

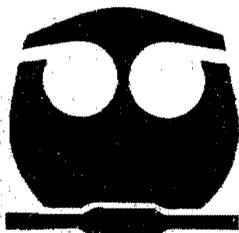


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE TIOPLATINACICLOS EN
MEDIO SUPERCRITICO.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
MARCO GIANNI CRESTANI GUTIERREZ



MEXICO D.F.



2003

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

Jurado asignado:

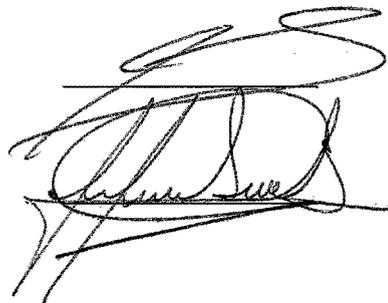
Presidente	Prof. Silvia Elena Castillo Blum
Vocal	Prof. José Federico Del Río Portilla
Secretario	Prof. Juventino García Alejandre
1er suplente	Prof. Jorge Morgado Moreno
2o suplente	Prof. Rosa Isela Del Villar Morales

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 304, edificio "B", tercer piso. Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,
División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesor: Dr. Juventino García Alejandre

Sustentante: Marco Gianni Crestani Gutiérrez

A large, stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to Marco Gianni Crestani Gutiérrez, positioned to the right of the text.

Para Mayra, a quien amo tanto.

A mis papás y a mi hermana.

A mi maestro, el profesor Juventino José García Alejandre.

A la familia Jarillo Alvarado,
a Alma y sus hijitas,
Carmela Alvarado, Rosa María Gutiérrez
y a mis amigos, Malú, Paleo, Pablo,
Alejandro Sosa, José Alberto Oviedo
y Vicente Talanquer.

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Juventino José García Alejandre, por todos sus comentarios y su guía, a lo largo de este trabajo.

Le agradezco al Dr. José Manuel Saniger Blesa, su ayuda en la realización de los experimentos de análisis térmico y termogravimetría.

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Antecedentes	7
2.1. Antecedentes de reactividad de los trioplatinaciclos utilizados en este trabajo, en medios no supercríticos.	10
2.2 Generalidades sobre la reactividad del dióxido de carbono.	12
2.3 Consideraciones generales para la utilización de dióxido de carbono supercrítico.	14
Objetivo	15
Hipótesis	16
3. Discusión de resultados	
3.1 Generalidades	17
3.2 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$, en la mezcla supercrítica.	19
3.3 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ en la mezcla supercrítica.	23
3.4 Reactividad de $[\text{cis-Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{Cl})_2]$, $[\text{Pt}(\text{difos})(\text{Cl})_2]$ y $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{difos})]$ en la mezcla supercrítica.	23
3.5 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{Cl})_2]$ y K_2PtCl_4 en la mezcla supercrítica.	25
3.6 Determinación de la formación de agua, como resultado de la síntesis de MCP en scCO_2 .	26
3.7 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ a diferentes concentraciones de scCO_2 y H_2 .	29
3.8 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ disuelto en la mezcla supercrítica, en presencia de mercurio metálico.	30
3.9 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ en presencia de monóxido de carbono.	32
3.10 Caracterización del polímero de monóxido de carbono (MCP).	34
3.10.1 Generalidades.	34
3.10.2 Análisis elemental.	34
3.10.3 Espectrometría de masas.	36
3.10.4 Difracción de rayos X de polvos del MCP.	42
3.10.5 Espectro de IR del polímero de monóxido de carbono.	44
3.10.6 Resultados del análisis térmico diferencial del polímero.	47
4. Parte experimental	50
4.1. Consideraciones generales para el manejo del mini reactor Parr®.	53
4.1.1. Descripción de un procedimiento típico para la obtención de MCP, utilizando $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, scCO_2 , H_2 , Ar, a 40°C. (Experimento 36)	53
5. Conclusiones	59
6. Referencias	61

RESUMEN

En el presente trabajo se discute sobre la reducción catalítica de dióxido de carbono supercrítico, en presencia de H_2 (g) y un compuesto de platino(II), para formar un polímero de monóxido de carbono, con geometría ortorrómbica, sumamente estable y con un peso molecular superior a 1000Da.

Lista de abreviaturas

scCO ₂	dióxido de carbono supercrítico
MCP	monóxido de carbono polimérico
DBT	[<i>b,d</i>]-dibenzotiofeno
BT	[<i>b</i>]-benzotiofeno
T	tiofeno
Et	etilo
Me	metilo
PEt ₃	trietilfosfina
COD o cod	cicloocta-1,5-dieno
<i>difos</i>	1,2-bis(difenilfosfino)etano
<i>diars</i>	1,2-fenilenbisdimetilarsina (1,2-C ₆ H ₄ (AsMe ₂) ₂)
<i>dmpe</i>	1,2-bis(dimetilfosfino)etano
PCy	ciclohexilfosfina
THF o thf	tetrahidrofurano
φ	fenilo
tol-d ₈	tolueno deuterado (C ₇ D ₈)
cat	catalizador
L	ligante
HDS	hidrodesulfuración
SCFs	fluidos supercríticos
X	fracción mol
δ	densidad
T _c	temperatura crítica
P _c	presión crítica
δ _c	densidad crítica
GC/MS	cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

I.R.	infrarrojo
A.E.	análisis elemental
MIE	espectrometría de masas por impacto electrónico
DTA	análisis térmico diferencial
TGA	análisis termogravimétrico
RMN	resonancia magnética nuclear
Rx	difracción de rayos X
°C	grado Celsius (centígrado)
psi	libras por pulgada cuadrada
(a, b, c)	parámetros de la celda unitaria de un cristal
V	volumen de la celda unitaria
hkl	índices de Miller de una celda unitaria
d_{obs}	distancia interplanar observada
d_{calc}	distancia interplanar calculada
I_{obs}	intensidad de difracción luminosa observada
I_{calc}	intensidad de difracción luminosa calculada
cm^{-1}	número de onda
ν_s	vibración elongamiento simétrica
ν_{as}	vibración de elongamiento asimétrica
ω	vibración de torsión fuera del plano (arqueamiento)
ppm	partes por millón
rpm	revoluciones por minuto

1. INTRODUCCIÓN

Una de las preocupaciones más grandes de nuestra sociedad, se refiere al rápido deterioro del medio ambiente y sus recursos. En este sentido, el estado en que se habrá de dejar el planeta a las generaciones futuras, implica consideraciones particularmente importantes. A diferencia de otros tiempos, existe un reconocimiento general de que los recursos naturales de la Tierra son finitos y muchos de ellos, como el agua, el petróleo los bosques y las selvas, etc., no renovables. En consecuencia, existe una mayor presión por parte de las sociedades, hacia una mejor racionalización en la explotación de los recursos, lo cual se refleja en el establecimiento de políticas ambientales más estrictas. Así por ejemplo, de aprobarse el tratado de Kioto, los países industrializados se verían obligados a reducir sus emisiones de gases de invernadero^a en promedio 8% por debajo de sus niveles de 1990 para 2012¹. Meta que es terriblemente complicada, dada la diversidad de fuentes emisoras, disímiles tanto en diseño y ubicación^b, como en tecnología; lo que seguramente

^a Se consideran gases invernadero: los óxidos de nitrógeno (NO_x) y azufre (SO y SO_2), hidrocarburos volátiles parcialmente combustionados o no combustionados (C_nH_m) y el dióxido de carbono (CO_2).

^b Tomando como referencia las emisiones de NO_x por plantas termoeléctricas en E.U., es probable que sean requeridos procesos de capital intensivo, a fin de reducir las mediciones detalladas dentro de las chimeneas de plantas del tipo mencionado, han demostrado que contra lo esperado, son las chimeneas con menores concentraciones de NO_x las que producen más ozono por unidad de NO_x emitida, que aquellas con concentraciones elevadas de NO_x . Adicionalmente, plantas termoeléctricas localizadas cerca de bosques, que liberan cantidades significativas de hidrocarburos volátiles, crean proporcionalmente más ozono que plantas localizadas lejos de estos².

INTRODUCCIÓN

implicará modificaciones sustanciales de los procesos de producción y por lo tanto costos elevados^c.

El CO₂ es de todos los gases invernadero el más abundante, debido a que se obtiene como el principal producto de casi cualquier proceso de combustión^d. Por lo mismo, la reducción de emisiones de CO₂ es fundamental a fin de lograr las metas de calidad atmosférica. Sin embargo, al ser casi tan inerte como el Xenón (Xe)⁵, el número de alternativas que existen para reconvertirlo, es relativamente pequeño. El hecho es altamente preocupante, si se toma en cuenta que la cantidad de CO₂ que se ha liberado desde el comienzo de la segunda revolución industrial, es enorme. En la actualidad, se estima que la cantidad total de CO₂ en la atmósfera, es de unas 720x10⁹ toneladas: un 0.034%⁶, del volumen total. Aproximadamente, 1.36 veces la cantidad existía antes de la segunda revolución industrial^d. Un aspecto relevante a considerar, sin embargo, en contra de lo que se esperaría, es probable que la contribución de dióxido de carbono a la atmósfera haya sido menor durante el siglo pasado, a la que se tuvo durante el siglo XIX, dado que el consumo de carbón para fines energéticos se sustituyó en gran medida por la explotación de petróleo y gas natural.

^c Alberta, Canadá, ha reportado que el costo de implementar el protocolo de Kioto podría costar tanto como 8 mil millones de dólares, sólo en esta provincia³.

^d Mediciones continuas del contenido de CO₂ en la atmósfera, realizadas en Mauna Loa (Hawai) y en el Polo Sur, mostraron que éste se ha incrementado de unas 250ppm antes de la segunda revolución industrial, a 315ppm en 1958 y a 340ppm en 1984. Tendencia que de continuar, alcanzará las 600ppm en el próximo siglo⁴.

INTRODUCCIÓN

Se estima que si todas las reservas de petróleo y gas natural del planeta se quemaran, la cantidad de CO₂ que se liberaría a la atmósfera sería menos del doble del que existía antes de la segunda revolución industrial; sin embargo, si se quemaran todas las reservas de carbón mineral que existen, la cantidad de CO₂ emitida sería superior al cuádruple. Es probable, sin embargo, que mucho de dicho carbón sí se consuma durante este y el próximo siglo, a fin de sostener el crecimiento económico de los países². La figura 1, muestra la diferencia en el tamaño de las reservas de carbón, frente a las de petróleo⁷.

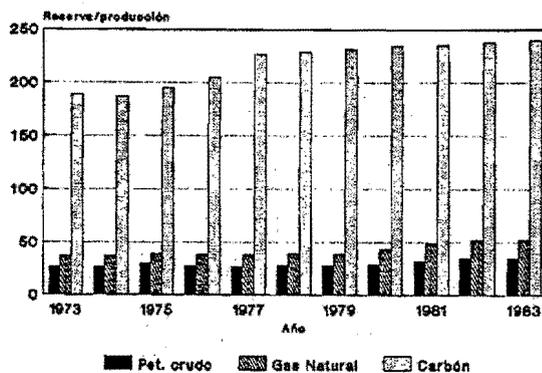


Figura 1.1 Reservas estimadas de petróleo y carbón mineral del mundo.

Es de esperarse que se implementen numerosas acciones legales y disposiciones técnicas en torno a la emisión de CO₂, para las cuales, referentes históricos como el tratado de Kioto serán de utilidad. En este sentido -a manera de ejemplo-, la introducción de unidades de bioconversión de CO₂ a 2-aminoetanol, en el caso de grandes emisores de este gas, podría llegar a constituirse en un requisito para el diseño de nuevas plantas^{2,8}, -

INTRODUCCIÓN

solución, que es justo mencionar, constituye el único caso en que el problema del CO₂ ha sido abordado desde el punto de vista de la Química.

En general, las soluciones que se ha propuesto hasta el momento, se relacionan con iniciativas de grupos relacionados con algún tipo de Ingeniería o desde el punto de vista meramente ecologista, como por ejemplo, aquellas que suponen que el cultivo masivo de bosques podría dar lugar a sumideros eficientes de CO₂. Parte de esta hipótesis, podría ser atribuida al estimado de que mediante fotosíntesis, las plantas y algas fotosintéticas del planeta, consumen suficiente CO₂ anualmente, para producir 200×10^9 toneladas de glucosa⁴.

Actualmente se ha indicado que ésta es una suposición “indebidamente optimista”⁹. Las evidencias recientes muestran que bajo condiciones de enriquecimiento de CO₂ 200ppm de CO₂ por encima de lo normal; 560ppm en total- a lo largo de tres años, un sembradío de pinos no sólo disminuyó su tasa de crecimiento (aún con la ayuda de fertilizantes, que tuvieron que ser introducidos a fin de promover el crecimiento de los árboles), sino que agotaron con rapidez los nutrientes del suelo; esto es, el consumo de CO₂ por parte de los árboles no sólo no fue significativo, sino que actuó en detrimento de los mismos¹⁰.

INTRODUCCIÓN

Otras soluciones ecológicas (mucho más glamorosas) que han sido propuestas, contemplan el secuestro del dióxido de carbono mediante el bombeo del mismo a profundidades importantes de los océanos (valor de saturación de los océanos por CO₂: 1x10¹⁰ toneladas), basamentos salinos profundos (valor de saturación de los basamentos, por CO₂: de 1x10⁹ a 1x10¹⁰ toneladas), o su acumulación en minas de carbón y pozos petroleros abandonados, así como en cavidades del subsuelo; que en algún tiempo fueron reservorios de petróleo y gas natural y que en la actualidad se encuentran agotados (con capacidad de acumulación de CO₂ conjunta: 6 561x10⁷ toneladas)².

