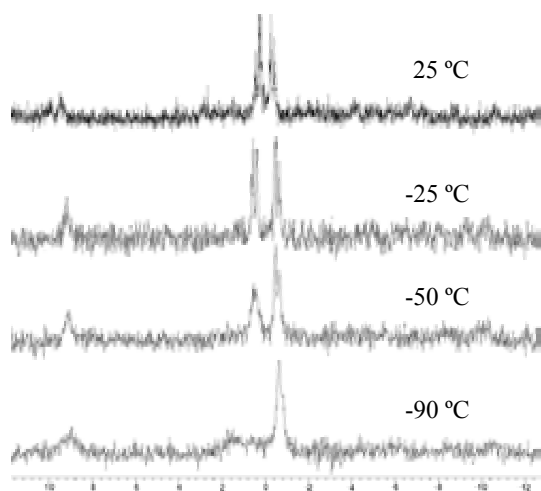


Figura II. 17. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ del complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_6\text{-C,S})](\text{BF}_4)_2$ en acetona- d_6 a baja temperatura.

cada una de las señales de ^{31}P en dos señales. Ya que la temperatura de coalescencia es dependiente de la diferencia entre los desplazamientos de cada uno de los fósforos que confluyen en una misma señal, probablemente, la diferencia de los desplazamientos de los fósforos que integran la señal de 0.10 ppm es considerablemente mayor que las correspondientes a la señal de -0.92 ppm a la misma temperatura.

No se pudo modelar el comportamiento de coalescencia en función de la temperatura al no observarse una separación completa de las señales, necesaria para determinar la velocidad de interconversión entre los dos mínimos de energía. Sin embargo, el comportamiento observado corrobora la fluxionalidad de **V** a diferencia del complejo **III** en el que el puente tiolato no presenta este comportamiento fluxional.

Como hemos visto, la reacción del dímero trimetálico de platino $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ con tiofeno genera productos derivados de la activación de un único enlace C-S. Los estudios en fase heterogénea sugieren que la presencia de fuentes de H^- y/o H^+ pueden promover la activación del segundo enlace C-S del fragmento tiofénico abierto.^{20, 77a, 72} En este sentido, se realizaron diversas pruebas haciendo reaccionar los diferentes productos obtenidos con ácidos protónicos (HBF_4 y HCl) y fuentes de hidruros (NaBH_4 y $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$).

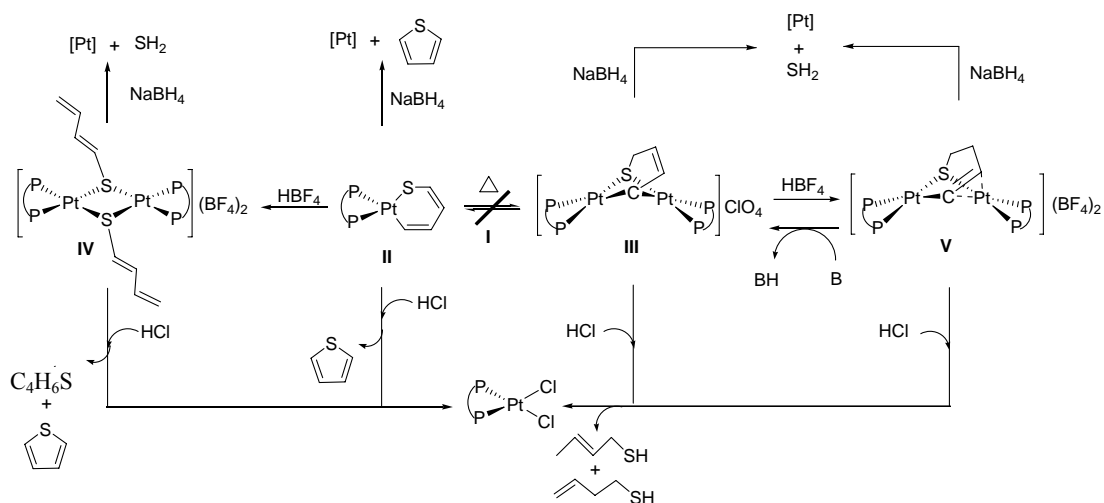
Así, se ha observado que la reacción del compuesto monometálico $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{SC}_4\text{H}_4)]$ (**II**) con HBF_4 genera la especie dimetálica ditiolato

[Pt₂(dppp)₂(μ-SC₄H₅)₂](BF₄)₂ (**IV**) y la reacción del complejo dinuclear [Pt₂(dppp)₂(μ-SC₄H₅-C,S)]ClO₄ (**III**) con HBF₄ aporta, como ya se detalló, el complejo [Pt₂(dppp)₂(μ-SC₄H₆-C,S)](BF₄)₂ (**V**). Por otro lado, de forma general, la reacción por separado de los compuestos **III-V** con HCl genera el complejo monometálico [Pt(dppp)Cl₂] y diversos tioles (esquema II. 15). En el caso de **IV** + HCl también se detecta una pequeña cantidad de tiofeno y en el caso **II** + HCl, el tiofeno es la única especie sulfurada detectada, lo que evidencia una cierta reversibilidad de la reacción en este sistema.

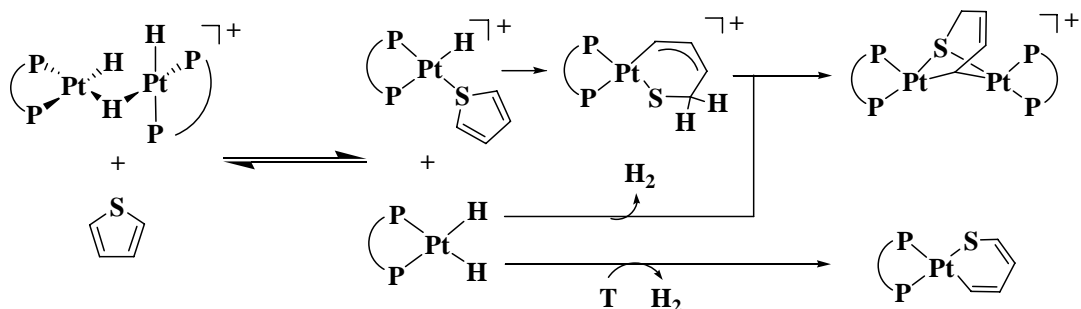
Respecto a la reacción de estas especies (**II-V**) con fuentes de hidruros ([Pt₂(dppp)₂H₃]ClO₄ o NaBH₄), se observó que: a) la reacción de estos complejos con el dímero trihidruro de partida no tiene lugar ni tan siquiera a elevada temperatura, b) todos reaccionan con NaBH₄ produciéndose la degradación del complejo y la detección únicamente de tiofeno (en el caso de **II**) o de SH₂ (en de caso de **III-V**).

En base a lo observado, mientras que las reacciones con ácidos generan especies más fácilmente desulfurables (tioles) desde el punto de vista del proceso HDS, la activación del segundo enlace C-S llega a conseguirse por reacción de H⁺ en el caso de los compuestos **III-V**. Curiosamente son los compuestos que previamente habían sufrido una hidrogenación de la cadena tiofénica. De este modo, se refuerza la idea de que la hidrogenación inicial de la cadena tiofénica promueve o facilita la reacción de desulfuración.

La reacción del dímero trihidruro [Pt₂(dppp)₂H₃]ClO₄ con tiofeno muestra una serie de reacciones en las que se obtiene la activación del tiofeno en fase homogénea partiendo de un complejo metálico de platino. Así los productos de dicha reacción implican, por un lado, la activación de un enlace C-S ([Pt(dppp)(SC₄H₄-C,S)]) y, por otro, la activación de un enlace C-S e hidrogenación simultánea de la cadena tiofénica (esquema II. 16). El desarrollo de experimentos adicionales y los



Esquema II. 15. Reactividad estudiada para los complejos **II-V**.



Esquema II. 16: Esquema global de la reactividad del dímero $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]^+$ con tiofeno.

resultados de la química teórica han mostrado el papel del tiofeno en la rotura de dímero de partida. En este sentido, los cálculos teóricos han permitido proponer un mecanismo de reacción partiendo de la rotura inicial del compuesto de partida en dos fragmentos monometálicos que generan dos rutas de reacción distintas, competitivas e interconectadas por la especie común $[\text{Pt}(\text{dppp})\text{H}]^+$.

Por último, en base a los resultados experimentales y teóricos, se puede concluir que los complejos conteniendo hidruros metálicos son piezas clave en la hidrogenación previa al proceso de desulfuración y que la

participación de un segundo centro metálico en la consecución y estabilización del complejo dimetálico $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_5\text{-C,S})]^+$ apoya la idea de la importancia de la cooperación entre varios centros metálicos para facilitar la reacción de desulfuración de derivados tiofénicos. Desde este punto de vista, en este trabajo se ha detallado un posible mecanismo de activación e hidrogenación del tiofeno y se ha aportado una nueva visión entorno al mecanismo HDS en fase homogénea que puede ayudar a establecer los puntos clave de esta reactividad.

III. Bibliografía

- 1 (a) S. R. Cohen, L. Rapoport, E. A. Ponomarev, H. Cohen, T. Tsirlina, R. Tenne, C. Levy-Clement, *Thin Solid Films*, **1998**, 324, 190-197. (b) Y. Kim, J. L. Huang, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Letters*, **1991**, 59, 3404-3406.
- 2 H. Takebe, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, *Optronics*, **2005**, 279, 148-153.
- 3 J. Rouxel, R. Brec, *Annu. Rev. Mat. Sci.*, **1986**, 16, 137-162.
- 4 R. Tomova, R. Stoycheva-Topalova, A. Burhoff, *J. Optoelectronics and Adv. Materials*, **2005**, 7, 1399-1406.
- 5 (a) N. P. Eisenberg, M. Manevich, A. Arsh, M. Klebanov, V. Lyubin, *J. Non-Cryst. Sol.*, **2006**, 352, 1632-1636. (b) E. Mytilineou, S. R. Ovshinsky, B. Pashmakov, D. Strand, D. Jablonski, *J. Non-Cryst. Sol.*, **2006**, 352, 1991-1994.
- 6 (a) K. Lee, L. Zhang, J. Zhang, *J. Power Sources*, **2007**, 165, 108-113. (b) C. O. Oriakhi, M. M. Lerner, *Handbook of Layered Materials*, **2004**, 509-539.
- 7 (a) V. W.-W. Yam, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 555-563. (b) V. W.-W. Yam, K.-L. Yu, E. C.-C. Cheng, P. K.-Y. Yeung, K.-K. Cheung, N. Zhu, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4121-4128.
- 8 M. Feliz, J. M. Garriga, R. Llusar, S. Uriel, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6132-6141.
- 9 (a) M. Lazell, P. O'Brien, D. J. Otway, P.-H. Park, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4479-4486. (b) M. Froment, H. Cachet, H. Essaïdi, G. Maurin, R. Cortes, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 77-82.
- 10 (a) J. W. Peteres; W. N. Lanzilota, L. Brian, L. Seefeldt, *Science* **1998**, 282, 1858-1864. (b) S. J. Lippard, J. M. Berg, "Principles of Bioinorganic Chemistry", University Science Books, **1994**.
- 11 E. I. Solomon, S. I. Gorelsky, A. Dey, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1415-1428.
- 12 (a) R. F. Borch, M. E. Pleasants, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1979**, 76, 6611-6614. (b) V. K. Jain, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 133, 261-263. (c) M. I. Djuran, E. L. M. Lempers, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2648. (d) J. Reedijk, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2499-2510.
- 13 A. Muller, E. Diemann, *Comprehensive Coordination Chemistry*, **1987**, Vol. 2, 515-550
- 14 T. Weber, R. Prins, R. A. van Santen, *Transition Metal Sulphides. Chemistry and Catalysis*, NATO ASI series, Kluwer, Dordrecht, **1998**.
- 15 (a) S. Eijsbouts, S. W. Mayo, K. Fujita, *Appl. Catal., A* **2007**, 322, 58-66. (b) M. Bremaud, L. Vivier, G. Perot, V. Harle, C. Bouchy, *Appl. Catal., A* **2005**, 289, 44-50. (c) J.-S. Choi, F. Mauge, C. Pichon, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, C. Petit-Clair, D. Uzio, *Appl. Catal., A* **2004**, 267, 203-216. (d) J. W., Gosselink *High Technology* **1998**, 60, 311-355. (e) N. Zheng, X. Bu, H. Vu, P. Feng, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 5299-5303.
- 16 R. A. Sánchez-Delgado, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 287-307.
- 17 P. Grancher, *Hydrocarbon Process*, **1978**, 57, 155-160.
- 18 (a) U.S. Environmental Protection Agency (<http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>). (b) European Union, EU Directive 93/12/EEC, **1993** and Amending acts (98/70/EEC, 99/32/EEC, 05/33/EEC).
- 19 (a) B. R. James, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1982**, Vol. 8, Ch. 51. (b) P. A. Chaloner, *Handbook of Coordination Catalysis in Organic Chemistry*, Butterworths, London, **1986**. (c) P. A. Chaloner, M. A. Esteruelas, F. Joó, L. A. Oro, *Homogeneous Hydrogenation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, **1993**.
- 20 R. A. Sanchez-Delgado, *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**.
- 21 (a) J. J. García, B. E. Mann, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2179-2186. (b) D. A. Vivic, W. D. Jones, *Organometallics*, **1998**, 17, 3411-3413. (c) H. Li, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Organometallics*, **2000**, 19, 1823-1825. (d) M. Capdevila, P. González-Duarte, I. Mira, J. Sola, W. Clegg, *Polyhedron*, **1992**, 11, 3091-3093.
- 22 P. Gonzalez-Duarte, A. Lledos, A. R. Mas-Balleste, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 18, 3585-3599.
- 23 R. Mas-Ballesté, *Tesis: Reactivitat del fragment [Pt₂(μ-S)₂] en compostos de fórmula [L₂Pt(μ-S)₂PtL₂]*, Dept. de Química, Facultat de Ciències, UAB, **2003**.
- 24 (a) V. W.-W. Yam, P. Kok-Yan, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 267. (b) M. Capdevila, Y. Carrasco, W. Clegg, P. González-Duarte, A. Lledós, J. Sola, G. Ujaque, *Chem. Commun.*, **1998**, 597-598. (c) R. Mas-Ballesté, M. Capdevila, P. A. Champkin, W. Clegg, R. A. Coxall, A. Lledós, C. Megret, P. González-Duarte, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3218-3229. (d) C. E. Briant, C. J. Gardner, T. S. A. Hor, N. D. Howells, D. P. M. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2645-2651.
- 25 G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Álvarez, P. Alemany, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 804-813.
- 26 (a) E. Alonso, J. M. Casas, F. A. Cotton, X. Feng, J. Forniés, C. Fortuño, M. Tomás, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5034-5040. (b) R. Mas-Ballesté, M. Capdevila, P. González-Duarte, M. Hamidi, A. Lledós, C. Megret, D. de Montauzon, *Dalton Trans.*, **2004**, 706-712.
- 27 K. A. Hofman, F. Höchlen, *Chem. Ber.*, **1903**, 36, 3090-3093.
- 28 J. Chatt, J. A. Hart, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2807-2814.
- 29 M. C. Baird, G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **1966**, 514-515.
- 30 (a) J. Chatt, D. P. M. J. Mingos, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1243-1245. (b) R. Ugo, G. La Monica, S. Ceninì, A. Segre, F. Conti, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 522-528.
- 31 (a) C. E. Briant, T. S. A. Hor, N. D. Howells, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1118-1120. (b) D. I. Gilmor, M. A. Luke, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 335-340. (c) B. H. Aw, K. K. Looh, H. S. O. Chan, K. L. Tan, T. S. A. Hor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3177-3182. (d) H. Liu, A. L. Tan, K. F. Mok, T. S. A. Hor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4023-4026.
- 32 C. E. Briant, T. S. A. Hor, N. D. Howells, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem. Commun.* **1983**, 256, C15.
- 33 W. Bos, J. J. Bour, P. P. J. Schlebos, P. Hageman, W. P. Bosman, J. M. M. Smits, J. A. C. van Wietmarschen, P. T. Beurskens, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 119, 141-148.
- 34 (a) M. Zhou, Y. Xu, A.-M. Tan, P.-H. Leung, K. F. Mok, L.-L. Koh, T. S. A. Hor, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6425-6429. (b) M. Zhou, Y. Xu, C.-F. Lam, L.-L. Koh, K. F. Mok, P.-H. Leung, T. S. A. Hor, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 4660-4662. (c) M. Zhou, Y. Xu, C.-F. Lam, L.-L. Koh, K. F. Mok, P.-H. Leung, T. S. A. Hor, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1572-1574. (d) M. Zhou, A. L. Tan, Y. Xu, C.-F. Lam, P.-H. Leung, K. F. Mok, L.-L. Koh, T. S. A. Hor, *Polyhedron*, **1997**, 16, 2381-2386.
- 35 V. W.-W. Yam, P. K.-Y. Yeung, K.-K. Cheung, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 739-740.
- 36 M. Capdevila, Y. Carrasco, W. Clegg, R. A. Coxall, P. Gonzalez-Duarte, A. Lledós, Agusti, J. A. Ramirez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 17, 3103-3113.
- 37 R. Mas-Balleste, W. Clegg, A. Lledos, P. Gonzalez-Duarte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 16, 3223-3227.
- 38 R. R. Gukathasan, R. H. Morris, A. Walker, *Can. J. Chem.*, **1983**, 61, 2490-2492.
- 39 (a) J. S. L. Yeo, J. J. Vittal, T. S. A. Hor, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 277-280. (b) W. Henderson, S. H. Chong, T. S. A. Hor, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 3440-3450. (c) S. H. Chong, D. J. Young, T. S. A. Hor, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 349-355.
- 40 R. Mas-Balleste, M. Capdevila, P. A. Champkin, W. Clegg, R. A. Coxall, A. Lledos, C. Megret, P. Gonzalez-Duarte, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3218-3229.
- 41 S.-W. A. Fong, J. J. Vittal, T. S. A. Hor, W. Henderson, A. G. Oliver, C. E. F. Rickard, *Chem. Commun.*, **2001**, 5, 421-422.

- 42 R. Mas-Balleste, G. Aullon, P. A. Champkin, W. Clegg, C. Megret, P. Gonzalez-Duarte, A. Lledos, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 5023-5035.
- 43 E. Alonso, J. M. Casas, J. Forniés, C. Fortuño, A. Martín, A. G. Orpen, C. A. Tsipis, *Organometallics*, **2001**, *20*, 5571-5582.
- 44 A. L. Ma, J. B. Thoden, L. F. Dahl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1516-1518.
- 45 (a) K. Matsumoto, K. Takahashi, M. Ikuzawa, H. Kimoto, S. Okeya, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *281*, 174-180. (b) K. Matsumoto, M. Ikuzawa, M. Kamikubo, S. Ooi, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *217*, 129-134. (c) K. Matsumoto, N. Saiga, S. Tanaka, S. Ooi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1265-1271.
- 46 R. Mas-Balleste, M. Capdevila, P. Gonzalez-Duarte, M. Hamidi, A. Lledos, C. Megret, D. de Montauzon, *Dalton Trans.*, **2004**, *5*, 706-12.
- 47 (a) A. Cingolani, Effendy, J. V. Hanna, M. Pellei, C. Pettinari, C. Santini, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4938-4948. (b) G. Ferguson, Y. Li, A. J. McAlees, R. McCrindel, K. Xiang, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2428-2439. (c) N. Kuznik, O. F. Wendt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3074-3078.
- 48 G. Aullón, M. Hamidi, A. Lledós, S. Álvarez, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3702-3714.
- 49 A. M. Hill, N. J. Holmes, A. R. J. Genge, W. Levason, M. Webster, S. Rutschow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, *5*, 825-832.
- 50 (a) P. Papadia, N. Margiotta, A. Bergamo, G. Sava, G. Natile, *J. Med. Chem.*, **2005**, *48*, 3364-3371. (b) S. Fakhri, V. P. Munk, M. A. Shipman, P. Murdoch, J. A. Parkinson, P. J. Sadler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *6*, 1206-1214. (c) R. N. Bose, S. K. Ghosh, S. Moghaddas, *J. Inorg. Biochem.* **1997**, *65*, 199-205. (d) K. J. Barnham, M. I. Djuran, P. Murdoch, J. D. Ranford, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1065-72.
- 51 M. Capdevila, W. Clegg, P. González-Duarte, I. Mira, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 173 - 181.
- 52 J. Sunita, W. Henderson, B. K. Nicholson, T. S. A. Hor, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 2827-2838.
- 53 (a) C. A. McAuliffe, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon: Oxford, **1987**, Ch. 14, 989-1066. (b) N. R. Champness, W. Levason, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *133*, 115-217. (c) S. Nagase, *Chem. Org. Arsenic, Antimony and Bismuth Compd.*, S. Patai, Ed., Wiley: New York, Ch. 1, **1994**, 1-24. (d) K. C. H. Lange, T. M. Klapoetke, *Chem. Org. Arsenic, Antimony and Bismuth Compd.* S. Patai, Ed., Wiley: New York, Ch. 1, **1994**, 66-315.
- 54 J. Chatt, G. J. Leigh, D. M. P. Mingos, R. J. Paske, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, *11*, 2636-2641.
- 55 (a) N. Kuznik, O. F. Wendt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3074-3078. (b) O. F. Wendt, L. I. Elding, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4725-4731.
- 56 C. Amatore, A. Bucaille, A. Fuxa, A. Jutand, G. Meyer, A. N. Ntepe, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 2134-2142
- 57 R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, S. J. Coles, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, V. J. M. Scordia, *Dalton Trans.*, **2003**, 3350-3356.
- 58 La búsqueda en Scifinder Scholar V.2006 database con el concepto *Hydrodesulfurization/petroleum* reporta más de 4000 artículos; de estos 1000 en la década 1980-90 y, desde entonces, entorno a los 2000.
- 59 R. J. Angelici, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *105*, 61-76.
- 60 (a) M. J. Ledoux, O. Michaux, G. Agostini, P. Panissod, *J. Catal.*, **1986**, *102*, 275-288. (b) J. P. R. Vissers, C. K. Groot; E. M. van Oers, V. H. de Beer, R. Prins, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1984**, *93*, 813-21.
- 61 (a) H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*; Vol.11. Springer-Verlag: Berlin, **1996**. (b) D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.*, **1998**, *42*, 345-371. **1999**, *38*, 929-939. (f) J. Li, M. R. Nelson, C. Y. Peng, D. Bashford, L. Noodleman, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 62 (a) U. Riaz, O. J. Curnow, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4357-4363. (b) M. D. Curtis, S. H. Drucker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1027-1036.
- 63 R. J. Angelici, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1259-1275.
- 64 (a) S. Harris, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2628-2640. (b) M. Palmer, K. Carter, S. Harris, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2448-2459. (c) S. Harris *Polyhedron*, **1997**, *16*, 3219-3233. (d) F. Ruetter, N. Valencia, R. A. Sánchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 40-46. (e) R. A. Sánchez-Delgado, V. Herrera, L. Rincón, A. Andriollo, G. Martín, *Organometallics*, **1994**, *13*, 553-561. (f) L. Rincón, J. Terra, D. Guenzburguer, R. A. Sánchez-Delgado, *Organometallics*, **1995**, *14*, 1292-1296. (g) A. L. Sargent, E. Titus, *Organometallics*, **1998**, *17*, 65. (h) M. S. Palmer, S. Rowe, S. Harris, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3798-3808.
- 65 G. Banditelli, A. L. Bandini, *Organometallics* **2006**, *25*, 1578-1582.
- 66 J. Torres-Nieto, A. Arévalo, P. García-Gutiérrez, A. Acosta-Ramírez, J. J. García, *Organometallics*, **2004**, *23*, 4534-4536.
- 67 J. J. García, A. Arévalo, V. Montiel, F. Del Río, B. Quiroz, H. Adams, P. M. Maitlis, *Organometallics*, **1997**, *16*, 3216-3220.
- 68 A. Shaver, M. El-khateeb, A.-M. Lebus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2362-2363.
- 69 S. Kuwata, M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *213*, 211-305.
- 70 G. R. Parkin, *Prog. Inorg. Chem.*, **1998**, *47*, 1-166.
- 71 S. Kasztelan, D. Guillaume, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, *33*, 203-210.
- 72 R. J., Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 387-394.
- 73 (a) H. D. Kaesz, R. B. King, T. A. Manuel, L. D. Nichols, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4749-4750. (b) P. Hubener, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *129*, 105-115. (c) A. E. Ogilvy, M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics*, **1988**, *7*, 1171-1177. (d) A. J. Arce, P. Arrojo, A. J. Deeming, Y. De Sanctis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 2423-2424. (e) A. J. Arce, Y. De Sanctis, A. Karam, A. J. Deeming, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1381-1383. (f) R. D. Adams, O.-S. Kwon, J. L. Perrin, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *584*, 223-229. (g) P. M. Boorman, X. Gao, J. F. Fait, M. Parvez, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3886-3893.
- 74 K. Matsubara, R. Okamura, M. Tanaka, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1108-1109.
- 75 (a) W. D. Jones, R. M. Chin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 198-203. (b) D. A. Vicic, W. D. Jones, *Organometallics*, **1999**, *18*, 134-138.
- 76 T. A. Atesin, S. S. Oster, K. Skugrud, W. D. Jones, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2798-2805.
- 77 (a) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani, V. Herrera, R. A. Sánchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2731-2742. (b) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, S. Moneti, V. Herrera, R. A. Sánchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4370-4381.
- 78 (a) A. N. Startsev, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1995**, *37*, 353-423. (b) A. N. Startsev, A. V. Kalinkin, I. I. Zakharov, D. G. Aksenov, V. N. Parmon, *J. Mol. Cat. A.*, **2000**, *151*, 171-177.
- 79 J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organo-Transition Metal Chemistry*, University Science Books, Ca. **1987**.
- 80 (a) S. Blasco, I. Demachy, Y. Jean, A. Lledós, New J. Chem., **2001**, *25*, 611-617. (b) M.-H. Baik, T. Ziegler, C. K. Schauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 9143-1954. (c) P. Winget, E. J. Weber, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 1231-1239. (d) L. J. Kette, S. P. Bates, A. R. Mount, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 195-201. (e) L. Li, C. L. Fisher, R. Konecny, D. Bashford, L. Noodleman, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 6311-6324. (g) S. A. Macgregor, K. K. Mook, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3284-3292.

- 81 M. Lacroix, S. Yuan, M. Breysse, C. Dorémieux-Morin, J. Fraissard, *J. Catal.*, **1992**, *138*, 409-412.
- 82 A. B. Anderson, Z. Y. Al-Saigh, K. W. Hall, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 803-809.
- 83 C. B. Knobler, H. D. Kaesz, G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Bonati, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 2324-2331.
- 84 M. Y. Chiang, R. Bau, G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, T. F. Koetzle, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 122-124.
- 85 (a) G. J. Kubas, *Adv. Inorg. Chem.*, **2004**, *56*, 127-177. (b) A. Ienco, M. J. Calhorda, J. Reinhold, F. Reineri, C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Vizza, C. Mealli, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 11954-11965.
- 86 D. A. Vivic, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7606-7617.
- 87 (a) E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 324-331. (b) J. R. Bleeke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 556-564. (c) A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4878-4887. (d) J. W. Johnson, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 7395-7396. (e) M. Y. Darensbourg, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 7425-7428. (f) M. A. Bennett, T. -N. Huang, T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 312-314. (g) L. Plasseraud, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *539*, 163-170. (h) E. Garcia Fidalgo, L. Plasseraud, G. Süß-Fink, *J. Mol. Catal. A*, **1998**, *132*, 5-12.
- 88 (a) R. J. Angelici, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, R. B. King, ed., Wiley, New York, **1994**. (b) R. J. Angelici, *Transition Metal Sulphides, Chemistry and Catalysis*, T. Weber, R. Prins, R. A. van Santen, eds., John Wiley & Sons, New York, *Vol. 3*, **1994**, 1433. (d) M. Brorson, J. D. King, K. Kiriakidou, F. Prestopino, E. Nordlander, *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, eds., Wiley-VCH, Weinheim, Ch. 2.6, *Vol. 2*, **1999**.
- 89 I. Mochida, K.-H. Choi, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **2004**, *47*, 145-163.
- 90 (a) A. L. Bandini, G. Banditelli, M. Manassero, A. Albinati, D. Colognesi, J. Eckert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3958-3967. (b) T. Yoshida, T. Yamagata, T. H. Tulip, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 2063-2073. (c) D. J. Schwartz, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4014-4025.
- 91 (a) T. Matsubara, F. Maseras, N. Koga, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 2573-2580. (b) J. J. Low, W. A. Goddard, *Organometallics*, **1986**, *5*, 609-622.
- 92 D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.*, **1998**, *42*, 345-471.
- 93 (a) G. Bandoli, A. Dolmella, F. P. Fanizzi, N. G. Di Masi, L. Maresca, G. Natile, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4595-4603. (b) G. Bandoli, A. Dolmella, N. G. Di Masi, F. P. Fanizzi, L. Maresca, G. Natile, *Organometallics*, **2001**, *20*, 805-807. (c) P. J. Albietz, K. Yang, R. J. Lachicotte, R. Eisenberg, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3543-3555. (d) M. Fusto, F. Giordano, I. Orabona, F. Ruffo, A. Panunzi, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5981-5987. (e) J. C. Peters, S. B. Harkins, S. D. Brown, M. W. Day, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5083-5091. (f) F. Dahan, C. Agami, J. Levisalles, F. Rose-Munch, *Chem. Commun.*, **1974**, 505-506. (g) R. Mas-Ballesté, P. A. Champkin, W. Clegg, P. González-Duarte, A. Lledós, G. Ujaque, *Organometallics*, **2004**, *23*, 2522-2532.
- 94 W. D. Jones, R. M. Chin, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2698-2700.

IV. Artículos

Aceptados por la Comisión de Doctorado a 5 de Marzo de 2007



Artículo 1

Autores: Fernando Novio, Rubén Mas-Ballesté, Iluminada Gallardo, Pilar González-Duarte, Agustí Lledós, Neus Vila.

Título: *Influence of the terminal ligands on the redox properties of the $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$ core in $[Pt_2(Ph_2X(CH_2)_2XPh_2)_2(\mu-S)_2]$ ($X = P$ or As) complexes and on their reactivity towards metal centres, protic acids and organic electrophiles*

Revista: *Dalton Transactions*

Año: 2005 **Vol./páginas:** 16 / 2742-2753

Influence of the terminal ligands on the redox properties of the $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$ core in $[Pt_2(Ph_2X(CH_2)_2XPh_2)_2(\mu-S)_2]$ ($X = P$ or As) complexes and on their reactivity towards metal centres, protic acids and organic electrophiles

Fernando Novio, Rubén Mas-Ballesté, Iluminada Gallardo, Pilar González-Duarte,* Agustí Lledós* and Neus Vila

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193, Bellaterra, Barcelona, Spain. E-mail: Pilar.Gonzalez.Duarte@uab.es, agusti@klingon.uab.es; Fax: (+34)935813101; Tel: (+34)935811363

Received 15th February 2005, Accepted 28th June 2005
First published as an Advance Article on the web 11th July 2005

In order to explore possible ways for modulating the unusually rich chemistry shown by complexes of formula $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$ we have studied the influence of the nature of the terminal ligand L on the chemical properties of the $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$ core. The systematic study we now report allows comparison of the behaviour of $[Pt_2(dpae)_2(\mu-S)_2]$ ($dpae = Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2$) (**1**) with the already reported analogue $[Pt_2(dppe)_2(\mu-S)_2]$ ($dppe = Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$). Complex **1** as well as the corresponding multimetallic derivatives $[Pt_2(dpae)_2(\mu-S)_2]\{BPh_4\}_2$ **2**, $[M\{Pt_2(dpae)_2(\mu-S)_2\}_2]X_2$ ($M = Cu^{II}$, $X = BF_4$ **3**; $M = Zn^{II}$, $X = BPh_4$ **4**; $M = Cd^{II}$, $X = ClO_4$ **5**; $M = Hg^{II}$, $X = Cl$ **6** or $X_2 = Cl_2$, $[HCl]_{0.5}$ **6'**) have been characterized in the solid phase and in solution. Comparison of structural parameters of **1** and **3–6'** with those of the corresponding phosphine analogues, together with the results of the electrochemical study for **1**, allow us to conclude that replacement of $dppe$ by $dpae$ causes a decrease in basicity of the $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$ core. The study of the reactivity of **1** towards CH_2Cl_2 and protic acids has led to the structural characterization of $[Pt(dpae)(S_2CH_2)]$ **9** and $[PtCl_2(dpae)]$ **10**. Moreover, comparison with the reactivity of $[Pt_2(dppe)_2(\mu-S)_2]$ indicates that the stability of the intermediate species as well as the nature of the final products in both multistep reactions are sensitive to the nature of the terminal ligand.

Introduction

The high nucleophilicity of the bridging sulfido ligands of the $\{Pt_2S_2\}$ core in $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$ compounds accounts for their rich reaction chemistry in the presence of a wide range of electrophilic species.^{1,2} In this context, we explored by means of experimental data and theoretical calculations the redox properties of complexes $[Pt_2(P\Gamma P)_2(\mu-S)_2]$, where $P\Gamma P = 1,2$ -bis(diphenylphosphino)ethane ($dppe$) or $1,3$ -bis(diphenylphosphino)propane ($dppp$),³ their reactivity towards organic electrophiles,⁴ protic acids⁵ and metal centres,⁶ as well as the influence of the $\{Pt_2S_2\}$ core on the reactivity of organic or inorganic L' ligands in $[ML'_2\{L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2\}]^+$ aggregates.⁷ Remarkably, all reported studies on the chemistry of the $\{Pt_2S_2\}$ core have been carried out using $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$ compounds where the terminal ligands are unidentate (L) or bidentate (L_2) phosphines.

Transition metal complexes containing phosphine ligands have been the objects of intense study.⁸ Interest in this family of complexes has been mainly fuelled by the diverse coordination features offered by phosphine ligands, by the possibility of tuning their steric and electronic properties, and by the use of phosphine complexes in various catalytic reactions.⁹ Remarkably, whereas the first metal complexes containing arsine ligands were reported well over 100 years ago, the development of arsine coordination chemistry has received much less attention than its phosphine analogue.¹⁰ The suitability of ^{31}P nuclei for NMR studies and the toxicity of some arsine precursors could account for the great prevalence of phosphine complexes and also for the scarce number of comparative studies between the phosphine and arsine families.¹¹ Notwithstanding this, it has been reported that replacement of phosphine ligands by their arsine analogues affects the acid–base,¹² catalytic¹³ and redox¹⁴ properties of the corresponding metal complexes. In addition, theoretical data have revealed that the $M-X$ ($X = P$ or As) bond dissociation

energy as well as the ligand to metal charge transfer are highly dependent on the nature of the donor atom, P or As .¹⁵

We herein report the synthesis, structural characterization and electrochemical behaviour of $[Pt_2(dpae)_2(\mu-S)_2]$ **1**, where $dpae$ denotes 1,2-bis(diphenylarsino)ethane, and its reactivity towards the same chemical species as those already studied with $[Pt_2(dppe)_2(\mu-S)_2]$ under similar experimental conditions. A comparative analysis of both sets of results shows that the change of the donor atom, P or As , in comparable terminal ligands can be taken as a good strategy for modulating the nucleophilicity of the $\{Pt_2S_2\}$ core.

Experimental

Materials and methods

All the manipulations were carried out at room temperature under an atmosphere of pure dinitrogen, and conventionally dried and degassed solvents were used throughout. These were Purex Analytical Grade from SDS. Complex $[PtCl_2(dpae)]$ was obtained by replacing $dppe$ with $dpae$ in the procedure reported for the synthesis of the $dppe$ analogue.^{6b}

Elemental analyses were performed on a Carlo-Erba CHNS EA-1108 analyzer. Microanalytical data for **2** have been omitted because those referring to the carbon content were unsatisfactory, as already reported in some related phosphine platinum complexes.^{7a} All complexes have been characterized by ESI-MS, NMR and, when single crystals were available, by X-ray diffraction data. The ESI-MS measurements were performed on a VG Quattro Micromass Instrument. The experimental conditions were as follows: 10 μ l of sample injected at 15 μ l min^{-1} ; capillary-counter electrode voltage, 4.5 kV; lens-counter electrode voltage 1.0 kV; cone potential, 55 V; source temperature, 90 °C; m/z range, 300 to 1600. The carrier was a 1 : 1 acetonitrile/water mixture or methanol containing formic acid (1%–20%).

Table 1 ^1H NMR, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMR^a and ESI-MS data for complexes 1–7 and 9–12

Compound	m/z	Calcd MW	δ H _{aq} (ppm)
1 [Pt ₂ (dpae) ₂ S ₂]	1426.7 ^b	1426.9	2.21
2 [Pt ₂ (dpae) ₂ S ₂] ^c	1052.4 ^c	2107.0	2.59
3 [Cu{Pt ₂ (dpae) ₂ S ₂ }] ₂ ^d	1458.9 ^c	2917.4	
4 [Zn{Pt ₂ (dpae) ₂ S ₂ }] ₂ ^d	1459.7 ^c	2919.2	2.41
5 [Cd{Pt ₂ (dpae) ₂ S ₂ }] ₂ ^d	1484.4 ^c	2966.4	2.39
6 [Hg{Pt ₂ (dpae) ₂ S ₂ }] ₂ ^d	1528.2 ^c	3054.4	2.45
7 [Pt ₂ (dpae) ₂ (μ-S)(μ-SCH ₂ Cl)] ^e	1476.5	1475.5	
9 [Pt(dpae)(S ₂ CH ₂)] ^e	760.2 ^b	759.5	2.39
10 [PtCl ₂ (dpae)]	716.4 ^d	752.3	2.55
11 [Pt ₂ (dpae) ₂ (μ-S)(CH ₂) ₂] ^{d,f}	744.1 ^c	1486.4	2.38
12 [Pt ₂ (dpae) ₂ (μ-S)(μ-SH)] ^e	1426.7	1427.9	2.43

^a Solvents in NMR measurements: 1, 2, 9, 10, 11, 12 in d₆-DMSO; 4, 5, 6 in CD₂Cl₂. ^b $m/z = M + 1$. ^c $m/z = M/2$. ^d Mass of fragment [PtCl(dpae)]⁺. ^e $\delta\text{H}(\text{SCH}_2) = 6.06$ ppm; ³ $J_{\text{Pt-H}}(\text{SCH}_2) = 40.2$ Hz; $\delta\text{C}(\text{SCH}_2) = 44.6$ ppm. ^f $\delta\text{H}(\text{SCH}_2) = 4.16$ ppm; ³ $J_{\text{Pt-H}}(\text{SCH}_2) = 66.6$ Hz; $\delta\text{C}(\text{SCH}_2) = 23.5$ ppm.

^1H and ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded from samples in (CD₃)₂SO, CDCl₃ or CD₃OD solutions at room temperature, unless otherwise indicated, using a Bruker AC250 spectrometer. ^1H and ^{13}C chemical shifts are relative to SiMe₄. ESI-MS and ^1H and ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMR data for the synthesized complexes 1–6, 9, 10 as well as for the detected species 7, 11 (Scheme 3) and 12 (Scheme 4) are given in Table 1. ^{113}Cd - $\{^1\text{H}\}$ (300 MHz, (CD₃)₂SO) and ^{199}Hg - $\{^1\text{H}\}$ (500 MHz, CD₃OD) NMR spectra were recorded at 66.5 and 89.5 MHz, respectively. ^{113}Cd chemical shifts are relative to external 0.1 mol dm⁻³ Cd(NO₃)₂ aqueous solutions, ^{199}Hg to external HgMe₂ in D₂O. The ^{113}Cd - $\{^1\text{H}\}$ and ^{199}Hg - $\{^1\text{H}\}$ spectra were simulated on a Pentium-200 computer using the gNMR V4.0.1 program.¹⁶

Further characterization of 3 in CH₃CN solution was performed by means of EPR (Bruker ESP 300, at room temperature or at 113 K) and UV-Vis-NIR (SHIMADZU UV-3101PC, 200–1500 nm) measurements.

In order to achieve a pure product with maximum yield in the synthesis of 1, 2, 9 and 10 the reaction time was fixed after monitoring the reaction by ^1H NMR.⁶

Preparations

[Pt₂(dpae)₂(μ-S)]₂ 1. [PtCl₂(dpae)] (0.250 g, 0.33 mmol) was added to a suspension of Na₂S·9H₂O (0.150 g, 0.62 mmol) in benzene (75 ml) and the mixture stirred at room temperature for 8 h. The excess of Na₂S·9H₂O, the NaCl formed, and the unreacted [PtCl₂(dpae)] were filtered off. Removal of the solvent from the filtrate under vacuum yielded an orange solid. Yield 80% (Found: C, 43.26; H, 3.45; S, 5.02. Calc. for C₃₂H₄₈As₈Pt₂S₂: C, 43.77; H, 3.39; S, 4.49%). X-Ray quality crystals were obtained by slow evaporation of a saturated solution of 1 in benzene.

