



00572
42E^d

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

TESIS

EFECTO DEL LIGANTE P-DONADOR Y ALÚMINA EN

LA REACCIÓN DE HDS DE TIOPLATINACICLOS.

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS
(QUÍMICA INORGÁNICA)

PRESENTA:

GRACIELA PICAZO PECHE

MÉXICO D. F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

271570



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: Dr. Armando Cabrera Ortíz.

VOCAL: Dr. Hugo Torrens Miquel

SECRETARIO: Dra. Ma. de Jesús Rosales Hoz

PRIMER SUPLENTE: Dr. Plinio Jesús Sosa Frenández.

SEGUNDO SUPLENTE: Dra. Martha Elena Sosa Torres.

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

**División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química.
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
Universidad Nacional Autónoma de México.**

Asesor: Dr. Juventino J. García Alejandre.

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a horizontal line at the bottom, positioned above a solid horizontal line.

Sustentante: Graciela Picazo Peche.

A handwritten signature in black ink, featuring a large, stylized initial 'G' and a horizontal line at the bottom, positioned above a solid horizontal line.

A mis padres:

Con el cariño de siempre y para siempre

A mis hermanos:

Chucho, Estela, Ale, Chepa

Licha, Vita, Viky, Martha

A todos aquellos que de una u otra forma

contribuyeron a la realización de este trabajo

Agradecimientos:

Deseo agradecer especialmente al Dr. Juventino por su oportuna dirección en este trabajo de tesis. Por su amistad y por todo lo que he aprendido de él durante todos estos años.

A todos los del laboratorio 304, por la amistad y el apoyo que me brindaron, en especial a Jorge Morgado por sus oportunos comentarios.

Así mismo deseo agradecer los comentarios de los sinodales, ya que enriquecieron este trabajo.

Tabla de Abreviaturas

BF	Bifenilo (C ₁₂ H ₁₀)
BT	Benzotiofeno (C ₈ H ₆ S).
cod	ciclooctadieno(C ₈ H ₁₂)
Cp*	Pentametilciclopentadienilo (C ₅ Me ₅).
DBT	Dibenzotiofeno (C ₁₂ H ₈ S).
dd	doble de dobles.
dmpe	Me ₂ PCH ₂ CH ₂ PMe ₂
<i>difos</i>	(C ₆ H ₅) ₂ PCH ₂ CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂
HDS	Hidrodesulfuración.
Hz	Hertz.
m	multiplete.
PEt ₃	Trietilfosfina (C ₆ H ₁₅ P).
PCy ₃	Triciclohexilfosfina (C ₁₈ H ₃₀ P).
PMe ₃	Trimetilfosfina (C ₃ H ₉ P).
P(OPh) ₃	Trifenilfosfito (C ₁₈ H ₁₅ O ₃ P).
P(O ⁱ Pr) ₃	Triisopropilfosfito (C ₉ H ₂₁ O ₃ P).
P(OEt) ₃	Trietilfosfito (C ₆ H ₁₅ O ₃ P).
ppm	partes por millón.
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
s	singulete.
t	triplete
td	triplete dobleteado.
T	Tiofeno (C ₄ H ₄ S).
THF	Tetrahidrofurano (C ₄ H ₈ O).
<i>Trifos</i>	[MeC-{CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂ } ₃].

INDICE

	pag.
INTRODUCCIÓN	
OBJETIVOS	
HIPÓTESIS	
I.- ANTECEDENTES	
1.1 Hidrodesulfuración	7
1.2 Activación de tiofenos con complejos de metales de transición	10
1.3 Desulfuración completa	14
1.4 Alúmina como soporte en catálisis de HDS	16
1.5 Influencia de componentes ácido-base en HDS.	18
1.6 Ligantes P-donador	20
II.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
2.1 Obtención de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PMe}_3)_2]$	23
2.2 Reacciones de intercambio de fosfinas	24
2.3 Reacciones de HDS	43
III.- CONCLUSIONES	54
IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	
4.1 Síntesis de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PMe}_3)_2]$	56
4.2 Reacciones de intercambio	57
4.3 Reacciones de hidrodesulfuración	59
V.- BIBLIOGRAFÍA	61
VI.- ANEXOS	65

INTRODUCCIÓN

El hidroprocesamiento del petróleo representa uno de los procesos químicos a mayor escala en el mundo ya que con éste son removidas impurezas tales como N, S, y metales pesados¹, las cuales podrían afectar en etapas posteriores el proceso de refinamiento. En particular el remover azufre es comúnmente conocido como hidrodesulfuración (HDS), y consiste en la transformación de los compuestos azufrados en H₂S y los hidrocarburos correspondientes. Esta reacción es típicamente catalizada por sulfuros metálicos depositados en un soporte, el sistema usualmente empleado a nivel mundial es MoS₂/Al₂O₃.

Aunque la reacción de HDS es fundamental en el tratamiento del petróleo, se conoce muy poco acerca de los pasos elementales involucrados en dicho proceso a nivel molecular y consecuentemente un gran número de estudios están enfocados en determinar el mecanismo de la reacción, la naturaleza de los sitios activos y la estructura de los catalizadores empleados, con el fin de obtener nuevos y mejores catalizadores.

De la diversidad de compuestos azufrados conocidos, las moléculas tiofénicas son particularmente abundantes y las más difíciles de degradar^{2,3}, por lo cual los potenciales catalizadores para HDS son primero probados con modelos tiofénicos. Desde hace algunos años se han reportado diferentes formas y estrategias para activar moléculas tiofénicas y su posterior desulfuración⁴⁻⁶, en nuestro grupo de trabajo se ha descrito la inserción de Pt en el enlace C-S de anillos tiofénicos (T, BT y DBT), para producir los respectivos tioplatinaiclos^{7,8}, los cuales descomponen con reactivos próticos o bien con una fuente de hidruros, para obtener las fracciones orgánicas correspondientes; como el caso del

tioplatinacilo derivado del DBT ($[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_4\text{S})(\text{PEt}_3)_2]$), el cual produce 2-feniltiofenol o bifenilo, productos principales observados en la HDS de dibenzotiofeno.

Considerando lo anterior, en este trabajo se estudió el efecto de ligantes P-donador en las reacciones de hidrosulfuración (HDS) de tioplatinacilos del tipo: $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{DBT})(\text{PR}_3)_2]$, obtenidos a partir de las reacciones de intercambio entre el complejo $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ y los ligantes $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ o bien entre $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{DBT})(\text{PMe}_3)_2]$ y el ligante bidentado *difos*.

Así también se estudió la influencia, en las reacciones de HDS de dichos complejos, de las propiedades ácidas y básicas de la alúmina, la cual es frecuentemente utilizada como soporte en catálisis heterogénea y de la cual se sabe contribuye de manera importante en la actividad de los catalizadores empleados en HDS. De este modo, se busca colaborar en el entendimiento de alguna de las etapas involucradas en el mecanismo de la reacción de HDS.

OBJETIVOS

Objetivo General:

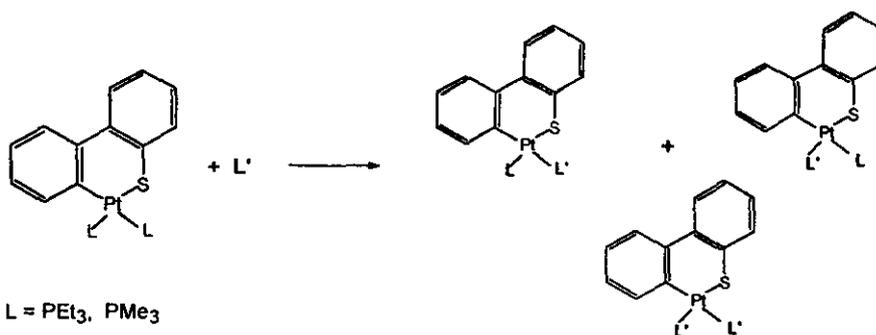
- * Estudiar el efecto de ligantes P-donador en reacciones de hidrodesulfuración de tioplatinaciclos del tipo $[\text{Pt}(\text{C,S-DBT})(\text{PR}_3)_2]$, así como la posible influencia de sitios ácidos o básicos de la alúmina, en dichas reacciones.

Objetivos Específicos:

- * Obtener nuevos tioplatinaciclos a partir de reacciones de intercambio entre el complejo $[\text{Pt}(\text{C,S-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ y los ligantes PR_3 (R= OEt, OPh, O'Pr), así como también entre $[\text{Pt}(\text{C,S-DBT})(\text{PMe}_3)_2]$ y *difos*.
- * Estudiar la influencia de ligantes P-donador en reacciones de HDS de tioplatinaciclos.
- * Estudiar la influencia de sitios ácidos o básicos presentes en la alúmina, en reacciones de HDS de tioplatinaciclos.

HIPÓTESIS

- * De las reacciones de intercambio entre tioplatinaciclos conocidos y diferentes ligantes P-donador ($\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ y *difos*), se propone la formación de nuevos tioplatinaciclos de acuerdo con la siguiente reacción general:



$L = \text{PEt}_3, \text{PMe}_3$

$L' = \text{P}(\text{OPh})_3, \text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3, \text{P}(\text{OEt})_3, \text{difos}$.

- * Por otra parte, al tener uno o dos ligantes fosfito presentes en el tioplatinaciclo, se espera una variación en los rendimientos de la hidrodesulfuración de éste. Así mismo la presencia de sitios ácidos o básicos en el medio de reacción podría contribuir en la etapa de hidrogenación, para llevar a cabo la desulfurización completa.

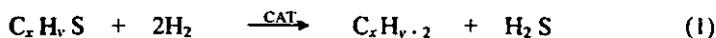
I ANTECEDENTES

I.1 Hidrodesulfuración (HDS).

El hidroprocesamiento del petróleo crudo es un importante proceso en la industria de refinación cuyo propósito es remover nitrógeno, azufre y metales residuales, por el tratamiento del crudo con hidrógeno a presiones y temperaturas altas sobre un catalizador^{1,2}. La eliminación de estas impurezas es necesaria por tres principales razones:

- i) La protección de catalizadores usados en otras etapas del proceso de refinamiento.
- ii) El abatimiento de emisiones de NO_x y SO_x, principales causantes de la lluvia ácida, que podrían producirse de la combustión de algunos productos de refinación.
- iii) Mejoramiento de las propiedades de los productos finales (color, olor, estabilidad, entre otras), resultantes del refinamiento.

En particular, el remover azufre es conocido como hidrodesulfuración (HDS) y consiste en la transformación de los compuestos organo-azufrados, en sulfuro de hidrógeno (H₂S) y los correspondientes hidrocarburos (ec. 1).



Los catalizadores utilizados industrialmente en el proceso de HDS son a base de sulfuro de molibdeno MoS₂, soportado en alúmina Al₂O₃, con la adición de algún promotor comúnmente Co o Ni^{2,3}. La accesibilidad y bajo costo del molibdeno hacen a éste, el catalizador de mayor uso a nivel industrial, aunque una alta actividad catalítica es observada por otros metales, especialmente Rh, Ir, Ru, Os, Pd, Pt y Ni⁹ (algunos de éstos han sido empleados como promotores^{9c}).

Aunque el petróleo crudo contiene una gran variedad de tioles, dialquil y diaril sulfuros, disulfuros y tiofenos (figura 1.1), estos últimos son los que presentan una mayor resistencia a la desulfuración³, por esta razón los potenciales catalizadores para HDS son primero probados con modelos tiofénicos tales como tiofeno (T), benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT).

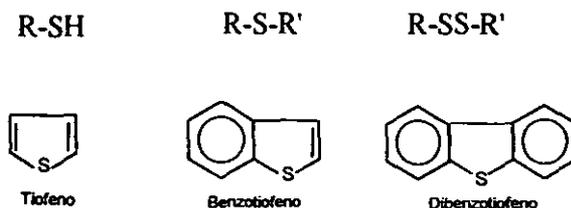


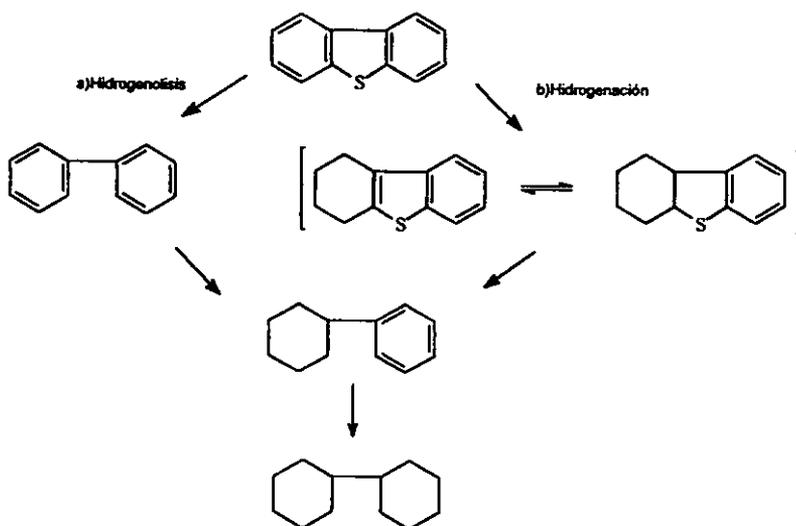
Figura 1.1: Principales compuestos azufrados que se encuentran en el petróleo crudo.

Para el desarrollo de nuevos catalizadores y la optimización del proceso de HDS se requiere del estudio de las reacciones involucradas en dicho proceso, ya que a pesar de su importancia industrial existen muchos aspectos que aún son desconocidos en relación a la catálisis, por ejemplo: el efecto del soporte del catalizador, la fase activa del mismo y el papel del promotor.

En los últimos años se han venido desarrollando una nueva generación de catalizadores¹⁰ para mejorar la eficiencia de la reacción de HDS, para lo cual, se han realizado un gran número de estudios con modelos homogéneos, ya que éstos han contribuido substancialmente a mejorar el entendimiento de algunos aspectos fundamentales relacionados con las interacciones de metales de transición a substratos tiofénicos, además muchos tipos de reacciones entre complejos organometálicos y tiofenos ocurren también en la superficie de catalizadores

heterogéneos y el entendimiento mecanístico obtenido en disolución puede ser aplicado para elucidar el fenómeno en superficies.

En el caso de tiofenos, han sido propuestas dos principales rutas para la hidrodesulfuración^{4,6,10}: hidrogenólisis e hidrogenación, descritas para DBT en el esquema I. Aunque aún es poco claro como estos substratos inicialmente se enlazan a la superficie del catalizador, se han presentado evidencias que soportan ambas rutas, por un lado la necesaria hidrogenación del anillo antes de la ruptura del enlace C-S y por otro lado la posibilidad de eliminación del azufre sin previa hidrogenación.

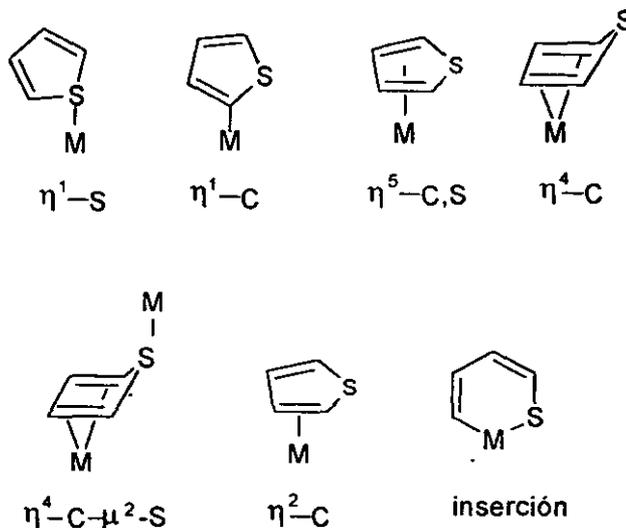


Esquema I: Rutas propuestas para la HDS de DBT. a) Eliminación directa del azufre para formar bifenilo (Hidrogenólisis) y b) Eliminación de la insaturación de uno de los anillos aromáticos (Hidrogenación), para después formar el correspondiente ciclohexilbeneno

I.2 Activación de tiofenos con complejos de metales de transición.

I.2.1 Coordinación de tiofenos.

En pocos años la química de coordinación de tiofenos se ha desarrollado rápidamente. De acuerdo con la estructura que se conoce para el tiofeno^{10b,11}, existe una deslocalización de los electrones π , lo cual confiere un cierto carácter aromático al anillo tiofénico; sin embargo los sitios más probables de coordinación son el átomo de S y los enlaces C=C, donde la densidad electrónica esta presumiblemente concentrada. La coordinación a través de estos sitios es conocida, además de algunas otras formas de coordinación a centros metálicos o cúmulos metálicos que se han identificado o propuesto en los últimos años^{11b,5b}. Un resumen de estos tipos de coordinación del tiofeno están representados en el esquema II.



Esquema II: Tipos de coordinación de tiofeno

En el caso de BT y DBT también se conoce la coordinación η^6 a través del anillo bencénico y se espera que esto de como resultado la activación de este anillo hacia ataques nucleofílicos. Pocos ejemplos de coordinación η^6 han sido caracterizados, algunos de éstos son: $[(\eta^6\text{-BT})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ¹² y $[(\eta^6\text{-BT})\text{MCP}^*]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)¹³ (Figura 1.2), sin embargo aún no hay evidencia de que este tipo de coordinación promueva reacciones que resulten en la desulfuración completa, pero éstos pueden ser precursores intermediarios de la inserción en el enlace C-S.

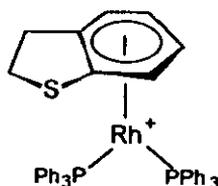


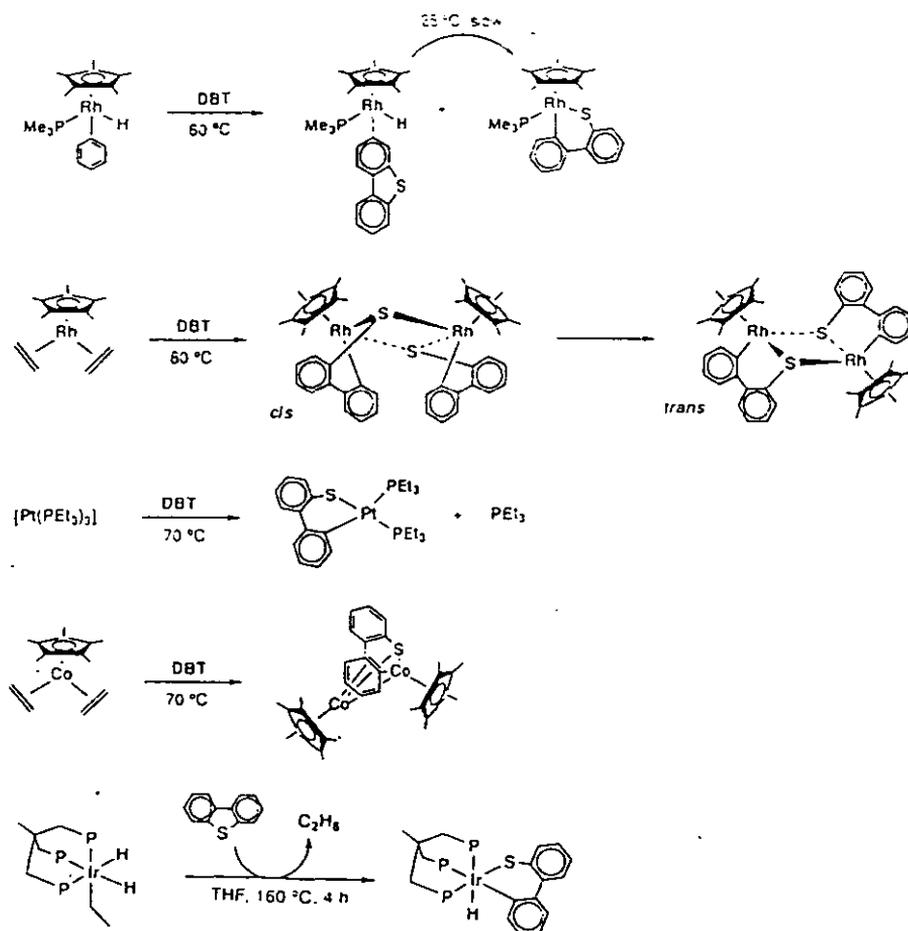
Figura 1.2: Coordinación η^6 - BT

1.2.2 Inserción de un metal en el anillo de tiofeno

Una manera en la que se lleva a cabo la apertura del anillo tiofénico es cuando un centro metálico se inserta vía adición oxidativa en el enlace C-S del tiofeno o un derivado, obteniéndose así el respectivo tiometalaciclo. El primer ejemplo de inserción de un metal en el enlace C-S de un tiofeno fue reportado por Stone y colaboradores en 1960¹⁴, ellos obtuvieron el producto de inserción en la reacción de DBT con $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$.

En general se ha observado que la apertura del anillo de tiofeno se puede llevar a cabo por diferentes rutas; los procedimientos más comunes involucran la interacción directa de fragmentos metálicos ricos en electrones con el tiofeno deseado, es decir, fragmentos como:

[(triphos)MH] (M= Rh, Ir.)^{6,15,16}, [Cp*Rh-(PMe₃)]¹⁷, [Pt(PEt₃)₃]⁷, [Fe(dmpe)₂]¹⁸, [Ir(PMe₃)₃]¹⁹, [Cp₂W]²⁰ ó [Tp*Rh(PMe₃)]²¹ o la adición de nucleófilos²² o electrófilos²³ a complejos η¹- o η⁵-tiofeno, además de otras alternativas. Algunos ejemplos de inserción en el enlace C-S de DBT se muestran en el esquema III.



Esquema III: Algunos ejemplos de inserción en el enlace C-S para DBT.

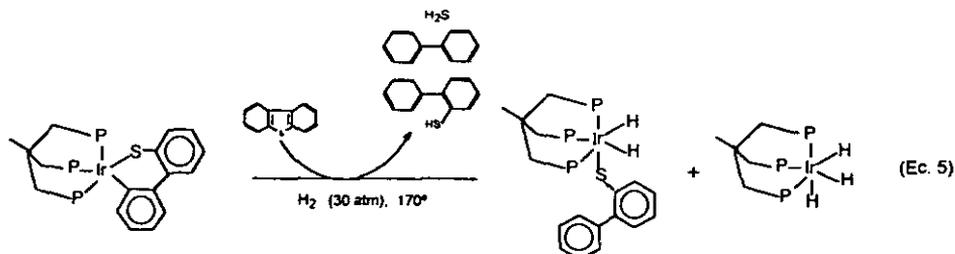
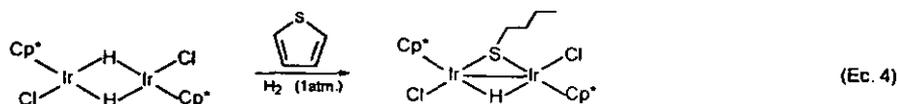
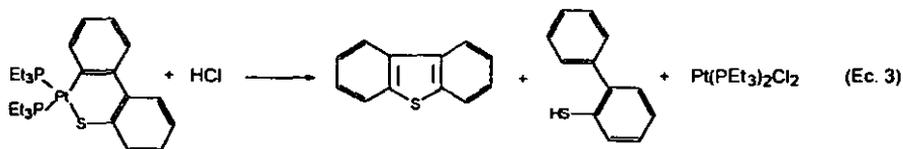
1.2.3 Hidrogenólisis

La hidrogenólisis de tiofenos a tioles es una reacción de gran importancia en el proceso de HDS (ec. 2), en particular porque los tioles al igual que los tioéteres pueden ser eficientemente desulfurizados sobre catalizadores convencionales bajo condiciones de reacción relativamente suaves.



