

34  
2ej



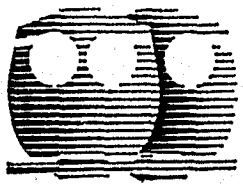
**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

**Facultad de Química**

**Reactividad de tiometalaciclos de  
platino (II) con trietilfosfina**

**TESIS PROFESIONAL**  
Para obtener el título de  
**QUIMICA**  
P r e s e n t a

**VIRGINIA MONTIEL PALMA**



**México, D. F.**

**1996**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **Jurado asignado**

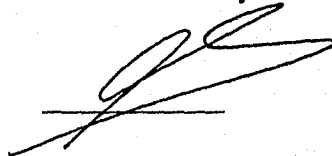
Presidente	Prof. Muller Carrera Graciela.
Vocal	Prof. Torrens Miquel Hugo.
Secretario	Prof. García Alejandro Juventino.
1er. Suplente	Prof. Sosa Fernández Plinio.
2do. Suplente	Prof. Morgado Moreno Jorge.

### **Sitio donde se desarrolló el tema**

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado, edificio "B", tercer piso, laboratorio 304.

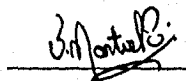
#### **Asesor**

Dr. Juventino José García Alejandro



#### **Sustentante**

Virginia Montiel Palma



## Agradecimientos

Aunque es difícil expresar con palabras lo que más bien se lleva dentro, quisiera hacer patente mi gratitud a todas las personas que han contribuido a mi formación y que hicieron posible tanto la realización de mis estudios como la presentación de este trabajo.

En especial quisiera reconocer :

A mis padres, por su confianza y dedicación, por ser los cimientos de mi vida; y también a mis hermanas.

A los maestros que han sabido enseñar y también guiar, en especial al Dr. Juventino García, quien ha sido además un amigo.

A la F.E.A.J.M. por sus nobles propósitos e invaluable ayuda.

Y a Rubén Rojas por su estímulo y apoyo.

# Reactividad de tiometalociclos de Platino (II) con trietilfosfina

## Índice

	pag.
Abreviaturas utilizadas	vii
<b>Capítulo I</b>	
<b>Introducción</b>	1
Objetivos	7
Hipótesis	8
<b>Capítulo II</b>	
<b>Antecedentes</b>	11
<b>Capítulo III</b>	
<b>Método experimental</b>	
I. Reacciones de obtención de los tioplatinociclos.	
A. Obtención de tris(trietilfosfina) platino (0)	32
B. Preparación de los tiometalociclos.	
1. Obtención de $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$	33
2. Obtención de $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$	34
3. Obtención de $[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$	34
II. Reactividad de los tiometalociclos.	
A. Reacciones de los tiometalociclos con ácidos	
1. Reactividad de los tiometalociclos con ácido clorhídrico	
a. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$	34
b. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$	35
c. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$	35
2. Reactividad con ácido tetrafluorobórico	
a. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$	36
b. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$	36
c. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$	37

B. Reactividad con hidróxido de potasio/etanol.	
1. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$	37
2. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$	38
C. Reactividad con monóxido de carbono	
1. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$	38
2. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$	39
3. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$	39

## Capítulo IV

### Resultados experimentales y discusión

#### I. Reacciones de obtención de los tioplatinociclos.

1. Síntesis de $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$	40
2. Síntesis de $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$	40
3. Síntesis de $[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$	41

#### II. Reactividad de los tiometalociclos.

##### A. Reacciones de los tiometalociclos con ácidos

##### 1. Reactividad de los tiometalociclos con ácido clorhídrico

a. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$	41
b. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$	45
c. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$	45

De la reactividad general de los metalociclos con ácido clorhídrico

46

##### 2. Reactividad con ácido tetrafluorobórico

a. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$	48
b. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$	57
c. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$	64

De la reactividad general de los metalociclos con ácidos

67

Mecanismos de reacción del met. DBT con ácidos

69

##### B. Reactividad de los tiometalociclos con hidróxido de potasio/etanol.

1. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$	71
2. Reacción del $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$	73

C. Reactividad de los tiometalociclos con monóxido de carbono

1. Reacción del  $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$  74
2. Reacción del  $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$  74
3. Reacción del  $[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$  77

**Conclusiones** 78

**Bibliografía consultada** 80

**Apéndices**

Apéndice I. Formación de los complejos con DBT, BT y T. 84

Apéndice II. Reactividad de los tiometalociclos con ácido clorhídrico. 91

Apéndice III. Reactividad de los tiometalociclos con ácido tetrafluorobórico. 101

Apéndice IV. Reactividad de los tiometalociclos con hidróxido de potasio/etanol 116

Apéndice V. Reactividad de los tiometalociclos con monóxido de carbono. 120

## Abreviaturas utilizadas

<b>abreviatura</b>	<b>significado</b>
atm.	atmósfera
aprox.	aproximado
BT	benzotiofeno
cat.	catalizador
COD	ciclooctadieno
Cp	$C_5H_5$
Cp*	$C_5Me_5$
Cp'	$C_5H_5$ o $C_5Me_5$
DBT	dibenzotiofeno
DHBT	dihidrobenzotiofeno
FT	transformada de Fourier
HDS	hidrosulfurización
IR	infrarrojo
J	constante de acoplamiento
Me	metilo ( $CH_3$ )
MHz	megahertz
met.	tiometalociclo
N.C.	no cuantificado
PEt <sub>3</sub>	trietilfosfina
Ph	fenilo ( $C_6H_5$ )
Ph <sub>2</sub>	bifenilo ( $C_6H_5-C_6H_5$ )
PhEt	etilbenceno [ $C_6H_5(CH_2CH_3)$ ]
Q.P.	químicamente puro
R	grupo alquílico u orgánico
RedAl	$Na[AlH_2(OCH_2CH_2OMe)_2]$
RMN	resonancia magnética nuclear
T	tiofeno
THF	tetrahidrofurano
trifos	$[MeC(CH_2PPh_2)_3]$
δ	desplazamiento químico
η	hapticidad
μ	puente



# CAPÍTULO I

## Introducción

En la búsqueda de alternativas que le ofrezcan la oportunidad de utilizar y transformar los recursos naturales, el ser humano ha incidido sobre su medio ambiente, muchas veces desconociendo las consecuencias de sus acciones, y ello ha generado daños en su habitat y por consiguiente en su salud.

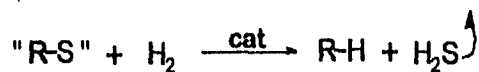
Uno de estos casos, resultado de la utilización de los hidrocarburos en la obtención de energía, ha propiciado el incremento del fenómeno conocido como "lluvia ácida", la cual causa destrucción de árboles y vegetales, daña a los animales y aumenta la acidez de las aguas. El agua ácida se filtra a través de la tierra y forma sales de metales tóxicos como el arsénico, cobre y mercurio mismas que son solubles en agua, y que llegan a los ríos subterráneos que proveen el agua que consumimos<sup>1</sup>.

Esta lluvia es denominada ácida ya que contiene cantidades apreciables de ácido nítrico y sulfúrico, los cuales provienen de los óxidos de nitrógeno y azufre generados por la combustión de moléculas nitrogenadas y azufradas presentes en los derivados del petróleo. Surge de aquí la preocupación de eliminar este tipo de moléculas de los combustibles fósiles.

En particular, la importancia de la eliminación de los derivados del azufre de las diversas fracciones de los crudos no radica únicamente en el entendimiento de los daños ecológicos que causan, sino también en el hecho de que constituyen fuertes "venenos" para los catalizadores, metales preciosos sensibles al azufre y factibles de contaminarse, utilizados en reacciones subsecuentes de refinación, como el craqueo y la reformación.

Uno de los procesos más importantes en la tecnología de refinación, es el conjunto de reacciones conocidas como de *hidroprocesamiento*, es decir de interacción catalítica de los componentes del petróleo con el hidrógeno. Dentro de ellas la más importante, la hidrodeshulfuración (HDS), involucra la remoción del azufre de los compuestos organosulfurados presentes en combustibles fósiles, a través de su conversión a hidrocarburos y ácido sulfhídrico.

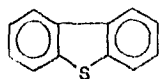
En forma simplificada, la reacción química que se efectúa es la siguiente:



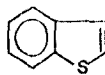
Las condiciones de reacción en este proceso son drásticas, la remoción de azufre se hace por tratamiento con hidrógeno a temperaturas de 300-400°C y presiones de 35-170 bar, sobre un catalizador en fase heterogénea<sup>2</sup>.

Los catalizadores usados en la industria son generalmente combinaciones de sulfuros de metales, por ejemplo Co-Mo o Ni-W, soportados en sólidos inorgánicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>). Como es de suponerse, debido a las cada vez más estrictas legislaciones medioambientales, la hidrodeshulfuración se realiza en todo el mundo en gran escala industrial y es considerada la reacción química más importante practicada actualmente<sup>3</sup>.

Este proceso, en la mayoría de las condiciones industriales, es altamente eficiente para eliminar el azufre que se encuentra en forma de tioles, mercaptanos, sulfuros y disulfuros<sup>4</sup>. Sin embargo, son mucho menos susceptibles de reaccionar los aromáticos del tipo tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados, los cuales permanecen en un alto porcentaje en las fracciones tratadas.



dibenzotiofeno



benzotiofeno



tiofeno

La poca reactividad de estas moléculas nos hace pensar que es necesario el conocimiento del mecanismo de la reacción de hidrodesulfurización para el diseño futuro de nuevos catalizadores y la implementación de mejoras en el proceso, que resulten en una más eficiente eliminación del azufre y en un menor costo económico.

A pesar de que se realizan numerosos estudios referentes a estas reacciones, están lejos de conocerse los pasos elementales involucrados en los ciclos catalíticos, los intermediarios moleculares y los sitios catalíticos.

En atención a la complejidad de la reacción de hidrotreatmento, los estudios mecanísticos frecuentemente hacen uso de tiofeno y sus benzoderivados para modelar los constituyentes del petróleo. Además se utilizan otras simplificaciones como son<sup>2</sup> :

1. Catálisis heterogénea a escala de laboratorio. Simplificando al catalizador a su forma de sulfuro metálico puro.
2. Adsorción y descomposición de compuestos tiofénicos en superficies conocidas, y
3. Síntesis y reactividad de complejos metálicos de tiofenos en fase homogénea, con el propósito de establecer analogías con los intermediarios involucrados en HDS. El uso de complejos metálicos permite un conocimiento detallado de las estructuras y modos de reacción que pueden ser considerados análogos a los que ocurren en catálisis heterogénea. Lo anterior provee

información complementaria a la obtenida por métodos usuales de química de superficies.

En este trabajo de tesis se ha utilizado la tercera aproximación de estudio, desarrollando el uso de la química molecular como modelo de interacciones en catalizadores sólidos.

Aunque esta aproximación modelística tiene la ventaja de su relativa simplicidad para establecer estructuras y mecanismos con gran precisión, no se debe perder de vista que posee la desventaja de estar lejos de la realidad de los sistemas usados. Consideremos que se ignoran los efectos cooperativos que pueden existir entre centros metálicos, así como los efectos de los promotores y soportes y otros parámetros que resultan igualmente importantes.

A pesar de que Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el catalizador HDS más usado industrialmente, se ha encontrado que otros metales de transición como rutenio, rodio, renio, osmio, iridio y principalmente níquel, paladio y platino son más activos en HDS, aunque los últimos dos ciertamente menos utilizados por su alto costo<sup>2,6</sup>.

Particularmente nos hemos centrado en la química de los compuestos tiofénicos del platino debido a varias razones entre las cuales destacan: el platino forma con ellos complejos fácilmente identificables por técnicas espectroscópicas, la química de sus estados de oxidación bajos está bien explorada y también debido a que cinéticamente, es el más inerte de la triada níquel-paladio-platino, y por tanto puede modelar las reacciones catalíticas de los otros elementos de su grupo<sup>7</sup>.

La capacidad del metal para donar densidad electrónica al tiofeno, es susceptible de ser modificada por los ligantes a los que se encuentre coordinado. En este trabajo se ha elegido a una fosfina terciaria, la trietilfosfina debido a que permite incrementar la capacidad donadora del metal por ser fundamentalmente donadora  $\sigma$  de densidad electrónica. Las fosfinas terciarias, con su par electrónico solitario en su átomo central, constituyen una de las series de ligantes más versátiles en los que las propiedades electrónicas y estéricas pueden ser alteradas de manera sistemática y generalmente predecible de acuerdo con la naturaleza de los grupos R. Las fosfinas alquílicas, fundamentalmente donadoras  $\sigma$ , poseen un carácter aceptor  $\pi$  muy débil; por su parte las aril, alcoxi y dialquilamino fosfinas son mejores aceptoras  $\pi$ ; mientras que el caso extremo lo presenta la trifluorofosfina ( $\text{PF}_3$ ) un excelente aceptor  $\pi$ . Otro punto importante de las fosfinas como ligantes es el factor estérico, el que les permite también variar las propiedades del complejo metálico del cual forman parte.<sup>8</sup>

En estudios en fase homogénea se ha encontrado que un modo de activación de los tiofenos en la reacción de HDS, es el paso de reacción que involucra la escisión del enlace C-S por introducción de un complejo metálico en él, con la subsecuente generación de especies denominadas tiometalociclos. La reactividad de dichos complejos no ha sido estudiada en detalle, a pesar de que recientemente han aparecido en la literatura algunos trabajos que muestran que ese tipo de activación de tiofenos conduce algunas veces a su desulfurización<sup>7,9,10,11</sup>. En base a estos resultados se ha propuesto que el estudio de la coordinación y reactividad de los sustratos modelo (dibenzotiofeno, benzotiofeno y tiofeno) con complejos metálicos solubles, puede ser una poderosa herramienta para elucidar el mecanismo de reacción. Esta es la principal razón por la que en este trabajo se pretende dar un seguimiento a la reactividad de los tiometalociclos generados en las reacciones de trietilfosfina platino (0) con dibenzotiofeno, benzotiofeno o tiofeno, especies

que han sido recientemente reportadas<sup>7</sup>, con lo que se pretende complementar, dando continuidad a este programa de investigación global en el campo de la química organometálica.

# Objetivos

## Objetivo general

Generar los tiometalociclos de dibenzotiofeno, benzotiofeno y tiofeno a partir de los cuales se realizará un estudio de su reactividad hacia diferentes tipos de reactivos electrofilicos y neutros. Se pretende encontrar especies análogas a aquellas involucradas en el proceso de HDS y complementar los resultados obtenidos previamente.

## Objetivos particulares

Se realizará un seguimiento de la reactividad de los tioplatinociclos mediante el conocimiento de su reactividad frente a:

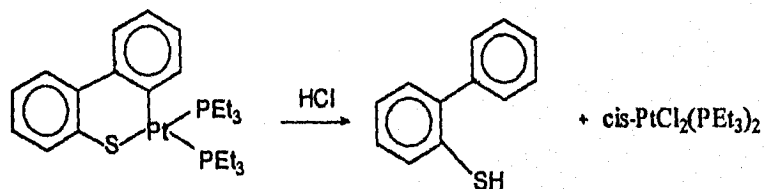
1. Fuentes protónicas, se utilizará un ácido con un contraión coordinante - ácido clorhídrico- y una especie no coordinante, el ácido tetrafluorobórico.
  - a. Encontrar las condiciones en las cuales puede haber reacción.
  - b. Separación de las especies orgánicas e inorgánicas obtenidas en el punto anterior.
  - c. Caracterización de las mismas a través de diversas técnicas espectroscópicas.
  - d. Propuesta de un posible mecanismo de reacción.
2. Un medio reductor: hidróxido de potasio en etanol.
  - a. Identificación de los productos generados.
3. Un reactivo neutro: monóxido de carbono gas.
  - a. Seguimiento de la reacción por espectroscopía de infrarrojo.
  - b. Caracterización de las especies generadas.

## Hipótesis

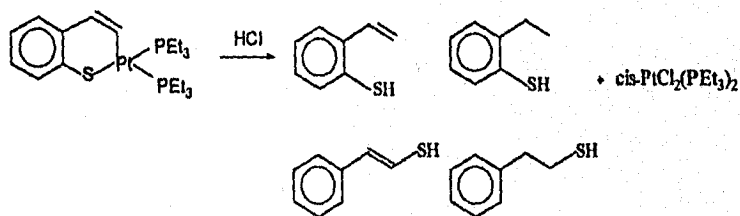
### Reactividad de los tioplatinociclos con ácido clorhídrico gas

Para el planteamiento de las hipótesis de reactividad, se han considerado los resultados obtenidos en la reacción del metalociclo  $[Pt(SC_{12}H_8)(PEt_3)_2]$  con ácido clorhídrico<sup>7</sup>, reacción que no ha sido explotada totalmente, y que se ha considerado podría ser alternativa como método sintético para la preparación de tioles inusuales. Por lo anterior, se plantearon las siguientes hipótesis de trabajo.

1.

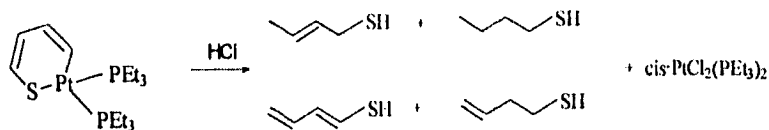


2.





3.

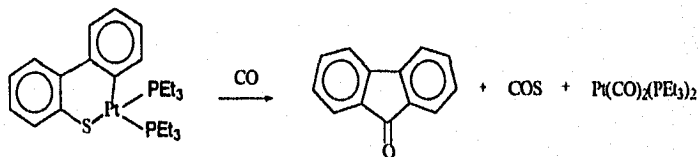


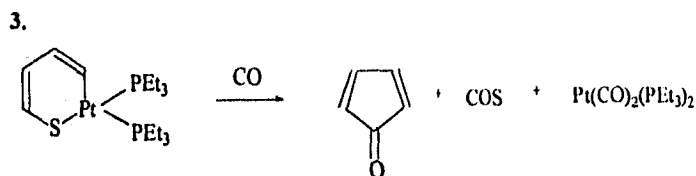
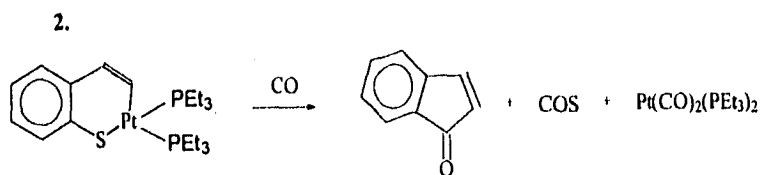
## Hipótesis

### Reactividad de los tioplatinociclos con monóxido de carbono

Por su parte, las reacciones con monóxido de carbono presentaron también un atractivo interesante, el que el carbonilo podría insertarse tanto en el centro metálico como en la molécula azufrada, provocando su desulfurización y generando moléculas orgánicas con un grupo carbonilo.

1.





La propuesta de investigación de la reactividad con otros reactivos como son HBF<sub>4</sub> y KOH surge en base a los resultados encontrados en esta primera fase. Como se verá posteriormente la reactividad encontrada no coincide en todos los casos con las hipótesis planteadas, inclusive en algunas de las reacciones con HCl.

## CAPÍTULO II

### Antecedentes

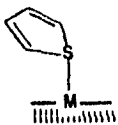
Los esfuerzos que realizan diversos grupos de investigación a nivel mundial tanto en química de superficies como en química de solución, complementados ambos con cálculos teóricos; han dado como resultado contribuciones notables a la propuesta de posibles mecanismos involucrados en la reacción de hidrodesulfurización.

Uno de los avances logrados es la caracterización de algunas de las superficies catalíticas más usadas industrialmente  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, lo anterior no ha permitido conocer de manera inequívoca la forma en la que el tiofeno se adsorbe en la superficie metálica, y por tanto el camino de reacción que lleva a la desulfurización.

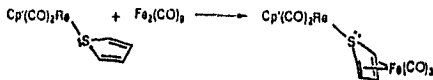
Hay muchos detalles mecanísticos que han quedado pobremente explicados, en particular existe controversia en aspectos tales como la naturaleza de los sitios activos de los catalizadores; el enlace de los heterociclos azufrados a los sitios catalíticos (vía el átomo de azufre sólo, como un complejo  $\pi$  o vía todo el sistema  $\pi$ ) y en el camino de desulfurización que sigue a la adsorción (la ruptura del enlace C-S ocurre antes o después de la hidrogenación del anillo de tiofeno).<sup>3</sup>

#### **Coordinación de los tiofenos en complejos de metales de transición**

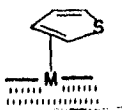
Uno de los puntos más debatidos en el mecanismo de HDS es el modo de unión de los tiofenos a los centros metálicos activos del catalizador. Algunas formas de adsorción para tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno que han sido propuestas son las siguientes:



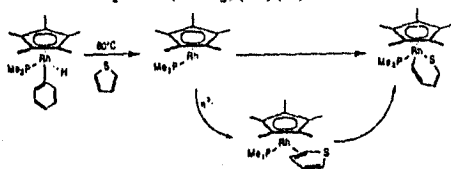
$\eta^1\text{S}$ . Este tipo de coordinación se ha encontrado en complejos como  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Re}(\eta^1\text{S-T})^{12}$ . En el estudio de este compuesto se demuestra que la coordinación  $\eta^1\text{-S}$  activa al tiofeno a reacciones posteriores. En particular el complejo de tiofeno mencionado reacciona con  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  formando una estructura dinuclear con el tiofeno puente, del tipo  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Re}-(\mu-\eta^4\text{S-T})\text{Fe}(\text{CO})_3$ .



Por espectroscopia de infrarrojo se ha demostrado que esta forma de unión existe, junto con otras, en la adsorción del tiofeno sobre  $\text{MoS}_2$  y  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ <sup>13</sup> También se ha mostrado que dependiendo del metal, la superficie de tiofeno y la temperatura, el tiofeno puede estar unido  $\eta^1$  perpendicular a la superficie o bien inclinado con un ángulo de  $\approx 40^\circ$  respecto a la superficie<sup>14</sup>.



$\eta^2$  C=C. Se propone la existencia del complejo  $\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^2\text{C}_2\text{S-T})(\text{PMe}_3)$  como intermediario en la reacción de  $\text{Cp}^*\text{-Rh}(\text{PMe}_3)(\text{Ph})(\text{H})$  con tiofeno.<sup>15</sup>

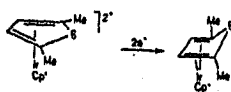


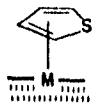
Esta propuesta se hace en base a que este mismo sistema metálico ha demostrado presentar este tipo de coordinación en complejos tipo areno.

Este modo de coordinación también se encuentra implicado en la ruptura del anillo, el ataque de hidruros y las reacciones de hidrogenación presentes en HDS<sup>5</sup>.

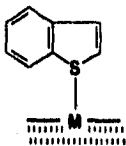


$\eta^4$ . Se reporta la formación del complejo  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}2,5\text{Me}_2\text{T})^{\text{I}}$ , como resultado de la reducción del complejo  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-}2,5\text{Me}_2\text{T})^{2+}$ . Este complejo es estable y factible de ser aislado pero también puede isomerizarse por acción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a un complejo de anillo abierto (iridaciclo).

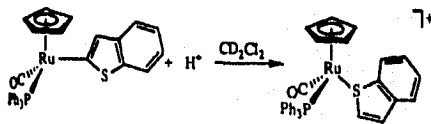




$\eta^5$ . Ejemplo de este tipo de coordinación es la especie  $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-T})^+$ <sup>17</sup> que puede ser obtenida por reacción de  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$  con tiofeno en presencia de  $\text{AlBr}_3$ <sup>18</sup>. En un estudio experimental<sup>19</sup> realizado entre series de compuestos tiofénicos  $\eta^1$  y  $\eta^5$  y complementado con cálculos teóricos, se encontró que este modo de coordinación produce una mayor estabilización en el fragmento metal-ligante que el modo de coordinación  $\eta^1$ . Sin embargo, debido a que esta forma de unión provee seis electrones, requiere un más alto grado de insaturación (tres sitios vacantes) en el sitio metálico. Las especies que presentan este modo de coordinación son particularmente susceptibles de ser atacadas por nucleófilos externos.



Se conocen algunos ejemplos de los modos de coordinación  $\eta^1\text{S-BT}$  y  $\eta^1\text{S-DBT}$ . Uno de ellos es  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{-Ru-}\eta^1\text{S-BT}]^+$ <sup>20</sup> que se obtiene por protonación de la especie  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{-Ru-(2-BT)}$ .

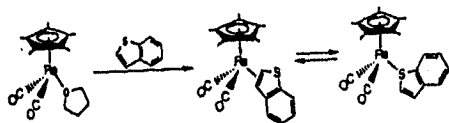


Un compuesto también del tipo  $\eta^1\text{S-DBT}$  es el que se propone involucrado en la formación del complejo de anillo abierto (trifós)IrH( $\eta^2(\text{C,S})\text{-DBT}$ )<sup>11</sup> y en equilibrio con éste (Esquema 7, figura 2).

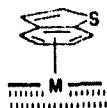
Por otro lado, se ha encontrado que el enlace azufre-metal es más fuerte en la coordinación del DBT que en la del BT<sup>20</sup>.



La coordinación  $\eta^2$  del BT se propone involucrada en la hidrogenación de este heterociclo a 2,3-dihidrotiofeno<sup>21</sup>. De hecho se ha demostrado la existencia del isómero  $\eta^2$ -C=C de Cp(CO)<sub>2</sub>-Re-BT, que se encuentra en equilibrio con el isómero  $\eta^1$ <sup>22</sup>.



Existe evidencia indirecta de la existencia de la coordinación  $\eta^5$  de BT en el caso de la especie  $[\text{Rh}(\eta^5\text{-BT})(\text{PPh}_3)_2]^+$ <sup>23</sup>. Aunque los datos espectroscópicos y analíticos obtenidos no permiten distinguir entre los modos de coordinación  $\eta^5$  y  $\eta^6$  de este compuesto, su reactividad presenta muchas semejanzas con la de su análogo de tiofeno y difiere considerablemente de la del derivado naftalénico.



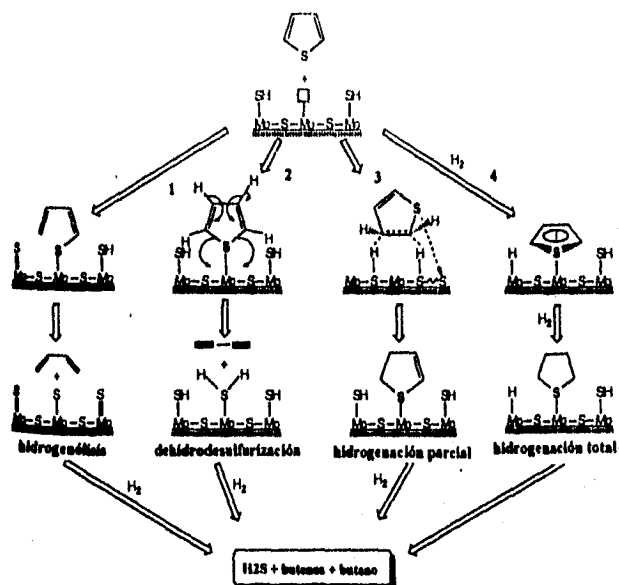
En los casos de benzotiofeno y dibenzotiofeno muchos de los compuestos conocidos son  $\eta^6$  al anillo bencénico. Se citan los casos del  $(\eta^6\text{-BT})\text{Cr}(\text{CO})_3$ <sup>24</sup>,  $(\eta^6\text{-BT})\text{-RuCp}^+$ <sup>25</sup> y  $\text{Cp}^* \text{M}(\eta^6\text{-BT})^{2+}$ <sup>25</sup> donde  $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$ . Sin embargo, la reactividad de dichas especies difiere de la observada para el benzotiofeno en las superficies catalíticas, y por ello a este modo de coordinación se le considera poco probable de estar involucrado en el proceso de HDS.



## Mecanismos propuestos de HDS

Los estudios experimentales tanto en fase heterogénea como en solución así como los cálculos teóricos, han permitido la propuesta de diversos mecanismos de reacción que expliquen la presencia de butenos y butano en los productos de HDS del tiofeno. Algunas de estas propuestas se presentan a continuación. (Esquema

1)<sup>5</sup>



Esquema 1. Mecanismos generales de HDS del tiofeno

Los dos primeros (1 y 2) sugieren en primer término la escisión del enlace C-S y la posterior hidrogenación de los intermediarios. El mecanismo (1) es denominado de "hidrogenólisis", implica la adsorción del tiofeno a través del azufre y la ruptura de un enlace C-S por el hidrógeno de los grupos -SH de la superficie. Se produce así, un butadienolato adsorbido, el cual se descompone en azufre adsorbido y butadieno libre. La consecuente hidrogenación lleva a la formación de ácido sulfhídrico adsorbido y su posterior liberación a la obtención de butenos y butano.

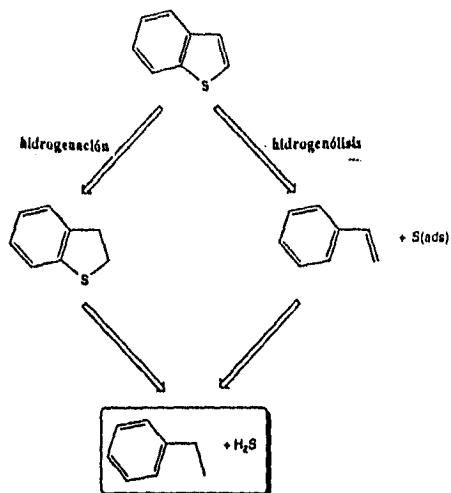
El mecanismo (2) llamado de "*dehidrosulfurización*", sugiere la adsorción del tiofeno vía el átomo de azufre a la superficie metálica con la inmediata dehidrosulfurización por transferencia directa de los hidrógenos  $\beta$  de los carbonos al azufre, que da como resultado  $H_2S$  adsorbido y diacetileno libre. Posteriormente el  $H_2S$  se desadsorbe y la hidrogenación posterior del diacetileno lleva a la generación de butenos y butano.

Otra visión del mecanismo, es el de hidrogenación ya sea parcial o total del tiofeno como paso previo a la ruptura de los enlaces C-S. El mecanismo (3), el de "*hidrogenación parcial*", sugiere la adsorción del tiofeno a la superficie del catalizador por una coordinación  $\eta^2 \eta^1 S$ , con la subsiguiente hidrogenación de una de las dobles ligaduras del tiofeno. El 2-3-dihidrotiofeno así adsorbido generaría por reacción con hidrógeno los productos encontrados.

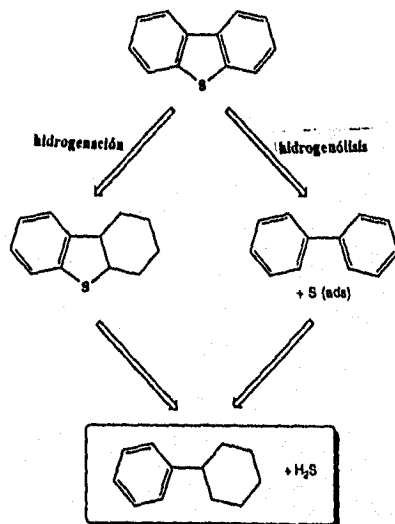
La posibilidad (4) o de "*hidrogenación total*", sugiere la adsorción del tiofeno vía todo el sistema  $\pi$  (coordinación  $\eta^5$ ). De manera análoga al mecanismo anterior se sugiere la hidrogenación del tiofeno, aunque en forma total para generar tetrahidrotiofeno adsorbido. La posterior ruptura de los enlaces C-S generaría los productos encontrados.

#### ***Mecanismos de HDS para benzotiofeno y dibenzotiofeno***

Para el caso de benzotiofeno y dibenzotiofeno, las posibilidades mecanísticas pueden tomar caminos semejantes. Sin embargo, el mecanismo de "*dehidrosulfurización*" tiene muy pocas probabilidades de presentarse, debido principalmente a que la migración de los hidrógenos  $\beta$  al azufre, involucraría la presencia de estructuras poco favorecidas tipo bencenos de alta energía. Los principales caminos son entonces los de hidrogenólisis e hidrogenación. (Esquemas 2 y 3)<sup>5</sup>



**Esquema 2. Posibilidades mecanísticas en HDS para el benzotiofeno.**



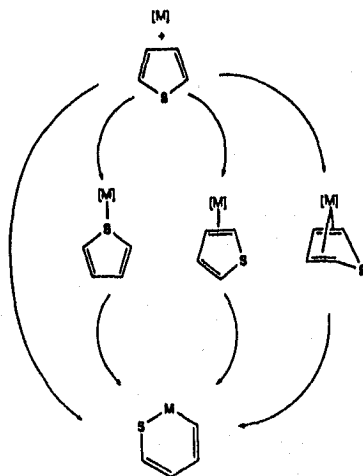
**Esquema 3. Posibles rutas mecanísticas en HDS de dibenzotiofeno.**

## Reacciones de apertura del anillo con complejos metálicos

En la química de coordinación de metales con anillos tiofénicos se han reportado algunas especies en las que bajo ciertas condiciones de reacción, se ha logrado la inserción de un fragmento metálico en el enlace C-S del anillo. Estas especies, denominadas tiometalaciclos, han resultado de sumo interés ya que son capaces de activar el anillo hacia el ataque nucleofílico y se ha sugerido que los sistemas metálicos ricos en electrones favorecen la apertura de los anillos tiofénicos<sup>7b</sup>.