[Pt₂(dpae)₂(μ-S)]₂[(BPh₄)₂] 2. [PtCl₂(dpae)] (0.106 g, 0.14 mmol) was added stepwise to a CH₃CN solution of 1 (0.200 g, 0.14 mmol) and the mixture stirred at room temperature for 24 h. The resulting solution was filtered through Celite. Addition of NaBPh₄ (0.096 g, 0.28 mmol) to the filtrate caused formation of NaCl that was filtered off. The solvent was removed from the filtrate under vacuum to yield the title compound as a yellow solid. Yield 75%. X-Ray quality crystals were obtained by slow evaporation of a saturated solution of 2 in DMSO.

[Cu{Pt₂(dpae)₂(μ-S)}₂](BF₄)₂ 3. A solution of Cu(BF₄)₂·6H₂O (0.024 g, 0.07 mmol) in 10 ml of CH₃CN was added to a solution of 1 (0.200 g, 0.14 mmol) in the same solvent (100 ml) and the mixture stirred for 1 h. The resultant blue solution was filtered through Celite and the filtrate concentrated to 5 ml. Addition of diethyl ether resulted in the appearance

of a blue solid. This suspension was kept at 4 °C for 30 min and the solid filtered off, washed with diethyl ether and dried under vacuum. Yield 84% (Found: C, 40.20; H, 3.21; S, 4.10. Calc. for C₁₀₄H₉₆As₈B₂CuF₈Pt₄S₄: C, 40.41; H, 3.13; S, 4.15%). Slow evaporation of a saturated solution (1 : 1 ethanol/acetone mixture) of the solid afforded violet X-ray quality crystals of the title compound.

[Zn{Pt₂(dpae)₂(μ-S)}₂](BPh₄)₂ 4. A solution of ZnCl₂ (0.010 g, 0.07 mmol) in 10 ml of CH₃CN was added to a solution of 1 (0.200 g, 0.14 mmol) in the same solvent (100 ml) and the mixture stirred for 1 h. The resultant pale yellow solution was filtered through Celite. NaBPh₄ (0.050 g, 0.14 mmol) was added to the filtrate and the NaCl thus formed filtered off and the filtrate concentrated to 5 ml. Then, addition of diethyl ether resulted in the appearance of a pale yellow solid. This suspension was kept at 4 °C for 30 min and the solid filtered off, washed with diethyl ether and dried under vacuum. Yield 80% (Found: C, 50.21; H, 3.72; S, 3.47. Calc. for C₁₅₂H₁₃₆As₈B₂Pt₄S₄Zn·4H₂O: C, 50.30; H, 3.99; S, 3.53%). Crystallization of 4 from a 1 : 1 ethanol/acetone mixture gave pale yellow crystals suitable for X-ray diffraction.

[Cd{Pt₂(dpae)₂(μ-S)}₂](ClO₄)₂ 5. Cd(ClO₄)₂·6H₂O (0.035 g, 0.07 mmol) was added to a CH₃CN solution (100 ml) containing 1 (0.200 g, 0.14 mmol). After 1 hour of stirring the solution was concentrated to 5 ml to which addition of diethyl ether resulted in the appearance of a pale yellow solid. This suspension was kept at 4 °C for 30 min and the solid filtered off, washed with diethyl ether and dried under vacuum. Yield 80% (Found: C, 39.90; H, 3.12; S, 4.19. Calc. for C₁₀₄H₉₆As₈CdCl₂O₂Pt₄S₄: C, 39.46; H, 3.06; S, 4.05%). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of 5 in a 1 : 1 ethanol/acetone mixture.

[Hg{Pt₂(dpae)₂(μ-S)}₂]Cl₂ 6. A solution of HgCl₂ (0.019 g, 0.07) in 10 mL of CH₃CN was added to a CH₃CN solution (100 ml) containing 1 (0.200 g, 0.14 mmol). After 1 h of stirring the pale green solution was concentrated. Addition of diethyl ether resulted in the appearance of a pale yellow solid. This suspension was kept at 4 °C for 30 min and filtered. The solid was washed with diethyl ether and dried under vacuum. Yield 80% (Found: C, 40.50; H, 3.22; S, 3.99. Calc. for C₁₀₄H₉₆As₈Cl₂HgPt₄S₄: C, 39.97; H, 3.10; S, 4.10). Slow evaporation of a concentrated solution of 6 in a 1:1 ethanol/acetone mixture afforded yellow crystals of [Hg{Pt₂(dpae)₂(μ-S)}₂]Cl_{1.5}[HCl]_{0.5} (6'). The presence of the [Cl–H–Cl]⁻ anion as counterion is preceded in bis(aminophosphine) complexes of platinum.¹⁷

[Pt(dpae)(S₂CH₂)] 9. CH₂Cl₂ (0.5 ml, 7.8 mmol) and [PtCl₂(dpae)] (0.100 g, 0.13 mmol) were subsequently added to a suspension of Na₂S·9H₂O (0.080 g, 0.33 mmol) in benzene. After 6 h of stirring the excess of Na₂S·9H₂O and the NaCl formed were filtered off. The filtrate was concentrated to dryness giving a yellow solid. Yield 70% (Found: C, 43.30; H, 3.60; S, 8.21. Calc. for C₂₇H₃₈As₂PtS₂: C, 42.70; H, 3.45; S, 8.44%). Crystallization of 9 from acetonitrile yielded yellow X-ray quality crystals.

[PtCl₂(dpae)] 10. To a solution of [PtCl₂(cod)] (0.190 g, 0.51 mmol) in CH₂Cl₂ (50 ml) solid dpae (0.250 g, 0.51 mmol) was added and the mixture stirred at room temperature for 3 h. Then, the suspension was filtered and the solid was washed with diethyl ether and vacuum dried. Yield 88% (Found: C, 41.76; H, 3.15. Calc. for C₂₈H₃₂As₂Cl₂Pt: C, 41.51; H, 3.21%). Recrystallization from acetone gave colourless crystals of 10 suitable for X-ray diffraction.

Reactivity of 1 towards non-metallic electrophiles

Protic acids. To analyze the evolution of 1 in the presence of protons as a function of time as well as the corresponding reaction pathway an already published procedure was followed.¹⁶ In this case controlled amounts of either concentrated or 2 M

solutions of HCl or HClO₄ were added with stirring at room temperature to a solution of **1** in 5–10 ml of CH₃CN. An aliquot of this solution was removed at different times, evaporated to dryness and the solid obtained characterized by ¹H NMR in d₆-DMSO and by ESI-MS data. The moles of acid added ranged between 1 and 40 times those of **1**, whose initial concentration usually was 3.5 mM. Under these experimental conditions the reaction of **1** with protons progresses too rapidly to enable the analysis of the influence of the time variable. Overall, the nature and relative amounts of the reaction products are mainly determined by the number of equivalents added of HCl or HClO₄.

Organic electrophiles. The reaction of **1** with CH₂Cl₂ was followed similarly to that of the [Pt₂(dppe)₂(μ-S)₂] analogue.⁴ Thus, aliquots taken at different times from a 1.4 mM solution of **1** in CH₂Cl₂ at room temperature were evaporated to dryness, and the ¹H and ¹³C-¹H NMR (both in d₆-DMSO), as well as the ESI-MS spectra of the solid residue were recorded. These data showed that after 15 min of exposure to CH₂Cl₂ compound **1** has fully evolved to **9** and **10**. After 12 h the concentration of **9** shows a significant decrease with the concomitant formation of a new species, probably [Pt₂(dpae)₂(μ-S₂(CH₂)₂)]Cl₂ (**11**), only partially characterized. After several weeks, the initial solution contains mainly **10** and **11** with a small amount of **9**.

In order to confirm that **11** comes from the reaction of **9** with CH₂Cl₂ a pure sample of **9** (0.050 g, 0.07 mmol) was added with stirring to CH₂Cl₂ (5 ml). After 30 days the solution was evaporated to dryness, the solid residue dissolved in toluene and the filtered solution concentrated to yield a pale yellow solid. Characterization of this solid by ¹H and ¹³C NMR and by ESI-MS data indicated that it consists of a mixture of **9** and **11** at a 15 : 85 mole ratio.

Oxidation of 1 with 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate

A solution of 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (0.017 g, 0.07 mmol) in CH₃CN was added dropwise to a CH₃CN solution of **1** (0.100 g, 0.07 mmol) in an ice/water bath and the mixture stirred for 10 min. The solution was filtered and the filtrate concentrated to dryness giving a brown solid. This was dissolved in methanol, and addition of NaBPh₄ (0.032 g, 0.09 mmol) to the solution afforded a yellow solid that was filtered off, washed with diethyl ether and vacuum dried. ¹H NMR and ESI-MS data are fully consistent with the isolated solid being the already characterized complex **2** with an 85% yield.

Electrochemical measurements

Cyclic voltammograms were carried out at room temperature in an electrochemical conical cell which can be used for three electrodes. For cyclic voltammetry experiments, the working electrode was in all cases a glassy carbon disc of 0.5 mm diameter. This was polished by using a 1 μm diamond paste. The counter electrode was a platinum disc of 1 mm diameter. All the potentials are reported vs. an aqueous saturated calomel electrode isolated from the working electrode compartment by a salt bridge. The cyclic voltammetry apparatus was composed of a home-built-solid-state amplifier potentiostat with positive feedback iR drop compensation and a Tacussel GSTP 4 generator. The voltammograms were displayed on a Tektronix (2212). Electrolyses were carried out in the same electrochemical cell as the cyclic voltammetry experiments using a PAR 273A potentiostat. A graphite rod was used as the working electrode and a platinum wire as a counter electrode isolated from the anodic compartment.

X-Ray crystallographic characterization of complexes 1–6', 9 and 10

A summary of crystal data, data collection, and refinement parameters for the structural analyses of the title complexes is given in Table 2. Measurements of diffraction intensity data

Table 2 Crystallographic data for complexes 1–6', 9 and 10

	[1] 2C ₂ H ₄	[2] 2Me ₂ SO	[3] C ₂ H ₄ O·H ₂ O	[4]	[5] 2.5EtOH·H ₂ O	[6] 2.5EtOH·H ₂ O	[9] 0.5MeCN	[10] C ₂ H ₄ O
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₈ As ₂ Pt ₂ S ₂ ·2C ₂ H ₄	C ₁₀₄ H ₁₂₂ As ₂ B ₂ P ₂ S ₂ ·2Me ₂ SO	C ₁₀₄ H ₁₀₆ As ₂ B ₂ CuF ₃ P ₂ S ₂ ·C ₂ H ₄ O·H ₂ O	C ₁₀₂ H ₁₀₆ As ₂ B ₂ P ₂ S ₂ Zn	C ₁₀₄ H ₁₀₆ As ₂ CdCl ₂ O ₄ P ₂ S ₂ ·2.5EtOH·H ₂ O	C ₁₀₄ H ₁₀₆ As ₂ HgP ₂ S ₂ ·[ClHCl] _{0.67} ·2.5EtOH·H ₂ O	C ₂₇ H ₃₄ As ₂ PtS ₂ ·0.5MeCN	C ₂₈ H ₃₄ As ₂ Cl ₂ Pt·C ₂ H ₄ O
<i>M</i>	1583.1	2903.0	3155.0	3557.6	3298.4	3276.7	780.1	810.4
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Tetragonal	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₁	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₄ , 2 ₁ , 2	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> /Å	15.0056(16)	14.306(3)	26.419(4)	18.1852(11)	23.387(6)	49.719(8)	9.2640(12)	9.224(2)
<i>b</i> /Å	25.843(3)	15.391(3)	14.858(2)	18.1852(11)	18.798(5)	15.207(3)	26.988(4)	13.906(3)
<i>c</i> /Å	15.1951(17)	29.884(6)	29.009(4)	48.087(3)	51.687(14)	29.137(5)	12.1334(16)	21.742(5)
<i>a</i> / <i>b</i>	90	91.679(4)	90	90	90	90	90	90
<i>b</i> / <i>c</i>	96.204(2)	99.603(4)	112.152(2)	90	96.543(5)	103.427(3)	100.732	90
<i>V</i> /Å ³	5858.0(11)	5779(2)	10547(3)	15902.3(17)	22575(10)	21428(7)	2980.5(7)	2788.8(11)
<i>T</i> /K	293(2)	120(1)	120(1)	120(1)	120(1)	120(1)	293(2)	293(2)
<i>Z</i>	4	2	4	4	8	8	4	4
<i>D_x</i> /g cm ⁻³	1.795	1.668	1.987	1.486	1.937	2.031	1.738	1.930
<i>μ</i> /mm ⁻¹	7.123	5.451	8.118	5.403	7.630	9.275	7.066	7.559
<i>Ref. col./ref. uniq./R_w</i>	49540/11949/0.0703	72691/27405/0.0346	90003/21676/0.1308	114465/12686/0.10	104626/27238/0.0710	91017/21990/0.1284	25326/6132/0.0394	26237/6747/0.0424
Parameters/restraints	649/0	1328/0	1175/61	771/0	703/18	1174/18	302/0	334/0
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.094	1.040	0.907	1.058	1.203	0.989	1.235	1.095
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>μ</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0384, 0.0643	0.0320, 0.0665	0.0598, 0.1395	0.0436, 0.1009	0.0873, 0.1744	0.0449, 0.0859	0.0473, 0.1249	0.0277, 0.0573
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0959, 0.0826	0.0502, 0.0729	0.1249, 0.1636	0.0613, 0.1088	0.1154, 0.1847	0.1137, 0.1118	0.0641, 0.1386	0.0382, 0.0619
Largest diff. peak, hole/e Å ⁻³	0.171, -1.451	1.829, -2.146	2.695, -1.668	0.718, -1.853	3.533, -2.936	2.376, -2.158	2.315, -2.101	1.017, -0.887

were collected on a Bruker SMART CCD-1000 area-detector diffractometer with graphite-monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). Absorption correction was carried out by semiempirical methods based on redundant and symmetry-equivalent reflections with the aid of the SADABS program.¹⁸ Cell parameters were obtained from a least-squares fit on the observed setting angles of all significant intensity reflections. The structures were resolved by direct methods and refined by full-matrix least-squares based on F^2 , with the aid of SHELX-97 software.¹⁹ All non-hydrogen atoms were anisotropically refined except for the lightest atoms in 5. Hydrogen atoms were included at geometrically calculated positions with thermal parameters derived from the parent atoms. Molecular graphics are represented by Ortep-3 for Windows.

In compound 4 the solvent molecules appear to be highly disordered thus hampering the reliable modelling of its position and distribution. Therefore, the SQUEEZE function²⁰ was used to eliminate from the measured intensity data the contribution of the electron density in the disordered solvent region and thus the solvent-free data was employed in the final refinement. The unit cell contains four cavities located at $(-0.052, -0.052, 0.000)$ and symmetry-related positions. The volume of each cavity is 840 Å³ and contains 390 electrons.

CCDC reference numbers 262977 (1), 262978 (10), 262979 (3), 262980 (4), 262981 (6), 263121 (9), 263122 (5) and 263123 (2).

See <http://dx.doi.org/10.1039/b502196k> for crystallographic data in CIF or other electronic format.

Computational details

Calculations were performed with the GAUSSIAN 98 series of programs.²¹ Density functional theory (DFT) was applied with the B3LYP functional.²² Effective core potentials (ECP) were used to represent the innermost electrons of the platinum atom^{23a} as well as the electron core of the As and S atoms.^{23b} The basis set for Pt was that associated with the pseudopotential, with a standard double- ζ LANL2DZ contraction.²¹ The basis set for the As and S atoms was that associated with the pseudopotential, with a standard double- ζ LANL2DZ contraction²¹ supplemented with a set of d-polarization functions.²⁴ A 6-31G basis set was used for the C and H atoms.²⁵ Solvent effects were taken into account by means of polarizable continuum model (PCM) calculations²⁶ using standard options of PCM and cavity keywords.²¹ Free solvation energies were calculated with CH₂Cl₂ ($\epsilon = 8.93$) or CH₃CN ($\epsilon = 36.64$) as solvent, keeping the geometry optimised for the isolated species (single-point calculations).

Results and discussion

Molecular structure of [Pt₂(dpae)₂(μ -S)] (1)

The synthetic procedure followed to obtain metalloligand 1 was similar to that of [Pt₂(dppe)₂(μ -S)].^{6c} In the present case, the observed sensitivity of the chemical shift corresponding to the arsine CH₂ groups with regard to the nature of the complex species allowed the reaction to be monitored by ¹H NMR and thus enabled determination of the optimum reaction time for a maximum yield. Complex 1 has been characterized by ESI-MS and ¹H NMR data (Table 1). X-Ray diffraction of 1 (Fig. 1) constitutes the first example of a complex of formula [Pt₂L₄(μ -S)] (L \neq phosphine) to be structurally characterized.

Comparison between the geometric parameters of [Pt₂(dppe)₂(μ -S)] and [Pt₂(dpae)₂(μ -S)] (1) (Table 3) provides the first evidence of the effect of replacing phosphorus by arsenic as donor atom. One difference between the structures consists of an increase in the Pt–X distances when X = As with respect to that observed for X = P. An additional structural variation is observed in the Pt–S distances that average 2.349 Å in [Pt₂(dppe)₂(μ -S)] and 2.324 Å in [Pt₂(dpae)₂(μ -S)] (1). Similar variations have been found by means of DFT calculations using H₂P(CH₂)₂PH₂ (dhpe)³ and H₂As(CH₂)₂AsH₂ (dhae) as model

Table 3 Selected distances (Å) and angles (°) for [Pt₂(dpae)₂(μ -S)] (1) and [Pt₂(dppe)₂(μ -S)].^{6c} Average values are given in parentheses

	[Pt ₂ (dpae) ₂ (μ -S)] (1)	[Pt ₂ (dppe) ₂ (μ -S)]
Pt–S	2.332 2.319 2.333 2.315 (2.324)	2.358 2.341 2.344 2.355 (2.349)
Pt–X ^a	2.351 2.371 2.353 2.367 (2.360)	2.232 2.254 2.238 2.254 (2.245)
S–S	3.101	3.134
Pt–Pt	3.252	3.292
S–Pt–S	83.65 83.70 (83.67)	83.62 83.73 (83.67)
X–Pt–X ^a	86.22 85.38 (85.80)	86.64 85.81 (86.22)
θ^b	139.75	140.18

^a Dihedral angle between two {PtS₂} planes. ^b X = As in dpae and P in dppe.

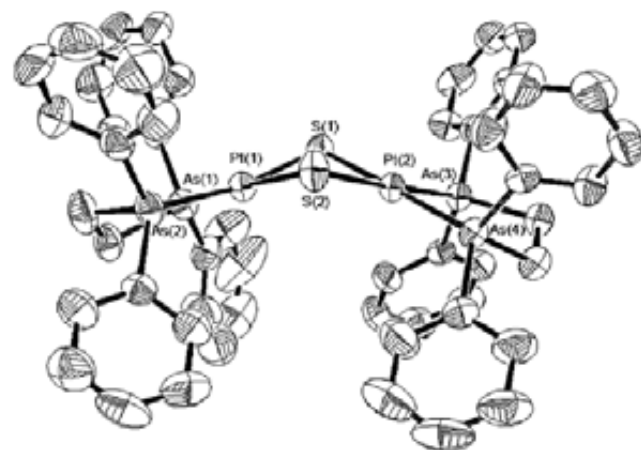


Fig. 1 Molecular structure of complex 1 with key atoms labelled and 50% probability ellipsoids.

ligands, ($d_{\text{Pt-S}} = 2.398$ Å for [Pt₂(H₂P(CH₂)₂PH₂)₂(μ -S)] and $d_{\text{Pt-S}} = 2.375$ Å for [Pt₂(H₂As(CH₂)₂AsH₂)₂(μ -S)]). Calculated structural parameters are given in Table 8.

Theoretical and experimental structural data indicate that the longer Pt–X distance for X = As (if compared to X = P) entails a weaker Pt–X interaction and, as a consequence, a lower *trans* influence, which is evidenced by the decrease in the Pt–S distances. This trend has also been observed in the literature for the set of complexes *cis*-[PtCl₂(XPh₃)₂]²⁷ and *cis*-[PtCl₂(XEt₃)₂]²⁸ (X = P, As), where the Pt–Cl distances are lower for X = As.

Compound [Pt₂(dpae)₂(μ -S)] (1) as metalloligand to metal centres

The reaction of 1 with [PtCl₂(dpae)] and NaBPh₄ afforded the trinuclear complex [Pt₃(dpae)₃(μ -S)](BPh₄)₂ (2), and with various divalent cations led to pentanuclear species of general formula [M{Pt₂(dpae)₂(μ -S)}]₂²⁺ (M = Cu 3, Zn 4, Cd 5, and Hg 6), by similar procedures to those already described for the corresponding phosphine analogues.⁶ Complexes 2–6 have been characterized by ESI-MS and ¹H NMR data (Table 1) and X-ray diffraction (Tables 4 and 5).

The EPR spectrum of 3 in CH₃CN solution at room temperature displays a signal at $g_{\text{iso}} = 2.062$ and the hyperfine coupling constant to the copper ion ($I = 3/2$) A_{iso} is 58.5×10^{-4} cm⁻¹. The electronic spectrum of this complex in the same

Table 4 Selected distances (Å) and angles (°) for complexes 3–6^a

	3 (M = Cu)	4 (M = Zn)	5 (M = Cd)	6 ^b (M = Hg)
M–S	2.351(3), 2.331(4) 2.327(4), 2.325(4)	2.378(3), 2.378(3) 2.377(3), 2.377(3)	2.573(4), 2.570(4) 2.569(4), 2.560(3)	2.458(3), 2.466(3) 2.783(3), 2.902(3)
Pt–S	2.347(4), 2.343(3) 2.340(3), 2.326(3)	2.352(3), 2.353(2) 2.353(2), 2.352(3)	2.349(3), 2.352(3) 2.337(4), 2.339(4)	2.337(3), 2.349(3) 2.353(3), 2.374(3)
Pt–As	2.347(3), 2.332(3) 2.352(4), 2.338(4)	2.350(2), 2.346(3) 2.350(2), 2.346(3)	2.357(4), 2.338(4) 2.346(4), 2.349(4)	2.354(3), 2.378(3) 2.332(3), 2.346(3)
S–M–S ^a	81.52(12), 81.85(13)	82.72(13), 82.62(14)	76.00(11), 75.62(12)	73.82(9), 71.22(8)
S–M–S' ^a	108.30(13), 147.76(14) 146.84(14), 106.97(13)	135.49(9), 135.49(9) 114.49(8), 114.49(8)	117.32(12), 146.16(12) 148.01(12), 110.30(12)	111.37(9), 168.75(9) 133.10(8), 112.90(9)
S–Pt–S	81.75(11), 81.30(12) 81.24(11), 81.28(12)	83.87(10), 83.84(10) 83.87(10), 83.84(10)	84.36(13), 84.70(12) 84.34(13), 84.67(12)	84.77(10), 83.43(9) 83.73(10), 84.50(9)
As–Pt–As	85.24(5), 85.16(5) 85.35(7), 84.99(5)	85.97(4), 85.97(4) 85.87(4), 85.87(4)	86.44(6), 85.52(8) 86.33(5), 85.55(6)	85.20(4), 85.55(4) 84.96(4), 84.88(4)

^aThe two S atoms belong to the same {Pt₂S₂} core. ^bThe two S atoms belong to different {Pt₂S₂} cores.

Table 5 Selected distances (Å) and angles (°) for complexes 2, 9 and 10

Complex 2			
Pt(1)–S(1)	2.335(11)	Pt(1)–S(2)	2.365(11)
Pt(2)–S(1)	2.343(11)	Pt(2)–S(2)	2.360(12)
Pt(3)–S(1)	2.326(11)	Pt(3)–S(2)	2.367(12)
Pt(1)–As(1)	2.351(6)	Pt(1)–As(2)	2.360(6)
Pt(2)–As(3)	2.350(7)	Pt(2)–As(4)	2.361(6)
Pt(3)–As(5)	2.355(6)	Pt(3)–As(6)	2.363(6)
S(1)–S(2)	3.052	Pt(1)–Pt(2)	3.048(5)
Pt(1)–Pt(3)	3.168(5)	Pt(2)–Pt(3)	3.061(5)
S(1)–Pt(1)–S(2)	80.96(4)	S(1)–Pt(2)–S(2)	80.91(4)
S(1)–Pt(3)–S(2)	81.13(4)	As(1)–Pt(1)–As(2)	84.59(18)
As(3)–Pt(2)–As(4)	85.68(17)	As(5)–Pt(3)–As(6)	85.12(19)
$\theta^a = 120.00$			
Complex 9			
Pt(1)–S(1)	2.291(3)	Pt(1)–S(2)	2.304(2)
Pt(1)–As(1)	2.367(10)	Pt(1)–As(2)	2.375(10)
S(1)–C(1)	1.875(16)	S(2)–C(1)	1.969(17)
S(1)–S(2)	2.932		
S(1)–C(1)–S(2)	99.40(7)	As(1)–Pt–As(2)	85.19(3)
Pt(1)–S(1)–C(1)	89.60(5)	Pt(2)–S(2)–C(1)	91.60(5)
S(1)–Pt(1)–S(2)	79.31(11)		
Complex 10			
Pt(1)–Cl(1)	2.336(14)	Pt(1)–Cl(2)	2.344(13)
Pt(1)–As(1)	2.333(7)	Pt(1)–As(2)	2.335(7)
Cl(1)–Pt(1)–Cl(2)	90.23(5)	As(1)–Pt(1)–As(2)	86.36(2)

^aDihedral angle between two {PtS₂} planes.

solvent shows a very broad band with maximum intensity at $\nu_1 = 8550 \text{ cm}^{-1}$ (1170 nm, $\epsilon = 720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), a band at $\nu_2 = 17360 \text{ cm}^{-1}$ (576 nm, $\epsilon = 5300 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and a very strong absorption between 27000–50000 cm^{-1} (360–200 nm, $\epsilon > 30000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). The magnetic and spectroscopic features of complex 3, which are very close to those found for the dppe analogue, are consistent with a distorted tetrahedral geometry about the heterometal and confirm that it is a copper(II) rather than a copper(I) ion.⁶⁴

Concerning complexes 5 and 6, the ¹¹³Cd–{¹H} NMR spectrum of 5 in d₆-DMSO and the ¹⁹⁹Hg–{¹H} NMR spectrum of 6 in CD₃OD display a quintet centred at $\delta = 467 \text{ ppm}$ and -1048 ppm respectively, as expected if disregarding the less intense bands of the theoretical splitting due to coupling with four platinum nuclei ($^2J_{\text{Pt-Cd}} = 213 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{Pt-Hg}} = 330 \text{ Hz}$). These

data are consistent with the ¹¹³Cd and ¹⁹⁹Hg NMR features found for the dppe analogue.⁶⁴

The structure of 2 that consists of discrete trinuclear [Pt₃(dpae)₂(μ-S)₂]²⁺ cations (Fig. 2) can be described similarly to that of the previously reported dppe analogue.⁶⁴ The structure of the cations in complexes 3, 4 and 5 can be considered as formed by two [Pt₂(dpae)₂(μ-S)₂] metalloligands linked through sulfur to the heterometal Cu, Zn or Cd, which shows a distorted tetrahedral coordination (Fig. 3). In 3 for each cation there are two BF₄⁻ anions, one ethanol and one water molecule. One of the anions is disordered over three different positions with populations of 0.50, 0.25 and 0.25, respectively. In 5, one of the two perchlorate anions is disordered in two different positions, each with 50% population.

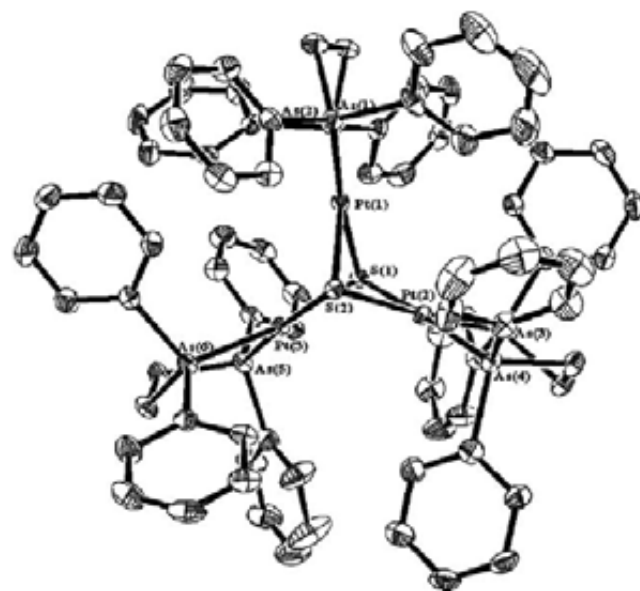


Fig. 2 Structure of the cation in complex 2 with 50% probability displacement ellipsoids and selected atoms labels.

Comparison between the structure of phosphine and arsine containing pentametallic cations (Table 6) provides further evidence of the influence of the nature of the donor atom, P or As, on the chemical properties of the {Pt₂S₂} core. Thus, the longer M–S distances observed in the pentanuclear [M{Pt₂(dpae)₂(μ-S)₂]²⁺ cations indicate a minor coordinating ability for the {Pt₂(μ-S)₂} core. These findings corroborate that

Table 6 Comparison of average bond lengths (Å) and angles (°) for analogue $[M\{Pt_2(Ph_2X(CH_2)_2XPh_2)_2(\mu-S)_2\}]^{2+}$ complexes, X = As, P

	M = Cu (3) X = As	M = Cu ^a X = P	M = Zn (4) X = As	M = Zn ^{b,c} X = P	M = Cd (5) X = As	M = Cd ^b X = P	M = Hg (6) X = As	M = Hg ^d X = P
M-S	2.333	2.314	2.378	2.386	2.568	2.557	2.652 ^e	2.590
Pt-S	2.341	2.365	2.350	2.372	2.346	2.371	2.353	2.370
Pt-X	2.365	2.252	2.369	2.262	2.354	2.244	2.368	2.247
S-S	3.052	3.084	3.140	3.117	3.155	3.188	3.152	3.178
Pt-Pt	3.178	3.099	3.129	3.096	3.154	3.107	3.192	3.125
S-M-S ^f	81.68	83.59	82.67	81.60	75.81	77.11	72.52	75.60
S-M-S ^g	127.46	125.20	124.99	125.85	130.46	128.61	131.53	130.71
S-Pt-S	81.39	81.92	83.85	82.20	84.52	84.47	84.10	84.20
X-Pt-X	85.18	85.95	85.92	85.60	85.96	85.80	85.14	86.58
θ^h	127.3	119.7	127.0	120.2	135.0	124.5	132.8	125.3
ω^k	51.4	60.0	70.2	67.0	56.1	66.4	56.0	53.0

^a Ref. 6a. ^b Ref. 6b. ^c Poorly diffracting crystals. ^d In 6 the two short and two long Hg-S distances average 2.462 and 2.842 Å, respectively. ^e The two S atoms belong to the same $\{Pt_2S_2\}$ core. ^f The two S atoms belong to different $\{Pt_2S_2\}$ cores. ^g Dihedral angle between two $\{Pt_2S_2\}$ planes. ^h Dihedral angle between two $\{MS_2\}$ planes.

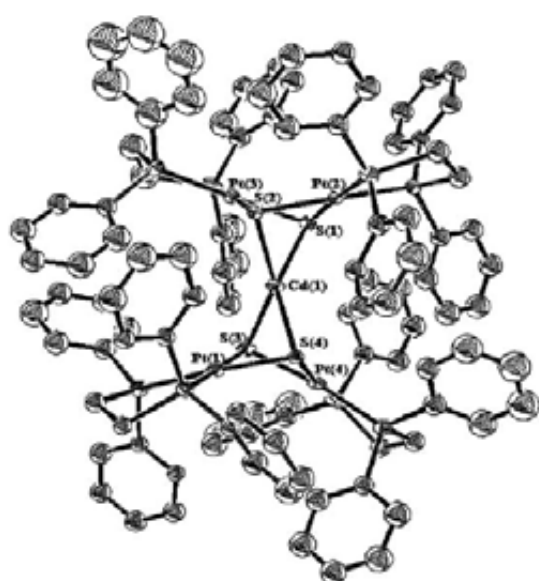


Fig. 3 Structure of the cation in complex 5 with 50% probability displacement ellipsoids and selected atoms labels.

the changes in the electronic structure associated with the substitution of phosphorus by arsenic entail a decrease in the availability of the electron density on the sulfur atoms, which is evidenced by weaker M-S interactions.

An additional consequence of the electronic effects accompanying the replacement of phosphorus by arsenic in compounds $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$ is provided by the molecular structure of the corresponding $[Hg\{L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2\}_2]^{2+}$ derivative, which shows an essentially tetrahedral environment about Hg in $[Hg\{Pt_2(dppe)_2(\mu-S)_2\}_2]^{2+}$ but linear with two secondary Hg...S interactions in $[Hg\{Pt_2(dpae)_2(\mu-S)_2\}_2]^{2+}$ (Fig. 4). On the other hand, the X-ray analysis of 6' shows that the charge of the latter cation is compensated by 1.5 Cl⁻ and 0.5 [HCl₂]⁻ anions whose association with the water and ethanol molecules *via* hydrogen bonding gives rise to two different units.

The ¹⁹⁹Hg-¹H NMR data at room temperature for complex 6 displays one quintet centred at -1048 ppm. The ¹H NMR spectrum at room temperature shows only one signal including all the CH₂ groups of the terminal ligand (Table 1), thus indicating a greater symmetry in solution than that observed in the solid-phase structure.

This apparent inconsistency can be attributed to fast fluxionality of the cation of 6 in solution as shown in Scheme 1. In order to corroborate this hypothesis, variable temperature ¹H NMR and ¹⁹⁹Hg NMR spectra were recorded (Fig. 5). Despite not being able to determine the temperature of coalescence, the

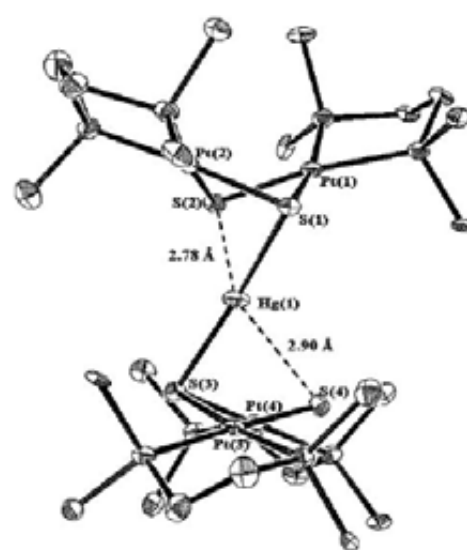
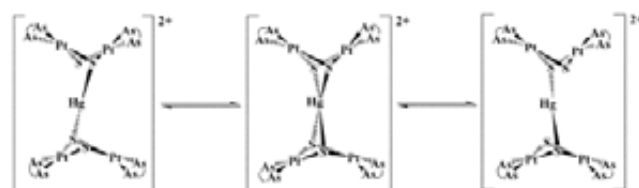


Fig. 4 Structure of the cation in complex 6' with 50% probability displacement ellipsoids and selected atoms labels. Phenyl rings are omitted for clarity. Dotted lines denote the two longest Hg...S distances.

widening of the signals with decreasing temperature is consistent with the occurrence at room temperature of the dynamic process depicted in Scheme 1.



Scheme 1

Redox properties

In order to explore the redox behaviour of 1, as well as the influence of the terminal ligands on the electron-donor properties of the $\{Pt_2S_2\}$ core in complexes $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$, we performed electrochemical measurements and DFT calculations following the same methodology as already reported for the $[Pt_2(dppe)_2(\mu-S)_2]$ analogue.³

In the anodic scan, cyclic voltammograms of 1 in CH₃CN, DMF and DMSO/0.1 M nBu₄NBF₄ show two consecutive and well-defined chemically irreversible oxidation waves at low scan rates (Fig. 6a). At relatively high scan rates (from 10 V s⁻¹), the two oxidation waves become reversible with E° values of 0.15

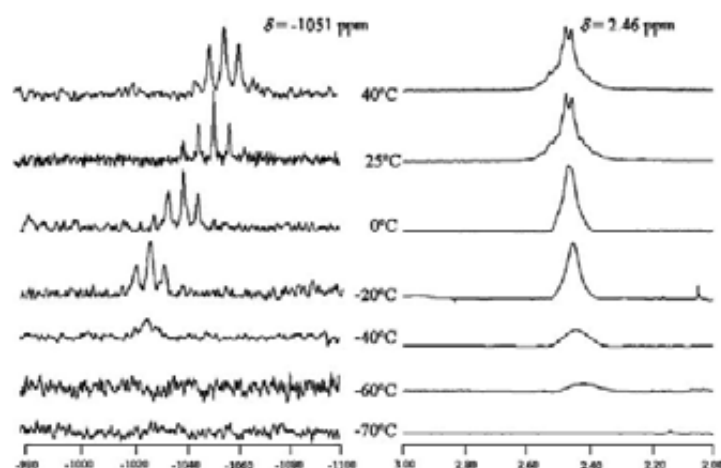


Fig. 5 VT ^{199}Hg - $\{^1\text{H}\}$ and ^1H NMR spectra recorded for a solution of **6** in CD_3OD .

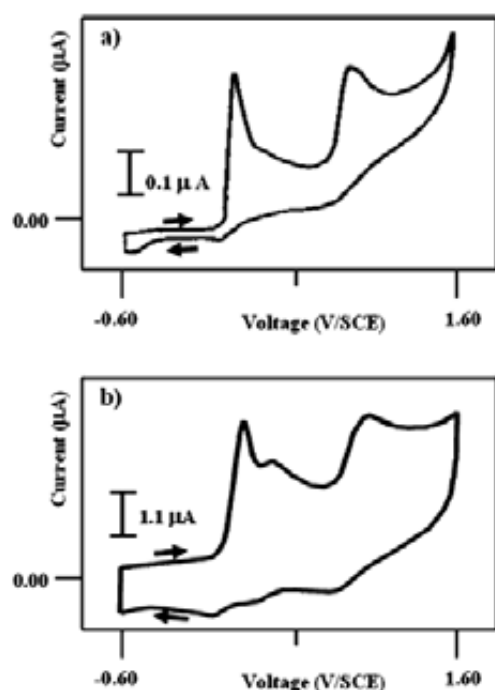


Fig. 6 Cyclic voltammetry of **1** (3.0 mM) in DMF/0.1 M nBu_4NBF_4 at 293 K. Glassy carbon working disc electrode (0.5 mm diameter). The scan is within the potential range: $-0.60/1.60/-0.60$. Scan rate: a) 1.0 V s^{-1} or b) 10.0 V s^{-1} .

and 0.86 V, respectively, in DMF (Fig. 6b). The experimental standard potentials in all solvents studied are summarized in Table 7. Analysis of peak intensity, at low and high sweep rates

Table 7 Comparison of the standard potentials, E° , found for $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]^+$ (**1**) and $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]^+$ with those calculated for the corresponding model compounds^a

Compounds	Calc. vs SCE/V	Exp. vs SCE/V		
		CH_3CN	DMF	DMSO
$[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]^+$				
$\text{M} \rightarrow \text{M}^+$	-0.16	0.14	0.15	0.15
		0.34	0.33	0.35
$\text{M}^+ \rightarrow \text{M}^{2+}$	0.63	0.84	0.86	0.84
$[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]^+$				
$\text{M} \rightarrow \text{M}^+$	-0.20	0.02	0.06	—
		0.25	0.30	—
$\text{M}^+ \rightarrow \text{M}^{2+}$	0.59	0.92	1.01	—

^a Ref. 3, except for data obtained in DMF. ^b Calculations performed with *dhae* or *dhpe* model ligands in CH_3CN .

shows a one-electron process for each wave (in comparison with the oxidation of tris-4-bromophenylamine in the same medium). Variation in the shape of the voltammograms with scan rate suggests the presence of chemical reactions coupled with both the first and second oxidation waves. A minor oxidation wave appears at 0.33 V in DMF (Fig. 6). The main traits of the oxidation processes are similar for the $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]^+$ analogue.³

The nature of the products obtained after the chemical evolution of the monooxidized species $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]^+$ was elucidated from electrolysis up to 1 F at a slightly more positive potential than the first peak potential of **1** and subsequent ^1H NMR and ESI-MS measurements in the resulting solution. Spectroscopic data showed that regardless of the solvent used trimetallic species **2** is the major product obtained (89% yield). To corroborate that the monooxidized species evolves to **2**, complex **1** was made to react at a 1 : 1 molar ratio with the one-electron oxidant 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate. The presence of **2** in the final solution was confirmed by ^1H NMR and ESI-MS data. The former data allowed estimation of a 91% reaction yield. In addition, the redox features of the compound formed by the total electrolysis of **1** were fully consistent with those obtained from pure complex **2**. The cyclic voltammogram of **2** in CH_3CN , DMF and DMSO/0.1 M nBu_4NBF_4 , shows two irreversible one-electron reduction waves at -1.49 and -2.20 V (Fig. 7).