A diferencia de la inserción C-S, la conversión de tiometalaciclos a complejos tiolato vía la descomposición del enlace M-C, seguida eventualmente por la formación de tioles libres es una reacción poco común.

Estequiométricamente la reacción procede vía protonólisis^{24,8} o hidrogenación de tiometalaciclos²⁵ (ec. 3 y 4) y catalíticamente se conoce únicamente la propuesta reportada recientemente por Bianchini y colaboradores para $[(\text{trifos})\text{MH}]$ ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$)^{6,13} (ec.5).



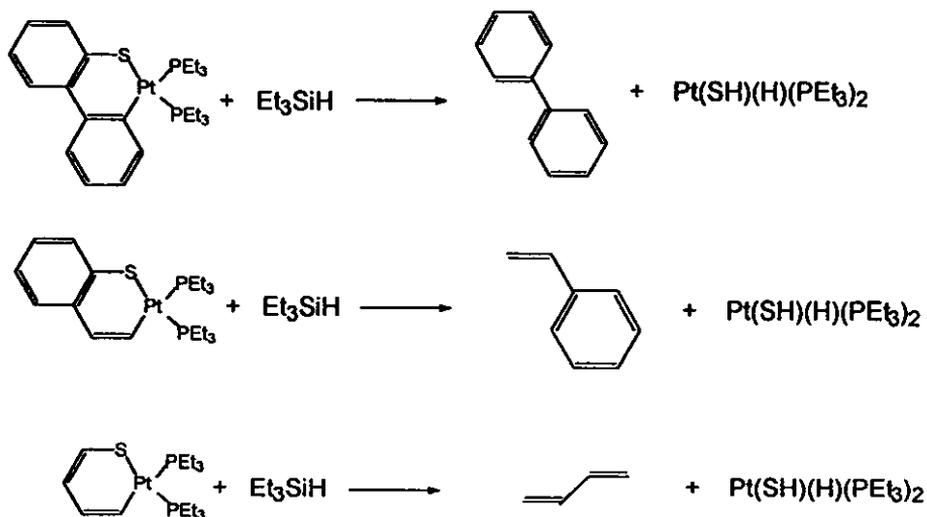
1.3 Desulfuración Completa

1.3.1 Desulfuración estequiométrica:

Aunque han sido reportadas un gran número de aperturas del anillo por adición oxidativa, en muchos casos, las subsecuentes reacciones no conducen a la desulfuración completa.

Recientemente Curtis²⁶, Angelici²⁷, Rauchfuss²⁸, Jones^{25b,c} y Bianchini^{25a} han informado diversas reacciones de hidrodeshulfuración de tiofenos por complejos polinucleares. En contraste se han observado pocos ejemplos usando especies mononucleares, sin embargo en estos casos es requerida una fuente externa de átomos de hidrógeno para llevar a cabo la etapa de desulfuración, como en el caso del complejo $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{cod})]$, el cual es capaz de hidrodeshulfurar DBT a bifenilo en condiciones de hidrólisis ácida^{29a} o bien con LiAlH_4 en THF ^{29b}.

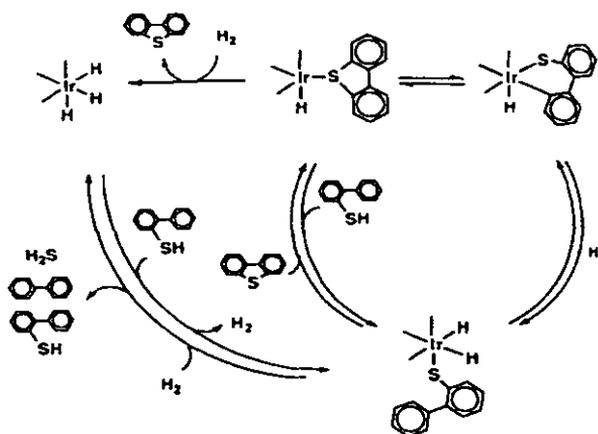
Así también los tioplatinociclos, $[\text{Pt}(\text{SC}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$, $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_6)(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$, obtenidos por la reacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con el tiofeno apropiado, son hidrodeshulfurados por reactivos liberadores de hidruros (Et_3SiH , NaBH_4 , Red-Al^{E} o LiAlH_4)⁷, en reflujo de tolueno, para producir bifenilo, estireno y etilbenceno o butadieno y butanos respectivamente (esquema IV). La formación de un platino-tiol $[\text{PtH}(\text{PEt}_3)_2(\text{SH})]$, invariablemente acompaña todos estos procesos de hidrodeshulfuración. Para estas reacciones se propone un mecanismo en dos etapas: primero la ruptura del enlace Pt-C y después la descomposición del enlace remanente C-S.



Esquema IV: Reacciones de HDS con EtSiH.

1.3.2 Desulfuración catalítica:

Bianchini y Sánchez-Delgado^{24,30} han observado que el DBT bajo condiciones de HDS homogénea, produce bifenilo y H₂S en presencia de cantidades catalíticas del complejo [(trifos)(H)Ir(C,S-C₁₂H₈S)], con hidrógeno (30 atm.) en THF a 170°C. Aunque el sistema es sumamente limitado en terminos catalíticos, la reacción es especialmente interesante porque algunos de los detalles mecanísticos son conocidos, además se muestra también que el hidrógeno puede descomponer el enlace C-S de un ligante tiolato insaturado, derivado de la hidrogenólisis de DBT. Con lo anterior se tiene cierta evidencia de que la desulfuración no necesariamente requiere la preliminar hidrogenación del anillo bencénico del dibenzotiofeno. El ciclo de reacción propuesto por Bianchini y colaboradores se representa en el esquema V.

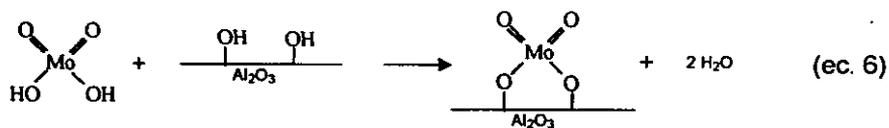


Esquema V: Ciclo para la HDS de DBT.

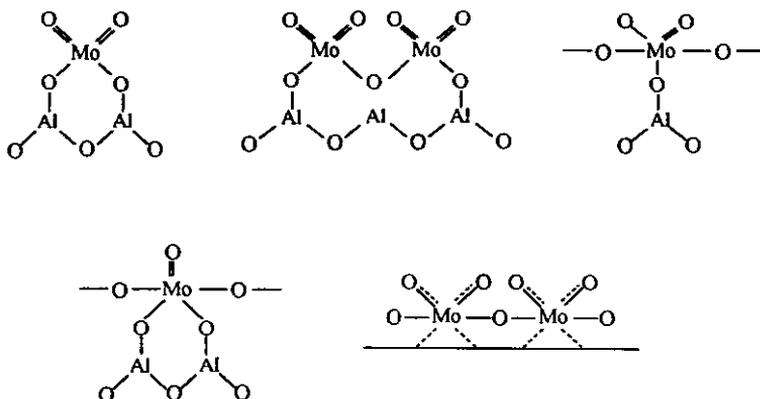
1.4 Alúmina como soporte en catálisis de HDS.

Hasta años recientes, se había puesto muy poca atención en el papel del soporte empleado para la catálisis en HDS, sin embargo había sido reconocido desde los primeros estudios relacionados con catalizadores de CoMo o NiMo/Al₂O₃, que la alúmina no es un soporte inerte³¹.

Una de las más importantes propiedades de la alúmina es la de mantener una alta dispersión de los ingredientes activos en su superficie^{31,32}, esto es posible debido a los diferentes grupos aniónicos hidroxilo presentes en la alúmina³³, los cuales interaccionan fuertemente con óxidos metálicos durante la calcinación (ec. 6), provocando una alta dispersión del óxido en la superficie³².



Después de las etapas de secado y calcinación las especies probables (para óxidos de molibdeno) obtenidas en la superficie, pueden ser representadas esquemáticamente por las siguientes estructuras³⁴:



Debido a la necesidad de desarrollar nuevos y mejores catalizadores para el hidroprocesamiento se han estudiado otros soportes como: carbón, sílica, zeolita, óxidos de titanio o circonio, etc.^{31,34-36}, sin embargo el continuo uso de la alúmina puede ser atribuido a su singular textura y propiedades mecánicas, además de su relativamente bajo costo. Otro factor importante es la habilidad de la alúmina, para regenerar la actividad catalítica después de usarse bajo condiciones de hidrotratamiento.

Por otra parte también existe controversia en si los iones del promotor, Co o Ni en particular, pueden reaccionar con el soporte y ocupar sitios octaédricos o tetraédricos en las

capas externas del catalizador o aún, formar especies como CoAl_2O_4 (NiAl_2O_4) dependiendo de las condiciones de preparación, ésta es sin embargo un área donde poco se ha investigado³¹.

1.5 Influencia de componentes ácido-base en HDS.

Con el fin de incrementar la actividad de los catalizadores para HDS, en ocasiones algunos aditivos son incorporados durante la preparación de éstos, con la finalidad de modificar o aumentar el número de sitios activos en la superficie del catalizador.

F. Massoth³⁷ y su grupo observaron que algunos aditivos que sirven como precursores de óxidos de alta basicidad como NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, producen una apreciable disminución de la actividad del catalizador en HDS. Ésta disminución se atribuye a que la impregnación de la alúmina con este tipo de aditivos causa la pérdida de algunos de los grupos hidroxilo presentes en la misma; además se ha visto que a concentraciones superiores a 2.5% de iones sodio, prácticamente todos estos grupos $-\text{OH}$ son eliminados^{34b}. Otro factor probable para la disminución de la actividad es la interacción del Mo con el aditivo para formar un molibdato estable como CaMoO_4 , el cual se ha observado no es activo³⁴. La misma disminución en la actividad de HDS (y en hidrogenitrificación (HDN)), fue observada por Z. Sarbak al incorporar iones sodio o magnesio en el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ³⁸.

Aditivos que producen óxidos básicos u óxidos anfótericos como: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ^{37,38}, decrecen en menor grado la actividad catalítica, lo cual se atribuye principalmente al debilitamiento de las interacciones del Mo con el soporte, resultando en una disminución de la dispersión del Mo.

Al agregar aditivos que contienen iones F^- y Cl^- se observa un incremento en la actividad de los catalizadores de HDS^{37,40}, esto probablemente es debido al efecto electroattractor de dichos iones, el cual incrementa la acidez de Lewis de sitios asociados al Mo en la superficie del catalizador. El efecto parece ser únicamente para halógenos ya que en el caso de NH_4HPO_4 el efecto es mínimo y con H_3BO_3 incluso existe una disminución considerable de la actividad³⁹.

Así mismo se sabe que la distribución y naturaleza de las especies activas formadas en la superficie de un catalizador están fuertemente determinadas por el proceso ocurrido durante la impregnación y secado del mismo, a concentraciones mayores a 5% de aditivo se ha observado en todos los casos una pérdida casi total de la actividad, esto se supone es debido a que todos los sitios activos son cubiertos por el aditivo³⁷.

Por otro lado, también se ha modificado la acidez del soporte empleando mezclas sílica-alúmina o zeolitas, las cuales han mostrado tener una gran acidez comparadas con la alúmina convencional³¹. En la mayoría de los casos estudiados con zeolitas, se ha observado un aumento en el número de sitios ácidos así como también un aumento inicial en la HDS⁴¹, sin embargo estos catalizadores se desactivan rápidamente sobre todo cuando la reacción es realizada a presión atmosférica, la desactivación es atribuida al depósito de coque, inducido por los sitios ácidos presentes en las zeolitas^{41,42}.

Por otro lado para el 4,6-dimetildibenzotiofeno se ha visto que la actividad de HDS es considerablemente mayor en presencia de zeolitas como soporte del catalizador, aunque en este caso se ha propuesto ocurre una isomerización a través de un mecanismo ácido⁴³, hacia el 3,6-dimetildibenzotiofeno el cual es menos difícil de hidrodesulfurar.

1.6 Ligantes P-donador

Los ligantes fosfina (PR_3) han sido de gran importancia en estudios de catálisis homogénea que involucra complejos de metales transición y ligantes donadores por fósforo, ya que éstas constituyen una de las pocas series de ligantes en las cuales, las propiedades estéricas y electrónicas pueden ser alteradas de una manera sistemática y predecible en un amplio intervalo, variando los grupos R unidos a fósforo.

1.6.1 Propiedades donador-aceptor:

Una reconocida característica de las fosfinas es su basicidad análoga a la de las aminas ya que al igual que éstas últimas las fosfinas tienen un par libre en el átomo central que puede ser donado al metal, además a diferencia de las aminas las fosfinas pueden ser π -ácidas en una extensión que depende de la naturaleza de los grupos R unidos al átomo de fósforo. Para alquil fosfinas la acidez π es muy débil mientras que para aril, dialquilamino y grupos alcoxi, la acidez π es sucesivamente más efectiva, en el caso extremo de PF_3 la acidez π es considerada casi tan grande como para CO^{44} .

Tolman y colaboradores clasificaron por un método sencillo, las propiedades donador-aceptor de una serie de ligantes donadores por fósforo, basándose en la frecuencia ν_{CO} del carbonilo en los compuestos $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$, donde L es el ligante con el átomo de fósforo (PR_3)^{45,46b}. Sus datos mostraron que reemplazos sucesivos de un ligante por otro causaba cambios en incrementos constantes de las frecuencias ν_{CO} observadas, esto debido a la distinta capacidad σ -donador de los diferentes ligantes fosforados. Algunos de sus resultados se muestran en la gráfica I, en la cual el parámetro electrónico está representado por las

sustituyentes R del fósforo, por ejemplo el número máximo usual de fosfinas que pueden enlazarse es dos para PCy_3 o $P(Pr)_3$, tres o cuatro para PPh_3 y cinco o seis para PMe_3 .

El criterio más ampliamente usado para determinar el espacio ocupado por un ligante es el llamado ángulo de cono (Θ), el cual fue determinado por C.A.Tolman⁴⁶ y se define para ligantes simétricos (los tres sustituyentes iguales) como el ángulo apical de un cono cilíndrico, cuyo origen se encuentra a 2.28 Å del átomo de fósforo y cuyos lados tocan tangencialmente las superficies de Van der Waals de los átomos exteriores de los sustituyentes (fig. 1.3).

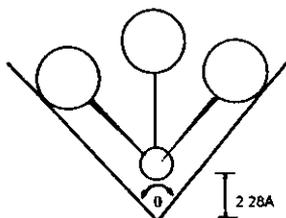


Figura 1.3 : Definición geométrica de ángulo de cono.

En los casos que fue difícil determinar el ángulo de cono con modelos (p.ej. PCy_3), los valores fueron determinados empleando las constantes de disociación K_d .



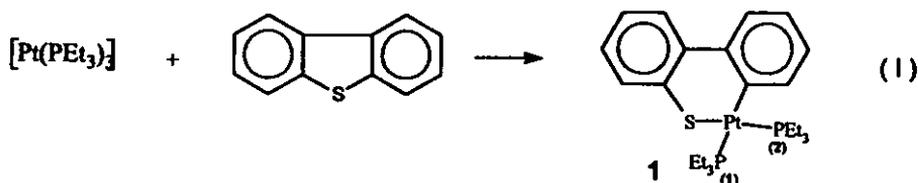
Posteriormente se han hecho modificaciones o propuesto nuevos métodos para determinar el tamaño de estos ligantes pretendiendo obtener valores más cuantitativos⁴⁷, no obstante los valores de ángulos de cono determinados por C.A. Tolman, son una buena herramienta para determinar cualitativamente el efecto estérico de las fosfinas. Algunos de estos ángulos (Θ) se muestran en el eje horizontal de la gráfica I.

II. Resultados y Discusión

II.1 Obtención de $[Pt(C,S-C_{12}H_8S)(PEt_3)_2]$ y $[Pt(C,S-C_{12}H_8S)(PMe_3)_2]$

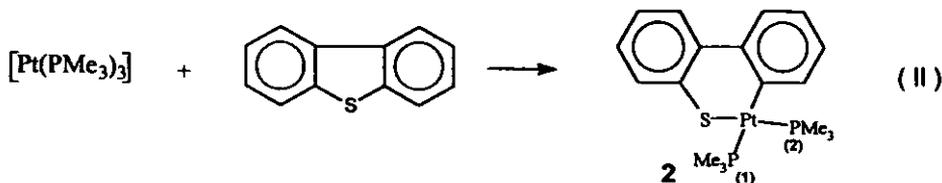
A partir de los complejos $[Pt(PEt_3)_3]^{48}$ y $[Pt(PMe_3)_3]^{49}$ se obtuvieron los tioplatinaciclos $[Pt(C,S-C_{12}H_8S)(PEt_3)_2]$ (1) y $[Pt(C,S-C_{12}H_8S)(PMe_3)_2]$ (2) derivados del DBT^{7,50}.

a) Obtención de $[Pt(C,S-C_{12}H_8S)(PEt_3)_2]$ (1):



El complejo (1) se preparó de acuerdo a lo representado en la reacción I, el producto resultante es un sólido de color amarillo el cual fue purificado por cromatografía en columna (ver sección experimental), la caracterización de este producto se realizó por RMN de 1H y ^{31}P (Anexos A.1 y A.2 respectivamente). En ^{31}P se observan dos pseudotriplettes asignados a cada uno de los átomos de fósforo no equivalentes del compuesto de inserción, además los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento obtenidos (Tabla 2.1), concuerdan con los reportados previamente para este tioplatinaciclo⁷.

a) Obtención de $[Pt(C,S-C_{12}H_8S)(PMe_3)_2]$ (2):



De la misma forma que con 1, se preparó el complejo $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S})(\text{PMe}_3)_2]$ (2) conforme a la reacción II, el producto obtenido en esta ocasión es un sólido color marfil, el cual se purificó por cromatografía en columna (ver sección experimental) y también se caracterizó por RMN de ^1H y ^{31}P (Anexo B.1 y B.2 respectivamente). Los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento (Tabla 2.1), se compararon con los ya reportados⁵⁰ y con base en esto se determinó que el producto obtenido es el tioplatinaciclo correspondiente de DBT.

Complejo	Asignación	NMR ^{31}P ^a δ (ppm), J (Hz)
1	P ₁	7.5 (d, $J(\text{Pt}-\text{P}) = 1777$, $^2J(\text{P}-\text{P}) = 14$)
	P ₂	11.6 (d, $J(\text{Pt}-\text{P}) = 3272$, $^2J(\text{P}-\text{P}) = 14$)
2	P ₁	-19.5 (d, $J(\text{Pt}-\text{P}) = 1708$, $^2J(\text{P}-\text{P}) = 23$)
	P ₂	-17.6 (d, $J(\text{Pt}-\text{P}) = 3190$, $^2J(\text{P}-\text{P}) = 23$)

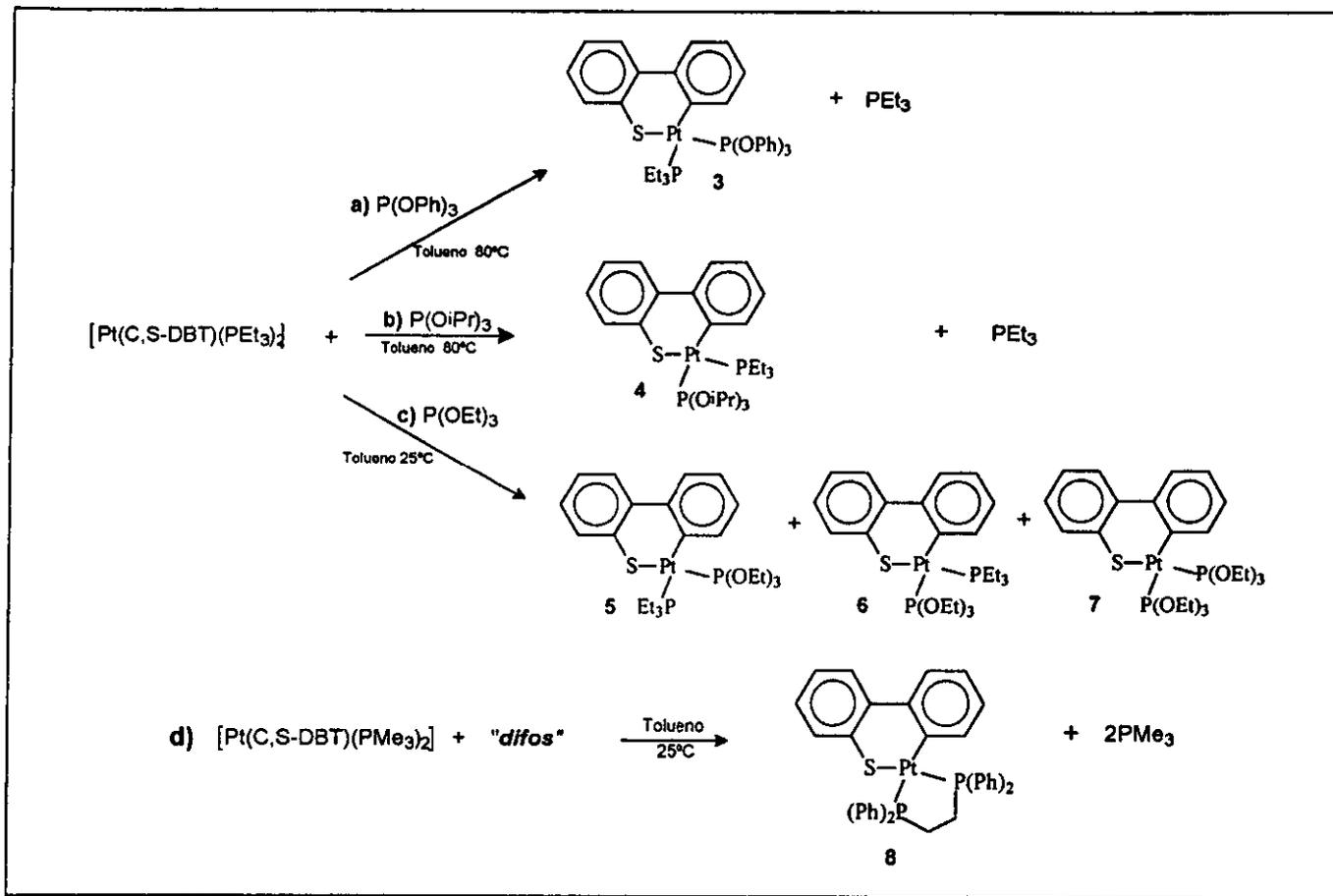
^a NMR ^{31}P en CDCl_3

Tabla 2.1 : RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S})(\text{PEt}_3)_2]$ (1) y $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S})(\text{PMe}_3)_2]$ (2).