También se ha propuesto que la inserción del metal se dé a partir de la coordinación en cualquiera de sus formas, del metal al anillo tiofénico o bien sin mediar coordinación alguna. Lo anterior queda esquematizado a continuación.

(Esquema 4)<sup>5</sup>

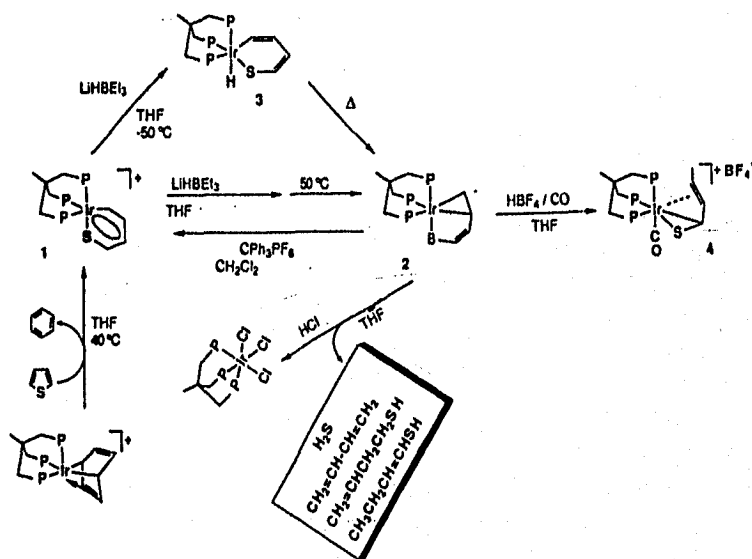


Esquema 4. Reacciones de formación de metalociclos o complejos coordinados.

### Formación de metalociclos de iridio y reactividad observada

En trabajos realizados por Sánchez-Delgado y Bianchini<sup>9</sup> se ha encontrado que el complejo  $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{BPh}_4$ , puede reaccionar con tiofeno

generando un "iridabenceno" (1). En el estudio de sus propiedades químicas (Esquema 5) se encontró que (1) se puede convertir selectivamente a un complejo del tipo butadienolato (2) por reacción con  $\text{LiHBEt}_3$  en THF a  $50^\circ\text{C}$ . La misma reacción a  $-50^\circ\text{C}$  produce un hidruro de iridio (3), intermediario cinéticamente favorecido, en el que el hidruro migra hacia la posición 5 del tiofeno produciendo el rearrreglo a (2). El butadienolato (2) puede regenerar (1) si se le trata con  $\text{CPh}_3\text{PF}_6$  que extrae un hidruro. El butadienolato generado (2) se protona mediante la adición de  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  en presencia de CO produciendo un complejo tipo tiocrotonaldehído [(trifos)Ir(CO)( $\eta^4$ -S=CHCH=CH)(Me)]  $\text{BF}_4^-$  (4). Si (2) es tratado con un exceso 5:1 de HCl con agitación, se detecta la formación de (trifos)IrCl<sub>3</sub> y productos primarios de HDS heterogénea como son  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHSH}$ . Esto último evidencia la propuesta de que los protones ácidos se encuentran involucrados en la hidrogenación y desulfurización de tiofenos.

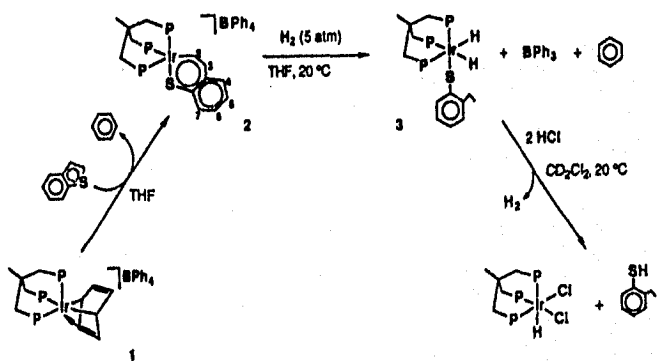


Esquema 5. Apertura, desulfurización e hidrogenación del tiofeno en Iridio.

Es sabido que en las superficies de los catalizadores el hidrógeno se absorbe con relativa facilidad. Por lo tanto, las reacciones de ataque nucleofílico de los hidruros metálicos a los tiofenos, consituyen modelos interesantes de las posibles interacciones de dichos sustratos con los hidruros de las superficies metálicas.

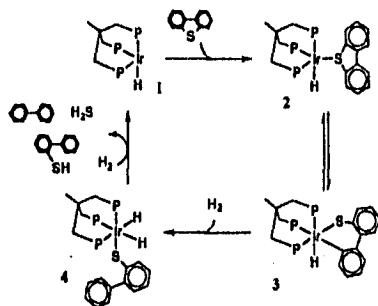
Como en el estudio anterior, la adición de hidruros a complejos tipo metaltiofeno favorece la formación de intermediarios tipo metal-hidruro. Por otro lado, la adición de ácidos fuertes o electrófilos donadores de hidrógeno provoca la fragmentación del tiofeno en  $H_2S$  y 1,3-butadieno, reemplazando así al  $H_2$ .

Por su parte, la reacción del complejo  $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{BPh}_4$  (1) con benzotiofeno en reflujo de THF <sup>10</sup>, lleva a la formación del complejo de anillo tiofénico abierto  $[(\text{trifos})\text{-Ir}(\eta^2\text{-C,S-C}_6\text{H}_6\text{S})]\text{BPh}_4 \cdot 1.5\text{THF} \cdot 0.5\text{EtOH}$  (2) (Esquema 6). El complejo (2) también puede ser obtenido sin moléculas de solvato por reacción de (1) con benzotiofeno en estado sólido. La hidrogenación de (2) lleva a la formación de un etilbenceniolato coordinado (3). Este último en presencia de HCl libera  $(\text{trifos})\text{IrHCl}_2$  y 2-etilbencenotiol.



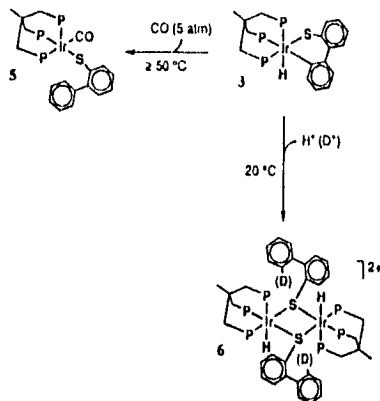
Esquema 6. Apertura e hidrogenación de benzotiofeno.

Por otro lado, un fragmento similar el [(trifos)IrH] (1) es capaz de insertarse en un enlace C-S del dibenzotiofeno, generando el complejo (trifos)IrH( $\eta^2$ (C,S)-DBT) (3) (Esquema 7), el cual se encuentra en equilibrio con la forma  $\eta^1$  (2). El tioiridaciclo (3) al hidrogenarse (100°C, 5 atm H<sub>2</sub>) genera el dihidruro [(2-feniltiofenolato)(trifos)Ir(H)<sub>2</sub>(SC<sub>12</sub>H<sub>9</sub>)] (4) que con tratamiento a 30 atm de H<sub>2</sub> y 170°C produce H<sub>2</sub>S, bifenilo y 2-feniltiofenol. <sup>11</sup>



**Esquema 7. Apertura, hidrogenación y desulfurización del dibenzotiofeno.**

El siguiente diagrama (Esquema 8) muestra de manera abreviada los resultados que los estudios de reactividad del complejo (3) han arrojado. Dos aspectos de particular atención son, en primer lugar la reactividad observada a 5 atm de presión de monóxido de carbono y 80°C de temperatura, en la que se genera cuantitativamente la especie (trifos)Ir(CO)(SC<sub>12</sub>H<sub>9</sub>) (5), un complejo pentacoordinado. En segundo lugar, la reacción de (3) con fuentes protónicas (H<sup>+</sup> o D<sup>+</sup>), por ejemplo HBF<sub>4</sub>·EtO<sub>2</sub> o CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>D produce la conversión cuantitativa a la especie dimérica [(trifos)IrH(μ-SC<sub>12</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> HIr(trifos)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6).

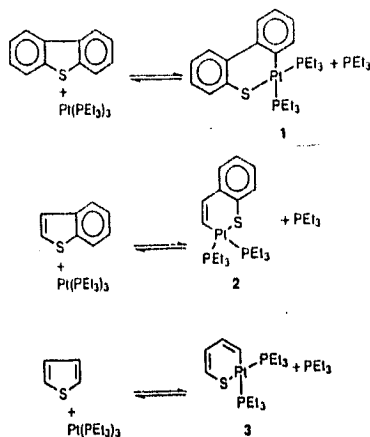


**Esquema 8. Reacciones del metalociclo (trifos)IrH( $\eta^2$ (C,S)-DBT)**

### **Tiometalociclos con tris(trietilfosfina platino (0): formación y reactividad**

En un estudio reciente realizado por nuestro grupo de investigación, se reportó la formación y reactividad de las especies generadas por adición oxidativa de la especie nucleofílica tris(trietil)fosfina platino (0) al dibenzotiofeno, benzotiofeno o tiofeno<sup>7</sup>. Las reacciones de formación de los metalociclos así como las condiciones de reacción se muestran a continuación.





**Esquema 9. Reacciones de formación de los metalociclos.**

En el trabajo referido se muestra que los tioplatinociclos 1, 2 y 3 se forman en reacciones reversibles, con constantes de equilibrio dadas por

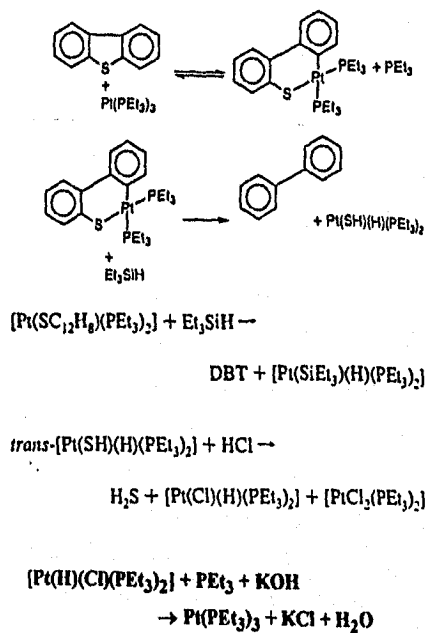
$$K_{eqm} = \frac{[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2][\text{SCaHb}]}{[\text{PtSCaHb}(\text{PEt}_3)_2][\text{PEt}_3]}$$

donde los valores de a y b son para el metalociclo de DBT (1) 12 y 8 respectivamente, para el metalociclo de BT (2) 8 y 6, y para el metalociclo de T (3) 4 y 4.

Esta constante a 100°C tiene un valor de 10 para (1) y (3) y 1 para (2). Con esto se pone de manifiesto que el tiometalociclo (2) es el más estable de los tres. Además el equilibrio que involucra los metalociclos de BT y T se alcanza mucho más rápido ( $\leq 1$  hora a 100°C), mientras que el de DBT requiere para alcanzarse más de 4 h.

En el seguimiento de la reactividad de las especies anteriores, se encontró que las reacciones con hidruros causaron la ruptura de ambos enlaces Pt-C y C-S de los metalociclos, generando en la parte orgánica tanto productos de desulfurización como tiofeno libre recuperado en proporciones que varían dependiendo del metalociclo y el hidruro utilizado.

A continuación se presenta un esquema del ciclo de desulfurización ejemplificado para el caso de DBT, en el entendimiento de que reacciones análogas ocurren para los aductos de BT y T.



*Esquema 10. Ciclo de desulfurización para el DBT con Platino.*

Los productos de las reacciones de los complejos (1), (2) y (3) con hidruros se encuentran ordenados en la siguiente tabla.

**Tabla 1. Reacciones de los metalociclos con hidruros metálicos<sup>7</sup>.**

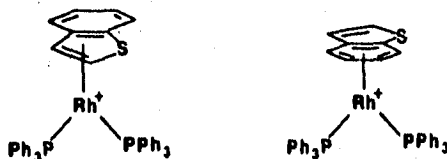
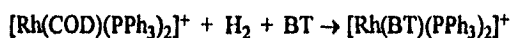
Met. + hidruro	% producto desulfurizado	% heterociclo recuperado	HSPtH(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> %	Et <sub>3</sub> SiPr(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> %	HPtCl(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> %	Met. recuperado (1,2 o 3) %
1+ Et <sub>3</sub> SiH	Ph <sub>2</sub> (56)	DBT (32)	50	31		
1+ NaBH <sub>4</sub>	Ph <sub>2</sub> (50)	DBT (16)	53	-	7	1 (37)
1+ Red-Al	Ph <sub>2</sub> (60)	DBT (40)	N.C.	-	N.C.	
1+ LiAlH <sub>4</sub>	Ph <sub>2</sub> (38)	DBT (15)	N.C.	-	N.C.	
2+Et <sub>3</sub> SiH	PhCH=CH <sub>2</sub> (61) + PhEt (12)	BT (26)	70	30		
2+NaBH <sub>4</sub>	PhCH=CH <sub>2</sub> (22) + PhEt (23)	BT (29)	38	-	10	2 (26)
2+Red-Al	PhCH=CH <sub>2</sub> (24) + PhEt (15)	BT (21)		-		
2+ LiAlH <sub>4</sub>	PhCH=CH <sub>2</sub> (48) + PhEt (16)	BT (30)		-		
3+Et <sub>3</sub> SiH	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	T (80)	N.C.		N.C.	

Los resultados encontrados evidencian que el orden de eficiencia de HDS (con Et<sub>3</sub>SiH) sigue la tendencia BT > DBT >> T. Esto puede ser explicado considerando que el metalociclo de BT presenta la menor tendencia a revertirse, y aunque tanto el metalociclo de DBT como el de T tienen la misma tendencia a eliminar reversiblemente el tiofeno original, la velocidad de regeneración del aducto de DBT es mucho menor que la del de T.

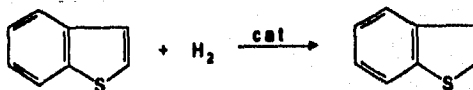
Los experimentos anteriores de complejos metálicos con tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno y otros más, representan evidencia que apoya la hipótesis de que en HDS la hidrogenación no necesita ocurrir antes para favorecer la ruptura del enlace C-S. Aunque ciertamente también existen sistemas en los que la hidrogenación ocurre en un paso previo a la ruptura del enlace C-S, lo cual se discutirá a continuación.

### *Hidrogenación catalítica del benzotiofeno*

Un ejemplo de complejo metálico capaz de hidrogenar regioespecíficamente al benzotiofeno es el complejo catiónico de Rh, una especie en la que no se ha podido distinguir con certeza su hapticidad (5 ó 6), que se genera a partir de la siguiente reacción<sup>23</sup>:



Los resultados experimentales indican que en condiciones de temperatura de 150°C, presión atmosférica y en presencia del catalizador  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  ocurre la reacción:

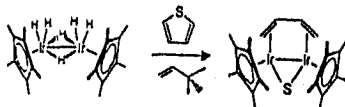


El estudio referido propone la posibilidad de que, al menos para el benzotiofeno, el paso de hidrogenación en la reacción de HDS sobre catalizadores sólidos ocurra antes de la ruptura de los enlaces C-S. Es decir que la hidrogenación a la forma dihidro ocurra antes de la desulfurización. Y que dicho paso involucre un mecanismo análogo al que ahí mismo se propone.

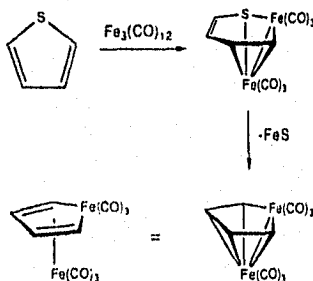
## Desulfurización de tiofenos en cúmulos metálicos

También se han modelado las reacciones de los tiofenos con cúmulos metálicos, ya que éstos representan un acercamiento en el que la molécula azufrada puede interactuar simultáneamente con más de un centro metálico. El uso de cúmulos metálicos en vez de complejos mononucleares permite efectos cooperativos que pueden ser determinantes en la reacción. Se ha logrado encontrar que el enlace de tiofenos puede ser a más de un centro metálico y que la ruptura del enlace C-S ocurre en esta interacción.

Entre los casos de cúmulos metálicos que llevan a la desulfurización, se ha informado que la termólisis del dímero  $[(C_5Me_5)IrH_3]_2$ <sup>26</sup> en presencia de tiofeno lleva a la generación de la especie  $[C_5Me_5]Ir_2(\mu-S)(\mu-1,2-\eta^2-3,4-\eta^2-C_4H_6)$ . En este complejo butadiénico se ha logrado la escisión de los dos enlaces C-S.



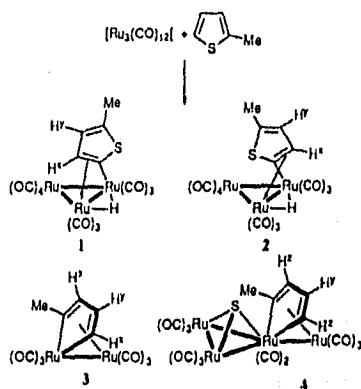
Otro caso de desulfurización por termólisis es el que se da por acción de  $Fe_3(CO)_{12}$ <sup>27</sup>, según el siguiente esquema. (Esquema 11)



Esquema 11. Desulfurización de tiofeno por  $Fe_3(CO)_{12}$

En este proceso se ilustran varios puntos mecanísticos como son: 1) los metales de transición juegan un papel doble en la desulfurización del tiofeno, ya que por un lado estabilizan el hidrocarburo y por otro aceptan el azufre, 2) el hidrocarburo se estabiliza en la forma de metalociclo, que estructuralmente asemeja al tiofeno y 3) tanto el hidrocarburo y como el azufre son estabilizados en ambientes metálicos.<sup>27</sup>

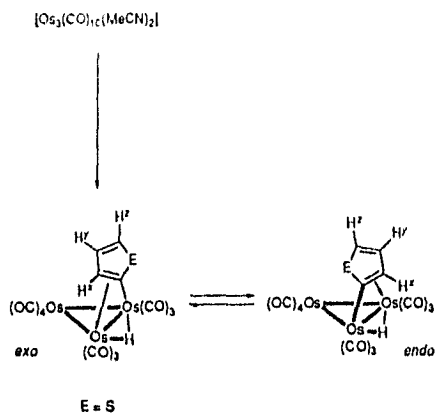
Otro caso importante de desulfurización de tiofenos con cúmulos, es el que se da por reacción de  $Ru_3(CO)_{12}$ <sup>28</sup> con 2-metiltiofeno. (**Esquema 12**)



**Esquema 12. Desulfurización del tiofeno por un cúmulo de Rutenio**

Como se puede apreciar uno de los productos de la reacción (4) contiene tanto al butadieno unido a un átomo de Ru como al azufre unido  $\mu^3$  a una unidad de  $Ru_3$ .

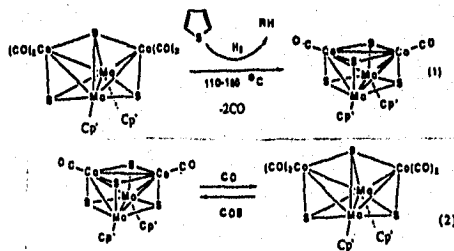
Los cúmulos de osmio<sup>29</sup> son un sistema que ejemplifica la inserción del metal en el enlace C-H del tiofeno. En reflujo de ciclohexano, el cúmulo  $[Os_3(CO)_{10}(MeCH)_2]$  reacciona con tiofeno produciendo un complejo de estequiometría  $[Os_3(CO)_{10}(C_4H_4S)]$  según la siguiente reacción:



**Esquema 13. Inserción de tiofeno en un enlace C-H sobre un cúmulo de Os**

A temperatura ambiente las formas exo y endo se encuentran en equilibrio, interconvirtiéndose rápidamente.

Un interesante ejemplo más es el del cúmulo bimetalico  $\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$ <sup>30</sup>, el cual tiene aproximadamente la misma composición metálica que los catalizadores comerciales de HDS. La reacción de desulfurización se realizó bajo atmósfera de hidrógeno y los productos obtenidos fueron etano, propano y butano, así como sus correspondientes alquenos. El azufre queda retenido en el cluster  $\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{S}_4$ , pero éste puede ser reconvertido al original por reacción con CO, es decir que la desulfurización ocurre en un ciclo.



**Esquema 14. Desulfurización del tiofeno por un cúmulo bimetalico**

## CAPÍTULO III

### Método experimental

Las siguientes reacciones fueron efectuadas usando las técnicas Schlenk estándar en atmósfera de argón, a menos que se indique lo contrario. Los solventes utilizados fueron secados y destilados antes de ser usados, mientras que los solventes deuterados (Aldrich) para los experimentos de RMN fueron secados sobre mallas moleculares. El monóxido de carbono (Linde) fue de grado Q.P., así como el ácido clorhídrico gas (Aldrich). Los demás reactivos fueron de grado analítico y usados tal y como fueron recibidos. El material de vidrio utilizado fue previamente secado, excepción hecha de los casos en los que se trabajó con reactivos acuosos. Los espectros de RMN fueron obtenidos en los aparatos Varian VXR Unity de 300 MHz y Varian Plus de 500 MHz, los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) fueron tomados con referencia al solvente deuterado; los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer PE-1600 FT; las cromatografías de gases masas fueron realizadas en un cromatógrafo de gases HP5890 Series II con detector de masas acoplado; las espectroscopías de masas en un espectrómetro Jeol-JMS-SX102A; mientras que el análisis por rayos X y el análisis elemental fueron realizados por el Servicio de Rayos X y el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sheffield, Reino Unido.

#### **I. Reacciones de obtención de los tioplatinociclos. Formación de los complejos con dibenzotiofeno, benzotiofeno y tiofeno**

##### **A. Obtención de tris(trietilfosfina) platino (0)**

La síntesis de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  fue realizada usando el procedimiento previamente reportado<sup>31</sup> que se refiere a continuación.

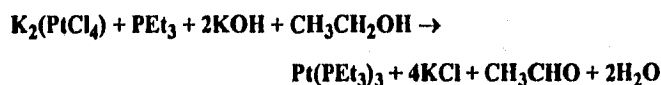


En un matraz Schlenk se prepara una solución compuesta de KOH 0.7 g (12.5 mmol) y 3 ml de  $\text{PEt}_3$ , disueltos en una mezcla etanol-agua (30:1). A esta solución le son agregados 1.5 g (3.6 mmol) de  $\text{K}_2(\text{PtCl}_4)$  previamente disueltos en 10 ml de agua. Esta adición se realiza gota a gota.

La mezcla es agitada durante una hora a temperatura ambiente y después por otro periodo de tres horas a  $60^\circ\text{C}$ . La solución final incolora se concentra al vacío hasta eliminar todo el disolvente. El residuo de la evaporación, un aceite de color rojo, se extrae con tolueno anhidro. El extracto obtenido se filtra y colecta en otro matraz Schlenk. Se tiene así, una disolución naranja de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .

En esta reacción se debe tener especial cuidado en realizar todos los pasos en estricta atmósfera de argón, ya que tanto  $\text{PEt}_3$  como  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  son especies fáciles y rápidamente oxidables por el oxígeno del aire.

En la preparación de este reactivo la reacción neta que se efectúa es la siguiente:



## B. Preparación de los tioplatinociclos.

### 1) Obtención de $[\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$

Este complejo fue preparado a partir de la reacción<sup>7</sup> de  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  (aprox. 1.43 g, 2.61 mmol) con dibenzotlofeno (1.38 g, 7.84 mmol) en solución de tolueno. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante una hora. Después de la cual se procede a evaporar rápidamente el tolueno hasta sequedad. El paso anterior se realiza con vacío y se tiene cuidado de retirar la fuente de calentamiento cuando se ha eliminado casi todo el tolueno.

Posteriormente, el matraz es colocado en un baño de hielo-acetona y lavado con dos porciones de hexano anhidro. Finalmente, el producto que ya es estable al aire, se recrystaliza de hexano-tolueno, y es secado y pesado.

La caracterización se realiza por RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$ .

### **2) Obtención de $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$**

Este compuesto fue preparado a partir de  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  (aprox. 4.71 mmol, 2.58 g) y benzotiofeno (18.88 mmol, 2.52 g) en solución de tolueno. El procedimiento experimental es semejante al descrito en el inciso anterior.

La caracterización también se realiza por RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$ .

### **3) Obtención de $[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$**

Por reacción de  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  (0.95 g, 1.78 mmol) con tiofeno (0.6 g, 7.14 mmol) en tolueno. El procedimiento experimental es el descrito en los incisos anteriores. Igualmente se obtienen sus espectroscopías de RMN.

## **II. Reactividad de los tiometalociclos de DBT, BT y T**

### **A. Reacciones de los tiometalociclos con ácidos**

#### **1. Reactividad de los metalociclos con ácido clorhídrico**

##### **a) Reacción de $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$ con HCl.**

El complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$  (0.25 g, 0.4 mmol) fue disuelto en diclorometano anhidro, colocado en un matraz Schlenk y burbujeado con HCl gas durante cinco minutos. La mezcla de reacción se mantiene agitando en atmósfera de HCl durante 30 minutos más, transcurridos los cuales se procede a evaporar el disolvente con vacío.

Los productos obtenidos no son sensibles al aire, por lo que pueden manipularse sin corriente de argón.

La separación de las fracciones orgánica e inorgánica se realiza por extracción con pentano. A la parte soluble le es eliminado el disolvente por evaporación en el rotavapor y se le efectúa un estudio por cromatografía de gases-masas para conocer su composición.

La fracción remanente se lava varias veces, una vez seca se procede a pesarla y a obtener de ella sus espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$ .

***b) Reacción de  $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$  con HCl.***

0.25 g (0.44 mmol) del complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$  se tratan en la forma que se describió en el inciso anterior. E igualmente la composición de los productos y su identificación se realizan por las técnicas espectroscópicas citadas.

***c) Reacción de  $[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$  con HCl.***

Se disuelven 0.15 g (0.29 mmol) del tioplatinociclo de tiofeno en diclorometano y son colocados en un matraz Schlenk adicionado con un tapón de hule, procurando mantener el sistema hermético. Con una jeringa se introduce a través del tapón de hule, una solución de ácido clorhídrico disuelto en diclorometano. Inmediatamente se sella el tapón de hule y se deja reaccionar durante treinta minutos. Pasados los cuales, la muestra es analizada por cromatografía de gases-masas.

En intentos anteriores por llevar a cabo esta reacción, se observó que el burbujeo del gas sobre la solución produce la evaporación tanto de la mayor parte del solvente como de los productos orgánicos formados, por lo que inicialmente se pensó que podrían desprenderse gases o bien sustancias de bajo punto de ebullición.

Una vez identificados los componentes orgánicos, se procede a la evaporación del solvente así como al lavado de la fracción remanente con pentano. El sólido es analizado por RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$ .

## 2. Reactividad de los tiometalociclos con ácido tetrafluorobórico

### a) Reacción de $[Pt(SC_{12}H_8)(PEt_3)_2]$ con $HBf_4$

El complejo  $[Pt(SC_{12}H_8)(PEt_3)_2]$  (0.49 g, 0.8 mmol) se disuelve en diclorometano, se hace reaccionar con 0.9 ml de  $HBf_4$  acuoso (0.75g, 8.6 mmol), en un exceso aproximado de 10:1. Se mantiene en agitación magnética y con corriente de argón por treinta minutos.

El disolvente se evapora con vacío y el residuo se lava varias veces con pentano, la fracción soluble se concentra en el rotavapor y se analiza por cromatografía de gases-masas y RMN de  $^1H$ .

Por otro lado, el sólido se purifica haciéndose pasar por una columna de sílica gel y utilizando como eluyente acetato de etilo. Se procura realizar este paso en el menor tiempo posible, ya que el producto interacciona con la sílica y una parte queda adsorbida en ella.

La fracción principal colectada se concentra en el rotavapor, se adquieren sus espectros de RMN de  $^{31}P$ ,  $^{19}F$  y  $^1H$ . La caracterización también se lleva a cabo por determinación de su punto de fusión y espectroscopía de masas, obteniéndose cristales del sistema acetona/hexano, mismos que son analizados por rayos X y análisis elemental.

Intentos anteriores dieron como resultado un producto impuro que se intentó purificar por recristalización y por cromatografía en columna.

### b) Reacción de $[Pt(SC_8H_8)(PEt_3)_2]$ con $HBf_4$

Se pesan 0.5 g del complejo (0.93 mmol), se disuelven en diclorometano y se adiciona 1 ml (0.83 g, 9.6 mmol) de  $HBf_4$  (exceso 10:1), la mezcla de reacción en corriente de argón se mantiene agitada por treinta minutos, al cabo de los cuales el

disolvente se elimina con vacío. Se procede a extraer con pentano analizando la parte extraída por cromatografía de gases masas.

El remanente se purifica en una columna de sílica gel eluyendo con mezclas de acetato de etilo/acetona, de manera más cuidadosa en este caso, se debe correr la columna en el menor tiempo posible, ya que éste producto interacciona aún más que el de DBT con la sílica.

La fracción colectada se concentra en el rotavapor, los espectros de RMN  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^1\text{H}$  se efectúan en tubos bajo argón. El producto es también caracterizado por espectroscopía de masas.

#### *c) Reacción de $[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2$ con $\text{HBF}_4$*

0.27 mmoles (0.138 g) de este complejo fueron disueltos en acetona- $\text{d}^6$  y en atmósfera de argón se adicionan 0.3 ml de  $\text{HBF}_4$ . La mezcla de reacción se mantiene con agitación constante por treinta minutos, al cabo de los cuales se transfiere una alícuota a un tubo de resonancia bajo argón. Se obtienen los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^1\text{H}$ .

En intentos anteriores sin atmósfera de argón se encontró la descomposición de los productos o la formación de éstos acompañada de otros subproductos.

## **B. Reactividad de los complejos con hidróxido de potasio/etanol**

#### *1) Reactividad de $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$ con $\text{KOH}$ .*

Se colocan en un matraz Schlenk con agitación magnética, 0.07 g (1.24 mmol) de  $\text{KOH}$ , 1.5 ml de etanol, 0.05 ml de agua y gota a gota se agregan 0.1 g (0.16 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$  disueltos en THF. La mezcla de reacción se mantiene con agitación y corriente de argón por una hora a temperatura ambiente,

después de la cual la temperatura se mantiene en 60°C durante tres horas. Posteriormente se procede a evaporar el disolvente. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$  se determinan extrayendo en  $\text{CDCl}_3$ , para eliminar el hidróxido de potasio remanente.

### **2) Reacción de $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$ con KOH.**

En un matraz Schlenk se prepara una solución compuesta de 0.07g de KOH, 1.5 ml de etanol y 0.05 ml de agua. Se adicionan gota a gota 0.095 g (0.177 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$  previamente disueltos en THF. Se deja reaccionar durante 1 hora a temperatura ambiente y después 3 horas a 60°C. Se deja enfriar y se analizan los productos orgánicos volátiles por cromatografía de gases masas.

## **C. Reactividad de los complejos con monóxido de carbono**

### **1) Reacción de $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$ con CO.**

Se colocan 0.075 g (0.12 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$  disueltos en tolueno anhidro, en un matraz Schlenk equipado con un refrigerante de agua. Se realiza la reacción en atmósfera de monóxido de carbono a la temperatura de reflujo del tolueno, calentando con reóstato y canastilla.

Se toman muestras de la mezcla de reacción al apreciarse los cambios de color y posteriormente en intervalos de tiempo escogidos, dichos cambios son seguidos por espectroscopía de IR.

**2) Reacción de  $[Pt(SC_8H_6)(PEt_3)_2]$  con CO.**

Se colocan 0.102 g (0.18 mmol) de  $[Pt(SC_8H_6)(PEt_3)_2]$  disueltos en tolueno en un matraz Schlenk equipado con un refrigerante de agua. Se procede de manera análoga a lo descrito en el inciso anterior.

**3) Reacción de  $[Pt(SC_4H_4)(PEt_3)_2]$  con CO.**

Se colocan 0.084 g (0.163 mmol) de  $[Pt(SC_4H_4)(PEt_3)_2]$  disueltos en tolueno en un matraz Schlenk equipado con un refrigerante de agua. De manera semejante se procede experimentalmente como se ha descrito en el inciso 1.

