

38  
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

SISTEMAS CEROVALENTES DE PLATINO CON  
FOSFINAS ALQUILICAS Y SUS REACCIONES  
CON TIOFENOS

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**Q U I M I C A**  
P R E S E N T A :  
**P I C A Z O P E C H E G R A C I E L A**



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

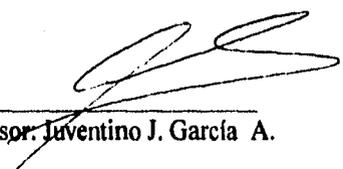
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

**Jurado Asignado:**

Presidente	Dr. Hugo Torrens Miquel
Vocal	Dr. J. Antonio Chamizo Guerrero.
Secretario	Dr. Juventino J. García Alejandre.
1er. Suplente	Dr. Plinio Sosa Fernández.
2do. Suplente	M. en C. Jorge Morgado Moreno.

**Sitio donde se desarrollo el tema:**

Facultad de Química, UNAM. División de Estudios de Posgrado, Depto. de  
Química Inorganica y Nuclear, Lab 304, Edif. B.

  
Asesor: Juventino J. García A.

  
Sustentante: Graciela Picazo P.

Agradezco a DIOS por haberme  
permitido llegar hasta el día de hoy  
y conseguir lo que hasta ahora tengo.

A mis padres, por todo el  
amor y comprensión que me  
han dado.

Al Dr. Juventino, ya que gracias  
a su apoyo y paciencia, logre la  
realización de esta tesis.

A mis hermanas y hermanos, por haberme apoyado y estimulado siempre. Ale, gracias.

A "Fede" y todos los del laboratorio 304, por la ayuda y amistad que me brindaron

## Tabla de Abreviaturas

BT	Benzotiofeno ( $C_8H_6S$ ).
Cp	Ciclopentadienilo ( $C_5H_5$ ).
Cp*	Pentametilciclopentadienilo ( $C_5Me_5$ ).
DBT	Dibenzotiofeno ( $C_{12}H_8S$ ).
dd	doble de dobles.
HDS	Hidrosulfuración.
Hz	Hertz.
MeT	Metiltiofeno ( $C_3H_3S$ ).
MHz	Megahertz.
m	multiplete.
MeOT	Metoxitiofeno ( $C_3H_3OS$ ).
PCy <sub>3</sub>	Triciclohexilfosfina ( $C_{18}H_{33}P$ ).
PEt <sub>3</sub>	Trietilfosfina ( $C_6H_{15}P$ ).
PMe <sub>3</sub>	Trimetilfosfina ( $C_3H_9P$ ).
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina ( $C_{18}H_{15}P$ ).
ppm	partes por millón.
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
s	singulete.
t	triplete
td	triplete dobleteado.
T	Tiofeno ( $C_4H_4S$ ).
THF	Tetrahidrofurano ( $C_4H_8O$ ).
Trifos	[MeC-(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ].

# INDICE

pag.

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

HIPÓTESIS

I. ANTECEDENTES

I.1- Hidrodesulfuración (HDS).	5
I.2- Coordinación de tiofenos a complejos metálicos.	7
I.3- Apertura de anillos tiofeno con complejos metálicos.	12
I.4- Activación de tiofenos en cúmulos metálicos.	16
I.5- Algunas consideraciones en complejos de platino .	18
I.6- Consideraciones estéricas de los ligantes tipo fosfina.	19

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1- Síntesis de $[Pt(PCy_3)_2]$ .	23
II.2- Síntesis de $[Pt(PMe_3)_4]$ .	25
II.3- Reacciones de $[Pt(PCy_3)_2]$ con T, BT y DBT.	25
II.4- Reacciones de $[Pt(PMe_3)_4]$ con T, BT y DBT.	28

	pag.
<b>III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
III.1- Obtención de $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	30
III.2- Obtención de $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$	30
III.3- Reacciones de $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ frente a T, BT y DBT	31
III.4- Reacciones de $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$ frente a T, BT y DBT	35
<b>IV. CONCLUSIONES</b>	46
<b>V. REFERENCIAS</b>	48
<b>VI. ANEXOS</b>	51

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años los problemas ecológicos y de contaminación ambiental han tenido una mayor relevancia a nivel mundial, por lo que numerosos trabajos científicos están enfocados en estos temas. Una de las principales fuentes de contaminación ambiental es debida al uso de combustibles provenientes del petróleo, razón por la cual muchos estudios están relacionados con el mejoramiento de dichos combustibles.