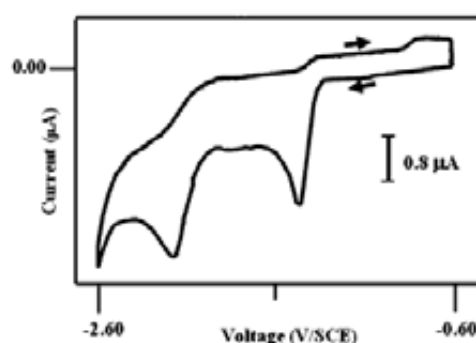


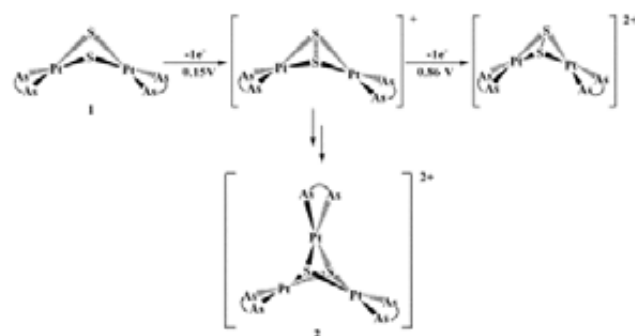
Fig. 7 Cyclic voltammetry of **2** (3.0 mM) in DMF/0.1 M nBu_4NBF_4 at 293 K. Glassy carbon working disc electrode (0.5 mm diameter). The scan is within the potential range: $-0.60/-2.60/-0.60$ V. Scan rate 1.0 V s^{-1} .

These results show that the electrochemical oxidation of **1** follows the mechanism depicted in Scheme 2. The monooxidized species $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]^+$ resulting from single electron removal from complex **1** partially evolves at a slow rate to trimetallic species **2**. In addition, $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]^+$ is capable of being further oxidized to $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]^{2+}$ at a more positive potential.

Table 8 Calculated geometrical parameters (bond distances in Å, and angles in °) for the series of complexes $[\text{Pt}_2(\text{dhae})_2(\mu\text{-S})_2]^{n+}$ ($n = 0, 1, 2$)

	Pt...Pt	S...S	Pt-S	Pt-As	Pt-S-Pt	S-Pt-S	As-Pt-As	θ^{b}
$[\text{Pt}_2(\text{dhae})_2(\mu\text{-S})_2]^+$	3.397 (3.252)	3.211 (3.101)	2.375 (2.325)	2.436 (2.360)	91.3 (88.8)	85.1 (83.7)	85.6 (85.3)	152.3 (139.8)
$[\text{Pt}_2(\text{dhae})_2(\mu\text{-S})_2]^+$	3.403	2.952	2.367	2.439	91.9	77.2	85.3	133.8
$[\text{Pt}_2(\text{dhae})_2(\mu\text{-S}_2)]^{2+}$	3.528	2.075	2.434	2.427	92.9	50.4	85.4	106.5

^a Experimental values for complexes with dpae ligand, or the corresponding average, are given in parenthesis. ^b Dihedral angle between two $\{\text{PtS}_2\}$ planes.



Scheme 2

Theoretical calculations of the energetic and structural features corresponding to the species obtained from **1** (Table 8) indicate that after two consecutive monoelectronic oxidations the $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ core evolves into $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S}_2)\}^{2+}$, which contains a bridging disulfide ligand (Scheme 2). Moreover, DFT results allow the determination of theoretical redox potentials whose degree of concordance with the experimental data (Table 7) is comparable to that found for the $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]^+$ analogue.⁹

Despite the limitations inherent to the solvent used the observed and calculated differences between the oxidation potentials associated to $\text{M} \rightarrow \text{M}^+$ and $\text{M}^+ \rightarrow \text{M}^{2+}$ are fairly coincident. The methodology used also allows a thermodynamic estimation of the possible evolution pathways for $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2]^+$. The results obtained are fully consistent with the reaction that involves the concomitant formation of monometallic $[\text{PtL}_2(\text{S}_2)]$ and trimetallic $[\text{Pt}_3\text{L}_4(\mu\text{-S})_2]^{2+}$ species according to:



$$\Delta G = -90.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

In addition, $[\text{Pt}(\text{dpae})(\text{S}_2)]$ could be responsible for the oxidation that follows the first monoelectronic oxidation of the $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ core in **1** (calculated standard potential, 0.17 V; experimental value 0.33 V).

Comparison of theoretical and experimental data obtained from the phosphine and arsine analogue complexes gives further insight into the role of the terminal ligands in the electronic features of the $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ core. Irrespective of the solvent used, the first oxidation potential is higher for the dpae containing complex, which indicates a greater reluctance of **1** to be oxidised than its phosphine analogue. These results together with the longer M-S distances in $[\text{M}\{\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2\}]^{2+}$ complexes with $\text{L}_2 = \text{dpae}$ if compared to $\text{L}_2 = \text{dppe}$ are consistent with a decrease in the basicity of the sulfur atoms in the $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ core when it is bound to terminal dpae ligands. However, despite the first oxidation of $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2]$ occurs at higher potentials for $\text{L}_2 = \text{dpae}$, the second oxidation process is more favourable for the dpae containing complex. The latter observation can be attributed to the stabilization provided by dpae to the final disulfide containing complex $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S}_2)]^{2+}$, in agreement with a recent theoretical report.²⁹

Additional evidence for the influence of the nature of L on the electronic features of the $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ core arise from the different redox properties observed for the trimetallic complexes $[\text{Pt}_3(\text{dppe})_3(\mu\text{-S})_2]^{2+}$ and $[\text{Pt}_3(\text{dpae})_3(\mu\text{-S})_2]^{2+}$. Thus, whereas cyclic voltammetry measurements on the former species show a bielectronic irreversible reduction at -2.10 V (in DMF at 0.1 V s^{-1}),³⁰ under the same conditions the latter displays two monoelectronic irreversible reductions at -1.49 V and -2.20 V (Fig. 7).

Reactivity of $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ (**1**) towards non-metallic electrophiles

The series of ¹H NMR and ESI-MS data recorded as a function of time for the reaction of **1** with CH_2Cl_2 (Fig. 8) leads to the multistage pathway shown in Scheme 3. The first step of the reaction involves monoalkylation of the $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ core to yield $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SCH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$ (**7**), which possibly evolves to $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)]\text{Cl}_2$ (**8**) to finally afford a mixture of $[\text{Pt}(\text{dpae})(\text{S}_2\text{CH}_2)]$ (**9**) and $[\text{PtCl}_2(\text{dpae})]$ (**10**). Complexes **9** and **10** have been characterized by ¹H NMR and ESI-MS (Table 1) as well as by X-ray diffraction data (Table 5 and Fig. 9 and 10).

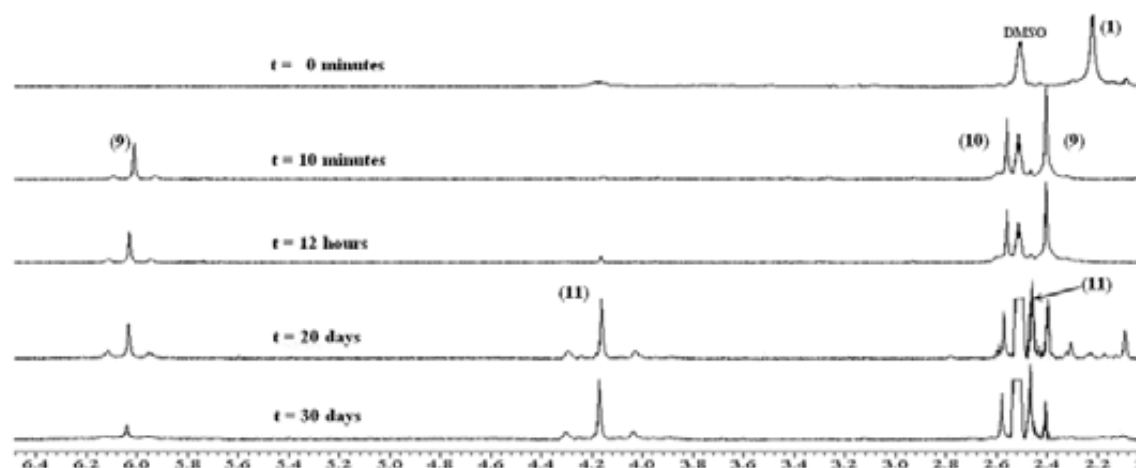
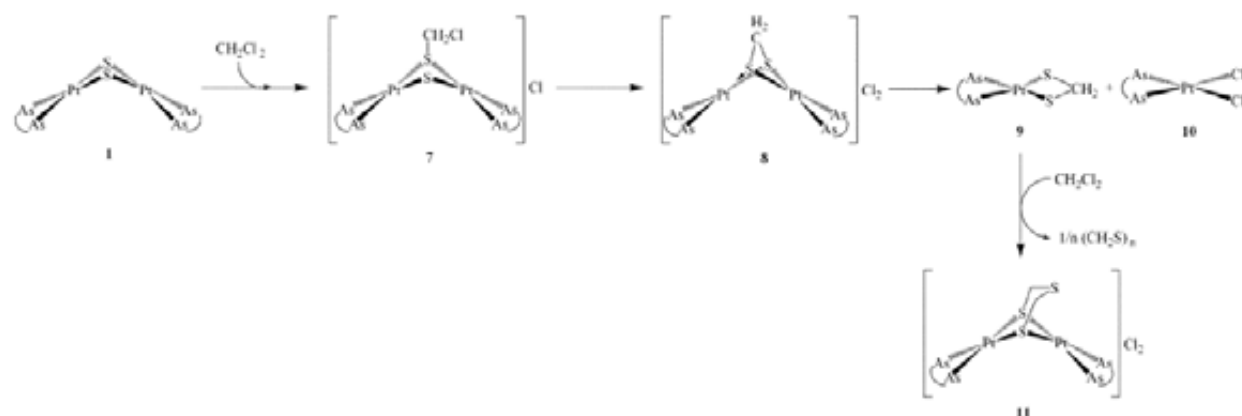


Fig. 8 Evolution of **1** in CH_2Cl_2 as a function of time monitored by ¹H NMR. Spectra of the different aliquots were recorded in d_6 -DMSO. The signal at ca. 2.1 ppm is probably due to acetone impurity.



Scheme 3

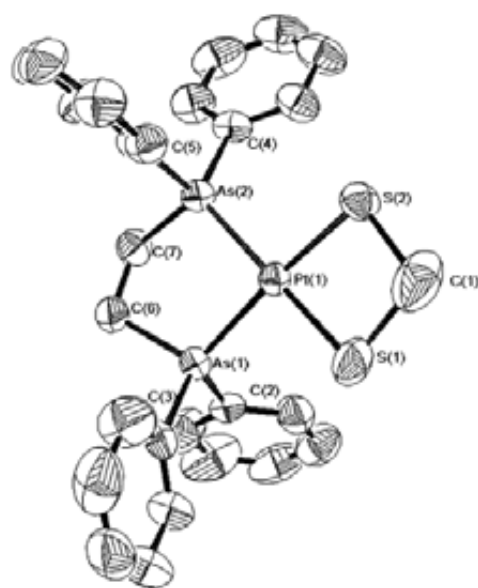


Fig. 9 Structure of complex 9 with 50% probability displacement ellipsoids and selected atoms labels.

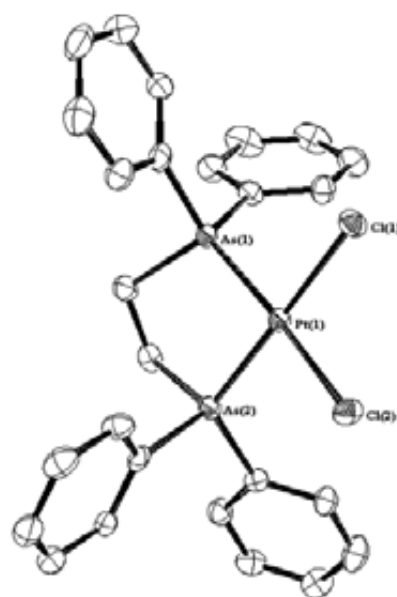


Fig. 10 Structure of complex 10 with 50% probability displacement ellipsoids and selected atoms labels.

While ESI-MS measurements gave evidence for the formation of 7 ($m/z = 1476.5$), both 7 and 8 could not be detected by ^1H NMR.

The pattern of evolution of the $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ core and the elusive nature of the alkylated intermediate species compare well with the behaviour of the phosphine analogue $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$ upon exposure to CH_2Cl_2 .⁴ It is worth noting that $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SCH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$ could be detected by NMR techniques for $\text{L}_2 = \text{dppe}$ and dppp but it is elusive if $\text{L}_2 = \text{dpae}$, thus indicating a greater reactivity of this species with arsine ligands.

One main difference in the reactivity of complexes $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ refers to the stability of $[\text{PtL}_2(\text{S}_2\text{CH}_2)]$ in CH_2Cl_2 with time. Thus, this complex evolves spontaneously to $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S}_2(\text{CH}_2)_2)]\text{Cl}_2$ after several weeks in the presence of CH_2Cl_2 if $\text{L}_2 = \text{dpae}$, but no evolution was observed for $\text{L}_2 = \text{dppe}$. However, an analogous product to $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S}_2(\text{CH}_2)_2)]\text{Cl}_2$ (**11**) (Table 1) was fully characterized for dppp as terminal ligand.

Within this context, it seems that replacement of dppe by dppp in $[\text{PtL}_2(\text{S}_2\text{CH}_2)]$ has the same effect as changing dppe for dpae .

Following the methodology already used in the theoretical study of the reactivity of $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$ with CH_2Cl_2 , DFT calculations have been performed in order to compare the energetic profiles of the reaction pathway corresponding to arsine or phosphine containing compounds (Table 9). Similarly to the results reported for dppe and dppp , the differences found in the evolution of $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$ and $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ (**1**) in CH_2Cl_2 do not find translation in the calculated thermodynamic values. Hence, it is reasonable to conclude that the differences observed arise from a combination of thermodynamic and kinetic factors.

The set of reactions triggered by the protonation of the $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ core in complex $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$ has been the object of recent studies.^{5b} The final products of this multistep process depend on the coordinating ability of the conjugate base of the protic acid. Thus, protonation with HCl leads to the formation

Table 9 Calculated reaction energies (kJ mol^{-1}) corresponding to the evolution of $[\text{Pt}_2(\text{dhae})_2(\mu\text{-S})_2]$ and $[\text{Pt}_2(\text{dhpe})_2(\mu\text{-S})_2]^*$ in CH_2Cl_2

Reaction	L = dhae	L = dhpe
$[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2] + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SCH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$	+6.7	+6.7
$[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SCH}_2\text{Cl})]\text{Cl} \rightarrow [\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)]\text{Cl}_2$	+180.2	+185.6
$[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{PtCl}_2\text{L}_2] + [\text{PtL}_2(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)]$	-287.6	-296.4
Total	-100.7	-104.1

* Ref. 4

of a mixture of $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$ and $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]\text{Cl}_2$, but only to $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2](\text{ClO}_4)_2$ if HClO_4 is the source of protons.

Present results obtained on the reactivity of **1** towards the same protic acids (Fig. 11) evidence a comparable behaviour for the arsine analogue, $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ (**1**), as depicted in Scheme 4.

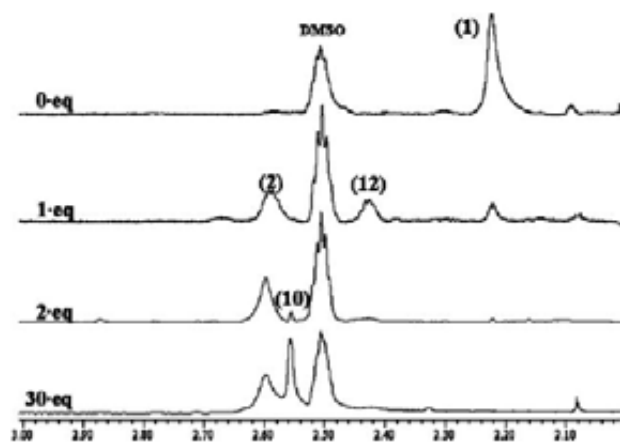


Fig. 11 Evolution of **1** with HCl as a function of the number of equivalents of acid added. Monitored by ^1H NMR in d_6 -DMSO solution.

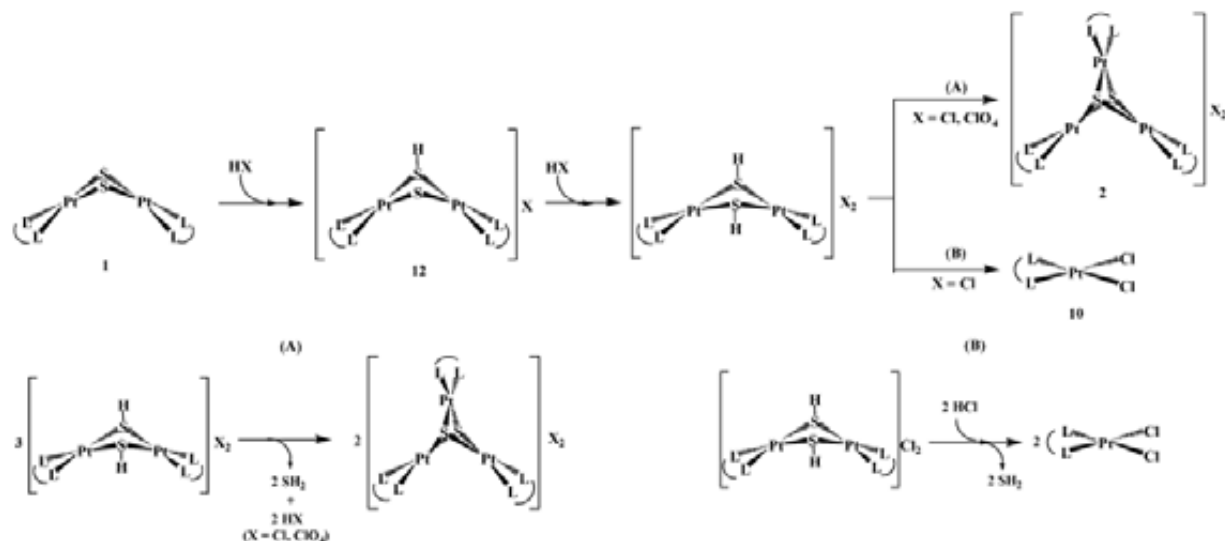
Addition of one equivalent of acid (HCl or HClO_4) to a solution of **1** in acetonitrile affords a mixture consisting of monoprotonated $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]^+$ (**12**) and trinuclear $[\text{Pt}_3(\text{dpae})_3(\mu\text{-S})_2]^+$ (**2**) species coexisting with unaltered starting complex **1**. Unlike **2**, which had been isolated (Tables 1 and 5) and thus could be easily identified in solution, **12** could only be characterized by means of ESI-MS and ^1H NMR data (Table 1). Moreover, on the basis of previous results^{5b} complex **2** should

form from the evolution of a diprotonated $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-SH})_2]^{2+}$ species that was undetected among these reactions. On the other hand, addition of two or more equivalents of HClO_4 or HCl results in the total conversion of **1** to **2**. Remarkably, addition of an excess of HCl over 30 equivalents causes formation of the monometallic complex $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$ (**10**), which coexists with **2** in the final solution.

Despite the fact that the reaction of $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ in the presence of protic acids leads eventually to complexes of formula $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$ and $[\text{Pt}_3\text{L}_6(\mu\text{-S})_2]^{2+}$, $\text{L}_2 = \text{dppe}$ or dpae , some differences observed during this evolution deserve consideration. The first one refers to the different stability of the monoprotonated species $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]^+$, which rapidly evolves to the final products if $\text{L}_2 = \text{dpae}$, but instead, for $\text{L}_2 = \text{dppe}$, the same reaction requires a significant excess of acid. This different stability is consistent with the fact that only $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]^+$ has been isolated and structurally characterized by X-ray diffraction.

The second difference refers to the preference for the formation of $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$ over $[\text{Pt}_3\text{L}_6(\mu\text{-S})_2]^{2+}$ as a result of the reaction of $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ with HCl. Thus, for $\text{L}_2 = \text{dppe}$, $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$ is usually the major product. In contrast, the reaction of **1** with HCl yields the trimetallic compound **2** almost exclusively. These findings indicate that the type of cleavage undergone by the $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-SH})_2\}$ ring in the intermediate diprotonated species formed in the reaction of $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ with HCl (Scheme 4) occur differently. The breakage of this ring is preferentially symmetrical for $\text{L}_2 = \text{dpae}$ and asymmetrical for dppe . As already discussed,^{5b} an asymmetric cleavage leads to an equimolar mixture of $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$ and $[\text{PtL}_2(\text{SH})_2]$, while if it occurs symmetrically it leads to two $[\text{PtClL}_2(\text{SH})]$ species that eventually give rise to the trinuclear $[\text{Pt}_3\text{L}_6(\mu\text{-S})_2]^{2+}$ complex.

DFT calculations have allowed comparison of the thermodynamic feasibility for the formation of $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$ or $[\text{Pt}_3\text{L}_6(\mu\text{-S})_2]^{2+}$ as a function of $\text{L}_2 = \text{dppe}$ or dpae (Table 10). However, no



Scheme 4

Table 10 Calculated energies (kJ mol^{-1}) corresponding to the reaction of $[\text{Pt}_2(\text{dhae})_2(\mu\text{-S})_2]$ and $[\text{Pt}_2(\text{dhpe})_2(\mu\text{-S})_2]$ ^{5b} with HCl in CH_3CN solution

Reaction	L = dhae	L = dhpe
$[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2] + \text{HCl} \rightarrow [\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]\text{Cl}$	-10.45	-19.65
$[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow [\text{Pt}_3\text{L}_6(\mu\text{-SH})_2]\text{Cl}_2$	+73.15	+71.9
	(+62.7) ^a	(+52.25) ^a
$[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-SH})_2]\text{Cl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2[\text{PtCl}_2\text{L}_2] + 2\text{SH}_2$	-223.6	-232.8
	(-160.9) ^a	(-180.6) ^a
$3[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-SH})_2]\text{Cl}_2 \rightarrow 2[\text{Pt}_3\text{L}_6(\mu\text{-S})_2]\text{Cl}_2 + 2\text{SH}_2 + 2\text{HCl}$	-81.9 ^b	-78.2 ^b
	(-19.2) ^a	(-25.9) ^a

^a Relative energy per dimer $\{\text{Pt}_2\}$. ^b Per mol of $[\text{Pt}_3\text{L}_6(\mu\text{-SH})_2]\text{Cl}_2$.

significant differences have been found in the thermodynamics of these processes. Thus, as already observed for the reaction with CH_2Cl_2 , not only thermodynamic but also kinetic factors have to be taken into account in order to explain the differences observed in the reaction of $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$ and $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ (**1**) with HCl . Notwithstanding this, the calculations reflect a subtle decrease in the basicity of **1** with respect to $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$, the reaction energy of the first protonation being 9.2 kJ mol^{-1} less favourable in the case of **1**. This decrease in basicity of the $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ core when it is bound to arsine ligands is consistent with the electrochemical properties of **1** as well as with the structural features of the corresponding metal derivatives.

Overall, comparison of the structural parameters of the pentanuclear derivatives and the electrochemical data obtained for complexes $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})\text{PtL}_2]$, $\text{L}_2 = \text{dppe}$ and dpae , indicate that the sulfur atoms of the $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ core are less basic with the diarsine than with the diphosphine terminal ligands. On this basis, the first functionalization of the $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ ring by reaction of $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})\text{PtL}_2]$ with CH_2Cl_2 or protic acids, *i.e.* the formation of $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SCH}_2\text{Cl})\text{Cl}]$ or $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]^+$, should be less favoured for $\text{L} = \text{arsine}$. However, the previous reactions proceed extensively and rapidly in all cases, and thus the previous order of basicity cannot be corroborated. Notwithstanding this, the species first formed by activation of the $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ core, *via* alkylation or protonation, seem to be more reactive if diarsine is the terminal ligand.

Conclusion

All data presented in this work reveal that the substitution of phosphorus by arsenic as donor atom in complexes of formula $[\text{Pt}_2(\text{Ph}_2\text{X}(\text{CH}_2)_2\text{XPh}_2)_2(\mu\text{-S})_2]$ is a main factor influencing the chemical features of the $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ core. Thus, from a structural point of view, the lower *trans* influence of the arsine ligand entails a decrease in the Pt–S distance in $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ with respect to that observed for $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$. This effect also implies an increase of the M–S distances in complexes $[\text{M}\{\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2\}]^+$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) when the diarsine dpae is used as terminal ligand instead of the diphosphine dppe . The latter findings show that the metalloligand $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2]$ has a weaker interaction with the heterometal M when $\text{L}_2 = \text{diarsine}$, and account for the distinct coordination geometries observed for the mercury centre in $[\text{Hg}\{\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2\}]^+$ for $\text{L}_2 = \text{dppe}, \text{dpae}$.

Additional evidence for the decrease in basicity of the $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ core associated to the use of arsines as terminal ligands comes from its electrochemical characterization. Hence, the first monoelectronic oxidation observed for $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2]$ complexes appears at a slightly higher potential if $\text{L}_2 = \text{diarsine}$, thus indicating a major resistance to oxidation. In contrast, the second monoelectronic oxidation appears at lower potentials when $\text{L}_2 = \text{diarsine}$, which indicates that the final dioxidized product is more stabilized by diarsine than by diphosphine ligands. If assuming that the dioxidized product contains a bridging disulfide ligand, the extra stabilization provided by diarsines is consistent with recent theoretical findings.

A different chemical evolution of $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2]$ in the presence of CH_2Cl_2 or protons has also been observed depending on $\text{L}_2 = \text{dppe}$ or dpae . According to the above mentioned data, the first functionalization of the $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ core by means of its reaction with CH_2Cl_2 or protic acids, *i.e.* the formation of $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]^+$ or $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SCH}_2\text{Cl})]^+$, should be less favourable for $\text{L}_2 = \text{dpae}$. However, further evolution of these monofunctionalized species is boosted if arsine is used as terminal ligand.

Overall, the rich and diverse chemistry of $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$ complexes has been extended by taking advantage of the influence of the terminal ligands on the reactivity of the $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ core.

Acknowledgements

This research was supported by the Ministerio de Educación y Ciencia (MEC, Spain, Grants CTQ2004–01463, BQU2003–05457 and BQU2002–04110–CO2–02). FNV is indebted to MEC for a pre-doctoral scholarship. We are grateful to Dr J. Vidal from ICMAB and Dr J. Sola from UAB for the EPR measurements, Dr A. L. Llamas and Dr B. Dacuña from USC for crystal structure determination, R. Gesto from USC for Hg NMR measurements, and F. Cárdenas from UB for Cd NMR measurements.

References

- P. González-Duarte, A. Lledós and R. Mas-Ballesté, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 3585.
- S.-W. A. Fong and T. S. A. Hor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 639.
- R. Mas-Ballesté, M. Capdevila, P. González-Duarte, M. Hamidi, A. Lledós, C. Mégret and D. de Montauzon, *Dalton Trans.*, 2004, 706.
- R. Mas-Ballesté, M. Capdevila, P. A. Champkin, W. Clegg, R. A. Coxall, A. Lledós, C. Mégret and P. González-Duarte, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 3218.
- (a) G. Aullón, M. Capdevila, W. Clegg, P. González-Duarte, A. Lledós and R. Mas-Ballesté, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 2776; (b) R. Mas-Ballesté, G. Aullón, P. A. Champkin, W. Clegg, C. Mégret, P. González-Duarte and A. Lledós, *Chem. Eur. J.*, 2003, 9, 5023.
- (a) M. Capdevila, Y. Carrasco, W. Clegg, R. A. Coxall, P. González-Duarte, A. Lledós, J. Sola and G. Ujaque, *Chem. Commun.*, 1998, 597; (b) M. Capdevila, Y. Carrasco, W. Clegg, R. A. Coxall, P. González-Duarte, A. Lledós and J. A. Ramírez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3103.
- (a) R. Mas-Ballesté, P. A. Champkin, W. Clegg, P. González-Duarte, A. Lledós and G. Ujaque, *Organometallics*, 2004, 23, 2522; (b) R. Mas-Ballesté, W. Clegg, A. Lledós and P. González-Duarte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 3223.
- J. H. Downing and M. B. Smith, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, ed. J. A. McCleverty and T. J. Meyer, Elsevier Pergamon, Amsterdam, 2003, vol. 1, ch. 12, pp. 253–296.
- (a) P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek and P. Dierkes, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 2741; (b) P. B. Dias, M. E. Minas de Piedade and J. A. Martinho Simoes, *Coord. Chem. Rev.*, 1994, 135/136, 737; (c) J. R. Sowa, Jr. and R. J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 3534; (d) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, 77, 313.
- W. Levason and G. Reid, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, ed. J. A. McCleverty and T. J. Meyer, Elsevier Pergamon, Amsterdam, 2003, vol. 1, ch. 16, pp. 377–389.
- (a) A. Cingolani, Effendy, J. V. Hanna, M. Pelli, C. Pettinari, C. Santini, B. W. Skelton and A. H. White, *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 4938; (b) G. Ferguson, Y. Li, A. J. McAlees, R. McCrindle and K. Xiang, *Organometallics*, 1999, 18, 2428; (c) N. Kuznik and O. F. Wendt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 3074.
- J. R. Sowa, Jr., V. Zanotti, G. Facchin and R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 160.
- (a) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, S. J. Coles, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse and V. J. M. Scordia, *Dalton Trans.*, 2003, 3350; (b) C. Amatore, A. Bucaille, A. Fuxa, A. Jutand, G. Meyer and A. N. Ntepe, *Chem. Eur. J.*, 2001, 7, 2134; (c) V. Farina, B. Krishnan, D. R. Marshall and G. P. Roth, *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 5434.
- (a) R. A. Cipriano, W. Levason, R. A. S. Mould, D. Plechter and M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 2609; (b) W. Levason, S. R. Preece and C. S. Frampton, *Polyhedron*, 1996, 15, 2719; (c) N. R. Champness, W. Levason, S. R. Preece, M. Webster and C. S. Frampton, *Inorg. Chim. Acta*, 1996, 244, 65; (d) N. J. Holmes, W. Levason and M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 4223; (e) B. D. Yeomans, D. G. Humphrey and G. A. Heath, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 4153.
- A. Y. Timoshkin, A. V. Suvorov, H. F. Bettinger and H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 5687.
- P. H. M. Budzeelar, *gNMR V4.0.1*, Cherrwell Scientific Publishing Ltd., Oxford, UK, 1997.
- A. Habtemariam, B. Watchman, B. S. Potter, R. Palmer, S. Parsons, A. Parkin and P. J. Sadler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1306.
- G. M. Sheldrick, *SADABS*, Area-Detector Absorption Correction. Siemens Industrial Automation Inc., Madison, WI, 1996.

- 19 G. M. Sheldrick, *SHELX-97 (SHELXS-97 and SHELXL-97), Programs for Crystal Structure Analysis*, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Germany, 1998.
- 20 P. van der Sluis and A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1990, **46**, 194; A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 7.
- 21 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian98 (Revision A.7)*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- 22 (a) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785; (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648; (c) P. J. Stephens, F. J. Delvin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623.
- 23 (a) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299; (b) W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 284.
- 24 A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegman, A. Veldkamp and G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **208**, 237.
- 25 W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257.
- 26 (a) C. Amovilli, V. Barone, R. Cammi, E. Cancès, M. Cossi, B. Mennucci, C. S. Pomelli and J. Tomasi, *Adv. Quant. Chem.*, 1998, **32**, 227; (b) J. Tomasi and M. Persico, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2027.
- 27 S. Otto and M. H. Johansson, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **329**, 135.
- 28 S. Otto and A. J. Muller, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 2001, **57**, 1405.
- 29 G. Aullón, M. Hamidi, A. Lledós and S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3702.
- 30 K. Matsumoto, K. Takahashi, M. Ikuzawa, H. Kimoto and S. Okeya, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **281**, 174.



Artículo 2

Autores: Fernando Novio, Pilar González-Duarte, Agustí Lledós, Rubén Mas-Ballesté.

Título: *Reaction chemistry of complexes containing Pt-H, Pt-SH or Pt-S fragments: from their apparent simplicity to the maze of reactions underlying their interconversion*

Revista: *Chemistry an European Journal*

Año: 2007 **Vol./páginas:** 13 / 1047-1063

Reaction Chemistry of Complexes Containing Pt–H, Pt–SH, or Pt–S Fragments: From Their Apparent Simplicity to the Maze of Reactions Underlying Their Interconversion

Fernando Novio, Pilar González-Duarte,* Agustí Lledós,* and Rubén Mas-Ballesté^[a]

Abstract: The relevance of platinum in the reaction of thiophene and derivatives with homogeneous transition-metal complexes as models for hydrodesulfurization has led us to the study of the reaction chemistry of complexes containing Pt–H, Pt–SH, and Pt–S fragments. Exploration of the reactions triggered by addition of controlled amounts of Na₂S or NaSH to [Pt₂(H)₂(μ-H)(dppp)₂]ClO₄ (**1**) has provided evidence of the formation of complexes [Pt₂(μ-H)(μ-S)(dppp)₂]ClO₄ (**2**), [Pt(H)(SH)(dppp)] (**3**), [Pt₂(μ-S)₂(dppp)₂] (**4**), [Pt₂(μ-S)(dppp)₂] (**5**) and [Pt(SH)₂(dppp)], in which dppp denotes 1,3-bis(diphenylphosphanyl)propane. Consequently, complexes **1**, **2**, and **5** as well as the already reported **3**,

4, and [Pt(SH)₂(dppp)] have been obtained and fully characterized spectroscopically. Also the crystal structures of **1** and **2** have been solved. Complexes **1–5** constitute the main framework of the network of reactions that account for the evolution of **1** under various experimental conditions as shown in Scheme 1. Apparently, this network has complexes **2** and **4** as dead-ends. However, their reciprocal interconversion by means of the replacement of one bridging hydride or sulfide ligand in the respective {Pt(μ-H)(μ-S)Pt} and

{Pt(μ-S)₂Pt} cores enables the closure of the reaction cycle involving complexes **1–5**. Theoretical calculations support the existence of the undetected intermediates proposed for conversion from **1** to **2** and from **3** to **2** and also account for the fluxional behavior of **1** in solution. The intermediates proposed are consistent with the experimental results obtained in comparable reactions carried out with labeled reagents, which have provided evidence that complex **1** is the source of the hydride ligands in complexes **2** and **3**. Overall, our results show the strong dependence on the experimental conditions for the formation of complexes **1–5** as well as for their further conversion in solution.

Keywords: hydride ligands • phosphane ligands • platinum • S ligands • structure elucidation

Introduction

The removal of sulfur from petroleum feedstock is one of the most extensively investigated industrial processes.^[1] Over the past decade, interest in this process has been fueled by new legislation directed at reducing the current sulfur levels of 300–500 ppm in gasoline and diesel,^[2] and also by the need to avoid poisoning of the precious metal-based catalysts that are used in producing high octane gasoline. Hydrodesulfurization (HDS) is the commonly used

commercial process for removing sulfur from organosulfur compounds that are present in petroleum distillates; this involves a reaction with hydrogen gas (up to 200 atm pressure) at temperatures of 300–450 °C over a heterogeneous catalyst such as cobalt–molybdenum sulfide species supported on alumina.^[3] Interestingly, despite the widespread use of HDS for many years, the mechanism of the reactions involved is still a matter of debate. In order to understand how the reactants are absorbed and react on the catalyst surface under the conditions used for HDS, the study of the reaction of thiophene and derivatives with homogeneous transition-metal complexes has been considered a good strategy.^[4] Although model studies represent very different situations to those used in the commercial HDS process, the insights obtained have proven highly valuable, as summarized by Angelici in an earlier review.^[5] Complexes of platinum group metals have been particularly useful to this end, showing very high HDS activity.^[6]

[a] Dipl.-Chem. F. Novio, Prof. Dr. P. González-Duarte, Prof. Dr. A. Lledós, Dr. R. Mas-Ballesté
Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona
08193 Bellaterra, Barcelona (Spain)
Fax: (+34) 935-813-101
E-mail: Pilar.Gonzalez.Duarte@uab.es
agusti@klingon.uab.es

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.chemurj.org/> or from the author.

Outstanding features can be deduced from the various approaches developed to provide information about platinum-mediated desulfurization of thiophene (T), benzothiophene (BT) and dibenzothiophene (DBT) and related compounds. These can be summarized as follows:

- 1) Essentially electron-rich Pt⁰ and also Pt^I complexes have been assayed
- 2) The first step of the HDS reaction usually leads to the insertion of platinum into the C–S bond and therefore to the formation of a six-membered thiaplatinacycle of general formula [Pt(η²-S,C-C_aH_bS)(P)₂] (P = phosphane; for T, a = b = 4; for BT, a = 8, b = 6; for BDT, a = 12, b = 8).^[7]
- 3) The presence of protonic acids causes degradation of the thiaplatinacycle without achieving desulfurization of the initially coordinated organosulfur ligand; thus, acids with noncoordinating anions give rise to cleavage of the Pt–C bond and yield dinuclear thiolate complexes of formula [Pt₂(μ-SR)₂P₄]²⁺, while the reaction with HCl cleaves both the Pt–C and Pt–S bonds to afford the very stable

[PtCl₂P₂] species together with thiols and/or other sulfur-containing organic compounds.^[8]

- 4) In contrast, conversion of thiaplatinacycle over time^[9] or its further reaction with various hydrides^[7a,d] causes cleavage of the Pt–S–C linkage at the S–C bond thus leading to the formation of dinuclear [Pt₂(μ-S)₂P₄]^[9] or [Pt₂(μ-S)(P∩P)₂]^[7d] or mononuclear [Pt(H)(SH)P₂] species,^[7a] which evidently involve desulfurization of the organic ligand.

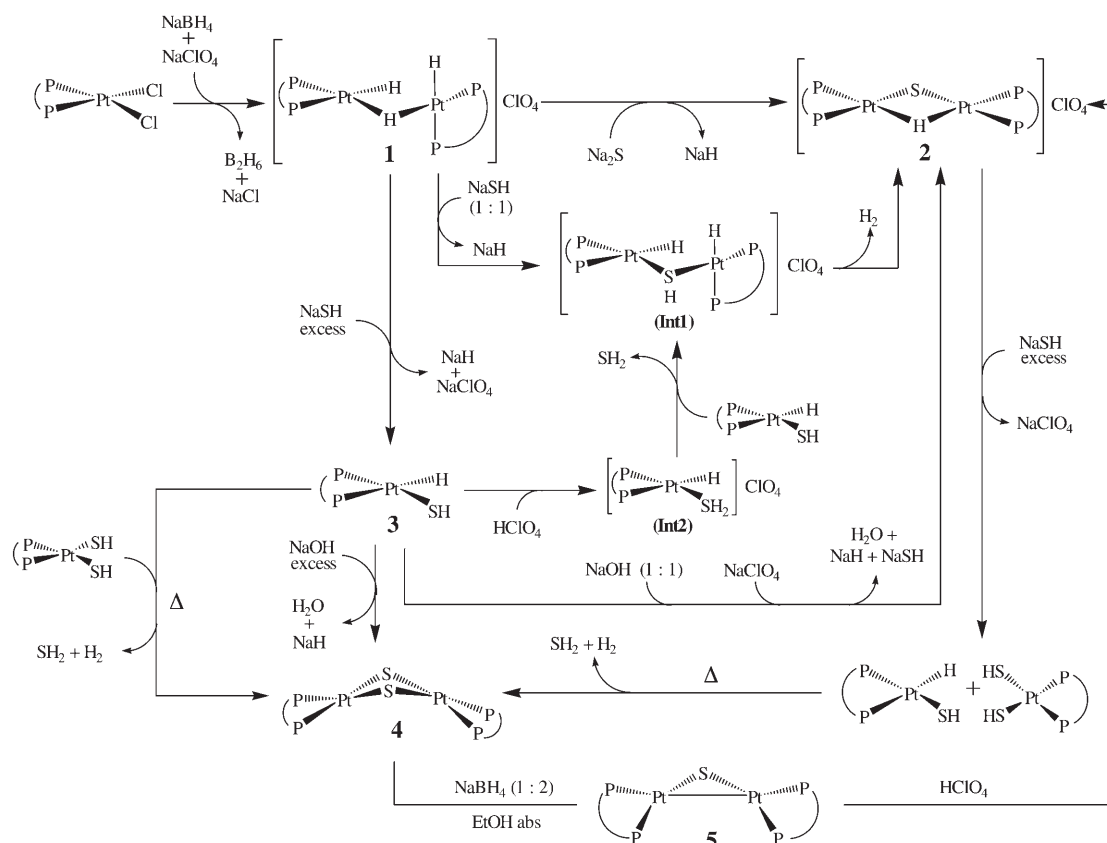
These platinum complexes, together with the cationic species [Pt₂(μ-H)(μ-S)(P∩P)₂]⁺ that was characterized in our lab as a result of the activation of the C–S(thiolate) bond,^[10] find a parallel in Ni-mediated HDS studies in which [Ni₂(μ-S)₂(P∩P)₂], [Ni₂(μ-S)(P∩P)₂], and [Ni₂(μ-H)(μ-S)(P∩P)₂]⁺ have been characterized.^[11]

The nature of the platinum complexes obtained as a result of the degradation of the thiaplatinacycles and subsequent desulfuration reactions attracted our attention, mainly because some of these complexes were also formed either within the cascade of reactions following the protonation of the {Pt₂(μ-S)₂} core^[12] or by S–C cleavage in the mononuclear thiolate complex [Pt(SR)₂(P∩P)].^[10] Understanding the rich chemistry of [Pt₂(μ-S)₂(P∩P)₂] complexes has been the aim of our research for several years.^[13] Now, taking advantage of the knowledge accumulated over this time, we have studied how [Pt₂(μ-S)₂(dppp)] (dppp = 1,3-bis(diphenylphosphanyl)propane) and other compounds that can be considered relevant to the HDS process, such as [Pt(H)(SH)(dppp)], [Pt(SH)₂(dppp)], [Pt₂(μ-S)(dppp)₂] and [Pt₂(μ-H)(μ-S)(dppp)₂]⁺, may be interrelated, taking the cationic binuclear trihydride complex [Pt₂(H)₂(μ-H)(dppp)₂]⁺ as the starting point. As shown in Scheme 1 the equilibria governing their mutual interconversion as well as the corresponding reaction pathways have been analyzed. These results not only show the remarkable diversity of the reactions undergone between complexes containing Pt–H, Pt–SH, and Pt–S fragments and their strong dependence on the experimental conditions, but also provide an adequate base for further addressing studies of platinum-mediated homogeneous hydrodesulfurization reactions.