## CAPÍTULO IV

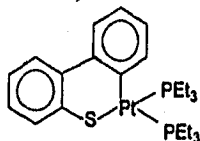
### Resultados experimentales y discusión

#### *1. Formación de los complejos con dibenzotiofeno, benzotiofeno y tiofeno*

##### Preparación de los tioplatinociclos

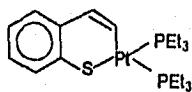
##### *1.- Síntesis de $[Pt(SC_{12}H_8)(PEt_3)_2]$*

Se obtuvo un sólido color marfil cuyos espectros de RMN de  $^{31}P$  y  $^1H$  coinciden con los reportados en la literatura<sup>7</sup>, por lo que se concluye que fue posible la síntesis del tioplatinociclo de DBT de fórmula  $[Pt(SC_{12}H_8)(PEt_3)_2]$ . Del cual se sintetizaron 1.447 g (2.35 mmol), correspondientes a un rendimiento experimental del 90% (se reporta<sup>7</sup> el 92%).



##### *2.- Síntesis de $[Pt(SC_8H_6)(PEt_3)_2]$*

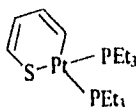
Los espectros de RMN de  $^{31}P$  y  $^1H$ . del sólido amarillo obtenido corresponden totalmente con los reportados<sup>7</sup>, por lo que es posible asegurar que se sintetizó el complejo  $[Pt(SC_8H_6)(PEt_3)_2]$ . De este producto se obtuvieron 2.13 g (3.77 mmol) que equivalen al 80% de rendimiento (se reporta<sup>7b</sup> 85%).





### 3.- Obtención de $[Pt(SC_4H_4)(PEt_3)_2]$

De manera análoga, la espectroscopia del complejo amarillo-mostaza obtenido es totalmente congruente con la esperada. Por lo que se puede inferir que se logró la síntesis del complejo  $[Pt(SC_4H_4)(PEt_3)_2]$  con un rendimiento del 80% (se reporta<sup>7b</sup> el 85%).



## II. Reactividad de los tiometalociclos de DBT, BT y T

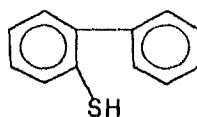
### A. Reacciones de los metalociclos con ácidos

#### 1. Reactividad con ácido clorhídrico

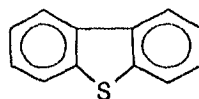
##### a) Reacción de $[Pt(SC_{12}H_9)(PEt_3)_2]$ con HCl

Durante el desarrollo de la reacción se observó una secuencia de cambios de color desde el marfil de la solución original hasta el amarillo pálido final, pasando por naranja verdoso e incoloro. Luego de la evaporación del disolvente se encontró una mezcla de productos de color ligeramente amarillo.

Al extracto de pentano analizado por cromatografía de gases-masas, le fue determinada la siguiente composición: (Apéndice II)



98 %



2%

El sólido remanente es un precipitado blanco un poco amarillento, en cuya espectroscopia de RMN se encontraron los siguientes resultados.

En resonancia de  $^{31}\text{P}$  (Espectro 1) la señal principal se observa a un  $\delta = 9.4$  ppm. Sus satélites, resultado del acoplamiento  $^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}$ , se observan a  $\delta = 23.9$  y  $\delta = 5.1$  ppm, lo que resulta en una  $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P}) = 3503$  Hz. También se encuentra una señal, mucho más débil que la principal, a  $\delta = 12.6$  ppm, de la que no es posible la observación de sus satélites.

En RMN de  $^1\text{H}$  (Espectro 2) se encuentra a  $\delta = 1.17$  una señal de multiplete, cuya integración corresponde a 18H y que es asignada a los protones de  $\text{CH}_3$ . A  $\delta = 2.06$  se observa otro multiplete que corresponde a 12H y puede ser asignada a los  $\text{CH}_2$ .

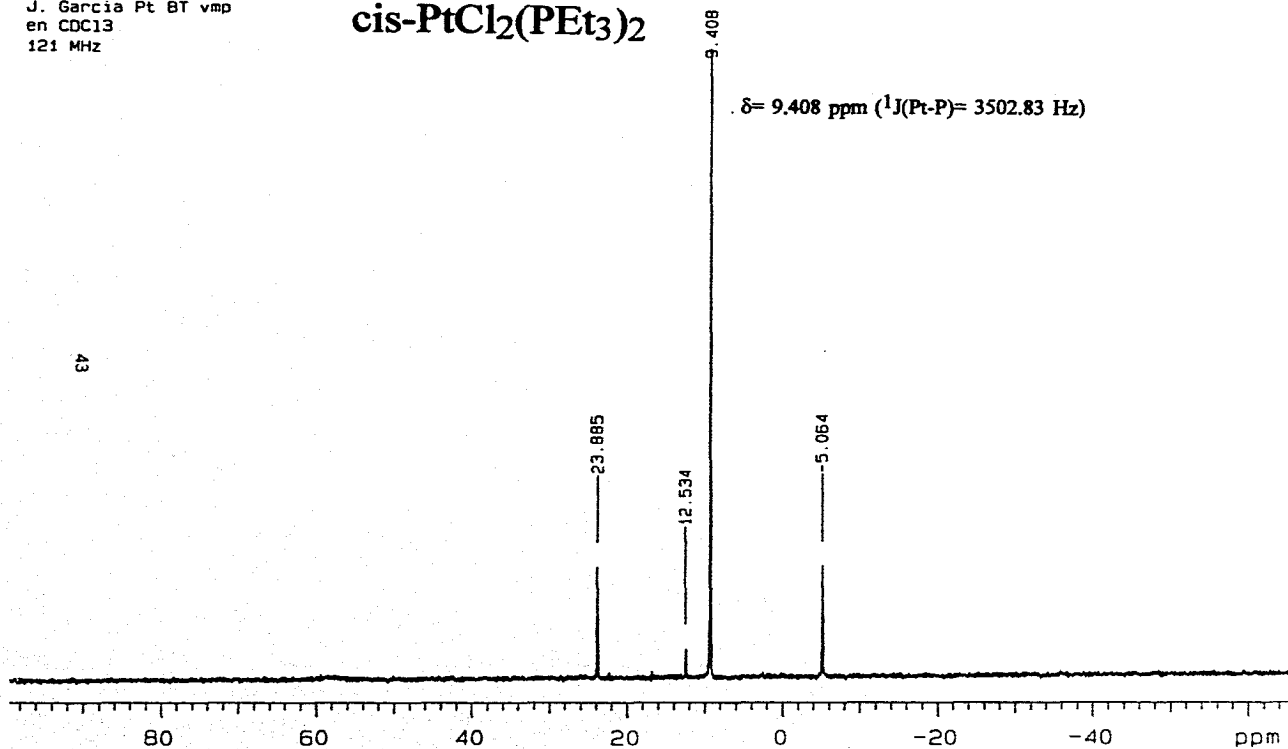
Estos resultados, por comparación con los datos espectroscópicos reportados<sup>32</sup>, permiten caracterizar al compuesto como *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ . Se puede inferir (por la señal en  $^{31}\text{P}$  a  $\delta = 12.6$ ) que es posible que se haya formado también el isómero *trans*, aunque en una muy pequeña proporción respecto al primero. De  $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$  se obtuvieron 0.17 g (0.34 mmol) lo que equivale al 85% de rendimiento.

La formación del 2-feniltiofenol en esta reacción, ha permitido considerarla un método alternativo, altamente eficiente para la síntesis de un tiol inusual. Considerando además que se genera *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ , un intermediario en la síntesis de  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  precursor del tiometalacido.

U.N.A.M.  
J. Garcia Pt BT vmp  
en CDCl<sub>3</sub>  
121 MHz

**cis-PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

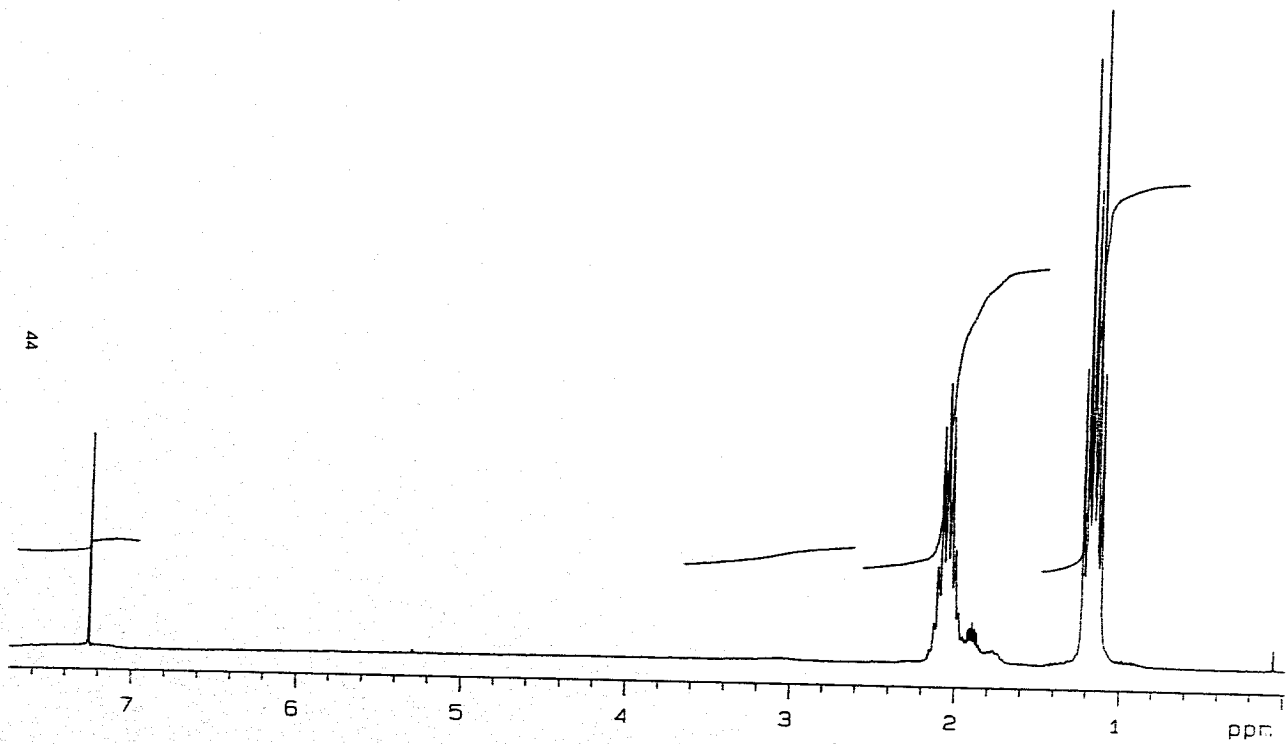
$\delta = 9.408 \text{ ppm } (^1J(\text{Pt-P}) = 3502.83 \text{ Hz})$



**Espectro 1. Espectroscopía de RMN de <sup>31</sup>P del cis-PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.**

U. N. A. M

300 MHz

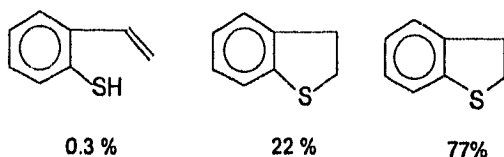


*Espectro 2. Espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  del  $\text{cis-PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ .*

**b) Reacción de  $[Pt(SC_8H_6)(PEt_3)_2]$  con HCl**

A los pocos minutos de haberse efectuado la adición de HCl se observa un oscurecimiento en el color de la solución originalmente amarilla.

En el análisis de la parte soluble en pentano se encuentra la siguiente composición: (Apéndice II)



El sólido insoluble precipita en forma de agujas blancas ligeramente amarillentas, sus datos espectroscópicos permiten identificarlo como *cis*- $PtCl_2(PEt_3)_2$ , del cual se obtuvieron 0.176 g (0.35mmol) con rendimiento del 79%.

**c) Reacción de  $[Pt(SC_4H_4)(PEt_3)_2]$  con HCl**

Durante el desarrollo de esta reacción no hubo cambios de coloración observables.

La composición determinada para la parte orgánica resultó ser: (Apéndice II)



100%

Por su parte la fracción remanente, un precipitado blanco-amarillento, presenta las mismas señales en espectroscopía de RMN de  $^{31}P$  y  $^1H$  que los productos inorgánicos generados por reacción de los metalociclos anteriores; por lo que también se le identifica como *cis*- $PtCl_2(PEt_3)_2$ , del que se obtuvieron 0.102 g (0.2 mmol), rendimiento de 70%.

### *De la reactividad general de los metalociclos con HCl*

En estas reacciones se observa la tendencia de los metalociclos  $T > BT > DBT$  para la regeneración del tiofeno correspondiente. Comparada con la encontrada en las reacciones con  $Et_3SiH$  ( $T > DBT > BT$ ), se presenta una inversión en los rendimientos de BT y DBT (pag. 27). La reversibilidad total del complejo  $[Pt(SC_4H_4)(PEt_3)_2]$  al tiofeno original cuando se le trata con HCl, es comparable con la regeneración al 80% de éste, reportada en la reacción con  $Et_3SiH$ <sup>7</sup>.

Para explicar los porcentajes de regeneración de los tiofenos originales en las reacciones de los metalociclos de DBT, BT y T se pueden hacer las siguientes propuestas tentativas:

\* La regeneración del tiofeno en mayor o menor grado en las tres reacciones podría explicarse a partir de las  $K_{eqm}$  (pag. 25). Los valores más altos de la constante son para los metalociclos de T y DBT, pero hay que considerar que los metalociclos de T y BT tienen la particularidad de alcanzar el equilibrio en un tiempo mucho menor que el correspondiente de DBT. Esto podría explicar la generación de tiofeno al 100% en la reacción de su tiometalociclo. Sin embargo, si únicamente se consideran las  $K_{eqm}$  se esperaría que la reacción del metalociclo de BT fuera la menos cuantitativa en la regeneración del tiofeno libre, ya que este metalociclo es el más estable de los tres.

Los resultados (met. de BT genera 77% BT libre, met. DBT: 2% DBT libre), sugieren que en estas reacciones la regeneración del tiofeno podría estar gobernada también por factores de tipo estérico.

\* La tendencia en la formación de tioles sigue el orden  $DBT > BT > T$ . Esta tendencia pone de manifiesto que este es el orden de susceptibilidad de los metalociclos para reaccionar con electrófilos como HCl.

\* En el caso específico de la reacción del BT, la presencia de 2,3-dihidrobenzotiofeno puede explicarse a partir del tiol. Es decir, la formación del

tiol podría darse inicialmente con un 22.3% de rendimiento, la mayor parte de éste podría ciclarse (isomerización del tiol al 2,3-DHBT), según el mecanismo que se propone más adelante (Apéndice III.4). Finalmente se obtendría el 22% del 2,3-DHBT y únicamente el 0.3% del tiol.

\* Esta reacción de ciclación evidentemente sería difícil que ocurriera para el tiol del DBT, ya que la isomerización involucraría estructuras de alta energía, mucho menos favorecidas en este caso.

\* Por otro lado, el producto inorgánico en las tres reacciones fue siempre *cis*-PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (con una pequeña fracción de *trans*). Es probable que la reacción ocurra por un mecanismo similar en los tres casos, tal que lleve a la obtención del mismo producto de platino. Por otro lado, ya que no se detectaron otros subproductos del metal, se infiere que la razón por la cual no se obtuvo PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> con el 100% de rendimiento, es la manipulación en los diferentes pasos de separación.

Los resultados permiten constatar que las hipótesis planteadas no corresponden en todos los casos con los productos orgánicos encontrados. Las hipótesis para los productos orgánicos no coinciden con el producto obtenido en la reacción del metalociclo de T; concuerdan parcialmente en el caso de la reacción del metalociclo de BT y coinciden totalmente en la reacción del ácido con el metalociclo de DBT (de la que ya existía un antecedente<sup>7</sup>). Cabe considerar que los productos inorgánicos hipotetizados para las tres reacciones concuerdan totalmente con los encontrados.

La propuesta de la investigación de la reactividad con HBF<sub>4</sub>, surge en base a estos resultados. En el caso del ácido clorhídrico (pKa= -3.7), el ión cloro puede coordinarse al platino y generar el producto diclorado, sin embargo otro ácido fuerte como el HBF<sub>4</sub> (pKa=-4.9) cuyo contraión sería difícil que se coordinase al

metal, probablemente generaría un producto, cuyo análogo de cloro, podría intervenir en el mecanismo de reacción.

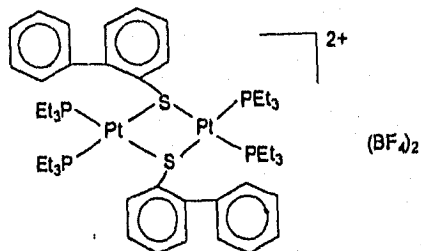
## 2. Reactividad de los tiometalociclos con ácido tetrafluorobórico

### a) Reacción de $[Pt(SC_6H_5)_2(PEt_3)_2]$ con $HBF_4$

La disolución original ligeramente amarilla, presenta un cambio en su coloración que se torna amarilla intensa minutos después de la adición de  $HBF_4$  acuoso.

En la fracción extraída con pentano se detectan únicamente trazas de DBT.

Por otro lado, el producto purificado es un sólido blanco ligeramente amarillo, de punto de fusión 202-205°C. De acuerdo con los datos espectroscópicos y analíticos encontrados, se le propone la siguiente estructura.



En el análisis elemental del compuesto se encontró la siguiente composición. C: 39.5%, H: 5.1% y S: 4.7%. Los porcentajes calculados para la fórmula que incluye una molécula de  $CH_2Cl_2$  de cristalización son C: 39.4%, H: 5.4% y S: 4.3%.

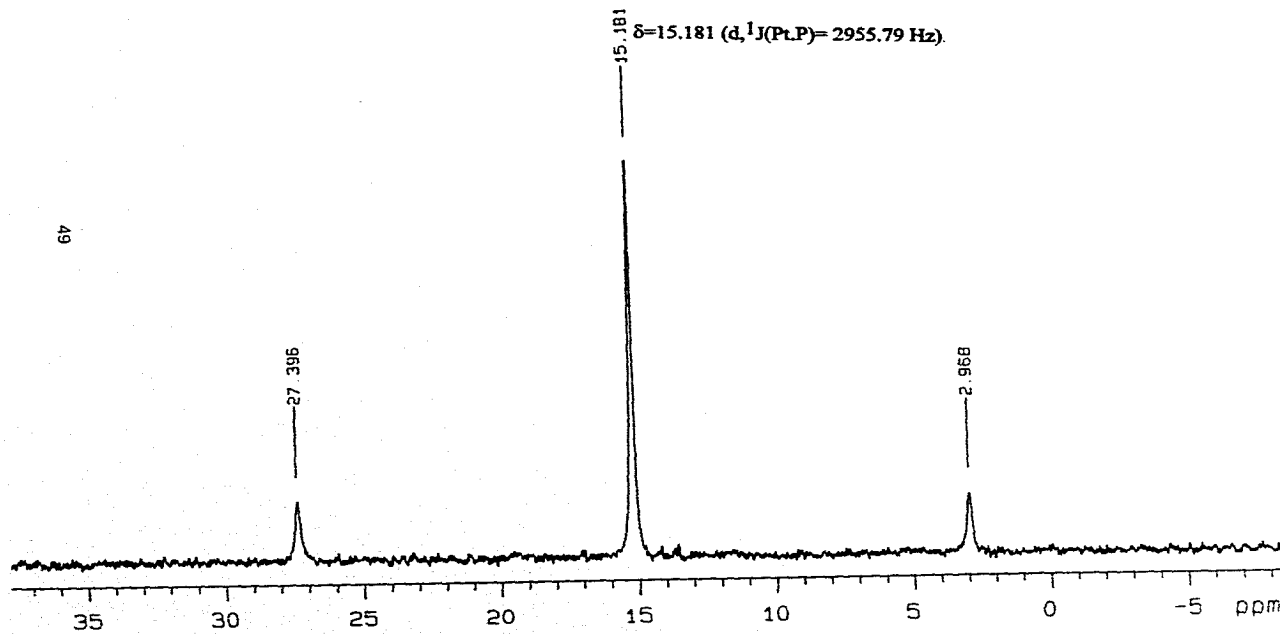
Los datos espectroscópicos a los que se hace referencia son los siguientes:

En el espectro de RMN de  $^{31}P$  (Espectro 3) se observa la señal principal  $\delta=15.2$  ppm, sus satélites debidos al acoplamiento  $^{31}P-^{195}Pt$  se observan a  $\delta=27.3$  y  $\delta=3.0$  ppm. Por lo tanto la  $^1J(Pt-P)$  es de 2956 Hz.



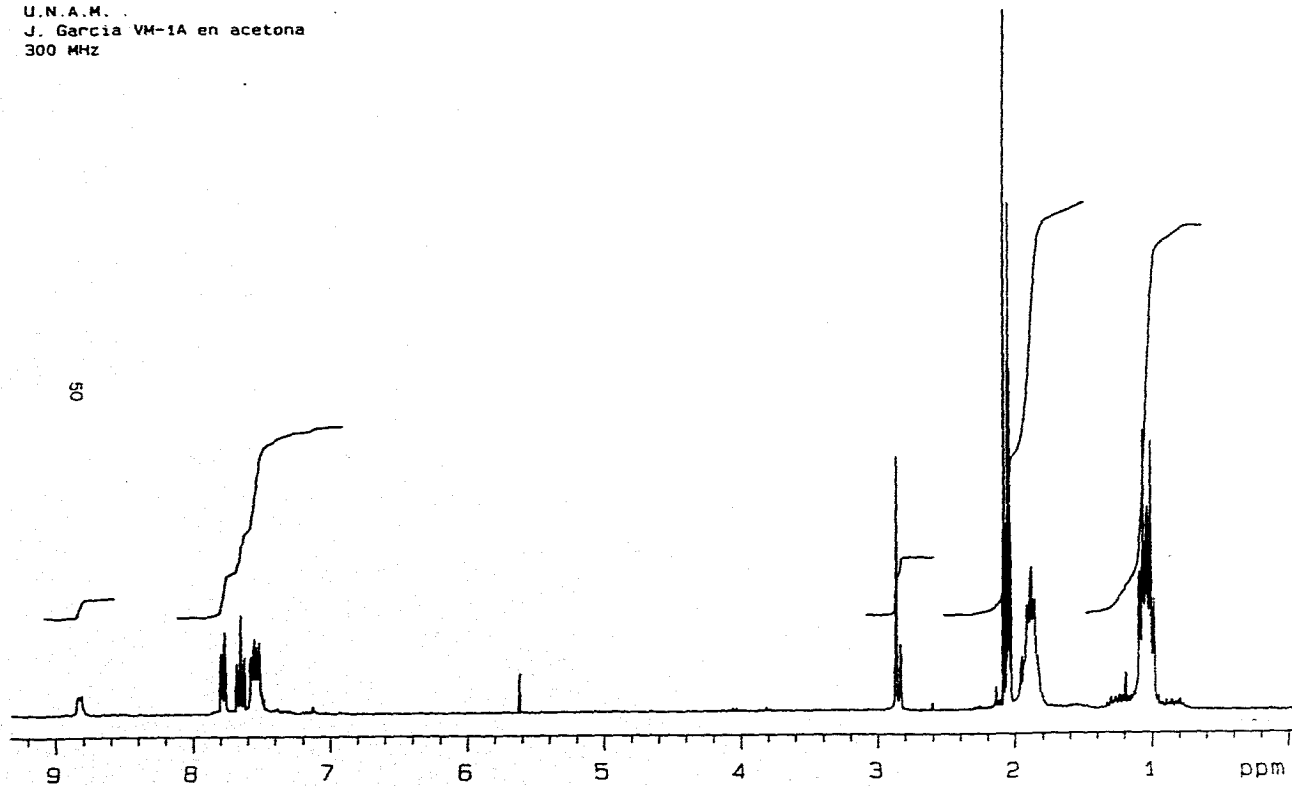
U.N.A.M.  
J. García VM-1A en acetona  
121 MHz

Reacción de  $[Pt(SC_2H_5)(PEt_3)_2]$  con  $HBF_4$ .



Espectro 3. Espectroscopía de RMN de  $^{31}P$  del  $[Pt_2(DBT-H)_2(PEt_3)_4]$ .

U.N.A.M.  
J. Garcia VM-1A en acetona  
300 MHz



*Espectro 4. Espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  del  $[\text{Pt}_2(\text{DBT-H})_2(\text{PEt}_3)_4]$ .*

En el espectro de resonancia de  $^1\text{H}$  (Espectro 4) se encuentra una señal de multiplete a  $\delta = 1.04$  ppm, que integra para 18 H y que puede ser asignada a los  $\text{CH}_3$ . A  $\delta = 1.9$  se observa un multiplete que integra para 12H y que se asigna a  $\text{CH}_2$ . A  $\delta = 7.4-7.8$  y  $\delta = 8.8$  se encuentran las señales de los protones aromáticos de DBT-H, cuya integración corresponde a 9.55H.

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  se observan las señales características de la presencia en el compuesto de flúor en forma de  $\text{BF}_4$ .

Los datos espectroscópicos anteriores hacen evidente los siguientes puntos:

- \* en la molécula debe estar presente un sólo tipo de fósforo acoplado a platino,

- \* existen dos fosfinas " $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ " por cada dibenzotiofeno hidrogenado "DBT-H" (la integración es 30H alquílicos por ~9H aromáticos); y

- \* ya que en la molécula se encuentra presente  $\text{BF}_4$ , y que muy difícilmente este anión se coordinaría al metal, el compuesto debe ser iónico.

En espectroscopía de masas (Apéndice III) no se detecta el ión molecular ( $m/z=1406$ ), pero se detectó el fragmento  $[\text{M}^+] - \text{BF}_4$ . La simulación de la isotopía de este fragmento es la siguiente:

:C48H70S2P4BF4Pt2	
1313	0.03
1314	0.27
1315	1.38
1316	6.93
1317	35.21
1318	74.22
1319	100.00
1320	85.57
1321	51.76
1322	21.36
1323	7.09
1324	1.88
1325	0.40
1326	0.07
1327	0.01

En el espectro experimental se encuentra el mismo patrón isotópico, aunque alrededor de  $m/z=1320$  (Espectro 5a).

El pico base es el correspondiente al fragmento  $(Et_3P)_2Pt[S-(C_6H_4)-o-(C_6H_5)]$ , fragmento del cual la simulación prevee un patrón isotópico como el que se muestra a continuación:

:C24H39SP2Pt	
611	0.03
612	0.01
613	1.81
614	0.51
615	76.46
616	100.00
617	87.17
618	24.27
619	6.21
620	1.06
621	9.12
622	0.01

El patrón experimental obtenido (Espectro 5b) corresponde totalmente con el simulado, además en el espectro se observan otros fragmentos congruentes con la estructura planteada.

Adicionalmente, se logró obtener un cristal adecuado para su difracción, empleando el sistema acetona/hexano. La estructura encontrada por espectroscopía de Rayos X es la que se muestra en la Figura 1. Los datos cristalográficos obtenidos se resumen en la **Tabla 1**.

[ Mass Spectrum ]

Data : VM-7

Date : 12-Dec-95 12:05

Sample :

Note : \*

Inlet : Direct

Ion Mode : FFB+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 1.00 min

Scan# : (6,7)

Temp : 131.2 deg.C

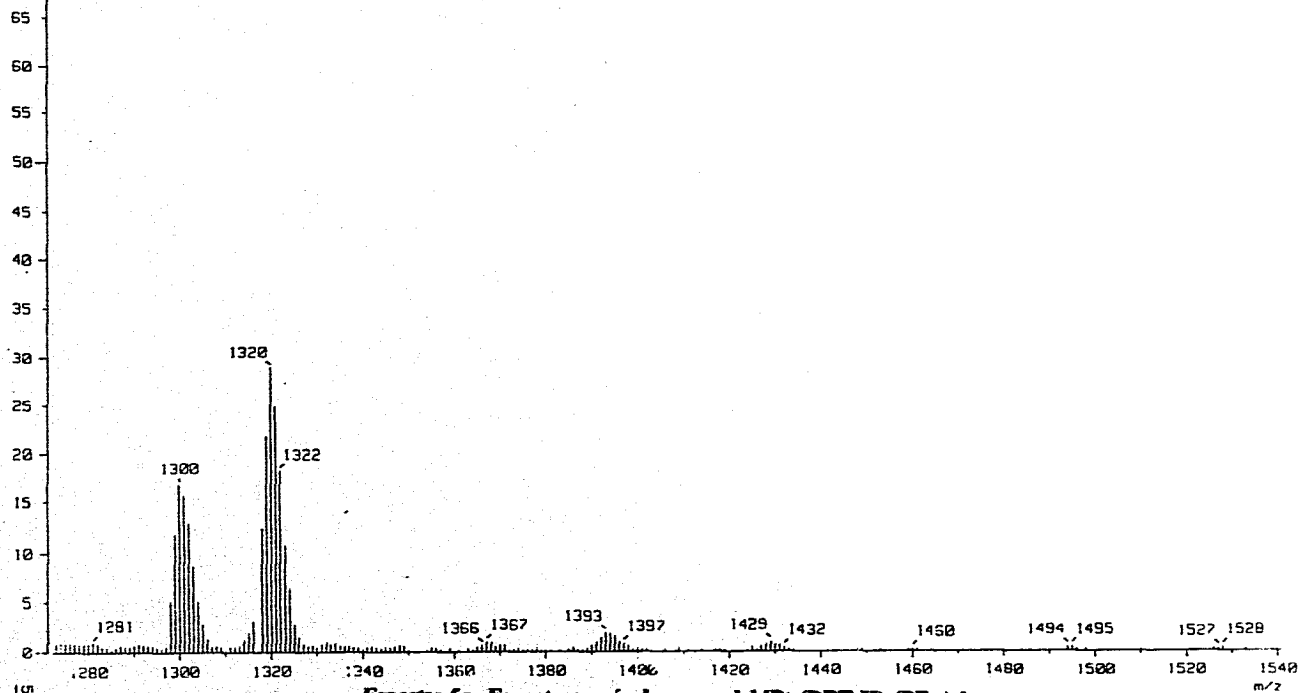
BP : m/z 616.0000

Int. : 201.63

Output m/z range : 1272.2600 to 1540.8101

Cut Level : 0.00 %

1427451 x7



**Espectro 5a. Espectroscopía de masas del  $[\text{Pt}_2(\text{DBT-H})_2(\text{PEt}_3)_4]$ .**

[ Mass Spectrum ]

Data : VM-7

Date : 12-Dec-95 12:05

Sample :

Note : \*

Inlet : Direct

Ion Mode : FAB+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 1.00 min

Scan# : (6,7)

Temp : 131.2 deg.C

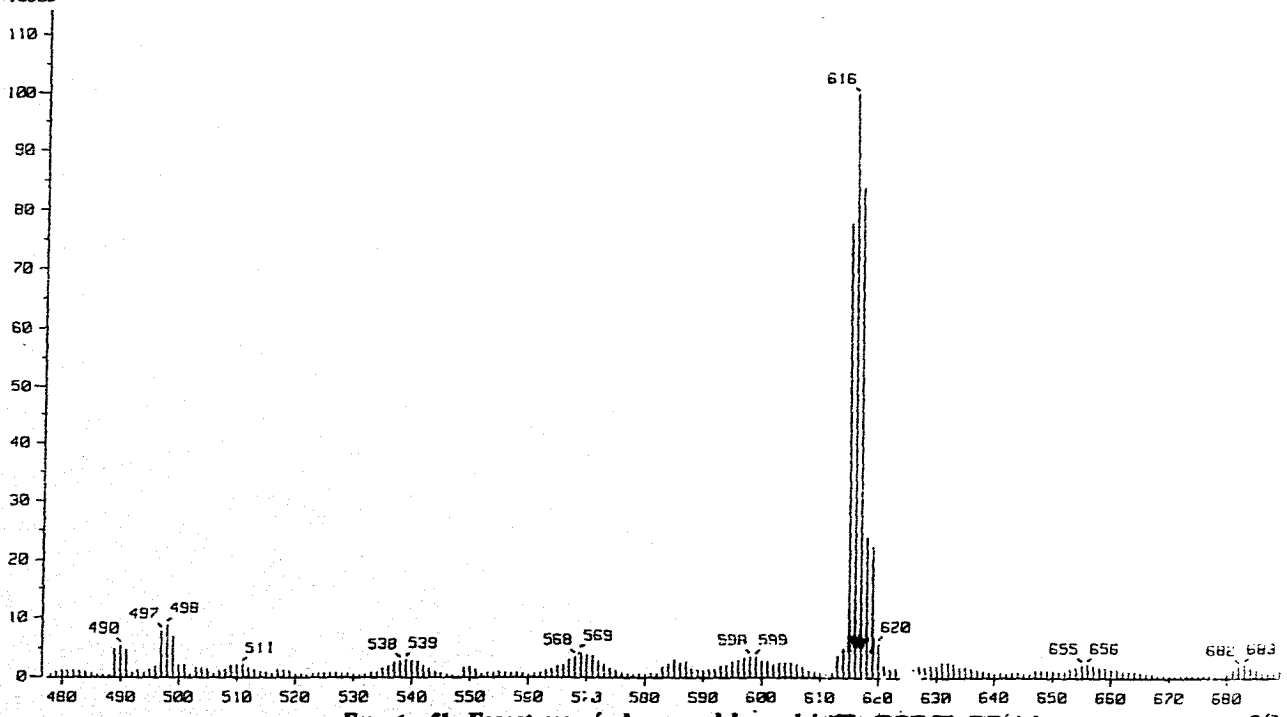
BP : m/z 616.0000

Int. : 201.63

Output m/z range : 477.4350 to 689.0260

Cut Level : 0.00 %

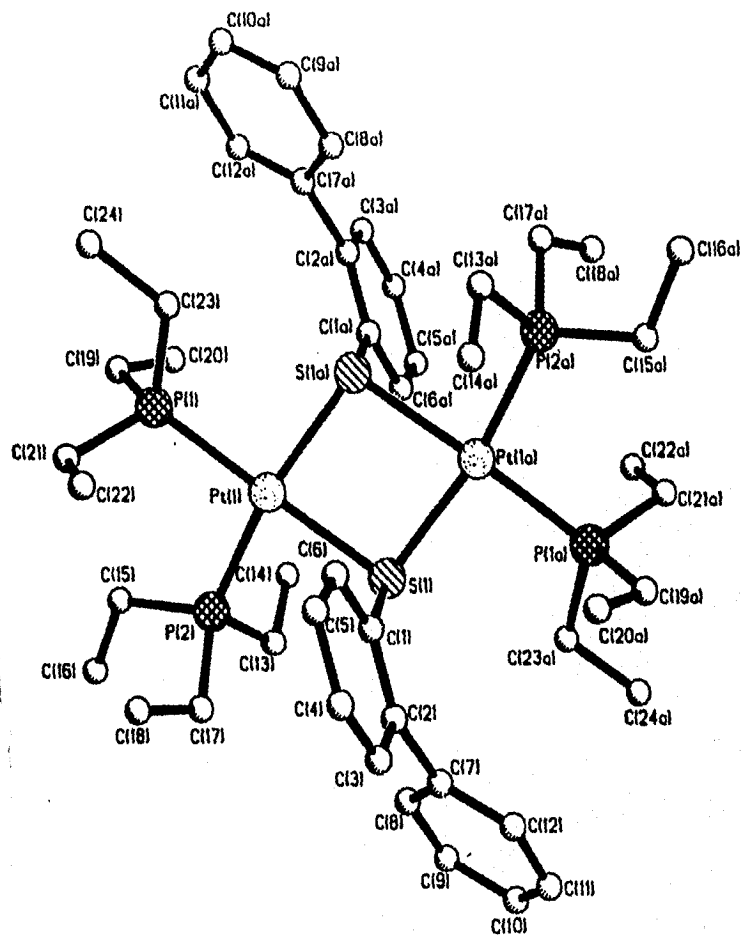
2410503



**Espectro SA. Espectroscopía de masas del complejo  $[Pt_2(DBT-H)_2(PEt_3)_4]$ .**

12

m/z



**Figura 1.** Estructura de Rayos X de la especie dimérica  
 $[(C_7H_{39}BF_4P_2PtS)_2]$ .

**Tabla 1. Resumen de los datos cristalográficos**

Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> BF <sub>4</sub> P <sub>3</sub> PtS
Peso de la fórmula	703.45
Temperatura	293 K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de la celda unitaria	a= 14.895 Å α=90° b= 18.934 Å β=90° c= 20.411 Å γ=90°
Volumen	5757 Å <sup>3</sup>
Tamaño del cristal	0.55 x 0.42 x 0.22 mm
Reflecciones colectadas	4547
Reflecciones independientes	3650 (R <sub>int</sub> = 0.0412)
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1= 0.0463, wR2= 0.1185
Índices R (todos)	R1= 0.0608, wR2= 0.1307

Las distancias y ángulos que fueron considerados de mayor interés se resumen en las **Tablas 2 y 3**. (La tabla íntegra se encuentra en el Apéndice III).