En términos realistas, aún si fuera posible llevar a cabo una reforma ambiental de este tipo (cuyos costos de equipo, instalación y operación, serían gigantescos), hay que considerar que gran cantidad del dióxido de carbono que se desprende proviene de fuentes pequeñas como automóviles y estufas domésticas (aproximadamente la mitad del CO₂ generado por la combustión de hidrocarburos fósiles) y que en cualquier caso, las anteriores alternativas podrían ser consideradas sólo por grandes industrias en operación, ubicadas convenientemente cerca de un océano, o a grandes minas y pozos abandonados, con la disposición adicional de invertir grandes cantidades de dinero en accesorios por las cuales no habrá de recuperar un solo centavo, como serían las tuberías marinas de alta profundidad, o el mantenimiento de instalaciones de los pozos abandonados, seleccionados para la descarga del CO₂; muchos de los cuales, seguramente contarían inicialmente con tecnología obsoleta que tendría que ser reemplazada. Esto por supuesto, sin considerar otros efectos ecológicos dañinos, que podrían eventualmente ocurrir; como por ejemplo, si -

INTRODUCCIÓN

se saturaran grandes porciones marinas con dióxido de carbono. En consecuencia, es más probable que eventualmente se opte por estrategias ingenieriles que racionalicen el consumo de energéticos; se recurra a la explotación de fuentes de energía no contaminantes, cuando sea posible^e o se implementen alternativas de diseño en planta, como ya se ha mencionado^f.

Finalmente, es importante entender que el asunto de la reducción de emisiones de CO₂, difícilmente podrá ser abordado de manera realista ni práctica, para el bien de la sociedad, en la medida en que no se contemple el desarrollo extensivo de tecnologías que permitan el aprovechamiento de este gas, para aplicaciones diversas, en escala industrial. Para lo cual, el conocimiento de la Química básica de este sistema podría eventualmente aportar soluciones correctas y en consecuencia establecer lineamientos para políticas ambientales viables. Resultados sustanciales de este trabajo, que inicialmente se planteó como un estudio de la potencial aplicación del dióxido de carbono supercrítico (scCO₂), para un proceso de hidrodesulfuración (HDS) refuerzan esta filosofía; es decir, el estudio de pasos químicos elementales puede conducir a aplicaciones interesantes del CO₂.

^e Las celdas solares o las celdas de hidrógeno, son ejemplos de fuentes de energía no contaminantes, que tienen cada vez mayor importancia.

^f Ford Motor Co., por ejemplo, ha hecho público su plan para reducir la emisión de CO₂, tanto por sus plantas, como por sus vehículos, mejorando el consumo de combustibles de su línea de vehículos deportivos y sus líneas europeas, hasta en un 25%, para 2005 y 2008, respectivamente. Además, pretende lanzar una línea nueva de vehículos deportivos híbridos entre el motor de combustión interna y funcionamiento eléctrico, para 2003 y continuar con el desarrollo de prototipos que funcionen con base en celdas de hidrógeno: "el cambio

2. ANTECEDENTES

Debido a los avances importantes durante la década de 1990, en el conocimiento de procesos químicos a alta presión, como son los procesos en fluidos supercríticos (SCFs), la atención a este tipo de sistemas, ha crecido considerablemente. En particular, el interés por estudiar las reacciones químicas que ocurren en este tipo de sistemas ha aumentado, conforme el número de nuevos compuestos que se han obtenido de estos medios ha sido mayor¹², a la par de la publicación de artículos relacionados con la utilización de SCFs, en los que se reporta mayor reactividad¹³ y selectividad¹⁴ en procesos químicos diversos¹⁵; muchos de los cuales han resultado ser catalíticos¹⁶. Una siguiente razón de peso para este interés en los SCFs, se funda en la necesidad de encontrar alternativas ambientalmente amigables para diversos procesos industriales; en los cuales, la utilización de SCFs podría llegar a convertirse en una opción viable⁸.

en base al mercado y la competencia, es la mejor esperanza para moverse rápida y efectivamente a fin de abordar este asunto (la reducción de emisiones de CO₂)¹⁰.

⁸ Un ejemplo de esto, lo constituye la manufactura y procesamiento de productos poliméricos comerciales utilizando dióxido de carbono supercrítico (scCO₂), en lugar de disolventes orgánicos o clorofluorocarbonos¹⁶.

ANTECEDENTES

En nuestro caso, la razón para incursionar en este tipo de Química, estuvo fundamentada en el interés por probar la viabilidad de establecer ciclos catalíticos eficientes en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) en un medio de dióxido de carbono supercrítico, utilizando diversos tiometalaciclos, considerando que existe evidencia de HDS catalítica de algunos de éstos, cuando se utilizan disolventes orgánicos de baja polaridad¹⁸ (ver figuras 1.1 y 1.2).

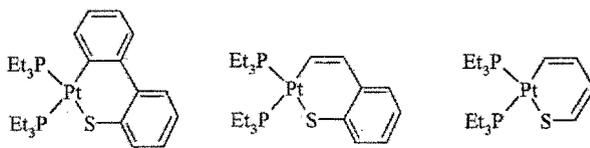


Figura 2.0.1: Tiometalaciclos utilizados en este trabajo.

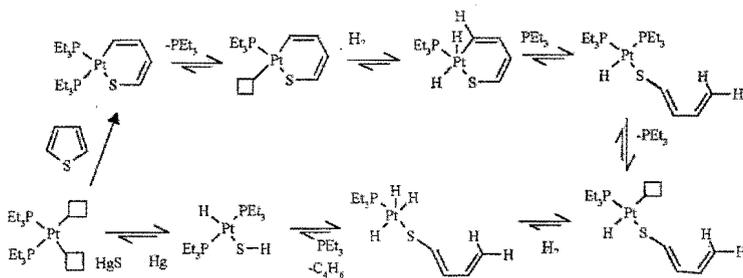


Figura 2.0.2: Posible ciclo catalítico de HDS, propuesto en disolventes orgánicos.

ANTECEDENTES

La decisión de pasar de la utilización de disolventes orgánicos como THF o tolueno, a la utilización de scCO_2 , en lugar de estos otros, responde en gran medida a la mayor eficiencia catalítica que se ha reportado en este tipo de medios, para diversas reacciones¹⁹. Adicionalmente, dada la existencia del complejo de platino $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3(\text{CO}_2)$, informado por T. Herskovitz y G. W. Parshall, en 1976²⁰, se pensó que la obtención de un ciclo catalítico de HDS en scCO_2 , podría transcurrir a través de intermediarios similares (ver figura 2.0.3).

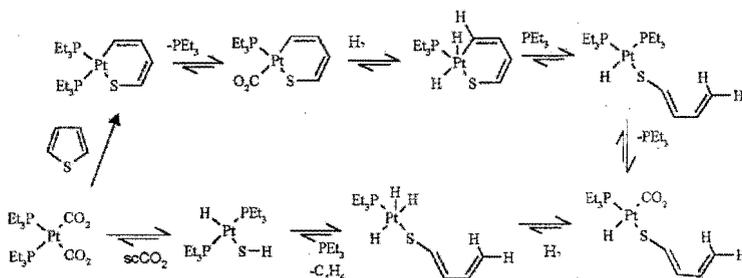


Figura 2.0.3: Propuesta de ciclo catalítico de HDS, esperado en scCO_2 .

ANTECEDENTES

2.1 ANTECEDENTES DE REACTIVIDAD DE LOS TIOPLATINACILOS UTILIZADOS EN ESTE TRABAJO, EN MEDIOS NO SUPERCRÍTICOS.

La formación de los platinacilos tiofénicos, puede describirse como una reacción a través del cual el platino derivado de tris(trietilfosfina)platino(0) se adiciona al enlace C-S del tiofeno. Los tiometalacilos formados, pueden llevar a cabo la reacción de hidrodesulfuración (HDS), cuya eficiencia varía en función del tipo de reductor. En particular, cuando se utilizan hidruros, el producto principal de hidrodesulfuración de *[b,a]*-dibenzotiofeno es bifenilo, el de *[b]*-benzotiofeno es estireno y en el caso del tiofeno, 1,3-butadieno. Cuando se utiliza HCl en lugar de hidruros, la descomposición de los tiometalacilos, produce los tioles correspondientes²¹.

Cabe destacar, que la inserción inicial del platino en el enlace C-S, para dar el tiometalacilo, ocurre reversiblemente; siendo este equilibrio, dependiente de la naturaleza del tiofeno, el metal y los co-ligantes. Así, por ejemplo, la adición de trietilfosfina a una disolución de tioplatinacilo, induce la eliminación reductiva del tiofeno. En consecuencia, la síntesis cuantitativa de los tioplatinacilos requiere la sustracción de toda la trietilfosfina libre del medio de reacción.

ANTECEDENTES

En particular, los rendimientos relativos en que se obtienen los productos de HDS, reflejan la estabilidad de los complejos hacia la reversibilidad de la reacción²¹; de los cuales, el compuesto $[\text{Pt}(\text{C},\text{S-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ es el que más fácilmente se revierte al tiofeno y Pt^0 . Los equilibrios químicos reportados para las reacciones de HDS con $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$, son los siguientes:

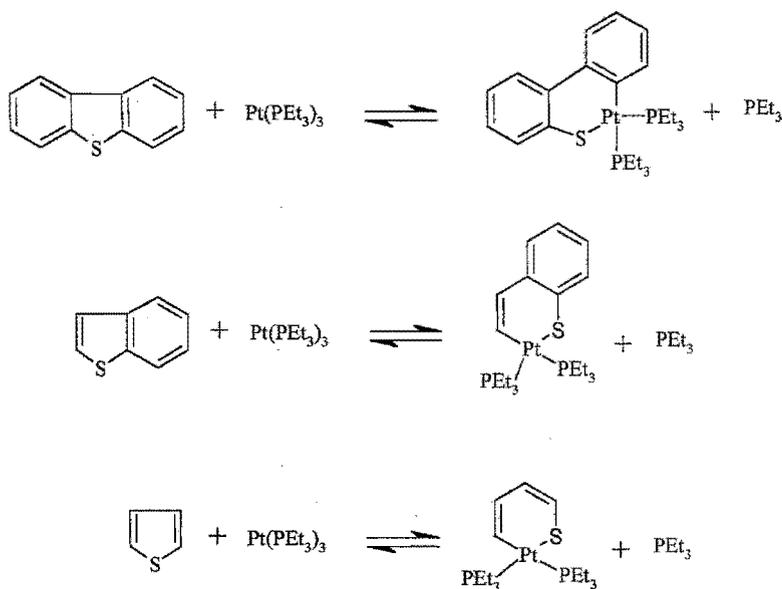


Figura 2.1.1. Equilibrios químicos de los tioplatinaciclos en disolución.

Nuestro grupo de trabajo ha informado que reacciones similares de HDS, son posibles en presencia de metiltiofenos, metilbenzotiofenos y metildibenzotiofenos, con $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ para dar los correspondientes tioplatinaciclos²².

ANTECEDENTES

El estudio de la reactividad de tiofenos, también se ha extendido a la activación de enlaces C-S, C-H y C-Cl, de tiofenos sustituidos, así como a la utilización de Pd(PEt₃)₃ y Ni(PEt₃)₃, en lugar de Pt(PEt₃)₃.¹⁷

2.2 GENERALIDADES SOBRE LA REACTIVIDAD DEL DIÓXIDO DE CARBONO.

Como se ha indicado, el número de aplicaciones industriales químicas que se conocen para el dióxido de carbono es pequeño. Hecho lamentable, dada la cantidad de reacciones informadas para este producto químico, en condiciones homogéneas, con diversos metales de transición. Considerando las reacciones estequiométricas modelo, se sabe que el dióxido de carbono puede llevar a cabo reacciones de adición a complejos-d¹⁶, sustitución de ligantes lábiles (por lo general, bases neutras de comportamiento intermedio o blando), así como reacciones de inserción en enlaces sigma, en diversos compuestos⁵.

En particular, se ha informado que el CO₂ puede insertarse en enlaces M-H²³, -M-O²⁴, M-N²⁵ y M-C^{13,26}, siendo de todos estos casos, la inserción en enlaces M-C, de compuestos cíclicos, la que más importa para este trabajo. Cabe destacar que la inserción del CO₂ está fuertemente influenciada por el efecto de campo de los ligantes; siendo los ligantes básicos como las fosfinas, los que la favorecen más.

ANTECEDENTES

Las figuras 2.2.1. y 2.2.2. muestran dos ejemplos de inserción de CO_2 en metalaciclos.

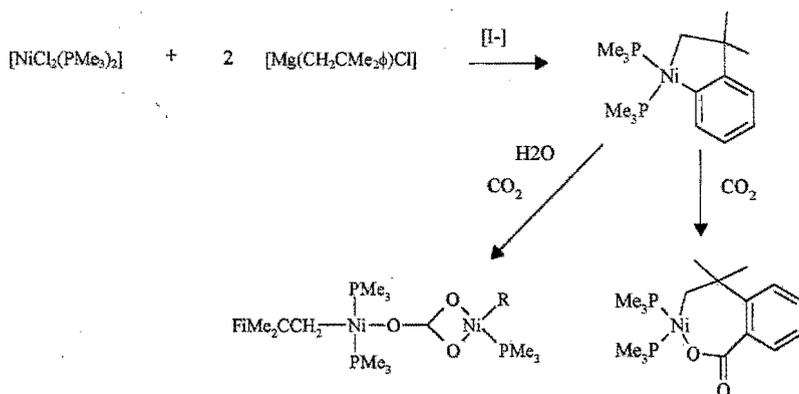


Figura 2.2.1. Síntesis de niquelactona²⁷.

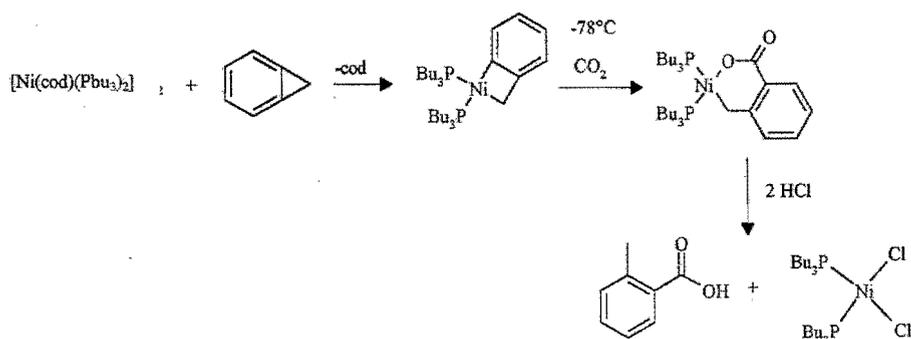


Figura 2.2.1. Obtención de ácido *o*-metilbenzoico, a partir de un carboxilato cíclico de níquel²⁸.