Results and Discussion

General description of the reactivity of complexes containing Pt–H, Pt–SH, and Pt–S fragments that are obtained from [Pt₂(H)₂(μ-H)(dppp)₂]ClO₄: The set of complexes 2–5 that are obtained by the reaction of the binuclear trihydride complex [Pt₂(H)₂(μ-H)(dppp)₂]ClO₄ (1) with Na₂S or NaHS and subsequent treatment of the resulting species with protons, hydride, hydroxide, or hydrogen sulfide ions is shown in Scheme 1. This also includes the network of reactions that have been established between these complexes. Information about the progress of each reaction was obtained through monitoring the reactions as function of time by means of NMR spectroscopy and mass spectrometry mea-

Abstract in Catalan: *La importància del platí en les reaccions del tiofè i llur derivats amb complexos de metalls de transició en fase homogènia, les quals es consideren models del procés de hidrodessulfuració, ens ha dut a l'estudi de la química de complexos que contenen els fragments Pt–H, Pt–SH i Pt–S. L'exploració de les reaccions que es desencadenen per addició de quantitats controlades de Na₂S o NaSH a [Pt₂(H)₂(μ-H)(dppp)₂]ClO₄ (1) ha fet palesa la formació de [Pt₂(μ-H)(μ-S)(dppp)₂]ClO₄ (2), [Pt(H)(SH)(dppp)] (3), [Pt₂(μ-S)₂(dppp)₂] (4), [Pt₂(μ-S)(dppp)₂] (5) i [Pt(SH)₂(dppp)], on dppp representa 1,3-bis(difenilfosfanil)propà. En conseqüència, els complexos 1, 2 i 5, així com els anteriorment descrits 3, 4 i [Pt(SH)₂(dppp)], han estat sintetitzats i caracteritzats espectroscòpicament. També s'ha resolt l'estructura cristallina de 1 i 2. Els complexos 1–5 constitueixen l'esquelet bàsic del conjunt de reaccions que expliquen l'evolució de 1 sota diferents condicions experimentals, com es mostra a l'Esquema 1. Aparentment, els complexos 2 and 4 constitueixen els punts morts de la xarxa de reaccions. Ara bé, la seva interconversió recíproca, mitjançant la substitució d'un lligand pont hidrur o sulfur en els respectius cores {Pt(μ-H)(μ-S)Pt} i {Pt(μ-S)₂Pt}, permet el tancament del cicle de reaccions que uneix als complexos 1–5. Càlculs teòrics donen suport a l'existència de espècies intermediàries no detectades, les quals s'han proposat per la conversió de 1 a 2 i de 3 a 2, i també justifiquen el comportament fluxional de 1 en solució. La naturalesa de les espècies intermediàries proposades està d'acord amb els resultats experimentals obtinguts en reaccions anàlogues amb reactius marcats isotòpicament, les quals han fet palès que 1 és la font dels lligands hidrur presents en els complexos 2 i 3. En conjunt, els nostres resultats mostren que tant la formació dels complexos 1–5 com la seva evolució en solució són fortament dependents de les condicions experimentals.*



Scheme 1. Reactions pathways from **1** to **2–5** and corresponding interconversion reactions. All platinum complexes have been isolated and characterized. The nature of the undetected intermediate species **Int1** and **Int2** is based on theoretical calculations and it is consistent with the reactions carried out with labeled reagents.

measurements. These data made it possible not only to detect and make a preliminary identification of a new complex, but also to establish the optimal conditions for its synthesis, which, in turn, enabled its full characterization. In general, the disappearance of the starting complex was concomitant with the formation of the product without detection of inter-

mediate species. Details of all these reactions, the theoretical studies that support the undetected intermediates proposed and the results of comparable reactions carried out with labeled reagents are discussed below. Main spectroscopic data of all platinum complexes are given in Table 1. The various experimental conditions under which the reac-

Table 1. ESI MS and NMR^[a] data for the platinum complexes involved in Scheme 1.

	<i>m/z</i> (calcd mass)	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J(\text{H,Pt})$ [Hz]	$^2J(\text{H,P})$ [Hz]	$^2J(\text{P,Pt})$ [Hz]	$^1J(\text{P,Pt})$ [Hz]	$J(\text{P,P})$ [Hz]	$\delta(^{195}\text{Pt})$ ^[b] [ppm]	Ref.
[PtCl ₂ (dppp)]	642.9 (643) ^[c]	-3.7	-	-	-	-	3408	-	-4505	[20]
1	1217.7 (1217) ^[d]	10.2	-3.67	458.8	40.0	173.6	2914	7.7	-4976 ^[e]	[15]
2	1248.3 (1248) ^[d]	-6.3 (P') -10.4 (P'')	-5.23	552.5	69.4 (P') 8.0 (P'')	47 (P') 28 (P'')	3684 (P') 2702 (P'')	33, ^[f] 6 ^[g] 65, ^[h] 0 ^[i]	-5491	this work
3	640.9 (641) ^[j]	1.0 (P') 4.0 (P'')	-3.92 (H) 0.03 (SH)	936.8	195.1 (P') 10.7 (P'')	-	3068 (P') 1747 (P'')	23.0	-4889	[16b]
4	1279.7 (1279)	-0.1	-	-	-	-	2615	-	-4370.5	[20]
5	1248.3 ^[k] (1248)	-6.8 (P') -1.3 (P'')	-	-	-	60 (P') 28 (P'')	3147 (P') 2288 (P'')	-28, ^[l] 6 ^[m] 15, ^[n] 10 ^[o]	-4315.5	this work
[Pt(SH) ₂ (dppp)]	640.1 (640) ^[p]	-1.30	-1.00	-	-	-	2768	-	-4791	[12b]

[a] Solvents in NMR measurements: **1**, **2**, **3** in CD₃Cl; [PtCl₂(dppp)], **4**, **5**, [Pt(SH)₂(dppp)] in [D₆]DMSO. P' and P'' denote phosphorus atoms in *cis* or *trans* position to sulfur, respectively. [b] ¹⁹⁵Pt NMR data for all complexes is unreported. [c] Calcd mass for [PtCl(dppp)]⁺ ion. [d] Calcd mass for the cation of the corresponding complex. [e] In CD₂Cl₂. [f] ²J(P',P''). [g] ³J(P'',P''). [h] ³J(P',P'). [i] ³J(P',P''). [j] Calcd mass for [Pt(H)(SH)(dppp)]⁺. [k] Consistent with the reaction observed for **5** with HClO₄, the species detected by ESI-MS corresponds to the cation of complex **2**. [l] ²J(P',P''). [m] ³J(P',P''). [n] ³J(P',P'). [o] ³J(P',P''). [p] Calcd mass for [Pt(SH)(dppp)]⁺.

tions were monitored by NMR spectroscopy and mass spectrometry are shown in Table 2. Analogous information for the reactions involving deuterated compounds is summarized in Table 3.

Table 2. Reaction conditions and complex species formed throughout different processes at room temperature as deduced by NMR and ESI MS data.

Reagents	Solvent	Molar ratio ^[a]	Time [h] ^[b]	Yield [%]	Identified species
1 + Na ₂ S·9H ₂ O	C ₆ H ₆	1:2	6	85	2
1 + NaSH	C ₆ H ₆	1:1	8	70	2
		1:15	3	75	3
2 + NaSH	C ₆ H ₆ ^[c]	1:2	12	45	4
	C ₆ H ₆	1:10	12	71	3 + [Pt(SH) ₂ (dppp)]
2 + HClO ₄ ^[d]	CH ₃ CN	1:1			no reaction
		1:20			no reaction
3 + HClO ₄ ^[d]	CH ₃ CN	1:1	1	80	2
		1:10	0.25	68	2
3 + NaOH ^[e]	CH ₃ CN	1:1	2	72	2
3 + NaOH ^[f]	CH ₃ CN	1:10	2	70	4
3 + [Pt(SH) ₂ (dppp)]	C ₆ H ₆ ^[c]	1:1	12	63	4
4 + NaBH ₄	EtOH abs.	1:4	6	85	5
5 + HClO ₄ ^[d]	CH ₃ CN ^[g]	1:1.5	2	74	2

[a] Platinum complex to reagent molar ratio. [b] Reaction time for maximum yield. [c] Reflux temperature. [d] 12 M HClO₄. [e] 2 M NaOH. [f] 4 M NaOH. [g] The same results are obtained in EtOH solvent.

Table 3. Ancillary reactions with deuterated reagents monitored by ³¹P, ¹H, and ²H NMR: experimental conditions and corresponding products.

Reagents ^[a]	Solvent	Molar ratio ^[b]	Time [h] ^[c]	Identified species	Yield ^[d] [%]
1d + Na ₂ S	C ₆ H ₆	1:2	6	[D] 2d	86
1 + Na ₂ S + D ₂ O	C ₆ H ₆	1:2	6	pure 2	0
1d + NaSH	C ₆ H ₆	1:1	8	[D] 2d	78
		1:15	3	[D] 3d	82
3d + HClO ₄ ^[e]	CH ₃ CN	1:1	1	[D] 2d	79
		1:10	0.25	[D] 2d	71
3d + NaOH ^[f]	CH ₃ CN	1:1	2	[D] 2d	80
2d + H ₂ O	CH ₃ CN	1:20		no reaction	
2 + D ₂ O	CH ₃ CN	1:20		no reaction	

[a] Details of the synthesis of **1d–3d** as well as their main ¹H and ²H NMR features are given in the Experimental Section. All reactions were performed at room temperature. [b] Platinum complex to reagent molar ratio. [c] Reaction time for complete disappearance of the starting platinum complex. [d] The percentage of moles of deuterated species with respect to the sum of deuterated and non deuterated compound. In all reactions the deuterium transferred from the reagent to the product is within the range of 87–98%. [e] 12 M HClO₄. [f] 2 M NaOH.

Complex **1** was synthesized in high yields by using a one-pot reaction procedure that involves the mixing of [PtCl₂(dppp)₂] and NaBH₄ at a 1:2 molar ratio in ethanol at room temperature and the subsequent addition of NaClO₄. The same procedure with NaBD₄ at a 1:4 molar ratio afforded the deuterated analogue **1d** in 72% yield. On the basis of ¹H and ²H NMR data complex **1d** encloses an isotopic mixture of the {PtD₃Pt}, {PtD₂HPT}, and {PtDH₂Pt} fragments in 75:15:10 molar ratios (see Experimental Section). This data shows that the resulting stoichiometry for the core of **1d** is

{Pt₂D_{2.65}H_{0.35}}, or that the deuterium to hydrogen content in this complex is 88:12.

The synthetic procedure we followed to obtain **1** has already been reported for the [Pt₂(H)₃(dcype)₂]X (dcype = 1,2-bis(dicyclohexylphosphanyl)ethane; X = BF₄, Cl, OH, and BPh₄) analogues,^[14] and affords much better yields than the two synthetic alternatives used to obtain [Pt₂(H)₃(dppp)₂]BF₄,^[15] which includes the same diphosphane ligand as **1**. Addition of the sodium salts of BF₄⁻, BPh₄⁻, or PF₆⁻ instead of ClO₄⁻ led us to unsatisfactory yields, and that of Cl⁻ reversed the reaction by causing formation of the starting complex [PtCl₂(dppp)]. The X-ray structure of the binuclear trihydridocation of **1** and the theoretical calculations that account for its fluxional behavior in solution are described in the next section.

The reaction of **1** with Na₂S·9H₂O at a 1:2 molar ratio in benzene solution (Table 2), or alternatively with anhydrous Na₂S in the presence of D₂O (Table 3), affords **2** in high yield, the X-ray structure of which, described below, has enabled identification of the unusual {Pt(μ-H)(μ-S)Pt} core. To ascertain the source of the bridging hydrogen ligand in **2**, complex **1** was replaced by **1d** in the reaction with anhydrous Na₂S (Table 3). On the basis of NMR data, the product thus obtained includes a {Pt(μ-D)(μ-S)Pt} core and corresponds to the deuterated analogue [D]**2d**, which remains unaffected after addition of water. These results show that the {Pt₂H₃} core in complex **1** is the only source of the bridging hydride ligand in the {Pt(μ-H)(μ-S)Pt} core of **2**. Despite its remarkable stability in the solid phase and in solution even in the presence of acids or bases, the only precedents of this core reduce to [Pt₂(μ-H)(μ-S)(dppe)₂]⁺ (dppe = 1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethane)^[10] and [Ni₂(μ-H)(μ-S)(dippe)₂]⁺ (dippe = 1,2-bis(diisopropylphosphanyl)ethane).^[11] However, the formation of [Pt₂(μ-H)(μ-S)(dppe)₂]⁺ was due to the result of a serendipitous preparation and the presence of the bridging sulfide was attributed to the S–C bond cleavage of the aminothiolate ligand in the starting complex [Pt(SC₃H₉NMe)₂(dppe)]. On the one hand, the synthesis reported here for **2** provides a reproducible method to obtain the {Pt(μ-H)(μ-S)Pt} core with phosphine terminal ligands. On the other hand, the corresponding spectroscopic parameters enable identification of the formation of such a core as the result of reactions that may involve activation of the S–C bond.

Another method for obtaining **2** from **1** is reaction with NaSH at a 1:1 molar ratio. Monitoring of this reaction by ³¹P and ¹H NMR spectroscopy gave no evidence of inter-

mediate species and thus formation of known mononuclear complexes such as **3** and/or $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{dppp})]^{[12a]}$ was discarded. On this basis, it seems reasonable to propose the pathway shown in Scheme 1, the first step of which would consist of the substitution of a bridging hydride in **1** by the hydrogensulfide anion. Then, the intermediate $[\text{Pt}_2(\text{H})_2(\mu\text{-SH})(\text{dppp})_2]^+$ (**Int1**) thus formed would convert rapidly into **2**. This could occur by means of an intramolecular acid–base reaction between one remaining terminal hydride ligand and the proton of the SH^- group. On the one hand, this proposal is consistent with the results obtained in the reaction of **1d** with NaSH at a 1:1 molar ratio. This reaction affords **2d** (Table 3) and thus shows that the $\{\text{Pt}_2\text{H}_3\}$ core and not the hydrogensulfide anion is the source of the bridging hydrogen ligand in **2**. On the other hand, thermodynamic viability of this proposal has been corroborated by the theoretical calculations discussed below.

Interestingly, if complex **1** is treated with excess NaSH, instead of a 1:1 molar ratio, the reaction affords **3** in high yield, a mononuclear platinum(II) complex, which, on the basis of NMR data, contains the $\{\text{Pt}(\text{SH})(\text{H})\}$ fragment. It is also remarkable that the reaction of **1d** with excess NaSH yields the **[D]3d** analogue that contains the $\{\text{Pt}(\text{SH})(\text{D})\}$ fragment (Table 3). Under inert atmosphere complex **3** is highly stable not only in the solid phase, but also in benzene at reflux temperature. This stability indicates that although both H^- and SH^- ligands are bound to the same platinum atom they do not undergo the intramolecular acid–base reaction that could lead to **4** by the mechanism proposed above for the conversion of the intermediate $[\text{Pt}_2(\text{H})_2(\mu\text{-SH})(\text{dppp})_2]\text{ClO}_4$ species. Notwithstanding this stability, our attempts to obtain single crystals of **3** were unsuccessful. This is consistent with the fact that while complexes of the same formula have been synthesized as a result of the oxidative–addition reaction of SH_2 ^[16] or thiophene^[7a] to zero-valent platinum compounds or by the reaction of chloro complexes of Pt^{II} with NaSH,^[17] their X-ray structures are unreported. Under open atmosphere, the monitoring of solutions of **3** by ³¹P NMR spectroscopy and ESI MS shows the slow appearance of the dinuclear complex **2**.

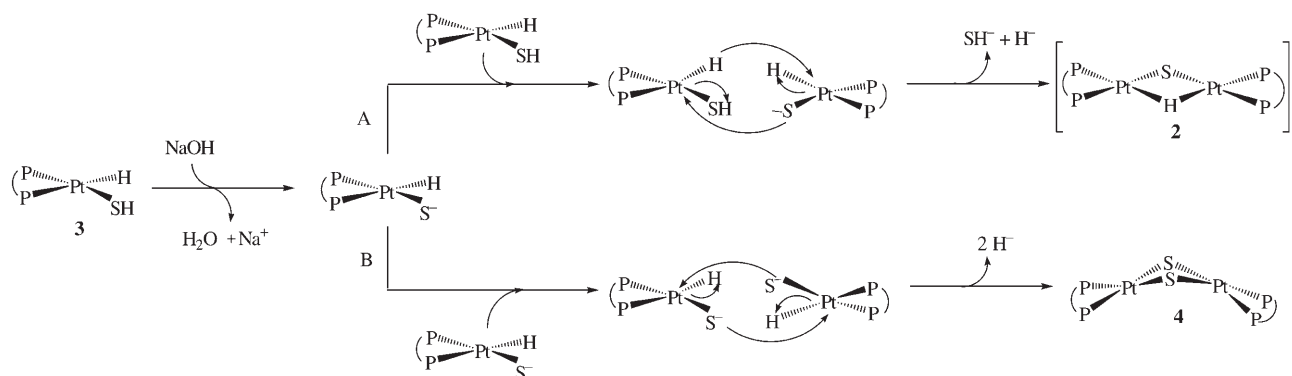
The stability of **3** under inert atmosphere contrasts with the richness of its chemistry in the presence of acids or bases, which probably stems from the amphoteric behavior of the SH ligand bound to platinum. Thus, **3** reacts with both HClO_4 and NaOH, and in the latter case, depending on the complex to base molar ratio, the reaction affords different products.

The reaction of **3** with HClO_4 in acetonitrile yields **2** quantitatively. Monitoring this reaction by ¹H and ³¹P NMR spectroscopy, we were unable to detect any intermediate species. However, the reactions of **3d** with HClO_4 at 1:1 and 1:10 molar ratio afforded **2d** (Table 3), which is consistent with the protonation of the SH group and its subsequent leaving as an SH_2 compound. These results and theoretical calculations showing that in **3** the hydrogensulfide ligand is more basic than the hydride together with other theoretical data described below are consistent with the three-step

pathway depicted in Scheme 1. The first involves the protonation of the SH ligand in **3** to give the unknown $[\text{Pt}(\text{H})(\text{SH}_2)(\text{dppp})]^+$ ion (**Int2**), then this species rapidly dimerizes with the remaining unprotonated fraction of **3** to afford the intermediate $[\text{Pt}_2(\text{H})_2(\mu\text{-SH})(\text{dppp})_2]\text{ClO}_4$ (**Int1**) complex, which eventually converts into **2**. The first two steps are corroborated by the reaction of **3** with HCl instead of HClO_4 . Therefore, the slow addition of one equivalent of HCl to **3** enables identification of the already known $[\text{PtCl}(\text{H})(\text{dppp})]$ complex^[18] as an intermediate species in the reaction that eventually leads to **2**. Formation of $[\text{PtCl}(\text{H})(\text{dppp})]$ can be attributed to the binding properties of the chloride ion, which, unlike ClO_4^- , causes the replacement of SH_2 in the $[\text{Pt}(\text{H})(\text{SH}_2)(\text{dppp})]^+$ cation. The subsequent conversion of $[\text{PtCl}(\text{H})(\text{dppp})]$ could take place in accordance with the reported reaction between $[\text{PtCl}(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$ and $[\text{Pt}(\text{H})(\text{SH})(\text{PEt}_3)_2]$, which affords $[(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{H})(\mu\text{-SH})(\text{H})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]^+$.^[19] The reason why this last complex has been isolated, while its dppp analogue has been undetected, and presumably converts into **2** with the concomitant release of H_2 , must be related to the different nature of the phosphane ligands. In contrast to the slow reaction with moderate amounts of HCl, the fast addition of excess HCl to **3** immediately leads to the starting $[\text{PtCl}_2(\text{dppp})]$ complex.

The reaction of **3** with NaOH in acetonitrile shows exceptional features as it leads to **2** if performed at a 1:1 molar ratio, but to **4** with excess NaOH (1:10), in both cases with high yields (about 70%). The monitoring of these reactions by NMR spectroscopy and ESI MS provides no evidence of intermediate species, but shows that the disappearance of **3** is concomitant with the formation of either **2** or **4**, depending on the reaction conditions. The spectroscopic data of the former is described in this work and those of the latter, already obtained by the reaction of $[\text{PtCl}_2(\text{dppp})]$ with $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, have been reported elsewhere.^[20] On the basis of DFT calculations the proposed reaction pathways from **3** to either **2** or **4** are shown in Scheme 2. The first step, which involves deprotonation of the SH ligand in **3**, is common in both pathways. From this stage there are two possibilities. In one, the intermediate $[\text{Pt}(\text{H})(\text{S})(\text{dppp})]^-$ species reacts with itself, which occurs in the reaction where excess of NaOH is present. In the other pathway the $[\text{Pt}(\text{H})(\text{S})(\text{dppp})]^-$ species reacts with **3** as in this case the amount of base added has enabled deprotonation of only a fraction of the initial complex. The reaction of two $[\text{Pt}(\text{H})(\text{S})(\text{dppp})]^-$ species to yield **4** probably involves the nucleophilic attack of each sulfide ligand to the platinum center of the other species, which causes displacement of the two initially bound hydride anions. In contrast, the formation of **2** would involve the nucleophilic attack of the sulfide ligand in $[\text{Pt}(\text{H})(\text{S})(\text{dppp})]^-$ to the platinum center in **3**, this being followed by the leaving of one hydrogensulfide and one hydride anion.

To obtain **4**, an alternative procedure to the addition of excess NaOH to **3** is the reaction of this complex with $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{dppp})]$ in benzene at reflux temperature. The synthesis and X-ray structural characterization of compound **4**, which we identified within the set of reactions following the



Scheme 2. Reaction pathways proposed for the reaction of **3** with NaOH at 1:1 (A) and 1:10 (B) molar ratio.

protonation of the {Pt₂S₂} core, have already been reported.^[12b] Significantly, analogue complexes such as *cis*-[Pt(SH)₂(PPh₃)₂] have been described as homogeneous catalysts in model studies for the Claus process,^[21] in which the SH₂ generated in HDS reacts with SO₂ over alumina at 300 °C to give sulfur and water.

A perspective view of the reactions described up to this point could easily suggest that complexes **2** and **4** are the dead ends of the system studied. Within this context, the mutual interconversion of the {Pt(μ-H)(μ-S)Pt} and {Pt(μ-S)₂Pt} cores posed us with a challenge. Exploration of the chemistry involved in the replacement of one bridging hydride or sulfide ligand in the dinuclear complexes **2** and **4**, respectively, provided unprecedented results and enabled the closure of an otherwise open cycle.

Treatment of **2** with slight excess of NaSH (1:2 molar ratio) in benzene at room temperature gives no reaction, but yields **4** quantitatively if the mixture is heated at reflux temperature. To elucidate the influence of the amount of NaSH and temperature in this reaction, **2** was treated with a great excess of NaSH in benzene at room temperature and the reaction monitored by ¹H and ³¹P NMR spectroscopy. This data provided evidence for the complete conversion of **2** into an equimolar mixture of **3** and [Pt(SH)₂(dppp)]. Heating the resulting solution at reflux temperature yielded **4**, as expected on the basis of the data obtained in the synthesis of **4** from **3** and [Pt(SH)₂(dppp)].

Analogously to the evolution from **2** to **4**, the reverse reaction also occurs in two steps, as the reaction of **4** with excess NaBH₄ in absolute ethanol at room temperature affords the unreported dinuclear complex **5** with very high yield. Its relatively low stability over time, even under inert atmosphere, probably accounts for the difficulties encountered for obtaining single crystals. Consistently, not one X-ray structure of complexes of formula [Pt₂(μ-S)L₄], L = phosphane, has been reported. Complex **5** has been spectroscopically characterized and its NMR parameters are consistent with data in the literature as discussed below. In addition, closely related species have been obtained in model studies of HDS with nickel and platinum complexes.^[11,7d] Overall, the use of NaBH₄ made it possible to establish an unprecedented path in order to achieve the reductive desulfurization

of a {Pt₂S₂} core and therefore the formation of a Pt–Pt bonded {Pt₂S} triangle, the only precedent for which refers to the reaction of [Pt₂(μ-S)₂(PPh₃)₄] with CO.^[22] However, **4** did not react with CO at various temperatures and pressures, possibly because the bidentate phosphane ligands do not facilitate the coordination of CO to platinum as terminal ligand, as proposed in the mechanism for the reduction of [Pt₂(μ-S)₂(PPh₃)₄]. Concerning the synthesis of **5**, the evolution from {Pt₂S₂} to a {Pt₂S} core by reaction with NaBH₄ is remarkable as this reagent usually causes either reduction of Pt^{II} to Pt⁰,^[23] or cluster degradation, as shown in its reaction with {M₃S₂} aggregates to afford {M₃S} clusters.^[24] On this basis, it appears that the bidentate chelating dppp ligand plays a significant role in the specificity of the reducing agent to yield **5** as well as in the stabilization of Pt^I in this complex.

In a subsequent step, the addition of HClO₄ to **5** in either ethanol or acetonitrile afforded **2**, which was easily identified on the basis of the NMR and ESI MS data given in Table 1. This synthetic procedure has precedents in the reaction of [Ni₂(μ-S)(dippe)₂] with HPF₆ that affords [Ni₂(μ-H)(μ-S)(dippe)₂]⁺,^[11] already mentioned as one of the few examples of complexes with a {M₂(μ-H)(μ-S)} core.

Spectroscopic and structural characterization of complexes 1–5:

All reactions depicted in Scheme 1 were monitored by means of multinuclear NMR (¹H, ³¹P, ¹⁹⁵Pt) spectroscopy and ESI mass spectrometry (MS). Owing to the unique ³¹P{¹H} NMR spectral features of the complexes involved, this technique was the main tool used to detect their formation. However, full characterization of the species identified by using this technique requires knowledge of additional structural and spectroscopic data. To this end, the synthesis and spectroscopic characterization of complexes **1–5**, [PtCl₂(dppp)] and [Pt(SH)₂(dppp)] were undertaken. Those of **2** and **5** together with the ¹⁹⁵Pt NMR parameters for all the complexes are unprecedented. These are given in Table 1 and are discussed below. However, the same cationic complex as that found in **1** had already been reported as the tetrafluoroborate salt.^[15] Spectroscopic data for compounds **1**,^[15] **3**,^[16b] **4**,^[20] [PtCl₂(dppp)]^[20] and [Pt(SH)₂(dppp)]^[12b] were fully consistent with previously reported data for these com-

plexes. Concerning the structural parameters in the solid phase, the X-ray structures of **1** and **2** are described below and that of **4**,^[20] $[\text{PtCl}_2(\text{dppp})]^{[25]}$ and $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{dppp})]^{[12b]}$ are already known. The main NMR and ESI-MS parameters for complexes **1–5**, $[\text{PtCl}_2(\text{dppp})]$ and $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{dppp})]$ are summarized in Table 1.

Regarding complex **1**, it is worth noting that the high symmetry observed in the proton, phosphorus, and platinum NMR spectra is not consistent with the crystal structure. This apparent discrepancy is the result of a fluxional behavior for bridging and terminal hydrido ligands in the $[\text{Pt}_2(\text{H})_2(\mu\text{-H})(\text{dppp})_2]^+$ ion, as already reported.^[15] Both, the crystal structure of **1** and the theoretical calculations that account for this dynamic process are discussed below.

The ^1H , ^{31}P , and ^{195}Pt NMR features of **2** provide relevant information about its structure in solution and compare well with those reported for the analogues $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})(\text{dppe})_2]^+^{[10]}$ and $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{P}\cap\text{P})_2]^+$ ($\text{P}\cap\text{P} = \text{dppe}$, dppp , dppb ; $\text{dppb} = 1,4\text{-bis}(\text{diphenylphosphanyl})\text{butane}$),^[26] the latter at low temperature. The ^1H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spectra are depicted in Figures 1 and 2. The $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ spec-

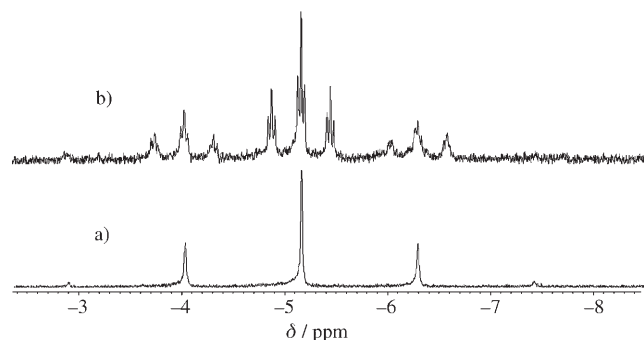


Figure 1. ^1H NMR high-field region for **2** in CDCl_3 solvent: a) $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ and b) ^1H NMR.

trum in the high-field region (Figure 1a) displays a pseudoquintet structure centered at -5.22 ppm arising from coupling $^1J(\text{H},\text{Pt})$ (552 Hz) to two equivalent Pt atoms. This unambiguously demonstrates the presence of a bridging hydrogen atom between two Pt_2 units. In the ^1H spectrum (Figure 1b) each of these signals is split into a triplet of triplets, owing to the coupling of this hydrogen atom with the phosphorus nuclei located in *trans* (P') and *cis* (P'') positions ($^2J(\text{H},P') = 69$ Hz, $^2J(\text{H},P'') = 8$ Hz). The two non-equivalent sets of phosphorus nuclei become evident in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spectrum (Figure 2a), which displays an unsymmetrical second-order pattern characteristic of bimetallic species containing two $\{\text{Pt}^{\text{II}}(\text{P}\cap\text{P})\}$ moieties. It therefore shows two distinct signals centered at $\delta = -6.3$ ($^1J(P',\text{Pt}) = 3684$ Hz) and $\delta = -10.4$ ppm ($^1J(P'',\text{Pt}) = 2702$ Hz), respectively, and observed as an apparent doublet of doublets. However, full interpretation of this spectrum requires consideration of $J(\text{P},\text{Pt})$ and $J(\text{P},\text{P})$ couplings through the platinum-platinum axis.^[26] On this basis, the values $^2J(P',\text{Pt}) = 47$, $^2J(P'',\text{Pt}) = 28$,

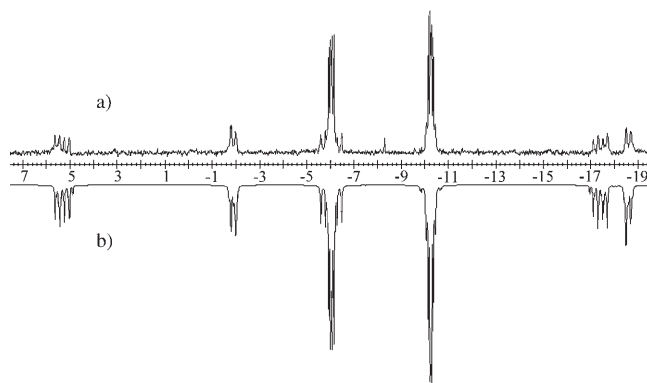


Figure 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **2**: a) experimental spectrum in CDCl_3 and b) the corresponding computer simulation.

$^2J(P',P'') = 33$, $^3J(P',P') = 65$ and $^3J(P'',P'') = 6$ Hz were obtained. The good match between the experimental and simulated spectra is shown in Figure 2b. The difference between the two $^1J(\text{P},\text{Pt})$ and the two $^2J(\text{P},\text{Pt})$ provides evidence of the distinct *trans* influence of the bridging ligands, S^{2-} and H^- . $^1\text{H},^1\text{H}$ NOE and $^{31}\text{P},^1\text{H}$ HMBC experiments meant we could establish that the bridging hydride is located in *cis* position with respect to P'' and therefore that the *trans* influence follows the order: $\text{S}^{2-} > \text{H}^-$. On this basis, the highest $^1J(\text{P},\text{Pt})$ and $^2J(\text{P},\text{Pt})$ values were assigned to the couplings with the phosphorus atoms *cis* to sulfur as shown in Table 1. As expected, the NMR parameters found for **2** are similar to those reported for the $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})(\text{dppe})_2]^+^{[10]}$ analogue, but are significantly different from those for $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{dppp})_2]^+.$ ^[26] Comparison of the $^1J(P'',\text{Pt})$ values in the three complexes is consistent with the following order of *trans* influence for the bridging ligands: $\text{CO} > \text{S}^{2-} > \text{H}^-$, as the $^1J(P'',\text{Pt})$ value in **2** is greater than in the CO analogue. The presence of the hydride bridge in **2** is confirmed in the ^{195}Pt spectrum and corroborated by X-ray data in the solid phase. Concerning variable-temperature (VT) NMR data for **2**, all features remained unaltered throughout the temperature range -70 to $+120^\circ\text{C}$, which provides evidence for the stereochemical rigidity of the $\{\text{Pt}(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})\text{Pt}\}$ core in contrast to the dynamic properties shown by complexes $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{P}\cap\text{P})_2]^+$ ($\text{P}\cap\text{P} = \text{dppe}$, dppp , dppb) in solution.^[26]

The structural information obtained from NMR data for **2** is consistent with the ESI MS spectrum with a major peak at $m/z = 1248.3$, which corresponds to the molecular weight of the $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})(\text{dppp})_2]^+$ ion. Overall, NMR and MS data are clearly indicative of its presence in solution with a similar structure to that found for the $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})(\text{dppp})_2]^+$ ion in the solid phase by X-ray diffraction.

While the spectroscopic data that makes it possible to identify complexes **3** and **4** are reported elsewhere,^[16b,20] characterization of complex **5** is unprecedented. This complex displays a very similar $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spectrum (Figure 3a) to that observed for bimetallic complexes containing the $\{\text{Pt}^{\text{II}}\text{S}\}$ core,^[27] the pattern of which is typical of a second-order

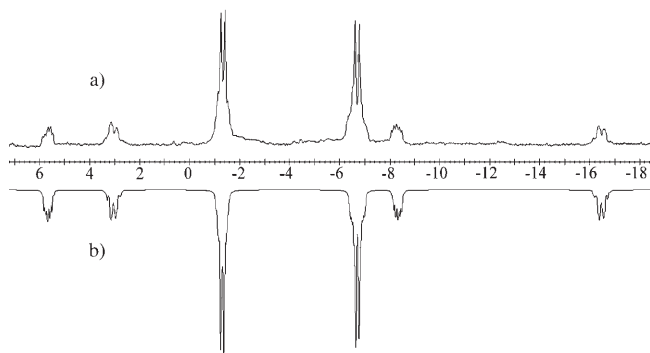


Figure 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of (**5**); a) experimental spectrum in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; b) the corresponding computer simulated spectrum.

spectrum. Therefore, the two distinct resonances for the phosphorus nuclei in **5** are observed as apparent doublets centered at $\delta = -1.3$ ($^1J(\text{P},\text{Pt}) = 2260$ Hz) and -6.8 ppm ($^1J(\text{P},\text{Pt}) = 3161$ Hz). These data, together with $^2J(\text{P},\text{P})$ and the sets of $^3J(\text{P},\text{P})$ and $^2J(\text{P},\text{Pt})$ couplings found for **2** (Table 1) as initial values in the computer program, enabled a good simulation of the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spectrum of **5** (Figure 3b). According to this simulation, $^3J(\text{P}',\text{P}')$ and $^3J(\text{P}'',\text{P}'')$ in **5** have a positive sign, while $^2J(\text{P}',\text{P}'')$ has a negative sign; and the signs of these three coupling constants are independent of those of the remaining couplings. The two different values found for $^1J(\text{P},\text{Pt})$ and $^2J(\text{P},\text{Pt})$ clearly indicate a different *trans* environment for each of the two sets of equivalent phosphorus nuclei, P' and P'' . The assignment of the highest J values to the $\text{P}-\text{Pt}$ bond involving the phosphorus nuclei *trans* to sulfur, $^1J(\text{P}'',\text{Pt}) = 3161$ and $^2J(\text{P}'',\text{Pt}) = 60$ Hz (Table 1), is based on data in the literature for related compounds.^[27] Additional ^{195}Pt NMR data not only corroborate the presence of the $[\text{Pt}_2\text{S}]$ core, but also the absence of hydride ions as terminal or bridging ligands, which is fully confirmed in the ^1H and HMBC Pt,H NMR spectra. The lack of terminal hydride ligands in the solid complex **5** is consistent with the absence of a broad absorption around 2000 cm^{-1} in the infrared spectrum. ESI-MS under acidic conditions (see Experimental Section) shows a major peak at $m/z = 1248.3$, which is exactly the same value as that observed for complex **2**. This observation is fully consistent with the reactivity of **5** with protic acids, which gives **2**. Overall, the whole set of spectroscopic data lead us to propose that complex **5** corresponds to a Pt^{I} species of formula $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})(\text{dppp})_2]$ with a single sulfide bridge and a $\text{Pt}-\text{Pt}$ bond. Interestingly, this bridging sulfide moiety is a common structural feature of homogeneous desulfurization products previously found for thiophene and benzothiophene substrates.^[74,11]

To further characterize complexes **1–5**, $[\text{PtCl}_2(\text{dppp})]$ and $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{dppp})]$, and therefore corroborate the interpretation of ^1H and ^{31}P NMR spectra, a study was made of their ^{195}Pt NMR parameters, including $\text{Pt}-\text{H}$ correlation experiments for **1–3** and $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{dppp})]$ (Table 1).

The $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of complexes $[\text{PtCl}_2(\text{dppp})]$ and $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{dppp})]$ share common features as both display a triplet centered at $\delta = -4505$ and -4791 ppm, respectively, due to the coupling of platinum with two equivalent phosphorus nuclei. For the latter complex, this pattern converts into a triplet of triplets in the non-H-decoupled ^{195}Pt spectrum owing to couplings $^2J(\text{H}(\text{SH}),\text{Pt}) = 48.5$ Hz, thus confirming the binding of two SH groups to platinum. The dinuclear complexes **1** and **4** are symmetrical and therefore the two platinum as well as the four phosphorus nuclei are chemically equivalent. Accordingly, the triplet signal in the $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra, centered at $\delta = -4976$ (**1**) and -4370 ppm (**4**), is due to the $^1J(\text{Pt},\text{P})$ coupling of each platinum with two phosphorus nuclei. In the non-H-decoupled ^{195}Pt spectrum of **1**, all the peaks observed in the $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ spectrum split into quartets ($^1J_{\text{Pt},\text{H}} = 459$ Hz), which makes it possible to unequivocally establish that the number of equilibrating hydrido ligands is three. For both **1** and **4**, the pattern of the ^{195}Pt spectra compares well with the respectively related $[\text{Pt}_2(\text{H})_3(\text{dppe})_2]^+[\text{15}]$ and $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{dppe})_2]^{[28]}$ complexes.