Uno de los principales procesos en el tratamiento del petróleo crudo es el proceso hidrocatalítico, con el cual, por la combinación de reacciones químicas, son removidos azufre, nitrógeno y metales, por el tratamiento del crudo con hidrógeno a temperaturas y presiones altas, en presencia de un catalizador<sup>1,2</sup>. En particular, el remover compuestos azufrados es comúnmente conocido como hidrodesulfurización ( HDS ).

La reacción de hidrodesulfurización (HDS) es de gran importancia debido principalmente a las siguientes razones: a) prevenir el envenenamiento de los catalizadores para su uso en subsecuentes reacciones, b) eliminar el fuerte olor en los productos de refinación y c) reducir la contaminación atmosférica por óxidos de azufre producidos durante la combustión de algunos productos provenientes del petróleo.

Aunque el petróleo crudo contiene una mezcla compleja de mercaptanos, dialquil y diarilsulfuros y tiofenos<sup>2,3</sup>, estos últimos son los que presentan una mayor resistencia a desulfurizarse por esta razón han sido el foco de un mayor número de estudios.

Las reacciones homogéneas de tiofenos con complejos de metales de transición constituyen un modelo, utilizado recientemente, para tratar de elucidar el mecanismo de reacción de hidrodesulfuración, ya que aunque es una de las reacciones fundamentales en

el tratamiento del petróleo crudo se conoce muy poco acerca de los pasos elementales involucrados en dicho proceso a nivel molecular y consecuentemente, gran parte de la atención esta enfocada en tratar de definir los mecanismos involucrados en las varias etapas de esta reacción.

Desde hace algunos años se han realizado contribuciones a la investigación del proceso de HDS, en las que se han reportado diferentes formas y estrategias para activar tiofenos y su posterior desulfuración; en uno de estos trabajos se utilizaron complejos de platino con trietilfosfina para producir un tiometalaciclo<sup>4</sup>, que es una de las formas de activación del anillo de tiofeno para su posterior desulfuración. La estrategia básica desarrollada fue el uso de complejos con metales ricos en electrones (platino (0)) con ligantes fuertemente donadores (fosfinas), para activar tiofenos, concentrándose en aquellos que han mostrado ser los más difíciles de eliminar el azufre, tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno.

En este trabajo nos propusimos explorar las reacciones de activación de tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno, empleando también, complejos con platino (0) como centro metálico, pero variando el ligante auxiliar, específicamente utilizando triciclohexilfosfina y trimetilfosfina, con lo cual se obtienen cambios importantes en los requerimientos estéricos en torno al centro metálico, manteniendo las características donador-aceptor en un rango razonablemente constante, al estudiar dichos sistemas pretendemos evaluar la influencia estérica de los ligantes fosfina en las reacciones de activación de tiofenos con complejos metálicos de platino, ya que los factores estéricos han mostrado ser determinantes en muchas reacciones.

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL:

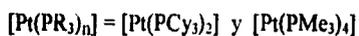
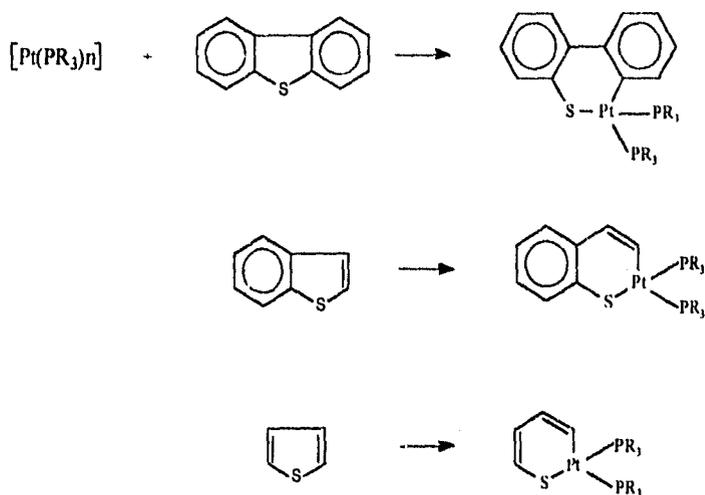
- Estudiar en un sistema homogéneo, la reactividad de un centro metálico rico en electrones ( Pt (0) ) y ligantes fuertemente donadores ( fosfinas alquílicas (PR<sub>3</sub>) ), frente a moléculas tiofénicas ( T, BT y DBT).

### OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- Síntesis y caracterización de los complejos metálicos [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y [Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].
- Estudiar la reactividad de los complejos [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y [Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] frente a T, BT y DBT.
- Caracterizar los productos principales de las reacciones de los complejos [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y [Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] frente a T, BT y DBT.
- Establecer la posible relación entre ángulos de cono y reactividad, en las reacciones de activación de tiofenos, frente a los complejos [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y [Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].