II.2 REACCIONES DE INTERCAMBIO DE FOSFINAS

Con el fin de obtener nuevos tioplatinacilos derivados de DBT, que nos permitieran el estudio de la influencia del ligante P-donador, en la reacción de HDS de estos complejos, se realizaron las reacciones de intercambio entre el complejo ya conocido $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S})(\text{PEt}_3)_2]$ y los ligantes $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, así como también entre $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S})(\text{PMe}_3)_2]$ con el ligante "difos", de acuerdo a lo representado en el esquema VI.

A partir de estas reacciones se obtuvieron los nuevos complejos 3-8 cuyas propiedades físicas se enlistan en la tabla 2.2.



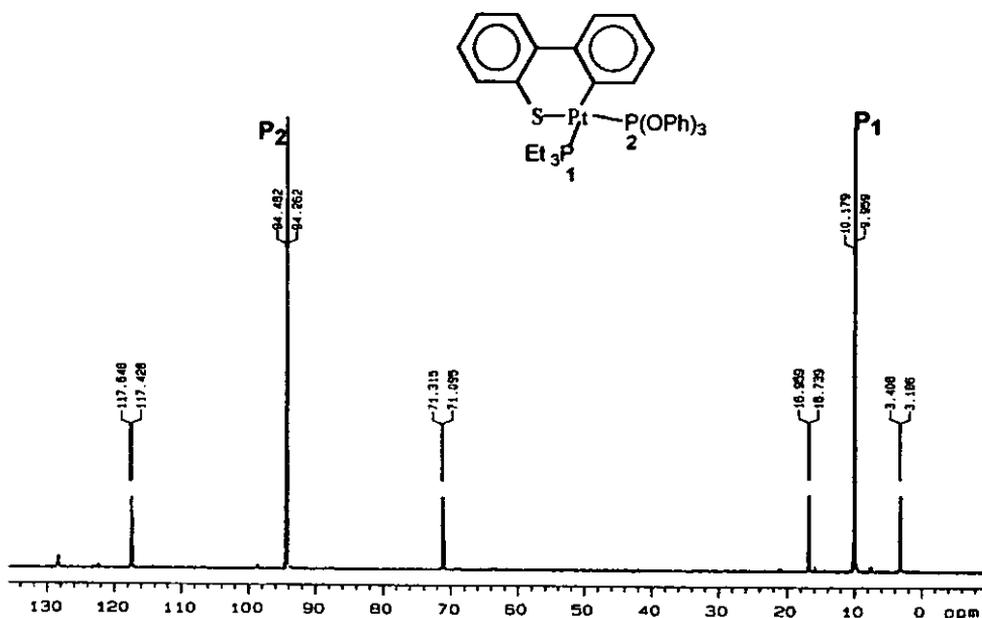
Esquema VI : Reacciones de Intercambio entre $[\text{Pt}(\text{C,S-C}_{12}\text{H}_8)(\text{PEt}_3)_2]$ y a) P(OPh)_3 , b) $\text{P(O}^i\text{Pr)}_3$,
 c) P(OEt)_3 , y d) $[\text{Pt}(\text{C,S-C}_{12}\text{H}_8)(\text{PMe}_3)_2]$ con *difos*.

Complejo	Color	P.M. (g / mol)	P.f. °C	Ion molecular	Análisis elemental
3	marfil	807	150-152	808	Cal.: C 53.53, H 4.70, S 3.96 Obs.: C 53.44, H 4.63, S 3.97
4	amarillo	705	165-167*	706	Cal.: C 45.95, H 6.24, S 4.54 Obs.: C 45.57, H 6.43, S 4.61
5	amarillo	663	101-102	664	Cal.: C 43.43, H 5.73, S 4.82 Obs.: C 42.98, H 5.68, S 5.07
6	blanco	663	109-114	--	Cal.: C 43.43, H 5.73, S 4.82 Obs.: C 42.98, H 5.68, S 5.07
8	marfil	777	241-244*	--	Cal.: C 58.7, H 4.1 Obs.: C 58.2, H 3.9

* Funde con descomposición.

Tabla 2.2 : Datos analíticos y propiedades físicas de los complejos: $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{S-C}_{12}\text{H}_8\text{S})(\text{PEt}_3)_2\text{L}]$, donde $\text{L} = \text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$ (3), $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (4), *trans*- $\text{S}(\text{P}(\text{OEt})_3)_2$ (5), *trans*- $\text{C}(\text{P}(\text{OEt})_3)_2$ (6), y $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{S-C}_{12}\text{H}_8\text{S})(\text{difos})_2]$ (8).

Obtención de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]$ (**3**): De acuerdo con el esquema VI, en la reacción "a", se obtuvo como producto principal el complejo **3** (ver sección IV.2), la caracterización se realizó por diferentes técnicas analíticas como RMN de ^{31}P (Espectro 1), en donde se puede observar la señal asignada al P_1 (*trans*-C) con un desplazamiento químico y constante de acoplamiento (δ 10.06 ppm, $J_{(\text{P}-\text{P})} = 1645$ Hz) similares a los vistos para el complejo **1** (ver tabla 2.1), sin embargo la señal asignada al P_2 (*trans*-S) se ubica ahora a bajo campo (94.3 ppm) con respecto al tioplatinaciclo original, así mismo la constante de acoplamiento Pt- P_2 es mayor en este caso, producto de la capacidad aceptora π del fosfito ($J_{(\text{P}-\text{P})} = 5623$ Hz.). Lo anterior indica que el ligante trifenilfosfito se encuentra en la posición *trans*-S y la fosfina en la posición *trans*-C, en este complejo.



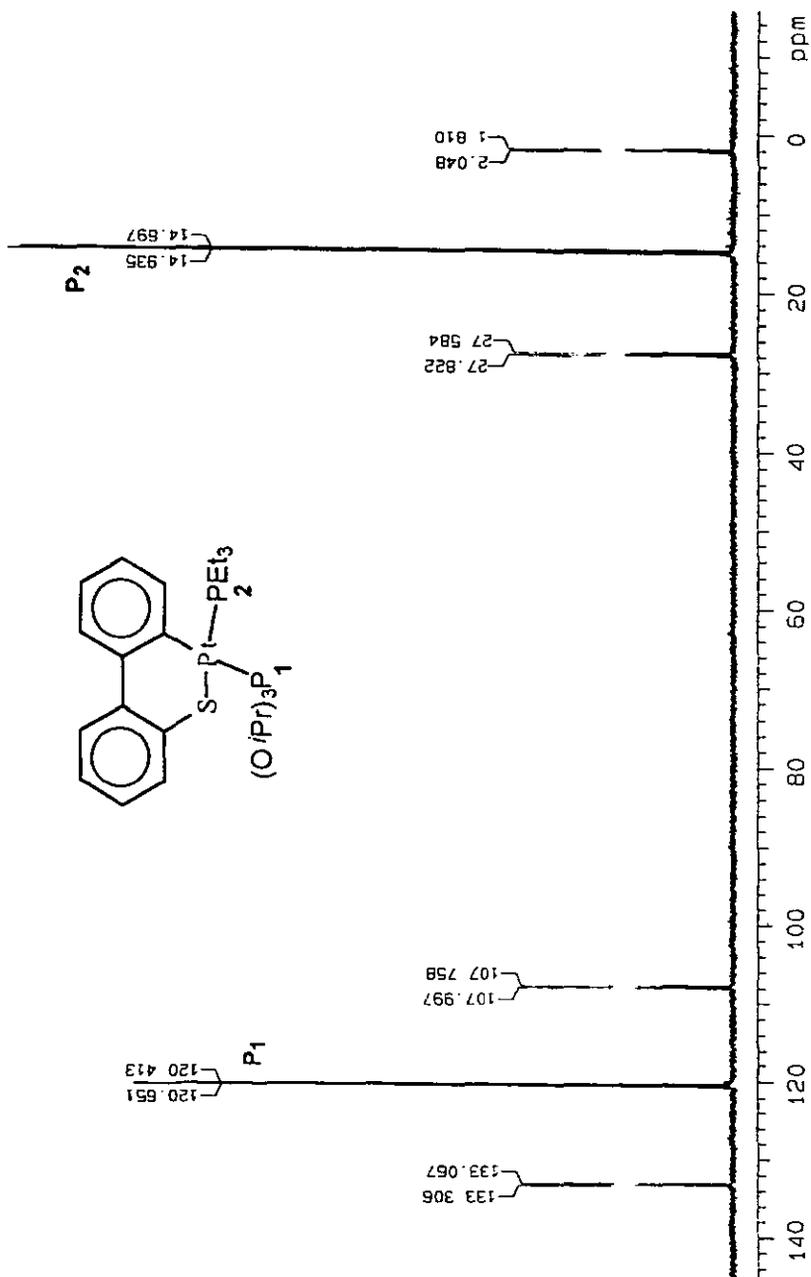
Espectro 1: RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\text{trans}\text{-S P}(\text{OPh})_3\}]$.

Por otra parte en el espectro de RMN de ^1H para este complejo (Anexo C.1), se observan en la zona alifática dos multipletes, los cuales corresponden a metilos y metilenos de una sola trietilfosfina (0.9-1.1 (m, 9H, CH_3) y 1.8-2.1 (m, 6H, CH_2), mientras que en la zona aromática ahora se tiene un grupo de señales que corresponden a los hidrógenos de los anillos bencénicos tanto del trifenilfosfito como del DBT (6.8-7.7 m, 23H arom.).

La estructura propuesta para el complejo $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\text{trans-S P}(\text{O}^i\text{Ph})_3\}]$ (3), fue corroborada por análisis elemental, espectrometría de masas (tabla 2.2) y RMN de ^{13}C (Anexo C.2), las asignaciones de los átomos de carbono se realizó con base en los espectros de DBT libre así como de los tioplatinaciclos 1 y 2 ya reportados⁸, a partir de los cuales se asignaron los carbonos de la parte aromática del tioplatinacilo, los datos de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de ^{13}C se resumen en la tabla 2.9, pag. 41.

Obtención de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3\}]$ (4): Resultados similares a los del tioplatinacilo anterior se consiguieron en la reacción "b" (Esquema VI) en este caso empleando triisopropilfosfito, donde se obtuvo como producto principal el tioplatinacilo 4. En el análisis de RMN ^{31}P (espectro 2), se observa que en este compuesto la fosfina substituida fue la ubicada en la posición *trans* al carbono, ya que la señal asignada al P_1 (*trans*-C) es la que se desplaza a bajo campo (120.5 ppm) y la señal que corresponde al P_2 , permanece similar a la del complejo 1, así mismo la constante de acoplamiento entre el platino y el fósforo de fosfito es característicamente mayor, comparada con la de platino-fosfina (ver tabla 2.8, pag. 40).

Al igual que 3 el producto se caracterizó también por RMN de ^{13}C (Tabla 2.9 y Anexo D.1), ^1H (Anexo D.2) además de análisis elemental y espectrometría de masas (tabla 2.2).



RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de $[Pt(C,S-DBT)(PEt_3)\{P(O'Pr)_3\}]$

Para este complejo fue posible obtener un cristal con las características adecuadas para la determinación de la estructura cristalina, por difracción de rayos-X de cristal único, la cual se muestra en la figura 2.1. Las distancias y ángulos de enlace para esta estructura se muestran en las tablas 2.3 y 2.4.

Los datos del cristal así como de la solución y refinamiento de la estructura son los siguientes:

Fórmula empírica	$C_{27}H_{44}O_3P_2Pt_1S_1$
Tamaño del cristal	0.60 x 0.45 x 0.25 mm ³
Color	Amarillo pálido
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/n$
Dimensiones de la celda unitaria	a = 12.700(1) b = 16.715(2) c = 14.703(1) Å β = 100.14 (1)°
Volumen	3072.4 (5) Å ³
Z	4
Peso molecular	705.71
Densidad (calc.)	1.526 g.cm ⁻³
Coefficiente de absorción	4.763 mm ⁻¹
F(000)	1416

Difractómetro	Siemens P4/PC
Radiación	Mo-K _α (λ = 0.71073 Å)
Temperatura	298 °K
Reflexiones colectadas	8465
Reflexiones independientes	6995 (R _{int} = 3.18 %)
Factores de transmisión	min = 0.1617, max = 0.6564

Solución y refinamiento:

Sistema usado	SHELXTL 5.03 y SHELX97
Indíces R finales (I>2σ(I))	R ₁ = 3.30 %, wR ₂ = 7.34 %
Indíces R finales (todos los datos)	R ₁ = 5.26 %, wR ₂ = 8.01 %

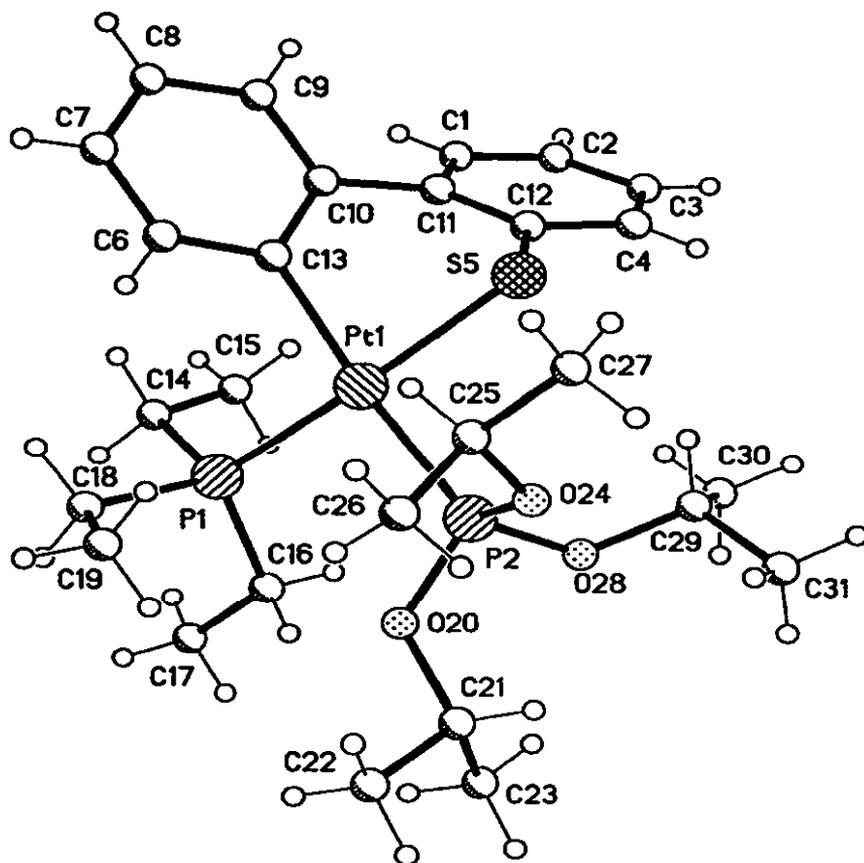


Figura 2.1 : Estructura cristalina de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\text{P}(\text{O}'\text{Pr})_3\}]$.

La estructura muestra que el complejo tiene un tioplatinacido de seis miembros el cual está marcadamente distorsionado, al igual que la estructura ya reportada del tioplatinacido 1. La no planaridad del heteroanillo es probablemente el resultado de interacciones estéricas de no-enlace entre los anillos bencénicos y los ligantes; la geometría de coordinación para el Pt es

aproximadamente cuadrada, el ángulo entre C13-Pt-P1 es cercano a 90°, mientras que el ángulo entre P1-Pt-P2 es considerablemente mayor de 90°, esto posiblemente debido a la repulsión entre los sustituyentes de las fosfinas, por tanto los otros dos ángulos son correspondientemente más pequeños. Así también, se observó una disminución en la longitud de enlace P2-Pt de 2.325(5) Å reportado para el tioplatinacilo **1** a 2.2794(12) Å para este tioplatinacilo, ésto debido a la presencia del isopropil fosfito en lugar de la fosfina, dicha disminución puede explicarse en función de la capacidad aceptora π del fosfito y la retrodonación aportada por el centro metálico.

Tabla 2.3: Distancias de enlace en Å, para la estructura de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3\}]$.

Pt(1)-C(13)	2.061(4)	Pt(1)-P(1)	2.2771(12)
Pt(1)-P(2)	2.2794(12)	Pt(1)-S(5)	2.3534(11)
P(1)-C(16)	1.809(6)	P(1)-C(14)	1.828(6)
P(1)-C(18)	1.849(7)	P(2)-O(20)	1.584(3)
P(2)-O(28)	1.587(3)	P(2)-O(24)	1.600(3)
C(1)-C(2)	1.369(8)	C(1)-C(11)	1.394(7)
C(2)-C(3)	1.347(10)	C(3)-C(4)	1.386(9)
C(4)-C(12)	1.412(7)	S(5)-C(12)	1.765(6)
C(6)-C(7)	1.380(7)	C(6)-C(13)	1.391(6)
C(7)-C(8)	1.359(8)	C(8)-C(9)	1.386(8)
C(9)-C(10)	1.405(7)	C(10)-C(13)	1.413(6)
C(10)-C(11)	1.483(7)	C(11)-C(12)	1.397(7)
C(14)-C(15)	1.506(11)	C(16)-C(17)	1.511(8)
C(18)-C(19)	1.461(11)	O(20)-C(21)	1.462(6)
C(21)-C(23)	1.484(10)	C(21)-C(22)	1.494(9)
O(24)-C(25)	1.442(6)	C(25)-C(27)	1.487(8)
C(25)-C(26)	1.499(8)	O(28)-C(29)	1.459(6)
C(29)-C(30)	1.477(9)	C(29)-C(31)	1.491(8)

Tabla 2.4 : Ángulos de enlace (°) para la estructura de [Pt(C,S-DBT)(PEt₃)(P(O^tPr)₃)].

C(13)-Pt(1)-P(1)	90.42(12)	C(13)-Pt(1)-P(2)	169.51(12)
P(1)-Pt(1)-P(2)	97.76(4)	C(13)-Pt(1)-S(5)	84.46(12)
P(1)-Pt(1)-S(5)	168.52(5)	P(2)-Pt(1)-S(5)	88.61(4)
C(16)-P(1)-C(14)	103.2(3)	C(16)-P(1)-C(18)	107.6(4)
C(14)-P(1)-C(18)	100.2(4)	C(16)-P(1)-Pt(1)	113.9(2)
C(14)-P(1)-Pt(1)	113.2(2)	C(18)-P(1)-Pt(1)	117.1(3)
O(20)-P(2)-O(28)	100.22(19)	O(20)-P(2)-O(24)	105.12(19)
O(28)-P(2)-O(24)	99.91(18)	O(20)-P(2)-Pt(1)	115.14(13)
O(28)-P(2)-Pt(1)	119.72(15)	O(24)-P(2)-Pt(1)	114.40(13)
C(2)-C(1)-C(11)	121.4(6)	C(3)-C(2)-C(1)	121.1(6)
C(2)-C(3)-C(4)	119.3(6)	C(3)-C(4)-C(12)	121.3(6)
C(12)-S(5)-Pt(1)	97.67(14)	C(7)-C(6)-C(13)	123.8(5)
C(8)-C(7)-C(6)	119.6(5)	C(7)-C(8)-C(9)	119.4(5)
C(8)-C(9)-C(10)	121.3(5)	C(9)-C(10)-C(13)	119.6(5)
C(9)-C(10)-C(11)	118.1(5)	C(13)-C(10)-C(11)	122.3(4)
C(1)-C(11)-C(12)	118.8(5)	C(1)-C(11)-C(10)	120.2(5)
C(12)-C(11)-C(10)	120.9(4)	C(11)-C(12)-C(4)	118.1(5)
C(11)-C(12)-S(5)	123.7(4)	C(4)-C(12)-S(5)	118.2(4)
C(6)-C(13)-C(10)	116.2(4)	C(6)-C(13)-Pt(1)	119.5(4)
C(10)-C(13)-Pt(1)	124.1(3)	C(15)-C(14)-P(1)	113.3(5)
C(17)-C(16)-P(1)	118.5(5)	C(19)-C(18)-P(1)	115.9(5)
C(21)-O(20)-P(2)	123.3(3)	O(20)-C(21)-C(23)	109.7(5)
O(20)-C(21)-C(22)	108.1(5)	C(23)-C(21)-C(22)	110.6(6)
C(25)-O(24)-P(2)	122.0(3)	O(24)-C(25)-C(27)	108.3(5)
O(24)-C(25)-C(26)	109.0(5)	C(27)-C(25)-C(26)	112.4(6)
C(29)-O(28)-P(2)	125.8(3)	O(28)-C(29)-C(30)	107.5(5)
O(28)-C(29)-C(31)	107.5(5)	C(30)-C(29)-C(31)	115.8(6)

Obtención de 5, 6 y 7 : Para la reacción "C" del esquema VI (pp. 25), se detectaron tres productos, el tioplatinaciclo disustituido por trietilfosfito (7) y los dos isómeros uno con fosfito *trans*-C (6) y otro con fosfito *trans*-S (5). El primero de estos compuestos fue detectado en la mezcla de reacción, en el espectro de ^{31}P de esta mezcla (Anexo G), se observan a bajo campo dos pseudotripletos dobleteados los cuales pueden ser asignados a fósforos de fosfito (ver tabla 2.8, pp. 40) así también las constantes de acoplamiento Pt-P son del orden de las observadas anteriormente para platino-fosfito.

Los isómeros fueron aislados y caracterizados por RMN ^{31}P , ^{13}C y ^1H . En las tablas 2.8 y 2.9, pp 40 y 41 respectivamente, se resumen las asignaciones, desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento obtenidos en RMN para estos complejos, mientras que los espectros se muestran en los anexos: E.1, E.2, E.3 y F.1, F.2, F.3 para 5 y 6 respectivamente, así mismo los resultados de análisis elemental y espectrometría de masas obtenidos para 5 se muestran en la tabla 2.2 (pp. 26), este complejo se obtuvo siempre en mayor proporción debido principalmente a que en disolución el complejo 6 se reorganiza para formar 5, por lo que en los análisis por RMN se observan pequeñas señales asignadas a este último.

Al obtenerse en este caso dos isómeros, en RMN ^{31}P se aprecia más claramente como al sustituirse la fosfina por un fosfito el desplazamiento químico de este último ocurre a bajo campo y la correspondiente constante de acoplamiento Pt-P es típicamente mayor, comparada con su análoga con fosfinas (ver tabla 2.8).

En el caso de 5 también se consiguió obtener la estructura mediante difracción de rayos X de cristal único, ésta se muestra en la figura 2.2 y en las tablas 2.5 y 2.6 se encuentran los datos de distancias y ángulos de enlace para esta estructura.