The $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the unsymmetrical mononuclear complex **3** is simple and well defined, displaying a doublet of doublets owing to coupling of platinum with two non-equivalent phosphorus nuclei. The non-H-decoupled ^{195}Pt spectrum exhibits a 16-line pattern arising from $^2J(\text{H}(\text{SH}),\text{Pt}) = 63.4$ Hz and $^1J(\text{H},\text{Pt})$ couplings (Table 1). These values are fully consistent with those obtained from the corresponding ^1H and ^{31}P spectra, which are given in Table 1. Complexes **2** and **5** show a similar $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum; in both cases the resonance of the two equivalent platinum atoms ($\delta = -5491$ (**2**), -4315 ppm (**5**)) is split by coupling to the phosphorus either in *trans* or *cis* positions to the sulfide ligand. As a result of this coupling, the spectrum has four peaks that are observed as a doublet of doublets. However, the broadness of the signals do not enable corroboration of the $^2J(\text{P},\text{Pt})$ values obtained for **2** and **5** from the corresponding $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum. The $^1J(\text{H},\text{Pt})$ coupling observed in the non-H-decoupled ^{195}Pt spectrum of **2** unambiguously confirms the presence of a hydrido bridge, as it exhibits eight peaks of equal intensity corresponding to a doublet of double doublets. The $^1J(\text{H},\text{Pt})$ value is consistent with that calculated from the ^1H and $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ spectra of **2** and also with previously reported data for $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})(\text{dppe})_2]^+[\text{10}]$.

Overall, the chemical shift values found for platinum in complexes **1–5**, $[\text{PtCl}_2(\text{dppp})]$ and $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{dppp})]$ (Table 1) suggest that they can be organized into three groups. Thus, dinuclear platinum complexes with only sulfide ions as bridging ligands exhibit the highest values ($\delta \approx -4350$ ppm). These are followed by the mononuclear complexes containing Cl, SH and/or H as terminal ligands ($-4900 \leq \delta \leq -4500$ ppm). The smallest values are shown by the dinuclear complexes with hydride ions as bridging ligands ($\delta \leq -4950$ ppm). It is worth noting the similarity between the chemical shift values found for complexes **4** (-4370.5 ppm) and **5** (-4315.5 ppm) despite the different oxidation state of

the platinum atoms, which is consistent with values in the literature.^[10,26]

Molecular structures

Crystal Structure of [(dppp)Pt(H)₂(μ-H)Pt(dppp)]ClO₄ (1): The structure of **1** consists of dinuclear [(dppp)Pt(H)₂(μ-H)Pt(dppp)]⁺ ions (Figure 4) and ClO₄⁻ counterions held together by electrostatic interactions, and solvent molecules. Selected bond angles and distances are given in Table 4. The good quality of the crystal made it possible to unequivocally

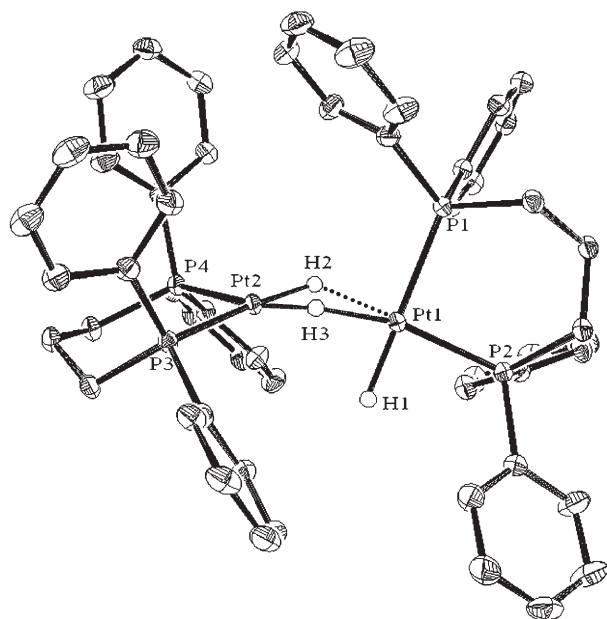


Figure 4. Structure of the cation in complex **1** with 50% probability displacement ellipsoids and selected atoms labels. H atoms are omitted except for those in the [PtH(μ-H)PtH] core.

Table 4. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for complex **1**. In brackets are the calculated values for **1t**.

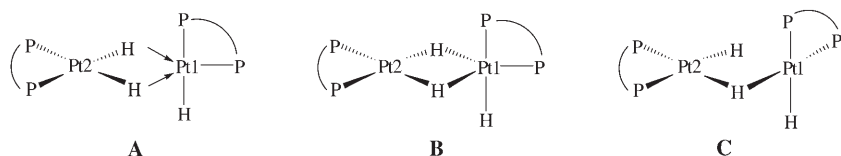
P1–Pt1	2.313(4)	[2.416]	Pt1–H3	1.84(3)	[1.799]
P2–Pt1	2.222(4)	[2.279]	Pt1–Pt2	2.70983(14)	[2.850]
P3–Pt2	2.269(4)	[2.387]	Pt2–H2	1.58(4)	[1.608]
P4–Pt2	2.250(4)	[2.308]	Pt2–H3	1.64(3)	[1.711]
Pt1–H1	1.56(3)	[1.584]	H2...H3	2.215	[2.359]
Pt1–H2	2.07(4)	[2.337]			
H1–Pt1–H2	88.4(16)	[87.7]	P1–Pt1–Pt2	104.673(11)	[98.9]
H1–Pt1–H3	86.5(16)	[87.2]	H2–Pt2–H3	87.2(17)	[90.6]
H1–Pt1–P2	84.00(13)	[85.3]	H2–Pt2–P3	175.0(13)	[177.8]
H1–Pt1–P1	176.5(13)	[179.9]	H2–Pt2–P4	88.8(13)	[88.3]
H1–Pt1–Pt2	76.5(13)	[81.0]	H2–Pt2–Pt1	49.4(13)	[55.1]
H2–Pt1–H3	69.1(14)	[68.1]	H3–Pt2–P3	88.8(12)	[87.3]
H2–Pt1–P2	139.0(10)	[132.9]	H3–Pt2–P4	172.7(12)	[177.6]
H2–Pt1–P1	90.8(10)	[92.2]	H3–Pt2–Pt1	41.5(12)	[36.8]
H2–Pt1–Pt2	35.5(10)	[34.3]	P3–Pt2–P4	95.454(16)	[93.9]
H3–Pt1–P2	149.7(10)	[157.2]	P3–Pt2–Pt1	125.78(11)	[122.7]
H3–Pt1–P1	96.4(10)	[92.8]	P4–Pt2–Pt1	136.639(11)	[142.5]
H3–Pt1–Pt2	36.3(11)	[34.7]	Pt2–H3–Pt1	102.23	[108.6]
P2–Pt1–P1	94.50(16)	[94.7]	Pt2–H2–Pt1	95.44	[90.6]
P2–Pt1–Pt2	159.355(12)	[161.3]			

locate the hydride ligands. The overall geometry of the Pt₂H₃ core in **1** compares well with that previously found by neutron diffraction studies for the [Pt₂H₃(dppe)₂]⁺ analogue.^[29] The main difference between the structures containing dppp or dppe arises from the diverse values of the bite angles, which are characteristic of each diphosphane ligand. To compensate for the increase in the P–Pt–P angles in **1** (94.5 and 95.5°) with respect to its dppe analogue (86.1, 86.2°), the H–Pt–H angles involving the two central hydride ligands decrease significantly (for **1**: 69.1 and 87.2°; for its dppe analogue: 75.53 and 91.55°) with the concomitant shortening of the H...H distance (for **1**: 2.21 Å; for its dppe analogue: 2.40 Å).

To account for the structure of the highly unsymmetrical {Pt₂H₃} core in **1** it could be considered as resulting from the contribution of the three connectivity models depicted in Scheme 3. Their examination reveals that the coordination geometry for one of the platinum centers (Pt2) can be described as square-planar (maximum deviation from planarity 0.09 Å) with two hydride ligands showing short Pt2–H distances (1.58 and 1.64 Å). Differences between the models proposed arise from consideration of how many hydride ligands coordinated to Pt2 are also bound to the second platinum center, the so-called Pt1.

The {Pt₂H₃} core in model **A** can be described as a donor-acceptor complex in which the [(dppp)(Pt2)H₂] moiety acts as a hydride donor towards an acceptor [(dppp)(Pt1)H]⁺ ion. According to this model, the geometry of Pt1 should be considered T-shaped (P–Pt1–H angle of 176.5°), with a very short Pt1–H distance indicating that this hydrogen atom behaves like a purely terminal hydride ligand (1.56 Å). However, the hydrides belonging to the [(dppp)(Pt2)H₂] moiety are at significantly long distances (2.07 Å and 1.84 Å) with respect to Pt1. These large values suggest a weak nonbonding interaction between Pt1 and the supposedly bridging hydride ligands, and therefore, for the significance of model **A**.

However, if we consider that these distances are compatible with two Pt1–H bonds, the structure could be described as being formed by a [(dppp)–(Pt1)H₃] moiety with a very distorted trigonal bipyramidal coordination geometry ($\tau = 0.56$)^[30] that shares two hydride ligands with the square-planar [(dppp)(Pt2)H₂] fragment (model **B**). In contrast, if the Pt1–H distance of 1.84 Å is interpreted as a bonding distance, but 2.07 Å is considered too long for a chemical bond, the structure of the {Pt₂H₃} aggregate should be described on the basis of model **C**. In this case, one bridging hydride ligand connects two square-planar

Scheme 3. Structural models contributing to the structure of complex **1**.

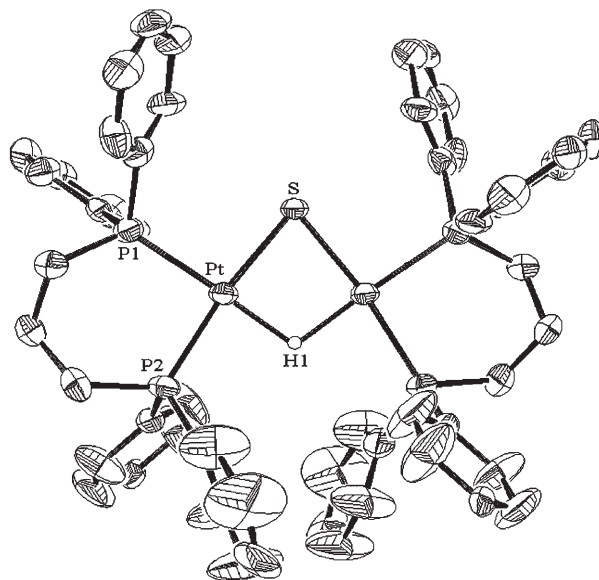
platinum centers, the respective coordination planes of which are almost perpendicular on the basis of the 83.4° angle that forms between the P1-Pt1-P2 and P3-Pt2-P4 planes (Figure 4). Notwithstanding this description, a high distortion is observed in the square-planar coordination geometry around Pt1 as, considering the mean plane formed by P1, P2, Pt1, H1, and H3 atoms, the maximum deviation from planarity is 0.47 Å.

None of the three models alone completely matches the observed structure, which, consequently, should be described as arising from the contribution of the three proposed structural types. However, DFT calculations performed in the **1t** model of **1** suggest that model **C** could be the most accurate way to describe complex **1**.

Crystal Structure of [(dppp)Pt(μ-H)(μ-S)Pt(dppp)]ClO₄ (2**):** Crystals of **2** are cubic and consist of discrete [(dppp)Pt(μ-H)(μ-S)Pt(dppp)]⁺ ions and disordered ClO₄⁻ counterions that fill the holes generated by the cations in the unit cell. Due to disorder problems these counterions were not been directly observed in the crystal structure. However, the presence of ClO₄⁻ ions in **2** is consistent with the reaction procedure and elemental analysis as well as with the intense broad band at 1100 cm⁻¹ in the infrared spectrum. The overall geometry of the cation and the system used in labeling the principal atoms are shown in Figure 5. Selected bond distances and angles are presented in Table 5.

The dinuclear [(dppp)Pt(μ-H)(μ-S)Pt(dppp)]⁺ ion has crystallographic C₂ symmetry, the rotation axis passing through the bridging sulfide and hydride ions. The latter could be directly located and successfully refined in the X-ray experiment. The main framework of this species can be described as being formed by a central {Pt(μ-H)(μ-S)Pt} core with an exactly planar, dihedral angle between the two PtHS planes θ = 180°; the metal centers complete their coordination environment with chelating dppp ligands. As a result, two symmetry-related PtP₂C₃ rings with a distorted chair conformation are fused to the central core. The disposition of the two phosphorus atoms that belong to the same dppp ligand together with the bridging sulfide and hydride ions determine a slightly distorted square-planar configuration about each platinum atom, deviations from planarity being less than 0.04 Å. Other main structural features refer to the Pt–Pt distance of 2.825 Å, which is indicative of metal–metal interactions, and to the angle of 95.16° formed by the diphosphine ligand with the platinum atom, both values being consistent with data in the literature for related compounds.^[20,31,32]

The structural parameters observed for [(dppp)Pt(μ-H)(μ-S)Pt(dppp)]⁺ agree well with those reported for the closely related [(dppe)Pt(μ-H)(μ-S)Pt(dppe)]⁺^[32] and [(dppp)Pt(μ-

Figure 5. Structure of the cation in complex **2** with 50% probability displacement ellipsoids and selected atoms labels. H atoms are omitted, except for the bridging hydride.Table 5. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for complex **2**.

Pt–Pt ^[a]	2.825(10)	Pt–P1	2.270(3)
Pt–S	2.288(3)	Pt–P2	2.280(3)
Pt–H1	1.74(10)	S···H1	2.837
Pt–S–Pt ^[a]	76.23(12)	P1–Pt–Pt ^[a]	144.00(8)
Pt–H1–Pt ^[a]	107.44	P2–Pt–S	172.60(11)
P1–Pt–P2	95.16(13)	P2–Pt–H1	85(4)
P1–Pt–S	92.24(10)	P2–Pt–Pt ^[a]	120.72(9)
P1–Pt–H1	176.7(18)	S–Pt–H1	88(4)

[a] Symmetry code: $\frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}-z$.

S)₂Pt(dppp)]^[20] complexes. Comparison of the geometries of the {Pt(μ-H)(μ-S)Pt} core in the two former species shows that the nature of the terminal diphosphane ligand mainly affects the bond distances and angles that involve the bridging hydride ion. Therefore, the Pt–H bond distance is about 0.16 Å shorter and the Pt–H–Pt' angle 14.7° greater in [(dppp)Pt(μ-H)(μ-S)Pt(dppp)]⁺, this being concomitant with a slight lengthening in the Pt–Pt separation. Besides, while the {Pt(μ-H)(μ-S)Pt} core is strictly planar in **2**, the dihedral angle between the two PtHS planes is 177.6° for the dppe analogue.

Comparison between complexes [(dppp)Pt(μ-H)(μ-S)Pt(dppp)]⁺ and [(dppp)Pt(μ-S)₂Pt(dppp)] also shows significant features. Therefore, the most remarkable effect accom-

panying the replacement of a bridging S by H in the $\{Pt(\mu-X)(\mu-S)Pt\}$ core is that it is hinged for $X=S$ ($\theta=134.8^\circ$) with a platinum–platinum distance of 3.235 Å, but exactly planar for $X=H$ ($\theta=180^\circ$), for which this distance becomes 0.41 Å shorter. To make the planarity of the ring compatible with the shortening of the Pt–Pt distance, the Pt–S–Pt angle in **2** decreases up to 76.23° , compared with 87.52° in $[(dppp)Pt(\mu-S)_2Pt(dppp)]$. However, the Pt–S bond length in **2**, 2.29 Å, is only slightly shorter than the average Pt–S distance in $[(dppp)Pt(\mu-S)_2Pt(dppp)]$, 2.34 Å. Analogously, the bite angle of the diphosphane ligand and the Pt–P distances are not significantly affected by the nature of X, S, or H in the mentioned core. The difference between the two Pt–P bond lengths in **2** (P *trans* to $\mu-S$, 2.280 Å; P *trans* to $\mu-H$ 2.270 Å) is small but consistent with a *trans*-influence following the order: $\mu-S > \mu-H$. The $^1J(Pt,P)$ couplings found for **2** in solution, 2707 for Pt–P_{*trans*toS} and 3752 Hz for Pt–P_{*trans*toH} are also consistent with this ordering.

Theoretical study: Theoretical calculations have been performed in order to evaluate the feasibility of the processes described above. In calculations, the current dppp ligand has been modeled by $H_2P(CH_2)_3PH_2$ (dhpp). Calculated model species are labeled by adding a **t** to the number of the parent compound. In addition to determining the relative stabilities of the species proposed and thus obtaining the energetic picture of the aforementioned reactions, this study provides an insight into the structural features of the compounds involved. Some of the proposed intermediates have not been detected. Moreover, all the species bear hydrido ligands, and the intrinsic difficulty of using X-ray methods to accurately locate hydrogen atoms is well known. In contrast, quantum mechanical calculations have proven to be a cost-effective high-quality technique for precise location of hydride positions.^[33] Overall, the theoretical study was made in order to contribute to the search for an answer to the following questions, which are difficult to address from an experimental point of view: 1) structure and fluxional behavior of $[Pt_2(H)_2(\mu-H)(dppp)_2]^+$ (**1**); 2) structure of $[Pt_2(H)_2(\mu-SH)(dppp)_2]^+$ (**Int 1**); 3) preferred protonation site in $[Pt(H)(SH)(dppp)]$ (**3**); and 4) thermodynamic feasibility of the proposed pathways for the reaction from **3** to **2**.

Structure and fluxional behavior of $[Pt_2(H)_2(\mu-H)(dppp)_2]^+$: Trihydride cations $[Pt_2(H)_3(P\cap P)_2]^+$ have been widely investigated.^[34] In solution they show fluxional behavior on the NMR timescale over a wide temperature range, and consequently only one resonance is observed for the hydrides in the 1H NMR spectrum. However, in the solid state two distinct types of structures have been observed with either a $\{(H)Pt(\mu-H)_2Pt\}$ or a $\{(H)Pt(\mu-H)Pt(H)\}$ core, both depicted in Scheme 3, labeled **B** and **C**, respectively.

One terminal and two bridging hydride ligands have been found in the solid state structures of $[Pt_2(H)_3(dppe)_2]^+$ ^[29] (neutron diffraction) and $[Pt_2(H)_3\{(Ph_2PC_3H_4)_2Fe\}_2]^+$ ^[35] In contrast, the presence of one bridging and two terminal hydrides has been noted in the structures of $[Pt_2(H)_3(dtbpp)_2]^+$

,^[36] $[Pt_2(H)_3(\text{butaphos})_2]^+$,^[37] and $[Pt_2(H)_3(\text{dcype})_2]^+$.^[14] As described in this work, the X-ray diffraction of **1** made it possible to determine the structure of this complex, including the direct location of the hydrogen atoms. Overall, the structure of **1** is consistent with that reported in neutron diffraction studies for its dppe-containing analogue. Before commenting on the theoretical result, we should stress that factors such as the bite angle of the chelating ligands, the steric demand of the substituents on the phosphorous atoms and even more subtle factors such as crystal-packing forces could be responsible for the existence of different structures.^[14] Calculations have been performed in a simplified model (dhpp instead of the actual dppp) in gas phase, which therefore does not consider the full subtlety of real systems. However, a joint analysis of the structural and energetic theoretical results and comparison with the experimental results can help to describe the bonding scheme on $[Pt_2(H)_3(dppe)_2]^+$. The calculated structure of **1t** is shown in Figure 6. Selected bond angles are given in Table 4 for com-

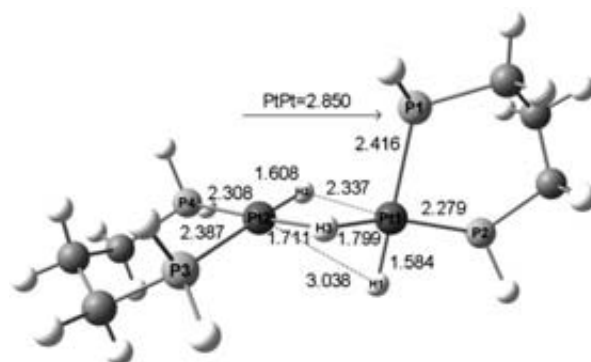


Figure 6. Optimized geometry of $[Pt_2(H)_2(\mu-H)(dhpp)_2]^+$ (**1t**) with distances in Å.

parison with the experimental values of **1**. Despite the simplifications, a relatively good agreement with the X-ray data is found in the optimized bond angles, suggesting that the model retains the main bonding features of **1**. Regarding the bond lengths in **1t**, one central hydride (H3) shows two Pt–H distances (1.799 and 1.711 Å) within the usual range for a Pt–H bridging bond, while the Pt–H distances for the other central hydride H2 (1.608 and 2.337 Å) are consistent with the existence of only one Pt–H bond. The presence of the three hydride ligands with different *trans* influence is reflected in the very different Pt–P bond lengths, ranging from 2.279 Å and 2.308 Å for the P *trans* to H3 to 2.387 and 2.416 Å for the P *trans* to H2 and H1, respectively. Nevertheless a significant discrepancy with the X-ray data is found on the Pt1–H2 distance (exptl: 2.07 Å, calcd: 2.337 Å).

Although, overall, the optimized geometry of **1t** seems to fit better with a type **C** structure (see Scheme 3), it remains unclear whether there is a bonding interaction between H2 and Pt1. This question has been theoretically analyzed from an energetic point of view. In our calculations we varied the Pt1...H2 distance between 2.05 and 2.65 Å by intervals of

0.1 Å. At each fixed value of this distance the remaining geometrical parameters were optimized. An extremely flat potential energy curve was eventually obtained, showing that Pt1–H2 stretching has a very low energy cost (less than 0.2 kcal mol⁻¹). These results support the non-existence of a bond between the Pt1 and H2 atoms and thus the presence of only one bridging hydride. The striking difference in the Pt1–H2 distance between the experimental and calculated structures can also be explained. With such a small energy change for Pt1–H2 stretching, this distance could be affected by crystal packing effects in the experimental system.

Inelastic neutron spectroscopy (INS) was used to investigate the vibrational modes of hydride ligands in [Pt₂(H)₃-(P∩P)]⁺ complexes.^[14] The different disposition of the H ligands around the Pt centers in structures **B** and **C** causes remarkable differences in the vibrational spectra. The stretching frequency for a terminal Pt–H group is expected to be in the region of 1900–2100 cm⁻¹, while the modes involving the μ-bridging H may be described in terms of symmetric and antisymmetric M–H–M stretching modes in the region of 1000–1400 cm⁻¹.^[14] The calculated Pt–H frequencies fully agree with the ascription of a type **C** structure to **1t**. For the Pt–H stretching vibration that involves the non-bridging hydrides H1 and H2 two frequencies at 2119 cm⁻¹ (Pt1–H1) and 1996 cm⁻¹ (Pt2–H2) are obtained. The symmetric and anti-symmetric Pt–H3–Pt vibrational modes appear at 1240 and 1529 cm⁻¹, respectively.

Considering the X-ray structure of **1** and the set of calculations performed in the model complex **1t**, complex **1** can be considered to be formed by two square-planar {Pt(H)₂-(dppp)} fragments that share the H3 hydride ligand. The dihedral angle between the planes defined by each metal center and its four ligands is about 90°, in agreement with the conformation detected in related cations.

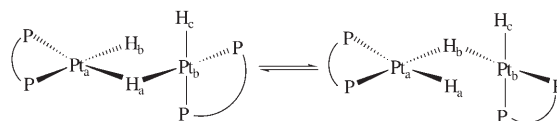
Although the fast exchange of the hydride ligands in the {Pt₂H₃} fragment, as shown by the equivalence of the three hydrides in the NMR spectra of [Pt₂(H)₃(P∩P)]⁺ complexes, is a well known phenomenon, the mechanism of the process remained unclear. Our computational study has shown that this phenomenon can be understood as a combination of the two dynamic processes depicted in Schemes 4 and 5.

The fluxional process depicted in Scheme 4 accounts for the equivalence of the bridging and non-bridging central hydrides H_a and H_b. A set of calculations decreasing the Pt_b⋯H_b distance from 2.05 Å to 1.75 Å and optimizing all the geometrical parameters at each fixed value of the Pt_b⋯H_b distance has been carried out. Taking the energy values at the Pt_b⋯H_b distance of 2.05, 1.95, 1.85, and 1.75 Å, the energy variation is negligible, less than 0.3 kcal mol⁻¹. It has been observed that the formation of the Pt_b⋯H_b bond is concomitant with the breaking of the Pt_b⋯H_a bond. Therefore, the dynamic process shown in Scheme 4 easily occurs with an

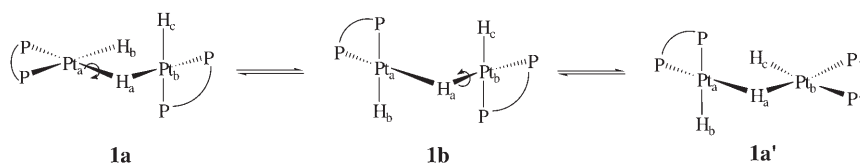
almost inexistent energy barrier.

In addition to the above process (Scheme 4), the dynamic process shown in Scheme 5 is also a major contributor to the observed equivalence of all the hydride ligands of complex **1** in solution. This process consists of successive rotations along the Pt–H_a bonds. The thermodynamic feasibility of this process is confirmed by the low value (2.5 kcal mol⁻¹) of the energy difference between the two possible conformations (**1a** and **1b**, Scheme 5) of complex **1t**. The small increase in energy when going to structure **1b** in which no bonding interaction of H_b with Pt_b can be at work offers further proof of the very weak interaction between H_b and Pt_b in **1a**. The Pt–Pt bond is very weakly affected by the rotation. The Pt⋯Pt distance in **1b** is 2.932 Å, only 0.08 Å longer than in **1a**. The Pt–Pt interaction does not appear to be affected by this rotation, which contributes to the low energy cost of the process.

Structure of [Pt₂(H)₂(μ-SH)(dppp)₂]⁺: We have proposed that the formation of **2** by reaction of **1** with NaSH at 1:1 molar ratio takes place via an undetected intermediate complex, [Pt₂(H)₂(μ-SH)(dppp)₂]⁺ (**Int1**). To make a structural proposal for this intermediate, DFT calculations were carried out considering that there are two possible arrangements for this species, one entailing a bridging SH group (**Int1_{SH-b}**) and the other a bridging hydride (**Int1_{H-b}**). The optimized structures are shown in Figure 7. The Pt–Pt distance varies notably by changing the bridging ligand, being much longer in the μ-SH (3.677 Å) than in the μ-H isomer (2.980 Å). The μ-SH isomer is notably more stable than the hydrido-bridged one, as **Int1_{SH-b}** lies 11.3 kcal mol⁻¹ below **Int1_{H-b}**. Even if [Pt₂(H)(μ-H)(SH)(dppp)₂]⁺ were initially formed by the substitution of a terminal hydride in **1** by the hydrogensulfide anion, it could easily convert into the more stable [Pt₂(H)₂(μ-SH)(dppp)₂]⁺ form. As shown in Figure 7, the **Int1_{SH-b}** species displays a remarkable structural feature, probably relevant for its subsequent reactivity. The structure of **Int1_{SH-b}** can be described as two square-planar platinum units sharing a bridging SH ligand. The coordination planes of the two square-planar units are almost parallel. With this



Scheme 4. Mechanism underlying the equivalence of the bridging hydride ligands.



Scheme 5. Mechanism underlying the equivalence of the bridging and terminal hydride ligands.

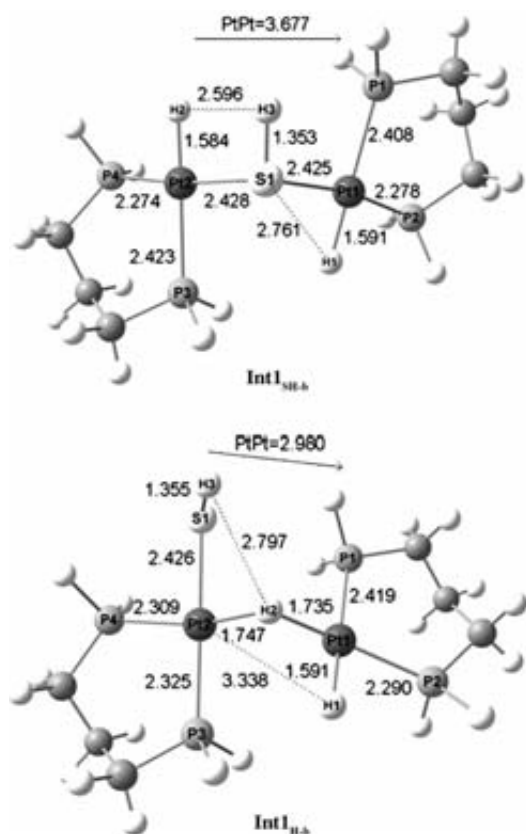


Figure 7. Optimized geometries for the μ -SH (**Int1_{SH-b}**) and μ -H isomers (**Int1_{H-b}**) of $[\text{Pt}_2(\text{H})_2(\text{SH})(\text{dhpp})_2]^+$.

spatial arrangement the Pt–H and S–H bonds are aligned so that a four-sided ring defined by the Pt–H–H–S atoms is formed. This disposition places a proton and a hydride ion in close spatial vicinity, thus setting the system ready to give rise to the formation of H_2 .

Preferred protonation site in $[\text{Pt}(\text{H})(\text{SH})(\text{dhpp})]$ (3**):** Our mechanistic proposal for the formation of **2** by addition of HClO_4 to **3** involves as a first step the protonation of the latter species, in which the SH and H ligands are potential protonation sites. Therefore, two isomers can be envisaged for the protonated intermediate **Int2**, depending on whether the SH (**Int2_{SH-H}**) or H (**Int2_{H-H}**) is protonated. The optimized structures are shown in Figure 8. The **Int2_{SH-H}** species is $19.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ more stable than **Int2_{H-H}**, providing evidence that the SH group is considerably more basic than the hydride ligand. Accordingly, it is reasonable to formulate **Int2** as $[\text{Pt}(\text{H})(\text{SH}_2)(\text{dhpp})]^+$.

Comparison of the optimized structure of the protonated intermediates with that of the parent complex **3t** reveals two structural features of these two isomers. On the one hand, the H-protonated species has a dihydrogen ligand, as proved by the short H–H distance (0.787 Å). On the other, the protonation of the SH ligand causes considerable weakening of the Pt–S bond, as shown by the lengthening of the Pt–S distance from 2.381 Å in **3** to 2.457 Å in **Int2_{SH-H}**. Con-

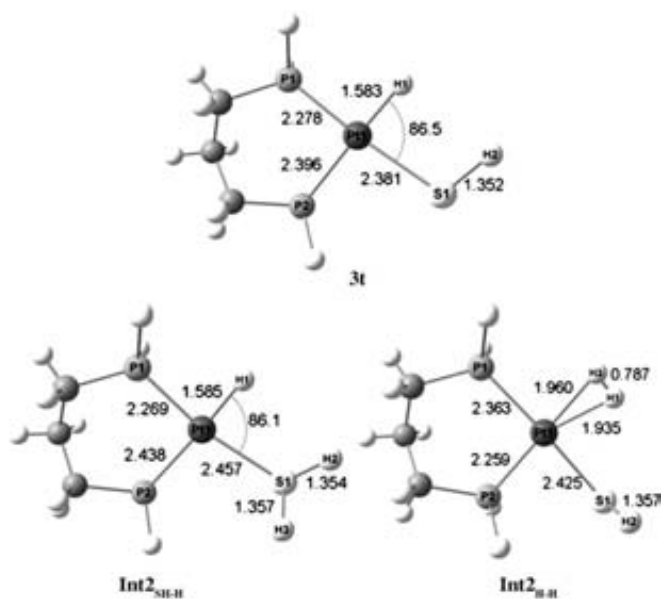


Figure 8. Optimized geometries of $[\text{Pt}(\text{H})(\text{SH})(\text{dhpp})]$ **3t** and corresponding S-protonated (**Int2_{SH-H}**) and H-protonated (**Int2_{H-H}**) derivatives.

sistently, an easy SH_2 release from $[\text{Pt}(\text{H})(\text{SH}_2)(\text{dhpp})]^+$ can be expected.

Thermodynamic feasibility of the proposed pathway for the reaction from **3 to **2**:** DFT calculations were performed in order to discuss the thermodynamic feasibility of the pathway depicted in Scheme 1 for the formation of **2** from **3** in acidic medium. Calculated values of the reaction energies are collected in Table 6.

The proposed pathway for the reaction from **3** to **2** in-

Table 6. Reaction energies [kcal mol^{-1}] for the **3**→**2** process.

Reaction	ΔE
$\text{A} \left[\left(\text{Pt}(\text{SH}_2) \right)^+ + \left(\text{Pt}(\text{SH}) \right) \xrightarrow{\text{SH}_2} \left[\text{Pt}(\text{SH}_2) \right]^+ \right]$	-27.4
$\text{B} \left[\left[\text{Pt}(\text{SH}_2) \right]^+ \xrightarrow{\text{H}_2} \left[\text{Pt}(\text{H})_2 \right]^+ \right]$	+6.5

volves three steps. Following protonation of **3**, the second step involves the condensation of the protonated species $[\text{Pt}(\text{H})(\text{SH}_2)(\text{dhpp})]^+$ with an additional molecule of **3**, which is accompanied by the release of SH_2 (reaction A in Table 6) and the formation of the $[\text{Pt}_2(\text{H})_2(\mu\text{-SH})(\text{dhpp})_2]^+$ intermediate (**Int1_{SH-b}**). This is a highly exothermic process ($\Delta E = -27.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). The third step (reaction B) is an intramolecular reaction in the **Int1_{SH-b}** species that consists of the formation of H_2 from a hydride ligand and the proton of the SH group. We have already commented that the spatial arrangement of the proton and the hydride in **Int1_{SH-b}** (Figure 7) should facilitate this reaction. The release of the

H₂ molecule enables the remaining terminal hydride to shift to a bridging position and thus give rise to the {Pt(μ-S)(μ-H)Pt} core in **2** (Figure 9). Interestingly, the optimized struc-

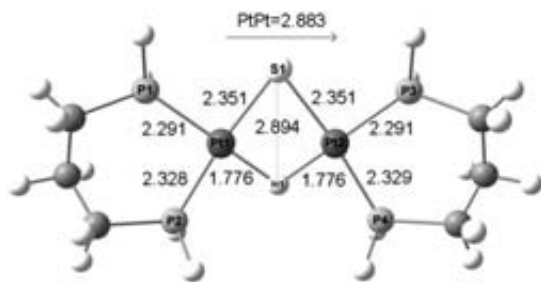


Figure 9. Optimized geometry of [Pt₂(μ-H)(μ-S)(dhpp)₂]⁺.

ture of [Pt₂(μ-H)(μ-S)(dhpp)₂]⁺ (**2t**) is fully consistent with the geometric parameters obtained from X-ray data. The Pt–P distances, although not very different, follow the same trend than those determined by X-ray (Pt–P *trans* to μ-S > Pt–P *trans* to μ-H) and are consistent with a *trans* influence following the trend μ-S > μ-H.

The reversal of the reaction of H₂ formation from S–H and Pt–H is the heterolytic splitting of H–H bond by means of a transition-metal bonded to an S ligand. This reaction is well documented in the literature.^[38] Reaction B is slightly endothermic (+6.5 kcal mol⁻¹). However, this value is largely compensated by the exothermicity of reaction A. Overall, the proposed pathway from **3** to **2** through intermediate **Int1_{SH-b}** is highly favored on thermodynamic grounds (ΔE = –20.9 kcal mol⁻¹).

We have also invoked the role of the intermediate **Int1_{SH-b}** in the conversion of **1** to **2** by reaction of the former with NaSH. Once **Int1_{SH-b}** is formed, the release of H₂ leads to **2**, as already proposed as the third step in the reaction from **3** to **2** (reaction B in Table 6). Although this process is slightly endothermic, it could be favored by the liberation of H₂.

Conclusions

The set of reactions investigated in this work provides solid evidence that behind the apparent simplicity of platinum complexes containing Pt–H, Pt–SH, or Pt–S fragments, they have an outstanding chemistry. This can be attributed to a combination of several factors that are put to work at the same time. A perspective view of the reactions depicted in Scheme 1 indicates that the strong tendency of sulfide and hydrogensulfide ligands to bind to platinum, the ability of the sulfide ion to bridge two platinum centers, and the amphoteric behavior of the hydrogen sulfide group in the Pt–SH fragment are key aspects of the observed reactivity. Furthermore, the ability of the hydride ligand in the Pt–H fragment to act as a base capable of forming H₂ by reaction with the proton of the SH group accounts for the conversion: from **1** to **2** and from **2** to **4**, by addition of NaSH;

from **3** to **2** by addition of HClO₄; and from **3** to **4** by addition of [Pt(dppp)(SH)₂]. Interestingly, while the conversion of the {Pt(μ-H)(μ-S)Pt} core in **2** into {Pt(μ-S)₂Pt} in **4** is easily achieved by addition of excess NaSH, the reverse reaction, which implies the replacement of a sulfide with a hydride ligand, requires previous formation of **5**, an unprecedented dinuclear complex containing a Pt–Pt bonded {Pt₂¹(μ-S)} core, which was unreported.

Our previous studies of the chemistry of [Pt₂(μ-S)₂(P∩P)₂] complexes showed the exceptional ability of the {Pt₂S₂} core to react with virtually any electron-acceptor species.^[13] The reactions described here extend the richness of this chemistry. They also show that the formation and further evolution of platinum complexes containing Pt–H, Pt–SH, or Pt–S fragments is highly dependent on the reaction conditions such as acid–base properties and solution temperature, and thus, prediction of their exact nature in solution should not be considered obvious. Within the context of this reactivity, the reported findings may be relevant in the study of platinum-mediated homogeneous hydrodesulfurization processes. Research in this direction is being pursued by our group.

Experimental Section

Materials and methods: All reactions were carried out at room temperature under an atmosphere of pure dinitrogen, and conventionally dried and degassed solvents were used throughout. These were Purex Analytical Grade from SDS. Metal complexes of formula [PtCl₂(dppp)] and [Pt(SH)₂(dppp)] were prepared in accordance with published methods.^[39,12b] Complexes [Pt(H)(SH)(dppp)] (**3**), [Pt₂(H)₃(dppp)₂]⁺, and [(dppp)Pt(μ-S)₂Pt(dppp)] (**4**) were obtained by alternative procedures.^[16b,15,20] Commercial Na₂S, Na₂S·9H₂O, NaBH₄, and NaBD₄ compounds were used without further purification. NaSH was obtained from commercial NaSH·xH₂O by keeping it under vacuum overnight. Elemental Analyses were performed on a Carlo-Erba CHNS EA-1108 analyzer. IR spectra were recorded on a Perkin–Elmer FT-2000 spectrophotometer using KBr pellets (s=strong, m=medium, br=broad band). ¹H, ¹H{³¹P}, ³¹P, ³¹P{¹H} ¹⁹⁵Pt, and ¹⁹⁵Pt{¹H} NMR spectra as well as the ¹⁹⁵Pt, ¹H and ³¹P, ¹H HMBC (heteronuclear multiple-bond correlation) and ¹H, ¹H NOE (nuclear Overhauser effect) experiments were performed from samples in (CD₃)₂SO or CDCl₃ at room temperature, unless otherwise indicated, with a Bruker Avance DRX-360 spectrometer operating at 360.13 MHz for ¹H, 145.79 MHz for ³¹P and 77.42 MHz for ¹⁹⁵Pt. ¹H chemical shifts are relative to SiMe₄, ³¹P chemical shifts to external 85% H₃PO₄ and ¹⁹⁵Pt chemical shifts are relative to external 1 M Na₂[PtCl₆] in D₂O. ²H NMR experiments were performed from samples in CDCl₃/CHCl₃ mixtures at room temperature with a Bruker Avance 500 operating at 76.75 MHz. ²H NMR chemical shifts are relative to CDCl₃. ³¹P{¹H} NMR spectra were simulated on a Pentium-200 computer using the gNMR V4.0.1 program.^[40] The ESI-MS measurements were performed on a VG Quattro Micromass Instrument. Experimental conditions were as follows: 10 μL of sample was injected at 15 μL min⁻¹; capillary-counter electrode voltage, 4.5 kV; lens-counter electrode voltage 1.0 kV; cone potential, 55 V; source temperature, 90 °C; *m/z* range, 300–1600. The carrier was a 1:1 mixture of acetonitrile and water containing formic acid (1–20%). ESI-MS and NMR data for complexes **1–5** synthesized in this work are given in Table 1.