## HIPÓTESIS:

En las reacciones de los complejos,  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  y  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$  con T, BT y DBT, se propuso la formación de los correspondientes compuestos de inserción de acuerdo con las siguientes reacciones:

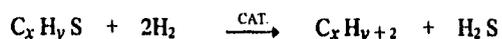


Para éstas, se esperaba que en las reacciones de activación de tiofenos, utilizando  $\text{PCy}_3$  como ligante, serían poco favorecidas, el equilibrio estaría menos desplazado hacia la derecha en comparación con las reacciones en donde se utiliza  $\text{PMe}_3$  como ligante, ésto debido al impedimento estérico producto del uso de un ligante más voluminoso.

## I. ANTECEDENTES

### I.1 Hidrodesulfurización (HDS)

La hidrodesulfurización es el proceso por el cual es removido el azufre, en compuestos organo-azufrados, del petróleo crudo, por el tratamiento con hidrógeno a altas presiones y temperaturas, en presencia de un catalizador<sup>1</sup>, de acuerdo con la siguiente reacción general :



Los catalizadores utilizados industrialmente en el proceso de HDS son a base de sulfuro de molibdeno,  $MoS_2$ , soportado en  $Al_2 O_3$  con la adición de algún otro de Co o Ni como promotor<sup>2</sup>. 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 Ni.

Para el desarrollo de nuevos catalizadores y la optimización del proceso se requiere del estudio de las reacciones involucradas en HDS, ya que a pesar de su importancia industrial, existen muchos aspectos que aun 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 .

Basicamente han sido utilizadas tres formas de aproximación para la reacción de HDS: 1) estudios en catálisis heterogénea a escala de laboratorio utilizando moléculas modelo que contienen azufre, tales como tiofenos; 2) adsorción y descomposición de

tiofenos en superficies catalíticas bien definidas y 3) síntesis y reacciones de tiofenos con complejos metálicos, como un análogo de los compuestos adsorbidos en el proceso heterogéneo de HDS.

Aunque el petróleo crudo contiene una enorme cantidad de mercaptanos dialquil y diaril sulfuros y tiofenos, estos últimos son los que presentan una mayor resistencia a la desulfurización<sup>3</sup>, debido principalmente a la baja basicidad de los tiofenos, resultado de la deslocalización de los electrones libres del átomo de azufre en el sistema  $\pi$ , lo que confiere un carácter aromático al anillo de tiofeno. En la figura 1 están representadas, las estructuras y sistema de numeración para las moléculas de : T, BT y DBT.

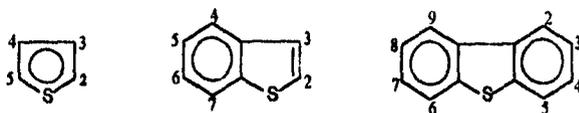


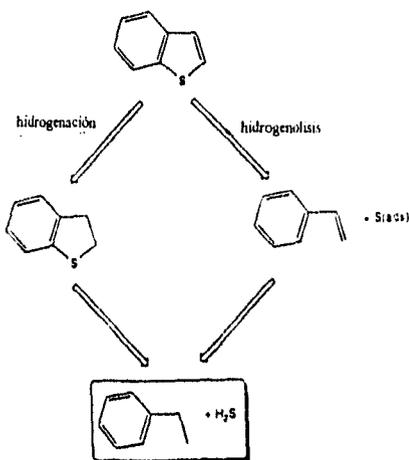
Figura 1: Estructuras y sistema de numeración de T, BT y DBT.

A pesar de los múltiples estudios reportados de la reacción de HDS muchos detalles mecanísticos permanecen desconocidos. Para la desulfuración de tiofenos se han propuesto dos diferentes rutas para explicar el mecanismo de la reacción de hidrodesulfuración<sup>3</sup>, éstas rutas son :

a) La etapa que ocurre primero es la hidrogenación del heterociclo insaturado hacia especies saturadas o parcialmente saturadas, seguido por la desulfuración.

b) La desulfuración ocurre primero, vía la descomposición del enlace C-S por la inserción de un metal, seguida por la hidrogenación con una fuente de hidruros.

Una representación de lo anterior (para la hidrodesulfuración de BT) lo podemos observar en el esquema I .