Los datos del cristal así como de la solución y refinamiento de la estructura son los siguientes:

Formula empírica	$C_{24}H_{38}O_3P_2Pt_1S_1$
Tamaño del cristal	$0.6 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$
Color	Amarillo pálido
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$P 2_1/c$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 9.104(2) \text{ \AA} \quad b = 21.47(3) \text{ \AA} \quad c = 14.635(2) \text{ \AA}$ $\beta = 105.45 (1)^\circ$
Volumen	$2758.2 (7) \text{ \AA}^3$
Z	4
Peso molecular	663.63
Densidad (calc.)	1.598 g.cm^{-3}
Coefficiente de absorción	5.3 mm^{-1}
F(000)	1320
Difractómetro	Siemens P4/PC
Radiación	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Temperatura	298 °K
Reflexiones colectadas	8206
Reflexiones independientes	6597 ($R_{int} = 3.91 \%$)
Factores de transmisión	min = 0.0182, max = 0.0448
<i>Solución y refinamiento:</i>	
Sistema usado	SHELXTL 5.03 y SHELX97
Indices R finales ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 3.68 \%, \quad wR_2 = 7.97 \%$
Indices R finales (todos los datos)	$R_1 = 6.16 \%, \quad wR_2 = 10.54 \%$

La estructura obtenida es muy similar a las estructuras de los complejos **1** y **4** antes mencionados, esta vez también se observa el tioplatinacido de seis miembros marcadamente distorsionado y la geometría aproximadamente cuadrada para el Pt, sin embargo ahora el ángulo P1-Pt-P2 es bastante mayor ($\approx 101^\circ$) y los otros tres ángulos correspondientemente más pequeños, al parecer existe un mayor efecto de repulsión entre los sustituyentes de los ligantes fosforados.

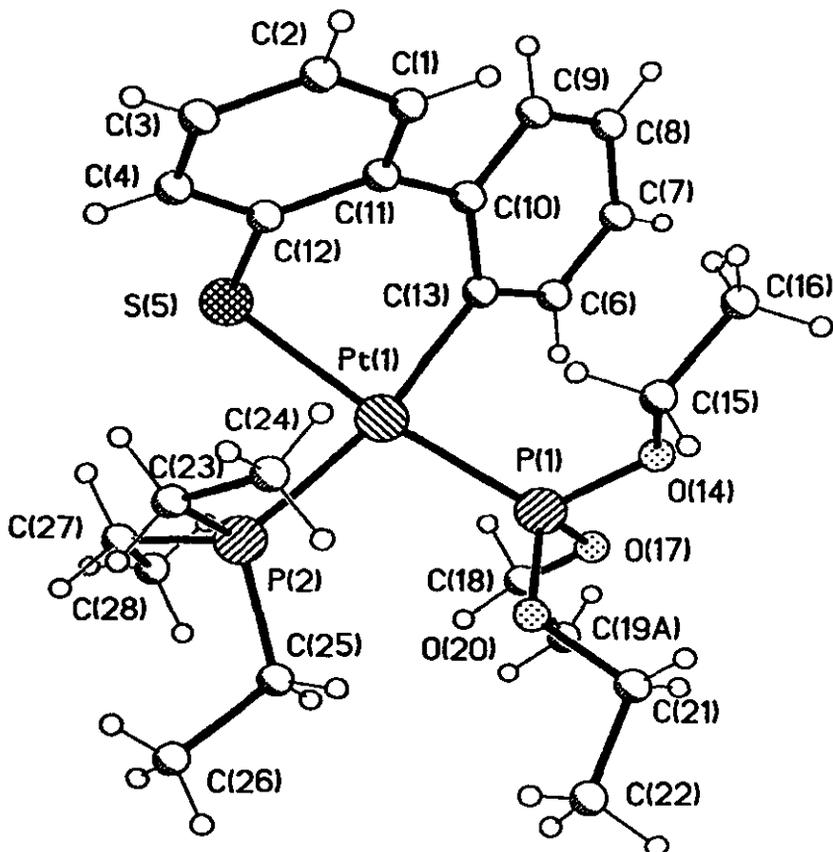


Figura 2.2 : Estructura cristalina del complejo: $[Pt(C,S-DBT)(PEt_3)(P(OEt)_3)]$

Así mismo para este complejo se tiene que la distancia Pt-P1 es menor que la análoga en el complejo 1, esto nuevamente es debido a la presencia del fosfito en lugar de la fosfina. En la tabla 2.7 se muestran los datos de distancias de enlace P-Pt para los complejos 1, 4 y 5, en donde se aprecia como, mientras las distancias de enlace Pt-fosfina son similares en los tres casos, las Pt-fosfito disminuyen considerablemente, con respecto a las primeras, producto de la capacidad aceptor- π del fosfito y la correspondiente retrodonación aportada por el platino.

Tabla 2.5: Distancias de enlace en Å, para la estructura de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$

Pt(1)-C(13)	2.076(5)	Pt(1)-P(1)	2.210(2)
Pt(1)-P(2)	2.330(2)	Pt(1)-S(5)	2.355(2)
P(1)-O(14)	1.577(4)	P(1)-O(20)	1.584(5)
P(1)-O(17)	1.591(4)		
P(2)-C(27)	1.812(7)	P(2)-C(25)	1.816(7)
P(2)-C(23)	1.840(7)		
C(1)-C(2)	1.371(10)	C(1)-C(11)	1.388(8)
C(2)-C(3)	1.370(11)	C(3)-C(4)	1.378(10)
C(4)-C(12)	1.391(8)	S(5)-C(12)	1.771(6)
C(6)-C(7)	1.384(9)	C(6)-C(13)	1.391(8)
C(7)-C(8)	1.377(11)	C(8)-C(9)	1.386(10)
C(9)-C(10)	1.403(8)	C(10)-C(13)	1.400(8)
C(10)-C(11)	1.483(8)	C(11)-C(12)	1.405(8)
O(14)-C(15)	1.457(7)	C(15)-C(16)	1.459(10)
O(17)-C(18)	1.413(9)	C(18)-C(19B)	1.458(9)
C(18)-C(19A)	1.459(9)	O(20)-C(21)	1.442(8)
C(21)-C(22)	1.490(11)	C(23)-C(24)	1.529(11)
C(25)-C(26)	1.537(10)	C(27)-C(28)	1.503(12)

complejo	distancia P1-Pt Å	distancia P2-Pt Å
1	2.261(4)	2.325(5)
4	2.2771(12)	2.2794(12)
5	2.210(2)	2.330(2)

Tabla 2.7: Distancias de enlace Pt-P para los complejos $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (1), $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3\}]$ (4) y $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$ (5).

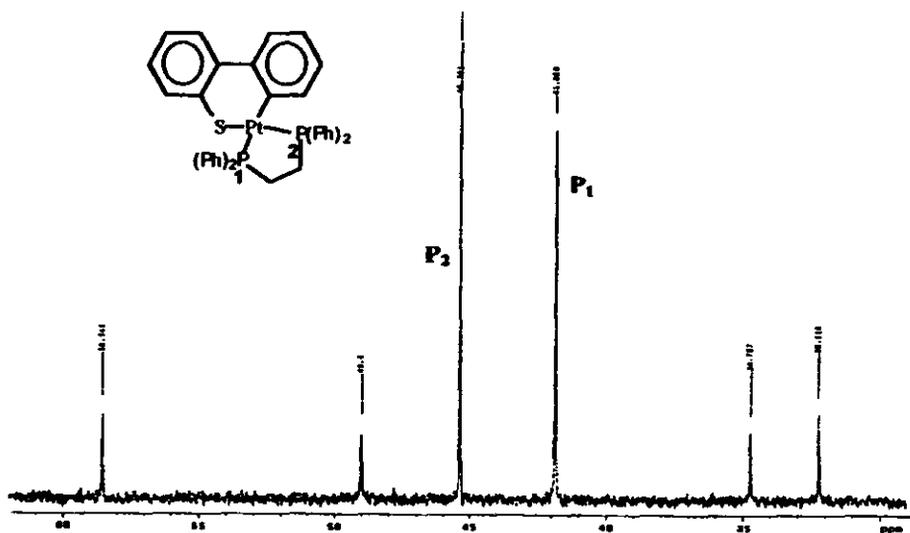
Tabla 2.6: Ángulos de enlace (°), para [Pt(C,S-DBT)(PEt₃)(P(OEt)₃)]

C(13)-Pt(1)-P(1)	89.1(2)	C(13)-Pt(1)-P(2)	168.8(2)
P(1)-Pt(1)-P(2)	100.98(6)	C(13)-Pt(1)-S(5)	84.4(2)
P(1)-Pt(1)-S(5)	172.86(6)	P(2)-Pt(1)-S(5)	85.28(6)
O(14)-P(1)-O(20)	104.1(2)	O(14)-P(1)-O(17)	96.3(2)
O(20)-P(1)-O(17)	105.0(3)	O(14)-P(1)-Pt(1)	117.6(2)
O(20)-P(1)-Pt(1)	114.0(2)	O(17)-P(1)-Pt(1)	117.5(2)
C(27)-P(2)-C(25)	103.8(4)	C(27)-P(2)-C(23)	103.8(4)
C(25)-P(2)-C(23)	104.5(4)	C(27)-P(2)-Pt(1)	113.7(3)
C(25)-P(2)-Pt(1)	121.4(3)	C(23)-P(2)-Pt(1)	108.0(2)
C(2)-C(1)-C(11)	122.9(7)	C(3)-C(2)-C(1)	119.2(7)
C(2)-C(3)-C(4)	119.8(7)	C(3)-C(4)-C(12)	121.2(7)
C(12)-S(5)-Pt(1)	95.7(2)	C(7)-C(6)-C(13)	122.9(7)
C(8)-C(7)-C(6)	119.2(7)	C(7)-C(8)-C(9)	119.6(7)
C(8)-C(9)-C(10)	121.1(7)	C(13)-C(10)-C(9)	119.6(6)
C(13)-C(10)-C(11)	124.0(5)	C(9)-C(10)-C(11)	116.4(6)
C(1)-C(11)-C(12)	117.5(6)	C(1)-C(11)-C(10)	121.6(6)
C(12)-C(11)-C(10)	120.9(5)	C(4)-C(12)-C(11)	119.3(6)
C(4)-C(12)-S(5)	118.0(5)	C(11)-C(12)-S(5)	122.6(5)
C(6)-C(13)-C(10)	117.6(5)	C(6)-C(13)-Pt(1)	122.6(5)
C(10)-C(13)-Pt(1)	119.9(4)	C(15)-O(14)-P(1)	119.2(4)
O(14)-C(15)-C(16)	109.5(6)	C(18)-O(17)-P(1)	120.3(5)
C(19B)-C(18)-O(17)	114.0(13)	C(19A)-C(18)-O(17)	120.3(12)
C(21)-O(20)-P(1)	122.6(5)	O(20)-C(21)-C(22)	108.9(7)
C(24)-C(23)-P(2)	112.8(5)	C(26)-C(25)-P(2)	117.1(6)
C(28)-C(27)-P(2)	114.3(7)		

Otro dato interesante es que aunque el tioplatinacilo con el fosfito en la posición *trans* al átomo de carbono debiera ser en teoría el cinéticamente favorecido y el isómero *trans*-S el termodinámicamente más estable, como se observó en los complejos con trietilfosfito, en el caso del complejo 4 el arreglo a la posición *trans*-S no se da bajo las condiciones en las que se llevó a cabo la reacción, posiblemente por algún efecto estérico.

Obtención de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{difos})]$ (8) : Como se observa en el esquema VI (pp.25), la reacción de intercambio "d" se llevo a cabo a partir del tioplatinaciclo 2 con el ligante *difos*, como este ligante es bidentado se substituyen de manera relativamente fácil ambas trimetilfosfinas y por tanto se obtiene el tioplatinaciclo $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{difos})]$. Al igual que con los anteriores tioplatinaciclos, éste se caracterizó por análisis elemental (tabla 2.2) y RMN de ^{31}P y ^1H (Anexo H), en esta ocasión no se pudo obtener el espectro de ^{13}C debido a la poca solubilidad del producto.

Los resultados de RMN ^{31}P se muestran en la tabla 2.8 (pp. 40) y en el espectro 3, en el cual se observan los dos pseudotripletos asignados a cada uno de los fósforos de la difosfina que al formar el tioplatinaciclo son diferentes entre si; las constantes de acoplamiento Pt-P en este complejo son similares a las del tioplatinaciclo 1 y la $J(\text{P-P})$ no se observa, probablemente debido a un debil enlace Pt-P, quizás asociado a la tensión del quelato formado.



Espectro 3: RMN ^{31}P de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{difos})]$.

NMR $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ *				
Complejo:	Asignación	δ (ppm)	$^2J_{\text{P-P}}$ (Hz)	$J_{\text{P-P}}$ (Hz)
3	P ₁	10.15	27	1645
	P ₂	94.3	27	5623
4	P ₁	120.5	28.8	3062
	P ₂	14.8	28.8	3118
5	P ₁	10.65	28.5	1691
	P ₂	104.67	28.5	5405
6	P ₁	123.3	28	3064.7
	P ₂	15.4	28	3083.7
7	P ₁	123.3	43.8	5160
	P ₂	107	43.8	2938
8	P ₁	41.8	--	1727
	P ₂	45.4		3186

* NMR ^{31}P en CDCl_3

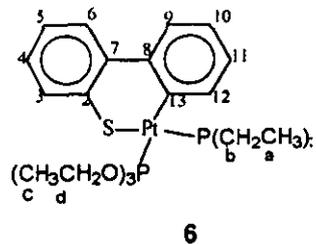
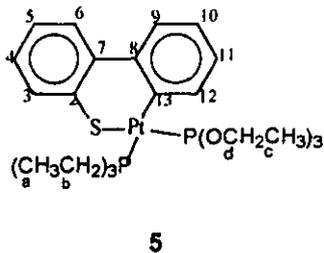
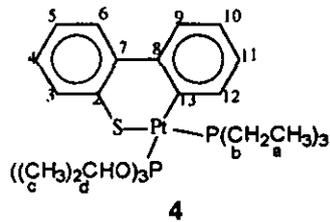
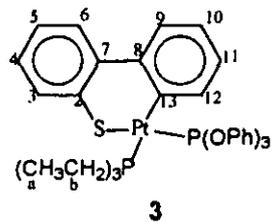
Tabla 2.8 : Datos espectroscopicos de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_4\text{S})(\text{PEt}_3)_2 \text{L}]$, donde L= $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (3), $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (4),

trans-S $\text{P}(\text{OEt})_3$ (5), *trans*-C $\text{P}(\text{OEt})_3$ (6), además de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_4\text{S})(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]$ (7). y $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_4\text{S})(\text{d}f\text{os})]$ (8).

RMN ^{13}C en CDCl_3 , δ (ppm)				
No. de carbono ^a	3	4	5	6
C ₁₃	153.1 (d, $^1J_{\text{P-C}}=108.3$ Hz)	--	154.4 (dd, $^2J_{\text{P-C}}=12.5$ Hz)	--
C ₁₂	137.1 (d, $^3J_{\text{P-C}}=10$ Hz)	136.2 (d, $J_{\text{P-C}}=6.5$ Hz)	136.9 (c, $^3J_{\text{P-C}}=9.2$ y $^2J_{\text{P-C}}=45$ Hz)	135.9 (d, $^3J_{\text{P-C}}\approx 8$ Hz)
C ₁₁	126.1	126.05	126.2 (d, $^4J_{\text{P-C}}=10$ Hz)	126.2
C ₁₀	130.2	130.3 (d, $J_{\text{H-C}}=27$ Hz.)	130.7	130.4
C ₉	124.4	124.08	124.3	124.2
C ₈	150.7 (d, $^3J_{\text{P-C}}=11.2$ Hz)	148.8	148.6 (t, $^2J_{\text{P-C}}=75.4$ Hz)	148.9
C ₇	148.19	143.1	143.1	143.1
C ₆	123.08	123.2	123.2	123.3
C ₅	125.8	125.8	125.9	126
C ₄	127.5	126.1	126.4	126.3
C ₃	127 (d, $^4J_{\text{P-C}}=5.9$ Hz)	126.7 (d, $J_{\text{P-C}}=8.7$ Hz)	126.9	126.8(d, $^4J_{\text{P-C}}=8.6$ Hz)
C ₂	143.1	139	138.9 (t, $^2J_{\text{P-C}}=25$ Hz)	136.8
C ₁ (CH ₃)	8.3	8.1 (d, $J_{\text{P-C}}=24.7$ Hz.)	8.28	8.11
C ₆ (CH ₂)	15.1 (d, $J_{\text{P-C}}=29$ Hz)	16.6 (d, $J_{\text{P-C}}=33.3$, $^2J_{\text{H-C}}=35.4$ Hz)	14.8 (d, $J_{\text{P-C}}=29.3$ Hz)	16.7 (d, $J_{\text{P-C}}=33.3$ Hz)
C _e	----	24.3	15.7 (d, $J_{\text{P-C}}=7.6$ Hz)	16.5 (d, $J_{\text{P-C}}=^* \text{ Hz}$)
C _d	----	69.9	61.38	61.4

^(a) Asignaciones de acuerdo a las figuras del esquema VII pp 42.

Tabla 2.9 : Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los tioplatinaciclos 3-6.



Esquema VII: Estructuras y asignaciones de tioplatinaciclos (para RMN ¹³C).

II.3 REACCIONES DE HDS

En trabajos previos (ver sección I.3), se ha visto que tiometalaciclos derivados de DBT pueden desulfurarse con hidrógeno o bien una fuente de hidruros para producir bifenilo como producto principal, en forma análoga se ensayaron las reacciones de HDS de los tioplatinaciclos 1-5 y 8, estas reacciones se llevaron a cabo en un reactor Parr empleando 100 mg de tioplatinaciclo en 30 ml de tolueno, calentando a 100 °C y 20 atm de H₂. La hidrodesulfuración se calculó con base en la cantidad de bifenilo producido, el cual se identificó y cuantificó por cromatografía de gases-masas (CG-Ms), esto último por adición de un estándar externo conocido (ver sección experimental).

II.3.1 Reacciones con hidrógeno.



L = L' = PEt₃ (1), PMe₃ (2) ó difos (8)

L ≠ L' = P(OPh)₃ (3), P(OⁱPr)₃ (4), P(OEt)₃ (5)

Del análisis por cromatografía de gases-masas se obtuvieron cromatogramas muy similares en todos los casos, análogos a los de la figura 2.3, pero con diferentes intensidades relativas. En cada cromatograma se observan dos picos principales, con tiempos de retención entre 9 y 14 minutos, los cuales se identificaron como bifenilo (BF) y dibenzotiofeno (DBT), mediante su correspondiente espectro de masas.

Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\CHELA69 Date: 05/06/98 17:33:32
Comment: Pt(Pt3)2-DBT + H2 / TOL. (2a INY.)
Scan: 3372 Seg: 1 Group: 0 Retention: 28.09 RIC: 116360 Masses: 10-649
Plotted: 1 to 3372 Range: 1 to 3372 100% = 9054631

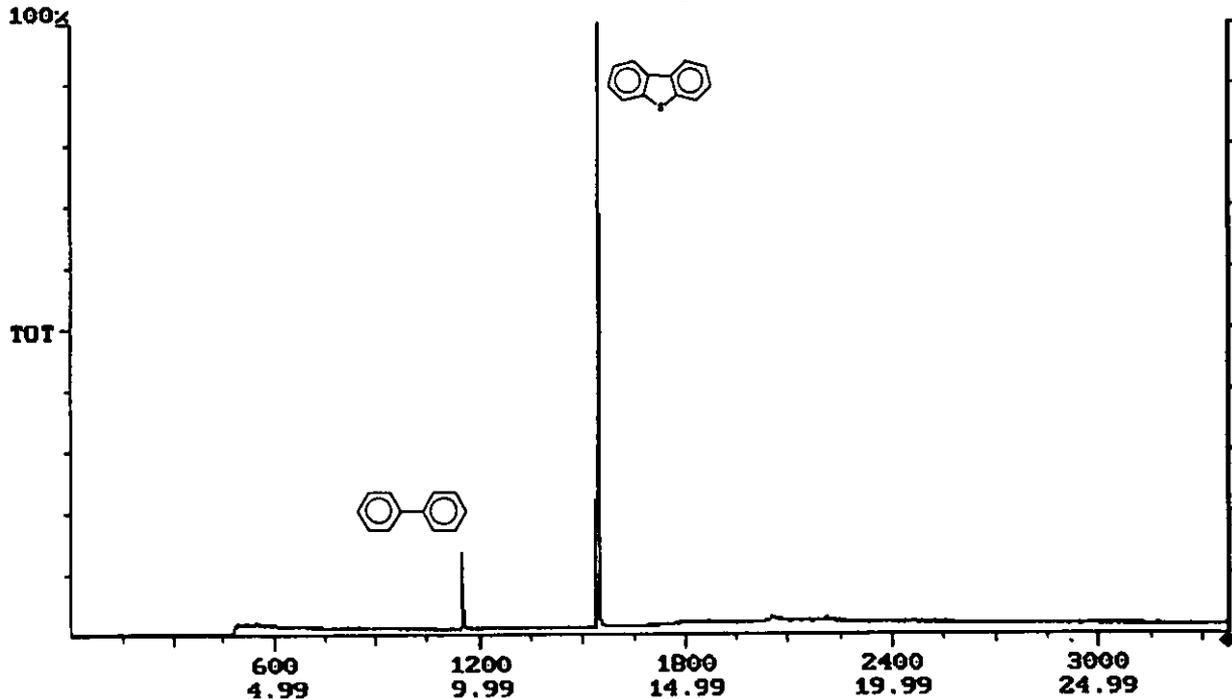


Figura 2.3: Cromatograma de CG-MS para la reacción de HDS del tioplatinaciclo I.

t

En la tabla 2.10 se enlistan los rendimientos de bifenilo (BF) y dibenzotiofeno (DBT), principales productos orgánicos detectados en cada una de las reacciones. En estos datos se observa que sólo para el complejo 5 la cantidad de producto desulfurado es considerable, en los otros casos el bifenilo detectado es poco. La tendencia en este caso nos indica que un cambio de ligante por uno menos σ -donador, ya sea en la posición *trans*-S ó *trans*-C, no influye de manera importante a la HDS de estos tioplatinaciclos. Por otra parte, los datos de la tabla 2.10 parecen indicar que cuando se tiene por lo menos uno de los ligantes con ángulo de cono pequeño, como en el caso de P(OEt)₃, PMe₃ o incluso *difos*, la cantidad de producto desulfurado es mayor.

Así también, en todas las reacciones se observó una cantidad considerable de DBT libre (tabla 2.10), lo cual se explica en términos de la reversibilidad del tioplatinaciclo, como había sido informado anteriormente para el complejo 1⁽⁷⁾.

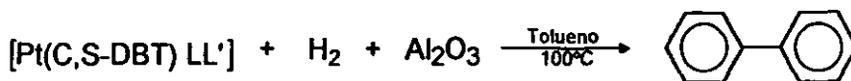
Compuesto:	Principales productos orgánicos detectados*:		Ángulos de cono (θ) de los ligantes
	%BF	%DBT	
[Pt(C,S-DBT)(PEt ₃){P(OEt) ₃ }] (5)	18	58	132 y 109
[Pt(C,S-DBT)(PMe ₃) ₂] (2)	7	12	118
[Pt(C,S-DBT)(<i>difos</i>)] (8)	6	11	125**
[Pt(C,S-DBT)(PEt ₃) ₂] (1)	3.5	42	132
[Pt(C,S-DBT)(PEt ₃){P(OPh) ₃ }] (3)	3	81	132 y 128
[Pt(C,S-DBT)(PEt ₃){P(OPr) ₃ }] (4)	2.5	49	132 y 130

* La diferencia al 100% la constituyen materia prima sin reaccionar así como productos inorgánicos no detectados.