Evolution of complexes **1–5** under various experimental conditions as well as the optimal conditions for their synthesis was obtained by monitoring the corresponding reactions by means of ¹H and ³¹P NMR spectroscopy. These results are summarized in Table 2. The general procedure consisted of adding controlled amounts of the reagent to a solution of

the corresponding pure compound (50 mg) in solvent (10 mL). At different times, usually every 20 min, aliquots were taken from the mother solution, and were evaporated to dryness, and the ^1H and ^{31}P NMR spectra in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ or CDCl_3 were recorded. These showed that, except for the reaction of **2** with excess NaSH that leads to an equimolar mixture of two platinum complexes, the disappearance of the starting platinum complex is concomitant with the formation of a new platinum species, which does not undergo further conversion. However, the reaction times involved for a maximum yield vary, ranging from 1 to 12 h. On the basis of all these data, the synthetic procedures selected are described below.

Caution: *Although no problem has been encountered in this work, all perchlorate compounds are potentially explosive, and should be handled in small quantities and with great care!*

Synthesis of $[(\text{dppp})\text{Pt}(\text{H})_2(\mu\text{-H})\text{Pt}(\text{dppp})]\text{ClO}_4$ (1**):** Solid $[\text{PtCl}_2(\text{dppp})]$ (500 mg, 0.74 mmol) was added to a solution of NaBH_4 (56 mg, 1.48 mmol) in absolute ethanol (100 mL) and the mixture was stirred at room temperature for 4 h. Addition of NaClO_4 (45 mg, 0.37 mmol) caused precipitation of an off-white solid. This was collected by filtration, washed with ethanol and diethyl ether, and vacuum dried. Yield 85%; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{54}\text{H}_{55}\text{ClO}_4\text{P}_4\text{Pt}_2$: C 49.23, H 4.21; found: C 49.12, H 4.13; IR: $\bar{\nu}=2033$ (m; Pt–H); 1094 cm^{-1} (s, br; ClO_4). Diffusion of diethyl ether into a solution of the solid complex in acetonitrile afforded colorless crystals suitable for X-ray diffraction.

The deuterated analogue **1d** was obtained by the same procedure with $[\text{PtCl}_2(\text{dppp})]$ and NaBD_4 at a 1:4 molar ratio. On the one hand, the ^2H NMR spectrum of **1d** is fully consistent with the deuteration of the $\{\text{Pt}_2\text{H}_3\}$ core: ^2H NMR ($\text{CDCl}_3 + \text{CHCl}_3$) $\delta = -3.65$ ppm (t $^2J(\text{D,P}) < 10$ Hz, $^1J(\text{H,P}) = 71$ Hz). On the other, the ^1H NMR spectrum in the high-field region gives evidence of the presence of $\{\text{PtD}_2\text{HPt}\}$ ($\delta = -3.62$ ppm (qq, $^2J(\text{H,P}) = 40.2$ Hz, $^1J(\text{H,Pt}) = 460.6$ Hz), $\{\text{PtDH}_2\text{Pt}\}$ ($\delta = -3.65$ ppm (qq, $^2J(\text{H,P}) = 39.9$ Hz, $^1J(\text{H,Pt}) = 459.0$ Hz) and $\{\text{PtH}_3\text{Pt}\}$ (δ , $^2J(\text{H,P})$ and $^1J(\text{H,Pt})$ values are given in Table 1). These results and ESI-MS data show that complex **1d** is an isotopic mixture of the trideuteride, dihydridodeuteride, dihydridodeuteride, and trihydrido complexes. The three former species are in 75:15:10 molar ratios, while there is a negligible amount of the latter (<1%). The relative amounts are deduced from the integration of the signals of the hydrido ligands with respect to the protons of the aliphatic CH_2 groups in the phosphane ligands. The presence of all different isotopomers in the cation of **1d** has already been reported.^[41]

Synthesis of $[(\text{dppp})\text{Pt}(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})\text{Pt}(\text{dppp})]\text{ClO}_4$ (2**):** Complex **1** (200 mg, 0.15 mmol) was added to a solution of $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (88 mg, 0.36 mmol) in benzene (50 mL) and the mixture was stirred at room temperature for 6 h. The excess $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was filtered off. Concentration of the resulting solution to about 5 mL and addition of diethyl ether yielded a yellow-orange solid. This was washed with diethyl ether and vacuum dried. Yield 85%; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{54}\text{H}_{53}\text{ClO}_4\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}$: C 48.13, H 3.96, S 2.38; found: C 48.01, H 3.82, S 2.49; IR: $\nu = 1094\text{ cm}^{-1}$ (s, br; ClO_4). Recrystallization of this compound in benzene gave yellow crystals suitable for X-ray diffraction.

The deuterated analogue **2d** was obtained in about 75% yield by replacing **1** with **1d** in the above procedure with Na_2S at a 1:2 molar ratio. On the basis of ^1H and ^2H NMR data, **2d** consists of a mixture of the $\{\text{Pt}(\mu\text{-D})(\mu\text{-S})\}$ and $\{\text{Pt}(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})\}$ cores at an approximate 86:14 molar ratio. ^2H NMR ($\text{CDCl}_3 + \text{CHCl}_3$) $\delta = -5.17$ ppm (t, $^2J(\text{D,P}(\text{cis})) < 5$ Hz; $^2J(\text{D,P}(\text{trans})) = 10.5$ Hz; with satellites, $^1J(\text{D,Pt}) = 43.1$ Hz).

Synthesis of $[\text{Pt}(\text{H})(\text{SH})(\text{dppp})]$ (3**):** Complex **1** (200 mg, 0.15 mmol) was added to a solution of NaSH (126 mg, 2.25 mmol) in benzene (50 mL) and the mixture was stirred at room temperature for 3 h. The remaining solid residue was filtered off and the solution was concentrated to about 5 mL. Addition of diethyl ether yielded a yellow solid. This was washed with diethyl ether and vacuum dried. Yield 75%; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{PtS}$: C 50.54, H 4.40, S 5.00; found: C 50.49, H 4.36, S 5.12.

The deuterated analogue **3d** was obtained in about 71% yield by replacing **1** with **1d** in the above procedure. On the basis of ^1H and ^2H NMR data **3d** consists of a mixture of the two $\{\text{Pt}(\text{D})(\text{SH})\}$ and $\{\text{Pt}(\text{H})(\text{SH})\}$ fragments at an approximate 82:18 molar ratio. ^2H NMR ($\text{CDCl}_3 +$

CHCl_3 , δ): -3.93 ppm (td, $^2J(\text{D,P}(\text{cis})) < 5$ Hz; $^2J(\text{D,P}(\text{trans})) = 29.5$ Hz; $^1J(\text{D,Pt}) = 145$ Hz).

Synthesis of $[(\text{dppp})\text{Pt}(\mu\text{-S})\text{Pt}(\text{dppp})]$ (5**):** Complex **4** (200 mg, 0.16 mmol) was added to a solution of NaBH_4 (24 mg, 0.64 mmol) in absolute ethanol (50 mL) and the mixture was stirred at room temperature for 6 h. The resultant solution was filtered through Celite and the filtrate evaporated to dryness. The solid residue was extracted with a few milliliters of benzene. The crude product was precipitated from the benzene solution by addition of diethyl ether. The yellow solid thus obtained was collected by filtration, washed with diethyl ether and vacuum dried. Yield 85%; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}$: C 52.00, H 4.20, S 2.57; found: C 51.92, H 4.22, S 2.60. Attempts to obtain crystals suitable for X-ray diffraction were unsuccessful.

X-ray crystallographic characterization: A summary of crystal data, data collection, and refinement parameters for the structural analysis of complexes **1** and **2** is given in Table 7. Measurements of diffraction intensity

Table 7. Crystallographic data for complexes **1** and **2**.

	1 ·0.5($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)	2
formula	$\text{C}_{54}\text{H}_{55}\text{ClO}_4\text{P}_4\text{Pt}_2\cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{C}_{54}\text{H}_{53}\text{ClO}_4\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}^{[a]}$
M_r	1354.6	1347.5
crystal system	monoclinic	cubic
space group	$P2_1/n$	$I\bar{4}3d$
a [Å]	17.1193(8)	31.1962(16)
b [Å]	17.9197(9)	31.1962(16)
c [Å]	17.1544(8)	31.1962(16)
α [°]	90	90
β [°]	102.027(2)	90
γ [°]	90	90
V [Å ³]	5147.0(4)	30360(2)
T [K]	100.0(1)	120(1)
Z	4	24
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.742	1.638
μ [mm ⁻¹]	5.653	5.725
reflns collected	31 887	78 467
unique reflns (R_{int})	26 229 (0.0703)	4326 (0.084)
parameters/restraints	818/0	277/72
goodness-of-fit on F^2	1.079	1.094
$R1, wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0244, 0.0512	0.0437, 0.0994
$R1, wR2$ (all data)	0.0386, 0.057	0.0635, 0.1118
largest diff. peak/hole [e Å ⁻³]	1.38/−1.387	0.652/−0.859

[a] The ClO_4^- ions show disorder (see text).

data were collected on a Bruker SMART CCD-1000 area-detector diffractometer with graphite-monochromated $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). Absorption correction was carried out by semiempirical methods based on redundant and symmetry-equivalent reflections with the aid of the SADABS program.^[42] Cell parameters were obtained from a least-squares fit on the observed setting angles of all significant intensity reflections. The structures were resolved by direct methods and refined by full-matrix least-squares based on F^2 , with the aid of SHELX-97 software.^[43] All non-hydrogen atoms were anisotropically refined. Hydrogen atoms, except for hydride ligands, were included at geometrically calculated positions with thermal parameters derived from the parent atoms. In compound **2** the solvent and anion molecules appear to be highly disordered thus making it difficult to model its position and distribution reliably. Therefore, the SQUEEZE function was used to eliminate the contribution of the electron density in the disordered solvent region from the measured intensity data and therefore the solvent-free data was employed in the final refinement. The contribution of the disordered anions to the diffraction pattern was incorporated in the model using PLATON/SQUEEZE.^[44] A total of 1178 e^- were found in several voids with a total volume of 3003 Å^3 . The total amount of charge approximately accounts for the remaining 24 ClO_4^- ions disordered in the unit cell ($24 \times 50\text{ e}^- =$

1200 e⁻) needed to counterbalance the positive charge of the complex. Molecular graphics are represented by Ortep-3 for Windows.

CCDC-606465 (1) and CCDC-606466 (2) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Computational details: Calculations were performed with the GAUSSIAN 98 series of programs.^[45] Density functional theory (DFT) was applied with the B3LYP functional.^[46] Effective core potentials (ECP) were used to represent the innermost electrons of the platinum atom as well as the electron core of P and S atoms.^[47] The basis set for Pt was that associated with the pseudopotential, with a standard double- ζ LANL2DZ contraction.^[45] The basis set for the P and S atoms was that associated with the pseudopotential, with a standard double- ζ LANL2DZ contraction^[45] supplemented with a set of d-polarization functions.^[48] A 6-31G basis set was used for C and the H bound to P or C atoms.^[49] For H atoms bound to the Pt and S atoms or in H₂ molecule, a 6-31G(d,p) basis set was used.^[50]

Acknowledgements

This research was supported by the Ministerio de Educación y Ciencia, (MEC, Spain, Grants CTQ2004-01463, and CTQ2005-09000-C02-01). FNV is indebted to MEC for a pre-doctoral scholarship. We are grateful to Dr. T. Parella and Dr. J. Sola of the UAB for interesting discussions on NMR data, and to Dr. A. L. Llamas and Dr. B. Dacuña of the USC for crystal structure determination.

- [1] A search in the Scifinder Scholar V.2006 database with hydrodesulfurization/petroleum as the entry yields more than 4000 articles, about 1000 in the decade 1980–90 and, since then, about 2000.
- [2] a) US Environmental Protection Agency (<http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>); b) European Union, EU Directive 93/12/EEC, 1993 and Amending acts (98/70/EEC, 99/32/EEC, 05/33/EEC).
- [3] a) H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology, Vol. 11* Springer, Berlin, **1996**; b) R. R. Chianelli, M. Daage, M. J. Ledoux, *Adv. Catal.* **1994**, *40*, 177–234.
- [4] a) R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 387–394; b) R. J. Angelici, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3073–3088; c) W. D. Jones, D. A. Vicio, R. M. Chin, J. H. Roache, A. W. Myersd, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3115–3128.
- [5] R. J. Angelici, *Organometallics* **2001**, *20*, 1259–1275 and references therein.
- [6] A. Iretskii, H. Adams, J. J. García, G. Picazo, P. M. Maitlis, *Chem. Commun.* **1998**, 61–62.
- [7] a) J. J. García, B. E. Mann, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2179–2186; b) J. J. García, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12200–12201; c) J. J. García, A. Arévalo, S. Capella, A. Chehata, M. Hernández, V. Montiel, G. Picazo, F. Del Río, R. Toscano, H. Adams, P. M. Maitlis, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3185–3195; d) D. A. Vicio, W. D. Jones, *Organometallics* **1998**, *17*, 3411–3413.
- [8] J. J. García, A. Arévalo, V. Montiel, F. Del Río, B. Quiroz, H. Adams, P. M. Maitlis, *Organometallics* **1997**, *16*, 3216.
- [9] H. Li, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Organometallics* **2000**, *19*, 1823–1825.
- [10] M. Capdevila, P. González-Duarte, I. Mira, J. Sola, W. Clegg, *Polyhedron* **1992**, *11*, 3091–3093.
- [11] D. A. Vicio, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7606–7617.
- [12] a) G. Aullón, M. Capdevila, W. Clegg, P. González-Duarte, A. Lledós, R. Mas-Ballesté, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2900–2902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2776–2778; b) R. Mas-Ballesté, G. Aullón, P. A. Champkin, W. Clegg, C. Mégret, P. González-Duarte, A. Lledós, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5023–5035.
- [13] P. González-Duarte, A. Lledós, R. Mas-Ballesté, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *18*, 3585–3599.
- [14] A. L. Bandini, G. Banditelli, M. Manassero, A. Albinati, D. Colognesi, J. Eckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3958–3967.
- [15] C. B. Knobler, H. D. Kaesz, G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Bonati, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2324–2331.
- [16] a) R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, A. Segre, F. Conti, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 522–528; b) F. Ceconi, P. Innocenti, S. Midollini, S. Moneti, A. Vacca, J. A. Ramirez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1129–1134.
- [17] T. Miyamoto, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 335–362.
- [18] B. S. Haggerty, C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, B. A. M. Shaykh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2175–2184.
- [19] I. M. Blacklaws, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 753–758.
- [20] R. Mas-Ballesté, M. Capdevila, P. A. Champkin, W. Clegg, R. A. Coxall, A. Lledós, C. Mégret, P. González-Duarte, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3218–3229.
- [21] A. Shaver, M. El-khateeb, A. M. Lebus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2510–2512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2362–2363.
- [22] C. H. Chin, T. S. A. Hor, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 101–104.
- [23] D. G. Evans, M. F. Hallam, D. M. P. Mingos, W. M. Wardle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1889–1895.
- [24] H. Liu, A. L. Tan, K. F. Mok, T. C. W. Mak, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. S. A. Hor, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11006–11011.
- [25] G. B. Robertson, W. A. Wickramasinghe, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1694–1697.
- [26] A. L. Bandini, G. Banditelli, M. Grassi, A. Ponti, *Dalton Trans.* **2004**, 2027–2035.
- [27] a) N. Hadj-Bagheri, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2384–2388; b) H. Liu, A. L. Tan, K. F. Mok, T. S. A. Hor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4023–4026; c) C. T. Hunt, G. T. Matson, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2270–2276.
- [28] M. Capdevila, W. Clegg, P. González-Duarte, B. Harris, I. Mira, J. Sola, I. C. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, *19*, 2817–2826.
- [29] M. Y. Chiang, R. Bau, G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, T. F. Koetzle, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 122–124.
- [30] A. W. Addison, N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [31] a) G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Bonati, R. Szostak, C. E. Strouse, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2332–2338; b) A. L. Bandini, G. Banditelli, M. A. Cinellu, G. Sanna, G. Minghetti, F. Demartin, M. Manassero, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 404–410; c) G. Minghetti, A. Albinati, A. L. Bandini, G. Banditelli, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 119–120; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 120–121.
- [32] W. Clegg, M. Capdevila, P. González-Duarte, J. Sola, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1996**, *52*, 270–276.
- [33] F. Maseras, A. Lledós, E. Clot, O. Eisesenstein, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 601–636.
- [34] V. K. Jain, L. Jain, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 3075–3197, and references therein.
- [35] B. S. Haggerty, C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, B. A. M. Shaykh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, *8*, 2175–2184.
- [36] T. H. Tulip, T. Yamagata, T. Yoshida, R. D. Wilson, J. A. Ibers, S. Otsuka, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2239–2250.
- [37] A. L. Bandini, G. Banditelli, E. Cesarotti, F. Demartin, M. Manassero, G. Minghetti, *Gazz. Chim. Ital.* **1994**, *124*, 43–50.
- [38] a) G. J. Kubas, *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *56*, 127–177; b) A. Ienco, M. J. Calhorda, J. Reinhold, F. Reineri, C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Vizza, C. Mealli, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11954–11965.
- [39] M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 951–955.
- [40] P. H. M. Budzelaar, *gNMR V4.01*, Cherwell Scientific, Oxford (UK), **1997**.
- [41] G. Banditelli, A. L. Bandini, *Organometallics* **2006**, *25*, 1578–1582.
- [42] *Area-Detector Absorption Correction*, Siemens industrial Automation, Madison, WI, **1996**.

- [43] G. M. Sheldrick, SHELX-97 (SHELXS 97 and SHELXL 97), Program for the solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany), **1998**.
- [44] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194–201; A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [45] Gaussian 98 (Revision A.9), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [46] a) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; c) P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, M. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [47] a) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298; b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [48] A. Höllwarth, M. Bohme, S. Dapprich, A. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237–240.
- [49] W. Hehre, R. Ditchfie, J. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [50] P. Harihara, J. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.

Received: May 17, 2006
Revised: October 18, 2006
Published online: December 19, 2006

V. Anexo

Artículo elaborado y aceptado para su publicación con posterioridad a la
Comisión de Doctorado del 5 de marzo de 2007



Artículo 3

Autores: Ainara Nova, Fernando Novio, Rubén Mas-Ballesté, Pilar González-Duarte, Agustí Lledós.

Título: C-S Bond Activation and Partial Hydrogenation of Thiophene by a Binuclear Trihydride Platinum Complex

Revista: *European Journal of Inorganic Chemistry* (aceptado para su publicación)

Año: 2007 **Vol./páginas:**

C-S Bond Activation and Partial Hydrogenation of Thiophene by a Binuclear Trihydride Platinum Complex

Ainara Nova, Fernando Novio, Pilar González-Duarte,* Agustí Lledós* and Rubén Mas-Ballesté

Prof. Dr. P. González-Duarte, Prof. Dr. A. Lledós, Dipl-Chem. A. Nova, Dipl-Chem. F. Novio, Dr. R. Mas-Ballesté. Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Barcelona, Spain. Fax: (+34)935813101; Tel: (+34)935811363; E-mail: Pilar.Gonzalez.Duarte@uab.es agusti@klingon.uab.es

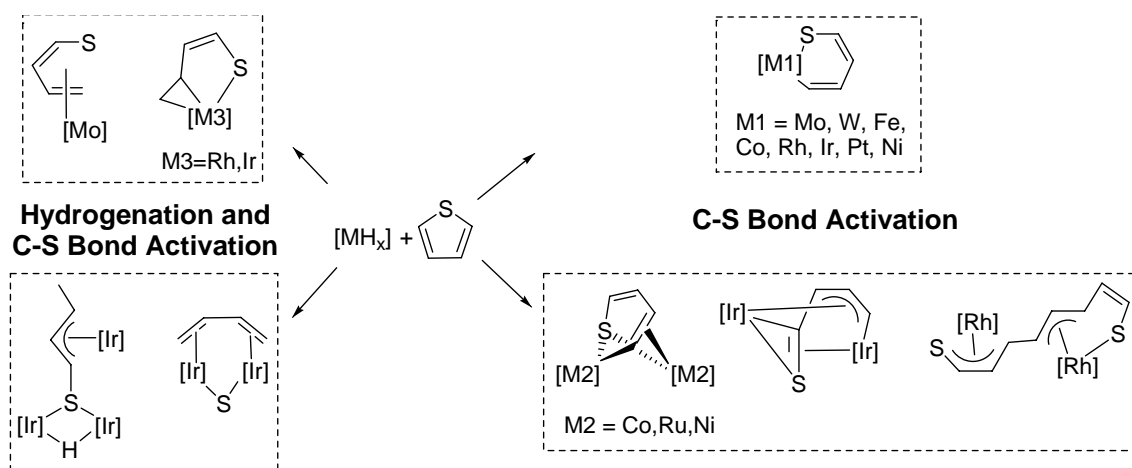
Keywords: C-S activation · Hydride ligands · Platinum · Reaction mechanisms · Thiophene

Abstract: [(dppp)₂Pt₂H₃]ClO₄ (**I**, dppp = Ph₂P(CH₂)₃PPh₂) was found to activate the C-S bond and to cause partial hydrogenation of thiophene. Thus, the reaction of **I** with neat thiophene (**T**) at reflux temperature yields [(dppp)Pt(SC₄H₄-C,S)] (**II**) and [(dppp)₂Pt₂(μ-SC₄H₅-C,S)]ClO₄ (**III**) at a 2:3 molar ratio. The same reaction in toluene or benzene solvent affords the same complexes **II** and **III** but in a 1:9 molar ratio. The concomitant formation of **II** and **III** was interpreted on the basis of theoretical calculations (DFT), which have provided a detailed insight into the reaction mechanism. Thus, the presence of **T** causes **I** to dissociate into [(dppp)PtH₂] and [(dppp)PtH(C₄H₄S-κS)], this process being a common step for the two ensuing reaction pathways. After dissociation, the activation of thiophene C-S bond to yield **II** involves participation of [(dppp)PtH₂] exclusively. However, the reaction leading to **III** requires the internal migration of the coordinated hydride to thiophene ligand in [(dppp)PtH(C₄H₄S-κS)] and the subsequent assistance of the {(dppp)Pt} fragment formed from [(dppp)PtH₂] by hydrogen elimination. As a result of the involvement of [(dppp)PtH₂] in the formation of both **II** and **III** the two reaction pathways are competitive. The reactivity of **II** and **III** with various sources of hydride ligands and different protonic acids has also been examined. Thus, the reaction of **II** with HBF₄ leads to the thiolate bridged dinuclear complex [(dppp)₂Pt₂(μ-SC₄H₅)₂](BF₄)₂ (**IV**). In the case of **III** the addition of HBF₄ leads to [(dppp)₂Pt₂(μ-SC₄H₆)](BF₄)₂ (**V**), which transforms into **III** by addition of base. The X-ray structural characterization of the unprecedented complex **V** is here reported.

Introduction

The reaction of thiophenes with homogeneous transition metals is considered a good strategy for modeling heterogeneous reactions that occur during the hydrodesulfurization (HDS) of petroleum.^[1-6] This is a step in industrial oil refining in which sulfur is removed from crude oil by it being chemically converted to H₂S and hydrocarbon products.^[7, 8] Conventionally, the HDS process involves a reaction with hydrogen gas (up to 200 atm. pressure) at temperatures of 300-450 °C over an alumina supported cobalt (or nickel) molybdenum catalyst. The evident importance of HDS together with environmental regulations that dictate increasingly smaller amounts of sulfur in gasoline and gasoil fuels^[9, 10] account for the current interest in developing more efficient technologies. Several reviews of the results obtained in the search for new heterogeneous catalysts,^[11-15] in homogeneous modeling studies with transition metal complexes^[1, 2, 4, 16-18] and in computational studies dealing with several aspects of heterogeneous HDS^[19-23] have already appeared. Remarkably, despite the large number of studies, the mechanism for the heterogeneous HDS of thiophenic molecules is not completely known and current technology has been unsuccessful in treating these compounds to achieve the sulfur levels required by new legislation.

The reactions of thiophenes with soluble metal complexes have provided mechanistic knowledge of the HDS process.^[1, 5, 24-26] Significantly, many metals (Ru, Os, Ir, Re, Pt, Pd) have shown to be more active as HDS promoters than the molybdenum-cobalt (or nickel) mixtures usually employed in industrial HDS.^[10, 12-14, 27-30] Thus, the reaction of thiophene (**T**) with mono- or dinuclear transition metal complexes has usually led to the cleavage of a single thiophene C-S bond and thus to the formation of a thiametallacycle as the product^[4, 31-41] (Scheme 1, right hand side). Concerning these reactions, the most thorough mechanistic study involves a mononuclear rhodium species.^[34] Although no intermediates were detected in this reaction, the use of selectively deuterated reagents and theoretical calculations made it possible to propose the corresponding mechanism.^[42-44] In terms of mono- and dinuclear transition metal complexes, the only example of a complete desulfurization of thiophene to butadiene was achieved by means of a binuclear polyhydride iridium complex in the presence of a hydrogen acceptor compound.^[45] Several intermediate species identified by NMR showed how the activation of the second C-S bond is subsequent to the hydrogenation of the thiophenic chain. Within this context, it is worth noting that in the examples where the first C-S bond activation is accompanied by hydrogenation (Scheme 1, left hand side),^[32, 46, 47] the complete desulfurization has usually required further treatment with H₂. However, the same reaction with the thiametallacycle products is unreported.



Scheme 1. Reported products obtained in the reaction of **T** with $[MH_x]$ ($x=0-3$) transition metal complexes.

In this paper, a binuclear polyhydride platinum complex was investigated for its ability to react with **T**. An approach followed in earlier studies of platinum-mediated desulfurization of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene involved their reaction with $[(PEt_3)_3Pt]$ and subsequent treatment with various hydride reagents.^[35] While the completely desulfurized hydrocarbons were obtained from the three heterocycles, the amount of desulfurization in the case of **T** was about 4%. Overall, the notion that two metal centers might be required for cleavage of both thiophenic C-S bonds,^[16] the high HDS activity shown by platinum metals^[48, 49] and the fact that a polyhydride complex already contains the hydrogen needed for thiophene hydrogenolysis led us to explore the reaction of $[(dppp)_2Pt_2H_3]ClO_4$ ($dppp = 1,3\text{-bis}(\text{diphenylphosphanyl})\text{propane}$) with **T** and the mechanism of this reaction. Within the context of its possible relevance in the modeling of HDS studies, we first investigated the reactivity of $[(dppp)_2Pt_2H_3]ClO_4$ toward sulfur containing species such as Na_2S or $NaSH$. The set of reactions obtained provided solid evidence that behind the apparent simplicity of platinum complexes containing Pt-H, Pt-SH or Pt-S fragments, there is an outstanding chemistry.^[50]

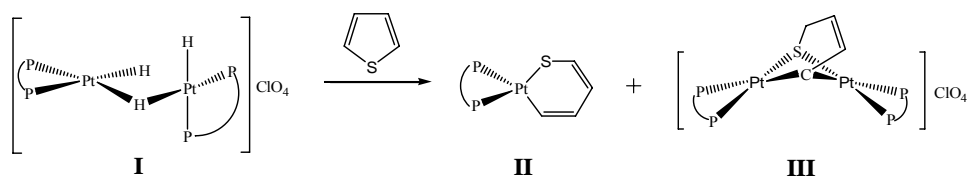
Results and Discussion

Experimental Results

The reaction between $[(dppp)_2Pt_2H_3]ClO_4$ (**I**) and **T** was monitored by 1H and ^{31}P NMR and mass measurements until no further progress was observed. Consistently with literature data.^[35, 36, 45] high temperature, significant excess of thiophene with respect to the platinum complex and several hours are required for optimum rate and yield. While under these experimental conditions we

always observed the concomitant formation of two platinum complexes, their relative amounts were dependent on the presence or absence of benzene or toluene solvent. The isolation procedure and complete characterization of the complexes obtained are given in the Experimental Section.

The reaction of [(dppp)₂Pt₂H₃](ClO₄) (I) with thiophene: Monitoring by ³¹P NMR spectroscopy (Figure 1) indicated concomitant formation of a mononuclear and a dinuclear platinum species (Scheme 2). However, neither the NMR nor the ESI MS data gave evidence of intermediate species being formed. Similar observations were obtained in the monitoring of the reaction of **I** (0.15 mmol) with thiophene (15 mL) in toluene or benzene solvent (15-20 mL) at reflux temperature. The only difference in these reactions was the relative molar ratio of the two new platinum complexes formed (2:3 in neat thiophene and 1:9 in toluene or benzene). According to the ³¹P and ¹H NMR data recorded during the reaction, both **II** and **III** not only form simultaneously but also maintain a constant molar ratio until the end of the reaction.



Scheme 2. The mono and dinuclear platinum complexes obtained in the reaction of **I** with thiophene.

The ³¹P NMR features of the reaction mixture that were attributable to a mononuclear platinum complex, literature data^[35, 36] and the peak at *m/z* = 692.2 in the ESI MS spectrum were consistent with the formation of an unsymmetrical species by insertion of the {(dppp)Pt} fragment into one thiophenic C-S bond. The formulation of this complex as [(dppp)Pt(SC₄H₄-C,S)] (**II**) was fully confirmed by ³¹P, ¹⁹⁵Pt-¹H and bidimensional ¹H and ¹³C spectra (NOESY, COSY, HMQC C-H and HSQC-edit C-H). ¹H and ¹³C NMR data were consistent with those reported for the related [(PEt₃)₂Pt(SC₄H₄-C,S)] complex.^[35]

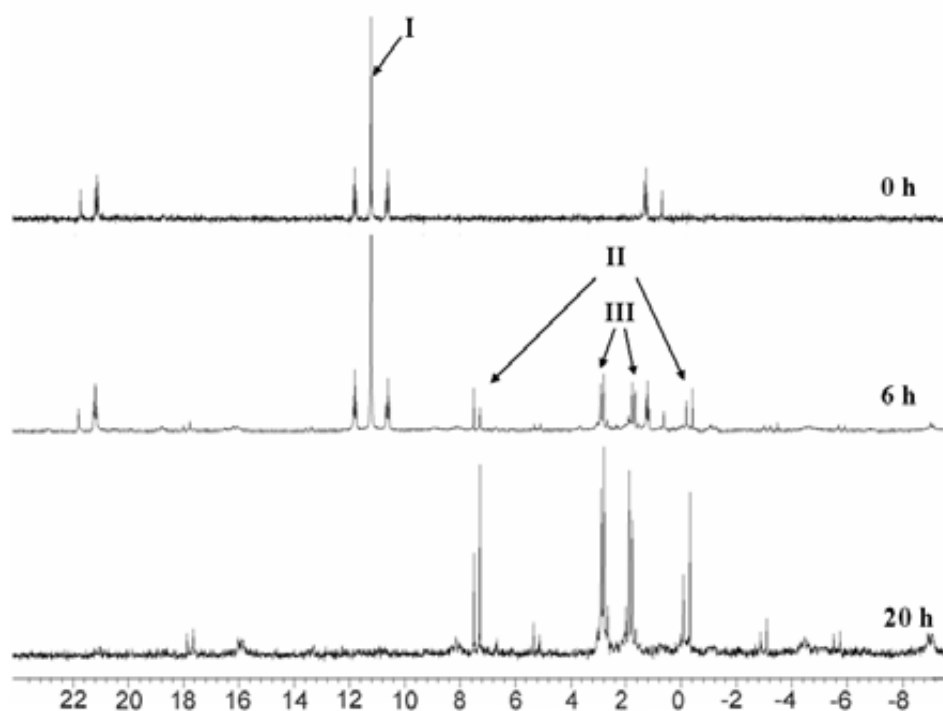


Figure 1. Monitoring by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR in Cl_3CD of the reaction of $[(\text{dppp})_2\text{Pt}_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ (**I**) with neat thiophene evidences formation of $[(\text{dppp})\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_4\text{-C,S})]$ (**II**) and $[(\text{dppp})_2\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_5\text{-C,S})]\text{ClO}_4$ (**III**) after 6 h, and total consumption of **I** after 20 h.

The remaining signals in the ^{31}P NMR spectrum of the reaction mixture, together with ^1H NMR and ESI MS data obtained during the monitoring of the reaction of **I** with **T** gave evidence that **III** was probably a dinuclear platinum complex. Full characterization of this complex after its isolation by column chromatography from crude mixture after 20 hours of reaction allowed us to formulate it as $[(\text{dppp})_2\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_5\text{-C,S})]\text{ClO}_4$ (**III**).

Thus, the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **III** is second-order, consisting of two broad signals (Figure 1) that fit well with the simulation of this spectrum including long-range P-Pt couplings (Supporting Information). Concerning the $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum, it displays the same pattern as **II** with broader signals. These features corroborate the dinuclear nature of **III** and the symmetrical behavior of the bridging ligand. The SC_4H_5 ligand in **III** was fully characterized by ^1H NMR, with additional NOESY and COSY experiments, as well as by HMBC P-H and ^{13}C NMR (DEPT), HSQC-edit C-H data. The ^{13}C chemical shifts at 126.10 and 137.10 ppm, which are in the proper range for olefins, gave evidence of one double bond. This fact, in addition to the symmetry of the complex, even at low temperatures, allows discarding an η^3 coordination for this bridge and makes the formulation $\{\text{S-CH}_2\text{-CH=CH-CH}\}$ as the most reasonable alternative.^[51] The stoichiometric ratio of dppp to SC_4H_5 ligands in **III** is 2:1 as deduced from the integration of the signals of the

proton resonating at 5.43 or 5.61 ppm (corresponding to the -CH=CH- fragment) with respect to those of the aliphatic CH₂ groups in the phosphane ligands, in agreement with the dinuclear nature of **III**. The absence of hydride ligands is fully confirmed by ¹H and HMBC Pt-H NMR, and agrees with infrared data. Finally, the ESI-MS spectrum shows a major peak at $m/z = 1299.2401 [M^+]$ that fits well to the [(dppp)₂Pt₂(SC₄H₅)⁺ cation. Elemental analyses and IR data are consistent with **III** being an ionic molecule with ClO₄⁻ as counterion.

Additional reactions: In order to further elucidate the mechanism leading to **II** and **III**, and to further analyze the reactivity of these complexes, we carried out complementary reactions. These were monitored for several hours by ³¹P and ¹H NMR as earlier described for the reaction of **I** with **T**. In some reactions the deuterated analog of **I**, [(dppp)₂Pt₂D₃]ClO₄ (**I-d₃**), was employed, and in these cases ²H NMR spectra were also recorded. The synthesis and NMR features of **I-d₃** have already been reported.^[50] On the whole the NMR features allowed identification of the compounds formed and eventually led to the synthesis and characterization of new complexes, as depicted in Scheme 3.

The reactions involving **I-d₃** gave evidence that complex **I** cleaves in the presence of thiophene. Thus, the heating at reflux temperature of a 1:1 mixture of **I** and **I-d₃** in the presence of thiophene showed that after 6 hours all isotopomers [(dppp)₂Pt₂H_(3-x)D_x]⁺, x = 0-3, were present in comparable amounts. However, when the same process was carried out in the absence of thiophene, only negligible amounts of mixed species were present after 12 hours of heating. This indicated that **T**, and not the presence of solvent, causes the cleavage of **I**, and that the breaking of the dinuclear platinum complex **I** is a reversible process, both issues being consistent with literature data.^[32] In addition to the above reactions, the use of **I-d₃** provided information on the source and location of the inserted hydrogen atom into the thiophenic chain of **III**. This was obtained by the reaction of **I-d₃** and **T** in toluene at reflux temperature, which afforded **II** and **III-d₁**. Characterization of **III-d₁** by ¹H, ²H and ¹³C DEPT-135 NMR data allowed establishing that deuterium was bound to the carbon atom next to sulfur.

Another set of experiments aimed at examining whether **II** and **III** could convert into each other even though the fact that their concentrations increased concomitantly during the reaction of **I** with **T**, both in the presence and absence of toluene or benzene solvent, was indicative of parallel reaction pathways. Within this context, **II** and **III** were independently heated in toluene solvent at reflux temperature for several hours, during which time no changes were observed. The same procedure with a mixture of **I** (as a possible platinum and hydride source) and **II** at various molar ratios in toluene did not afford **III**, thus reinforcing that **II** and **III** are independently formed.

While the reaction of **I** with **T** involves the activation of one C-S bond of thiophene, the conditions for the cleavage of the second S-C bond in **II** and **III** were also examined. To this end, complexes **II** and **III** were made to react with protonic acids (HBF₄, HCl) and hydride sources (NaBH₄, **I**). These reactions are summarized in Scheme 3 and the corresponding conditions given in the Experimental Section.

The reaction of II and III with HBF₄: The reaction of **II** with HBF₄ yielded the di-μ-thiolato dinuclear complex [(dppp)₂Pt₂(μ-SC₄H₅)₂](BF₄)₂ (**IV**) in high yield. Identification of this complex was achieved on the basis of NMR data, which were fully consistent with those reported for the [(PEt₃)₄Pt₂(μ-SC₄H₅)₂](BF₄)₂ analog, also obtained in a parallel reaction.^[52]

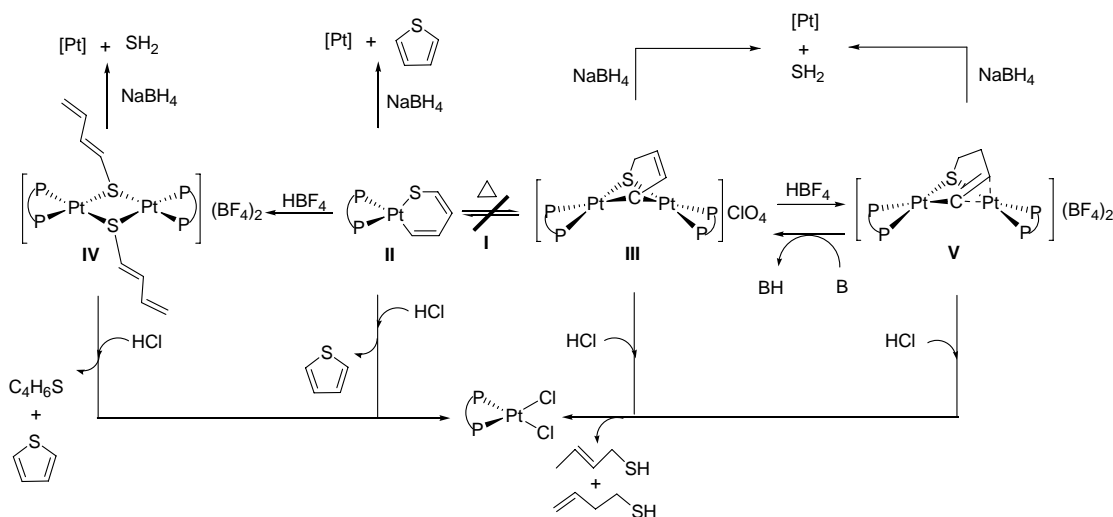
Remarkably, replacement of **II** by **III** in the above reaction led to the unprecedented complex [(dppp)₂Pt₂(μ-SC₄H₆)](BF₄)₂ (**V**), whose formation involves the insertion of a proton in the thiophenic chain of **III** without cleavage of the dinuclear species. As shown in Scheme 3 this reaction is easily reversed by addition of a base (NaMeO, NEt₃). Characterization of **V** by solution NMR measurements at room temperature evidenced the symmetrical behavior of the bridging ligand with respect to the two platinum centers. They also allowed establishing that the proton insertion in the bridging S-CH₂-CH=CH-CH ligand in **III** had caused an electronic rearrangement leading to an S-CH₂-CH₂-CH=CH species in **V**. As a result, one of the two σ Pt-C₅ bonds in **III** evolved into a π-interaction with the C₄=C₅ double bond in **V**, consistently with ¹H and ¹³C-NMR data. However, the symmetry observed in the latter complex for the phosphorus nuclei in the ³¹P{¹H} NMR spectrum indicated a fluxional behavior for the CH=CH ligand moiety, which was consistent with low temperature ³¹P{¹H} NMR data. These showed that the two signals corresponding to the phosphorous nuclei, particularly that at δ 0.1 ppm, widen with decreasing temperature without reaching complete decoalescence. According to the structure determined by single crystal X-ray diffraction (see below), the features above are consistent with a fluxional behaviour for the bridging ligand, which involves the σ Pt-C₅ bond and the C₄=C₅ double bond to exchange sites between the two platinum centres.

The reaction of II-V with HCl: The reaction of **II-V** with a slight excess of HCl always led to the separation of solid [(dppp)PtCl₂] in high yield (ca. 75%). The ease of formation of this complex in related systems is well known.^[52] In the case of **III-V** various thiols were also detected in the reaction mixture by CG-MS, as depicted in Scheme 3. Thiophene was also identified in the reaction of **IV**, and it was the only additional product in the case of **II**, both results being consistent with reported data.^[52]

Overall, the reaction of **II-V** with HBF_4 or HCl does not involve activation of the second thiophenic C-S bond. Instead, these reactions allow the formation of thiols and, in the case of HCl , the recovery of platinum as $[(\text{dppp})\text{PtCl}_2]$.