**Tabla 2. Distancias de enlace entre los átomos (Fig.1) en Å.**

Pt(1)-P(1)	2.289	Pt(1)-P(2)	2.295
Pt(1)-S(1) #1	2.410	Pt(1)-S(1)	2.418
S(1)-C(1)	1.819	S(1)-Pt(1) #1	2.410
P(1)-C(21)	1.808	P(1)-C(23)	1.819
P(1)-C(19)	1.822	P(1)-C(13)	1.805
P(2)-C(15)	1.816	P(2)-C(17)	1.813
B(1)-F(3)	1.26	B(1)-F(4)	1.235
B(1)-F(1)	1.26	B(1)-F(2)	1.25



**Tabla 3. Ángulos selectos**

P(1)-Pt(1)-P(2)	97.42	P(1)-Pt(1)-S(1) #1	93.43
P(2)-Pt(1)-S(1) #1	165.73	P(1)-Pt(1)-S(1)	168.92
P(2)-Pt(1)-S(1)	88.48	S(1)#1-Pt(1)-S(1)	82.42
C(1)-S(1)-Pt(1) #1	101.2	C(1)-S(1)-Pt(1)	100.1
Pt(1)#1-S(1)-Pt(1)	97.58	F(4)-B(1)-F(3)	113.7
F(4)-B(1)-F(2)	114	F(3)-B(1)-F(3)	111
F(4)-B(1)-F(1)	110	F(3)-B(1)-F(1)	106
F(2)-B(1)-F(1)	103		

**b) Reacción de  $[Pt(SC_6H_5)(PEt_3)_2]$  con  $HBf_4$**

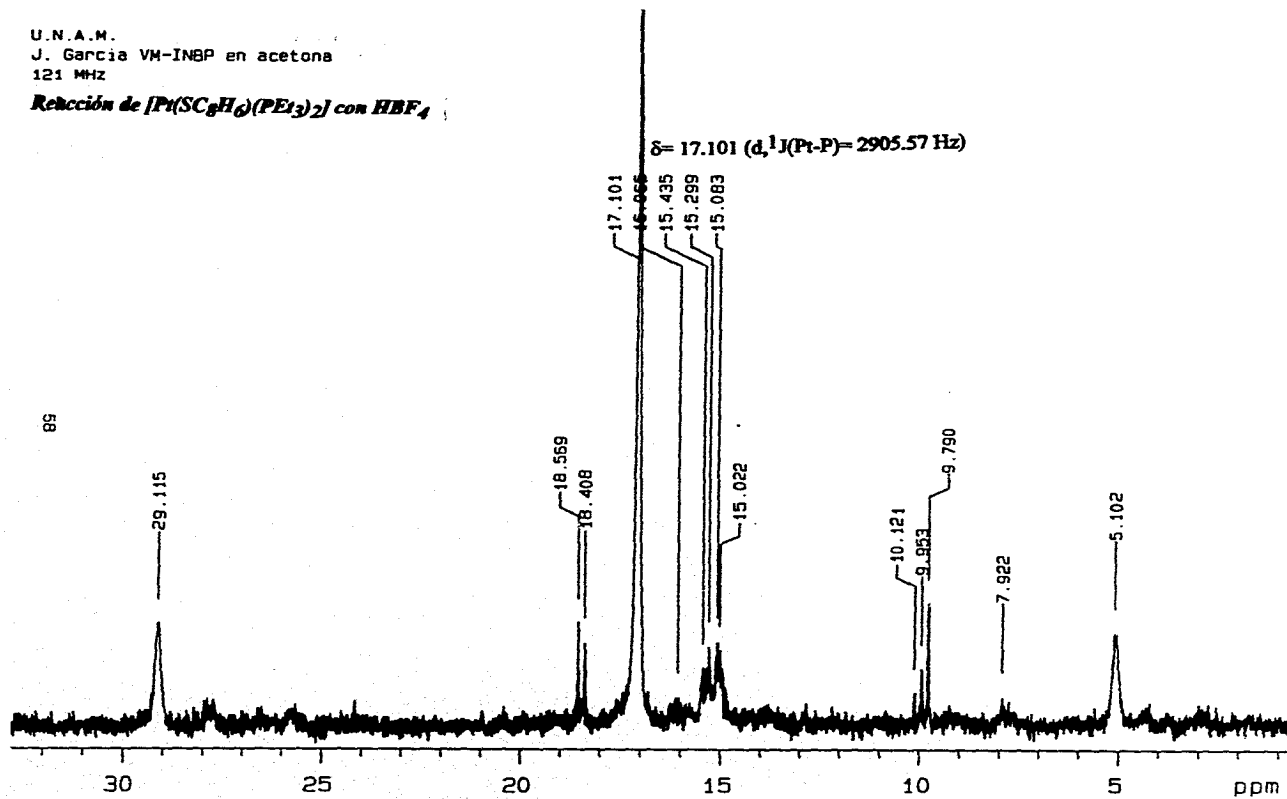
A los pocos minutos de haberse adicionado el  $HBf_4$  al complejo de benzotiofeno, se observa un cambio en el color de la solución, originalmente amarilla intensa, a rojo.

En el análisis de la fracción extraída con pentano no se detecta compuesto alguno. Por su parte, el sólido insoluble en pentano tiene un color naranja. En sus espectros de RMN se encuentran los siguientes datos.

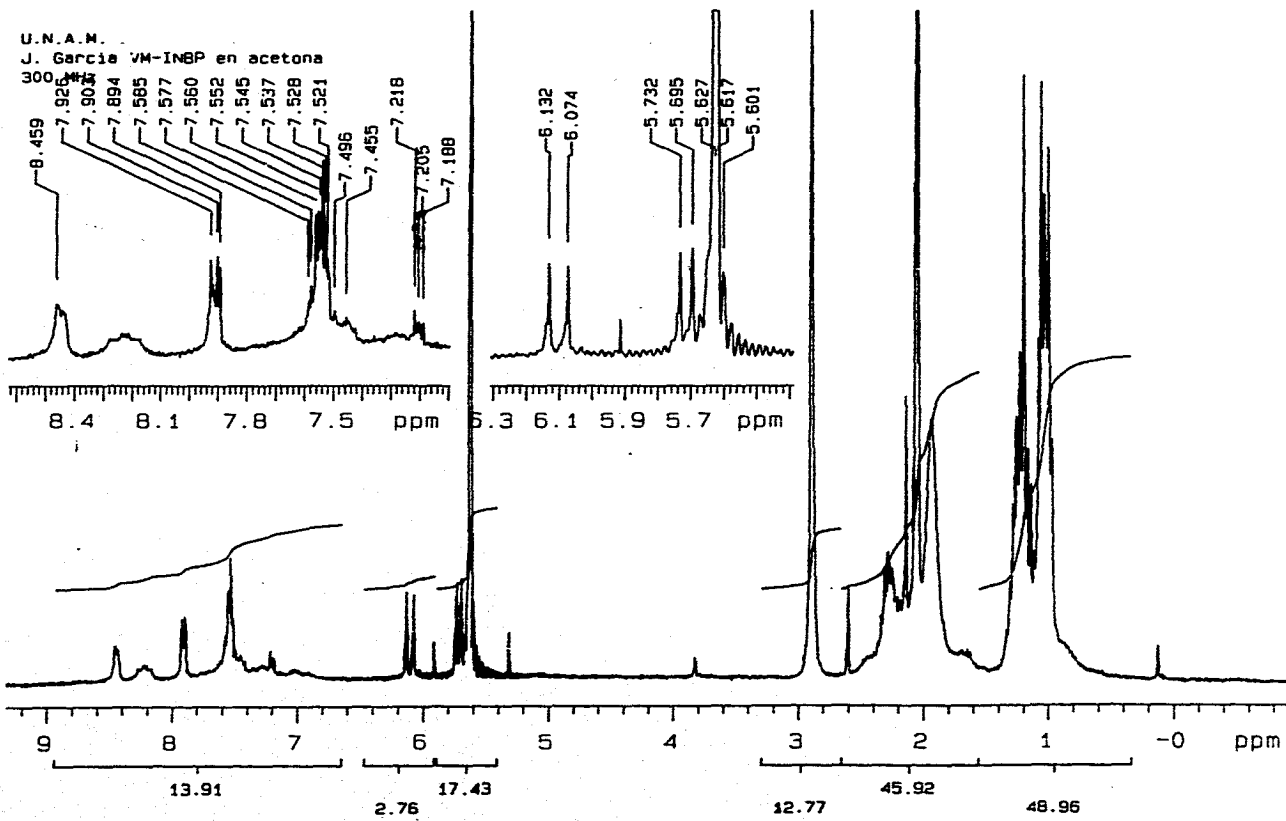
En el espectro de  $^{31}P$  (Espectro 6), la señal principal aparece a  $\delta = 17.1$  ppm, sus satélites a  $\delta = 29.1$  y  $\delta = 5.1$ . La constante de acoplamiento  $^1J(Pt-P)$  es 2906 Hz.

U.N.A.M.  
J. Garcia VM-INBP en acetona  
121 MHz

Reacción de  $[Pt(SC_6H_5)(PEt_3)_2]$  con  $HBF_4$



Espectro 6. Espectroscopía de RMN de  ${}^{31}P$  del  $[Pt_2(BT-H)_2(PEt_3)_4]$ .



**Espectro 7. Espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  del  $[\text{Pt}_2(\text{BT-H})_2(\text{PEt}_3)_4]$ .**

En el espectro de  $^1\text{H}$  (Espectro 7) se encuentra a  $\delta = 0.97-1.27$  un multiplete cuya integración corresponde a 18H y que es asignado a los protones de  $\text{CH}_3$ , También se encuentra a  $\delta = 1.93-2.6$ , una señal múltiple debida a los  $\text{CH}_2$  que integra para 17H; a  $\delta = 5.6-6.13$  se encuentra una señal debida a los protones de doble ligadura ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) que integra para 7H y a  $\delta = 7.2-8.5$  se observa un multiplete que se asigna a los protones aromáticos de  $\text{C}_6\text{H}_4$  que integra para 5H.

Por su parte el espectro de  $^{19}\text{F}$  demuestra la presencia en la molécula del flúor como  $\text{BF}_4$ .

En  $^{31}\text{P}$  se observa además de la señal principal y sus satélites, otras señales menos intensas correspondientes a los átomos de fósforo de impurezas. A pesar de que la purificación se realizó por diferentes métodos, no se logró mas que disminuir un poco la proporción de impurezas. Por ello en RMN de  $^1\text{H}$  las integraciones no coinciden totalmente sino que se encuentran un tanto aumentadas, en particular en la señal correspondiente a los  $\text{CH}_2$  se encuentran también las del agua y acetona; en el grupo de señales con  $\delta = 5.6-6.13$  se encuentra también la señal del  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  remanente de cristalización, y en las señales de los protones aromáticos también se encuentra la señal de  $\text{CDCl}_3$ .

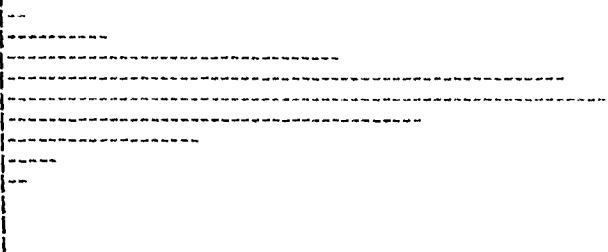
De los resultados anteriores, es posible deducir los siguientes puntos sobre la estructura del compuesto:

- \* en la molécula está presente básicamente un sólo tipo de fósforo acoplado a platino,
- \* debe presentar en su estructura la parte tiofénica (no hubo desprendimiento de fracción orgánica) y muy probablemente dentro de ésta, insaturaciones debidas a dobles ligaduras libres.

En la espectroscopía de masas del compuesto no se detecta el ión molecular, aunque se observan fragmentos congruentes con la estructura planteada. Por ejemplo, uno de los fragmentos de mayor masa es el correspondiente a la fórmula  $\{[\text{C}_6\text{H}_4-(o\text{-CH}=\text{CH}_2)\text{-S-Pt}]_2(\text{BF}_4)_2\}$ , cuya simulación de isotopía es la siguiente:

:C16H14S2Pt2B2F8

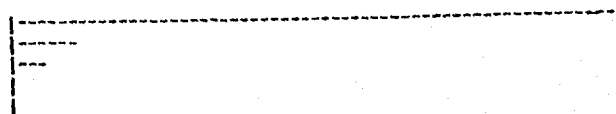
827	0.02
828	0.11
829	0.65
830	3.24
831	16.41
832	54.29
833	98.05
834	100.00
835	60.18
836	32.23
837	9.05
838	2.57
839	0.44
840	0.07
841	0.01



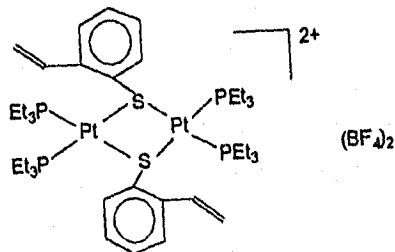
Este patrón es similar al obtenido experimentalmente (Espectro 8a), aunque la señal principal se encuentra a  $m/z=836$ . Por otra parte, el pico base ( $m/z=136$ ) (Espectro 8b) se debe a la presencia del fragmento-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(o-CH=CH<sub>2</sub>) cuya simulación de isotopía es la siguiente:

:C8H7S

135	100.00
136	9.07
137	4.00
138	0.41
139	0.03

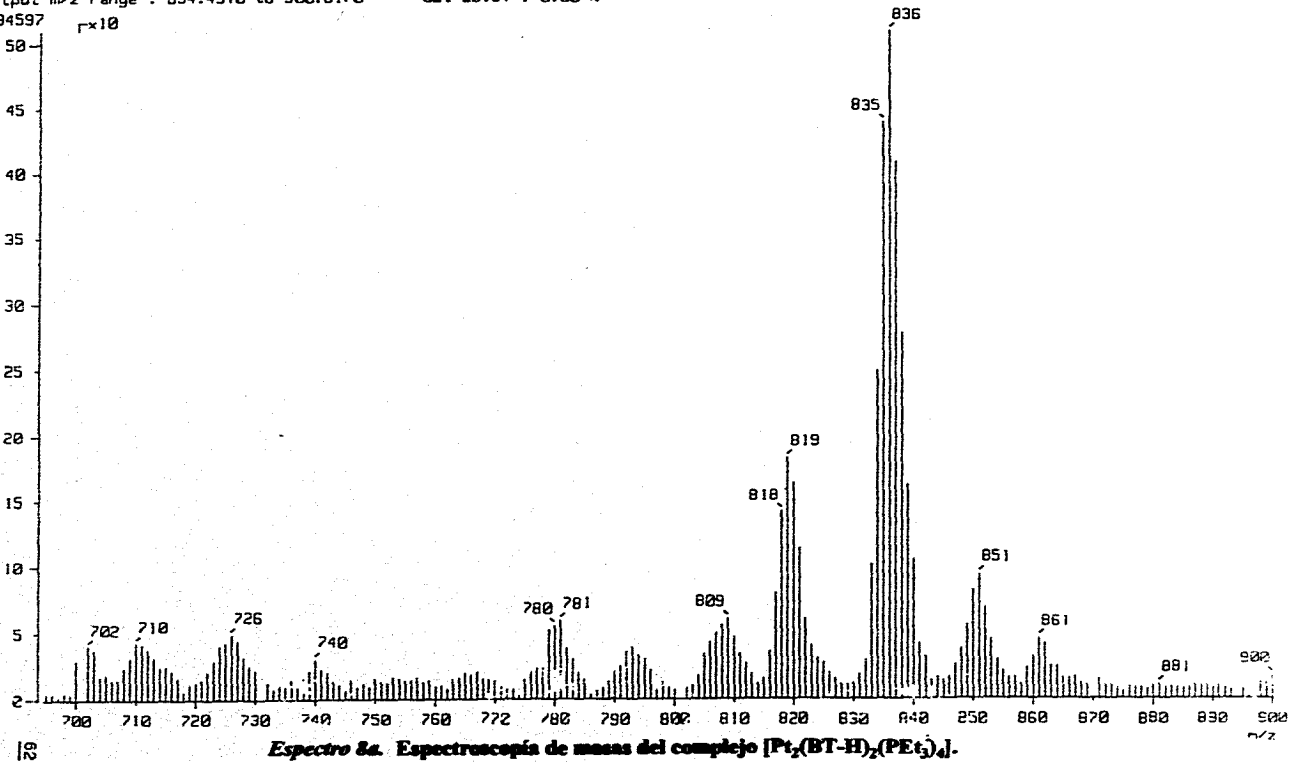


En concordancia con los datos espectroscópicos encontrados, y por similitud con el producto generado en la reacción análoga del metalociclo de DBT, se propone la siguiente estructura para el compuesto:



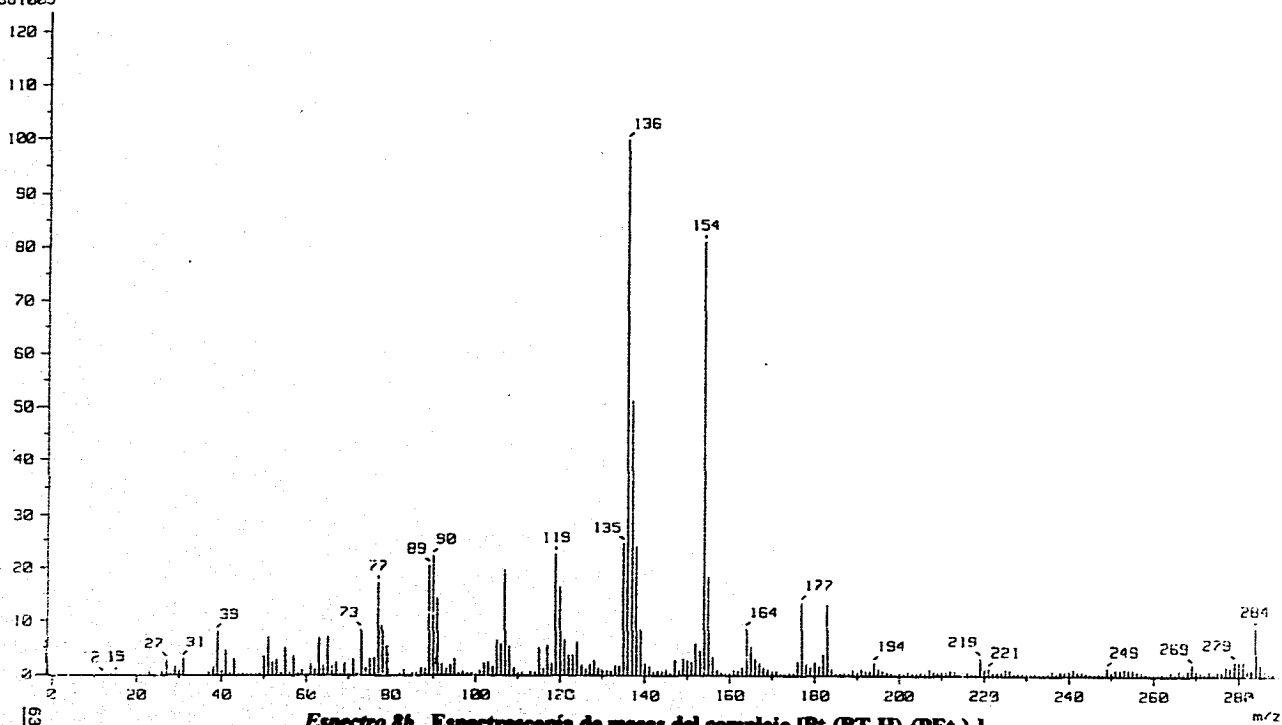
[ Mass Spectrum ]

Date : 12-Feb-96 18:12  
Data :  
Sample:  
Note : \*  
Inlet : Direct Ion Mode : FRB+  
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]  
RT : 2.00 min Scan# : 11 Temp : 132.6 deg.C  
BP : m/z 136.0000 Int. : 251.01  
Output m/z range : 694.4510 to 900.6170 Cut Level : 0.00 %  
1394597  $\times 10$



**Espectro Sa. Espectroscopia de masas del complejo [Pt<sub>2</sub>(BT-H)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].**

[ Mass Spectrum ]  
 Date : 12-Feb-96 18:12  
 Data :  
 Sample :  
 Note : \*  
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+  
 Spectrum Type : Regular (MF-Linear)  
 RT : 2.00 min Scan# : 11 Temp : 132.6 deg.C  
 BP : m/z 136.0000 Int. : 261.01  
 Output m/z range : 0.0000 to 289.9510 Cut Level : 0.00 %  
 3381009



**Espectro 8b. Espectroscopía de masas del complejo [Pt<sub>2</sub>(BT-H)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].**

*c) Reacción de  $[Pt(SC_4H_4)(PEt_3)_2]$  con  $HBF_4$ .*

Posterior a la adición de  $HBF_4$  al complejo disuelto en acetona- $d_6$ , se observa un oscurecimiento en el color de la solución.

El análisis de las aguas madres del lavado con pentano, no mostró la presencia de compuesto alguno. Por lo que se deduce que de nueva cuenta no se produjo desprendimiento de la parte orgánica debido a la reacción.

Los datos espectroscópicos del producto insoluble (sólido ceroso café-amarillento) son los siguientes.

En RMN de  $^{31}P$  (Espectro 9) la señal principal aparece a  $\delta=17.0$  ppm, mientras que sus satélites debidos al isótopo de platino 195 se encuentran a  $\delta=28.9$  y  $\delta=5.0$ , por tanto la constante de acoplamiento  $^1J(Pt-P)$  es de 2892 Hz.

En el espectro de  $^1H$  (Espectro 10) se encuentra un grupo de señales a  $\delta=1.1$ , cuya integración corresponde a 18H y que son asignadas a los protones de  $CH_3$ . Además a  $\delta=2.04$  existe otra señal múltiple que integra para 12.6H y que se asigna al  $CH_2$ . A  $\delta=5.34-5.53$  y  $\delta=6.39-6.65$  se encuentra otra señal que integra para 4.5H y que puede ser asignada al tiofeno con un hidrógeno más.

La resonancia de  $^{19}F$  permite constatar la presencia de F en la molécula como  $BF_4$ .

En este caso los espectros de  $^{31}P$  y de  $^{19}F$  evidencian la presencia de las impurezas que no se lograron eliminar. Estas impurezas ocasionan que las integraciones en los espectros de  $^1H$  no sean totalmente exactas.

Sin embargo, en este caso también es posible la deducción de los siguientes puntos acerca de la estructura del producto:

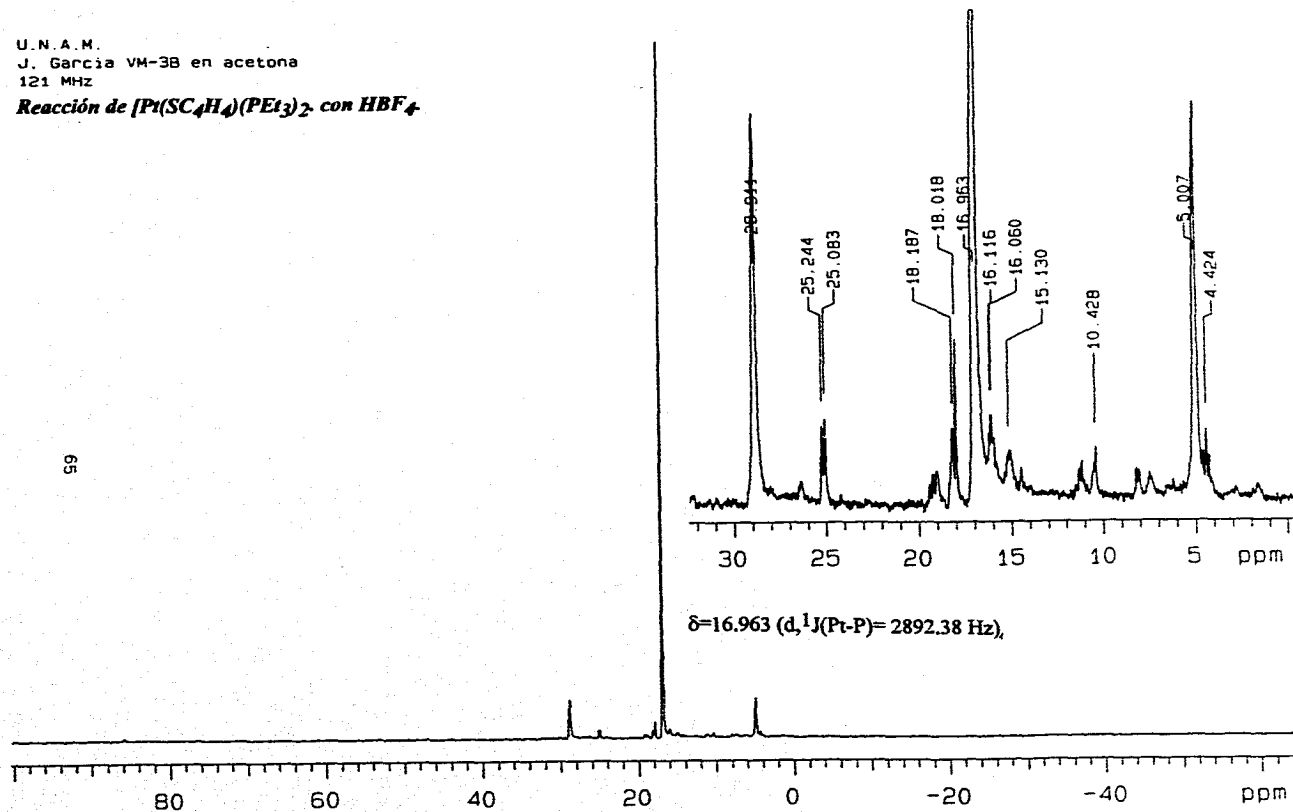
- \* principalmente existe un solo tipo de fósforo acoplado a platino, y
- \* ya que no hubo desprendimiento de la parte orgánica, ésta debe encontrarse unida al metal.

Las integraciones en los espectros de  $^1H$  (30.6 H alquílicos por 4.5 tiofénicos) son similares a las que corresponderían si se tuvieran dos fosfinas



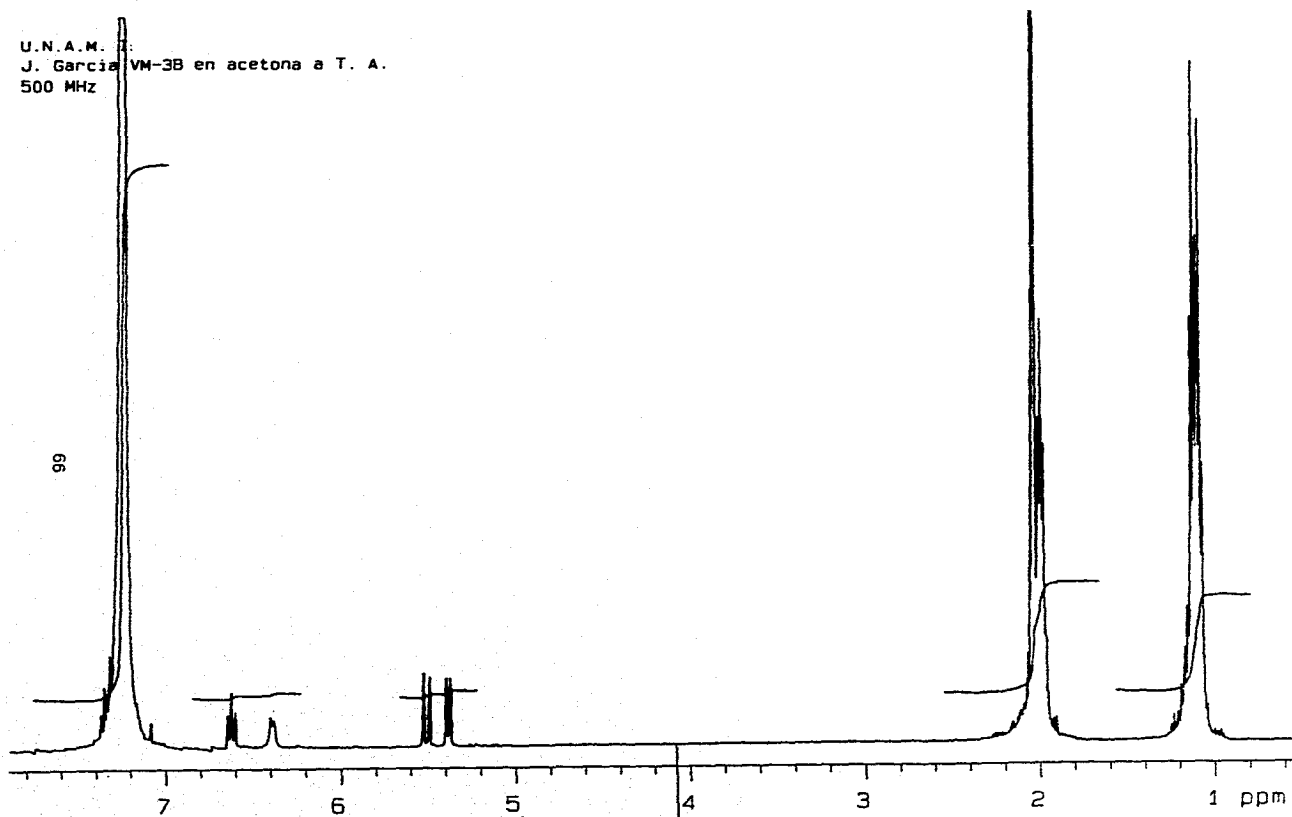
U. N. A. M.  
J. García VM-3B en acetona  
121 MHz

Reacción de  $[Pt(SC_4H_4)(PEt_3)_2]$  con  $HBF_4$



Espectro 9. Espectroscopia de RMN de  $^{31}P$  del  $[Pt_2(T-H)_2(PEt_3)_4]$ .