**valor dado para la mitad del quelato formado, asumiendo un ángulo P-M-P de 85°⁽⁴⁶⁾.

Tabla 2.10 : BF y DBT producido en las reacciones de HDS de tioplatinaciclos
Condiciones de reacción: 30 ml de tolueno, 20 atm. de H₂ y 100 °C.

II.3.2 Reacciones de HDS en presencia de alúmina ácida



L = L' = PEt₃ (1), PMe₃ (2) ó difos (8)

L ≠ L' = P(OPh)₃ (3), P(OiPr)₃ (4), P(OEt)₃ (5)

En los últimos años, diversos estudios en catálisis heterogénea han mostrado que la HDS de DBT aumenta en forma importante, cuando se incrementa la acidez de Lewis de algunos sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador, por ello el uso de mezclas alúmina-silica y zeolitas como soportes ya que se sabe son mas ácidas que la alúmina convencional (ver sección 1.5). En el presente trabajo, se adicionó alúmina ácida en las pruebas de hidrodesulfuración de tioplatinaciclos, con el fin de estudiar el efecto de sitios ácidos presentes en el medio de reacción. La actividad de HDS se determinó con base en el BF cuantificado, para las reacciones de los tioplatinaciclos 1-5 y 8 con hidrógeno en presencia de alúmina ácida, bajo las mismas condiciones de reacción que las empleadas en la sección anterior.

Los cromatogramas fueron obtenidos en condiciones similares a los descritos en las reacciones sin alúmina y nuevamente se identificaron dos picos asignados a BF y DBT, sin embargo esta vez en las reacciones de los tioplatinaciclos 2 y 8, se detectó otro pequeño pico en la misma región como se muestra en la figura 2.4, este tercer pico fue identificado como 2-bifeniltiol, mediante su correspondiente espectro de masas. Los resultados para cada una de las reacciones se resumen en la tabla 2.11.

Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\CHELA33 Date: 03/23/98 19:05:14
Comment: Pt(PMe3)2-DBT + H2 / TOL. + ALUMINA AC.
Scan: 1600 Seg: 1 Group: 0 Retention: 13.33 RIC: 71 Masses: 28-472
Plotted: 1100 to 1600 Range: 1 to 3372 100% = 9351

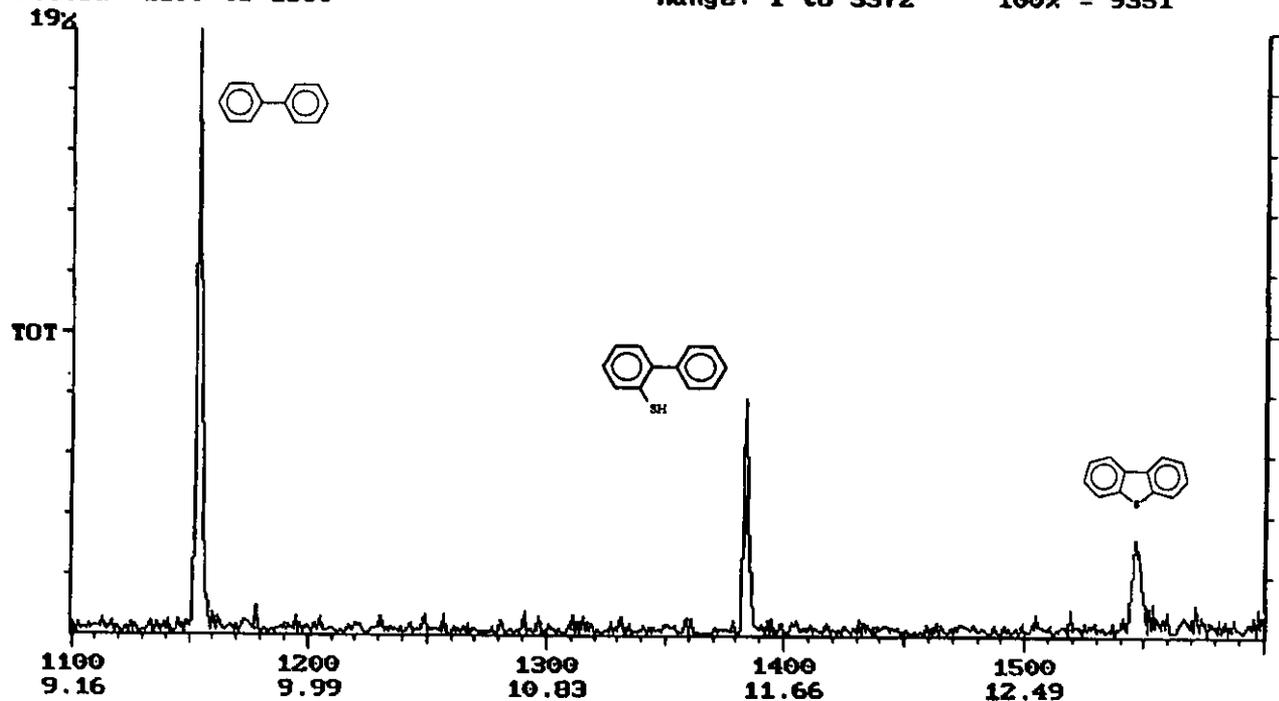


Figura 2.4: Cromatograma de CG-Ms para la reacción de HDS del tioplatinacilo 2, con alumina ácida.

Compuesto:	Principales productos orgánicos detectados*:			Ángulos de cono (θ) de los ligantes
	%BF	%DBT	(C ₆ H ₅) ₂ SH	
[Pt(C,S-DBT)(PEt ₃){P(OEt) ₃ }] (5)	19	20		132 y 109
[Pt(C,S-DBT)(PMe ₃) ₂] (2)	15	4	**	118
[Pt(C,S-DBT)(<i>divos</i>)] (8)	7	6.5		125
[Pt(C,S-DBT)(PEt ₃) ₂] (1)	4.7	38		132
[Pt(C,S-DBT)(PEt ₃){P(OPh) ₃ }] (3)	23	62		132 y 128
[Pt(C,S-DBT)(PEt ₃){P(O ⁱ Pr) ₃ }] (4)	11	55	**	132 y 130

* La diferencia al 100% la constituyen materia prima sin reaccionar así como productos inorgánicos no detectados.

** Tiol detectado por CG-Ms.

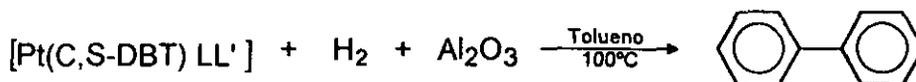
Tabla 2.11 : Reacción de HDS de tioplatiniclos en presencia de alúmina ácida.

Comparado con los resultados sin alúmina (tabla 2.10), en esta ocasión la tendencia es de un aumento apreciable en la cantidad de producto desulfurado en todos los casos, sobre todo para los tioplatiniclos 3 y 4 donde hay ligantes fosfina y fosfito. Con el tioplatiniclo 3 donde se tiene fosfito *trans-S*, el BF obtenido fue siete veces mayor respecto al ensayo sin alúmina y para el tioplatiniclo 4 con fosfito *trans-C* fue cuatro veces mayor, con respecto a los casos sin alúmina, además consecuentemente la cantidad de DBT libre disminuyó en todas las reacciones.

En los datos de la tabla 2.11 se observa, que aparentemente en este caso el tamaño de los ligantes no es decisivo para el incremento en la hidrodesulfuración, ya que la mayor cantidad de bifenilo producido con respecto al inicial, fue para los complejos con ligantes fosfito (3 y 4); al parecer la capacidad aceptor- π de estos ligantes tiene una importante influencia bajo estas condiciones de reacción.

Otro punto interesante es que con los tioplatinaciclos **2** y **8** se formó, aunque en poca cantidad, 2-bifeniltiol. Este producto se forma en reacciones de hidrodesulfurización de fuentes ácidas con tioplatinaciclos⁷, lo cual sugiere que probablemente el hidrógeno esté sufriendo una ruptura heterolítica produciéndose iones H^+ o alternativamente que por una ruta distinta, se esté liberando estos iones H^+ de la alúmina ácida al medio de reacción.

II.3.3 Reacciones de HDS en presencia de alúmina básica



$L = L' = PEt_3$ (**1**), PMe_3 (**2**) ó *difos* (**8**)

$L \neq L' = P(OPh)_3$ (**3**), $P(O^iPr)_3$ (**4**), $P(OEt)_3$ (**5**)

Como se describió en la sección I.5, la inclusión de ciertos aditivos que contienen iones como F^- o Cl^- durante la etapa de preparación de los catalizadores aumentan la actividad HDS. Esto ha sido atribuido a que estos iones pueden inducir un aumento en la acidez de Lewis de algunos sitios presentes en la superficie del catalizador.

Con la finalidad de estudiar si la presencia de sitios básicos en el medio de reacción pueden también contribuir a la HDS de los tioplatinaciclos, se efectuaron las reacciones de hidrodesulfuración de los tioplatinaciclos **1-5** y **8** con hidrógeno, pero ahora adicionando alúmina básica. Nuevamente las reacciones se llevaron a cabo a 20 atm. de H_2 y 100 °C en tolueno, agregando esta vez alúmina básica.

El análisis para cada reacción se realizó de la misma forma que en las secciones anteriormente descritas. Los datos de BF y DBT cuantificado se muestran en la tabla 2.12 en donde además se indican los casos en los cuales se detectó la presencia de 2-bifeniltiol.

Compuesto:	Principales productos orgánicos detectados:			Ángulos de cono (θ)
	%BF	%DBT	(C ₆ H ₅) ₂ SH	
[Pt(C,S-DBT)(PEt ₃){P(OEt) ₃ }] (5)	44	48	*	132-109
[Pt(C,S-DBT)(PMe ₃) ₂] (2)	14	3.5	*	118
[Pt(C,S-DBT)(<i>dfos</i>)] (8)	8	3		125
[Pt(C,S-DBT)(PEt ₃) ₂] (1)	17	41		132
[Pt(C,S-DBT)(PEt ₃){P(OPh) ₃ }] (3)	30	68		132-128
[Pt(C,S-DBT)(PEt ₃){P(O ⁱ Pr) ₃ }] (4)	42	57	*	132-130

* La diferencia al 100% la constituyen materia prima sin reaccionar así como productos inorgánicos no detectados.

** Tiol detectado por CG-MS.

Tabla 2.12 : Reacción de HDS en presencia de alúmina básica.

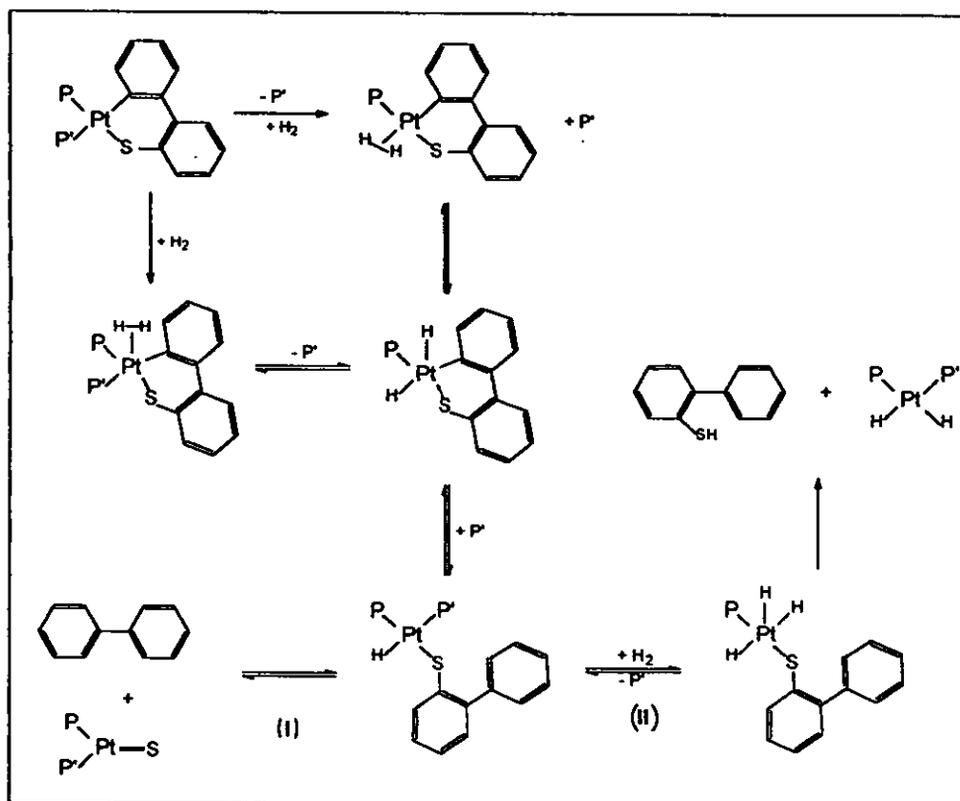
En general los resultados muestran que al adicionar, a la mezcla de reacción, alúmina básica, la HDS aumenta de manera importante, incluso más que lo observado con alúmina ácida, sobre todo en los casos donde hay un ligante fosfito presente en el tioplatinacilo. Además parece no haber preferencia por tener el fosfito en la posición *trans* al átomo de carbono o *trans* al azufre, es decir el incremento en la cantidad de bifenilo producido se dio tanto para el tioplatinacilo 4 con isopropilfosfito *trans* a carbono, como para los tioplatinacilos 3 y 5 con los fosfitos en posición *trans* al azufre. Aunque en el caso de 4, podría estarse dando un rearrreglo de los ligantes, para formar el tioplatinacilo con el fosfito

trans al átomo azufre, como sucede con el complejo $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\text{trans}\text{-C}^*\text{P}(\text{OEt})_2\}]$ (6) en disolución, sin embargo no se tiene evidencia de que ésto esté sucediendo.

Por otro lado, es de apreciarse otra vez la formación de 2-bifeniltiol en los casos donde tenemos únicamente ligantes fosfina, es importante enfatizar que dicho tiol puede haberse formado por la ruptura heterolítica del hidrógeno, pero a diferencia de la sección anterior, en este caso se usó alúmina básica por lo que difícilmente los iones H^+ podrían ser suministrados por dicha alúmina. Además nuevamente parece no haber una influencia estérica de los ligantes en la proporción de bifenilo obtenido, no así de las propiedades electrónicas de los mismos, ya que los rendimientos más altos se observaron en los complejos con ligantes fosfito.

El caso del complejo con *difos* es especialmente interesante ya que sin importar el medio (ácido o básico), la conversión en bifenilo es baja y constante, esto podría estar asociado con la poca solubilidad del complejo en el disolvente empleado o bien si bajo las condiciones en las que se llevo a cabo el experimento la solubilidad no es un factor importante, podríamos suponer que el ligante bidentado podría estar bloqueando una fase disociativa de la reacción.

Para estas reacciones de hidrodesulfuración una propuesta mecanística es la que involucra un proceso de adición oxidativa del hidrógeno al platino, para posteriormente realizarse la hidrogenación del fragmento tiofénico, como se representa en el esquema VIII. Con base en lo anterior la reacción dependería en gran medida de la facilidad con la que se disocien o enlacen los ligantes fosforados, esto supondría que la reacción se favorece si el ligante marcado como P' en el esquema VIII fuese preferentemente una fosfina y el marcado como P un fosfito, así mismo se inhibiría teniendo un ligante bidentado.



Esquema VIII: Propuesta para la HDS de tioplatinacyclos.

Por otra parte, como se observó en los resultados, el tener un medio ácido o básico contribuye favorablemente a la hidrodesulfuración de tioplatinacyclos, sobre todo en éste último. En estos casos varias explicaciones pueden proponerse, una de ellas implica que el complejo metálico o bien alguno de los intermediarios propuestos en el esquema VIII podrían interactuar con los sitios activos de la alúmina, de tal forma que alguna(s) especie(s) sea activada ó polarizada y por tanto susceptible a ataques nucleofílicos o electrofílicos.

Otra posible explicación es aquella en la que algún ligante interaccione o se adsorba en la alúmina y por tanto se facilite la formación de intermediarios en los que se propone entrada y salida de ligantes (esquema VIII) o bien que alguno de los complejos o especies finales que conducen a HDS sea adsorbido en la alúmina, favoreciendo su formación y por tanto la HDS.

El hecho de que con alúmina básica se hayan obtenido los mejores rendimientos podría explicarse con base en que, en ésta pueden interaccionar o adsorberse más fácilmente especies básicas como las fosfinas, o bien que estén interaccionando con la alúmina especies ácidas probablemente formadas en la reacción, como por ejemplo un sulfuro ácido.

CONCLUSIONES

Con base en los resultados de análisis elemental, espectrometría de masas, RMN y difracción de rayos X, se concluye que los nuevos tioplatinaciclos obtenidos son los correspondientes a las siguientes fórmulas e isomerías: $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\textit{trans}\text{-C P}(\text{OEt})_3\}]$, $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\textit{trans}\text{-S P}(\text{OEt})_3\}]$, $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{difos})]$, $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\textit{trans}\text{-S P}(\text{OPh})_3\}]$ y $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)\{\textit{trans}\text{-C P}(\text{O}^i\text{Pr})_3\}]$.

En las reacciones de intercambio con $\text{P}(\text{OEt})_3$ se detectó tanto el isómero esperado en términos cinéticos, es decir el *trans*-C, así como el isómero esperado en términos termodinámicos, esto es el *trans*-S. Mientras que en el caso del $\text{P}(\text{OPh})_3$ se observó sólo el isómeros *trans*-S, con $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ no se pudo detectar la formación de este isómero. posiblemente por cuestiones estéricas que dificulten el rearrreglo a la posición *trans*-S.

Por otra parte, en las pruebas de hidrodesulfuración con H_2 realizadas para cada uno de los nuevos tioplatinaciclos, sin el uso de alúmina, se detectó muy poca cantidad de producto desulfurado a excepción de los casos donde tenemos ligantes pequeños tal como $\text{P}(\text{OEt})_3$ o PMe_3 , aparentemente en este caso la influencia de los ligantes donador σ - aceptor π es mínima.

Así también, se observó la reversibilidad de los tioplatinaciclos hacia la formación de DBT libre, como había sido informado en trabajos previos.

La presencia de alúmina ácida o básica en el medio de reacción contribuye a que la hidrodesulfuración se incremente considerablemente, sobre todo en el caso de esta última. Entre las posibles explicaciones para este aumento se proponen: i) una interacción del complejo metálico o intermediarios de reacción con los sitios ácidos o básicos de la alúmina. ii) interacción o adsorción de ligantes, facilitando la formación de intermediarios en los que se propone la salida y entrada de estos o iii) adsorción de algún producto de reacción.

Además los resultados mostraron que cuando se tiene un medio ácido o básico, las propiedades electrónicas de los ligantes tiene una mayor influencia en estas reacciones, que el efecto estérico de los mismos.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se llevaron a cabo en la línea de vacío, bajo atmósfera de Argón, utilizando técnicas Schlenk⁽⁵¹⁾. Los disolventes empleados se secaron y destilaron previamente, mientras que los disolventes deuterados para las pruebas de RMN se adquirieron en Aldrich y fueron secados sobre malla molecular. Los reactivos PEt_3 , PMe_3 , P(OEt)_3 , P(OPh)_3 , $\text{P(O}^i\text{Pr)}_3$, *difos*, DBT (Aldrich) y $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (Johnson Matthey), se utilizaron tal como se recibieron.

Los espectros de RMN se obtuvieron en los espectrómetros Varian VXR Unity de 300 MHz y BRUKER de 500 MHz, en CDCl_3 y los desplazamientos químicos se tomaron con referencia al disolvente deuterado. El análisis elemental fue realizado por el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sheffield. Las pruebas de espectrometría de masas en un equipo JEOL-SX102A, doble sector, geometría inversa, detectando iones positivos (FAB^+) y empleando alcohol nitrobenílico como matriz. Para la caracterización por difracción de Rayos X, se usó un difractómetro Siemens P4/PC y las pruebas de cromatografía de gases-masas se realizaron en un CG-Ms, Varian Saturno 3.

IV.1 Síntesis de $[\text{Pt}(C,S\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(C,S\text{-DBT})(\text{PMe}_3)_2]$

IV.1.1 Obtención de $[\text{Pt}(C,S\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$

En un matraz Schlenk se colocan 1.54 g (2.8 mmol) del complejo $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ y se agregan 1.55 g (8.4 mmol) de DBT en 30 ml de tolueno seco. La mezcla se calienta a reflujo de tolueno por 2 h, posteriormente el disolvente junto con la fosfina libre se destilan a vacío hasta sequedad, quedando un sólido amarillo.

El complejo $[Pt(C,S\text{-}DBT)(PEt_3)_2]$ se purificó por cromatografía en columna utilizando sílica gel como fase estacionaria y mezclas de hexano-acetona como eluyente, obteniéndose el producto en la segunda fracción colectada con proporción 5:1 de hexano-acetona, la disolución de color amarillo pálido se concentró con rotavapor hasta sequedad, quedando un sólido amarillo el cual se caracterizó por RMN 1H y ^{31}P .

IV.1.2 Obtención de $[Pt(C,S\text{-}DBT)(PMe_3)_2]$

De manera análoga a lo descrito anteriormente se mezclan 0.571 g (1.35 mmol) del complejo $[Pt(PMe_3)_3]$ y 0.75 g (4.1 mmol) de DBT en 15 ml de tolueno, bajo atmósfera de argón y se procede de manera similar a lo mencionado en la obtención del complejo con trietilfosfina. El producto se purificó igual que el anterior por cromatografía en columna y se caracterizó por RMN 1H y ^{31}P .