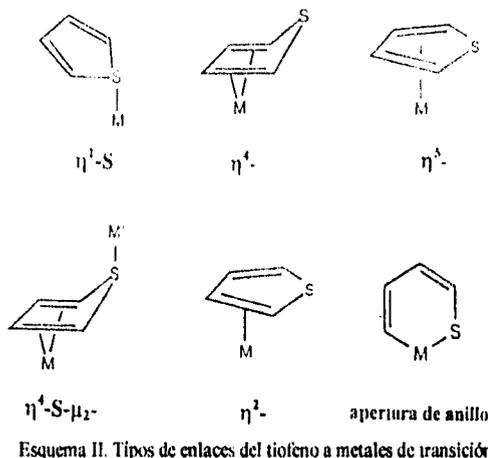
Esquema I. Rutas de la reacción de HDS para BT.

Una gran parte de modelos en sistemas homogéneos para la reacción de HDS, están basados, en complejos metálicos de Fe, Co, Ru, Rh e Ir, por lo que se han reportado diferentes formas de activación de anillos de tiofeno, con complejos de estos metales.

### 1.2 Coordinación de tiofenos con complejos de metales de transición.

En pocos años, la química de coordinación a tiofenos se ha desarrollado rápidamente. De acuerdo con la estructura reportada para el tiofeno<sup>6</sup>, existe una deslocalización de los electrones  $\pi$ , lo cual confiere un carácter aromático al anillo de tiofeno; de acuerdo con esto, los sitios más probables de coordinación son los enlaces  $C_3 = C_2$  y  $C_4 = C_5$  y S (ver fig. 1), donde la densidad electrónica está presumiblemente concentrada. La coordinación en estos sitios es conocida, además de algunas otras formas de coordinación del tiofeno a centros metálicos o cúmulos metálicos, que se han identificado o

propuesto en los últimos años, un resumen de estos tipos de coordinación al tiofeno se observan en el esquema II.



Algunas de estas formas de enlace han sido sugeridas o asociadas con la activación del tiofeno en superficies catalíticas durante el proceso de HDS por ello ha sido necesario estudiar la interacción de las moléculas de tiofeno con la superficie del catalizador y cómo son activadas éstas moléculas por los centros metálicos, con este motivo un gran número de complejos de coordinación metal-tiofenos han sido sintetizados y caracterizados en los últimos años.

#### Coordinación $\eta^1$ - T.

Unos de los primeros complejos  $\eta^1$  - T caracterizados estructuralmente, fueron los sintetizados por Rauchfuss y colaboradores<sup>7,8</sup>, quienes lograron aislar y determinar la estructura de  $[(C_3H_4CH_2-2-C_4H_3S)Ru(PPh_3)_2]^+$  y  $[RuCl_2((p\text{-tolyl})_2P\text{-DBT})_2]$ . La determinación de la estructura de estos dos complejos fue muy importante ya que en ellas se observó que el enlace al azufre no es planar como se había asumido, sino piramidal, por lo

que el metal no está en el mismo plano que el anillo de tiofeno. El enlace piramidal del átomo de azufre, en los complejos  $\eta^1$ -T, está relacionado con la capacidad de éste átomo a actuar como donador de 2 ó 4 electrones.

Algunos otros complejos del mismo tipo que han sido identificados son :  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{T})]^0$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PCy}_3)_2\text{T}]^{10}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{T})]^{12}$ ,  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{ReT}]^{11}$  (fig. 2). En todos los casos se observó que el tiofeno es muy fácilmente desplazado por otros ligantes, ésto debido a la naturaleza débil del enlace de coordinación metal-tiofeno (M-T)<sup>13,6</sup>. En relación con estas estructuras para el tiofeno, están otros complejos que contienen un enlace  $\eta^1$  al átomo de azufre en los ligantes BT<sup>9</sup> y DBT<sup>8,9</sup>, por ejemplo :  $[\text{RuCl}_2(\text{p-tolyl})_2\text{P-DBT}]_2$ ,  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{DBT})]^+$  y  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{BT})]^+$ .



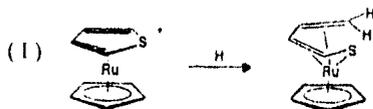
Figura 2: Coordinación  $\eta^1$ -T

### Coordinación $\eta^5$ -T

La forma  $\eta^5$  produce compuestos con una gran estabilidad ya que puede coordinarse más fuertemente al metal. El enlace  $\eta^5$ -T puede también ser comparado con el enlace  $\eta^5$ -Cp. Harris<sup>14</sup> hace una comparación de las propiedades donador-aceptor del ligante Cp<sup>-</sup> y el tiofeno, caracterizó varios complejos  $\eta^5$ -T y propone que todos estos son análogos a los correspondientes compuestos con  $\eta^5$ -Cp.