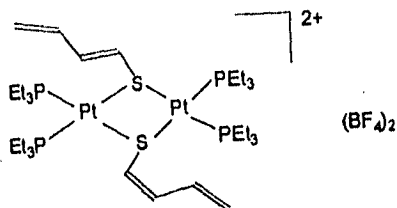
U.N.A.M. I.  
J. Garcia VM-3B en acetona a T. A.  
500 MHz



*Espectro 10. Espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  del  $[\text{Pt}_2(\text{T-H})_2(\text{PEt}_3)_4]$ .*

"P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>" por cada tiofeno hidrogenado (T-H).(30H alqulicos por 5H de tiofeno).

De esta forma, tomando en consideración todos los resultados espectroscópicos y en semejanza con los productos obtenidos en las reacciones análogas de los otros metalociclos, se propone la siguiente estructura para el compuesto generado:



### ***De la reactividad general de los metalociclos con ácidos***

Los nuevos compuestos sintetizados en las reacciones con HBF<sub>4</sub> tienen un cercano precedente con los dímeros iónicos de Ir con DBT y BT, reportados recientemente.<sup>11, 33</sup>

En particular, sobre el complejo dimérico [(trifos)IrHμ-SC<sub>12</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>HIr(trifos)]<sup>11</sup> (complejo 6, esquema 8, página 24), el tratamiento con ácido deuterado genera un producto marcado precisamente en el carbono en posición 10. En analogía con nuestro sistema de estudio (Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), es probable que la inserción del H se haga precisamente en el carbono de esta posición (10). Si la reacción transcurriera según el mecanismo que se propone más adelante (pag. 69), éste átomo de carbono sería el más electrofílico.

Además, la formación del dímero podría explicarse asumiendo que un sitio de coordinación estaría, - previo a la dimerización -, ocupado por un ligante débil (por ejemplo, el solvente agua), por lo que es muy probable que en las reacciones con anión coordinante se presenten intermediarios del tipo *cis*-Pt(Cl)(SR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

De las múltiples posibilidades mecanísticas que podrían explicar la generación de los productos obtenidos en las reacciones de los metalociclos con HCl, el conocimiento de este intermedio nos permite restringirlas -al menos en un plano propositivo-, a aquellas que sean congruentes con la presencia de este intermedio.

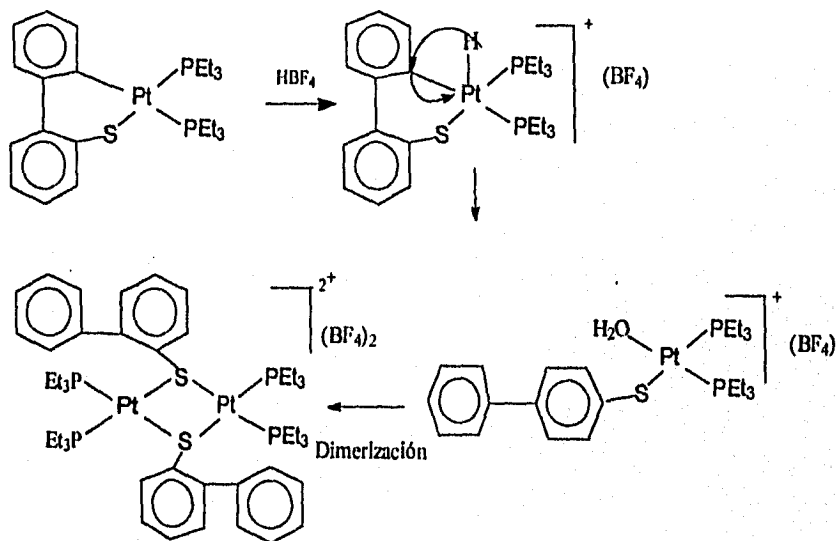
En forma general las reacciones con  $H^+$  son importantes porque constituyen un modelo de lo que puede ocurrir en la superficie del catalizador, ya que como se ha demostrado el  $H_2$  puede escindirse heterolíticamente<sup>34</sup>. De esa forma, los estudios con ácidos complementan los que se han realizado con hidruros y los dos juntos probablemente permitirían explicar porque una fracción de los tiofenos desulfura mientras que otra no.

## Mecanismos de reacción con ácidos

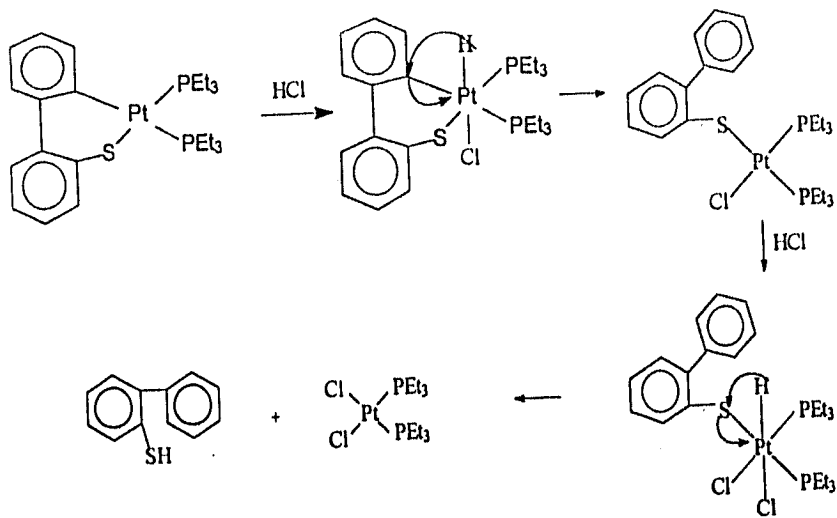
A continuación se presentan algunas posibilidades mecánicas para las reacciones del metalociclo de dibenzotiofeno discutidas anteriormente. Los mecanismos planteados para explicar la formación de los productos de los metalociclos de BT y T se encuentran en el Apéndice III.4.

### Posibles mecanismos de reacción del metalociclo de DBT

#### 1) Reacción del metalociclo de DBT con HBF<sub>4</sub>

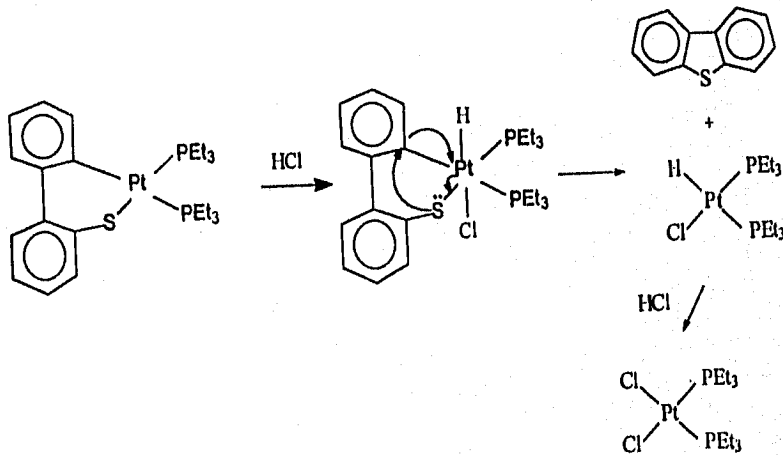


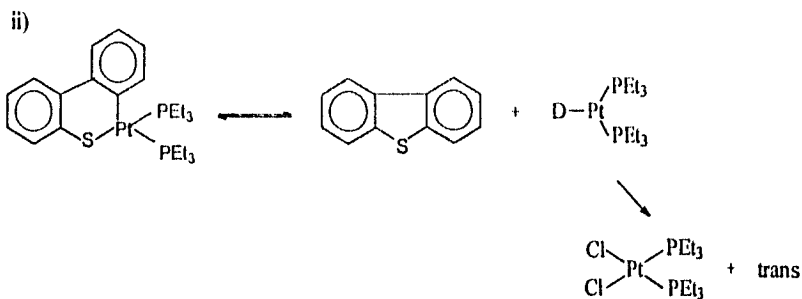
2) Reacción del metalociclo de DBT con HCl  
 a) Obtención de 2-feniltiofenol.



b) DBT

i)





## B. Reactividad de los complejos con hidróxido de potasio/etanol

### 1) Reactividad de $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$ con $\text{KOH}/\text{EtOH}$

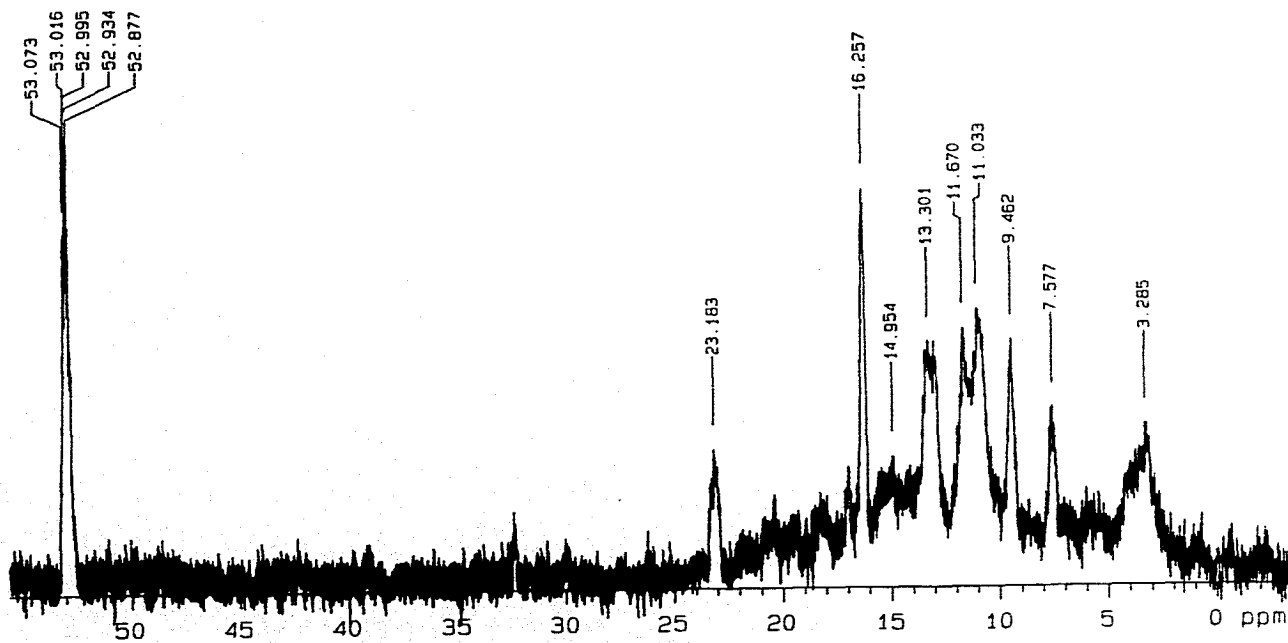
En el proceso de adición del metalociclo disuelto se observa un ligero oscurecimiento en el color de la disolución. Terminada la reacción, durante la extracción con  $\text{CDCl}_3$  se puede apreciar un cambio drástico en la coloración, de amarilla a café. Es finalmente, de este producto del que se obtienen los espectros de RMN. (Apéndice IV).

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (Espectro 11), el cual no está desacoplado de H, muestra además de la señal correspondiente al óxido de la fosfina  $\delta=52.9-53.0$  (la multiplicidad se debe al acoplamiento P-H); otra señal a  $\delta=16.2$ . De ésta última se observan sus satélites (debidos al acoplamiento  $^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}$ ), por lo tanto se puede calcular su  $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P})= 2776$  Hz. Esto permite asignar este grupo señales al compuesto *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ , por correspondencia con los datos reportados<sup>32</sup>. (Espectroscopía de  $^{31}\text{P}$  reportada:  $\delta = 12.3$  ppm,  $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P})= 2400$  Hz). Existen además de estas señales, otras que no pudieron ser asignadas pero que ponen de manifiesto la descomposición que ha sufrido el metalociclo.

U.N.A.M.  
J. Garcia VM-41 en tolueno  
202.36 MHz

Reactividad de  $[Pt(SC_1_2H_8)(PEt_3)_2]$  con KOH/EtOH.

$\delta = 16.25$  (d,  $^1J(Pt-P) = 2776.58$  Hz)



Espectro 11. Espectroscopia de RMN de  $^{31}P$  del  $trans-PtCl_2(PEt_3)_2$ .



En el espectro de  $^1\text{H}$  se encuentran además de las señales correspondientes a los disolventes y a la parte alquílica de la fosfina, las señales del dibenzotiofeno libre.

De estos resultados se puede concluir que esta reacción es reversible hacia el metalociclo original. El platino quizás sea liberado inicialmente con hidroxilos o moléculas de solvente coordinadas, estos ligantes son intercambiados rápidamente por los cloros del  $\text{CDCl}_3$  para formar el complejo *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ . También se forman otros subproductos como el óxido de la fosfina ( $\text{Et}_3\text{PO}$ ), el cual probablemente sea originado desde el inicio del calentamiento con  $\text{KOH}$ .

## 2) Reactividad de $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$ con $\text{KOH}$

No se observan cambios en la coloración de la disolución durante el desarrollo de la reacción sino hasta que es agregado el  $\text{CDCl}_3$  con cuya adición se genera una coloración café-naranja.

De nueva cuenta el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  muestra la señal correspondiente al óxido de la fosfina a  $\delta = 53.5\text{-}53.1$ . Además de ésta, la señal principal se encuentra a  $\delta = 13.04$  ppm. Esta señal muestra acoplamiento con  $^{195}\text{Pt}$ , la constante de este acoplamiento  $^1J(\text{Pt-P})$  equivale a 2740 Hz y puede ser asignada también al *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ . Se encuentran además otras señales en  $^{31}\text{P}$  que no han sido asignadas. La obtención de una mezcla de productos de platino, entre los que se encuentra el *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$  nos hace suponer que ocurre un intercambio de cloruros libres debido al disolvente empleado ( $\text{CDCl}_3$ ).

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observan las señales correspondientes a los grupos alquílicos de la fosfina. En este espectro no se detecta la parte tiofénica debido a que la utilización del vacío para la remoción del disolvente provocó la evaporación de ésta. Posteriormente, el benzotiofeno fue determinado como único componente orgánico (100%) por cromatografía de gases-masas.

Este resultado nos remite a concluir que las reacciones con KOH/EtOH producen la descomposición del metalociclo regenerando el tiofeno original y no conducen a su desulfurización.

### C. Reactividad de los complejos con monóxido de carbono

#### 1) Reactividad de $[Pt(SC_7H_8)(PEt_3)_2]$ con CO

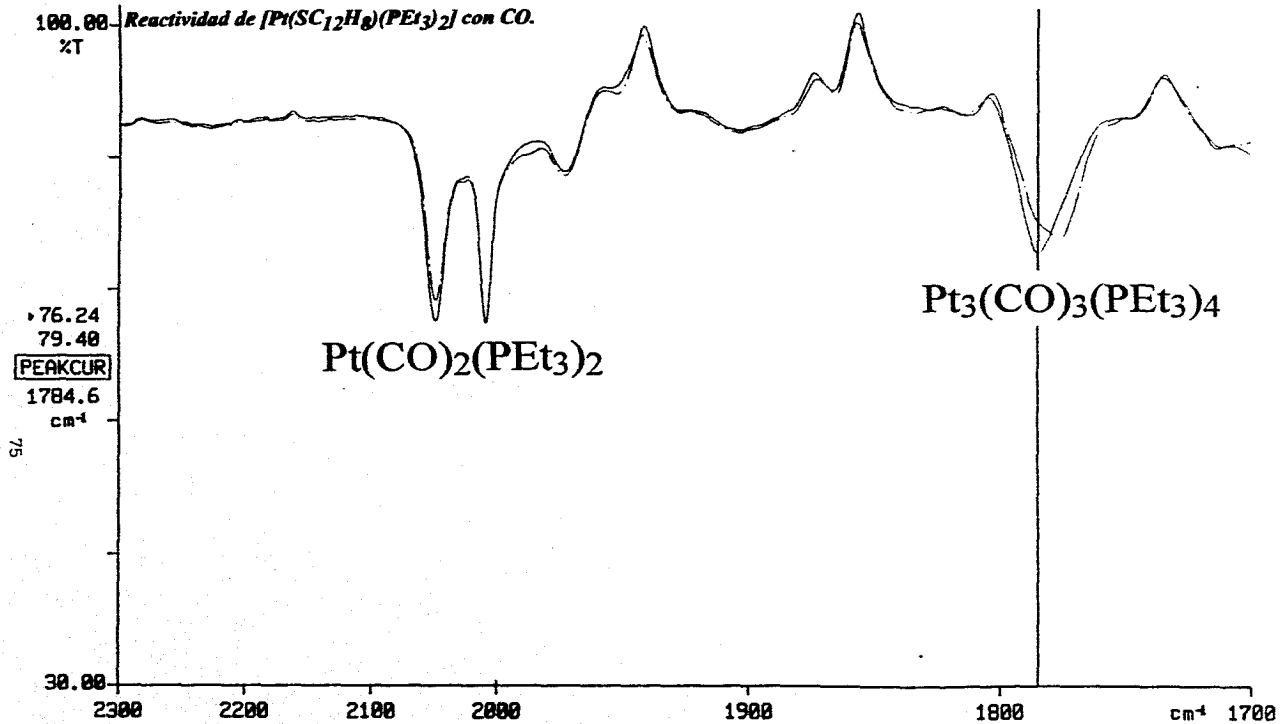
La espectroscopía de IR permite seguir la formación y descomposición del complejo  $Pt(CO)_2(PEt_3)_2$ <sup>35</sup>, el cual en ausencia de monóxido de carbono, descompone gradualmente al cúmulo  $Pt_3(CO)_3(PEt_3)_4$ <sup>36</sup> y produce la liberación de  $PEt_3$ . (Espectro 12)

La disolución originalmente amarilla se torna café al reaccionar con CO. Se precipita un producto blanco que se infiere, de acuerdo con las observaciones reportadas<sup>7b</sup>, es la especie dimérica  $\{Pt(Et_3P)(DBT)\}_2$ . Misma que se forma por efecto de la temperatura. En espectroscopía de RMN se detecta también la regeneración de DBT.

#### 2) Reactividad de $[Pt(SC_8H_8)(PEt_3)_2]$ con CO

Durante el desarrollo de esta reacción se observó la formación de un complejo de color rojo-cereza y su descomposición en ausencia de monóxido de carbono a uno de color café-oscuro. Estos compuestos también fueron identificados como  $Pt(CO)_2(PEt_3)_2$ , por sus bandas en 1973.7 y 1931.4  $cm^{-1}$  (previamente reportadas<sup>35</sup> en 1973 y 1931  $cm^{-1}$ ) y el cúmulo al que degenera:  $Pt_3(CO)_3(PEt_3)_4$ . La descomposición de este compuesto fue monitoreada por espectroscopía de IR, en la que se observa la formación gradual del cúmulo al transcurrir el tiempo de ausencia de CO (Espectro 13).

PERKIN ELMER

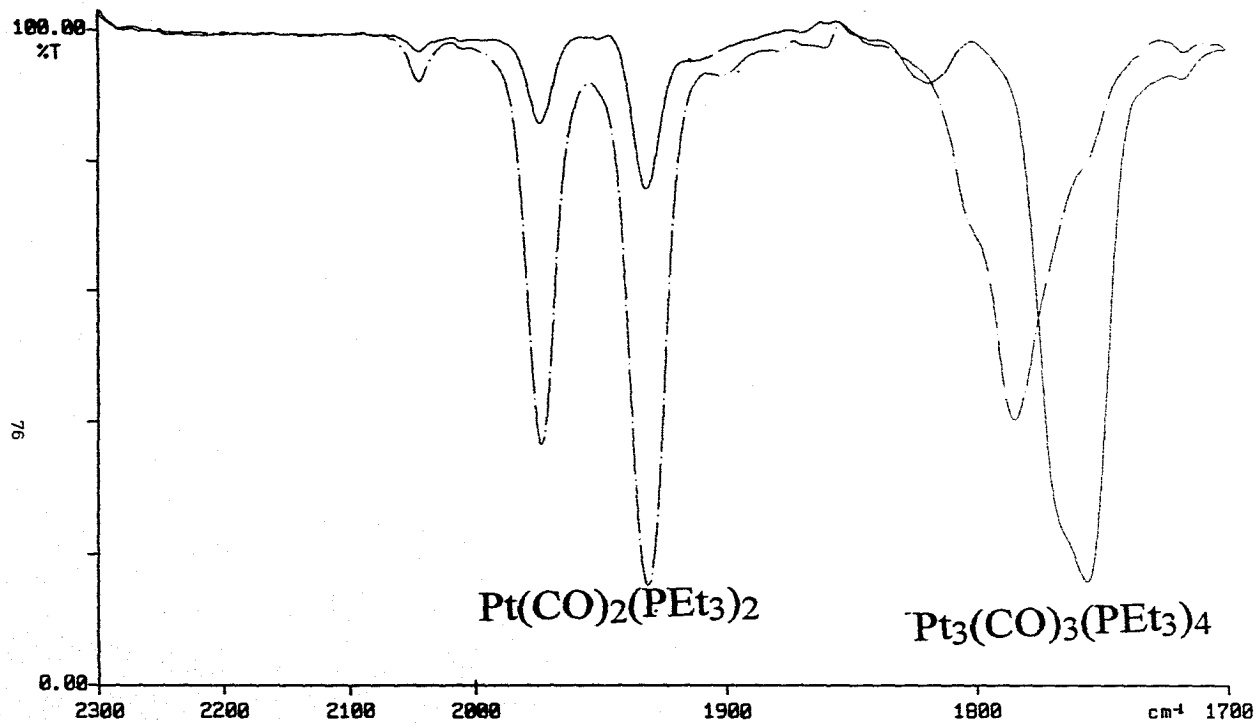


Espectro 12. Espectroscopía de IR de la reacción de  $[Pt(DBT)(PEt_3)_2]$  con CO

X: 1 scan, 4.8 $cm^{-1}$   
Z: 1 scan, 4.8 $cm^{-1}$

96/01/31  
96/01/31

PERKIN ELMER Reactividad de  $[Pt(SC_2H_5)(PEt_3)_2]$  con CO.



Espectro 13. Espectroscopia de IR de la reacción de  $[Pt(BT)(PEt_3)_2]$  con CO

X: 1 scan, 4.8cm<sup>-1</sup>  
Y: 1 scan, 4.8cm<sup>-1</sup>

96/01/30  
96/01/38 .

Por analogía con la reacción de DBT y considerando que no aparecen bandas correspondientes a carbonilo orgánico, y que no se detectó la liberación de COS, es muy probable que la reacción también se haya revertido hacia la liberación del benzotiofeno original.

### **3) Reactividad de $[Pt(SC_4H_7)(PEt_3)_2]$ con CO**

Durante el intento de llevar a cabo esta reacción, se observó que este tlometalociclo descompone con el incremento de la temperatura. Se observaron cambios físicos en la mezcla de reacción, pero seguramente son los debidos a la descomposición del metalociclo, esta descomposición ya ha sido previamente reportada<sup>7b</sup>. Adicionalmente, los espectros de IR no mostraron ninguna banda correspondiente a la inserción de monóxido de carbono.

## Conclusiones

Se ha mostrado que los tioplatinociclos con trietilfosfina reaccionan con ácidos provocando la ruptura del enlace Pt-C y generando una mezcla de productos. Específicamente en la reacción del tiometalociclo de dibenzotiofeno con ácido clorhídrico se produce cuantitativamente 2-feniltiofeno (98%), por lo que ésta puede ser considerada un método alternativo para la síntesis de este tío.

Las reacciones con ácido clorhídrico muestran la tendencia  $DBT > BT \gg T$  para la formación de tioles, con lo que se muestra que la susceptibilidad de los tiometalociclos para reaccionar con fuentes protónicas está influenciada tanto por la estabilidad termodinámica de los metalociclos como por la cinética de su reversibilidad, asociado probablemente a este segundo factor es el impedimento estérico de los complejos para regenerar el tiofeno original.

Las reacciones con fuentes protónicas no coordinantes llevan a la síntesis de tres nuevos compuestos, de uno de los cuales fue posible su total caracterización y la obtención de su estructura por Rayos X. Estos complejos diméricos permiten la propuesta de un mecanismo de reacción de los metalociclos con fuentes protónicas, que explique la formación de los tioles 2-feniltiofeno y 2-viniltiofeno y que además sea consistente con los productos detectados en las reacciones con  $HBF_4$ .

También se ha mostrado que las reacciones de los metalociclos en un medio básico KOH/EtOH o en atmósfera de CO generan la recuperación del tiofeno original y en el primer caso, la formación de productos de platino en estado de oxidación (II).

Este conjunto de reacciones, a pesar de que ninguna lleve a la desulfurización, permiten sentar un precedente de lo que este tipo de reactivos podrían causar en estructuras, -tiometalociclos-, que pueden ser análogas a las de los intermediarios formados en las reacciones de HDS. Si bien es cierto que la utilización de CO y KOH/EtOH es ajena a los procesos que ocurren sobre los catalizadores, ya que estos reactivos no existen como tales en esas superficies, proporciona información respecto a las propiedades químicas de los tiometalociclos. Mientras que las reacciones con ácidos están un poco más cerca de la realidad, ya que se sabe que el hidrógeno puede disociarse heterolíticamente en las superficies catalíticas<sup>34</sup>. Desde este punto de vista las reacciones con ácidos son complemento de las ya realizadas sobre este mismo sistema de platino por acción de hidruros.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

## Bibliografía consultada

- <sup>1</sup> Chow, S. *Petroquímica y Sociedad*. Colección "La Ciencia desde México". Conacyt- FCE.
- <sup>2</sup> Weisser, O; Landa, S. *Sulfide Catalysts: Their Properties and Applications*; Pergamon, Oxford, 1973.
- <sup>3</sup> Angelici, R.J. *Acc. Chem. Res.* 1988, 21, p.387-394.
- <sup>4</sup> a) Lyapina, N. K. *Russ.Chem. (Engl. Transl.)* 1982, 51, 189.  
b) Aksenov, V. A.; Kamyarov, V. F. En *Organic Sulfur Chemistry*, Pergamon, Nueva York, 1981. Editores: Freidina, R. K.; Skorova, A. p.201.  
c) Thompson, C.J. En *Organic Sulfur Chemistry*, Pergamon, Nueva York, 1981. Editores: Freidina, R. K.; Skorova, A. p.9.
- <sup>5</sup> Sánchez Delgado, R. A. *J. Mol. Catal.* 86 (1994), 287-207.
- <sup>6</sup> a) Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* 1981, 67, 430.  
b) Harris, S.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* 1986, 98, 17.  
c) Chianelli, R. R. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1984, 26, 361.
- <sup>7</sup> a) García, J. J.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 12200.  
b) García, J. J.; Mann, B.E.; Adams, H.; Bailey, N.; Maitlis, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2179-2186.
- <sup>8</sup> Crabtree, R. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. Ed. John Wiley & Sons. 1988.p.71-74.
- <sup>9</sup> Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2731-2742.
- <sup>10</sup> Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7505-7506.
- <sup>11</sup> Bianchini, C.; Casares, J.A.; Jiménez, M.V.; Meli, A.; Moneti, S.; Vizza, F.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R.A. *Organometallics* 1995, 14, 4850-4857.
- <sup>12</sup> Choi, M. G.; Angelici, R. J. *Organometallics* 1991, 10, 2436-2442.
- <sup>13</sup> a) Nicholson, D. E. *Anal. Chem.* 1960, 32, 1365.  
b) Nicholson, D. E. *Anal. Chem.* 1962, 34, 370.
- <sup>14</sup> a) Zaera, F. et al. *Langmuir* 1987, 3, 555.  
b) Stohr, J. et al. *J. Phys. Rev. Lett.* 1984, 53, 2161.  
c) Lang, J. *Surf. Sci.* 1987, 183, 44



- d) Sexton, B. A. *Surf. Sci.* 1985, 163, 99.  
 e) Richardson, N. V. et al. *Vacuum* 1981, 31, 449.  
 f) Zaera, F. et al. *Surf. Sci.* 1987, 184, 75.  
 g) Gellman, A. J. et al. *J.Catal.* 1987, 107, 103.  
 h) Roberts, J. T. et al. *Surf. Sci.* 1987, 186, 201.  
 i) Preston, R. E. et al. *J.Phys.Chem.* 1985, 89, 5010.  
 j) Schoofs, G. R. et al. *Langmuir* 1985, 1, 313.  
 j) Kelly, D. G. et al. *J. Phys.Chem.* 1987, 91, 5695.
- <sup>15</sup> a) Jones, W.; Dong, L. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1991, 559-564.  
 b) Dong, L.; Duckett, S.; Ohman, K.; Jones, W. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 151, 160.
- <sup>16</sup> Chen, J.; Daniels, L.; Angelici, R.J., *J. Am. Chem. Soc.* (1990) 112, 199-204.
- <sup>17</sup> Lesch, D.; Richardson, J.; Jacobson, R.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 160, 2901-2906.
- <sup>18</sup> Singer, H. *J. Organomet. Chem.* 1967, 9, 135.
- <sup>19</sup> Ruetter, F.; Valencia, N.; Sánchez-Delgado, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* 11, 1989, 40.
- <sup>20</sup> Benson, J.W.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* 1993, 32, 1871-1874.
- <sup>21</sup> Sánchez-Delgado, R.A.; González, E. *Polyhedron*, 8, 1989, 1431.
- <sup>22</sup> Choi, M. G., Robertson, M. J.; Angelici R. J. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1991, 4005-6.
- <sup>23</sup> Sánchez-Delgado, R. A. en *Advances in Catalyst Design*, World Scientific Publishing Co. Singapore, 1991. Editores: Graziani M. y Rao C.N., p.214.
- <sup>24</sup> Fischer, E. O.; Goodwin, H. A.; Kreiter, C. G.; Simmons, H. C.; Sonogashira, K.; Wild, S. B.; *J. Organomet. Chem.* 1968, 14, 359.
- <sup>25</sup> Hockett, S. C.; Miller, L. L.; Jacobson, R. A.; Angelici, R. J. *Organometallics* 1988, 7, 686.
- <sup>26</sup> Jones, W.; Chin, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 198-203.
- <sup>27</sup> a) Kesz, H. D.; King, R. B.; Manuel, T. A.; Nichols, L. D.; Stone, F. G. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 4557.  
 b) Luo, S.; Ogilvy, A.; Rauchfuss, T.; Rhangold, A. L.; Wilson, S. *Organometallics* 1991, 10, 1002-1009.
- <sup>28</sup> Arce, A.; Arrojo, P.; Deeming, A.; DeSanctis, Y. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, p. 2423-2424.

- <sup>29</sup> Arce, A.; Deeming, A.; DeSanctis, Y.; Machado, R.; Manzur, J.; Rivas, C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1568-1569.
- <sup>30</sup> Ríaz, U.; Curnow, O.; Curtis, D. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1416-1417.
- <sup>31</sup> Yoshida, T.; Matsuda, T.; Otsuka, S. *Inorg. Synth.* 1990, 28, 119.
- <sup>32</sup> a) Grim, S. O.; Keiter, R. L.; McFarlane, W. *Inorg. Chem.* 1967, 6, 1133.  
b) Anderson, D. W. W.; Ebsworth, E. A. V.; Rankin, D. W. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2370-2373.
- <sup>33</sup> Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Moneti, S.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4370-4381.
- <sup>34</sup> a) Neurock, M.; vanSanten, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4927.  
b) Topsoe, N.; Topsoe, H. *J. Catal.* 1993, 139, 641.
- <sup>35</sup> Chini, P.; Longoni, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1970, 1542-1546.
- <sup>36</sup> Booth, G.; Chatt, J.; Chini, P. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1965, 639.