2.3 CONSIDERACIONES GENERALES PARA LA UTILIZACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO.

La consideración principal para la utilización de cualquier fluido supercrítico (SCF), es que éste presenta características de líquido, cuando su densidad a cierta temperatura y presión es superior a la densidad crítica de la fase gaseosa, lo que hace a un SCF un fluido con propiedades discretas. En consecuencia, los SCFs pueden actuar como los disolventes en los cuales la obtención de densidades intermedias (imposibles por debajo de la temperatura crítica, T_c), es posible. Otras propiedades como la constante dieléctrica (ϵ) o la constante de disociación (pK), también pueden verse modificadas. Así, por ejemplo, el agua supercrítica (scH₂O) es capaz de disolver hidrocarburos²⁹, presenta una $\epsilon=6$, a diferencia del valor de 90 en el punto de congelación y tiene un pK=8, en lugar de 15^h. Además, dado que la miscibilidad de los gases en los SCFs es alta, esto puede constituir una importante ventaja para incrementar su reactividad; por ejemplo, frente a metales de transición.

^h El agua supercrítica se ha utilizado en reacciones de alquilación de Friedel-Crafts²⁹ o de acoplamiento alqueno-areno, catalizado por paladio³⁰.

OBJETIVO

OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es contribuir al conocimiento de la reactividad de tiometalaciclos de platino(II) en presencia de dióxido de carbono supercrítico.

HIPÓTESIS

Dado que es posible hidrodesulfurar los tioplatinaciclos: $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$, cuando se utilizan disolventes orgánicos y que existe evidencia del compuesto $[(\text{PEt}_3)_3\text{Pt}(\text{CO}_2)]$, en condiciones no supercríticas, entonces, es posible que también ocurra hidrodesulfuración en el fluido supercrítico, mediante intermediarios similares a $[(\text{PEt}_3)_3\text{Pt}(\text{CO}_2)]$.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Generalidades

Se realizaron numerosos experimentos en el $scCO_2$, utilizando una mezcla promedio 0.42, 0.3, 0.27 de CO_2 , H_2 , Ar, en presencia de $[Pt(DBT)(PEt_3)_2]$, $[Pt(BT)(PEt_3)_2]$ y $[Pt(T)(PEt_3)_2]$, utilizando un mini-reactor Parr® de 300mL, hecho de acero inoxidable (ver figura 3.1.1).

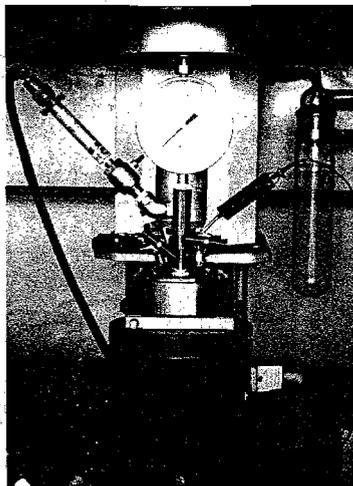


Figura 3.1.1. Mini-reactor Parr®, utilizado por nuestro grupo de trabajo.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

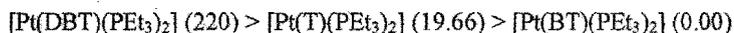
Al comienzo de este trabajo, se utilizaba una mezcla de CO_2 y H_2 , con un porcentaje en mol de 60:40, proveniente de un solo cilindro, presurizado hasta 950psi. Dicha mezcla fue elegida con base en los experimentos de hidroformilación reportados por Noyori y colaboradores¹⁵. Sin embargo, debido a que la presión de esta mezcla no es suficiente para obtener condiciones supercríticas, fue necesario presurizar el reactor con un volumen adicional de argón¹. Al respecto, es importante mencionar que Noyori, utiliza un reactor diferente al nuestro, con al menos un compresor colocado en serie, entre el cilindro con CO_2 y el reactor; lo que hace posible obtener presiones muy elevadas (1760psi a 23°C)^{15(b)}, sin necesidad de utilizar un tercer volumen gaseoso.

Las condiciones supercríticas que se utilizaron en este trabajo, fueron determinadas con base en tablas de densidad de scCO_2 a diferentes presiones y temperaturas. Las condiciones de reacción seleccionadas fueron: 1380psi a 40°C ($\delta_{\text{CO}_2} \approx 0.55\text{g/mL}$) y 1890psi a 60°C ($\delta_{\text{CO}_2} \approx 0.55\text{g/mL}$)³². El empleo del volumen adicional de gas, diluyó la mezcla de CO_2 e H_2 a la proporción de 0.43 y 0.27, respectivamente; proporción que se continuó utilizando durante este trabajo, aun cuando la carga del reactor con los componentes de la mezcla supercrítica se hizo a partir de cilindros separados.

¹ Los cilindros con argón, típicamente contienen 75Kg del gas, presurizados a 2200psi.

3.2 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$, en la mezcla supercrítica.

El complejo $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, fue de los tres tioplatinaciclos utilizados en este proyecto, el que mayor reactividad mostró en la mezcla supercrítica. La reactividad ha sido medida con base en la cantidad (en gramos) de un polímero de monóxido de carbono (MCP) que se obtiene al término del tiempo de reacción, con respecto a la cantidad (en mol) empleada de tioplatinaciclo. La tendencia de reactividad relativa obtenida, es la siguiente:



Esta tendencia es consistente con la esperada en base en las constantes de estabilidad (K_{eqm}) de los tioplatinaciclos frente a PEt_3 , determinadas a 100°C^{21} ; según las cuales, los tioplatinaciclos $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$ son 10 veces más inestables que $[\text{Pt}(\text{BT})(\text{PEt}_3)_2]^{21}$. En consecuencia, las diferencias aparentes de reactividad de los tioplatinaciclos de DBT y T, hacia la formación de MCP, pueden explicarse a partir de la selectividad de sus intermediarios en esta síntesis; en cuyo caso, el tioplatinaciclo $[\text{Pt}(\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$ sería el menos selectivo y por tanto, el que presenta menor rendimiento en la síntesis de MCP.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Un aspecto adicional, en lo que a la reacción de HDS se refiere, es que ninguno de los tres tioplatinaciclos llevó a cabo HDS inducida significativamente por efecto del fluido supercrítico, lo que fue confirmado mediante GC/MS. Los resultados cromatográficos muestran que lejos de llevar a cabo HDS, los tiometalaciclos [Pt(DBT)(PEt₃)₂] y [Pt(T)(PEt₃)₂], llevan a cabo la eliminación reductiva del tiofeno en el fluido supercrítico, lo que sugiere que la formación del MCP esté catalizada por el fragmento insaturado de platino (0), Pt(PEt₃)₂, formado *in situ*, en la mezcla supercrítica^j. Esta hipótesis, ha sido confirmada, también por GC/MS, en el cual, la cantidad de fosfina libre detectable, se encuentra casi al nivel del ruido.

Un cromatograma típico del lavado del reactor, luego de una reacción del tioplatinacilo [Pt(DBT)(PEt₃)₂], con la mezcla supercrítica, se muestra en la figura 3.2.1.

^j El intermediario postulado, guarda semejanzas importantes con el producto Pt(PEt₃)₂(CO₂), aislado por Herskovitz y Parshall¹⁹, mencionado en la sección 2.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

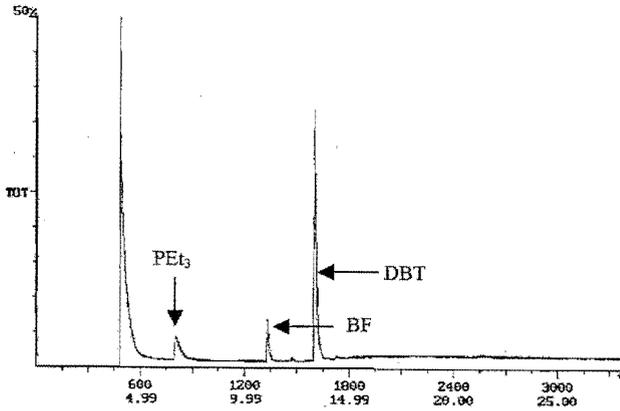


Figura 3.2.1: Perfil cromatográfico de los productos encontrados,

luego de lavar el reactor, cargado con $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, scCO_2 , H_2 , Ar, a 40°C y 1380psi.

A continuación se muestran los resultados de la relación de áreas cromatográficas

$(A_{\text{DBT}}/A_{\text{BF}})$, obtenidas de diferentes experimentos:

Composición	T ($^\circ\text{C}$)	P (psi)	$t_{\text{reacción}}$	$(A_{\text{DBT}}/A_{\text{BF}})$	MCP (g)
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, Ar	60	90	24	7.05	0.0000
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, H_2	60	90	24	48.16	0.0000
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, H_2	60	380	24	83.91	0.0000
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, H_2 , Hg^0	60	360	24	467.78	0.0000
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, H_2 , Hg^0 , THF	100	360	24	10.63	0.0000
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, H_2 , CO_2	60	1080	24	18.21	0.0000
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, H_2 , scCO_2 , Ar	40	1380	24	13.50	0.0069
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, H_2 , scCO_2 , Ar, Hg^0	40	1380	24	16.90	0.0096
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, H_2 , scCO_2 , Ar, Hg^0	60	1890	24	12.04	0.0062

Tabla 3.2.1. Relación de áreas $(A_{\text{DBT}}/A_{\text{BF}})$, obtenida de los lavados del reactor, en diferentes condiciones de reacción.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De la comparación de las áreas relativas ($A_{\text{DBT}}/A_{\text{BF}}$), entre estos experimentos, puede decirse que la HDS observada utilizando presión de H_2 no es más eficiente que la propia desulfuración del tioplatinaciclo, por efecto térmico en atmósfera de argón. Además, en vista de que la relación ($A_{\text{DBT}}/A_{\text{BF}}$) derivada del experimento con H_2 y la disolución de tioplatinaciclo en THF, tampoco es menor que la relación ($A_{\text{DBT}}/A_{\text{BF}}$) del experimento con argón, se sigue que la utilización de H_2 no es eficiente para HDS, a diferencia de los experimentos con hidruros metálicos mencionados en la sección 2.1.

La HDS tampoco es importante, en presencia de la mezcla CO_2 , H_2 , ni en presencia de la mezcla scCO_2 , H_2 , Ar. La utilización de la mezcla supercrítica, sin embargo, sí es determinante para la síntesis del MCP, cuyo rendimiento es independiente de la utilización de mercurio metálico; pero que valida la propuesta de que no ocurre la formación de platino metálico como producto final o como especie catalítica.

En particular, el producto de disociación de tiofeno en el SCF, podría ser propuesta con la fórmula $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{CO}_2)_2]$, semejante al compuesto $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3(\text{CO}_2)]$ mencionado en la sección 2.

3.3 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ en la mezcla supercrítica.

A fin de obtener mayor información, concerniente a los detalles de la síntesis del MCP, se procedió a realizar experimentos con diversos compuestos, estructuralmente semejantes a los tioplatinácidos; mismos que pudieran funcionar como precursores del fragmento insaturado $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$.

Se realizó un experimento en SCF, utilizando el compuesto $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$. No se obtuvo MCP, de este experimento. En consecuencia, se piensa que la disociación de fosfina, para formar $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ y eventualmente $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{CO}_2)_2]$, a partir de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ no está favorecida en el SCF. De lo cual, se sigue que la obtención de este intermediario debe hacerse a partir de compuestos con la fórmula $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{L})_2]$, donde L es un ligante fácilmente disociable, como es el caso del DBT.

3.4 Reactividad de $[\text{cis-Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{Cl})_2]$, $[\text{Pt}(\text{difos})(\text{Cl})_2]$ y $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{difos})]$ en la mezcla supercrítica.

A fin de confirmar la hipótesis de reactividad a partir de la disociación de ligantes lábiles, se realizaron experimentos utilizando el compuesto $[\text{cis-Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{Cl})_2]$ en la mezcla supercrítica. Los resultados de éstos, indican que es posible obtener MCP, aunque en una cantidad muy pequeña, posiblemente debido a que la eliminación de cloruros no está favorecida.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La confirmación de la hipótesis, se hizo de manera indirecta, utilizando el compuesto $[\text{Pt}(\text{difos})(\text{Cl})_2]$ en la mezcla supercrítica. El compuesto $[\text{Pt}(\text{difos})(\text{Cl})_2]$ es un compuesto más estable que $[\text{cis-Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{Cl})_2]$, por el efecto quelato de la fosfina bidentada, sobre el centro de platino (II).

A diferencia del experimento con el compuesto $[\text{cis-Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{Cl})_2]$, el compuesto $[\text{Pt}(\text{difos})(\text{Cl})_2]$ produjo una cantidad similar de MCP que el tioplatinacilo $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, en todos los casos en que se utilizó (ver tabla 4.1.1. de la parte experimental).

Al parecer la disociación en scCO_2 de ligantes lábiles (L), a partir de compuestos con la fórmula $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{L})_2]$ induce la formación del MCP. En particular, la disociación de L puede facilitarse utilizando fosfinas quelato como *difos*, debido a la estabilidad adicional que induce el ligante bidentado sobre el centro metálico.