The reaction of II-V with I and NaBH_4 : Complexes **II-V** did not react with **I** in toluene at reflux temperature but started degrading after 12 h of heating as evidenced by the darkening of the reaction mixture, which was attributed to the formation of Pt^0 . The same features were observed in the attempts of reacting **II-V** with NaBH_4 at room temperature. However, with NaBH_4 the darkening of the solution was accompanied by the formation of either **T** (**II**) or H_2S (**III-V**), the former detected by GC-MS, and the latter by formation of silver sulfide. Significantly, no other sulfur containing species were identified in these reactions.

On the basis of the reactions above it becomes apparent that the activation of the second thiophenic S-C bond by hydride sources is only achieved in compounds **III-V**. The reluctance of this bond to be activated in **II** is probably due to the greater aromatic character of the corresponding thiametallacycle. In fact, the cleavage of the C-S bond in **II** requires previous treatment with protons in the presence of non coordinating counter ions (HBF_4), which leads to **IV**. Overall, the activation of the C-S bond in **II-V** by NaBH_4 involves the total decomposition of these complexes.



Scheme 3. Overall reactivity of complexes **I-V**: a) No interconversion between **II** and **III** is observed; b) **II** with HBF_4 affords **IV** and, similarly, **III** gives **V**; c) **V** goes back to **III** by addition of a base (**B** = MeO^- , Et_3N); d) Complexes **II-V** react with HCl , and also with NaBH_4 but not with **I**.

X-ray structure of the [(dppp)Pt(μ -SC₄H₆)Pt(dppp)]²⁺ cation: The structure showed evidence for a twined crystal having two components related by a 2-fold rotation along the reciprocal axis c^* . The asymmetric unit of the unit cell contains two cations [(dppp)Pt(μ -SC₄H₆)Pt(dppp)]²⁺ together with three BF₄⁻ and one ClO₄⁻ anions, three acetone and one water molecules.^[53] As the bonding parameters of the two cations are comparable, the geometry and selected bond distances and angles given in the text correspond to one of them (Figure 2, Tables 1 and 2).

While solution of the structure of the cation showed evidence for disorder of the bridging SC₄H₆ ligand, on the basis of the NMR data already described it was modeled as S-CH₂-CH₂-CH=CH. On the other hand, crystallographic resolution of a related cobalt complex^[41] allowed us to consider that there were two bridging ligands with opposite orientation, in which the sulfur and C=C double bond exchange sites and the double bond changes the platinum atom to which it is η^2 -bound (effectively a C₂ rotation of the SC₄H₆ group perpendicular to Pt-Pt axis). Moreover, there was no evidence for disordered atoms corresponding to {(dppp)Pt} moieties, suggesting that these atoms lie in virtually the same locations in the disordered partners.

The bond lengths and angles observed for the SC₄H₆ ligand are fully consistent with the sequence S-CH₂-CH₂-CH=CH, whose atoms are puckered in such a fashion so that sulfur, C(2), C(3) and C(4) are nearly planar, but with C(5) lying above this plane. While one of the platinum atoms (Pt(1)) is bound to the SC₄H₆ bridge through sulfur and the C(4)-C(5) double bond, the other platinum (Pt(2)) binds to the same sulfur but only to C(5) through a σ -bond. As a result of the different coordinative behavior of the bridging ligand two different square planar environments are observed for the platinum centers. The platinum-platinum distance of 3.2272(6) Å is consistent with the only reported related species, where a weak metal-metal interaction is proposed.^[54] Concerning the terminal dppp ligands, they adopt a distorted chair conformation that compares very well with that usually found in dinuclear complexes enclosing different bridging ligands between two {(dppp)Pt^{II}} fragments.^[55] This is the first example structurally characterized of a dinuclear platinum compound resulting from the S-C activation of thiophene.

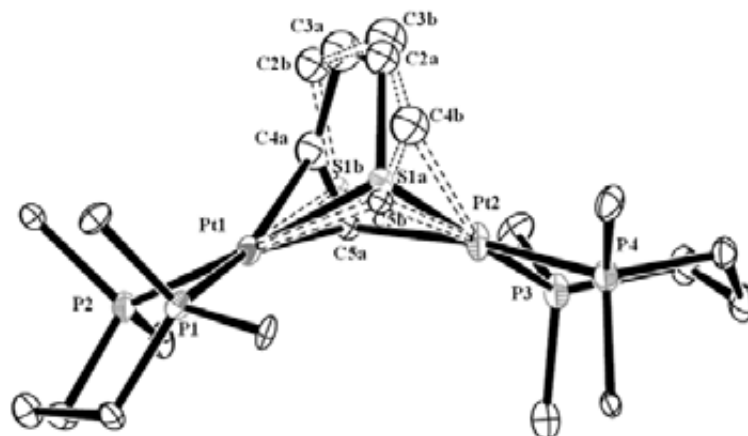


Figure 2. Structure of the cation in complex **V** with 50% probability displacement ellipsoids showing the two opposite orientations (a/b) of the thiolate bridge. Anions, hydrogen atoms and phenyl rings are omitted for clarity.

Table 1. Selected distances (Å) for the cation of complex **V**.

Distances ^[a]			
Pt(1)-S(1A)	2.339(4)	Pt(2)-S(1B)	2.343(6)
Pt(2)-S(1A)	2.357(4)	Pt(1)-S(1B)	2.391(6)
Pt(1)-C(5A)	2.255(12)	Pt(2)-C(5B)	2.30(2)
Pt(2)-C(5A)	2.119(12)	Pt(1)-C(5B)	2.23(2)
Pt(1)-C(4A)	2.376(15)	Pt(2)-C(4B)	2.38(2)
S(1A)-C(2A)	1.789(11)	S(1B)-C(2B)	1.786(13)
C(2A)-C(3A)	1.569(14)	C(2B)-C(3B)	1.572(15)
C(3A)-C(4A)	1.616(14)	C(3B)-C(4B)	1.618(15)
C(4A)-C(5A)	1.131(14)	C(4B)-C(5B)	1.131(15)
Pt(1)-P(1)	2.273(2)	Pt(2)-P(3)	2.261(2)
Pt(1)-P(2)	2.284(2)	Pt(2)-P(4)	2.281(2)
Pt(1)-Pt(2)	3.2272(6)		

[a] The a/b labels refer to the two disordered SC₄H₆ fragments

Table 2. Selected angles (deg) for the cation of complex **V**.

Angles ^[a]			
Pt(1)-Pt(2)-S(1A)	46.36(10)	Pt(2)-Pt(1)-S(1B)	47.64(16)
Pt(2)-Pt(1)-S(1A)	46.83(11)	Pt(1)-Pt(2)-S(1B)	46.41(15)
Pt(1)-Pt(2)-C(5A)	44.1(3)	Pt(2)-Pt(1)-C(5B)	45.4(6)
Pt(2)-Pt(1)-C(5A)	40.8(3)	Pt(1)-Pt(2)-C(5B)	43.8(6)
Pt(1)-S(1A)-Pt(2)	86.81(13)	Pt(2)-S(1B)-Pt(1)	85.9(2)
Pt(1)-C(5A)-Pt(2)	95.0(5)	Pt(2)-C(5B)-Pt(1)	90.8(7)
S(1A)-Pt(1)-C(5A)	80.5(3)	S(1B)-Pt(2)-C(5B)	80.4(5)
S(1A)-Pt(1)-C(4A)	79.1(3)	S(1B)-Pt(2)-C(4B)	77.4(4)
S(1A)-Pt(2)-C(5A)	82.9(3)	S(1B)-Pt(1)-C(5B)	82.8(5)
S(1A)-C(2A)-C(3A)	113.4(8)	S(1B)-C(2B)-C(3B)	110.4(10)
C(2A)-C(3A)-C(4A)	115.2(10)	C(2B)-C(3B)-C(4B)	116.0(12)
C(3A)-C(4A)-C(5A)	137.3(12)	C(3B)-C(4B)-C(5B)	141.2(16)
Pt(1)-S(1A)-C(2A)	102.9(5)	Pt(2)-S(1B)-C(2B)	104.8(7)
Pt(2)-S(1A)-C(2A)	92.7(6)	Pt(1)-S(1B)-C(2B)	90.7(10)
Pt(1)-C(5A)-C(4A)	81.9(9)	Pt(2)-C(5B)-C(4B)	80.0(16)
Pt(2)-C(5A)-C(4A)	115.0(10)	Pt(1)-C(5B)-C(4B)	114.5(14)
P(1)-Pt(1)-S(1A)	94.37(11)	P(3)-Pt(2)-S(1B)	94.64(16)
P(4)-Pt(2)-S(1A)	94.34(11)	P(2)-Pt(1)-S(1B)	94.29(16)
P(2)-Pt(1)-C(5A)	93.8(3)	P(4)-Pt(2)-C(5B)	92.4(6)
P(3)-Pt(2)-C(5A)	90.1(3)	P(1)-Pt(1)-C(5B)	90.7(5)
P(1)-Pt(1)-C(5A)	164.4(3)	P(4)-Pt(2)-S(1B)	171.63(17)
P(2)-Pt(1)-S(1A)	173.08(11)	P(1)-Pt(1)-S(1B)	173.54(16)
P(3)-Pt(2)-S(1A)	172.45(11)	P(3)-Pt(2)-C(5B)	171.9(5)
P(4)-Pt(2)-C(5A)	171.4(4)	P(2)-Pt(1)-C(5B)	174.6(7)
C(5A)-Pt(1)-C(4A)	28.1(4)	C(5B)-Pt(2)-C(4B)	27.9(4)
P(1)-Pt(1)-P(2)	92.13(8)	P(3)-Pt(2)-P(4)	92.99(8)
P(1)-Pt(1)-Pt(2)	126.72(6)	P(3)-Pt(2)-Pt(1)	128.55(6)
P(2)-Pt(1)-Pt(2)	129.58(6)	P(4)-Pt(2)-Pt(1)	129.30(6)

[a] The a/b labels refer to the two disordered SC₄H₆ fragments

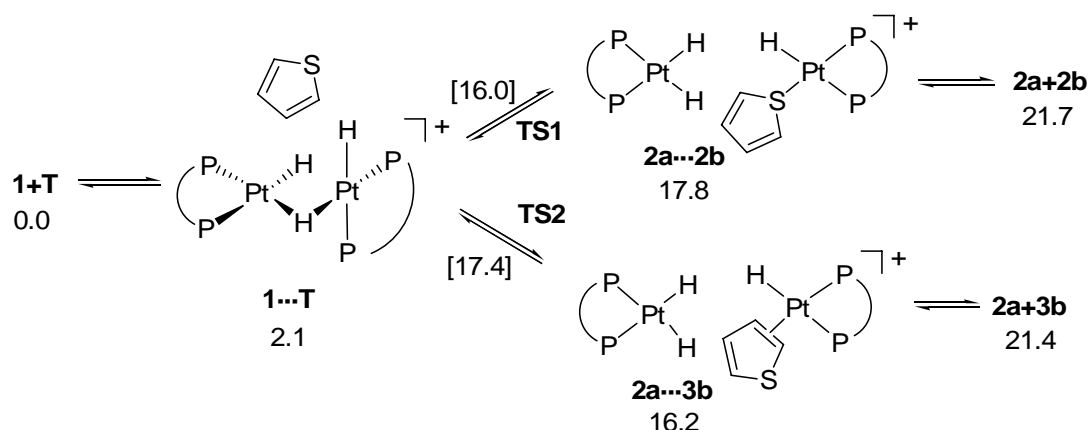
Computational study of the reaction mechanism of **I** with **T**

Computational chemistry has proven to be a useful tool in mechanistic studies of homogenous catalytic processes.^[56, 57] However, theoretical analyses of HDS mechanisms using organometallic reagents are still scarce,^[43, 44] and in general have focused on investigating the nature and energetics of the interactions between **T** and single-metal organometallic complexes.^[58-64] In this section we present a complete computational study of the reaction mechanism of **I** with **T** using DFT methods. From this study and the experimental results presented above we propose a plausible reaction pathway for the formation of complexes **II** and **III**.

All complexes have been modeled using H₂P(CH₂)₂PH₂ (dhpp) instead of the actual dppp ligand. The calculated intermediates are numbered from **1** to **10** and the transition states are labeled as **TS1**, **TS2**, etc... The van der Waals complexes are indicated by **2a...2b** while **2a+2b** indicates the sum of the energies of the individual species. Giving the cationic nature of some intermediates the inclusion of solvent is mandatory to obtain a reliable energy profile. Thus, the relative energies

of intermediates and reaction barriers calculated in benzene are given in the Schemes. The resulting ΔG values in benzene, and details of geometries of the transition states are given in the Supporting Information.

Fragmentation of the dinuclear $[(\text{dhpp})_2\text{Pt}_2\text{H}_3]^+$ cation (1): All attempts to make **1** to react with **T** have led to the cleavage of the dinuclear platinum complex with the concomitant coordination of **T** to one of the platinum centers. In this way two mononuclear Pt(II) complexes are formed: $[(\text{dhpp})\text{PtH}_2]$ (**2a**) and either $[(\text{dhpp})\text{PtH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}-\kappa\text{S})]^+$ (**2b**) or $[(\text{dhpp})\text{PtH}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_4\text{S})]^+$ (**3b**), depending whether the coordination mode of thiophene to platinum is through sulfur or a double bond, respectively. As shown in Scheme 4, both types of coordination involve similar energy barriers: 16.0 kcal/mol (**TS1**) to give **2a** and **2b**; and 17.4 kcal/mol (**TS2**) to give **2a** and **3b**. Also, both pathways are clearly endothermic with the products being 21 kcal/mol above reactants.



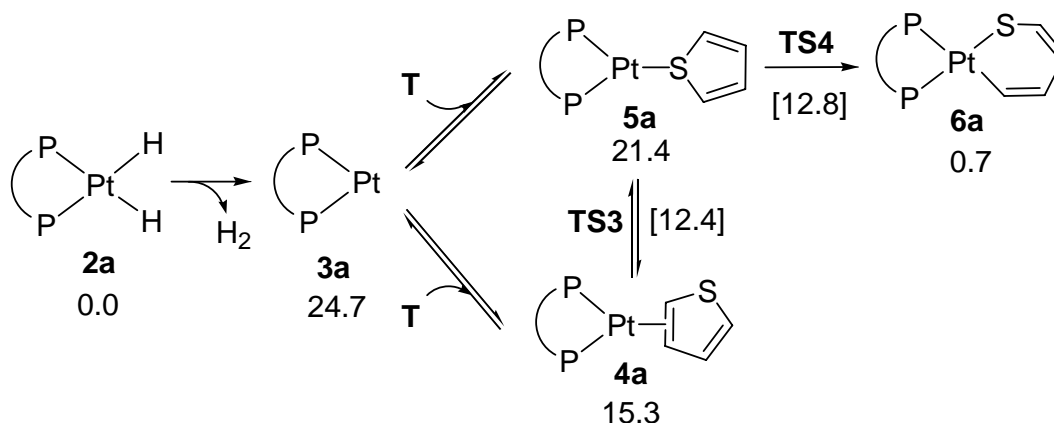
Scheme 4. Reaction pathway proposed for the fragmentation of **I** (**1**). Relative energies of intermediates and energy barriers (in brackets) are included. All values calculated in benzene solvent (kcal/mol).

The energy for the cleavage of **1** was also calculated in the absence of **T** in order to quantify the thiophene-assistance to the fragmentation process. The energy cost associated to the formation of $[(\text{dhpp})\text{PtH}]^+$ and $[(\text{dhpp})\text{PtH}_2]$ (**2a**) from $[(\text{dhpp})\text{Pt}_2\text{H}_3]^+$ in benzene is 39.5 kcal/mol, thus, considerably higher than in the presence of thiophene (21.7 kcal/mol).

Formation of $[(\text{dhpp})\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}-\text{C},\text{S})]$ (6a**):** Both **2a** and **2b** species are candidates to afford the $\{(\text{dhpp})\text{Pt}^0\}$ fragment, which is the precursor of **6a** (**II**). However, theoretical calculations show that

formation of this fragment by reductive elimination of H₂ from **2a** is much more easily achieved than the elimination of a S-protonated thiophene from **2b**. The calculated energy for the latter reaction is 69.5 kcal/mol, too high to be feasible. Consequently, only the reaction from **2a** to yield **6a** has been taken into account. Concerning energy values, as **2a** and **2b** can exist as separate entities in solution, they are taken as the zero of energy in the following discussions.

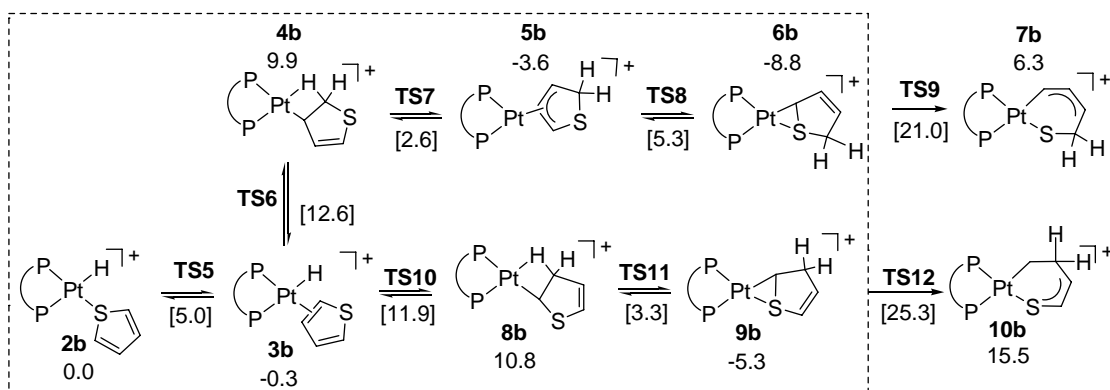
The set of reactions that account for the evolution from **2a** to **6a** (Scheme 5) is initiated by the concomitant reduction of platinum and elimination of H₂ (**2a**) to give [(dhpp)Pt] (**3a**), which is 24.7 kcal/mol less stable than **2a**. This is consistent with already reported experimental^[65-67] and theoretical^[68, 69] studies. The energy barrier for the H₂ elimination is given by the energy difference between **3a**+H₂ and **2a**. However, as this energy increases monotonously along the H₂ elimination process the TS cannot be found. This dissociative reaction is entropically favored and, consequently, considering $\Delta G_{\text{benzene}}$ values, **3a**+H₂ lie only 14.5 kcal/mol above **2a**.



Scheme 5. Reaction pathway proposed for the formation of **II** (**6a**). Relative energies of intermediates and energy barriers (in brackets) are included. All values calculated in benzene solvent (kcal/mol).

The next step is the coordination of thiophene to **3a**, which, analogously to the [(dhpp)PtH]⁺ fragment (Scheme 4), can occur through either the sulfur atom or the double bond, thus forming [(dhpp)Pt(C₄H₄S-κS)] (**5a**) or [(dhpp)Pt(η²-C₄H₄S)] (**4a**), respectively. The conversion of **4a** to **5a** is possible through an energy barrier of 12.4 kcal/mol (**TS3**). In addition, despite **4a** being more stable than **5a** (see Scheme 5), the oxidative addition of platinum to the C-S bond requires that **T** is bound through sulfur. The energy barrier for the oxidative addition process is 12.8 kcal/mol (**TS4**). Considering the two steps (H₂ elimination + C-S insertion) **TS4** lies 34.2 kcal/mol above **2a**. However, the insertion product [(dhpp)Pt(C₄H₄S-C,S)] (**6a**, Scheme 5) is remarkably stable, as shown by the exothermicity of the insertion process (from **3a** to **6a**).

Transfer of hydride from the metal to thiophene: The cationic complex **2b** formed in the first step of the reaction (Scheme 4) follows a different route than **2a**. First, the apparent rotation of thiophene from κS to η^2-C,C coordination mode gives way to complex $[(dhpp)PtH(\eta^2-C_4H_4S)]^+$ (**3b**) with an energy barrier of 5.0 kcal/mol (**TS5**) (Scheme 6). **3b** can also be formed by direct reaction of **1** with **T** through **TS2** (Scheme 4).



Scheme 6. Reaction pathway proposed for hydride insertion in **2b**. Relative energies of intermediates and energy barriers (in brackets) are included. All values calculated in benzene solvent (kcal/mol).

Once **3b** is formed, the hydride migration to the double bond in C_2 or C_3 becomes feasible. The migration to C_2 gives an agostic intermediate **4b** with an energy barrier of 12.6 kcal/mol (**TS6**). In going from **4b** to **5b** the agostic interaction is lost and the thiophene ring rotates in order to adopt a η^3 coordination. The energy cost of this process is very low, only 2.6 kcal/mol (**TS7**). Finally, from **5b** a subsequent rotation of the thiophene ring with an energy barrier of 5.3 kcal/mol (**TS8**) gives the most stable conformation of this system (**6b**), 8.8 kcal/mol more stable than **2b**. In **6b** the platinum is bonded to C_5 and to the sulfur, and the π -system has been rearranged.

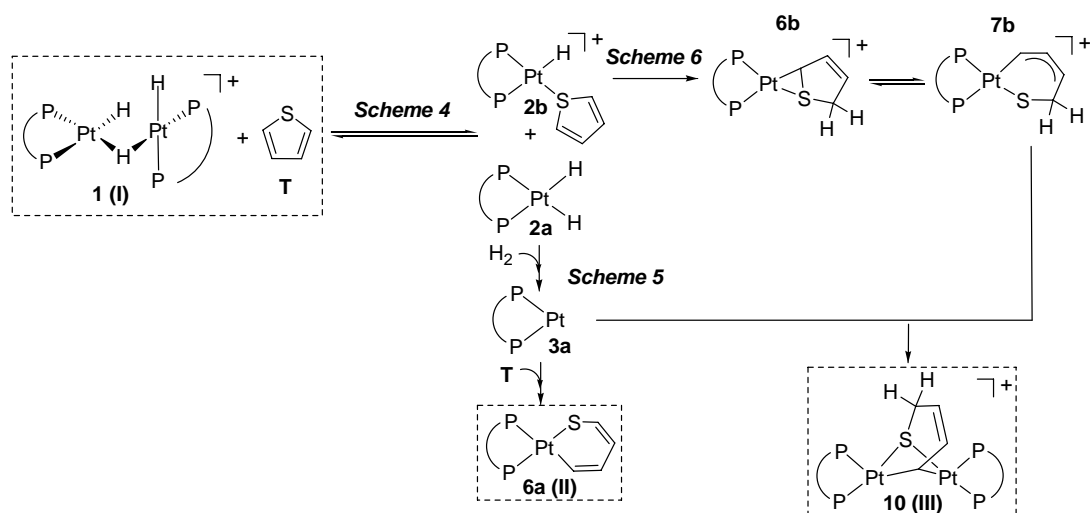
From **3b** the hydride migration to C_3 proceeds in a similar way with an energy barrier of 11.9 kcal/mol. After the first transition state (**TS10**) an agostic intermediate **8b** is formed. The rotation of the thiophenic group in this case gives compound **9b**, where Pt is bonded to the C_2 and sulfur atoms. This product is 5.3 kcal/mol more stable than **2b**.

Considering the energy barriers for the hydride transfer and for the thiophene ring rotation, all species displayed in Scheme 6 within the dashed-line square are in equilibrium with each other, although it is displaced towards formation of **6b**. From this complex, the C-S bond activation of thiophene to give complex **7b** is accessible with an energy barrier of 21.0 kcal/mol. It was also considered the C-S bond activation from the less stable **9b** complex. This activation has not only a higher energy barrier (25.3 kcal/mol) but also it is a more endothermic reaction. Thus, while **7b** is

6.3 kcal/mol above **2b**, **10b** is 15.5 kcal/mol, so the activated product **7b** is clearly favored with respect to **10b**.

Formation of the [(dhpp)Pt(μ -SC₄H₅-C,S)Pt(dhpp)]⁺ cation (10**):** Up to now the successive pathways leading to complexes **6a** and **7b** have been considered separately (Schemes 4 to 6). In this subsection they will be assembled to enable the formation of **10**, model of the experimental complex **III**. The overall mechanism is summarized in Scheme 7, where the complexes described in the experimental section are high-lighted within dashed-line squares. The energy profile for the sequence of reactions that take place after fragmentation of **I** to finally afford **6a** and **10** is depicted in Figure 3.

As shown in Scheme 7, fragmentation of the binuclear platinum trihydride leads to **2a** and **2b**. At this point, these complexes react through different pathways. On the one hand, complex **2a** undergoes H₂ elimination to give **3a**, which subsequently reacts with thiophene to yield **6a** (**II**). On the other, the hydride migration to C₂ in complex **2b** (more favored than to C₃) leads to **6b**. This intermediate is able to activate the C-S bond to give the very unstable **7b** complex. Reaction of the latter species with **3a** gives the dinuclear platinum complex **10** without energy barrier (Figure 3). The energy of this complex is 29.5 kcal/mol below that of **2a+2b** and, despite the unfavorable entropic contribution of the association process, the **2a+2b** \rightarrow **10** reaction is also favored in Gibbs energy grounds with $\Delta G_{\text{benzene}} = -20.8$ kcal/mol.



Scheme 7. Reaction pathways proposed for the formation of **6a** (**II**) and **10** (**III**).

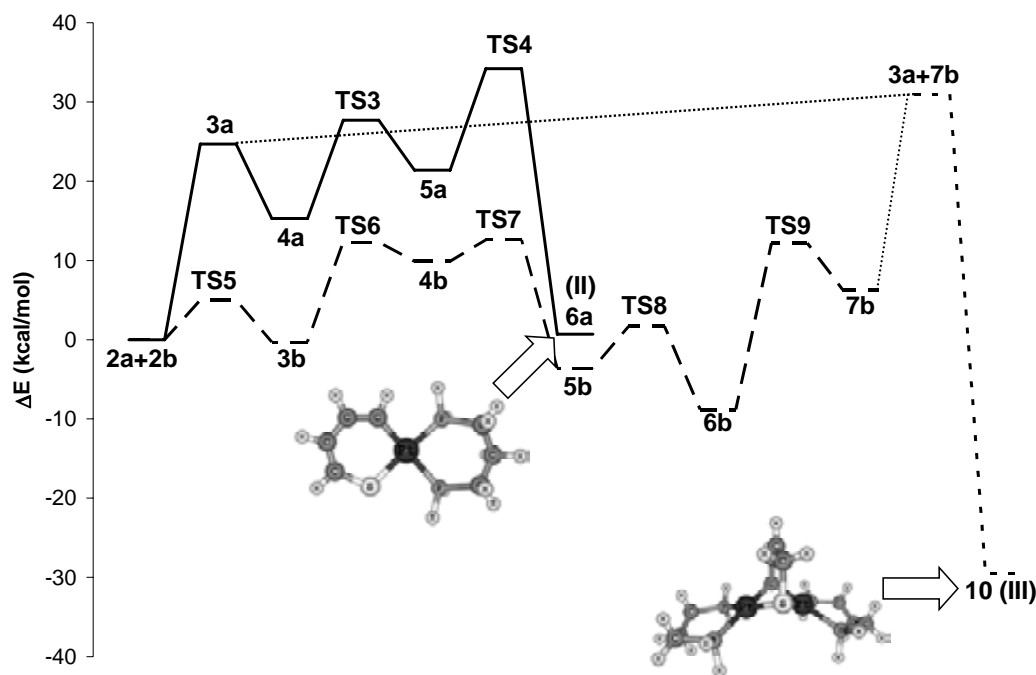


Figure 3. Energy profile of the reaction leading to complexes **6a** (II) and **10** (III), showing the pathway: a) from the dissociation of **1** (**2a+2b**) either to product **6a** or to intermediate **7b**, by means of plain or discontinuous lines, respectively, and b) from **3a+7b** to **10** by dotted lines.

Calculations versus experiments: All previous considerations account for the overall mechanism from **1**(I) to either **6a** (II) or **10** (III). The next step is to analyze their consistency with the experimental results. Thus, concerning the reaction of **I** with **I-d₃**, the formation of a mixture of isotopomers **I-d_x** ($x=0-3$) was experimentally observed only in the presence of thiophene at reflux temperature. This is consistent with the equilibrium between **1+T** and **2a+2b** depicted in Scheme 4. This reaction has an energy cost of 21.7 kcal/mol while the fragmentation of **I** without the presence of thiophene requires 39.5 kcal/mol. On other hand, replacement of **I** by **I-d₃** in the synthesis of **III** showed that the hydrogen atom inserted into the thiophenic ring comes from **I** and adds to the C₂ atom. This result fits well with the mechanism showed in Scheme 7, in which the formation of **10**(III) involves an initial insertion of the hydride into the C₂ position of the coordinated thiophene in **2b**.

The general mechanism proposed can also account for the non interconversion between II and III even in the presence of external hydride ligands. Comparison of II and III indicates that this transformation would imply the hydride insertion into the thiophenic ring of II and the subsequent coordination of an additional {(dppp)Pt} fragment. On the basis of Scheme 7 two steps leading to III deserve special consideration. First, the intramolecular hydride migration in species **2b**, which

entails a low energy barrier, and second, the stabilization of the intermediate **7b** by means of its coordination to a [(dppp)Pt] fragment. Remarkably, none of these two features can be accomplished in the experimental system. On the one hand, **II** does not enclose platinum bound hydride ligands, thus hampering an intramolecular hydride migration. On the other, formation of **III** would require the assistance of the [(dppp)Pt] fragment, which only forms from the thiophene-promoted dissociation of **I**. Overall, theoretical results account for the fact that **II** does not evolve into **III** even in the presence of **I** or NaBH₄.

Another experimental feature of the reaction of **I** with **T** refers to the different relative amounts of the reaction products, **II** and **III**, depending on the reaction conditions. Thus, the reaction affords **II** (**6a**) and **III** (**10**) in a 2:3 or 1:9 molar ratio using neat thiophene or organic solvent (toluene or benzene), respectively. The energy profile depicted in Figure 3 shows that the highest energies involved in the formation of **6a** and **10** (TS4 : 34.2 kcal/mol and **3a+7b**: 31.0 kcal/mol, respectively) are very similar. Consequently, small changes in the reaction conditions can affect these energies modifying the molar ratio of products. In addition, the concentration of thiophene also influences the **II** to **III** molar ratio because the two parallel pathways leading to **6a** and **10** involve a different number of thiophene molecules. The minor relative amount obtained for **II** in benzene or toluene can be explained considering that two molecules of **T** are required to form this complex, one to dissociate the starting complex **1** and the other to react with **3a** (see Scheme 7). Overall, the formation of **II** in toluene or benzene will be disfavored versus **III** whose formation requires only one molecule of **T**.

Conclusions

C-S bond activation of thiophene (**T**) by the binuclear trihydride platinum complex $[(dppp)_2Pt_2H_3]ClO_4$ (**I**) afforded the mononuclear $[(dppp)Pt(SC_4H_4-C,S)]$ (**II**) metallacycle that involves activation of the thiophenic C-S bond exclusively, and the dinuclear $[(dppp)_2Pt_2(\mu-SC_4H_5-C,S)]ClO_4$ (**III**) complex, where activation of this bond is concomitant with the partial hydrogenation of thiophene (Scheme 2).

Additional experiments and computational results have evidenced the role of **T** as promoter of the cleavage of **I** into the $[(dppp)PtH_2]$ and $[(dppp)PtH(C_4H_4S-\kappa S)]^+$ fragments in the first step of the reaction. Also, experimental observations showing the non interconversion equilibrium between **II/III** indicate that two concurrent mechanisms are at work. This is fully consistent with the theoretical calculations, which allow us to propose two different reaction pathways that originate after the dissociation of **I**. While formation of **II** involves exclusive participation of the former fragment, both are required to take part in the pathway leading to **III**. In fact, formation of this complex implies the coordination of $\{(dppp)Pt\}$ to $[(dppp)Pt(\mu-SC_4H_5-C,S)]^+$ (Scheme 7). The former species, that originates from $[(dppp)PtH_2]$, is responsible for the stabilization of the latter, which arises from the hydride migration into the thiophenic ring in $[(dppp)PtH(C_4H_4S-\kappa S)]^+$ and subsequent C-S bond activation. Remarkably, complex **III** is the first example of a platinum complex involving C-S bond activation and hydrogenation of thiophene.

The reactions of platinum complexes **II-V** with protonic acids and hydride sources have shown the ability of these reagents to give total desulfurization (Scheme 3). Thus, the reaction of **II** and **III** with protonic acids affords either partial hydrogenation of the thiophenic chain (with HBF_4) or formation of thiols (with HCl). On the other hand, the reaction with $NaBH_4$ entails the formation of H_2S only from complexes where the thiophenic chain has been partially hydrogenated (**III-V**). This result is consistent with the assumption that metal hydride complexes are keystones in the desulfurization of thiophene.

Overall, the combination of experimental and theoretical studies of the reaction of $[(dppp)_2Pt_2H_3]ClO_4$ with thiophene has provided new insights into the mechanism of the homogeneous HDS. Notwithstanding this progress, designing systems able to perform the reaction of completely and efficiently desulfurizing thiophene and in softer conditions still appears to be the main goal. The importance of this reaction makes any effort in this direction worthwhile.

Experimental section

Materials and methods

All reactions were carried out under an atmosphere of pure dinitrogen, and conventionally dried and degassed solvents were used throughout. These were Purex Analytical Grade from SDS. Thiophene ($\geq 99\%$) was purchased from Aldrich. It was purified following a reported procedure^[70]. Commercial 0.5 M NaMeO in methanol and NEt_3 (99%, $d = 0.726 \text{ g/cm}^3$) were used without further purification. The synthesis and spectroscopic characterization of $[(\text{dppp})_2\text{Pt}_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ (**I**) and $[(\text{dppp})_2\text{Pt}_2\text{D}_3]\text{ClO}_4$ (**I-d₃**) as well as the X-ray structure of **I** have already been reported.^[50] Elemental Analyses were performed on a Carlo-Erba CHNS EA-1108 analyzer. IR spectra were recorded on a Perkin Elmer FT-2000 spectrophotometer using KBr pellets. ^1H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, ^{13}C DEPT, ^{31}P , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P - ^1H HMBC ^{195}Pt and $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR and ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^1H COSY, ^{13}C - ^1H HMQC and ^{13}C - ^1H HSQC-edit spectra were performed unless otherwise indicated from samples in solution at room temperature with a Bruker Avance DRX-360 spectrometer operating at 360.13 MHz for ^1H , 90.56 MHz for ^{13}C , 145.79 MHz for ^{31}P and 77.42 MHz for ^{195}Pt . ^1H and ^{13}C chemical shifts are relative to SiMe_4 , ^{31}P to external 85% H_3PO_4 and ^{195}Pt to external 1M $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ in D_2O . The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **III** was simulated on a Pentium-200 computer using the gNMR V4.0.1 program.^[71] ^2H NMR experiments were performed from samples in $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ mixture solutions at room temperature with a Bruker Avance-500 operating at 76.75 MHz. ^2H NMR chemical shifts are relative to CDCl_3 . ^{19}F NMR experiments for **IV** and **V** were performed from samples in acetone solutions at room temperature with a Bruker DPX-250 operating at 235.33 MHz. ^{19}F NMR chemical shifts are relative to CFCl_3 . H and C labels for complexes **III-V** are shown in Figure 4.

The ESI-MS measurements were performed on a VG Quattro Micromass Instrument under already described experimental conditions.^[50] The carrier was a 1:1 mixture of acetonitrile and water containing formic acid (1-10 %). The exact mass for **III** was determined on a microTOF-Q instrument using direct injection from HPLC 1200RR and Apollo II ESI ionization source. GC-MS spectra were recorded using a Hewlett-Packard 6890 instrument and a Hewlett-Packard 5973 electronic impact mass detector.

Caution: *Although no problem has been encountered in this work, all perchlorate compounds are potentially explosive, and should be handled in small quantities and with great care!*

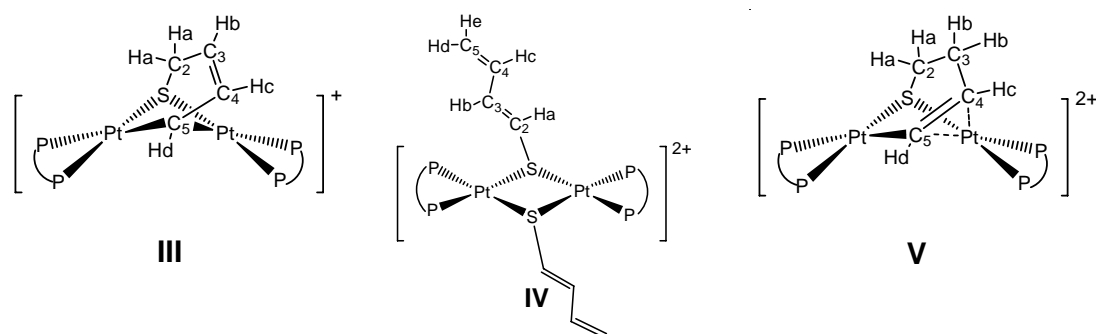


Figure 4. H and C labels for complexes **III-V**

Synthesis of [(dppp)Pt(SC₄H₄-C,S)] (II): The white-beige suspension formed by addition of **I** (200 mg, 0.15 mmol) to 15 mL of degassed neat thiophene was heated at reflux temperature (100 °C) for 24 h, by which time it had turned into a red-brown solution containing a minor amount of a black solid residue. This was separated by filtration through Celite and the remaining solution evaporated under vacuum to yield a brown residue. This solid was dissolved in toluene and the solution chromatographed on a neutral alumina column. Elution with a hexane/benzene mixture at 20% ratio showed separation of two bands, yellow and red-brown, which respectively contained complexes **II** and **III**. Extraction of the former band followed by removal of the solvent under vacuum produced a residue that was dissolved in acetone and precipitated with diethyl ether. The yellow solid thus formed was collected by filtration, washed with diethyl ether, and vacuum dried. Yield: 52 mg, 25%. ¹H NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.75 (t, 1H, CH), 6.92 (1H, CH), 7.18 (1H, CH), 7.34 (1H, CH) ppm. ¹³C NMR (91 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 119.11 (CH), 120.80 (CH), 124.44 (CH), 130.19 (CH) ppm. ³¹P{¹H} NMR (146 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.56 (d, ¹J_{Pt,P} = 3064.42 Hz, ²J_{P,P} = 33 Hz), -1.10 (d, ¹J_{Pt,P} = 1601.85 Hz, ²J_{P,P} = 33 Hz) ppm. ¹⁹⁵Pt NMR (77 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -4525 (dd, ¹J_{P,Pt} = 3066 and 1605 Hz) ppm. ESI-MS: *m/z* = 692.2 [M+1]⁺. C₃₁H₃₀P₂PtS (691.2): calcd. C 53.83, H 4.37, S 4.64; found C 53.95, H 4.29, S 4.75. Attempts to obtain crystals suitable for X-ray diffraction were unsuccessful.

Synthesis of [(dppp)₂Pt₂(μ-SC₄H₅-C,S)]ClO₄ (III): The same reaction procedure as for **II** but in the presence of toluene or benzene leads essentially to **III**. Thus, **I** (200 mg, 0.15 mmol) and 15 mL of neat thiophene were made to react in 20 ml of degassed toluene or benzene. Column chromatography under the same experimental conditions as above allowed elution of the second red-brown band with benzene. Removal of the solvent under vacuum produced a residue that was dissolved in acetone and precipitated with diethyl ether. The precipitated yellow brown solid was collected by filtration, washed with diethyl ether, and vacuum dried. Yield: 83 mg, 43%. ¹H NMR

Artículo 3

(360 MHz, d_6 -acetone, 25 °C): $\delta = 1.62$ (br, $2H_a$), 2.77 (br, H_d), 5.36 (dt, $^3J_{H_b,H_a} = 3.6$ Hz, $^3J_{H_b,H_c} = 9.4$ Hz, H_b), 5.46 (dt, $^3J_{H_c,H_b} = 9.4$ Hz, $^3J_{H_c,H_d} = 8.2$ Hz, H_c) ppm. ^{13}C -DEPT NMR (91 MHz, d_6 -acetone, 25 °C): $\delta = 33.0$ (C_2), 42.7 (C_5), 126.10 (C_3), 137.10 (C_4) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (146 MHz, d_6 -acetone, 25 °C): $\delta = 3.02$ (d, $^1J_{\text{Pt,P}} = 3869.61$ Hz), 1.96 ($^1J_{\text{Pt,P}} = 1857.00$ Hz) ppm. On the basis of the simulation of the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum including long-range P-P and P-Pt couplings: $^3J_{\text{P},\text{P}'} = 22$ Hz, $^3J_{\text{P},\text{P}''} = 4.75$ Hz and $^2J_{\text{P},\text{P}''} = -22.3$ Hz, where P' and P'' are non equivalent phosphorus nuclei, and $^2J_{\text{P,Pt}} = 56$ Hz (P at 1.96 ppm) and 37 Hz (P at 3.02 ppm). $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR (77 MHz, d_6 -acetone, 25 °C): $\delta = -4670$ (dd, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3872$ and 1867 Hz) ppm. ESI-MS: $m/z = 1299.2401$ [M-ClO_4] $^+$. $\text{C}_{58}\text{H}_{57}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{SClO}_4$ (1399.64): calcd. C 49.77, H 4.10, S 2.29; found C 49.02, H 3.82, S 2.11. IR (cm^{-1}): $\nu = 1094$ i, br (ClO_4). Attempts to obtain crystals suitable for X-ray diffraction were unsuccessful.