## **Apéndice**

**Apéndice I. Formación de los complejos con dibenzotiofeno,  
benzotiofeno y tiofeno**



FED40F.206  
 AU PROG:  
 X02 AU  
 DATE 5-2-93  
 TIME 4.23

SA.NA 801578  
 SA.NO FED4 206  
 SOLVENT CDC13  
 SF 101.256  
 SFO 101.278  
 SFO2 250.130  
 D1 -14415.021  
 SI 32768  
 TD 32768  
 SW 15151.515  
 HZ/PT .923

PM 3.0  
 PD 0.0  
 AD 1.081  
 RG 800  
 NS 512  
 TE 29.7  
 FV 19000  
 O2 4100.000  
 DP 18M 00

LB 1.000  
 GB 0.0  
 CK 39.00  
 CY 15.00  
 F1 78.024P  
 F2 -77.942P  
 HZ/CM 404.933  
 PPW/CM 3.999  
 SR -14402.07

27.812

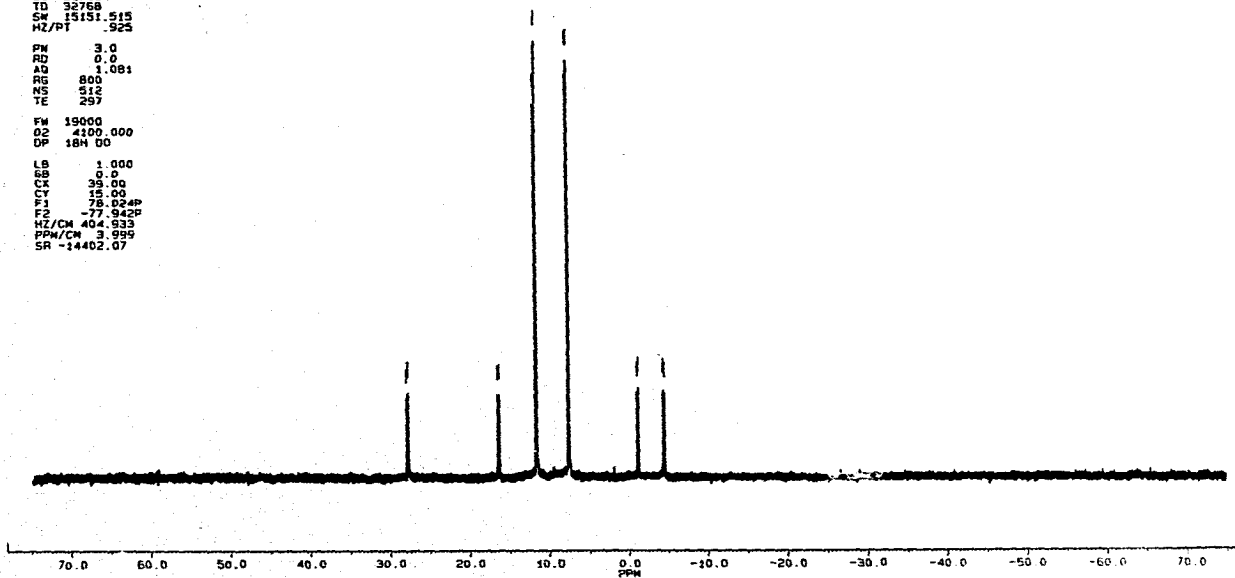
18.495

11.881

7.439

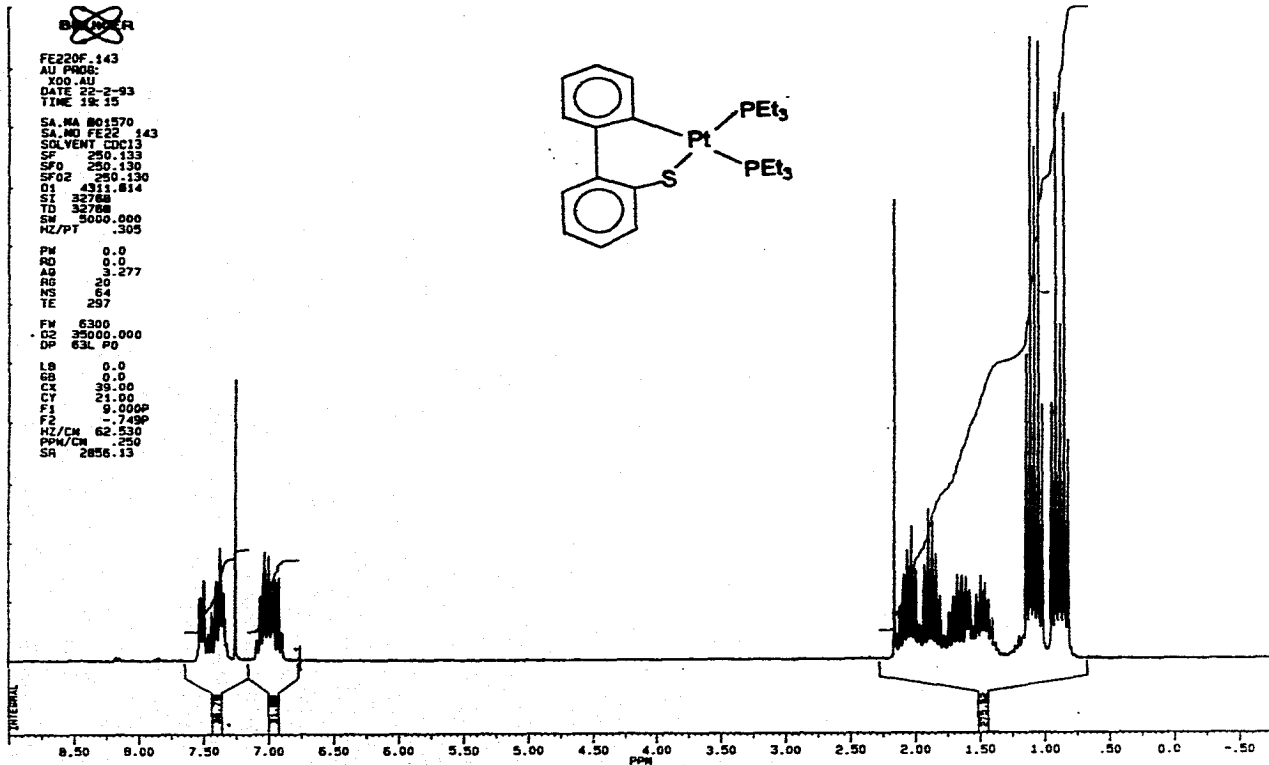
1.881

1.478



GB

Apéndice L1a. Formación del complejo [Pt(SC12H8)(PEt3)2]. Espectroscopia de <sup>31</sup>P.



Apéndice I.1b. Formación del complejo  $[Pt(SC_{12}H_9)(PEt_3)_2]$ . Espectroscopía de  $^1H$ .



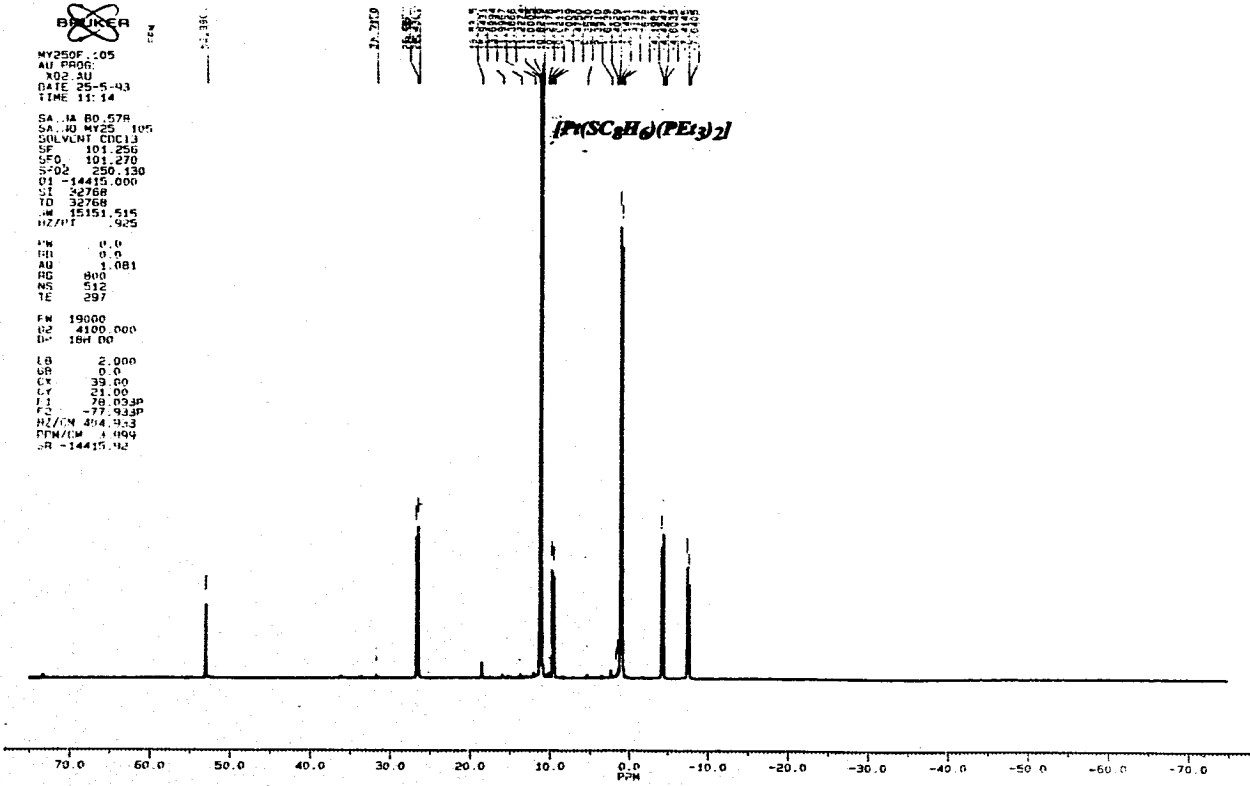
MY250F 205  
AU PROG  
X02 AU  
DATE 25-5-93  
TIME 11:14

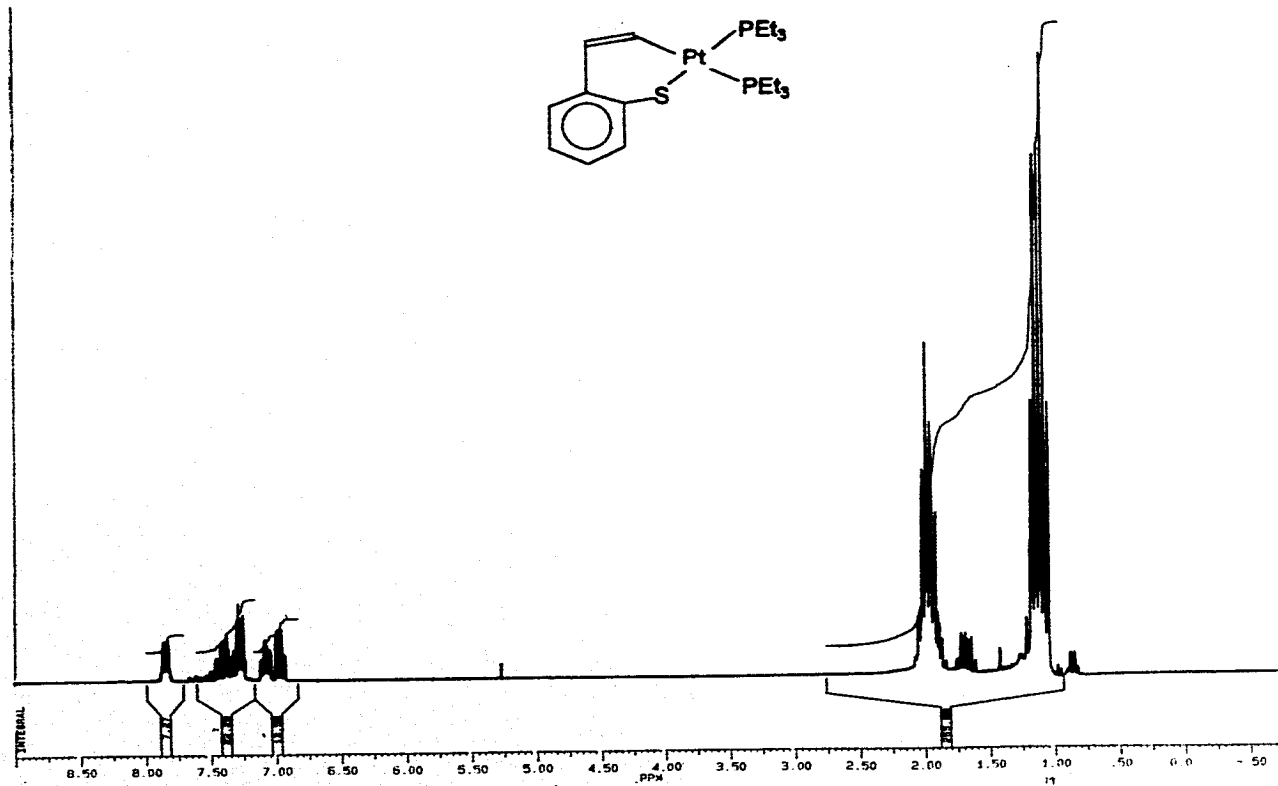
SA 1A 80.57R  
SA 40 MY25 10G  
SOLVENT CDCl3  
SF 101.256  
SFO 101.270  
S-D2 250.130  
Q1 -14415.000  
Q1 32768  
TD 32768  
W 15151.515  
HZ/PT 5025

PH 0.0  
PB 0.0  
AQ 1.081  
RG 800  
RS 512  
TE 297

FW 19000  
S2 4100.000  
B 16H 00

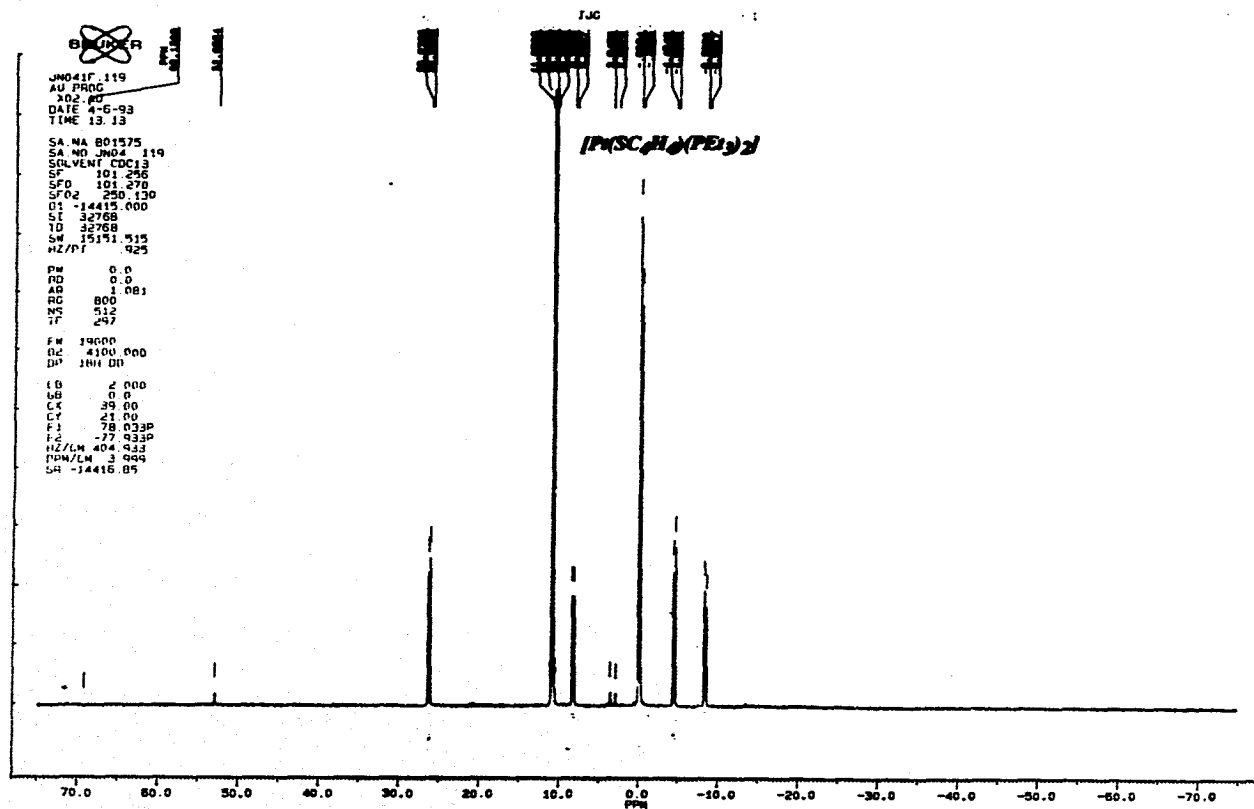
LB 2.000  
GB 0.0  
CY 33.00  
CY 21.00  
J1 78.033P  
TC -77.933P  
HZ/CN 404.933  
PFM/CN 099  
R -14415.92





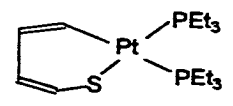
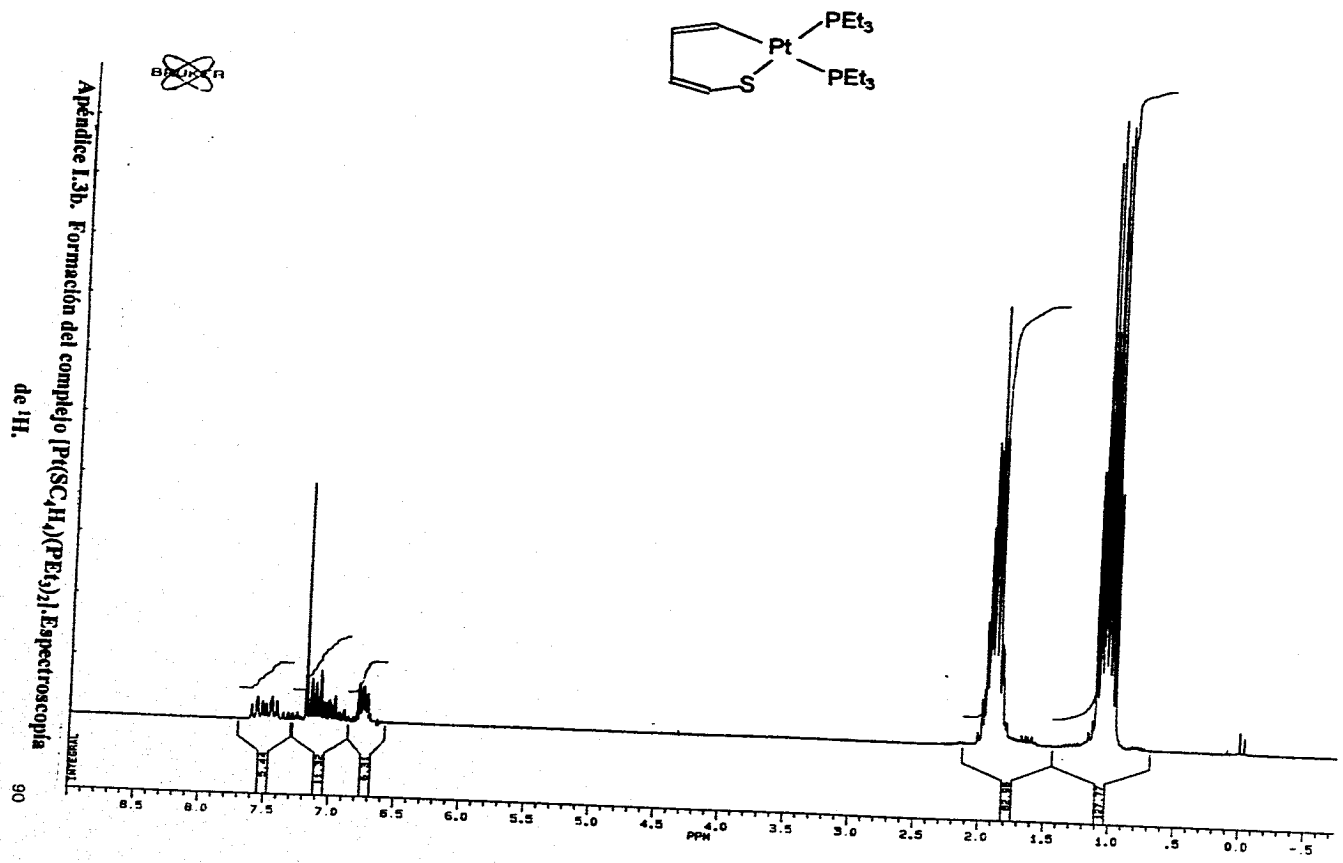
Apéndice L2b. Formación del complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ . Espectroscopía de  $^1\text{H}$ .





Apéndice I.3a. Formación del complejo [Pt(SC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Espectroscopía de <sup>31</sup>P.

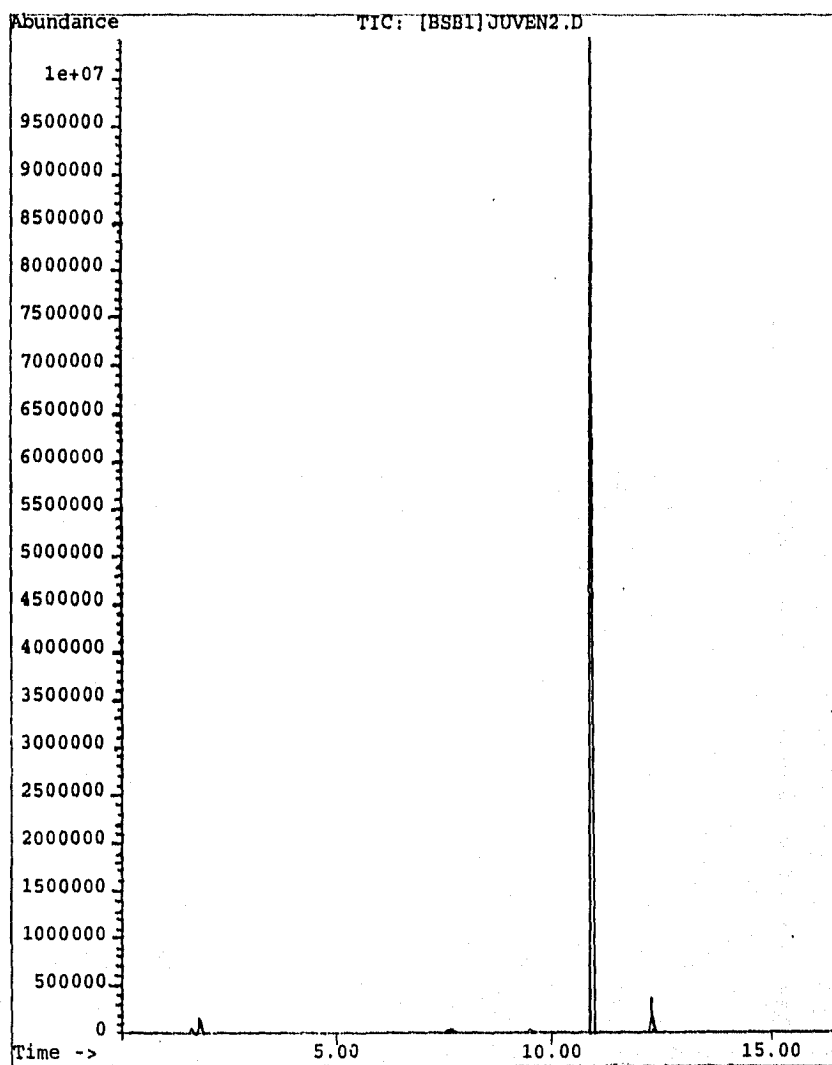
Apéndice I.3b. Formación del complejo  $[Pt(SC_4H_4)(PEt_3)_2]$  Espectroscopia de  $^1H$ .



90

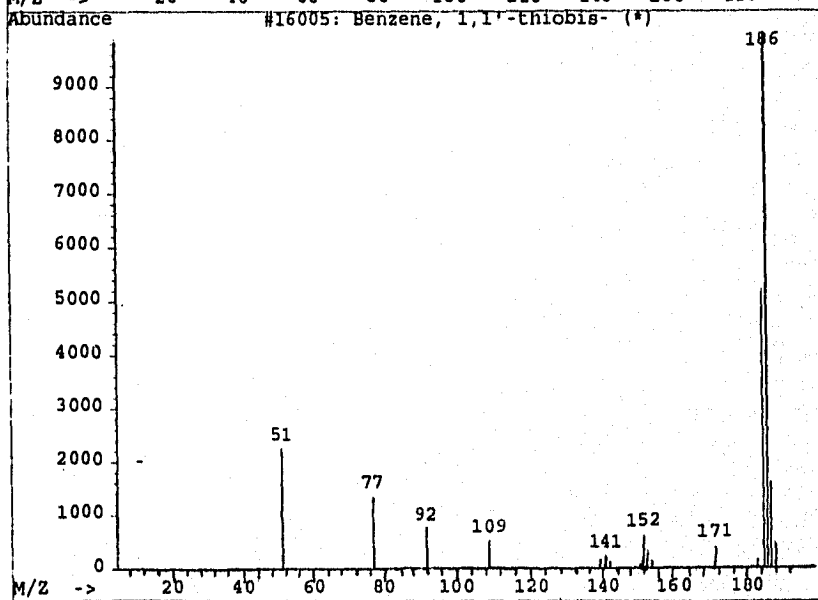
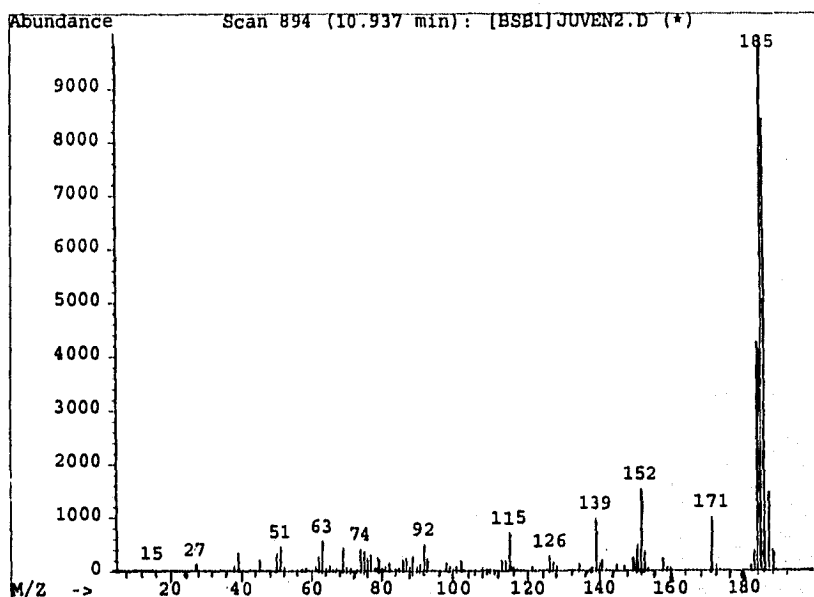
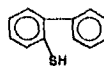
**Apéndice II. Reactividad de los tiometalociclos con ácido clorhídrico**

File: A:\BSB\JUVEN2.D  
Operator: [BSB1]scv  
Date Acquired: 1 Sep 95 11:30 am  
Method File: DEFAULT.M  
Sample Name: dbt-hcl, m1gm  
Misc Info: 50,0-15-280,1  
ALS vial: 1



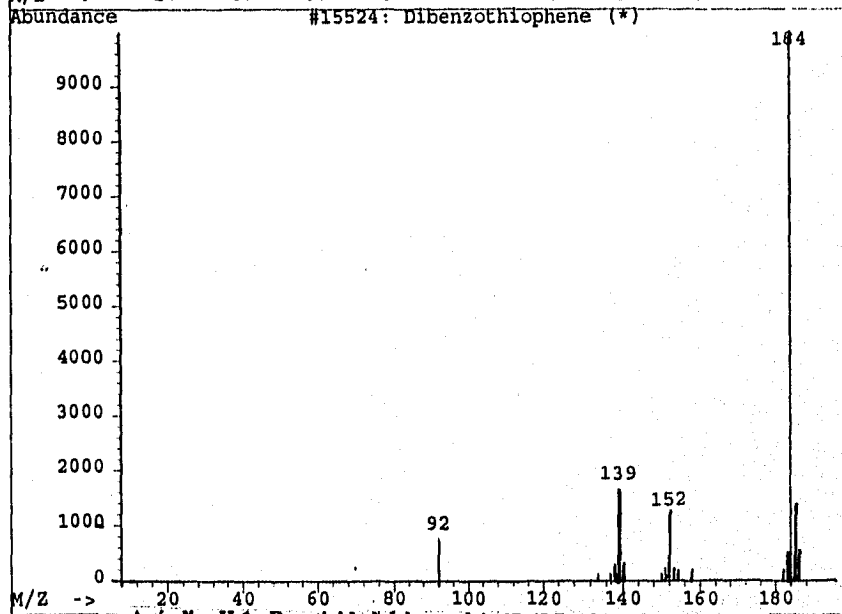
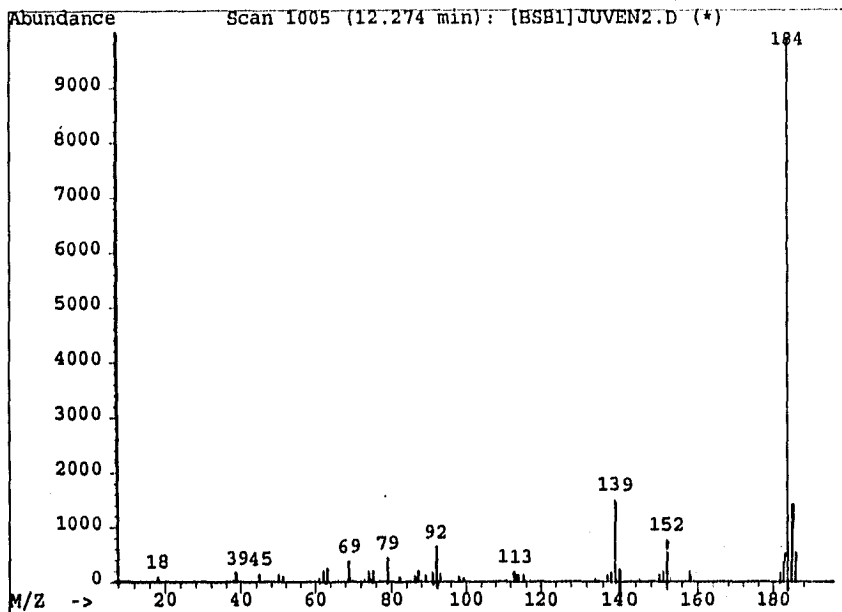
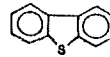
Apéndice II.1. Reactividad del complejo  $[Pt(SC_{12}H_9)(PEt_3)_2]$  con HCl.  
Cromatografía de gases-masas.

Library Searched : C:\DATABASE\NBS49K.L  
Quality : 32  
ID : Benzene, 1,1'-thiobis-



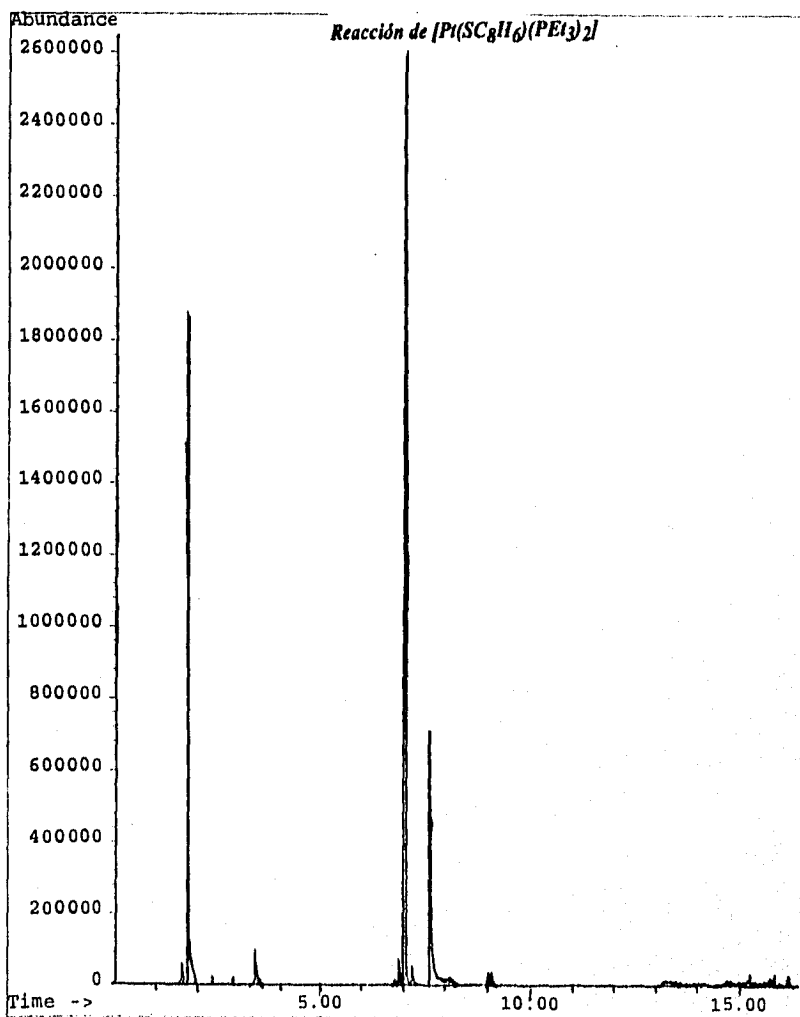
Apéndice II.1. Reactividad del complejo [Pt(SC<sub>12</sub>H<sub>6</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] con HCl.  
Cromatografía de gases-masas.