Se decidió probar con el compuesto $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{difos})]$ en la mezcla supercrítica. La cantidad del MCP que se obtuvo utilizando $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{difos})]$, es en promedio 1.65 veces mayor que la obtenida a partir de $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$. Las diferencias entre los resultados obtenidos de los experimentos con $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{difos})]$, pueden explicarse en función de la mayor estabilidad del intermediario $[\text{Pt}(\text{difos})]$ con respecto a $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$, puesto que $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ puede presentar isomería *cis-trans*, como se muestra en la figura 3.4.1.

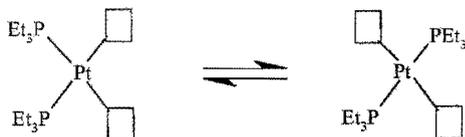


Figura 3.4.1. Equilibrio *cis-trans*, del intermediario $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$.

3.5 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{Cl})_2]$ y K_2PtCl_4 en la mezcla supercrítica.

A fin de obtener información definitiva sobre la influencia de las fosfinas sobre el centro de platino, se decidió utilizar el compuesto $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{Cl})_2]$, soluble en scCO_2 .

El compuesto $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{Cl})_2]$ se descompone por completo en la mezcla supercrítica y no se forma MCP. Posiblemente, la descomposición del compuesto se debe a la ausencia de fosfinas que lo estabilicen. La hipótesis del intermediario con fosfinas de la forma $[\text{Pt}(\text{PC}_6\text{H}_5)_2]$, parece ser consistente dado que no ocurre la formación del MCP, a diferencia de los experimentos con $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, $[\text{Pt}(\text{T})(\text{PEt}_3)_2]$, $[\text{cis-Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{Cl})_2]$, $[\text{Pt}(\text{difos})(\text{Cl})_2]$ y $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{difos})]$.

El experimento con $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{Cl})_2]$ se comparó con otro utilizando K_2PtCl_4 , insoluble en scCO_2 , a fin de comprobar que la degradación de los compuestos no depende de su disolución en la fase supercrítica, sino de los ligantes en el compuesto. Los resultados obtenidos del experimento con K_2PtCl_4 , prueban que éste también se descompone por –

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

completo cuando se expone a la mezcla supercrítica. El resultado de este experimento, demuestra que cuando se utilizan compuestos no estabilizados por fosfinas, se degradan independientemente de su disolución o no en $scCO_2$.

La tendencia completa de reactividad de los compuestos probados en SCF, considerando la cantidad (en gramos) del MCP obtenida con respecto a la cantidad (en mol) de reactivo, es la siguiente:

$[Pt(DBT)(difos)]$ (365.85) > $[Pt(DBT)(PEt_3)_2]$ (220.26) > $[Pt(difos)(Cl)_2]$ (114.24) > $[Pt(T)(PEt_3)_2]$ (19.66) > $[cis-Pt(Cl)(PEt_3)_2]$ (No cuantificable) > $[Pt(BT)(PEt_3)_2]$ (0.00; compuesto estable en SCF), $[Pt(PEt_3)_3]$ (0.00, compuesto estable en SCF), $[Pt(COD)(Cl)_2]$ (0.00), K_2PtCl_4 (0.00)

3.6 Determinación de la formación de agua, como resultado de la síntesis de MCP en $scCO_2$.

Dado que el polímero de monóxido de carbono se obtiene como resultado de la reducción de $scCO_2$, en presencia de H_2 y un catalizador de platino, un producto esperado del proceso de reducción es la formación de agua.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La detección de agua fue difícil, dado que el SCF seca el reactor y no quedan evidencias de humedad, luego de despresurizarlo. Se probaron diferentes estrategias, para detectar el agua formada. La primera de las cuales, consistió en la determinación de la magnitud de la señal de agua en el espectro de RMN¹H de un volumen de tolueno en el cual, se burbujeó la mezcla gaseosa luego del tiempo de reacción, sin éxito.

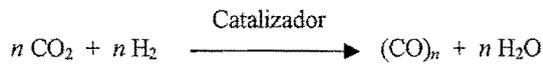
Se realizaron experimentos utilizando sales anhidras (CoCl₂ y FeCl₂), colocadas en el interior del reactor simultáneamente al tiometalacilo [Pt(DBT)(PEt₃)₂], durante una reacción en SCF, para obtener MCP. En particular, el cloruro de cobalto(II) anhidro (CoCl₂), es un sólido opaco de color azul y cuando se hidrata, adquiere una coloración violeta. El cloruro de hierro(II) anhidro (FeCl₂), es un sólido opaco de color blanco y cuando se hidrata, se torna verde. De las dos sales utilizadas, sólo el cloruro de hierro(II) tuvo un cambio de color evidente a simple vista, por efecto de humedad. Los experimentos en que se utilizó, se refieren en la tabla 3.6.1.

Composición	T (°C)	P (psi)	t _{reacción} (h)	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂] (g)	X _{CO2}	X _{B2}	X _{Ar}	MCP (g)	g MCP / mol cat.	Color de la sal, al término de t _{reacción}
[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], FeCl ₂ , CO ₂ , H ₂ , Ar	40	1380	175	0.0248	0.422	0.309	0.268	0.0065	109.8919	Verde a azul
[Pt(T)(PEt ₃) ₂], FeCl ₂ , CO ₂ , H ₂ , Ar	40	1380	130	0.0235	0.422	0.306	0.271	0.0010	17.9694	Verde

Tabla 3.6.1. Experimentos para la detección de agua, producto de reducción de scCO₂ al MCP, utilizando FeCl₂.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En conclusión de estos experimentos se puede decir que durante la formación del MCP, sí ocurre la formación de agua en la reducción catalítica del dióxido de carbono supercrítico, de acuerdo con la siguiente ecuación general (ecuación 3.6.1.):



Ecuación 3.6.1.

En dicha reacción catalítica es muy probable que se formen especies Pt-H que sean las responsables de la reducción del CO_2 .

Finalmente, es necesario enfatizar que estos experimentos de detección de agua fueron efectuados en una caja seca, cuya atmósfera de trabajo es argón con una concentración de agua y oxígeno, inferiores a 1ppm.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.7 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ a diferentes concentraciones de scCO_2 y H_2 .

Algunos experimentos que se realizaron a fin de determinar la influencia de la presión de H_2 en diferentes condiciones homogéneas, fueron realizados (ver tabla 3.6.1).

Composición	T (°C)	P (psi)	$t_{\text{reacción}}$ (h)	$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (g)	X_{CO_2}	X_{H_2}	X_{Ar}	MCP (g)	g MCP/ mol cat.
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, scCO_2 , H_2 , Ar	60	1890	24	0.0307	0.235	0.167	0.598	0.0000	0.0000
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, scCO_2 , H_2 , Ar	40	1380	24	0.0307	0.426	0.303	0.271	0.0106	212.3453
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, scCO_2 , H_2	40	1490	24	0.0199	0.347	0.653	0.000	0.0002	6.1809
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, scCO_2 , H_2	40	1740	24	0.0229	0.498	0.502	0.000	0.0032	85.9389
$[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, scCO_2 , H_2	40	1580	24	0.0210	0.599	0.401	0.000	0.0006	17.5714

Tabla 3.7.1. Experimentos de síntesis del MCP,
con variación de presión parcial de scCO_2 y H_2 .

Los resultados de los experimentos utilizando únicamente scCO_2 e H_2 con el mismo tioplatinacilo confirman que el scCO_2 es necesario para la formación del MCP. Sin embargo, una mayor presión de H_2 no parece inducir una mayor eficiencia en la síntesis de dicho sólido, dado que la composición scCO_2 (0.498), H_2 (0.502), produjo bastante menos MCP que la mezcla scCO_2 (0.426), H_2 (0.303), Ar (0.271).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las otras dos mezclas de scCO_2 e H_2 que se probaron, produjeron todavía menos producto, siendo probablemente la dilución del scCO_2 en el caso de la mezcla scCO_2 (0.347), H_2 (0.653) la causa del bajo rendimiento de la síntesis. Un caso similar es el de la mezcla scCO_2 (0.235), H_2 (0.167), Ar (0.598), en la misma tabla.

El caso de la mezcla scCO_2 (0.599), H_2 (0.401) resulta contradictorio, dado que el SCF está más concentrado que en todos los otros casos, a la vez que la concentración de H_2 también lo está. Como resultado de esto, se esperaba obtener una mayor cantidad del MCP que en los demás experimentos. Dado que esto no sucedió, una posible explicación al respecto, es que el SCF estabilice más al tioplatinacilo, por efecto de la mayor concentración de scCO_2 . La explicación es consistente con los resultados mostrados en la sección 2.2, en los cuales se aprecia que la relación ($A_{\text{DBT}}/A_{\text{BF}}$) de cualquiera de los experimentos es mayor utilizando sólo presión de H_2 .

3.8 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ disuelto en la mezcla supercrítica, en presencia de mercurio metálico.

Se llevaron a cabo experimentos con mercurio metálico, en contacto con diferentes mezclas supercríticas, a fin de confirmar que el MCP no es platino metálico finamente dividido ni que su formación sea consecuencia de catálisis heterogénea con platino (ver tabla 3.8.1).

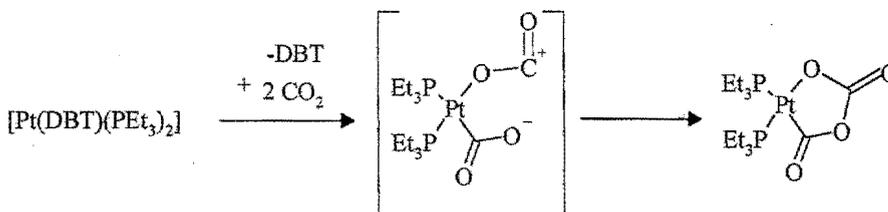
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Composición	T (°C)	P (psi)	t _{reacción} (h)	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂] (g)	X _{CO2}	X _{H2}	X _{Ar}	MCP (g)	g MCP / mol cat.
[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	40	1380	24	0.0309	0.427	0.303	0.270	0.0080	159.2233
[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar, Hg ⁰	40	1380	24	0.0369	0.385	0.273	0.342	0.0296	493.3333
[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar, Hg ⁰	60	1890	24	0.0468	0.306	0.217	0.477	0.0196	257.5641
[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar, Hg ⁰	40	1380	36	0.0329	0.420	0.300	0.280	0.0068	127.1125

Tabla 3.8.1. Experimentos realizados en presencia de mercurio metálico.

Los resultados de estos experimentos, muestran que no existe dependencia entre la formación del MCP y la presencia de mercurio metálico, dado que la cantidad de sólido que se obtuvo de estos experimentos no es significativamente diferente a la obtenida de los experimentos en que sólo se utilizó SCF.

Los experimentos en presencia de mercurio metálico constituyen una evidencia importante para sustentar la existencia de especies intermediarias solubles en el medio de reacción, constituidas por platino y fosfinas, tal como se ilustra en la figura 3.8.1.

Figura 3.8.1. Propuesta de formación y reactividad de [Pt(PEt₃)₂].

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En particular, la estructura del intermediario $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{CO}_2)_2$, ha sido pensada con base en un compuesto similar de iridio, aislado por Herskovitz y Parshall, en 1976^{19,33} (figura 3.8.2.).

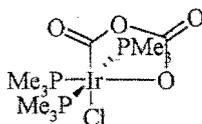


Figura 3.8.2. Estructura del compuesto $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3(\text{Cl})(\text{CO}_2)_2]$.

3.9 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ en presencia de monóxido de carbono.

Una vez que se concluyó que el producto MCP se forma como resultado de la reducción de scCO_2 en presencia de H_2 (ecuación 3.6.1.) se decidió intentar su síntesis partiendo directamente de monóxido de carbono.

Los experimentos realizados consideraron la síntesis del MCP, tanto en condiciones heterogéneas como en condiciones homogéneas, utilizando dos diferentes mezclas supercríticas scCO_2 , H_2 , CO . Una descripción de estos experimentos, considerando las temperaturas, presiones y composiciones utilizadas, se muestra en la tabla 3.9.1.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Composición	T (°C)	P (psi)	t _{reacción} (h)	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂] (g)	X _{CO₂}	X _{H₂}	X _{CO}	X _{Ar}	MCP (g)	g MCP / mol cat.
[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], CO	40	1380	24	0.0213	0.000	0.000	1.000	0.000	N.C. ^k	---
[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], CO	40	1380	24	0.0228	0.000	0.000	1.000	0.000	0.0012	32.3684
[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], CO, H ₂ , Ar	40	1380	24	0.0212	0.000	0.304	0.425	0.271	N.C.	---
[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , CO	40	1380	24	0.0201	0.424	0.305	0.271	0.000	0.0000	0.0000
[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , CO	40	1380	24	0.0201	0.271	0.311	0.417	0.000	0.0016	48.9552

Tabla 3.9.1. Experimentos realizados utilizando monóxido de carbono.

Los resultados de estos experimentos muestran que es posible obtener el mismo sólido que se obtiene de la mezcla scCO₂, H₂, Ar, utilizando CO y [Pt(DBT)(PEt₃)₂], aunque la cantidad que se obtiene luego de 24h es mucho menor.

Como el H₂, el CO es un gas reductor. Así, dado que el MCP se formó en presencia de este último, puede concluirse lo siguiente: la formación de MCP a partir de CO, ocurre a través de algunos intermediarios comunes a los que se obtienen en presencia de la mezcla supercrítica, por influencia del H₂ disuelto en dicha mezcla.

Los experimentos en condiciones homogéneas, utilizando CO como un componente adicional, tampoco dieron como resultado un incremento importante en la cantidad del MCP obtenida. En este sentido, dado que la presencia de CO_(g) no aumenta sustancialmente la cantidad del MCP, este hecho pudiera ser explicado en términos de otras especies carbonílicas conteniendo platino y CO, que no sean intermediarios hacia la formación del MCP.

^k N.C. = No Cuantificable

3.10 Caracterización del polímero de monóxido de carbono (MCP).

3.10.1 Generalidades.

El MCP puede describirse como un sólido negro, brillante, ligero, electrostático, extremadamente estable. Las pruebas que se realizaron, exponiendo el sólido a ácidos y bases minerales concentradas y al calentamiento hasta 300°C en condiciones oxidantes, muestran que éste no se modifica en estas condiciones.