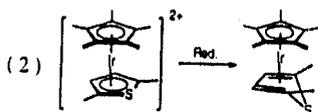
La primer estructura reportada de un  $\eta^5$ -T fue el complejo  $[(CO)_3Cr(\eta^5-T)]^{15}$ , más recientemente fueron reportadas las estructuras de  $[(PPh_3)_2M(\eta^5-T)]^+ \text{ }^{16}$  ( M = Rh , Ir ). Algunos otros compuestos que presentan este tipo de enlace son:  $[(CO)_3Mn(\eta^5-T)]^{17}$ ,  $[CpFe(\eta^5-T)]^+ \text{ }^{18}$ ,  $[Cp^*M(\eta^5-T)]^{2+} \text{ }^{19}$  ( M = Rh, Ir ).

Una característica de los complejos  $\eta^5$ -T es la activación del anillo a sufrir ataques nucleofílicos, un ejemplo de esto es la adición de hidruros al carbono  $\alpha$  del anillo tiofénico coordinado<sup>20</sup> (ec.1).



#### Coordinación $\eta^4$ - T.

Muy pocas estructuras  $\eta^4$ - T han sido reportadas, la primera fue reportada por R.J. Angelici y colaboradores :  $[Cp^*Ir(\eta^4-2,5-Me_2T)]^{21}$  ( ec. 2), meses después Rauchfuss y su grupo reportaron el complejo:  $[Cp^*Rh(\eta^4-Me_4T)]^{22}$ .



El átomo de azufre en los complejos  $\eta^4$ - T, es extremadamente nucleofílico, debido a que la unión  $\eta^4$ - T conduce a la pérdida de aromaticidad del anillo de tiofeno.

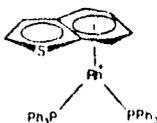
En la estructura del complejo  $\eta^4$ - T con Ir reportada por Angelici (ver ec. 2), se observa que el átomo de azufre está doblado hacia afuera del plano formado por los 4 carbonos del anillo, lejos del átomo metálico, por lo tanto el azufre tiene sus pares de

electrones más libres y el fragmento formado por los 4 carbonos pueden ser considerado como un ligante dieno conjugado con distancias de enlace C-C variando entre enlaces doble y sencillo.

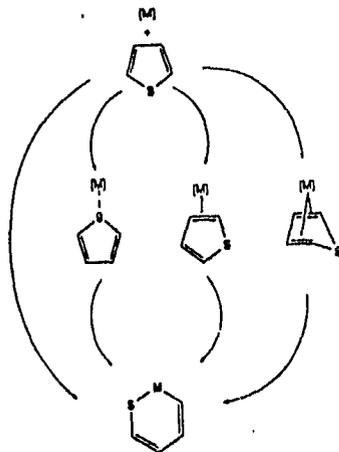
En contraste con la poca habilidad donadora de el azufre en el tiofeno libre, el azufre en los complejos  $\eta^4$  es un excelente donador y por lo tanto se coordina fácilmente a varios ácidos de Lewis, incluyendo metales de transición, el resultado de esto son los complejos  $\eta^4, S-\mu_2-T$  y  $\eta^4, S-\mu_3-T$ , en estos complejos el tiofeno es coordinado al dieno por un metal y coordinado al azufre por otro(s) metal(s), algunos ejemplos de este tipo de enlaces son:  $[Cp^*Ir(\eta^4, S-\mu_2-2,5-Me_2T)Fe(CO)_4]$ ,  $[(CO)_3Fe(\eta^4, S-\mu_2-T)Re(CO)_2Cp^*]$ ,  $[Cp^*Ir(\eta^4, S-\mu_3-2,5-MeT)Mo_2(CO)_4Cp_2]$ ,  $[Cp^*Ir(\eta^4, S-\mu_3-2,5-MeT)Fe_2(CO)_7]$ , reportados por Angelici y colaboradores<sup>24</sup>.

#### Coordinación $\eta^6-T$ .

En el caso de BT y DBT se conocen diversos ejemplos de coordinación  $\eta^6$  a través del anillo de benceno y se espera que esto dé como resultado la activación de este anillo hacia ataques nucleofílicos. Sólo unos pocos ejemplos de coordinación  $\eta^6$  han sido caracterizados, algunos de estos son:  $[(\eta^6-BT)Cr(CO)_3]$ <sup>25</sup>,  $[(\eta^6-BT)Ru Cp^*]$  y  $[(\eta^6-BT)MCp^*]$  (M= Rh, Ir)<sup>19</sup> (fig. 3), para éstos últimos en estudios de RMN se observó que el metal se coordina  $\eta^6$  al anillo de benceno, lo cual fué comprobado por difracción de rayos-X. Utilizando benzotiofenos con sustituyentes metilo en las posiciones 2 y 3 se obtuvieron los complejos coordinados a la fracción bencénica:  $[Cp^*Ir(\eta^6-3-MeBT)]^{21}$  y  $[Cp^*Ir(\eta^6-2,3-Me_2BT)]^{21 (19)}$ .