IV.2 Reacciones de Intercambio

a) Reacción de $[Pt(C,S\text{-}DBT)(PEt_3)_2]$ con $P(OPh)_3$:

En un matraz Schlenk se colocan 0.25 g (0.40mmol) de $[Pt(C,S\text{-}DBT)(PEt_3)_2]$ en 10 ml de tolueno y se añaden 0.3 ml (1.15 mmol) de $P(OPh)_3$, la mezcla se calienta a 80 °C por 3 h. después de lo cual se evapora el disolvente con vacío, quedando un líquido blanco viscoso, el cual se deja secar a vacío, posteriormente la mezcla se lava con hexano seco, 3 lavados de 3 ml c/u, precipitando un sólido color marfil. El compuesto $[Pt(C,S\text{-}DBT)(PEt_3)P(OPh)_3]$ fue purificado por recristalización en tolueno y caracterizado por RMN de 1H , ^{31}P y ^{13}C , además de análisis elemental y espectrometría de masas.

b) *Reacción de [Pt(C,S-DBT)(PEt₃)₂] con P(OⁱPr)₃:*

De la misma manera que en la reacción con trifetilfosfito se coloca en un matraz Schlenk 0.25 g (0.40mmol) de [Pt(C,S-DBT)(PEt₃)₂] en 10 ml de tolueno seco, bajo argón, a ésta disolución se le adicionaron 0.2 ml (0.8 mmol) de P(OⁱPr)₃, la mezcla se calienta a 80 °C por 3h, después de lo cual se evapora el disolvente con vacío, quedando un sólido viscoso de color amarillo, el mismo que se deja secar a vacío. Posteriormente la mezcla se lava con hexano seco, tres lavados de 3 ml c/u, quedando un sólido amarillo el cual se recrystaliza de acetona. Este producto fue caracterizado por RMN de ¹H, ³¹P y ¹³C, análisis elemental, espectrometría de masas además de difracción de Rayos X de cristal único.

c) *Reacción de [Pt(C,S-DBT)(PEt₃)₂] con P(OEt)₃:*

Se colocan 0.5 g (0.81 mmol) de [Pt(C,S-DBT)(PEt₃)₂] en 10 ml de tolueno seco y se le adicionan 0.55 ml (3.25 mmol) de P(OEt)₃, la mezcla se deja en agitación a temperatura ambiente por 6 h, posteriormente se evapora el disolvente con vacío y se obtiene entonces una mezcla viscosa de color amarillo pálido la cual se deja secar durante varias horas a vacío. A partir de la mezcla de reacción se obtienen los complejos [Pt(C,S-DBT)(P(OEt)₃)₂], [Pt(C,S-DBT)(PEt₃){*trans*-S P(OEt)₃}] y [Pt(C,S-DBT)(PEt₃){*trans*-C P(OEt)₃}], éste último precipitó de hexano-acetona en un baño de hielo-acetona; mientras que el isómero *trans*-S se aisló por cromatografía en columna, con alúmina como fase estacionaria y mezclas hexano-acetona como eluyente, el producto se separó con una proporción hexano-acetona 1:1 en la 4ª fracción colectada, como una disolución incolora.

El complejo disustituido fue detectado por RMN ^{31}P en la mezcla de reacción mientras que los complejos monosustituídos después de ser aislados se caracterizaron por RMN ^1H , ^{31}P y ^{13}C , además de difracción de rayos X de cristal único para el isómero *trans-S*.

*d) Reacción de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PMe}_3)_2]$ con *difos*:*

Se colocan 0.25 g (0.47 mmol) de $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{-DBT}$ en 10 ml de tolueno seco, a esta disolución se le añaden 0.26 g (0.7 mmol) de *difos*, la mezcla se deja con agitación a temperatura ambiente por 1 h, después de ello se observa un aumento en la coloración amarilla de la disolución y la formación de un precipitado muy fino y abundante, el cual se filtra y lava con hexano (3 lavados de 5 ml c/u), quedando un polvo de color marfil que se deja secar a vacío. El producto igual que los anteriores se caracterizó por RMN ^1H y ^{31}P .

IV.3 Reacciones de hidrodesulfurización

a) Reacciones de tioplatinaciclos con hidrógeno.

Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor Parr de 300 ml, en el que se colocan 100 mg del tioplatinaciclo correspondiente ($[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (1), $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PMe}_3)_2]$ (2), $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{S})(\textit{diphos})]$ (8), y $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{S})(\text{PEt}_3)_L]$ donde $L = \text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (3), $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (4) y $\text{P}(\text{OEt})_3$ (5)), en 30 ml de tolueno seco y destilado, posteriormente la mezcla se calienta a 100 °C y 20 atm. de hidrógeno por 24 h al finalizar la reacción queda una disolución de color amarillo pálido en la que gradualmente se forma un precipitado de color negro o café oscuro; sólo en el caso del complejo con *difos* se obtuvo una suspensión, debido a la poca solubilidad del complejo.

Una muestra de la mezcla final de cada reacción (1 μ l) fue inyectada al CG-MS para su análisis, observándose en todos los casos dos picos principales uno correspondiente a bifenilo y otro a dibenzotiofeno libre.

La hidrodesulfurización se determinó con base en la cantidad de bifenilo producido, éste junto con el DBT se cuantificaron adicionando un patrón estándar a la mezcla de reacción.

b) Reacciones de tioplatinaciclos con H₂ en presencia de alúmina.

En forma análoga al procedimiento anterior, se emplearon 100 mg del tioplatinaciclo correspondiente en 30 ml de tolueno seco y en esta ocasión se agregó 1g de alúmina ácida o básica y se procede en la misma forma que en los casos sin alúmina. Después de llevarse a cabo la reacción se obtuvieron disoluciones incoloras, sin embargo algunos minutos después de sacar la mezcla del reactor tanto las disoluciones como la alúmina cambiaban a tonos cafés.

El análisis de las muestras se realizó igual que lo descrito en los casos sin alúmina.

V. Bibliografía

1. S.C. Schuman, H. Shalit. *Catal. Rev.* 1970, 4, 245
2. a) M. J. Girgis, and B.C. Gates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 2021. b) A.N. Startsen. *Catal. Rev.* 1995, 37(3), 353.
3. a)P. Grange *Catalysis Rev.* 1995, 37(3), 353. b)P. Ratnasamy & S. Sivasanker, *Catal. Rev.* 1980, 22(3), 401.
4. R.A. Sánchez-Delgado *J. Mol. Catal.* 1994, 86, 287.
5. a)R.J Angelici, *Polyhedron.* 1997, 16, 3073. b) R.J Angelici, *Coord. Chem. Rev.* 1990, 105, 61. c) R.J Angelici *J. of Mol. Cat.* 1980, 61, 128.
6. a) C. Bianchini and A. Meli *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 801. b) C. Bianchini and A. Meli. *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, 109.
7. J.J. Garcia, B. Mann, N Bailey y P.M. Maitlis *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2179. b) J.J. Garcia y P. Maitlis *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 12200.
8. a) J. Garcia, A. Arevalo, V. Montiel, F. DelRio, Adams H, P.M. Maitlis *Organometallics*, 1997,16, 3216. b)García J, Arévalo A, Capella S, Chahata A, Hernández M, Montiel V, Picazo G, Del Rio F, Adams H, Maitlis P.M. *Polyhedron*, 1997, 16, 3185.
9. a) R.R. Chianelli *Catal. Rev.* 1984, 26, 361. b) Paul Grange y Xavier Vanhaeren *Catalysis Today* 1997, 36 375.
10. a)M.V. Landau *Catalysis Today* 1997, 36, 393. b) L.Dung, S.B. Dickett, K.F. Ohman y W.D. Jones *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 151.
11. a) N. Draganjac y T.B. Ruchfuss. *Organometallics*, 1985, 4, 1909. b) H Kwart, G.C. Schuit and B.C. Gates *J. of Catalysis* 1980,61,128.
12. E.O. Fischer, H.A Goodwin, C.G. Kreiter y H.D. Simmons *J. Organomet. Chem.* 1968, 14, 359.
13. S. Hockett, L.L. Miller, R.A. Jacobson y R.J. Angelici, *Organometallics* 1988, 7, 686.

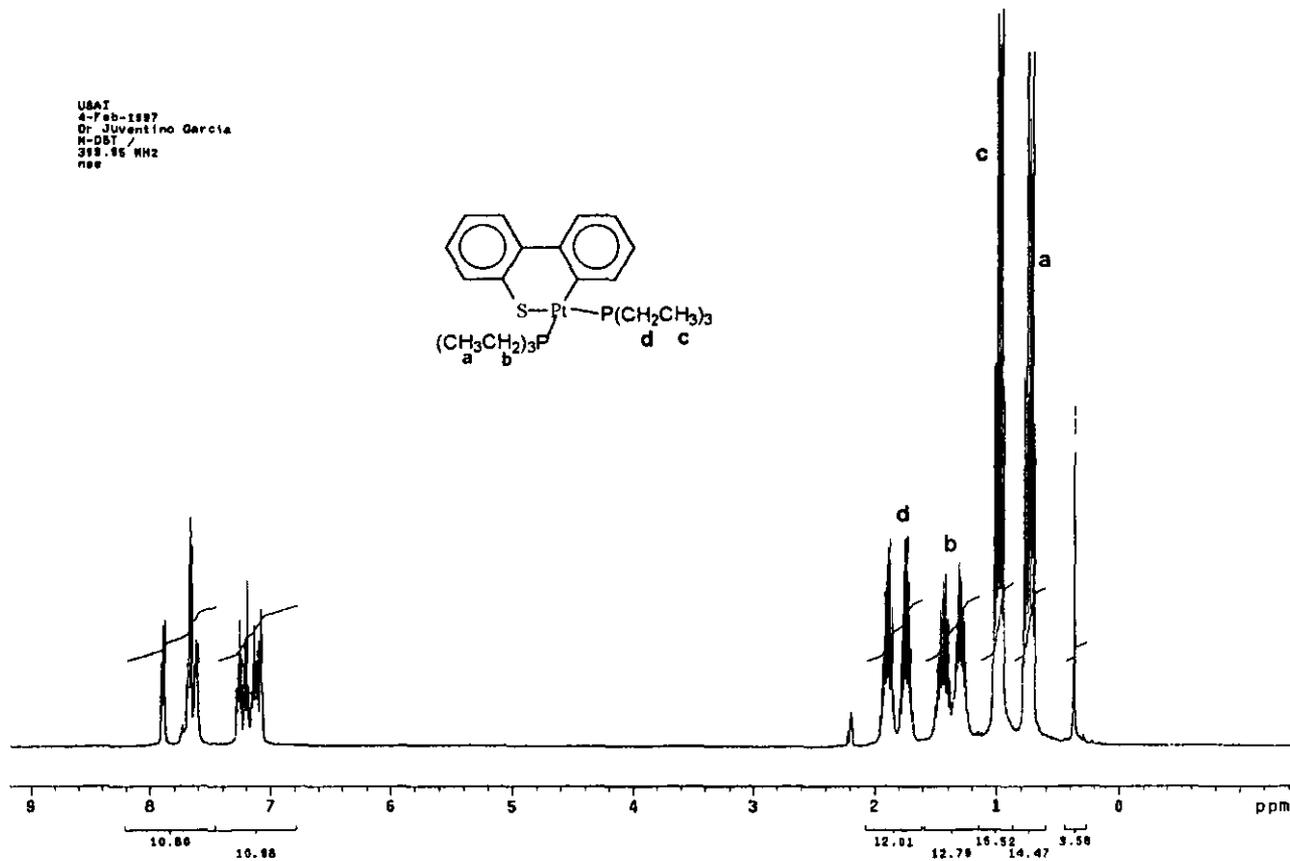
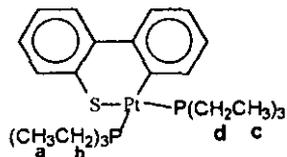
14. R.B. King y F. Stone *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 4557.
15. a) C. Bianchini, A. Meli, V. Pantinec, V. Semau, F. Vizza. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 114, 4945.
b) C. Bianchini, V. Herrera, M.V. Jimenez, A. Meli, F. Vizza, and R.A. Sanchez-Delgado. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 8567.
16. a) C. Bianchini, J.A. Casares, A. Meli, V. Semau, F. Vizza y R.A. Sanchez-Delgado. *Polyhedron* 1997, 16, 3099. b) C. Bianchini, J.A. Casares, D. Masi, A. Meli, W. Pohl y F. Vizza. *J. Organomet. Chem.* 1997, 541, 143. c) C. Bianchini, A. Meli, W. Pohl, F. Vizza y G. Barbarella. *Organometallics* 1997, 541, 143. d) C. Bianchini, M.V. Jiménez, A. Meli, S. Moneti y F. Vizza. *J. Organomet. Chem.* 1995, 504, 27.
17. a) A.W. Myers, W.D. Jones. *Organometallics* 1996, 15, 2905. b) A.W. Myers, W.D. Jones y S.M. Clements. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11704.
18. L. Buys, L. Field, T. Hambley, A. McQueen. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 557.
19. H.E. Selnau y J.S. Merola. *Organometallics* 1993, 12, 1583.
20. W.D. Jones, R.M. Chin, T.W. Crane, D.M. Baruch. *Organometallics* 1994, 13, 4448.
21. M. Paneque, S. Taboada, E. Carmona. *Organometallics* 1996, 15, 2678.
22. a) Q. Feng, T.B. Rauchfuss, S.R. Wilson. *Organometallics* 1995, 14, 2923. b) J. Chen, L. Daniels, R.J. Angelici. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 199.
23. a) A. Bacchi, C. Bianchini, V. Herrera, M.V. Jiménez, C. Mealli, A. Meli, S. Moneti, M. Peruzzini y R.A. Sánchez-Delgado, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1995, 921. b) K. Dailey, T.B. Rauchfuss, A.L. Rheingold, G.P.A. Yap; *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6396.
24. C. Bianchini, J.A. Casares, M.V. Jiménez, A. Meli, S. Moneti, F. Vizza, V. Herrera, R.A. Sánchez-Delgado. *Organometallics* 1995, 14, 4850.
25. a) C. Bianchini, M.V. Jiménez, A. Meli, S. Moneti, F. Vizza, V. Pantitec. *Organometallics* 1997, 16, 5696. b) D.A. Vicic, W.D. Jones. *Organometallics* 1997, 16, 1912. c) W.D. Jones, R.M. Chin. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 198.
26. M.D. Curtis, S.H. Druker. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 1027.
27. J. Chen, L. Daniels, R.J. Angelici. *Organometallics* 1996, 15, 1223.

28. Q. Feng, H. Krautscheid, T.B. Rauchfuss, A.E. Skaugset, A. Venturelli. *Organometallics* 1995, 14, 297.
29. a) J.J. Eisch, L.E. Hallenbeck and K. Han *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7763.
30. C. Bianchini, M.V. Jimenez, A. Meli, S. Moneti, F. Vizza, V. Herrera and R.A. Sanchez-Delgado; *Organometallics* 1995, 14, 2342.
31. M. Breyse, J.L. Portefaix y M. Vrinat; *Catalysis Today* 1991, 10, 489.
32. a) C.V. Caceres, J.L.G. Fierro, J. Lázaro, A. López y J. Soria; *J. of Catalysis* 1990, 122, 113.
b) J.E. Massoth, G. Muralidhar y J. Shabtai; *J. of Catalysis* 1984, 85, 53.
33. Notes; *J. of Catalysis* 1980, 64, 235.
34. a) P. Ratnasamy y S. Sivasanker *Catal. Rev.* 1980, 22(3), 401. b) Lycourghiotis, C. Defosse, F. Delannay, J. Lemaitre, B. Delmon; *J. Chem. Soc. Faraday*: 1980, 76, 1677.
35. Paul Grange; *Catal. Rev.* 1980, 21(1), 135.
36. a) B. Dhandapani, T. St. Clair, S.T. Oyama; *Appl. Catal. A Gen.* 1998, 168, 219. b) R. Navarro, B. Panelec, J.L.G. Fierro, P.T. Vasudevan; *Appl. Catal. A Gen.* 1996, 148, 23.
37. G. Muralidhar, F.E. Massoth y J. Shabtai; *J. of Catalysis* 1984, 85, 44.
38. M. Lewandowski y Z. Sarbak; *Appl. Catal. A Gen.* 1998, 168, 179.
39. H. Knözinger y P. Ratnasamy; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1978, 17, 3.
40. Z. Sarbak; *Appl. Catal. A Gen.* 1997, 164, 13.
41. K. Kaneda, T. Wada, S. Murata y M. Nomura; *Energy & Fuels* 1998, 12, 298.
42. R. Cid, J. Godoy, J. Neira y A. López; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998, 72, 33.
43. D. Michaud, J.L. Lemberon, G. Pérot; *Appl. Catal. A Gen.* 1998, 169, 343.
44. R.H. Crabtree, "The Organometallic Chemistry of Transition Metal" 2ª ed. p. 83-86.
45. C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2953.
46. a) C.A. Tolman, *Chem. Rev.* 1977, 77, 313. b) C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 53.
47. T.L. Brown y K.J. Lee *Coord. Chem. Rev.* 1993, 128, 89.

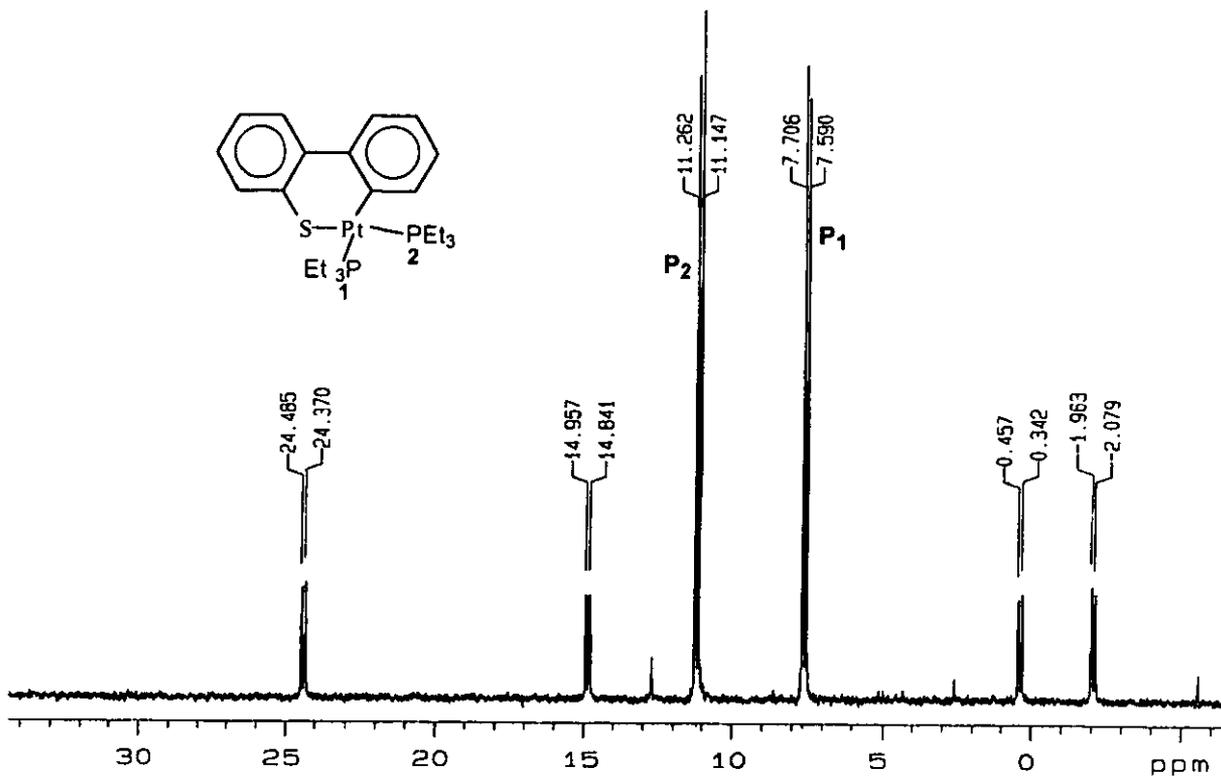
48. Yoshida, T. and Otsuka, S. *Inorganic Syntheses* 1990, Vol. 28, 119.
49. Yoshida, T. and Otsuka, S. *Inorganic. Syntheses* 1990, Vol. 28, 116.
50. A. Iretskii, J.J. Garcia, G. Picazo y P. Maitlis; *Cataysis Letters* 1998, 51, 129.
51. D.F. Shriver, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*. Mc Graw Hill New York 1969.

VI *ANEXOS*

UBAT
4-Feb-1997
Dr. Juventino Garcia
M-DBT /
319.45 MHz
nss

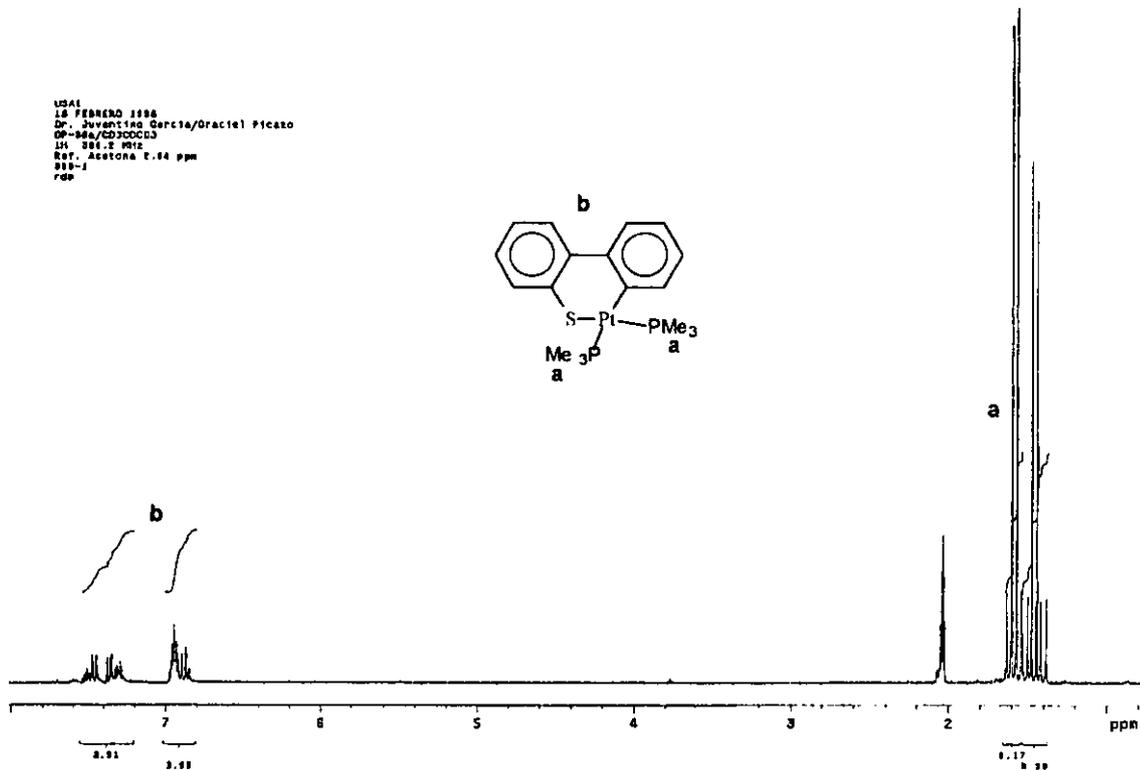
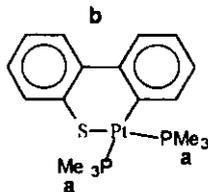


Anexo A.1: RMN ¹H de [Pt(C,S-DBT)(PEt₃)₂]