3.10.2 Análisis elemental.

La determinación del contenido elemental, se hizo en numerosas ocasiones, considerando todas las posibilidades de composición del sólido, con base en los elementos presentes en los reactivos usados.

La técnica de purificación consiste en el lavado del sólido pulverizado, utilizando una mezcla concentrada de ácidos minerales. Posteriormente, el sólido es neutralizado con agua destilada y su superficie lavada con agua desionizada, a fin de remover rastros de sales. La muestra es finalmente secada a alto vacío (0.005mmHg⁰ o menos), por 72h, antes de enviarse al laboratorio de análisis; lo que se hace en un recipiente hermético.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las determinaciones del contenido elemental fueron realizadas considerando todas las fuentes elementales, incluyendo los lavados ácidos. Los resultados se muestran en la tabla 3.10.2.1

%H	%N	%P	%S	%Pt	%Cl
0.77	0.58	0.50	<0.1	0.42	<0.02

Tabla 3.10.2.1. Contenido elemental promedio de MCP.

Los porcentajes de carbono y oxígeno, elementos principales en la composición del MCP fueron normalizados al 97.61%, considerando el resto de los elementos como impurezas, con un contenido total 2.39%. Los resultados de la normalización, son: 52.08% de carbono y 45.53% de oxígeno. La relación C/O calculada a partir de estos, es de 1.14, de lo cual se sigue que el sólido corresponde a una forma de monóxido de carbono. El resto de los elementos cuantificados están presentes como impurezas de la muestra, y fueron discriminados. El análisis del patrón de fragmentación del sólido, que se discute a continuación, permitió caracterizar el sólido como un polímero de monóxido de carbono.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.10.3 Espectrometría de masas.

Se obtuvo el patrón de fragmentación del sólido, por impacto electrónico (MIE) sobre una muestra pura y seca de éste, en siete ocasiones. La obtención del patrón de fragmentación del sólido, mediante FAB+, no pudo ser posible, debido a la insolubilidad del sólido en las matrices de glicerol y ácido nitrobenzónico.

El primer experimento de MIE, se realizó en condiciones de alto vacío y un método de calentamiento moderado, hasta 300°C. Los experimentos subsiguientes de MIE, se realizaron bajo condiciones de alto vacío y calentamiento balístico hasta 1000°C. En el primer caso, el límite de detección de masas es de 800 Da, mientras que en el segundo, es de 1000 Da.

Uno de los patrones de fragmentación de 0Da a 1000Da, se muestra en las figuras 3.10.3.1. 3.10.3.2.

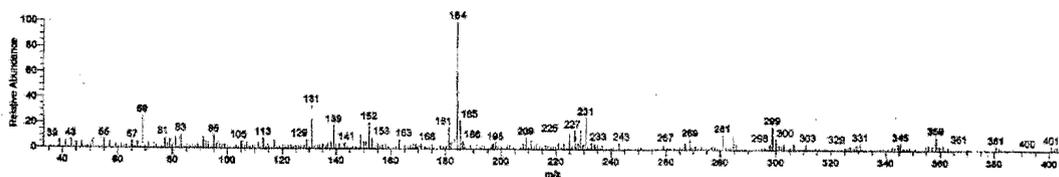


Figura 3.10.3.1. Patrón de fragmentación observado de 0Da hasta 400Da.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

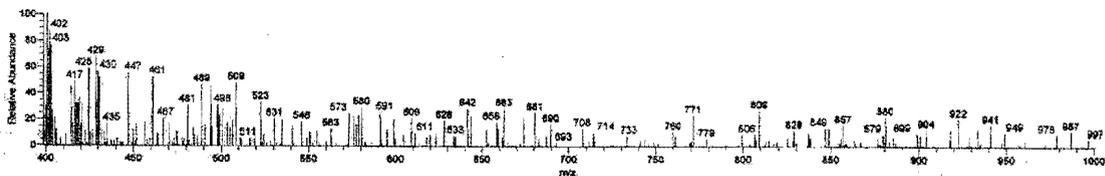


Figura 3.10.3.2. Patrón de fragmentación observado de 400Da hasta 1000Da.

El patrón de fragmentación del MCP es regular y presenta pérdidas de masa constantes, que han sido asociadas a fragmentos con algún tipo de arreglo con la unidad fundamental CO (ver tabla 3.10.3.1.)

Pérdidas de masa típicas (Da)	Fórmula del fragmento asociado a la pérdida
12.011	C
15.9994	O
24.022	C ₂
28.0104	CO
31.9988	O ₂
40.0214	COC
44.0098	OCO
56.0208	COCO
68.0318	COCCO
72.0202	OCOCO
84.0312	OCOCOC
96.0422	COCOCOCO
112.0416	C ₄ O ₃ +O
124.0526	C ₄ O ₃ +CO

Tabla 3.10.3.1. Masas de fragmentos perdidos, observables en el patrón de fragmentación de MCP.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Todos los fragmentos de la tabla 3.10.4.1 son consistentes con una estructura polimérica con entrecruzamiento de heterociclos con fórmula C_4O_3 (ver figura 3.10.3.3)³⁴.

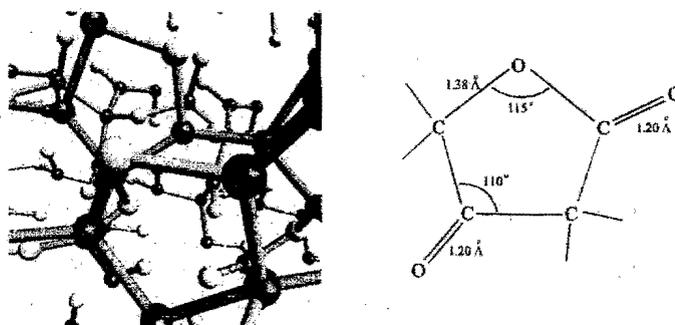


Figura 3.10.3.3. Estructura propuesta para un polímero de monóxido de carbono.

En particular, el ejercicio de asociación hipotética de los fragmentos perdidos por los iones del patrón de masas, da como resultado unidades con la fórmula C_4O_3 , lo que respalda la argumentación respecto a la obtención de un polímero como el ilustrado en la figura 3.10.3.3. Los resultados de este ejercicio se presentan en la tabla 3.10.3.2.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Masa observada	Fórmula asignada	Pérdida de masa identificada	Fragmento correspondiente	Asociación hipotética de los fragmentos
993	C ₄₄ O ₂₉	28, 40, 68	CO, C ₂ O, C ₃ O ₂	
964	C ₄₃ O ₂₈	12, 40	C, C ₂ O	
952	C ₄₂ O ₂₈	28, 68, 96, 124	CO, C ₃ O ₂ , C ₄ O ₃ , C ₄ O ₃ +CO	
924	C ₄₁ O ₂₇	24, 40, 68, 96	C ₂ , C ₂ O, C ₃ O ₂ , C ₄ O ₃	
899	C ₄₀ O ₂₆	44, 84, 112	CO ₂ , C ₃ O ₃ , C ₄ O ₃ +O	
885	C ₃₉ O ₂₆	28, 56, 72, 96, 124	CO, C ₂ O ₂ , C ₂ O ₃ , C ₄ O ₃ , C ₄ O ₃ +CO	
856	C ₃₈ O ₂₅	28, 68, 96	CO, C ₃ O ₂ , C ₄ O ₃	
829	C ₃₇ O ₂₄	16, 40, 68	O, C ₂ O, C ₃ O ₂	
814	C ₃₆ O ₂₄	124	C ₄ O ₃ +CO	
788	C ₃₅ O ₂₃	28, 40, 68	CO, C ₂ O, C ₃ O ₂	
760	C ₃₄ O ₂₂	12, 40	C, C ₂ O	
748	C ₃₃ O ₂₂	28, 68, 124	CO, C ₃ O ₂ , C ₄ O ₃ +CO	
721	C ₃₂ O ₂₁	32, 40, 96	O ₂ , C ₂ O, C ₄ O ₃	
690	C ₃₁ O ₂₀	---	---	
681	C ₃₀ O ₂₀	56, 96	C ₂ O ₂ , C ₄ O ₃	
655	C ₂₉ O ₁₉	32, 44, 68, 96, 112	O ₂ , CO ₂ , C ₃ O ₂ , C ₄ O ₃ , C ₄ O ₃ +O	
625	C ₂₈ O ₁₈	40	C ₂ O	
611	C ₂₇ O ₁₈	24, 68, 96	C ₂ , C ₃ O ₂ , C ₄ O ₃	
586	C ₂₆ O ₁₇	28, 44, 72, 96, 112	CO, CO ₂ , C ₂ O ₃ , C ₄ O ₃ , C ₄ O ₃ +O	
559	C ₂₅ O ₁₆	16, 44, 84, 112	O, CO ₂ , C ₃ O ₃ , C ₄ O ₃ +O	
543	C ₂₄ O ₁₆	28, 68, 96, 124	CO, C ₃ O ₂ , C ₄ O ₃ , C ₄ O ₃ +CO	
515	C ₂₃ O ₁₅	68, 96	C ₃ O ₂ , C ₄ O ₃	
489	C ₂₂ O ₁₄	68	C ₃ O ₂	
475	C ₂₁ O ₁₄	28, 56	CO, C ₂ O ₂	
447	C ₂₀ O ₁₃	28	CO	
420	C ₁₉ O ₁₂	12	C	
409	C ₁₈ O ₁₂	28	CO	
381	C ₁₇ O ₁₁	112	C ₄ O ₃ +O	
367	C ₁₆ O ₁₁	28, 68, 124	CO, C ₃ O ₂ , C ₄ O ₃ +CO	
339	C ₁₅ O ₁₀	40, 96	C ₂ O, C ₄ O ₃	
317	C ₁₄ O ₉	112	C ₄ O ₃ +O	
299	C ₁₃ O ₉	32, 56, 68	O ₂ , C ₂ O ₂ , C ₃ O ₂	
269	C ₁₂ O ₈	---	---	
243	C ₁₁ O ₇	12	C	
231	C ₁₀ O ₇	68	C ₃ O ₂	
205	C ₉ O ₆	28	C ₂	
177	C ₈ O ₅	72	C ₂ O ₃	
163	C ₇ O ₅	16, 24, 124	O, C ₂ , C ₄ O ₃ +CO	
139	C ₆ O ₄	44	CO ₂	
105	C ₅ O ₃	72	C ₂ O ₃	
96	C ₄ O ₃	96	C ₄ O ₃	
68	C ₃ O ₂	68	C ₃ O ₂	
40	C ₂ O	40	C ₂ O	

Tabla 3.10.3.2. Asociación de los fragmentos perdidos.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Finalmente se realizó el cálculo de las masas de los iones que aparecen en el patrón de fragmentación del MCP, hasta 1000Da, con base en los porcentajes de carbono y oxígeno normalizados al 97.61%. En la tabla 3.10.3.3 se presentan las masas calculadas y observadas, así como las fórmulas atribuidas a dichas masas.

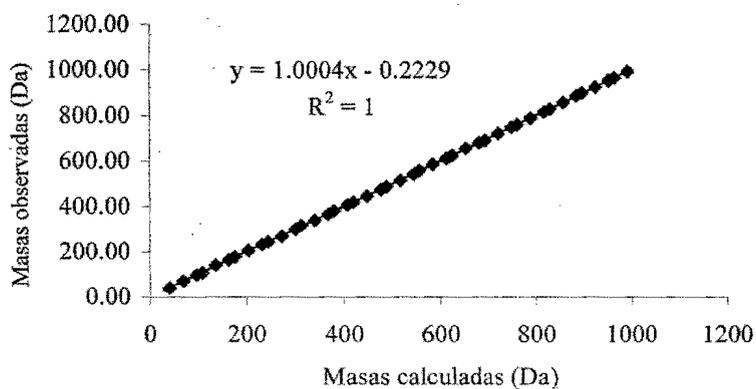
Masas calculadas (Da)	Masas observadas (Da)	Fórmula deducida
28	---	CO
40	39	C ₂ O
68	69	C ₃ O ₂
96	96	C ₄ O ₃
108	105	C ₅ O ₃
136	139	C ₆ O ₄
164	163	C ₇ O ₅
176	177	C ₈ O ₅
204	205	C ₉ O ₆
232	231	C ₁₀ O ₇
244	243	C ₁₁ O ₇
272	269	C ₁₂ O ₈
300	299	C ₁₃ O ₉
312	317	C ₁₄ O ₉
340	339	C ₁₅ O ₁₀
368	367	C ₁₆ O ₁₁
380	381	C ₁₇ O ₁₁
408	409	C ₁₈ O ₁₂
420	420	C ₁₉ O ₁₂
448	447	C ₂₀ O ₁₃
476	475	C ₂₁ O ₁₄
488	489	C ₂₂ O ₁₄
516	515	C ₂₃ O ₁₅
544	543	C ₂₄ O ₁₆
556	559	C ₂₅ O ₁₆
584	586	C ₂₆ O ₁₇
612	611	C ₂₇ O ₁₈
624	625	C ₂₈ O ₁₈
652	655	C ₂₉ O ₁₉
680	681	C ₃₀ O ₂₀
692	690	C ₃₁ O ₂₀

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Masas calculadas (Da)	Masas observadas (Da)	Fórmula deducida
720	721	C ₃₂ O ₂₁
748	748	C ₃₃ O ₂₂
760	760	C ₃₄ O ₂₂
788	788	C ₃₅ O ₂₃
816	814	C ₃₆ O ₂₄
828	829	C ₃₇ O ₂₄
856	856	C ₃₈ O ₂₅
884	885	C ₃₉ O ₂₆
896	899	C ₄₀ O ₂₆
924	924	C ₄₁ O ₂₇
952	952	C ₄₂ O ₂₈
964	964	C ₄₃ O ₂₈
992	993	C ₄₄ O ₂₉

Tabla 3.10.3.3 Masas calculadas, observadas y sus fórmulas, considerando 52.08% de carbono y 45.53% de oxígeno en el MCP.