Figura 3. Complejos  $\eta^6$  - BI

En algunos de los trabajos reportados en la literatura, se ha observado que las diferentes formas de coordinación del tiofeno a centros metálicos, puede conducir a la inserción del metal en el enlace C-S (esquema III) <sup>5</sup>, lo cual es un paso importante en el conocimiento del mecanismo de la reacción de HDS.

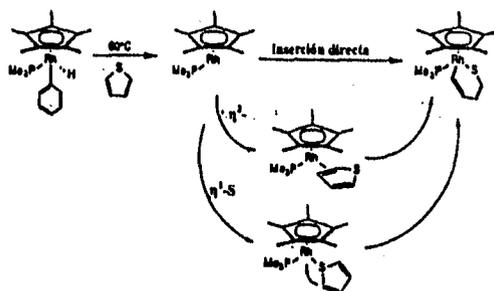


Esquema III. Reacciones de apertura de anillos de tiofeno

### 1.3 Apertura de anillos de tiofeno con complejos metálicos.

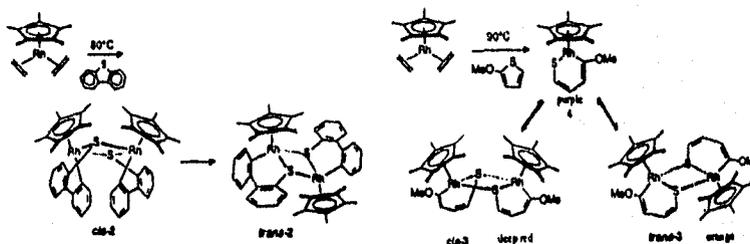
El primer ejemplo de inserción de un metal entre el enlace C-S de un tiofeno fue reportado por King y colaboradores en 1960 <sup>26</sup>, ellos obtuvieron un compuesto de inserción como un intermediario en la reacción de DBT con  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ . Mas recientemente Rauchfuss y su grupo caracterizaron los intermediarios para las reacciones del mismo complejo con: T, BT y DBT <sup>27</sup>.

Jones y colaboradores en sus experimentos, de modelos homogéneos, presentan evidencia de la escisión del enlace C-S del tiofeno<sup>28</sup>. En la reacción de  $[(Cp^*)Rh(PMe_3)]$  con tiofeno obtienen el compuesto de inserción  $[Cp^*Rh(PMe_3)(SCH=CH=CH)]$  y la reacción también procede para 2MeT, 3MeT, 2,5-Me<sub>2</sub>T, BT, DBT; el mecanismo propuesto por ellos, implica que el tiofeno se coordina primero al centro metálico vía el átomo de azufre, seguido por la migración al carbono  $\alpha$  y la posterior ruptura del enlace C-S o bien, formar un complejo  $\eta^2$  primero y después se lleva a cabo la inserción (esquema IV).



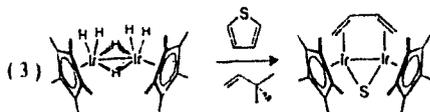
Esquema IV. Mecanismo propuesto para la descomposición del enlace C-S

En otro de sus trabajos Jones informa que en las reacciones de  $Cp^*Rh(C_2H_4)_2$  con T, DBT y OMe-T se obtienen compuestos dimericos<sup>29</sup> (esquema V), en los cuales también hay inserción de uno de los centros metálicos en el enlace C-S.



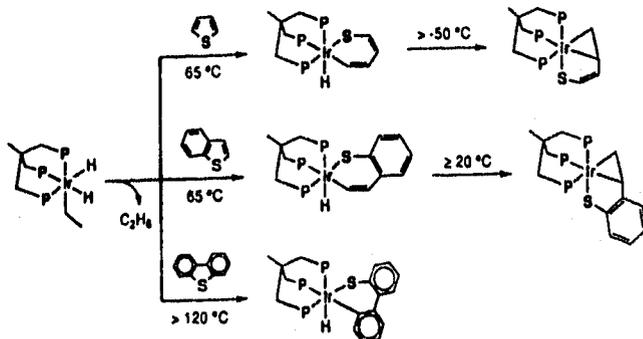
Esquema V. Reacciones de  $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2]$  con DBT y OMe-T.