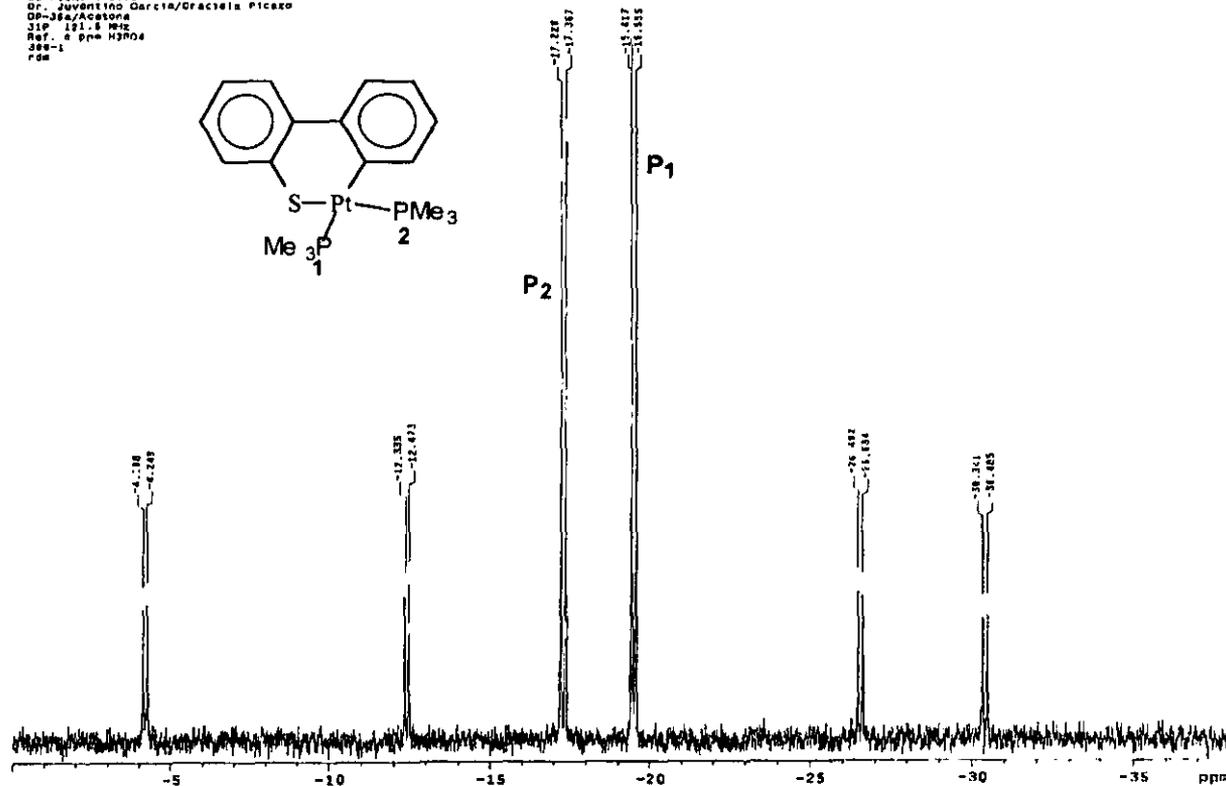
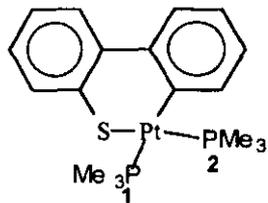
Anexo A.2: RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pt}(\text{C,S-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$

USAI
18 FEBRERO 1988
Dr. Juventino Garcia/Oracliel Picazo
OP-844/CD300CE13
LI: 304.2 MHz
Ref. Acetona 2.64 ppm
013-1
rdb



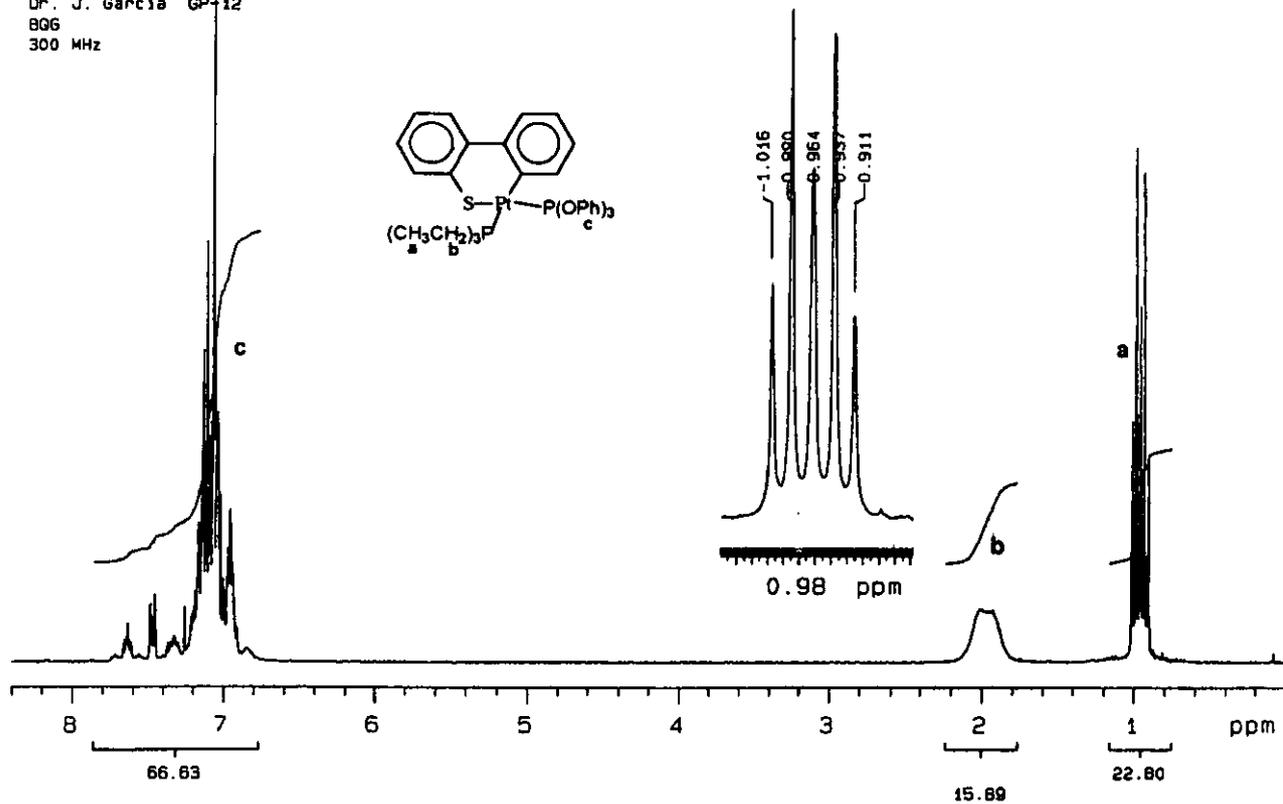
Anexo B.1: RMN ¹H de [Pt(C,S-DBT)(PMe₃)₂]

UBA1
 18 FEBRERO 1998
 Dr. JUVENTINO GARCIA/Graciela Picazo
 DP-384/Acetona
 JIP 101.8 MHz
 Ref. a pne H3PO4
 J88-1
 rdm

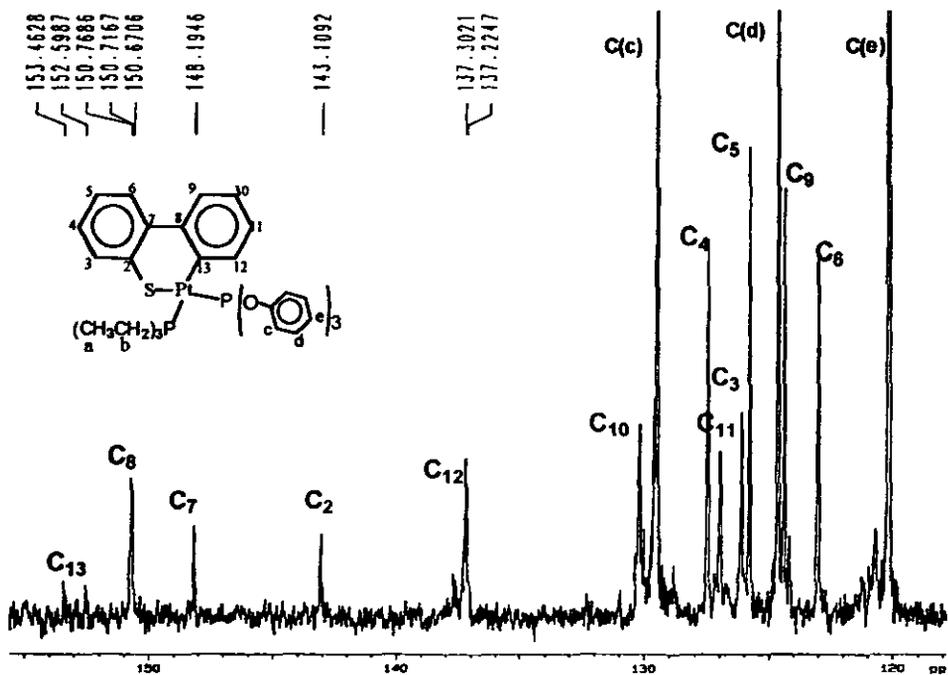
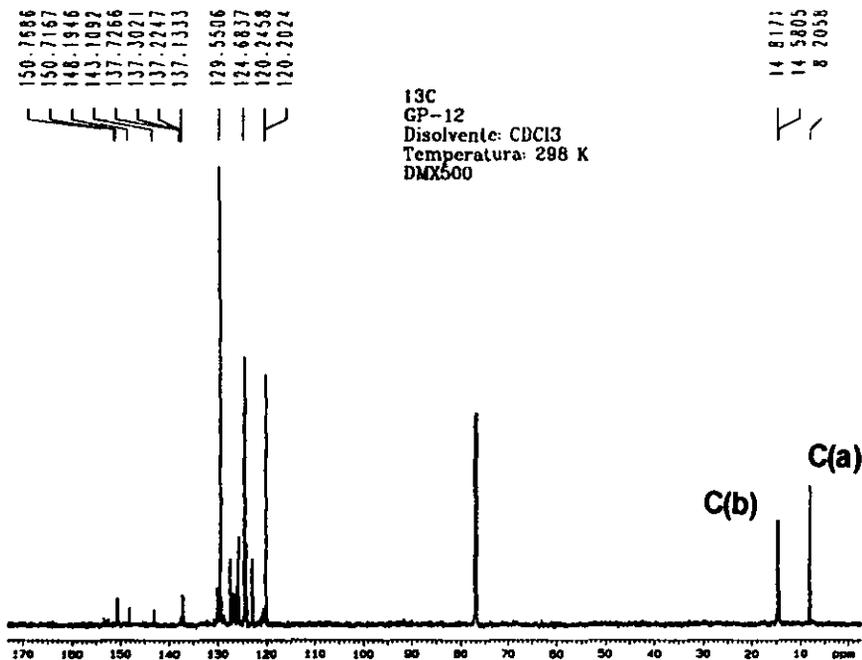


Anexo B.2: RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{PMe}_3)_2]$

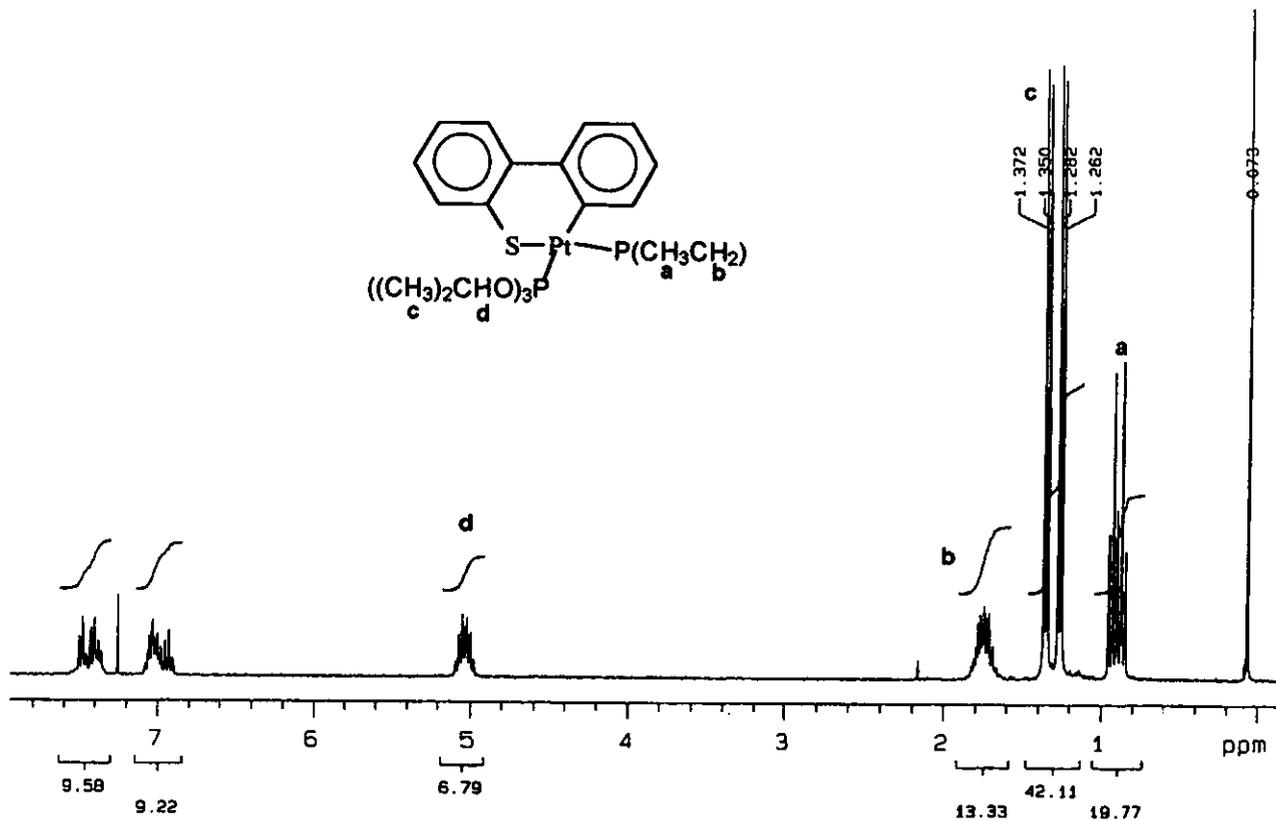
U.N.A.M. Instituto de Quimica
Dr. J. Garcia GP-12
806
300 MHz



Anexo C.1: RMN ^1H de $[\text{Pt}(\text{C,S-DBT})(\text{PEt}_3)\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]$

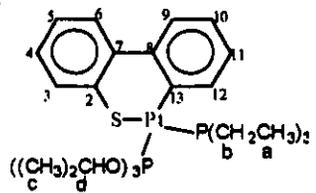
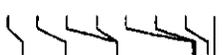


Anexo C.2 : RMN ¹³C{¹H} de [Pt(C,S-DBT)(PEt₃)₃{P(OPh)₃}]



Anexo D.1: RMN 1H de $[Pt(C,S-DBT)(PEt_3)\{P(O^iPr)_3\}]$

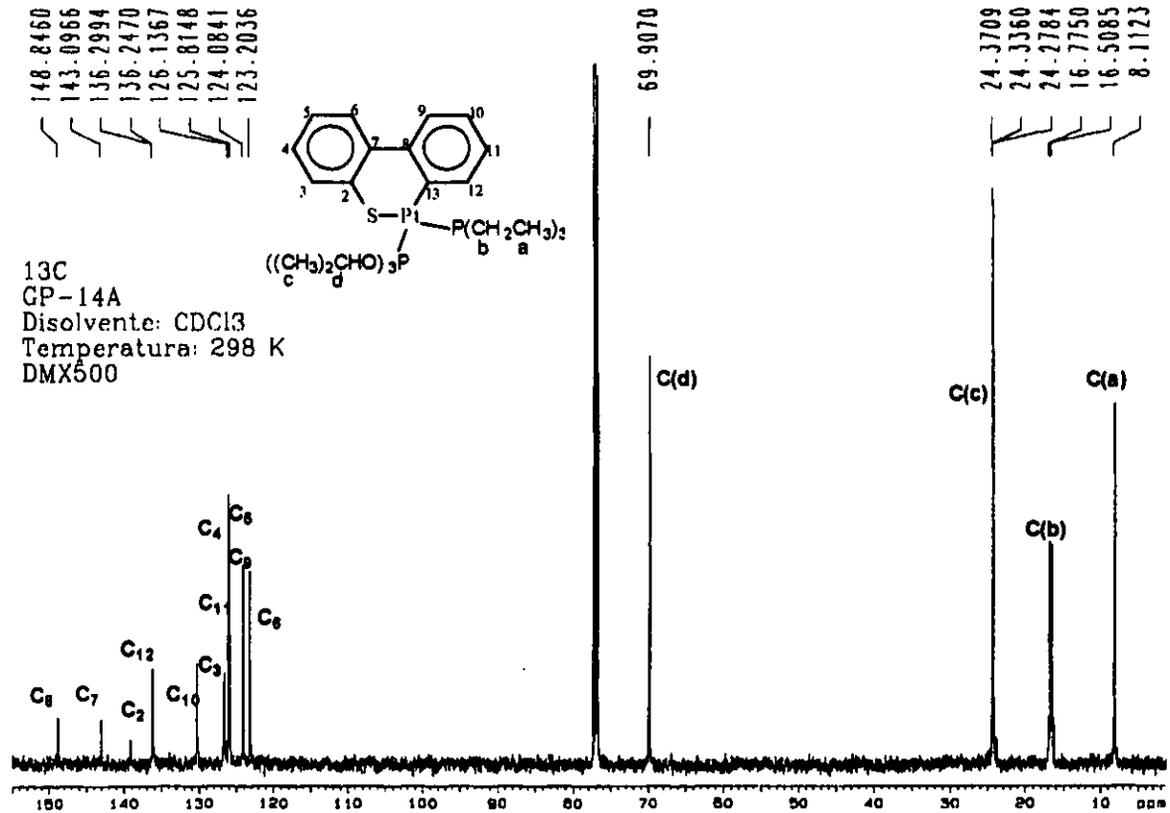
148.8460
143.0966
136.2994
136.2470
126.1367
125.8148
124.0841
123.2036



13C
GP-14A
Disolvente: CDCl3
Temperatura: 298 K
DMX500

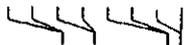
69.9070

24.3709
24.3360
24.2784
16.7750
16.5085
8.1123



Anexo D.2 : RMN 13C{1H} de [Pt(C,S-DBT)(PEt₃){trans-C P(OⁱPr)₃}

123.4456
 123.2359
 118.4217
 118.2850
 106.9994
 106.7904
 104.8718
 104.7341



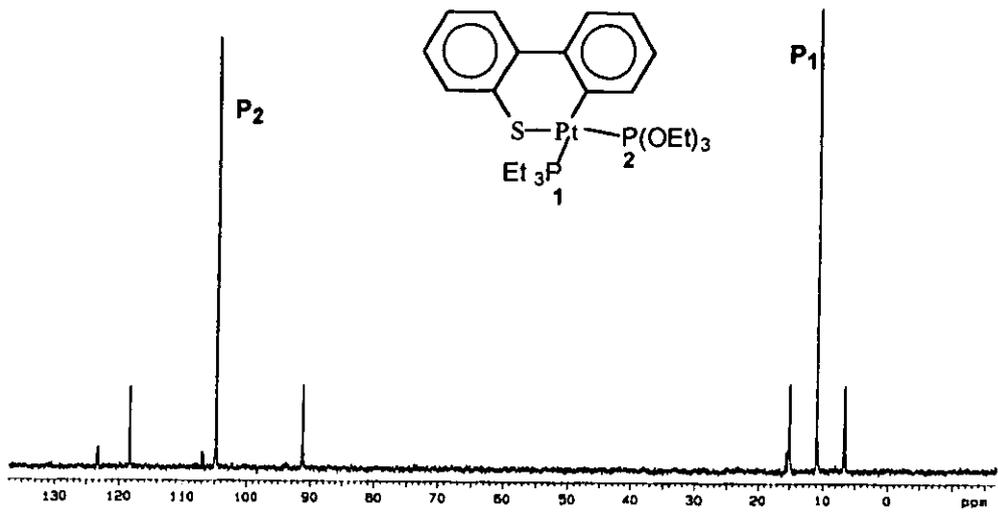
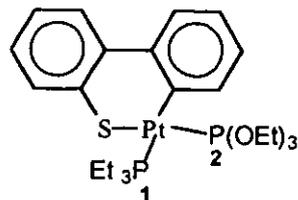
91.3222
 91.1834