La correlación entre las series de masas calculadas hasta 1000Da y las observadas por MIE, puede verse en la gráfica 3.10.3.1.



Gráfica 3.10.3.1 Correlación entre las series de masas calculadas y experimentales.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.10.4 Difracción de rayos X de polvos del MCP.

Se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X de polvos del MCP en aire y en suspensión en vaselina (figura 3.10.4.1).

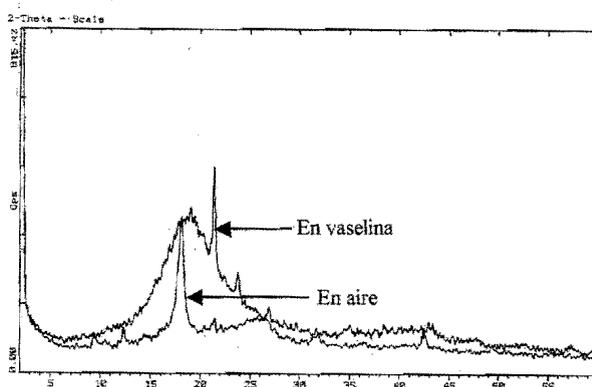


Figura 3.10.4.1 Difractogramas de rayos X de polvos del MCP en aire y en suspensión.

El sistema cristalino calculado para el MCP, a partir de ambos difractogramas, es ortorrómbico. En particular, se piensa que las diferencias en la forma de los difractogramas se deben a que el MCP cambia de un sistema cristalino anisotrópico a uno isotrópico, cuando se le suspende en vaselina y en consecuencia, ciertos planos del cristal se vuelven más evidentes.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Considerando el difractograma del MCP en aire, los parámetros de celda calculados son: $a = 11.4611 \text{ \AA}$, $b = 8.2555 \text{ \AA}$, $c = 7.1587 \text{ \AA}$ y el volumen de celda (V), de 677.331 \AA^3 . Los índices de Miller (hkl) de los picos del difractograma del MCP en aire, así como las distancias interplanares observadas (d_{obs}) y calculadas (d_{calc}) se muestran en la tabla 3.10.4.1. Se incluyen las intensidades de difracción luminosa observadas para los diferentes planos indizados (I_{obs}).

hkl	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	I_{obs}
001	7.1493	7.1587	29.23
111	4.8908	4.8912	100.00
020	4.1306	4.1277	35.27
220	3.3328	3.3493	34.47
320	2.8012	2.8038	25.96
331	2.1283	2.1316	29.66
601	1.8458	1.8456	18.60
033	1.8021	1.8028	16.98
642	1.3015	1.3053	12.17

Tabla 3.10.4.1. Índices de Miller, espaciamientos interplanares observados y calculados e intensidad de difracción luminosa observada, a partir del difractograma del MCP en aire.

A partir de los resultados de Rx de polvos del MCP, se buscó una correlación con el diagrama de fases reportado para el monóxido de carbono (figura 3.10.4.2)³⁵. El diagrama de fases de CO no predice ni explica la formación de una fase polimérica, ortorrómbica, de monóxido de carbono a una presión de 1400 psi y 40°C¹.

¹ La existencia de un cristal molecular de tipo ortorrómbico, con grupo de simetría $Cmca$, para un polímero de CO₂ ha sido reportada a 12 GPa (1.74×10^6 psi)³⁵. Las similitudes entre los patrones de difracción de polvos del polímero de CO₂ y el nuestro, de CO son notables. En particular, la transición de una fase cúbica $Pa\bar{3}$ de CO₂ a la fase ortorrómbica $Cmca$, ha sido informada por los mismos autores³⁵. Así, se ha pensado en la posibilidad de una transición de la fase polimérica cúbica desordenada, δ -CO, a la fase polimérica

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El espectro de IR del MCP, muestra las siguientes señales:

- (a) Una señal intensa en la región de 3400cm^{-1} , con un hombro en 2900cm^{-1} , atribuidas a humedad de la muestra.
- (b) Dos bandas anchas, medianamente intensas en 1629cm^{-1} y 1429cm^{-1} , atribuidas al elongamiento asimétrico (ν_{as}) y simétrico (ν_s) del carboxilo de los anillos de MCP.
- (c) Una banda delgada, intensa en 1210cm^{-1} , atribuida a la elongación asimétrica compuesta C-(C=O)-O, de tipo estérica, de los anillos.
- (d) Una banda delgada, muy intensa en 1153cm^{-1} , atribuido al elongamiento asimétrico y torsión (ω) del carbonilo cetónico C-(C=O)-C, de los anillos. La banda de elongamiento simétrico de este grupo, esperada en la región de 1695cm^{-1} a 1650cm^{-1} , menos intensa, no se observa, por el traslape con la banda ν_{as} del carboxilo.
- (e) Una banda ancha e intensa, en 1060cm^{-1} , atribuido a la elongación asimétrica compuesta O-C-C, de tipo estérica, de los anillos.

Los espectros de IR en pastilla y en suspensión, se muestran en las figuras 3.10.5.1. y 3.10.5.2.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

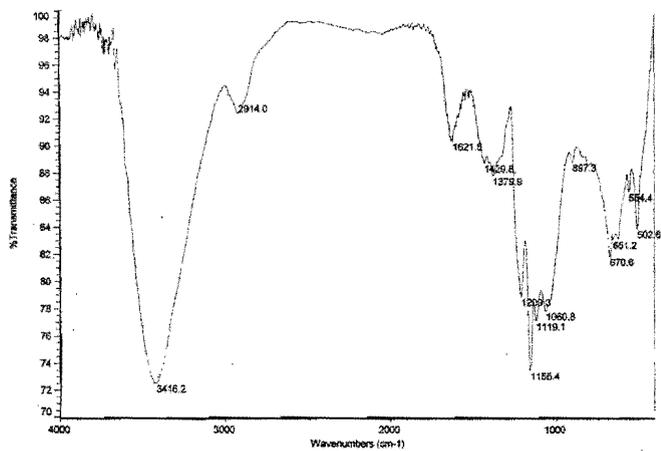


Figura 3.10.5.1. Espectro de IR de MCP, en pastilla de KBr.

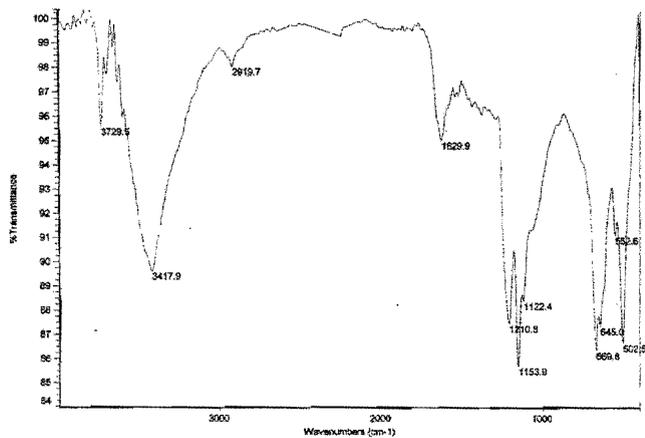


Figura 3.10.5.2. Espectro de IR de MCP, en suspensión de nujol.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.10.6 Resultados del análisis térmico diferencial del polímero.

Se realizó el análisis térmico diferencial (DTA) y de termogravimetría (TGA) del MCP simultáneamente, en aire seco, desde 23°C hasta 1460°C (figura 3.10.6.1).

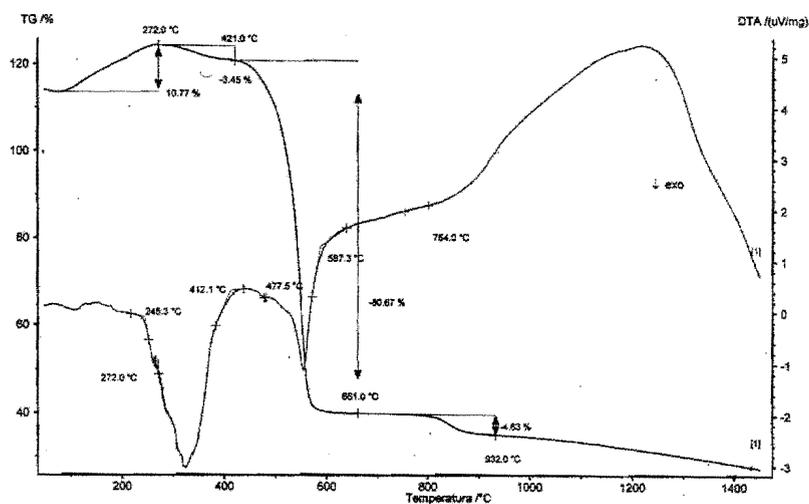


Figura 3.10.6.1. Curvas de DTA y TGA del MCP, hasta 1460 °C.

Las curvas muestran que el MCP incrementa su masa hasta en un 10.77 % (0.3317mg) cuando se le calienta en presencia de aire, de 100 °C a 272°C^m. En particular, el incremento de masa corresponde a un proceso muy exotérmico a partir de 245°C (3 mg/μV), el cual alcanza su máximo a 320°C. Intervalo en el cual, el polímero pierde 3.45%

^m La cantidad de MCP de que se partió, para este experimento, fue de 3.080mg.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

de su masa (0.1177mg), dando como resultado una relación energía/masa muy pequeña (ver tabla 3.10.6.1.)

De los 421°C a los 661°C, se pierde 80.67% de la masa del polímero (2.6572mg). La relación energía/masa de esta pérdida contrasta con la del proceso a 272°C, puesto que la cantidad de calor que se libera del sólido es mucho menor (1 mg/ μ V), aun cuando la pérdida de masa es máxima (ver tabla 3.10.6.1.).

Proceso exotérmico	Energía/Masa (μ V ⁻¹)
I	25.64
II	0.3763

Tabla 3.10.6.1. Relación Energía/Masa para las transiciones exotérmicas observadas.

Luego 661°C, sólo ocurre otra transición térmica a partir de 932°C, la cual va acompañada de la pérdida de 4.63% de masa (0.0294mg).

De 932°C, en adelante, se presenta un comportamiento sumamente endotérmico, que podría estar asociado a una transición de fase. El sólido que se recupera al final, es un -

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

polvo blanco y se ha considerado la posibilidad de que éste sea un carbonato, producto de la reacción con el crisol en que se colocó el MCP, para este experimento.

La pérdida de masa que se sigue hasta 1500°C, a partir de 932°C, es monótona y corresponde a 1/127 de la masa original (0.0242mg).

Los resultados de DTA y TGA, se han interpretado de la siguiente manera:

1. La superficie del polímero adsorbe oxígeno del aire, de los 100°C a los 272°C.
2. A partir de los 245°C, el polímero comienza a oxidarse. La oxidación continúa hasta los 272°C, observándose un proceso exotérmico.
3. De los 272°C a los 421°C, el polímero pierde la cristalinidad, lo que se ve reflejado en una pequeña pérdida inicial de masa.
4. De 421°C a 661°C, el polímero pierde 80.67% de la masa, quizás como CO₂.
5. De 661°C en adelante, es posible que ocurra una transición de fase altamente endotérmica, hacia otro material, dado que se recupera un sólido diferente del original.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Todos los experimentos en fluido supercrítico fueron realizados en un mini reactor Parr® de 300 mL, de acero inoxidable. Los gases CO₂, H₂, Ar y la mezcla inicial de CO₂, H₂ 40:60, utilizados fueron provistos por Praxair-México, de acuerdo con especificaciones de ultra alta pureza. El gas CO fue provisto por Infra, bajo el mismo criterio. Las conexiones utilizadas (Swagelok®), son especiales para alta presión.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H se obtuvieron en un aparato Varian Unity (300 MHz), en las instalaciones de la U.S.A.I. de la Facultad de Química.

Los espectros de infrarrojo del polímero de monóxido de carbono, fueron obtenidos de un espectrómetro Perkin-Elmer 1600, con transformada de Fourier.

Las determinaciones de GC/MS, se efectuaron en un cromatógrafo de gases acoplado a masas, Varian Saturn 3.

Las determinaciones de análisis elementales se efectuaron en su totalidad en los Laboratorios Desert Analytics, Tucson Arizona, U.S.A.

PARTE EXPERIMENTAL

El patrón de fragmentación de iones por impacto electrónico en modalidad de introducción directa hasta 300 °C, se obtuvo de un espectrómetro de masas con sonda de introducción directa (DIP) y tasa de calentamiento de 16 °C/min, Jeol JMS-SX102A, de geometría inversa y doble sector, mientras que el patrón de fragmentación a 1000 mA se obtuvo de un espectrómetro de masas con trampa de iones Simmigan MAT, con sonda de exposición directa (DEP); ambos en las instalaciones de la U.S.A.I.

Los patrones de difracción de rayos X de polvos en seco y en suspensión en vaselina, fueron obtenidos en un difractómetro Siemens D5000 de tubo de cobre y filtro de níquel, con una longitud de onda de 1.5406Å.

Los análisis térmicos diferenciales (DTA) y de termogravimetría (TGA), fueron obtenidos simultáneamente en un analizador NETZSCH STA 449C, con referencia de α -Al₂O₃, en el Instituto de Ciencias Aplicadas de la U.N.A.M.

Todas las sustancias químicas utilizadas y los materiales para cromatografía fueron grado reactivo y utilizados tal como se recibieron. Los disolventes utilizados en la preparación de reactivos, fueron secados y destilados antes de usarse; el tolueno deuterado (Aldrich®) utilizado para los experimentos de RMN, se secó sobre malla molecular antes de usarse.

PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos [*b,d*]-dibenzotiofeno, [*b*]-benzotiofeno y tiofeno utilizados para la preparación de los tiometalaciclos [Pt(DBT)(PEt₃)₂], [Pt(BT)(PEt₃)₂] y [Pt(T)(PEt₃)₂], así como Pt(COD)(Cl)₂, K₂PtCl₄, el FeCl₂ anhidro y CoCl₂ anhidro, y las fosfinas PEt₃ y difos, fueron comprados de Aldrich®. Los tiometalaciclos fueron preparados de acuerdo con los métodos informados²⁰; como también fue el caso de los compuestos Pt(PEt₃)₃³³, *cis*-[Pt(PEt₃)₃(Cl)₂]³⁸, [Pt(DBT)(difos)]³⁹ y Pt(difos)(Cl)₂⁴⁰. Los colorantes que se utilizaron, son colorantes artificiales para alimentos, McCormick.

Los compuestos sintetizados, fueron purificados por cromatografía en columna, usando sílica gel Merck KgaA con tamaño de partícula de 0.063 mm a 0200 mm, eluyendo desde hexano (100%) hasta mezclas de hexano/acetona 1:1 (v/v).

Los procedimientos de montaje del mini reactor Parr® que requirieron atmósfera inerte, se llevaron a cabo en el interior de una caja seca, Mbraun UNILab, en condiciones de H₂O y O₂ menores a 1ppm.

El polímero de monóxido de carbono (MCP) formado en los diversos experimentos, fue recuperado mediante filtración del lavado del interior de reactor, a través de vidrio sinterizado. La purificación de éste, se hizo, de acuerdo con la técnica descrita en la sección 3.10.2.

4.1. Consideraciones generales para el manejo del mini reactor Parr®.

A continuación se describe la técnica de presurización del reactor, para un experimento en condiciones supercríticas, utilizando $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, como catalizador. Las consideraciones generales para la manipulación del reactor, son las mismas en casi todos los experimentos. Se hace la excepción de experimentos en los que se utilizan reactivos sensibles al aire o la humedad ($\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$, FeCl_2 anhidro o CoCl_2 anhidro). En estos casos, el reactor debe ser cargado en el interior de la caja seca. Las condiciones de reacción de cada experimento realizado durante este trabajo, se muestran en la tabla 4.1.1.

Como medida de seguridad, el reactor fue colocado en el interior de una campana extractora en todos los experimentos y su manipulación, así como de los cilindros con los componentes gaseosos, se hizo siempre utilizando un protector facial, bata y guantes de laboratorio.

4.1.1. Descripción de un procedimiento típico para la obtención de MCP, utilizando $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$, scCO_2 , H_2 , Ar, a 40°C . (Experimento 36)

Se preparó MCP de scCO_2 utilizando $[\text{Pt}(\text{DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ (0.0307g, 0.0499 mmol). El reactor se cargó con la cantidad de tioplatinaciclo, se cerró herméticamente y se purgó en tres ocasiones consecutivas, con CO_2 ; al término de lo cual, el reactor fue presurizado con dicho gas a temperatura ambiente, hasta 552psi.

PARTE EXPERIMENTAL

Alcanzada esta presión, se descartó la presencia de fugas en el reactor y sus llaves, utilizando un tensoactivo (Swagelok® Snoop®). La evaluación de fugas siempre debe realizarse, a baja presión, antes de terminar de montar cualquier experimento.

Una vez estabilizadas las lecturas de presión y temperatura, se procedió a presurizar con H₂. La línea de transferencia y los diferentes conectores, se purgaron con el gas, antes de abrir la llave de entrada del reactor y luego se presurizó lentamente, hasta 944 psi ($P_{H_2} = 392\text{psi}$).

El argón se introdujo al reactor, teniendo los mismos cuidados que los de la carga de H₂. La presión a la que se llevó el reactor, fue de 1295psi ($P_{Ar} = 351\text{psi}$). La composición de la mezcla gaseosa en este punto, quedó como CO₂ (0.426), H₂ (0.303), Ar (0.271).

El reactor fue calentado con la ayuda de una canastilla especial, a 40°C. La lectura de presión de trabajo inicial (1380psi), se tomó después de 2h, que es el tiempo en el cual, el reactor alcanza el equilibrio térmico. El tiempo de reacción de este experimento, fue de 24h. La agitación del reactor se mantuvo en 1200rpm.

Terminado el tiempo de reacción, se detuvo el calentamiento del reactor y se dejó enfriar a temperatura ambiente, antes de despresurizarlo.

PARTE EXPERIMENTAL

La siguiente tabla general, muestra las condiciones de mezclado y de trabajo, de todos los experimentos realizados:

No.	Fecha	Composición	Reactivo sólido (g)	T _{trabajo} (°C)	P _{trabajo} (psf)	t _{reacción} (h)	P _{CO2} mezcla	X _{CO2}	P _{H2} mezcla	X _{H2}	P _{Ar} mezcla	X _{Ar}	P _{CO} mezcla	X _{CO}	MCP(g)	g MCP / mol cat.
Experimentos utilizando un cilindro con la mezcla CO _{2(g)} , H _{2(g)} (60:40) y otro con Ar, así como experimentos utilizando H _{2(g)} a baja presión, a manera de referencia.																
1	23/11/01	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], DBT, CO ₂ , H ₂	0.0095	23	960	24	328	0.584	234	0.416	0	0.000	0	0.000	0.0000	0.0000
2	06/12/01	[Pt(OBT)(PEt ₃) ₂], CO ₂ , H ₂	0.0096	60	1080	24	552	0.585	391	0.415	0	0.000	0	0.000	0.0000	0.0000
3	07/01/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], Ar	0.04	60	90	24	0	0.000	0	0.000	74	1.000	0	0.000	0.0000	0.0000
4	09/01/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], CO ₂ , H ₂	0.0449	60	1080	24	546	0.585	387	0.415	0	0.000	0	0.000	0.0000	0.0000
5	15/01/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], H ₂	0.035	60	90	24	0	0.000	80	1.000	0	0.000	0	0.000	0.0000	0.0000
6	17/01/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], H ₂	0.0374	60	380	24	0	0.000	346	1.000	0	0.000	0	0.000	0.0000	0.0000
7	22/01/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0309	40	1380	24	551	0.427	391	0.303	349	0.270	0	0.000	0.0080	159.2233
8	28/01/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0172	40	1380	24	539	0.415	383	0.295	378	0.291	0	0.000	0.0069	246.7151
9	30/01/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], DBT, scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0124	40	1380	24	527	0.400	374	0.284	418	0.317	0	0.000	0.0131	649.7177
10	07/02/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0129	35	1380	24	427	0.325	302	0.230	586	0.445	0	0.000	0.0072	343.2558
11	22/02/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], H ₂ , Hg ⁰	0.0309	60	360	24	0	0.000	323	1.000	0	0.000	0	0.000	0.0000	0.0000
12	26/02/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], H ₂ , Hg ⁰	0.0394	100	360	24	0	0.000	296	1.000	0	0.000	0	0.000	0.0000	0.0000
13	29/02/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], H ₂ , Hg ⁰ , THF	0.035	100	360	24	0	0.000	287	1.000	0	0.000	0	0.000	0.0000	0.0000
14	04/03/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar, Hg ⁰	0.0369	40	1380	24	494	0.385	350	0.273	439	0.342	0	0.000	0.0096	160.0000
15	05/03/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar, Hg ⁰	0.0468	60	1890	24	505	0.306	359	0.217	789	0.477	0	0.000	0.0062	81.4744
16	12/03/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], CO ₂ , H ₂ , THF (burbujeo)	0.0412	60	100	1	---	---	---	---	---	---	---	---	0.0000	0.0000
17	19/03/02	[Pt(BT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0437	60	1890	24	510	0.305	362	0.216	803	0.479	0	0.000	0.0000	0.0000
18	01/04/02	[Pt(T)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.037	60	1890	24	481	0.293	341	0.208	821	0.499	0	0.000	0.0047	65.4888
19	04/04/02	[Pt(T)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0323	60	1890	24	478	0.287	340	0.204	847	0.509	0	0.000	0.0052	82.9988
20	10/04/02	<i>cis</i> y <i>trans</i> -Pt(Cl) ₂ (PEt ₃) ₂ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.1134	60	1890	24	441	0.269	313	0.191	885	0.540	0	0.000	0.0000	0.0000
21	11/04/02	<i>cis</i> -Pt(Cl) ₂ (PEt ₃) ₂ de Pt-DBT, scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0213	60	1890	24	452	0.276	321	0.196	866	0.529	0	0.000	0.0080	148.7324
22	16/04/02	Pt(COD)(Cl) ₂ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.031	60	1890	24	452	0.274	321	0.195	874	0.531	0	0.000	0.0000	0.0000
23	30/04/02	Pt(PEt ₃) ₃ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.2343	60	1890	24	457	0.271	325	0.193	904	0.536	0	0.000	0.0000	0.0000
24	02/05/02	<i>cis</i> -Pt(Cl) ₂ (PEt ₃) ₂ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0239	60	1890	24	456	0.269	324	0.191	913	0.539	0	0.000	0.0018	29.8243

PARTE EXPERIMENTAL

No.	Fecha	Composición	Reactivo sólido (g)	T _{trabajo} (°C)	P _{trabajo} (psi)	t _{reacción} (h)	P _{CO2} mezcla	X _{CO2}	P _{H2} mezcla	X _{H2}	P _{Ar} mezcla	X _{Ar}	P _{CO} mezcla	X _{CO}	MCP(g)	g MCP / mol cat.
25	07/05/02	K ₂ PtCl ₆ , CO ₂ , H ₂ , Ar	0.0332	60	1890	24	451	0.268	321	0.191	911	0.541	0	0.000	0.0002	2.5017
26	09/05/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], Ar	0.0394	60	1890	24	0	0.000	0	0.000	1685	1.000	0	0.000	0.0000	0.0000
27	13/05/02	Pt(COD)(Cl) ₂ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.035	60	1890	24	430	0.260	305	0.184	919	0.556	0	0.000	0.0000	0.0000
28	20/05/02	[Pt(DBT)(difos)], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0319	60	1890	24	420	0.255	298	0.181	929	0.564	0	0.000	0.0034	82.8150
29	27/05/02	Pt(difos)(Cl) ₂ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0364	60	1890	24	407	0.244	290	0.173	975	0.583	0	0.000	0.0063	135.7719
30	28/05/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.1027	60	1890	24	405	0.250	287	0.177	929	0.573	0	0.000	0.0046	27.5463
31	05/06/02	[Pt(BT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.1217	60	1890	24	402	0.242	286	0.172	973	0.586	0	0.000	0.0036	14.1521
32	07/06/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], DBT, scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.031	60	1890	24	380	0.230	270	0.163	1003	0.607	0	0.000	0.0000	0.0000
33	23/06/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0307	60	1890	24	389	0.235	276	0.167	988	0.598	0	0.000	0.0000	0.0000
Experimentos en fluido supercrítico, partiendo de cilindros separados con los componentes puros.																
34	23/07/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], CO ₂	0.0203	40	904	24	785	1.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0.0000	0.0000
35	24/07/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , Ar	0.0203	40	1380	24	815	0.662	0	0.000	415	0.338	0	0.000	0.0000	0.0000
36	26/07/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0307	40	1380	24	552	0.426	392	0.303	351	0.271	0	0.000	0.0106	212.3453
37	27/07/02	Colorantes rojo y amarillo, Ar	---	40	1353	24	0	0.0000	0	0.0000	1299	1.0000	0	0.000	0.0000	0.0000
38	27/07/02	Colorantes rojo y amarillo, scCO ₂ , H ₂ , Ar	---	40	1394	24	549	0.4207	405	0.3103	351	0.2690	0	0.000	0.0000	0.0000
39	29/07/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂	0.0229	40	1740	24	790	0.498	795	0.502	0	0.000	0	0.000	0.0032	85.9389
40	30/07/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂	0.021	40	1581	24	852	0.599	571	0.401	0	0.000	0	0.000	0.0006	17.5714
41	01/08/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂	0.0199	40	1491	24	487	0.347	918	0.653	0	0.000	0	0.000	0.0002	6.1809
42	05/08/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0217	40	1970	24	767	0.423	548	0.302	498	0.275	0	0.000	0.0006	17.0046
43	06/08/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0217	40	1180	24	471	0.427	341	0.309	290	0.264	0	0.000	0.0012	34.0092
44	08/08/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0223	40	1380	1	543	0.425	386	0.302	348	0.272	0	0.000	0.0000	0.0000
45	08/08/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0223	40	1380	12	549	0.422	409	0.314	343	0.264	0	0.000	0.0002	5.5157
46	09/08/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0203	40	1380	72	539	0.424	390	0.307	341	0.269	0	0.000	0.0007	21.2069
47	26/08/02	cis-Pt(Cl) ₂ (PEt ₃) ₂ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0197	40	1380	24	549	0.426	400	0.311	339	0.263	0	0.000	N.C.	---
48	27/08/02	Pt(Cl) ₂ (difos), scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0206	40	1380	24	554	0.429	424	0.329	313	0.242	0	0.000	0.0030	114.2417
49	29/08/02	[Pt(DBT)(difos)], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0223	40	1380	24	546	0.427	388	0.303	345	0.269	0	0.000	0.0105	365.8520
50	30/08/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0221	40	1380	83	538	0.423	398	0.313	337	0.265	0	0.000	0.0082	228.1900
51	05/09/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], CO, H ₂ , Ar	0.0212	40	1380	24	0	0.000	397	0.304	354	0.271	356	0.425	N.C.	---