En un estudio más reciente, Jones reporta la ruptura de los dos enlaces C-S en la reacción del dímero  $[\text{Cp}^*\text{IrH}]_2$  con tiofeno ( ec. 3 )<sup>30</sup> y sugiere que posiblemente dos centros metálicos serían necesarios para llevar a cabo la desulfuración completa .



Angelici demostró para Iridio que una reducción de 2 electrones del complejo  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-T})]^2+$  conduce a la apertura del anillo  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{C}_2\text{S}_2\text{-T})]$  vía un intermediario  $\eta^4$  estable<sup>31</sup>.

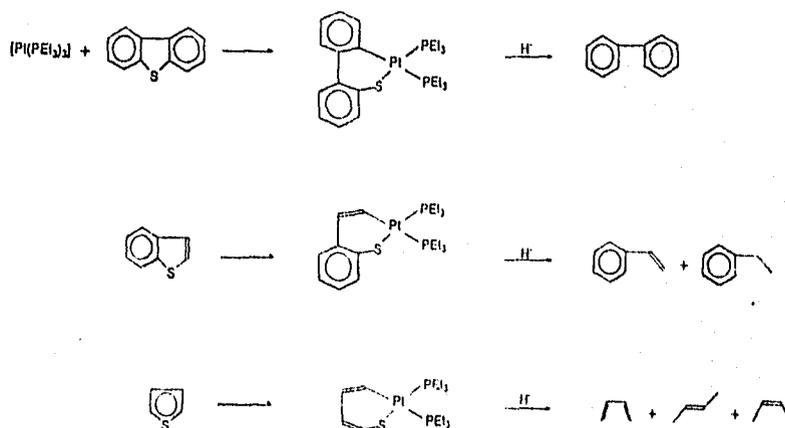
Por otra parte, Bianchini y Sánchez-Delgado descubrieron que el complejo  $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^4\text{-Ph})]^+$  reacciona con T y BT para dar los correspondientes metalaciclos:  $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^2\text{C}_2\text{S}_2\text{-C}_6\text{H}_5)]^+$  y  $[(\text{trifos})\text{Ir}(\eta^2\text{C}_2\text{S}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{S})]^+$  respectivamente<sup>32a</sup>. Los resultados fueron similares cuando utilizaron  $[(\text{trifos})\text{IrH}(\text{C}_2\text{H}_4)]^{2b}$  (esquema VI ). De acuerdo con sus resultados establecen que sistemas metálicos ricos en electrones favorecen la apertura del anillo de tiofeno.



Esquema VI. Tiometalaciclos de T, BT y DBT con  $[(\text{trifos})\text{IrH}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ .

En a otros trabajos de Bianchini y su grupo de colaboradores se reporta la obtención de metalaciclos, a partir de las reacciones de los fragmentos de (trifos)RhH y (trifos)IrH con T, BT y DBT<sup>23</sup>, ellos establecen que esta inserción en el enlace C-S, puede estar precedida por la formación de diferentes intermediarios precursores a la inserción, así mismo también proponen algunas rutas mecanísticas para la reacción de desulfuración<sup>23a</sup>.

J. García y P.Maitlis<sup>4</sup> reportaron la pérdida del azufre en T, BT y DBT, vía la descomposición del enlace C-S con  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ , seguida por la reacción con una fuente de hidruros, donde la inserción es una adición oxidativa a un centro metálico rico en electrones. Ellos usaron Pt(0) como centro metálico al cual se adiciona oxidativamente el tiofeno para dar en dos etapas la hidrodesulfuración de DBT a bifenilo, BT a estireno, y de T a hidrocarburos C4, en cada caso vía un tioplatinacido (esquema VII). La inserción del platino en el enlace C-S es reversible, y este equilibrio esta influenciado por la naturaleza del tiofeno, el metal y la fosfina.



Esquema VII. Reacciones de HDS de T, BT y DBT, vía un tioplatinacido.

### 1.4 Activación de tiofenos en cúmulos metálicos:

Las reacciones de tiofenos con cúmulos metálicos, son otro de los modelos utilizados para tratar de explicar la reacción de HDS, en el cual las moléculas de tiofeno pueden interactuar simultáneamente con más de un centro metálico.

En algunos casos se ha observado que la interacción puede ser sólo por coordinación del tiofeno a dos o más centros metálicos como en el complejo,  $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\mu\text{-T})\text{Fe}(\text{CO})_3]^{24(a)}$  que contiene un enlace  $\eta^1$  al átomo de Re y otro  $\eta^4$  al Fe ó en el  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-}2,4\text{ Me}_2\text{T})(\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp})_2]^{33}$ , en el cual, el tiofeno está coordinado  $\eta^4$  al Ir y  $\eta^1\text{-S}$  a los dos átomos de Mo (fig. 4).