15.6636
 15.5432
 15.1664
 15.0290
 10.9480
 10.8108
 6.7301
 6.5929



31P
 GP-5
 Disolvente: CDCl3
 Temperatura: 298 K
 DMX500

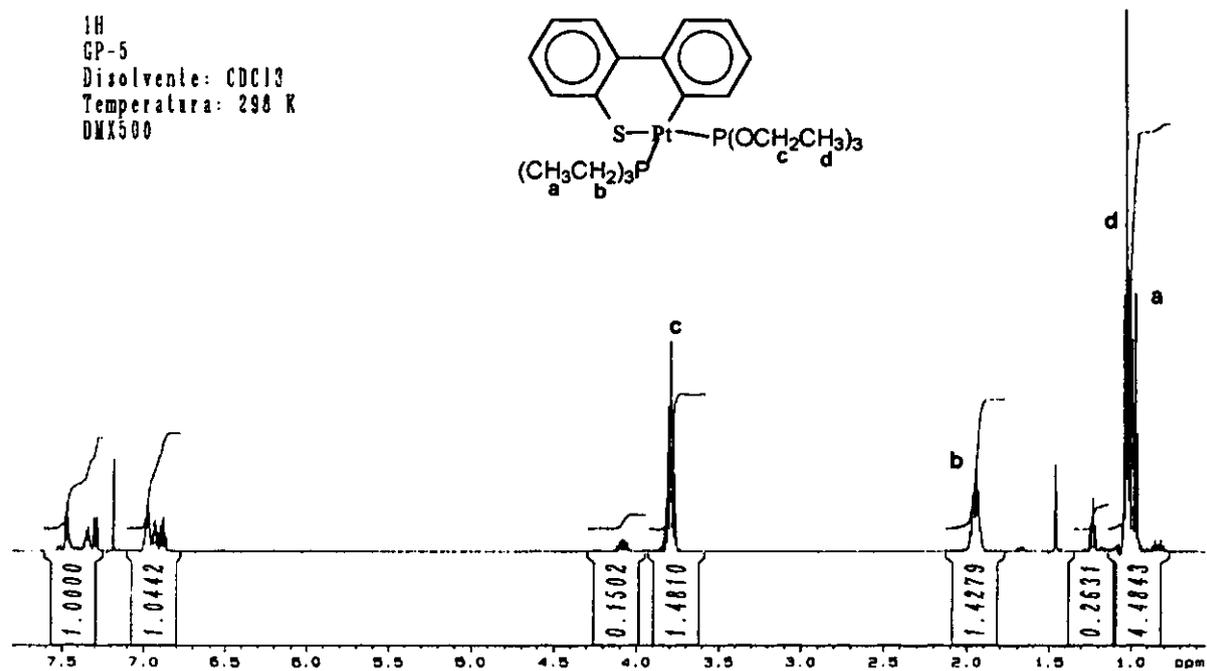
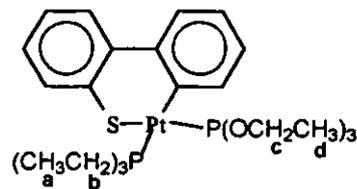


```

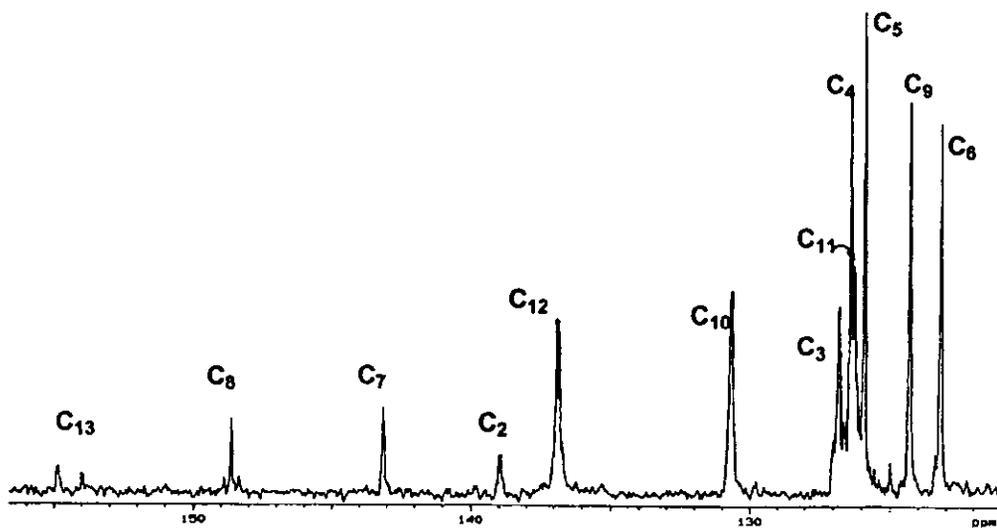
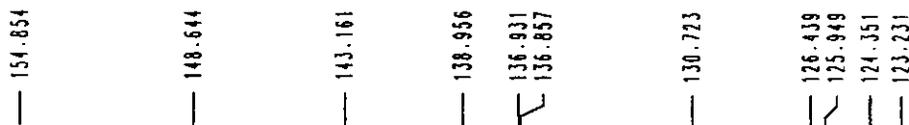
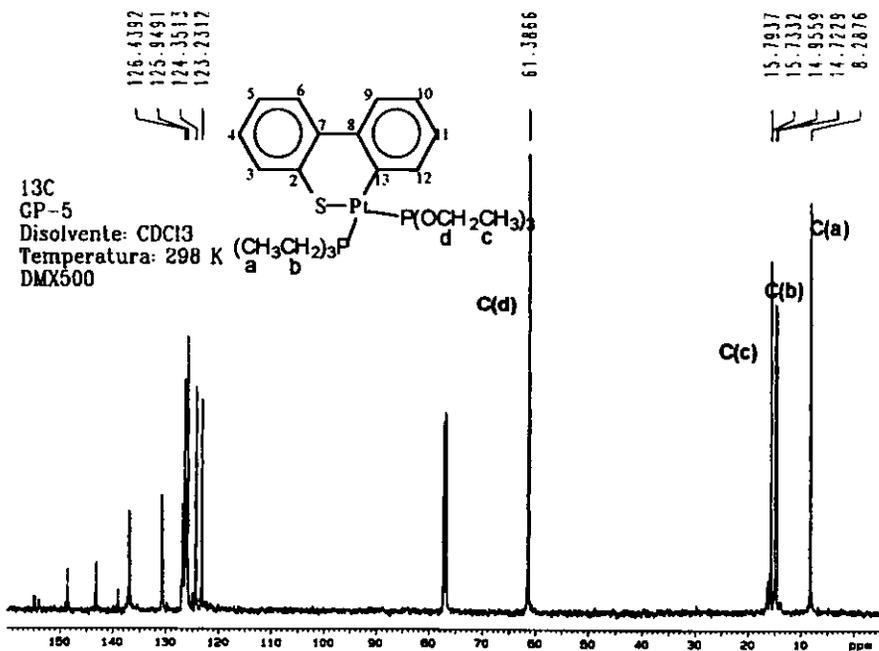
NAME      GP.5
EXPNO    ?
PROCNO   1
USER      guest
OU        u
TD        10746
NS        580
DS        0
SW        299.345 ppm
SWMH      60608.00 Hz
FWMH      232000.00 Hz
AQ        0.155 sec
DM        8.250 usec
DE        4.500 usec
DA        16
SF01      202.46 MHz
BF1       202.46 MHz
Q1        0287.89 Hz
SF02      500.13 MHz
BF2       500.13 MHz
Q2        2250.59 Hz
RO        0.000 sec
PH        0.00 usec
AUNM      nu_2g
PULPROG   zgdc
NUCLEUS   off
DECNUC    off
SI        32768
SA        125.19 Hz
HZ2PT     1.85 Hz
SW_D      60608.001 ppm
SSB       n
LB        5.00 Hz
GB        0.00 Hz
PHC0      -134.04 degrees
PHC1      -25.20 degrees
ABSF1     10.000 ppm
ABSF2     0.000 ppm
WDW       EM
  
```

Anexo E.1: RMN ³¹P{¹H} de [Pt(C,S-DBT)(PEt₃){*trans*-SP(OEt)₃}]

¹H
GP-5
Disolvente: CDCl₃
Temperatura: 298 K
DMX500

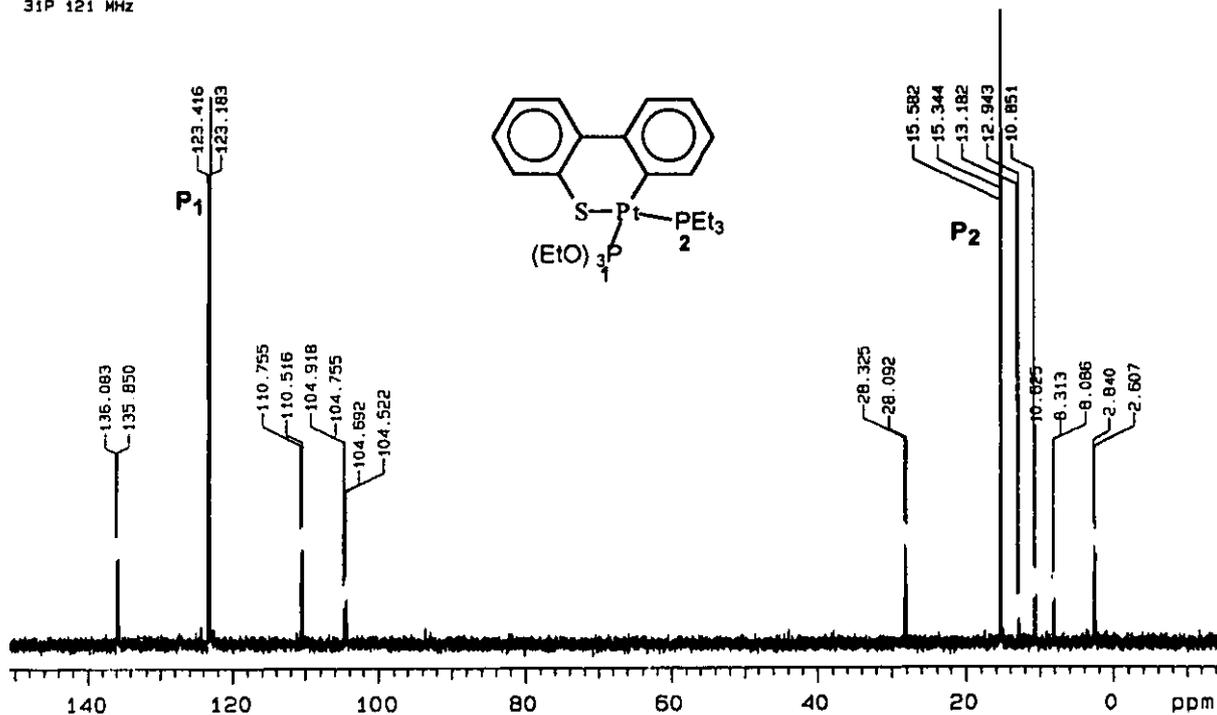


Anexo E.2: RMN ¹H de [Pt(C,S-DBT)(PEt₃){*trans*-S P(OEt)₃}]

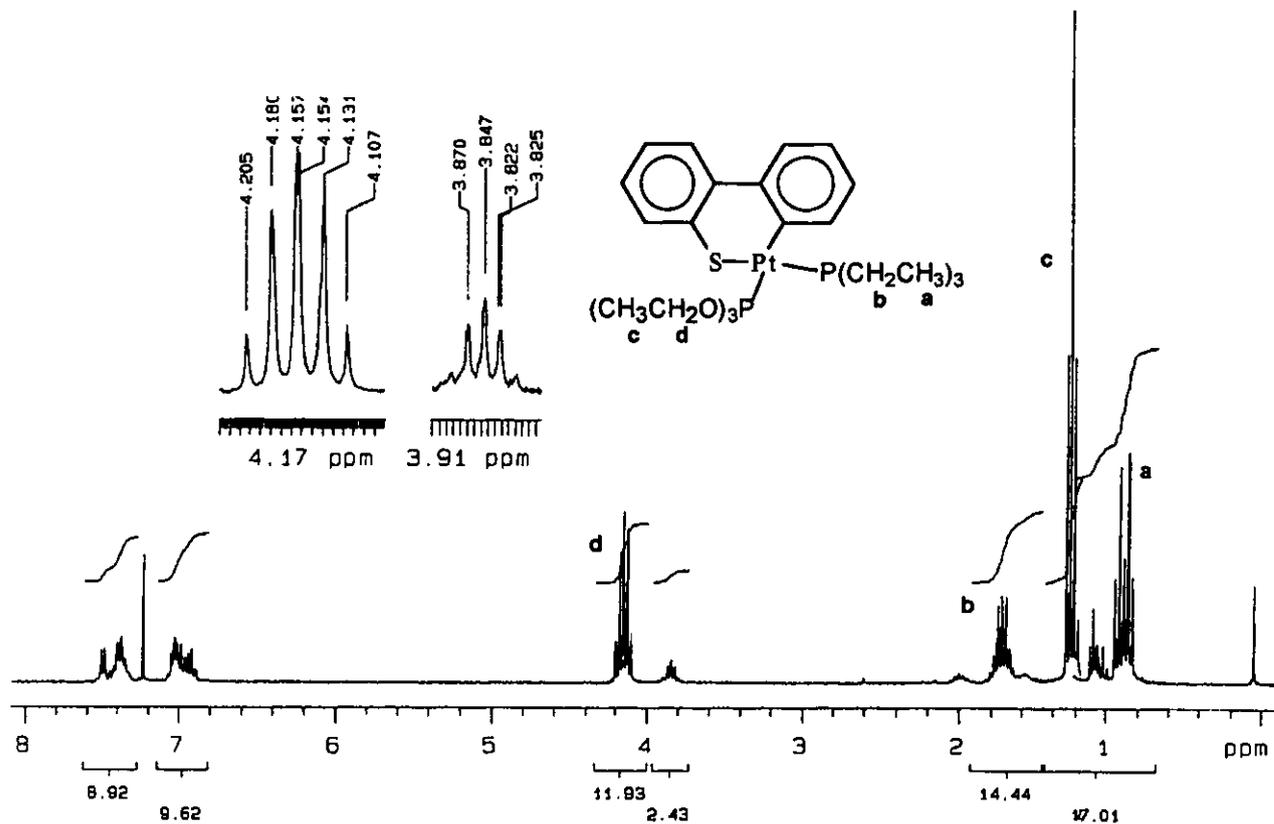


Anexo E.3 : RMN ¹³C{¹H} de [Pt(C,S-DBT)(PEt₃){trans-S P(OEt)₃}

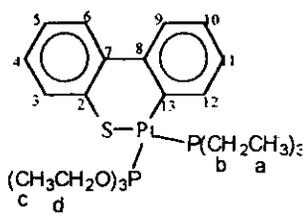
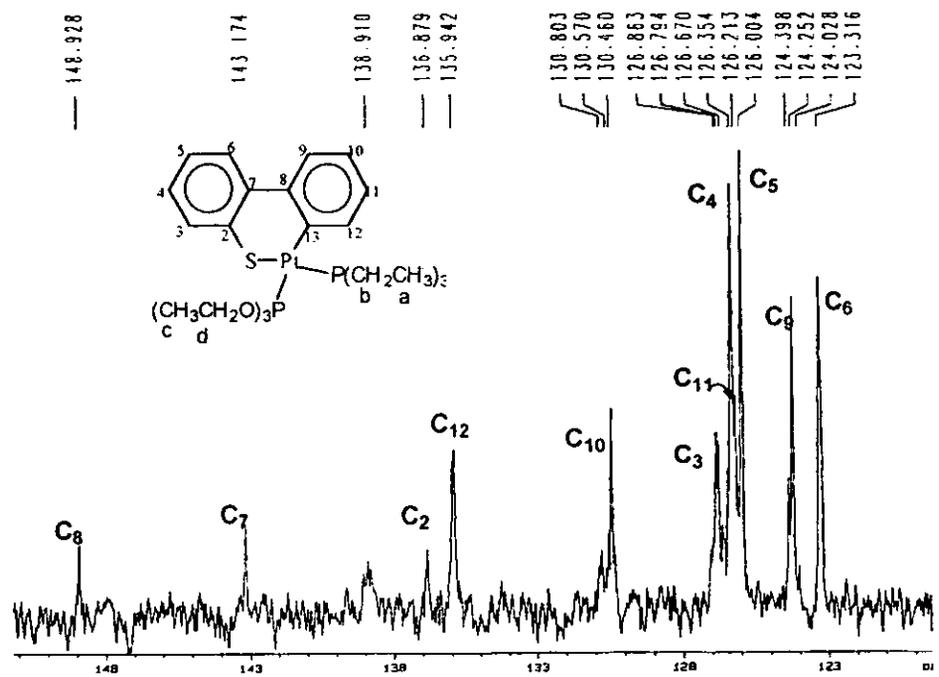
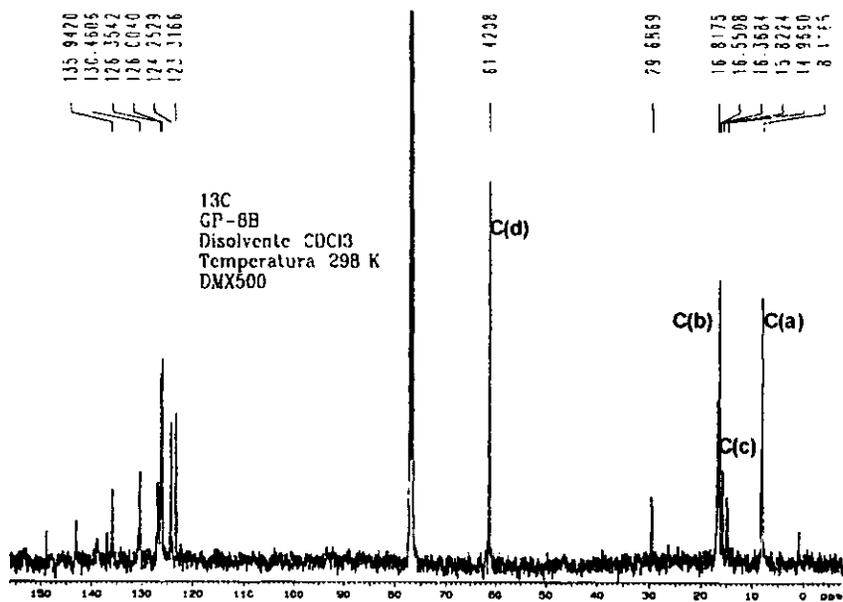
U.N.A.M. Instituto de Quimica
Dr. J. Garcia GP-88 en CDCl3
BGG
31P 121 MHz



Anexo F.1: RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pt}(\text{C,S-DBT})(\text{PEt}_3)\{\text{trans-C P}(\text{OEt})_3\}]$

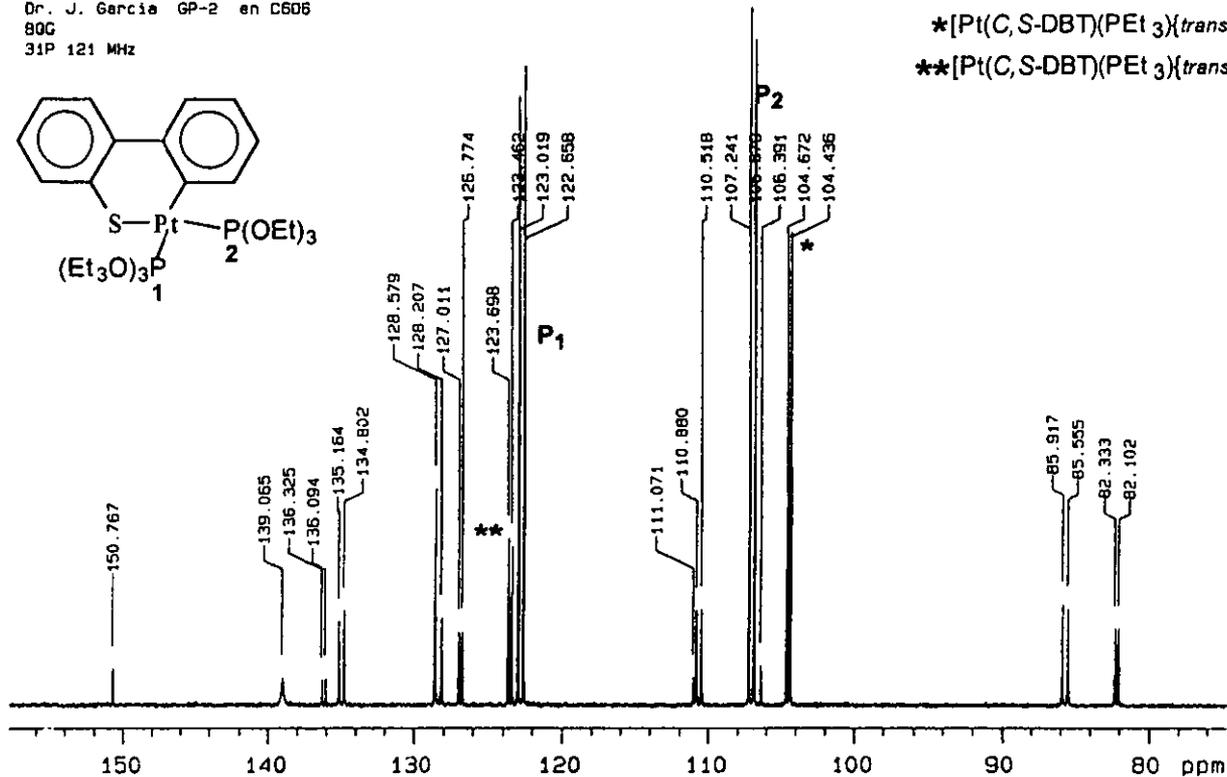
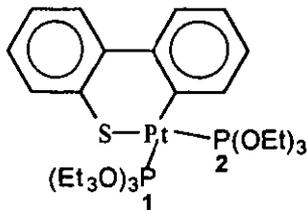


Anexo F.2: RMN ¹H de [Pt(C,S-DBT)(PEt₃){trans-C P(OEt)₃}



Anexo F.3 : RMN ¹³C{¹H} de [Pt(C,S-DBT)(PEt₃){*trans*-C P(OEt)₃}

U.N.A.M. Instituto de Química
 Dr. J. García GP-2 en C606
 80°C
 31P 121 MHz

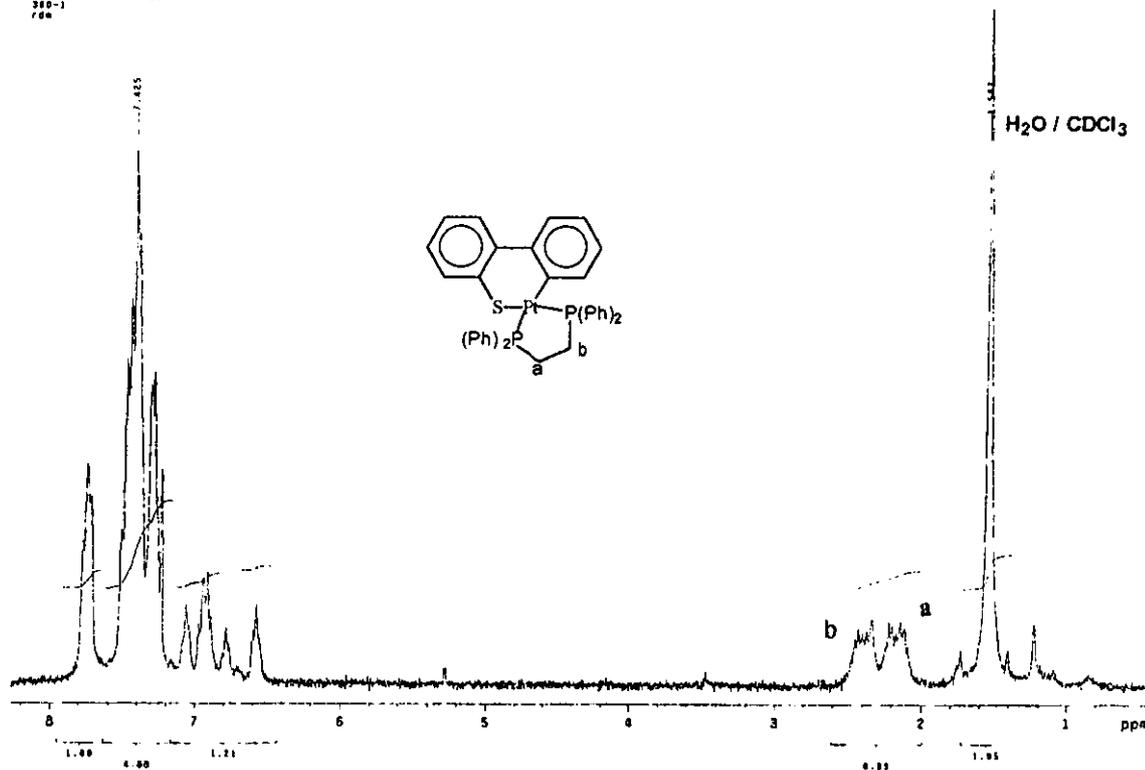


*[Pt(C,S-DBT)(PEt₃){trans-*o*P(OEt)}]
 **[Pt(C,S-DBT)(PEt₃){trans-*s*P(OEt)}]

Anexo G : RMN ³¹P{¹H} de [Pt(C,S-DBT){P(OEt)₃}₂]

INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNAM
 CDMX

USA1
17/MARZO/1996
Dr. Juventino Garcia/Orcelia Pizaro
QP-362/CDC13
IN 300-1 MHz
Ref. CDC13 7.26 ppm
300-1
rde



Anexo H : RMN ^1H de $[\text{Pt}(\text{C},\text{S}\text{-DBT})(\text{diphos})]$