PARTE EXPERIMENTAL

No.	Fecha	Composición	Reactivo sólido (g)	T _{trabajo} (°C)	P _{trabajo} (psf)	t _{resaca} (h)	P _{CO2} mezcla	X _{CO2}	P _{N2} mezcla	X _{N2}	P _{Ar} mezcla	X _{Ar}	P _{CO} mezcla	X _{CO}	MCP(g)	g MCP / mol cat.
52	06/09/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0207	40	1380	76	541	0.421	402	0.313	343	0.267	0	0.000	0.0014	41.5942
53	12/09/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], CO	0.0213	40	1380	24	0	0.000	0	0.000	0	0.000	1301	1.000	N.C.	---
54	13/09/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0305	40	1380	90	542	0.424	399	0.312	337	0.264	0	0.000	0.0023	46.3770
55	18/09/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], CO, scCO ₂ , H ₂ , X _{CO} = X _{Ar}	0.0201	40	1380	24	542	0.424	390	0.305	0	0.000	346	0.271	0.0000	0.0000
56	19/09/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], CO, scCO ₂ , H ₂ , X _{CO2} = X _{Ar}	0.0201	40	1380	24	353	0.271	404	0.311	0	0.000	542	0.417	0.0016	48.9552
57	20/09/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0303	40	1380	90	545	0.425	423	0.330	314	0.245	0	0.000	0.0038	77.1287
58	20/09/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0316	40	1380	72	551	0.429	398	0.310	335	0.261	0	0.000	0.0043	83.6867
59	24/09/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], CO	0.0228	40	1380	24	0	0.000	0	0.000	0	0.000	1292	1.000	0.0012	32.3684
60	24/09/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0348	40	1380	112	537	0.423	390	0.307	343	0.270	0	0.000	0.0110	194.3966
61	25/09/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar, Tolueno	0.021	40	1380	24	538	0.425	389	0.307	339	0.268	0	0.000	0.0000	0.0000
62	30/09/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar, Hg ⁰	0.0205	40	1380	24	548	0.425	392	0.304	348	0.270	0	0.000	0.0002	6.0000
63	01/10/02	Pt(COD)(Cl) ₂ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0211	40	1380	114	535	0.419	391	0.306	351	0.275	0	0.000	0.0044	78.0281
64	02/10/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar, Hg ⁰	0.0329	40	1380	36	539	0.420	386	0.300	359	0.280	0	0.000	0.0068	127.1125
65	04/10/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0308	40	1380	65	543	0.417	401	0.309	356	0.274	0	0.000	0.0005	9.9838
66	08/10/02	Pt(COD)(Cl) ₂ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0213	40	1380	24	546	0.425	390	0.303	350	0.272	0	0.000	0.0000	0.0000
67	10/10/02	Ni ⁰ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	14.5011	40	1380	24	543	0.421	406	0.315	340	0.264	0	0.000	N.C.	---
68	10/10/02	Pt(COD)(Cl) ₂ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0219	40	1380	152	540	0.418	383	0.297	367	0.285	0	0.000	0.0000	0.0000
69	22/10/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], Ni ⁰ , scCO ₂ , Ar	0.0315	40	1380	24	773	0.631	0	0.000	452	0.369	0	0.000	0.0011	21.4762
70	23/10/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], Ni ⁰ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0322	40	1380	24	553	0.425	430	0.330	319	0.245	0	0.000	0.0002	3.8199
71	25/10/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , Ar	0.0306	40	1380	71	781	0.633	0	0.000	453	0.367	0	0.000	0.0000	0.0000
72	28/10/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], Ni ⁰ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0306	40	1380	36	544	0.422	389	0.301	358	0.277	0	0.000	0.0065	130.6373
73	30/10/02	K ₂ PtCl ₆ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0211	40	1380	24	544	0.423	407	0.316	336	0.261	0	0.000	0.0000	0.0000
74	06/11/02	[Pt(BT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0316	40	1380	94	535	0.423	392	0.310	339	0.267	0	0.000	0.0000	0.0000
75	11/11/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], CoCl ₂ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0381	40	1380	151	550	0.423	413	0.317	338	0.260	0	0.000	0.0061	98.4646
76	11/11/02	[Pt(BT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0305	40	1380	24	564	0.422	410	0.306	364	0.272	0	0.000	0.0000	0.0000
77	12/11/02	[Pt(BT)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0305	60	1380	24	496	0.424	358	0.307	315	0.269	0	0.000	0.0000	0.0000
78	19/11/02	[Pt(DBT)(PEt ₃) ₂], FeCl ₃ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0248	40	1380	175	545	0.422	399	0.309	346	0.268	0	0.000	0.0065	109.8919
79	02/12/02	[Pt(T)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0307	40	1380	24	551	0.426	400	0.309	342	0.265	0	0.000	0.0010	13.6899

PARTE EXPERIMENTAL

No.	Fecha	Composición	Reactivo sólido (g)	T _{trabajo} (°C)	P _{trabajo} (psi)	t _{reacción} (h)	P _{CO2} mezcla	X _{CO2}	P _{H2} mezcla	X _{H2}	P _{Ar} mezcla	X _{Ar}	P _{CO} mezcla	X _{CO}	MCP(g)	g MCP / mol cat.
80	03/12/02	[Pt(T)(PEt ₃) ₂], scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0185	60	1890	24	679	0.424	492	0.307	432	0.270	0	0.000	0.0012	27.3263
81	05/12/02	[Pt(C,S-T)(PEt ₃) ₂], FeCl ₃ , scCO ₂ , H ₂ , Ar	0.0235	40	1380	130	545	0.422	396	0.306	350	0.271	0	0.000	0.0010	17.9694

Tabla 4.1.1. Condiciones de reacción de los experimentos realizados en este trabajo.

5. CONCLUSIONES

1. Se obtuvo un sólido sumamente estable, que ha podido ser caracterizado por diversas técnicas como un polímero monóxido de carbono (MCP).
2. La información obtenida, en cuanto a las condiciones de reacción indica que dicho polímero se obtiene como resultado de la reducción catalítica homogénea de dióxido de carbono en situación supercrítica ($scCO_2$), en presencia de H_2 .
3. La reducción de $scCO_2$ produce agua además del MCP, lo que sugiere que la reducción de $scCO_2$ ocurre a través de intermediarios hidruro.
4. La activación de dióxido de carbono, por su parte, ocurre por efecto de intermediarios con fórmula $Pt(PC_aH_b)_2$, con gran carácter nucleofílico, formados *in situ* en el fluido supercrítico; de los cuales se presentaron evidencias indirectas en las secciones 3.2 a 3.5. En particular, se piensa que el producto de activación de CO_2 por estos intermediarios, tiene la fórmula $Pt(PC_aH_b)_2(CO_2)_2$, mismo que es semejante al compuesto $Ir(PMe_3)(Cl)(CO_2)_2$, informado por Herskovitz y Parhall en 1976.

CONCLUSIONES

5. El orden de reactividad observado para diversos compuestos probados en SCF, es el siguiente:

[Pt(DBT)(*difos*)] (365.85) > [Pt(DBT)(PEt₃)₂] (220.26) > Pt(*difos*)(Cl)₂ (114.24) > [Pt(T)(PEt₃)₂] (19.66) > *cis*-Pt(Cl)(PEt₃)₂ (No cuantificable) > [Pt(BT)(PEt₃)₂] (0.00; compuesto estable en SCF), Pt (PEt₃)₃ (0.00, compuesto estable en SCF), Pt(COD)(Cl)₂ (0.00; compuesto inestable en SCF), K₂PtCl₄ (0.00; compuesto insoluble e inestable en presencia de SCF)

6. En particular, la actividad de los intermediarios con fórmula Pt(PC_nH₆)₂ es mayor, para intermediarios con ligantes quelato como Pt(*difos*), que Pt(PEt₃)₂; lo que sugiere que precursores con ligantes lábiles semejantes a DBT o T y un quelante, podrían hacer más eficiente la síntesis del MCP.

7. La hipótesis inicialmente planteada para este trabajo no pudo ser contrastada, dado que los tiometalaciclos tienden a llevar a cabo la eliminación reductiva del tiofeno, por efecto de la presión de H₂, tanto en condiciones supercríticas como no supercríticas, dando un rendimiento de HDS muy bajo.

6. REFERENCIAS

- ¹ Hileman, B. *Chemical & Engineering News*, **2001**, 79 (25), 7.
- ² Zurer, P. *Chemical & Engineering News*, **2001**, 79 (18), 10.
- ³ Creasy, W. S. *Chemical & Engineering News*, **2002**, 80 (51), 4.
- ⁴ *The economist*, **2002**, 364 (8280), 93.
- ⁵ Banister, J.A.; George, M.W.; Grubert, S.; Howdle, S.M.; Jobling, M.; Johnson, F.P.A.; Morrison, S.L.; Poliakoff, M.; Schubert, U.; Westwell, J.R. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1994**, 484, 129.
- ⁶ Behr, A. Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes, 1^o ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, República Federal Alemana, 1988.
- ⁷ Montañó-Aubert, E. Integración de la petroquímica en México, 1^a ed., Facultad de Química, U.N.A.M., México, 1992.
- ⁸ Ohtaguchi, K.; Yokoyama, T. *Energy Convers. Mgmt*, **1997**, 38, S539.
- ⁹ Zurer, P. *Chemical & Engineering News*, **2001**, 79 (22), 10.
- ¹⁰ Schlesinger, W.H.; Lichter, J. *Nature*, **2001**, 411, 469.
- ¹¹ Hileman, B. *Chemical & Engineering News*, **2001**, 79 (20), 16.
- ¹² Para un resumen completo sobre la química de coordinación en fluidos supercríticos, véase por ejemplo: Darr, J.A.; Poliakoff, M. *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 495.
- ¹³ Jessop, P.G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Nature*, **1994**, 368, 231.
- ¹⁴ Jessop, P.G.; Ikariya, T.; Noyori, R.; *Organometallics*, **1995**, 14, 1510.
- ¹⁵ Rathke, J.W.; Klingler R.J.; Krause, T.R. *Organometallics*, **1991**, 10, 1350.

REFERENCIAS

- ¹⁶ (a) Jessop, P.G.; Hsiao, Y.; Ikariya, T.; Noyori, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8851.
(b) Jessop, P.G.; Hsiao, Y.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 344.
- ¹⁷ Kendall, J.L.; Canelas, D.A.; Young, J.L.; DeSimone, J.M. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 543.
- ¹⁸ Hernández, M.; Miralrio, G.; Arévalo, A.; Bernès, S.; García, J.J.; López, C.; Maitlis, P.M.; Del Río, F. *Organometallics*, **2001**, *20*, 4061.
- ¹⁹ Jessop, P.G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Science*, **1995**, *269*, 1065; Jessop, P.G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 475.
- ²⁰ (a) Herskovitz, T.; Parshall, G.W. *United States Patent*, **1976**, U.S. 3,954,821. (b) Herskovitz, T.; Parshall, G.W. *C.A.* **1976**, *85*, 108778d.
- ²¹ García, J.J.; Mann, B.E.; Adams, H.; Bailey, N.A. y Maitlis, P.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117* (8), 2179.
- ²² Arévalo, A.; Bernès, S.; García, J.J.; Maitlis, P.M. *Organometallics*, **1999**, *18* (9), 1680.
- ²³ Leitner, W.; Eckhard, D.; Gaßner, F. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 257.
- ²⁴ Michelin, R.A.; Strukul, G.; Bresciani-Pahor, N.; Zangrando, E.; Randaccio, L. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *84*, 229.
- ²⁵ (a) Darensbourg, D.J.; Frost, B.J.; Larkins, D.L. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40* (9), 1993. (b) Shi, M.; Jiang, J.K.; Shen, Y.M.; Feng, Y.S.; Lei, G.X. *J. Org. Chem.*, **2000**, *65* (11), 3443.
- ²⁶ Thomas, D.; Peulecke, N.; Burlakov, V.V.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Kempe, R.; Rosenthal, U. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, *10*, 1495.
- ²⁷ Carmona, E.; Palma, P.; Paneque, M.; Poveda, M.L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 6424.
- ²⁸ Neidlein, R.; Rufinska, A.; Schwager, H.; Wilke, G. *Angew. Chem.*, **1986**, *98*, 643.

REFERENCIAS

- ²⁹ (a) Shaw, R.W.; Brill, T.B.; Clifford, A.A.; Eckert, C.A.; Franck, E.U. *Chem. Eng. News*, **1991**, *69* (51), 26. (b) Para un resumen completo sobre Química orgánica en scH_2O , véase: Savage, P.E. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 603.
- ³⁰ (a) Karitzky, A.R.; Allin, S.M.; Siskin, M. *Acc. Chem. Res.*, **1996**, *29* (8), 399. (b) Chandler, K.; Deng, F.; Dillow, A.K.; Liotta, C.L.; Eckert, C.A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *26* (12), 5175.
- ³¹ (a) Reardon, R.; Metts, S.; Crittendon, C.; Daugherty, P.; Parsons, E.J. *Organometallics*, **1995**, *14* (8), 3810. (b) Diminnie, J.; Metts, S.; Parsons, E.J. *Organometallics*, **1995**, *14* (8), 4023.
- ³² Taylor, L.T. Supercritical fluid extraction. 1^ª ed., John Wiley & Sons, E.U.A., **1996**.
- ³³ Herskovitz, T.; Guggenberger, L.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1615.
- ³⁴ Bernard, S.; Chiarotti, G.L.; Scandolo, S.; Tosatti, E. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, *81* (10), 2092.
- ³⁵ Mills, R.L.; Olinger, B.; Cromer, D.T. *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*(5), 2837.
- ³⁶ Aoki, K.; Yamawaki, H.; Sakashita, M.; Gotoh, Y.; Takemura, K. *Science*, **1994**, *263*, 356.
- ³⁷ (a) Katz, A.I.; Schiferl, D.; Mills, R.L. *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 3176. (b) Para una descripción de un experimento para la obtención de la fase $\delta\text{-CO}$, cúbica desordenada, mediante presurización de monóxido de carbono hasta 5GPa (5.8×10^5 psi), véase: Lipp, M.; Evans, W.J.; García-Baonza, V.; Lorenzana, H.E. *J. Low Temp. Phys.* **1998**, *111* (3/4), 247.
- ³⁸ Parshall, G.W. *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 26.

REFERENCIAS

³⁹ Picazo-Peche, G. *Tesis de Licenciatura*: "Efecto del ligante P-donador y alúmina en la reacción de HDS de tiometalacidos", 1999, U.N.A.M. Facultad de Química. México, D.F.

⁴⁰ *Inorganic syntheses*, 1990, 26, 370.