Library Searched : C:\DATABASE\NBS49K.L  
Quality : 91  
ID : Dibenzothiophene



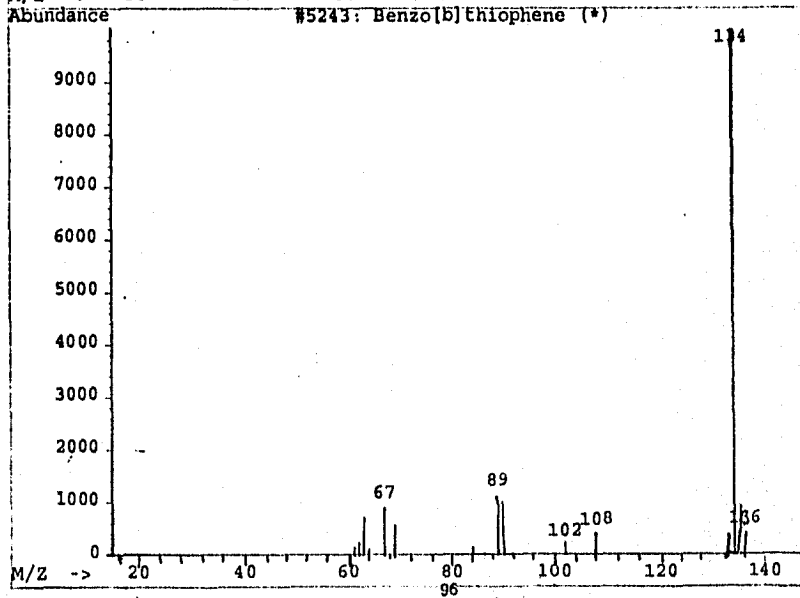
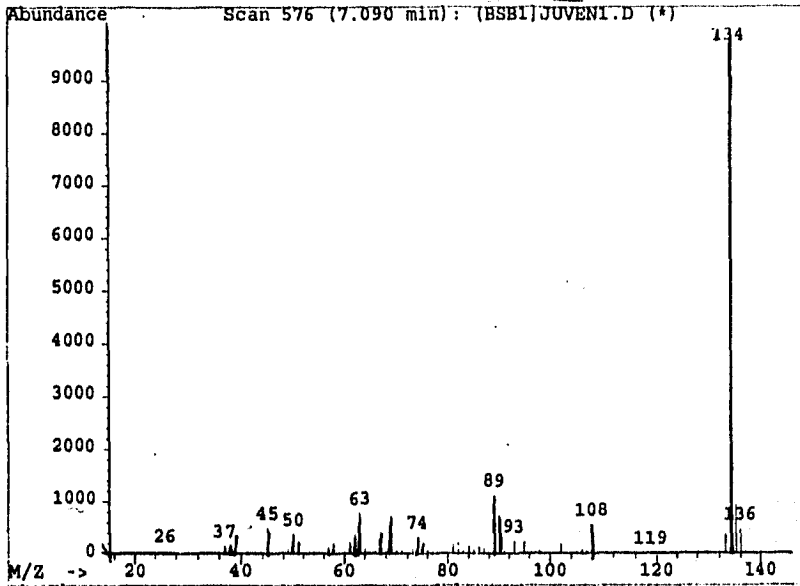
Apéndice II.1. Reactividad del complejo  $[Pt(SC_{12}H_9)(PEt_3)_2]$  con HCl.  
Cromatografía de gases-masas.

File: A:\BSB\JUVEN1.D  
Operator: (BSB1)scv  
Date Acquired: 1 Sep 95 11:06 am  
Method File: DEFAULT.M  
Sample Name: bt-hcl, m2gm  
Misc Info: 50,0-15-280,1  
ALS vial: 1



Apéndice II.2. Reactividad del complejo  $[Pt(SC_8H_6)(PEt_3)_2]$  con HCl.  
Cromatografía de gases-masas.

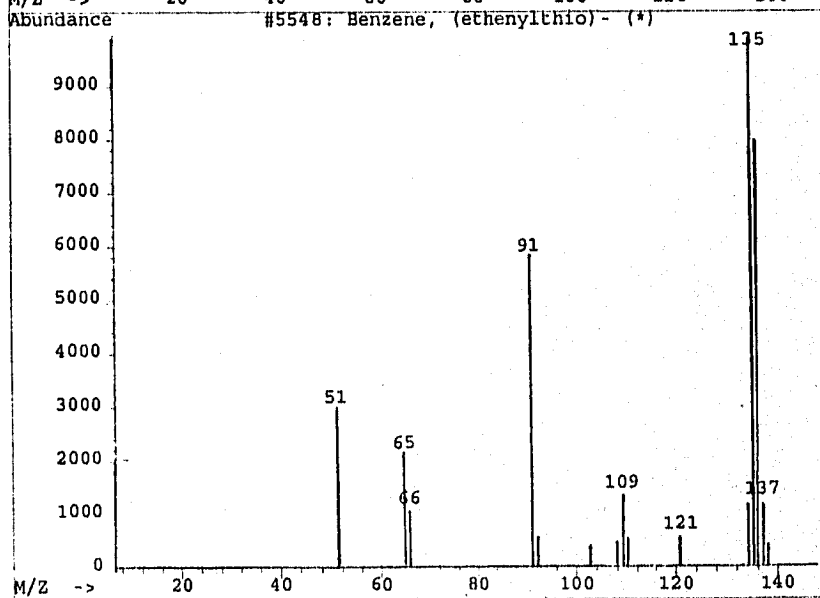
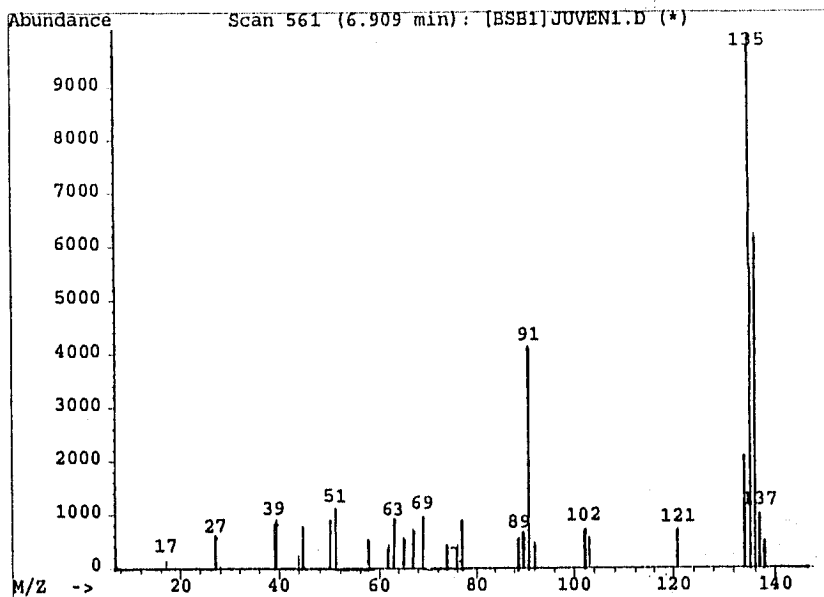
Library Searched : C:\DATABASE\NBS49K.L  
Quality : 94  
ID : Benzo[b]thiophene



Apéndice II.2. Reactividad del complejo [Pt(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PEt<sub>3</sub>)] con HCl.  
Cromatografía de gases-masa.

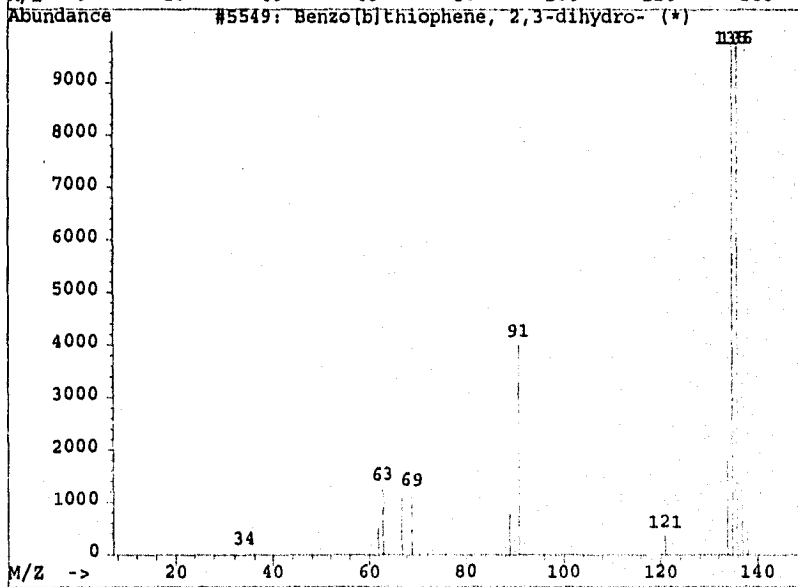
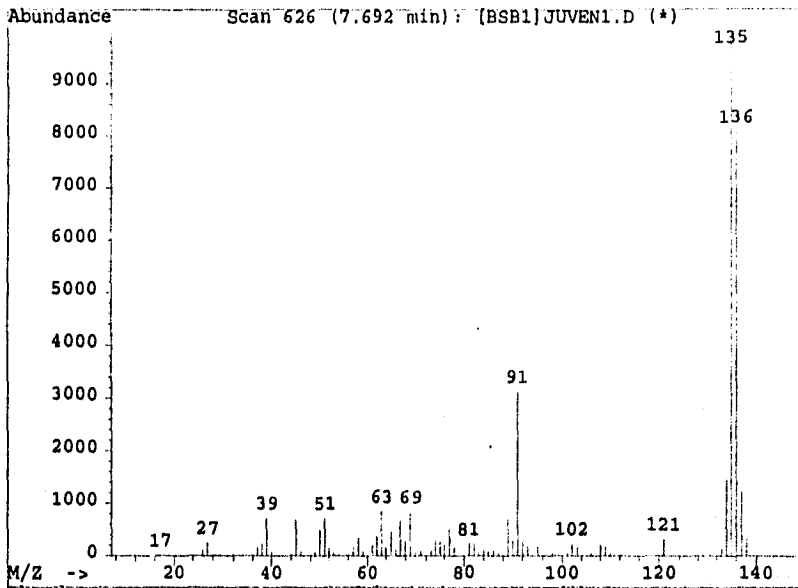


Library Searched : C:\DATABASE\NBS49K.L  
Quality : 86  
ID : Benzene, (ethenylthio)-



Apéndice II.2. Reactividad del complejo  $[Pt(SC_2H_4)(PEt_3)_2]$  con HCl.  
Cromatografía de gases-masas.

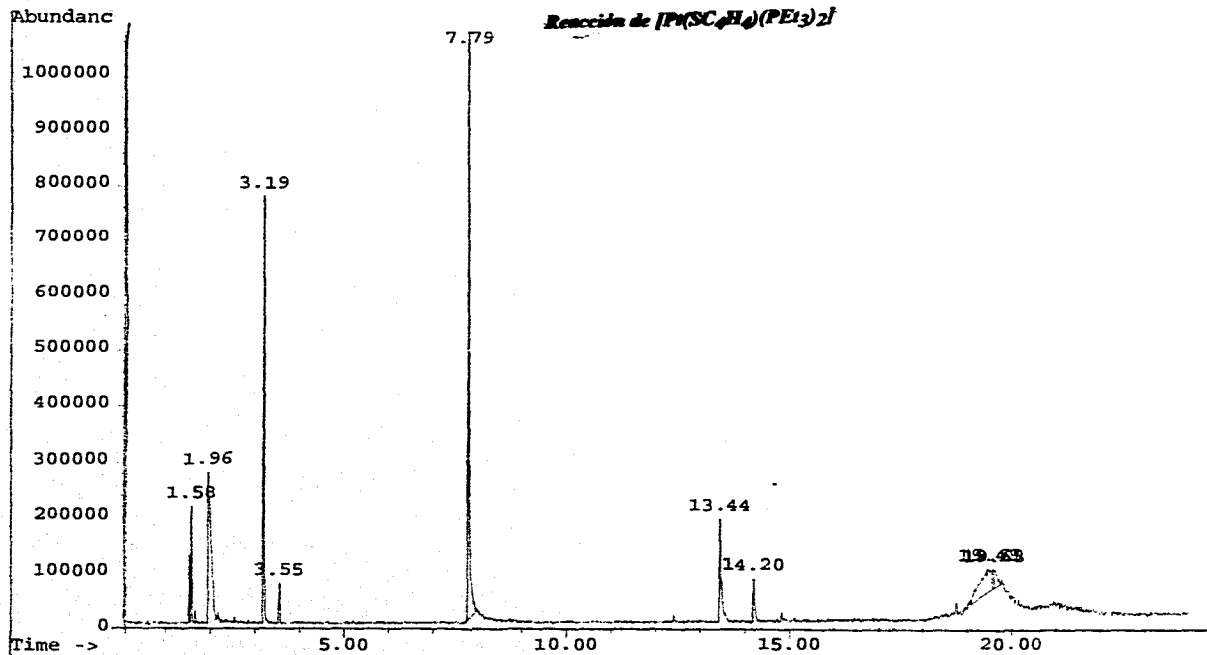
Library Searched : C:\DATABASE\NBS49K.L  
Quality : 94  
ID : Benzo[b]thiophene, 2,3-dihydro-



Apéndice II.2. Reactividad del complejo [Pu(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] con HCl  
Cromatografía de gases-líquida.

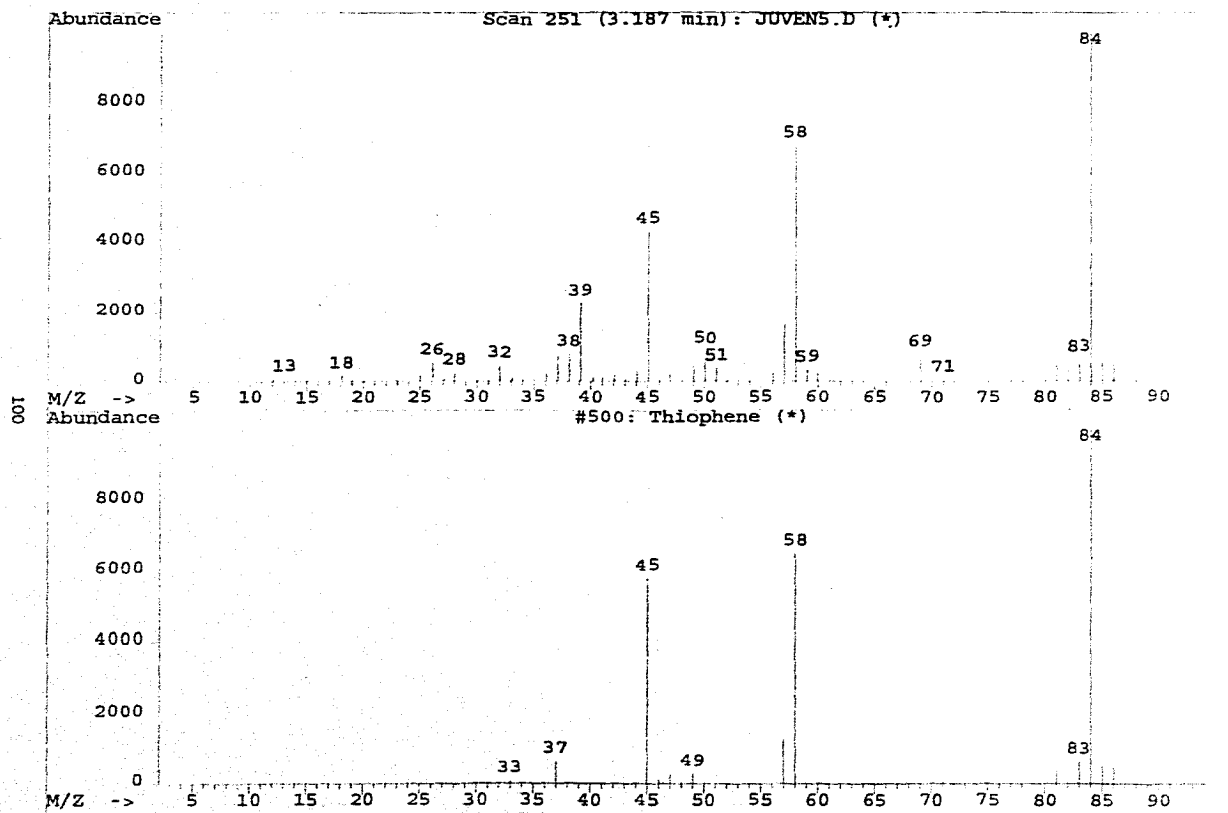
File: C:\CHEMPC\DATA\JUVENS.D  
Operator: scv  
Date Acquired: 12 Sep 95 11:35 am  
Method File: DEFAULT.M  
Sample Name: volátiles en ch2cl2  
Misc Info: 30,5-15-300,1  
ALS vial: 1

66



Apéndice II.3. Reactividad del complejo  $[Pt(SC_4H_4)(PEt_3)_2]$  con HCl.  
Cromatografía de gases-masas.

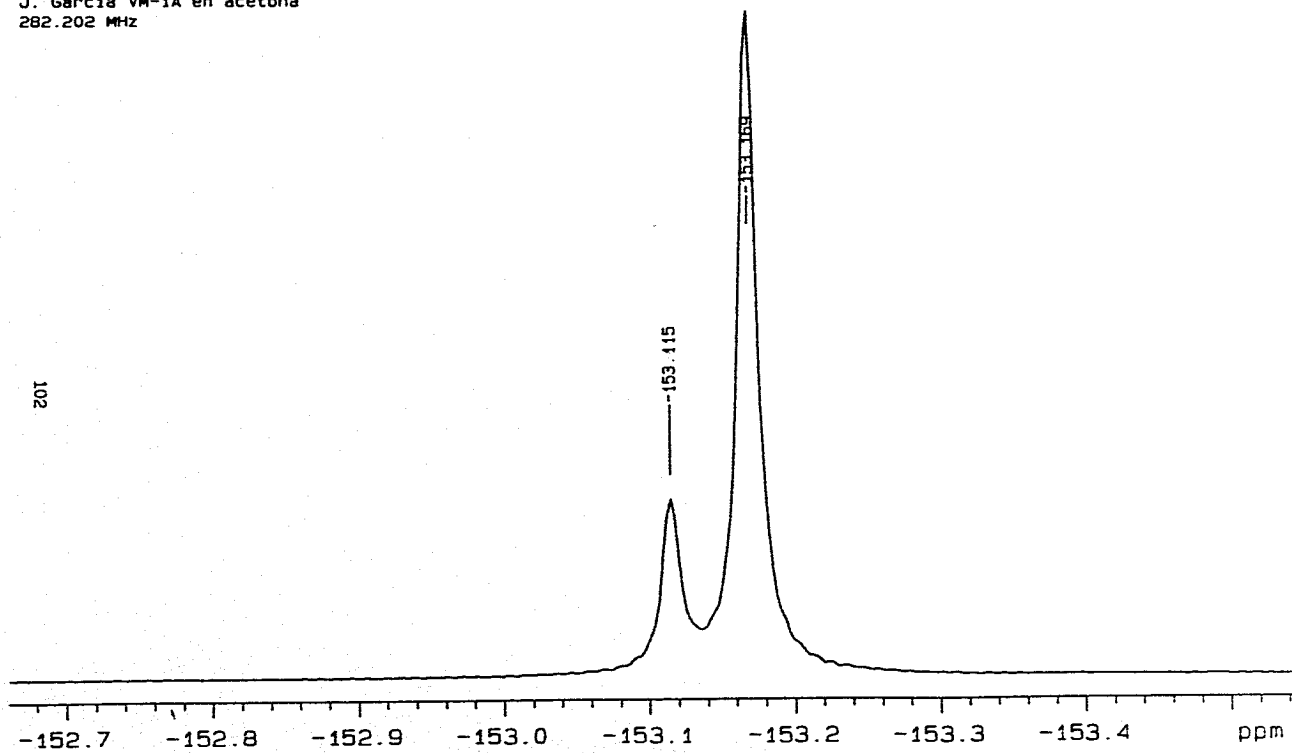
Library Searched : C:\DATABASE\NMS49K.L  
Quality : 95  
ID : Thiophene



Apéndice II.3. Reactividad del complejo  $[Pt(SC_4H_4)(PEt_3)_2]$  con HCL.  
Cromatografía de gases-masas.

**Apéndice III. Reactividad de los tiometalociclos con ácido tetrafluorobórico**

U.N.A.M.  
J. Garcia VM-1A en acetona  
282.202 MHz



Apéndice III.1. Reactividad del complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$  con  $\text{HBF}_4$ .  
Espectroscopía de  $^{19}\text{F}$ .

Mass Spectrum J

Date : 12-Dec-95 12:05

Date : 12-Dec-95 12:05

Sample:

Note : \*

Inlet : Direct

Ion Mode : FAB+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

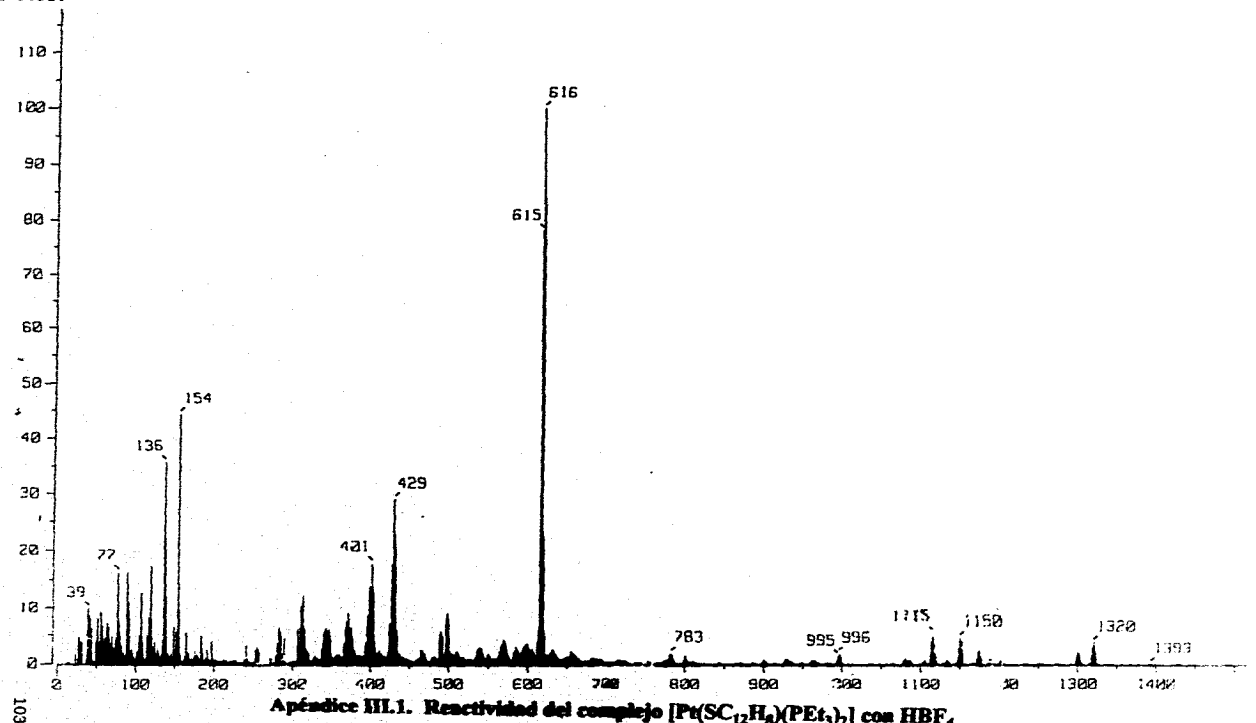
RT : 1.00 min Scan# : (6,7)

Temp : 131.2 deg.C

BP : m/z 616.0000 Int. : 201.63

Output m/z range : 0.0000 to 1562.5200 Cut Level : 0.00 %

2491301



Apéndice III.1. Reactividad del complejo  $[Pt(SC_{12}H_9)(PEt_3)_2]$  con  $HBF_4$   
Espectroscopia de masas.

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1.

Identification code	jgreedo2
Empirical formula	$C_{24}H_{39}BF_4P_2PtS$
Formula weight	703.45
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Unit cell dimensions	$a = 14.895(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 18.935(4)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 20.411(8)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	5757(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.623 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.095 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2784
Crystal size	0.55 x 0.42 x 0.22 mm
$\theta$ range for data collection	2.00 to 22.52°
Index ranges	$-1 \leq h \leq 16$ , $-1 \leq k \leq 20$ , $-1 \leq l \leq 22$
Reflections collected	4547
Independent reflections	3650 ( $R_{int} = 0.0412$ )
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	3650 / 21 / 298
Goodness-of-fit on $F^2$	1.048
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0463$ , $wR2 = 0.1185$
R indices (all data)	$R1 = 0.0608$ , $wR2 = 0.1307$
Largest diff. peak and hole	1.455 and -1.126 eÅ <sup>-3</sup>



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

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pt (1)	1027(1)	320(1)	377(1)	29(1)
S (1)	572(2)	-488(1)	-478(1)	33(1)
P (1)	1357(2)	1250(2)	1052(1)	43(1)
P (2)	2452(2)	-130(2)	299(1)	39(1)
C (1)	817(6)	45(6)	-1197(4)	38(2)
C (2)	1192(7)	-256(6)	-1758(5)	51(3)
C (3)	1376(9)	199(8)	-2279(6)	73(4)
C (4)	1193(11)	912(9)	-2246(6)	95(5)
C (5)	836(9)	1206(7)	-1691(6)	67(4)
C (6)	639(6)	757(6)	-1165(5)	40(2)
C (7)	1372(8)	-1040(6)	-1891(4)	50(3)
C (8)	1946(8)	-1432(7)	-1499(5)	58(3)
C (9)	2126(10)	-2133(7)	-1654(6)	76(4)
C (10)	1747(10)	-2437(7)	-2193(7)	77(4)
C (11)	1206(10)	-2039(8)	-2590(6)	78(4)
C (12)	1006(8)	-1349(7)	-2436(5)	62(3)
C (13)	2358(7)	-1073(6)	412(5)	50(3)
C (14)	1914(9)	-1294(6)	1066(6)	75(4)
C (15)	3295(7)	114(7)	900(5)	59(3)
C (16)	4162(9)	-305(7)	896(8)	76(4)
C (17)	3024(8)	-37(7)	-480(5)	54(3)
C (18)	3343(11)	671(9)	-678(8)	104(6)
C (19)	1637(10)	1063(7)	1903(6)	79(4)
C (20)	1251(9)	413(7)	2203(7)	74(4)
C (21)	2283(7)	1790(6)	773(6)	62(3)
C (22)	2118(11)	2088(7)	93(7)	87(5)
C (23)	437(8)	1882(6)	1081(6)	64(3)
C (24)	614(10)	2578(7)	1444(8)	90(5)
B (1)	158(10)	1839(8)	4269(8)	87(6)
F (1)	750(13)	1866(15)	3830(10)	361(17)
F (2)	-93(13)	2465(8)	4308(9)	244(9)
F (3)	-455(10)	1455(8)	4042(7)	228(9)
F (4)	492(14)	1611(7)	4781(8)	261(11)

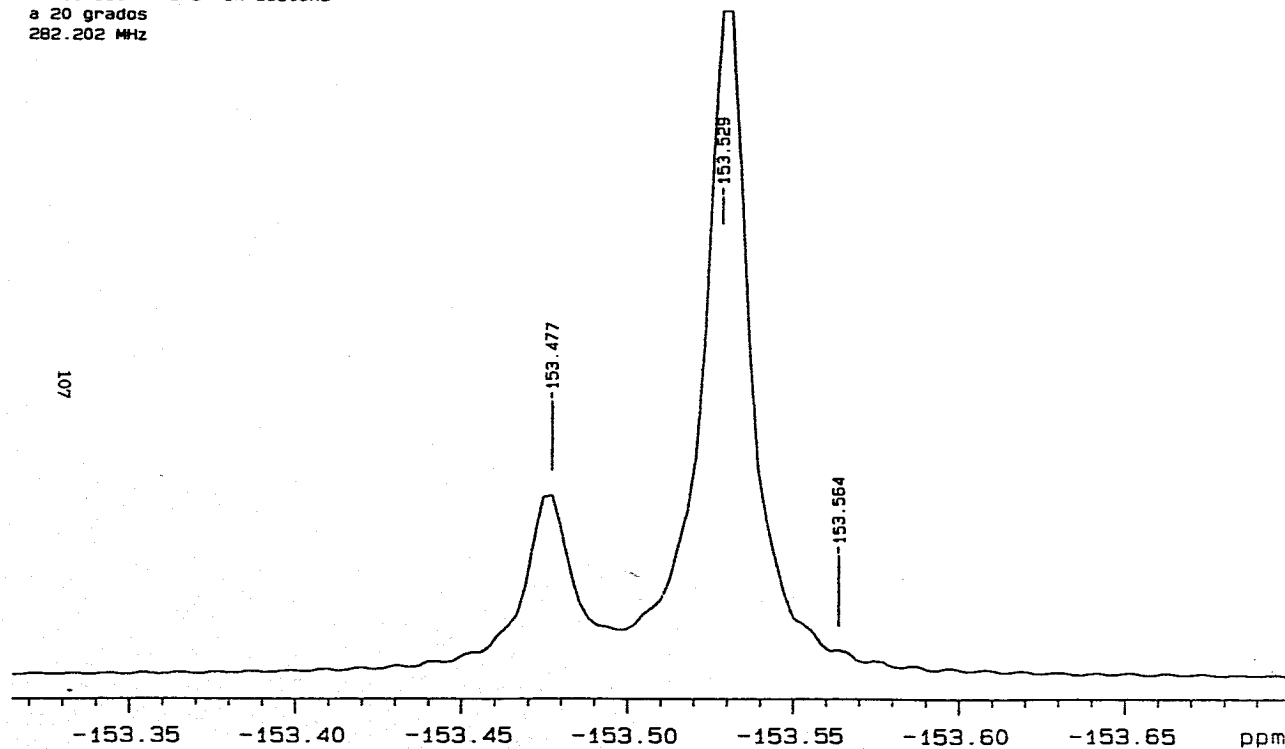
Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for 1.