Replacement of **I** by **I-d₃** in the above reaction procedure allowed unequivocal identification of $[(\text{dppp})_2\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_4\text{D-C,S})]^+$ (**III-d₁**) on the basis of NMR data. ^1H NMR (360 MHz, d_6 -acetone, 25 °C): $\delta = 1.63$ (br, H_a), 2.77 (br, H_d), 5.36 (br, H_b), 5.46 (br, H_c) ppm. ^2H NMR (77 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, 25 °C): $\delta = 1.58$ (br, D_a) ppm. ^{13}C -DEPT NMR (91 MHz, d_6 -acetone, 25 °C): $\delta = 32.6$ (C_2), 42.7 (C_5), 126.10 (C_3), 137.10 (C_4) ppm. NMR features corresponding to the dppp terminal ligands were coincident with those of **III**.

Synthesis of $[(\text{dppp})_2\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_5)_2](\text{BF}_4)_2$ (IV**):** Aqueous HBF_4 (70 μL of 4M solution, 0.28 mmol) was added to a solution of **II** (50 mg, 0.07 mmol) in CH_3CN (10 ml). The mixture was stirred (15 min) and then evaporated to 5 mL under vacuum. Addition of diethyl ether gave a white precipitate, which was dissolved in ethyl acetate and purified on a neutral alumina column using the same solvent as eluent. Evaporation of the solvent afforded a white solid. Yield: 47 mg, 84%. ^1H NMR (360 MHz, CD_3CN , 25 °C): $\delta = 4.75$ (d, $^3J_{H_a,H_c} = 10$ Hz, $^2J_{H_a,H_b} < 1$ Hz, H_a), 4.90 (d, $^3J_{H_b,H_c} = 16.5$ Hz, H_b), 5.34 (dt, $^3J_{H_c,H_a} = ^3J_{H_c,H_d} = 10$ Hz, $^3J_{H_c,H_b} = 16$ Hz, H_c), 5.45 (d, $^3J_{H_e,H_d} = 10$ Hz, H_e), 5.74 (t, $^3J_{H_d,H_e} = ^3J_{H_d,H_c} = 10$ Hz, H_d) ppm. ^{13}C -DEPT NMR (91 MHz, CD_3CN , 25 °C): 136.62 (C_4), 127.44 (C_3), 120.80 (C_2), 117.42 (C_5) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (146 MHz, CD_3CN , 25 °C): -2.00 ($^1J_{\text{Pt,P}} = 2897.39$ Hz) ppm. ^{19}F NMR (235 MHz, d_6 -acetone, 25 °C): -152.2 ppm. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR (77 MHz, CD_3CN , -20 °C): -4415.84 ppm. $\text{C}_{62}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{F}_8\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}_2$ (1558.94): calcd. C 47.77, H 4.01, S 4.11; found: C 47.96, H 4.16, S 4.27. ESI MS (m/z): 693.5 (25%) corresponding to $[(\text{dppp})_2\text{Pt}_2(\text{SC}_4\text{H}_5)_2]^{2+}$, and 1387.0 (100%) corresponding to $[(\text{dppp})_2\text{Pt}_2(\text{SC}_4\text{H}_5)_2]^+$. IR (cm^{-1}): $\nu = 1051$ i, br (BF_4).

Synthesis of [(dppp)₂Pt₂(μ-SC₄H₆)](BF₄)₂ (V): Aqueous HBF₄ (50 μl of 4M solution, 0.20 mmol) was added to a solution of **III** (75 mg, 0.05 mmol) in degassed acetonitrile (10 mL) and the mixture stirred for 30 min. Then, it was filtered through Celite, concentrated to 1-2 ml and precipitated with addition of diethyl ether to yield a yellow solid. The solid was collected by filtration, washed with diethyl ether, and vacuum dried. Yield: 65 mg, 82%. ¹H NMR (360 MHz, d₆-acetone, 25 °C): δ = 2.67 (br, 2H_b), 2.78 (br, 2H_a), 5.31 (dt, ³J_{Hc,Hb} = 3.2 Hz, ³J_{Hc,Hd} = 9.2 Hz, H_c), 5.90 (d, ³J_{Hd,Hc} = 9.2 Hz, H_d) ppm. ¹³C-DEPT NMR (91 MHz, d₆-acetone, 25 °C): δ = 26.81 (C₂), 33.32 (C₃), 119.73 (C₅), 129.74 (C₄) ppm. ³¹P{¹H} NMR (146 MHz, d₆-acetone, 25 °C): δ = 0.10 (d, ¹J_{Pt,P} = 2612.45 Hz), -0.92 (¹J_{Pt,P} = 2965.30 Hz) ppm. ¹⁹⁵Pt{¹H} NMR (77 MHz, d₆-acetone, 25 °C): δ = -4675 (dd, ¹J_{P,Pt} = 2612 and 2966 Hz) ppm. ¹⁹F NMR (235 MHz, d₆-acetone, 25 °C): δ = -152.2 ppm. ESI-MS: *m/z* = 650.3 (15%) and 1300.3 (100%) corresponding to [(dppp)₂Pt₂(SC₄H₆)]²⁺ and [(dppp)₂Pt₂(SC₄H₆)]⁺, respectively. C₅₈H₅₈B₂F₈P₄Pt₂S (1474.80): calcd. C 47.23, H 3.96, S 2.17; found: C 47.14, H 4.01, S 2.12. IR (cm⁻¹): ν = 1051 i, br (BF₄).

The same reaction procedure but using only 1.2 equivalents of HBF₄ allowed separation of a yellow solid, whose acetone solution afforded adequate crystals for X-ray diffraction.

Reaction of V with bases (NaMeO, Et₃N). To a suspension of **V** (75 mg, 0.05 mmol) in CH₃CN (10 mL) was added a methanol solution of NaMeO (100 μL, 0.05 mmol) or Et₃N (17.5 μL, 0.125 mmol). In both cases the resulting solution was stirred at room temperature for 30 min, after which time it was concentrated to dryness. Then, the solid was redissolved in benzene, filtered and precipitated by addition of diethyl ether. ¹H and ³¹P NMR data of this solid in acetone solution evidenced the complete transformation of **V** into **III**.

Reaction of II-V with HCl. An excess of HCl was added to separate stirred CH₂Cl₂ (10 ml) solutions containing 25 mg of **II**, **III**, **IV** or **V** in a 3-4:1 molar ratio at room temperature. The initial yellow-brown solution turned pale yellow and a white solid precipitated. After 30 min of stirring, the mixture was filtered and the soluble part analyzed by CG-MS. The solid was unequivocally identified as [(dppp)PtCl₂] (65-80% yield) by NMR.^[72, 73] The solution was shown to be composed mainly of thiophene in the case of **II**, thiapentadiene or an isomer thereof (C₄H₆S) and thiophene^[52] in a 4:1 molar ratio for **IV**, and a mixture of HS-CH₂-CH=CH-CH₃^[74] and HS-CH₂-CH₂-CH=CH₂^[47] in 4:1 and 1:1 molar ratios, for **III** and **V**, respectively.

Reaction of II-V with NaBH₄. Solid NaBH₄ was made to react with separate stirred THF/EtOH_{abs} solutions (10 ml) containing 25 mg of **II**, **III**, **IV** or **V** in a 4:1 molar ratio at room temperature under closed atmosphere. In the reactions involving **III-V**, formation of a black precipitate of Ag₂S

on a filter paper soaked with silver nitrate gave evidence of formation of H₂S. In all cases, after 20 h of stirring the initial yellow-brown solution became a dark-brown suspension. The black solid was separated and the solution analyzed by CG-MS. The solution was shown to contain thiophene in the case of **II**, but no thiols and/or organic volatiles were detected.

X-ray crystallographic characterization: A summary of crystal data, data collection, and refinement parameters for the structural analysis of complex [(dppp)Pt(μ -SC₄H₆)Pt(dppp)]₂(BF₄)_{2.95}(ClO₄)_{1.05} is given in Table 3. Measurements of diffraction intensity data were collected on a Bruker SMART CCD-1000 area-detector diffractometer with graphite-monochromated Mo-K α radiation (λ =0.71073 Å). During the initial unit cell determination it was recognized that the crystal was twinned. Several crystals were assayed but all possessed the same diffraction pattern, so a small but diffracting crystal was chosen. The collected reflections were processed with the program CELLNOW^[75] that established two twin components with a ratio of 0.72/0.28. In order to process the twinned data the absorption correction was applied using the multi-scan TWINABS^[75] program. Cell parameters were obtained from least-squares fit on the observed setting angles of all significant intensity reflections. A Patterson map solution of the structure to locate platinum atoms, followed by expansion of the structure with the program DIRDIF,^[76] revealed all non-hydrogen atoms. The structure was resolved by direct methods and refined by full-matrix least-squares based on F², with the aid of SHELX-97^[77] software. The thiolate ligand was modeled as two disordered SCH₂CH₂CH=CH moieties with opposite orientations, finding a refined population ratio of 63/37 in one dinuclear complex and 69/31 in the other. All non-hydrogen atoms were anisotropically refined. All hydrogen atoms were included at geometrically calculated positions with thermal parameters derived from the parent atoms. Molecular graphics are represented by Ortep-3 for Windows.

CCDC reference number 651579 ([[(dppp)Pt(μ -SC₄H₆)Pt(dppp)]₂(BF₄)_{2.95}(ClO₄)_{1.05}), contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CD2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)

Table 3. Crystallographic data for $[(\text{dppp})\text{Pt}(\mu\text{-SC}_4\text{H}_6)\text{Pt}(\text{dppp})]_2(\text{BF}_4)_{2.95}(\text{ClO}_4)_{1.05}$.

	$2[(\text{dppp})_2\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_6)] \cdot 2.95(\text{BF}_4) \cdot 1.05(\text{ClO}_4) \cdot 3(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Empirical formula	$2(\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{P}_4\text{S}_2\text{Pt}_2) \cdot 2.95(\text{BF}_4) \cdot 1.05(\text{ClO}_4) \cdot 3(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$
<i>M</i>	3153.06
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>Cc</i>
<i>a</i> / Å	43.8827(12)
<i>b</i> / Å	14.1377(4)
<i>c</i> / Å	22.2630(6)
α / °	90
β / °	116.223(1)
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	12390.5(6)
<i>T</i> / K	100.0(1)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> / g cm ⁻³	1.690
μ / mm ⁻¹	4.735
Ref. col./ref. uniq./ <i>R</i> _{int}	222291/45071/0.0826
Parameters/restraints	1289/68
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.926
Twin law	2-fold axis along <i>c</i> *
Twin domain populations	0.720(4)/0.280(4)
Absolute structure parameter	0.000(4)
<i>R</i> <i>I</i> , <i>wR</i> <i>2</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0437, 0.0970
<i>R</i> <i>I</i> , <i>wR</i> <i>2</i> (all data)	0.0776, 0.1056
Largest diff. peak, hole / e·Å ⁻³	1.228, -1.130

Computational details: The calculations have been performed with the Gaussian03 package,^[78] using Density Functional Theory with the B3LYP functional.^[79-81] For the Pt, P and S atoms, the lanl2dz effective core potential has been used to describe the inner electrons,^[78, 82, 83] whereas their associated double- ζ basis set has been employed for the remaining electrons. An extra series of d-polarization functions has also been added for P (exp. 0.387) and S (exp. 0.503).^[84] The three hydrides and the carbon atoms of thiophene have been described by the 6-31G(d,p) basis set^[85] and the remaining C and H atoms have been described by the 6-31G basis set. The structures of the reactants, intermediates, transition states, and products were fully optimized in gas phase without any symmetry restriction. Frequency calculations were performed on all optimized structures, using the B3LYP functional, to characterize the stationary points as minima or TSSs, as well as for the calculation of gas-phase Gibbs energies (*G*) at 298 K. Single point solvent calculations were performed at optimized gas-phase geometries, using the CPCM approach,^[86, 87] which is an

Artículo 3

implementation of the conductor-like screening solvation model (COSMO) in Gaussian03.^[88] Benzene, the solvent used in some experiments, was chosen as solvent (dielectric constant $\epsilon = 2.247$). In this way $\Delta E_{\text{benzene}}$, resulting from adding the contribution of the Gibbs energy of solvation to the gas phase internal energies were obtained.

Acknowledgments

Financial support from the Spanish Ministerio de Educación y Cultura (MEC) through Projects CTQ2004-01463 and CTQ2005-09000-C02-01 and from the Generalitat de Catalunya through grant 2005SGR00896 is gratefully acknowledged. AL thanks the Generalitat de Catalunya for a “Distinció per a la Promoció de la Recerca Universitària”. We are grateful to Dr. T. Parella and Dr. J. Sola (UAB) for interesting discussions on NMR data, and to Dr. A. L. Llamas and Dr. B. Dacuña of the USC for crystal structure determination.

References

- [1] R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 387-394.
- [2] C. Bianchini, A. Meli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 801-814.
- [3] C. Bianchini, A. Meli, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 2* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH: Weinheim, Germany, **1996**, p. 969.
- [4] W. D. Jones, D. A. Vicic, R. M. Chin, J. H. Roache, A. W. Myers, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3115-3128.
- [5] R. J. Angelici, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3073-3088.
- [6] R. A. Sánchez-Delgado, *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**.
- [7] R. R. Chianelli, M. Daage, M. J. Ledoux, *Advances in Catalysis, Vol 40* **1994**, *40*, 177-232.
- [8] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, New York, **1991**
- [9] D. Stirling, *The Sulfur Problem: Cleaning up Industrial Feedstocks, RSC Clean Technology Monographs*, **2000**.
- [10] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Vol. 11*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- [11] A. N. Startsev, B. G. K., *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **1995**, *37*, 353-423.
- [12] R. Navarro, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, P. T. Vasudevan, J. F. Cambra, P. L. Arias, *Appl. Catal. A* **1996**, *137*, 269-286.
- [13] P. T. Vasudevan, J. L. G. Fierro, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1996**, *38*, 161-188.
- [14] R. Prins, V. H. J. Debeer, G. A. Somorjai, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **1989**, *31*, 1-41.
- [15] C. M. Friend, J. T. Roberts, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 394-400.
- [16] C. Bianchini, A. Meli, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 109-116.
- [17] R. J. Angelici, *Organometallics* **2001**, *20*, 1259-1275.
- [18] T. B. Rauchfuss, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 259-329.
- [19] X. Q. Yao, Y. W. Li, H. J. Jiao, *J. Mol. Struct.* **2005**, *726*, 67-80.
- [20] X. Q. Yao, Y. W. Li, H. J. Jiao, *J. Mol. Struct.* **2005**, *726*, 81-92.
- [21] S. Cristol, J. F. Paul, C. Schovsbo, E. Veilly, E. Payen, *J. Catal.* **2006**, *239*, 145-153.
- [22] R. R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat, *Appl. Catal. A* **2002**, *227*, 83-96.
- [23] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 1481-1484.
- [24] J. B. Chen, R. J. Angelici, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 63-99.
- [25] M. D. Curtis, S. H. Druker, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1027-1036.
- [26] U. Riaz, O. J. Curnow, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4357-4363.
- [27] R. J. Angelici, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Vol. 3* (Ed.: R. B. King), John Wiley & Sons, New York, **1994**, pp. 1433-1443.
- [28] M. J. Ledoux, O. Michaux, G. Agostini, P. Panissod, *J. Catal.* **1986**, *102*, 275-288.
- [29] J. P. R. Vissers, C. K. Groot, E. M. Vanoers, V. H. J. Debeer, R. Prins, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 813-821.
- [30] T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, *J. Catal.* **1981**, *67*, 430-445.
- [31] D. G. Churchill, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 178-179.
- [32] D. A. Vicic, W. D. Jones, *Organometallics* **1997**, *16*, 1912-1919.
- [33] D. A. Vicic, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7606-7617.
- [34] W. D. Jones, L. Z. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 559-564.
- [35] J. J. García, B. E. Mann, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2179-2186.
- [36] T. A. Atesin, S. S. Oster, K. Skugrud, W. D. Jones, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2798-2805.
- [37] H. E. Selnau, J. S. Merola, *Organometallics* **1993**, *12*, 1583-1591.
- [38] W. D. Jones, R. M. Chin, T. W. Crane, D. M. Baruch, *Organometallics* **1994**, *13*, 4448-4452.

- [39] R. M. Chin, W. D. Jones, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 357-358.
- [40] W. D. Jones, R. M. Chin, C. L. Hoaglin, *Organometallics* **1999**, *18*, 1786-1790.
- [41] W. D. Jones, R. M. Chin, *Organometallics* **1992**, *11*, 2698-2700.
- [42] L. Z. Dong, S. B. Duckett, K. F. Ohman, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 151-160.
- [43] A. L. Sargent, E. P. Titus, *Organometallics* **1998**, *17*, 65-77.
- [44] O. Maresca, F. Maseras, A. Lledós, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 625-630.
- [45] W. D. Jones, R. M. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 198-203.
- [46] K. E. Janak, J. M. Tanski, D. G. Churchill, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4182-4183.
- [47] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani, V. Herrera, R. A. Sánchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2731-2742.
- [48] R. Navarro, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, P. T. Vasudevan, *Appl. Catal. A* **1996**, *148*, 23-40.
- [49] Y. Kanda, T. Kobayashi, Y. Uemichi, S. Namba, M. Sugioka, *Appl. Catal. A* **2006**, *308*, 111-118.
- [50] F. Novio, P. González-Duarte, A. Lledós, R. Mas-Ballesté, *Chem. Eur. J.* **2006**, *13*, 1047-1063.
- [51] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, V. Herrera, R. A. Sanchez-Delgado, *Organometallics* **1994**, *13*, 721-730.
- [52] J. J. García, A. Arévalo, V. Montiel, F. Del Río, B. Quiroz, H. Adams, P. M. Maitlis, *Organometallics* **1997**, *16*, 3216-3220.
- [53] While various attempts to obtain single crystals of **V** were unsuccessful, recrystallization in acetone of the compound obtained by the reaction of **III** with HBF₄ at a 1:1.2 molar ratio afforded suitable crystals for X-ray diffraction. These consisted of the cation of **V**, as evidenced by NMR data, and a mixture of BF₄⁻ and ClO₄⁻ counterions.
- [54] V. C. M. Smith, R. T. Aplin, J. M. Brown, M. B. Hursthouse, A. I. Karalulov, K. M. A. Malik, N. A. Cooley, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5180-5189.
- [55] P. González-Duarte, A. Lledós, R. Mas-Ballesté, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3585-3599.
- [56] G. Ujaque, F. Maseras, in *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry I, Vol. 112*, **2004**, pp. 117-150.
- [57] F. Maseras, A. Lledós, *Computational Modeling of Homogeneous Catalysis, Vol. 25*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, **2002**.
- [58] M. Palmer, K. Carter, S. Harris, *Organometallics* **1997**, *16*, 2448-2459.
- [59] C. Blonski, A. W. Myers, M. Palmer, S. Harris, W. D. Jones, *Organometallics* **1997**, *16*, 3819-3827.
- [60] S. Harris, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3219-3233.
- [61] L. Rincon, J. Terra, D. Guenzburger, R. A. Sánchez-Delgado, *Organometallics* **1995**, *14*, 1292-1296.
- [62] S. Harris, *Organometallics* **1994**, *13*, 2628-2640.
- [63] H. Z. Li, K. Q. Yu, E. J. Watson, K. L. Virkaitis, J. S. D'Acchioli, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, P. T. Czech, K. R. Overly, F. Coughlin, *Organometallics* **2002**, *21*, 1262-1270.
- [64] R. A. Sánchez-Delgado, V. Herrera, L. Rincón, A. Andriollo, G. Martin, *Organometallics* **1994**, *13*, 553-561.
- [65] A. L. Bandini, G. Banditelli, M. Manassero, A. Albinati, D. Colognesi, J. Eckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3958-3964.
- [66] T. Yoshida, T. Yamagata, T. H. Tulip, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2063-2073.
- [67] D. J. Schwartz, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4014-4025.
- [68] T. Matsubara, F. Maseras, N. Koga, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2573-2580.
- [69] J. J. Low, W. A. Goddard, *Organometallics* **1986**, *5*, 609-622.
- [70] G. H. Spies, R. J. Angelici, *Organometallics* **1987**, *6*, 1897-1903.
- [71] P. H. M. Budzeelar, Cherwell Scientific Publishing Ltd., Oxford, UK, **1997**.

- [72] M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 951-955.
- [73] R. Mas-Ballesté, G. Aullón, P. A. Champkin, W. Clegg, C. Mégret, P. González-Duarte, A. Lledós, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5023-5035.
- [74] W. F. Wood, B. G. Sollers, G. A. Dragoo, J. W. Dragoo, *J. Chem. Ecol.* **2002**, *28*, 1865-1870.
- [75] G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **2005**.
- [76] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. Smits, University of Nijmegen, The Netherlands, **1999**.
- [77] G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **1998**.
- [78] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. J. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. González, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [79] C. Lee, R. G. Parr, W. Yang, *Phys. Rev.* **1988**, *37*, B785.
- [80] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [81] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [82] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Phys. Chem.* **1985**, *82*, 299-310.
- [83] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-299.
- [84] A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237-240.
- [85] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys. A* **1972**, *56*, 2257-2261.
- [86] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995-2001.
- [87] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669-691.
- [88] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027-2094.

VI. Conclusiones

1.- Se ha observado que la sustitución del fósforo por arsénico como átomo donador en ligandos terminales en complejos de fórmula $[(\text{Ph}_2\text{X}(\text{CH}_2)_2\text{XPh}_2)_2\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2]$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) provoca cambios en el comportamiento químico del core $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ como consecuencia de la modificación de la basicidad asociada a los átomos de sulfuro puente.

Las observaciones más importantes son:

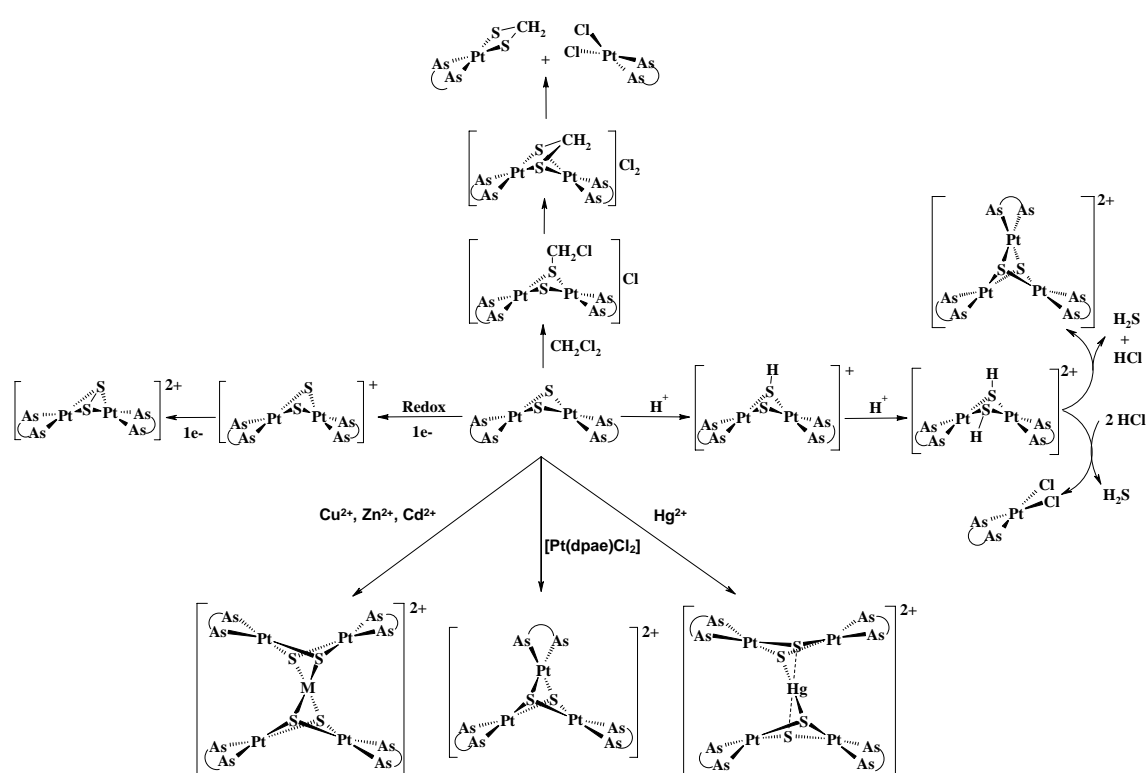
a) Desde el punto de vista estructural, la menor influencia *trans* del ligando arsina como indica la disminución de las distancias Pt-S tanto en la especie dímera $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ como trímica $[\text{Pt}_3(\text{dpae})_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$. Esto conlleva el aumento de las distancias M-S en complejos $[\text{M}\{\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2\}_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) cuando la diarsina se utiliza como ligando terminal en vez de la difosfina, indicando una disminución de la capacidad coordinativa. El ejemplo más representativo corresponde al complejo de mercurio, que muestra una enorme distorsión de la geometría tetraédrica, típica en estos compuestos, para mostrar una disposición cuasi-lineal.

b) La caracterización electroquímica de los complejos dímeros indica que el uso de ligandos arsina propicia una disminución de la basicidad del core $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ con respecto a los análogos fosfina, observándose una mayor resistencia a la primera oxidación. Sin embargo la segunda oxidación es más fácil, indicando que el producto dioxidado se estabiliza mejor con diarsinas que con difosfinas, de acuerdo con los resultados teóricos recientes.

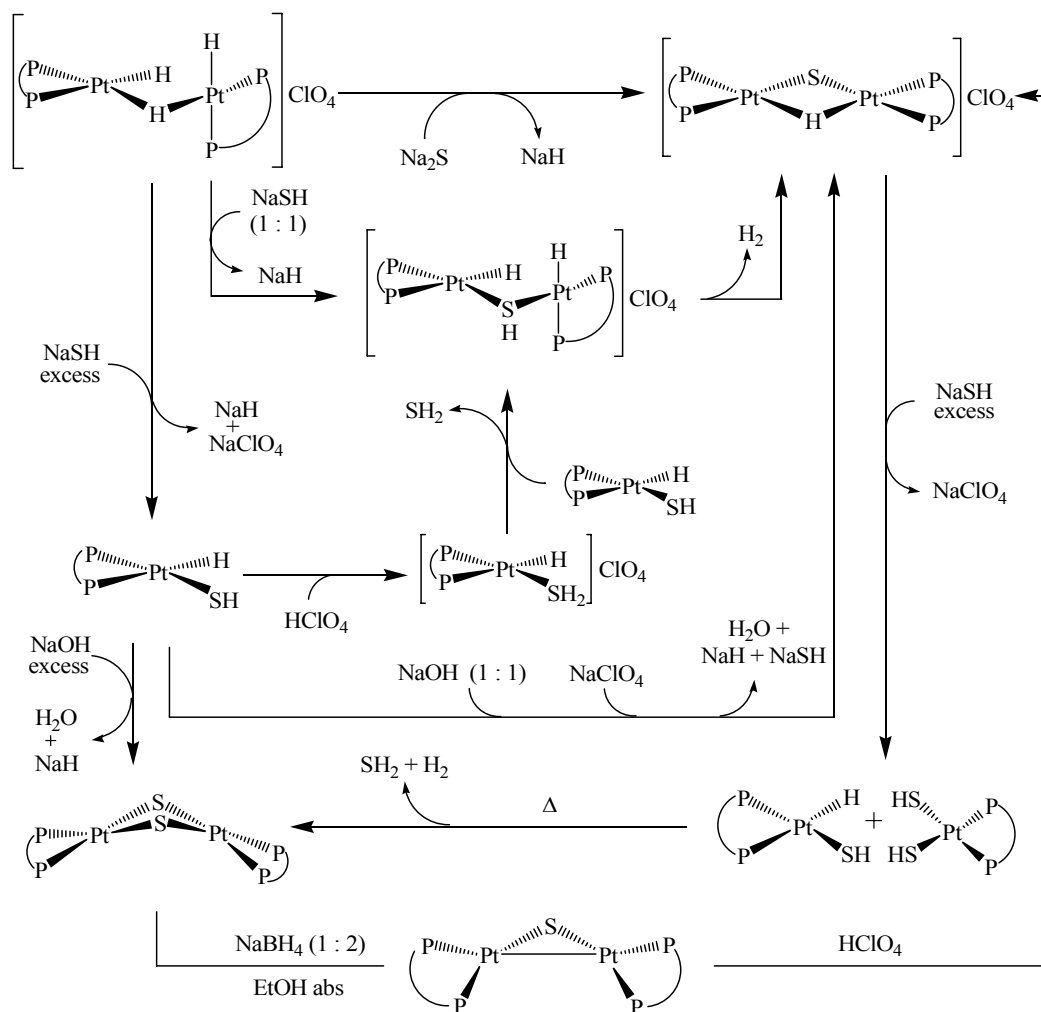
c) En la evolución química del complejo $[\text{Pt}_2(\text{dpae})_2(\mu\text{-S})_2]$ en presencia de CH_2Cl_2 o protones se observa que las especies intermedias implicadas muestran una estabilidad mucho menor que en el caso de los derivados con difosfinas, evolucionando más rápidamente a los productos de reacción. El cambio de átomo donador influye en la cinética de las reacciones atribuyéndose dicho efecto a la diferente densidad electrónica en los ligando sulfuro puente, como consecuencia de la distinta naturaleza electrónica entre los ligandos arsina y fosfina.

Como conclusión general, la sustitución de P por As implica una disminución en la basicidad o densidad electrónica sobre los sulfuro puente, lo que provoca una disminución de su poder coordinante frente a heterometales y una mayor velocidad de transformación de las especies intermedias en las reacciones con electrófilos orgánicos o protones.

La reactividad estudiada del complejo $[Pt_2(dpae)_2(\mu-S)_2]$ se resume en el siguiente esquema:



2.- Los complejos obtenidos a partir de la reacción del trímero dinuclear polihidruro de platino $[Pt_2(dppp)_2H_3]ClO_4$ con Na_2S o $NaSH$ demuestran: a) la diversidad de especies, aparentemente sencillas, que contienen fragmentos Pt-H, Pt-SH o Pt-S, b) las diferentes vías sintéticas que permiten obtener una especie determinada, y c) la fácil interconversión entre las especies obtenidas, en función de las condiciones experimentales.

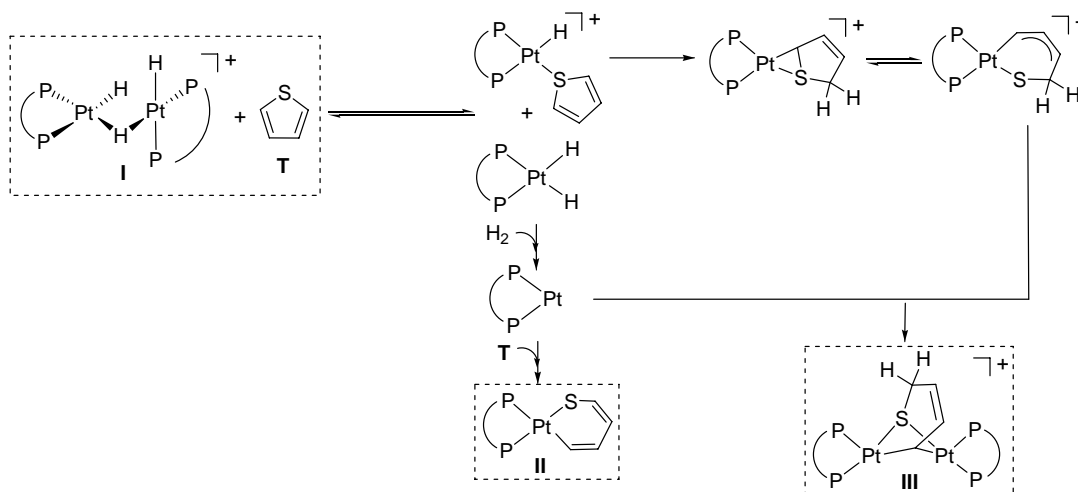


Las claves de todo este entramado de reacciones están en la elevada tendencia de los ligandos sulfuro para unirse al platino y para formar puentes entre los centros metálicos, en el comportamiento anfótero del grupo -SH, y en la habilidad del ligando hidruro para formar H₂ por reacción con el ligando SH.

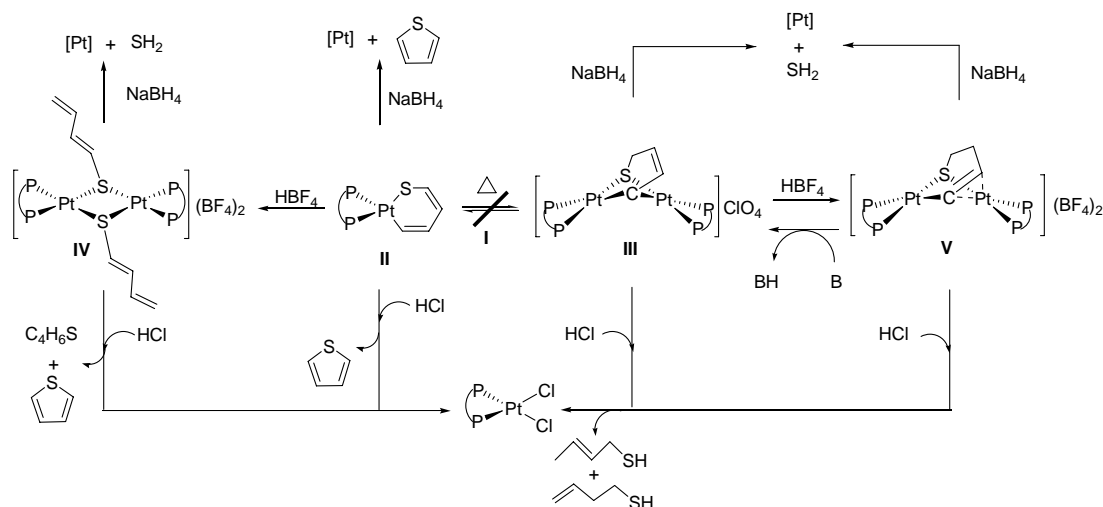
La reactividad de estas especies nos aporta información sobre las distintas reacciones que pueden tener lugar en la superficie de los catalizadores utilizados en procesos HDS. Además, muchos de los compuestos análogos de platino descritos en la bibliografía como productos de la desulfurización de compuestos organosulfurados se encuentran incluidos en el esquema general de reactividad que se muestra.

3.- La reacción del dímulo polihidruo de platino $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ con tiofeno en exceso genera los complejos, $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{SC}_4\text{H}_4\text{-C,S})]$ (**II**) y $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_5\text{-C,S})]\text{ClO}_4$ (**III**), cuya concentración va aumentando en paralelo hasta la desaparición del compuesto de platino de partida.

Un detallado estudio teórico mediante cálculos DFT ha permitido proponer el mecanismo siguiente:



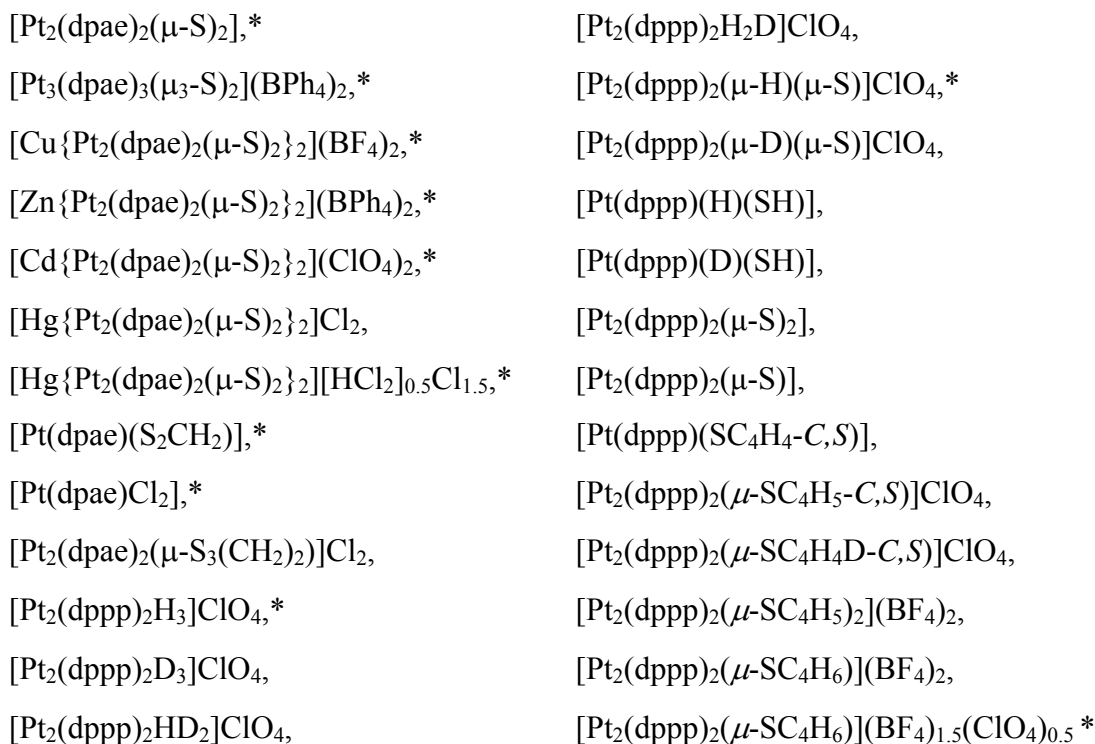
Con la finalidad de obtener información sobre la posible interconversión entre **II** y **III**, así como su reactividad frente ácidos protónicos, bases y fuentes de hidruos se han llevado a cabo las reacciones que se resumen a continuación:



De acuerdo con los esquemas anteriores, la combinación de los resultados experimentales y teóricos permite concluir que:

- a) La reacción de $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4 + \text{T}$ transcurre previa rotura del trihidruro de partida, para lo cual es imprescindible la presencia de tiofeno.
- b) La obtención de $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{SC}_4\text{H}_4\text{-C,S})]$ implica la activación de un enlace C-S del tiofeno. En cambio, la obtención de $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_5\text{-C,S})]\text{ClO}_4$ supone la activación C-S y además la hidrogenación parcial de la cadena tiofénica.
- c) Mientras que para la formación de $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{SC}_4\text{H}_4\text{-C,S})]$ sólo se requiere el fragmento $[\text{Pt}(\text{dppp})\text{H}_2]$, para obtener el complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_5\text{-C,S})]\text{ClO}_4$ es necesaria la participación de los dos fragmentos resultantes de la rotura del trihidruro de partida. Por tanto, ambas reacciones son competitivas.
- d) De acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto, los complejos $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{SC}_4\text{H}_4\text{-C,S})]$ (**II**) y $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_5\text{-C,S})]\text{ClO}_4$ (**III**) no pueden interconvertirse entre sí. Por una parte, el complejo **II** no dispone de un ligando H^- que pudiera dar lugar a la migración intramolecular necesaria para la formación de **III**. Por otra, la formación de **III** a partir de **II** requiere la presencia de $[\text{Pt}^0(\text{dppp})]$, y esta especie sólo se forma cuando el complejo $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ está en presencia de tiofeno.
- e) La desulfurización total de T requiere una hidrogenación previa del fragmento tiofénico activado como se observó en la reacción de los complejos III-V con NaBH_4 .

4.- A lo largo de esta tesis se han monitorizado cerca de cincuenta reacciones y se han sintetizado y caracterizado espectroscópicamente los siguientes compuestos, determinándose la estructura cristalina de aquellos que se indican con asterisco:



5.- Como conclusión final, se puede decir que el conjunto de trabajos presentados en esta tesis amplía el conocimiento que se tenía entorno a la modificación de las características químicas de especies que contienen el core $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ atendiendo a un campo inexplorado hasta ahora como es la sustitución de átomos donadores en los ligandos terminales. Se ha contribuido a avanzar en la modulación de dicha reactividad centrada en la nucleofiliidad de los sulfuros puente, lo que puede tener interés de cara a aplicaciones sintéticas o catalíticas.

Por otro lado, se ha observado la relevancia de los compuestos platino-azufre en el proceso HDS tanto desde el punto de vista de la reactividad e interconversión de complejos conteniendo fragmentos Pt-H, Pt-S y Pt-SH, como de la capacidad de complejos polihidruros de platino para activar enlaces C-S y participar en reacciones de hidrodesulfuración de compuestos organosulfurados aromáticos. Sin embargo, conseguir una mayor eficacia y menor coste de estas reacciones todavía merece proseguir estos estudios.