Pt(1)-P(1)	2.289(3)	Pt(1)-P(2)	2.295(3)
Pt(1)-S(1)#1	2.410(2)	Pt(1)-S(1)	2.418(2)
S(1)-C(1)	1.819(10)	S(1)-Pt(1)#1	2.410(2)
P(1)-C(21)	1.808(12)	P(1)-C(23)	1.819(12)
P(1)-C(19)	1.822(12)	P(2)-C(13)	1.805(12)
P(2)-C(15)	1.816(11)	P(2)-C(17)	1.813(10)
C(1)-C(6)	1.38(2)	C(1)-C(2)	1.396(14)
C(2)-C(3)	1.40(2)	C(2)-C(7)	1.53(2)
C(3)-C(4)	1.38(2)	C(4)-C(5)	1.37(2)
C(5)-C(6)	1.40(2)	C(7)-C(12)	1.37(2)
C(7)-C(8)	1.39(2)	C(8)-C(9)	1.39(2)
C(9)-C(10)	1.36(2)	C(10)-C(11)	1.37(2)
C(11)-C(12)	1.38(2)	C(13)-C(14)	1.55(2)
C(15)-C(16)	1.52(2)	C(17)-C(18)	1.48(2)
C(19)-C(20)	1.49(2)	C(21)-C(22)	1.52(2)
C(23)-C(24)	1.54(2)	B(1)-F(4)	1.235(14)
B(1)-F(3)	1.26(2)	B(1)-F(2)	1.25(2)
B(1)-F(1)	1.26(2)		
P(1)-Pt(1)-P(2)	97.42(10)	P(1)-Pt(1)-S(1)#1	93.43(9)
P(2)-Pt(1)-S(1)#1	165.73(9)	P(1)-Pt(1)-S(1)	168.92(9)
P(2)-Pt(1)-S(1)	88.48(9)	S(1)#1-Pt(1)-S(1)	82.42(8)
C(1)-S(1)-Pt(1)#1	101.2(3)	C(1)-S(1)-Pt(1)	100.1(4)
Pt(1)#1-S(1)-Pt(1)	97.58(8)	C(21)-P(1)-C(23)	102.4(6)
C(21)-P(1)-C(19)	103.6(6)	C(23)-P(1)-C(19)	105.6(6)
C(21)-P(1)-Pt(1)	114.2(4)	C(23)-P(1)-Pt(1)	111.3(4)
C(19)-P(1)-Pt(1)	118.2(4)	C(13)-P(2)-C(15)	102.7(6)
C(13)-P(2)-C(17)	104.2(5)	C(15)-P(2)-C(17)	104.1(5)
C(13)-P(2)-Pt(1)	106.7(4)	C(15)-P(2)-Pt(1)	119.8(4)
C(17)-P(2)-Pt(1)	117.3(4)	C(6)-C(1)-C(2)	121.0(10)
C(6)-C(1)-S(1)	117.9(7)	C(2)-C(1)-S(1)	121.1(9)
C(1)-C(2)-C(3)	116.8(11)	C(1)-C(2)-C(7)	127.6(10)
C(3)-C(2)-C(7)	115.4(10)	C(4)-C(3)-C(2)	122.0(11)
C(5)-C(4)-C(3)	121.0(12)	C(4)-C(5)-C(6)	117.9(12)
C(1)-C(6)-C(5)	121.3(10)	C(12)-C(7)-C(8)	119.0(11)
C(12)-C(7)-C(2)	119.2(11)	C(8)-C(7)-C(2)	121.6(10)
C(9)-C(8)-C(7)	119.9(11)	C(10)-C(9)-C(8)	120.4(13)
C(9)-C(10)-C(11)	119.3(12)	C(12)-C(11)-C(10)	121.0(12)
C(7)-C(12)-C(11)	120.3(13)	C(14)-C(13)-P(2)	114.3(8)
C(16)-C(15)-P(2)	116.8(8)	C(18)-C(17)-P(2)	118.6(9)
C(20)-C(19)-P(1)	117.7(9)	C(22)-C(21)-P(1)	111.9(8)
C(24)-C(23)-P(1)	116.8(9)	F(4)-B(1)-F(3)	113.7(13)
F(4)-B(1)-F(2)	114(2)	F(3)-B(1)-P(2)	111(2)
F(4)-B(1)-F(1)	110(2)	F(3)-B(1)-F(1)	106(2)
F(2)-B(1)-F(1)	103(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

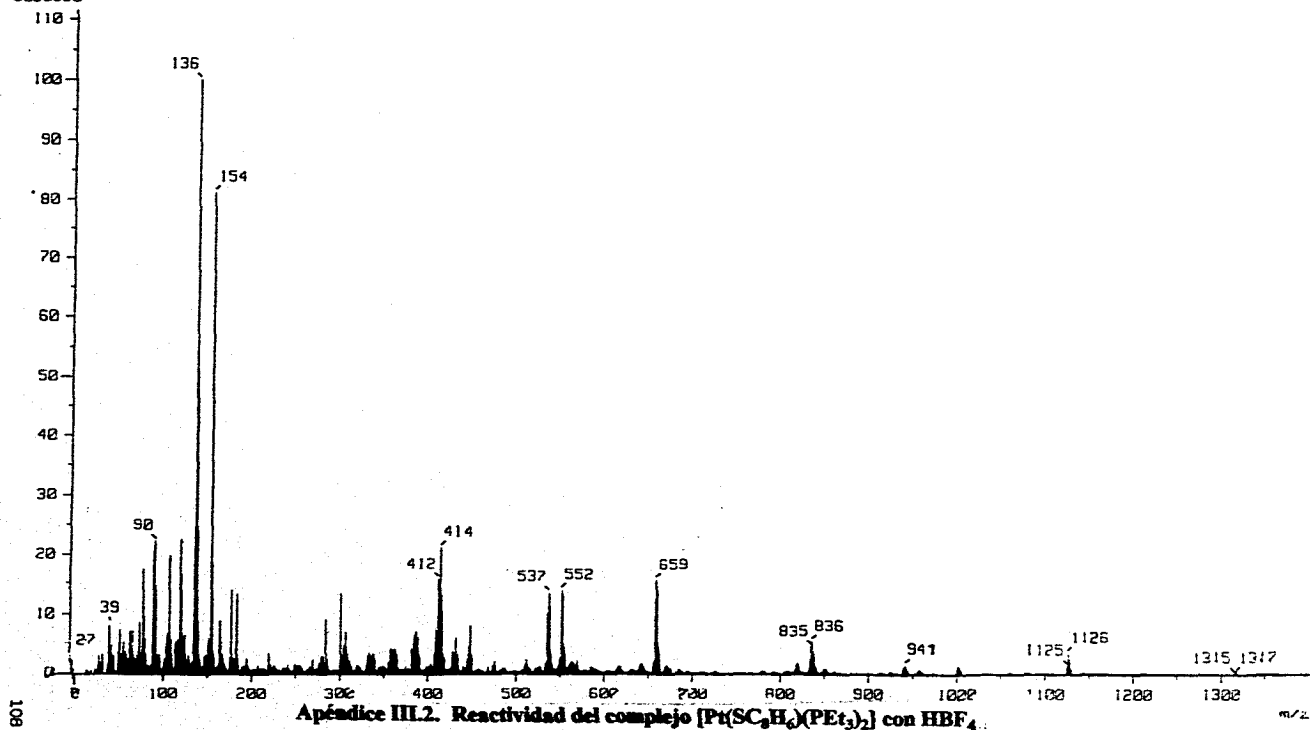
#1 -x, -y, -z

U.N.A.M.  
J. Garcia VM-INBP en acetona  
a 20 grados  
282.202 MHz



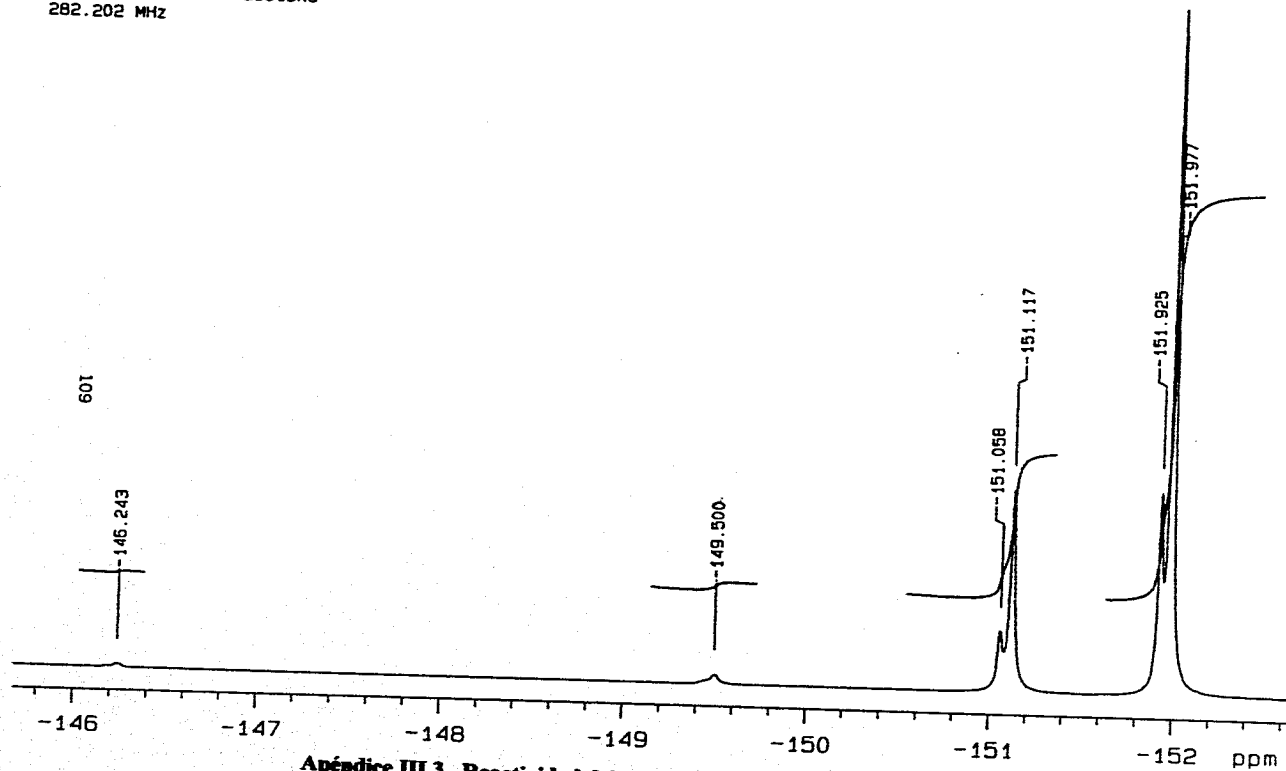
Apéndice III.2. Reactividad del complejo  $[Pt(SC_6H_5)(PEt_3)_2]$  con  $HBF_4$   
Espectroscopía de  $^{19}F$ .

[ Mass Spectrum ]  
 Date : 12-Feb-96 18:12  
 Sample :  
 Note : \*  
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+  
 Spectrum Type : Regular [MF-Linear]  
 RT : 2.00 min Scan# : 11 Temp : 132.6 deg.C  
 BP : m/z 136.0000 Int. : 261.01  
 Output m/z range : 0.0000 to 1399.7500 Cut Level : 0.00 %  
 3050680



Apéndice III.2. Reactividad del complejo  $[Pt(SC_2H_5)(PEt_3)_2]$  con  $HBF_4$ .  
 Espectroscopía de masas.

U.N.A.M. .  
J. Garcia VM-3 en acetona  
282.202 MHz



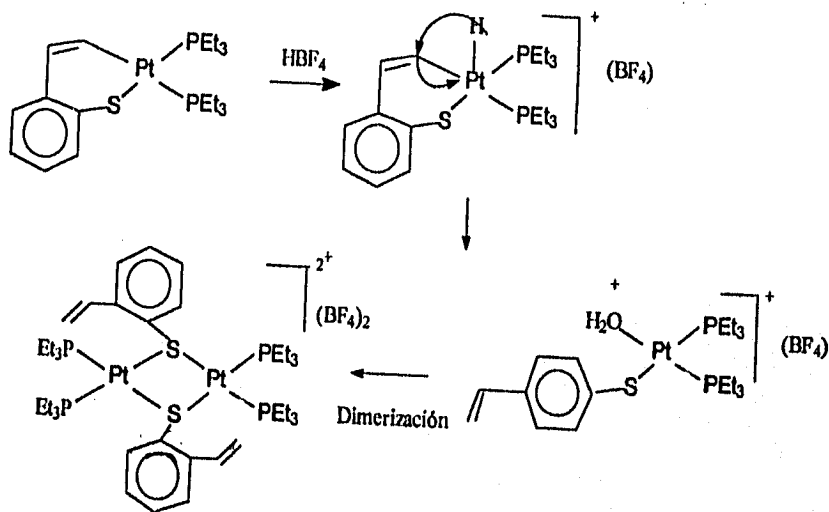
Apéndice III.3. Reactividad del complejo  $[Pt(SC_4H_9)(PEt_3)_2]$  con  $HBF_4$ .  
Espectroscopía de  $^{19}F$ .

## Apéndice III.4

A continuación se proponen posibles mecanismos involucrados en las reacciones de los metalociclos de BT y T con ácidos.

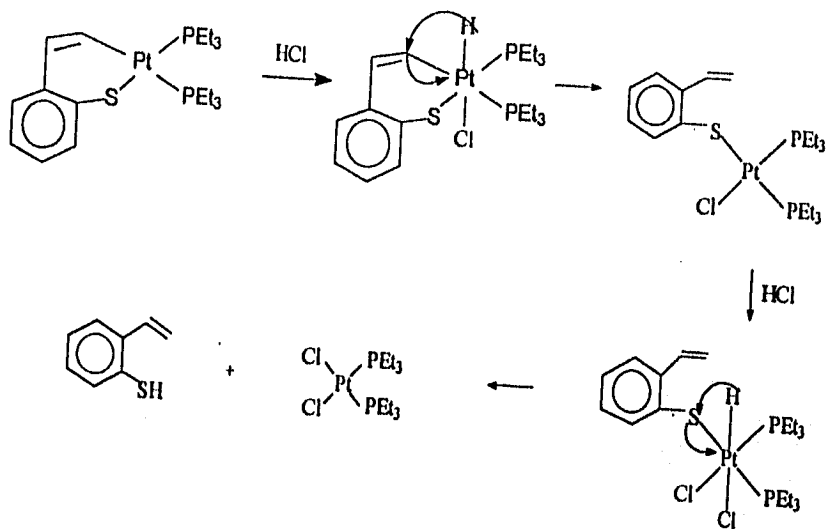
A) Productos de las reacciones del metalociclo de BT.

1) Reacción con  $\text{HBF}_4$ .



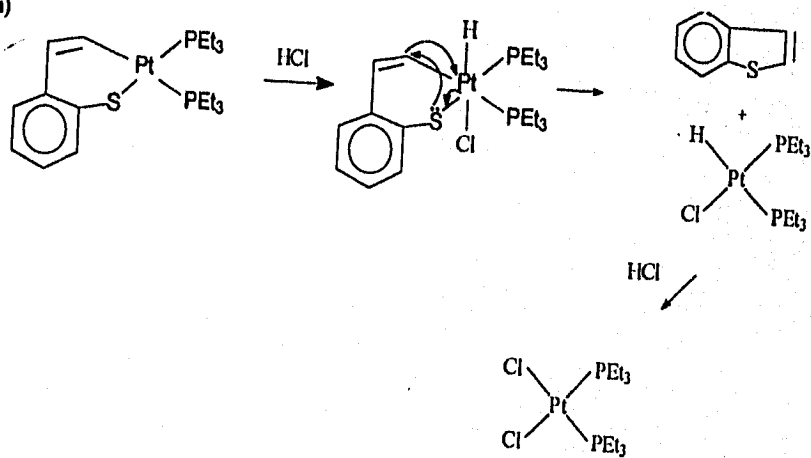
## 2) Reacción con HCl

### a) Obtención de 2-viniltiofenol

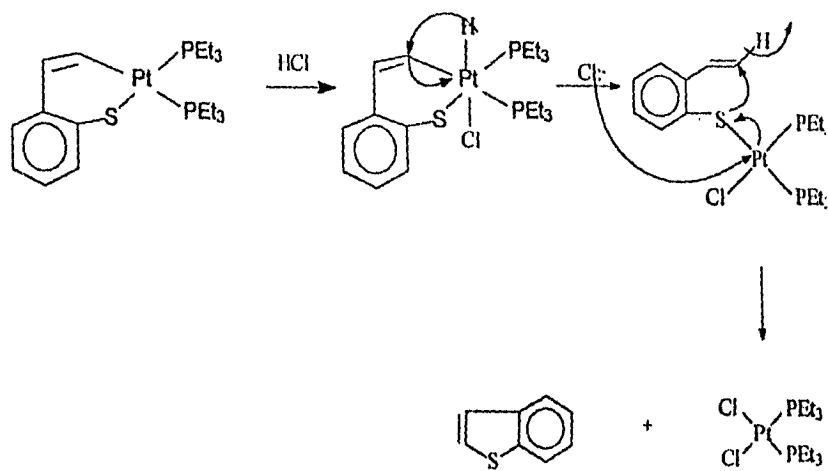


### b) Obtención de BT

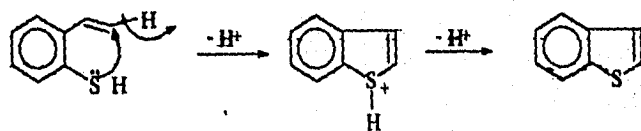
i)



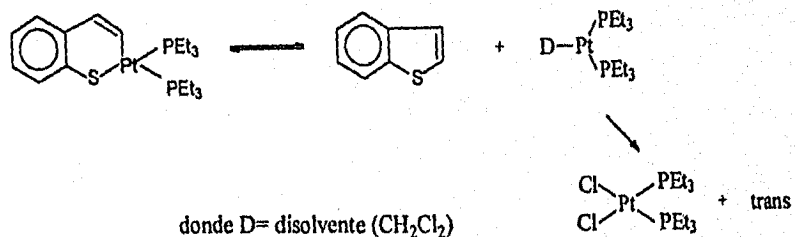
ii)



iii)



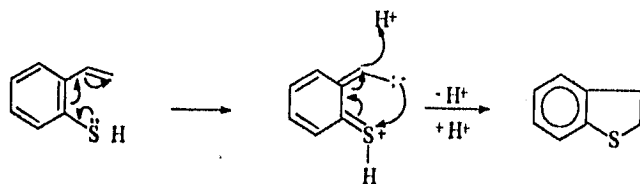
iv)



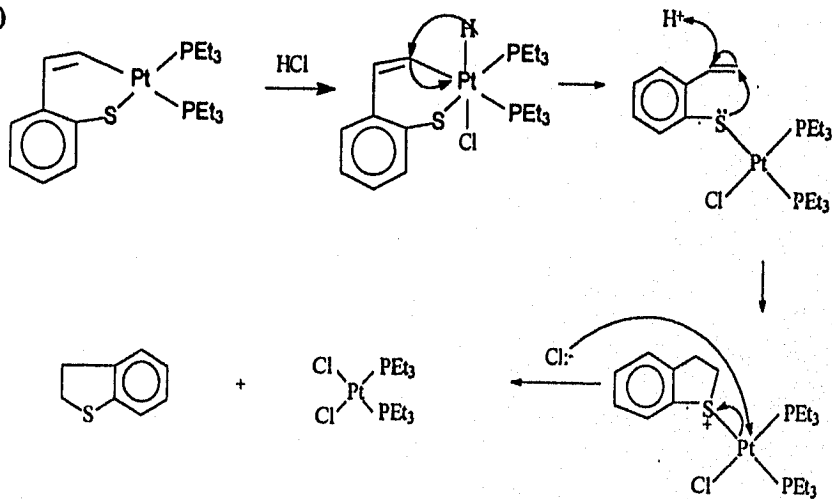


c) 2,3-DHBT

i)

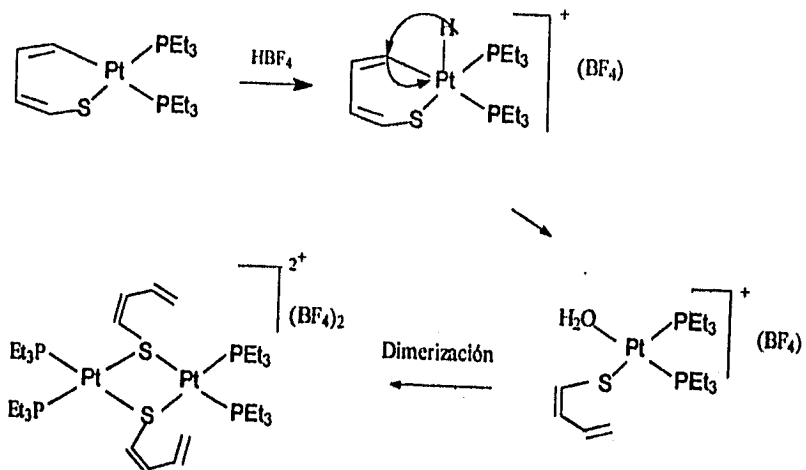


ii)



C.- Productos de las reacciones del metalociclo de T.

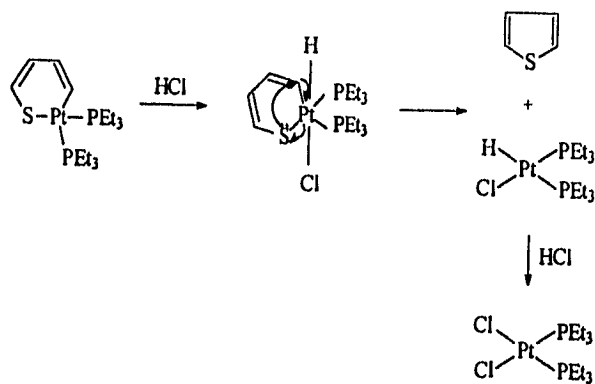
1) Reacción con  $\text{HBF}_4$ .



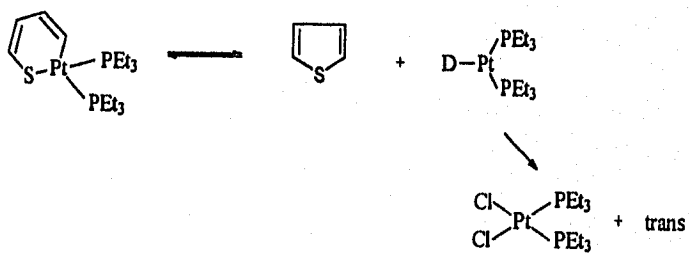
## 2) Reacción con HCl.

### a) Obtención de T.

i)

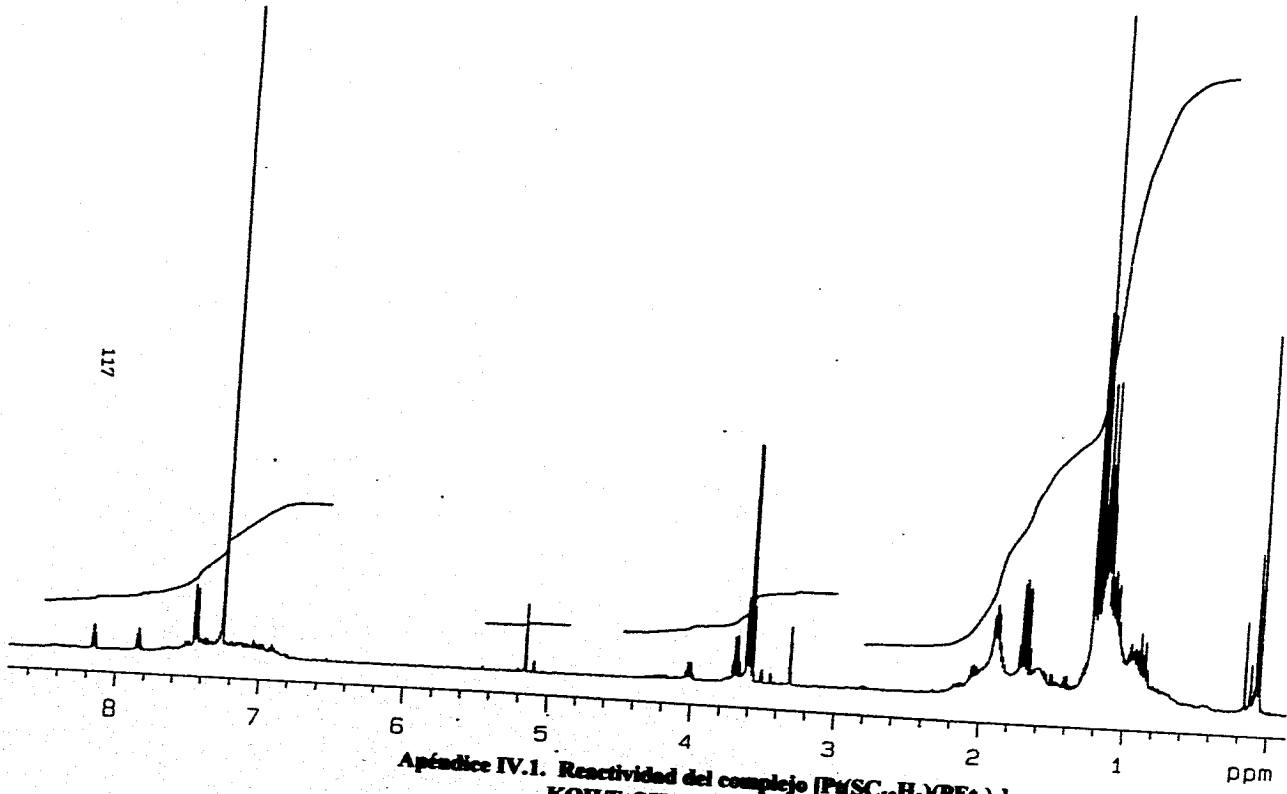


ii)



**Apéndice IV. Reactividad de los tiometalociclos con  
hidróxido de potasio/Etanol**

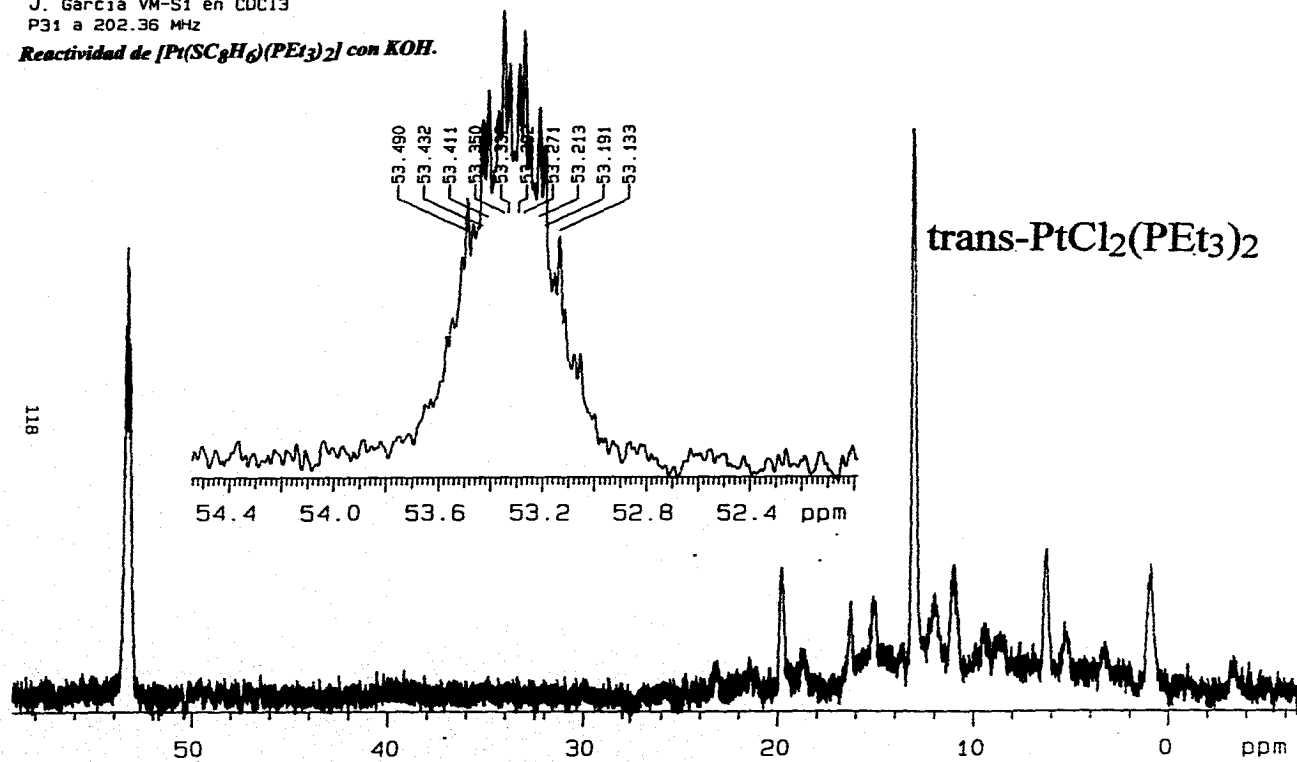
U.N.A.M.  
J. Garcia VM-41 en CDCl<sub>3</sub>  
500 MHz



Apéndice IV.1. Reactividad del complejo  $[Pt(SC_{12}H_9)(PEt_3)_2]$  con KOH/EtOH. Espectroscopía de <sup>1</sup>H.

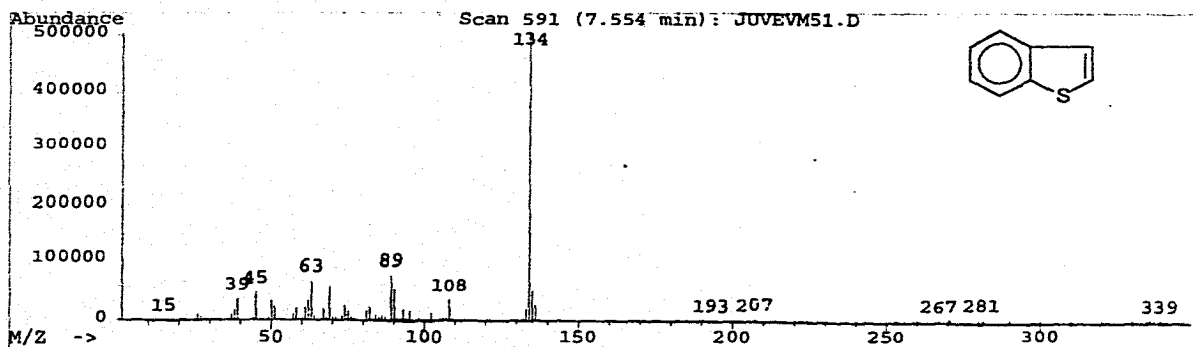
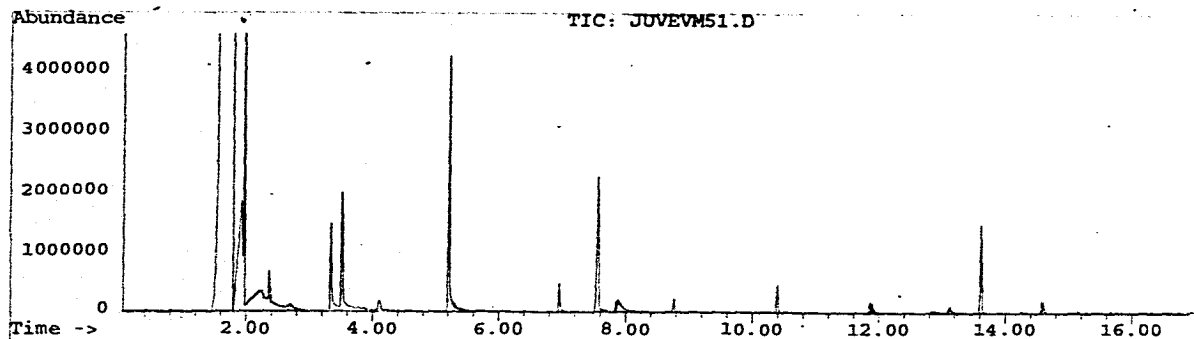
U.N.A.M. I  
J. Garcia VM-S1 en CDC13  
P31 a 202.36 MHz

**Reactividad de  $[Pt(SC_2H_5)_2(PEt_3)_2]$  con KOH.**



**Apéndice IV.2. Reactividad del complejo  $[Pt(SC_2H_5)_2(PEt_3)_2]$  con KOH/EtOH. Espectroscopía de  $^{31}P$ .**

File: A:\JUVEVMS1.D  
Operator: scv  
Date Acquired: 26 Jan 96 12:11 pm  
Method File: JUVEN.M  
Sample Name: VM 51  
Misc Info: Met. Juven desde 40, spl  
ALS vial: 1

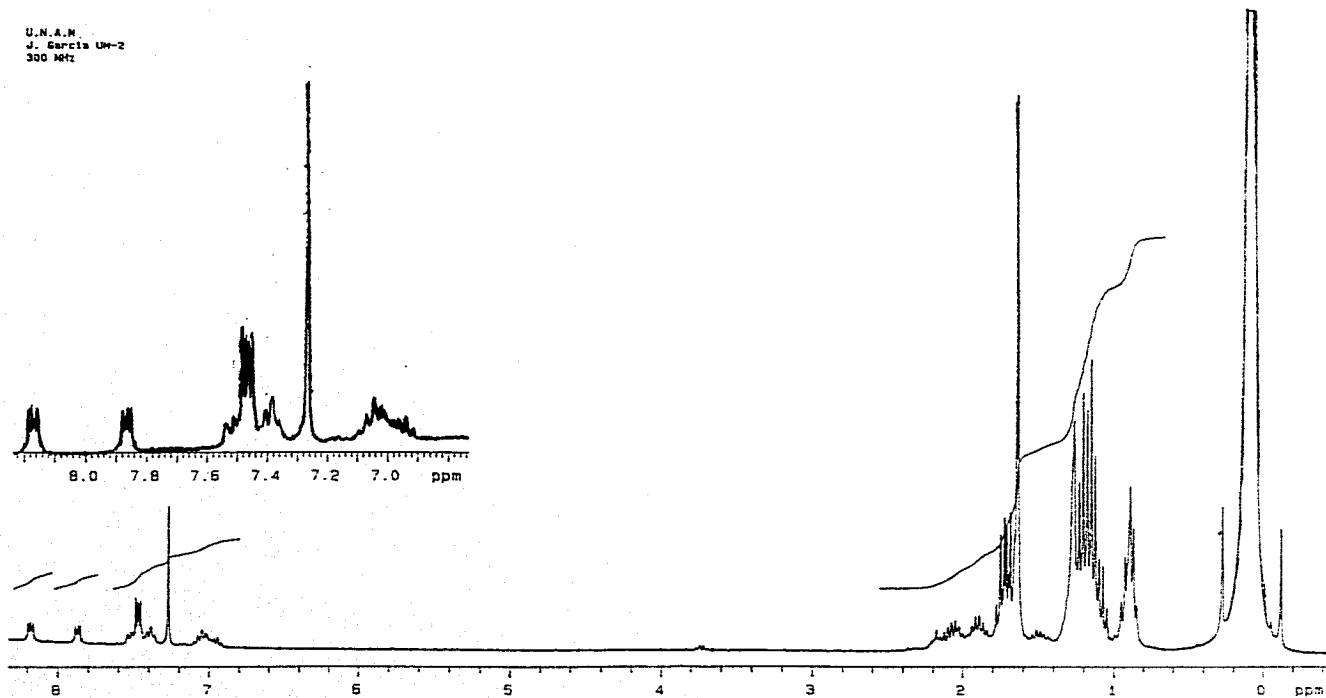


Apéndice IV.2. Reactividad del complejo  $[Pt(SC_6H_4)(PEt_3)_2]$  con  
KOH/EtOH. Espectroscopía de gases-masas.

**Apéndice V. Reactividad de los tiometalociclos con monóxido de carbono**



U.N.A.M.  
J. Garcia Ur-2  
300 Mc



Apéndice V.1. Reactividad del complejo  $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_9)(\text{PEt}_3)_2]$  con CO.  
Espectroscopía de  $^1\text{H}$ .