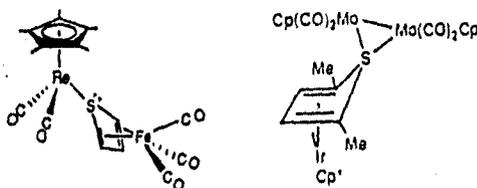
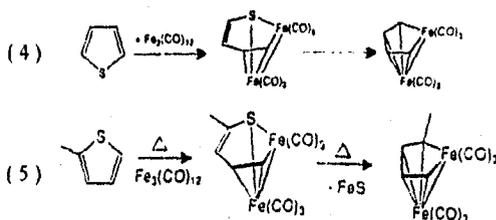


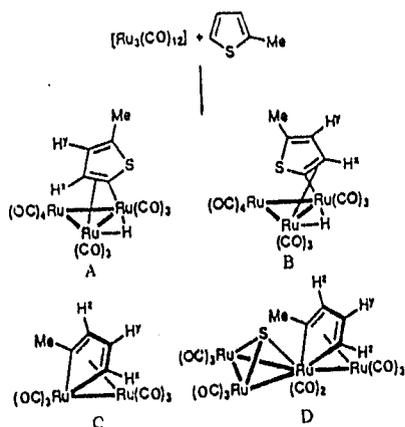
Figura 4: Estructuras de  $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\mu\text{-T})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  y  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-}2,4\text{ Me}_2\text{T})(\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp})_2]$

Otras interacciones de tiofenos a cúmulos metálicos son las que muestran la inserción del metal en el enlace C-S del tiofeno, como los reportados por Stone<sup>26</sup> en 1960 y más recientemente por Rauchfuss<sup>27</sup> y Jones<sup>29,34</sup> quienes estudiaron las reacciones de  $[\text{Fe}_1(\text{CO})_{12}]$  con tiofenos ( ec. 4 y 5 ).



Otros ejemplos de interacción de tiofenos a cúmulos metálicos son los reportados por A.J. Arce y colaboradores <sup>41</sup>, quienes trabajaron con cúmulos de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$  con tiofeno para dar el complejo  $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{CO})_{10}]^{41a}$ , en donde el anillo de tiofeno se coordina a los átomos metálicos.

Posteriormente en el estudio de la reacción de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  con 2-Me-T ellos obtienen los dos productos de adición oxidativa A y B, además de dos compuestos C y D derivados de la descomposición del enlace C-S del anillo de tiofeno, por la inserción del átomo metálico (esquema VIII).



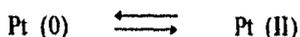
Esquema VIII. Reacción de cúmulos de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  con 2-Me-T.

### 1.5 Algunas Consideraciones en Complejos de Platino

El platino ha sido un elemento importante en la química organometálica, porque éste forma un gran número de compuestos organometálicos que son cinéticamente, lo suficientemente inertes para facilitar el ser aislados y caracterizados<sup>35</sup>.

El 33.7 % del platino en la naturaleza se encuentra como el isótopo 195, el cual tiene un espín nuclear de 1/2, esto ha sido un gran atractivo para el desarrollo de la RMN de platino, debido a la posibilidad de observar acoplamiento entre el metal y otros núcleos. La presencia o ausencia de tales acoplamientos provee de una valiosa evidencia en la cual se pueden basar propuestas estructurales, así como también, hacer sugerencias mecánicas para las reacciones de complejos de organo-platino.

Los compuestos de platino muestran una preferencia por los estados de oxidación 0, +2 y +4, estos compuestos son relativamente fáciles de oxidar o reducir en procesos de dos electrones, entre estos tres estados de oxidación, así la adición oxidativa y la eliminación reductiva son reacciones comunes en este tipo de compuestos. La geometría predominante para el estado de oxidación +2 es la cuadrada y para el estado de oxidación +4 es la octaédrica, los compuestos en estado de oxidación cero presentan un rango más amplio de geometrías que los otros dos estados de oxidación, además de la geometría tetraédrica y la trigonal<sup>36</sup>, también pueden perder dos ligantes y formar compuestos dicoordinados de platino (0), esto facilita las reacciones de adición oxidativa y eliminación reductiva<sup>37</sup>:



### 1.6 Consideraciones estéricas de los ligantes tipo fosfina:

En el curso de estudios de catálisis homogénea que involucra complejos de metales de transición-fósforo ha sido de gran interés determinar las propiedades electro donador-aceptor de los ligantes, ya que se ha observado que estas propiedades influyen en el comportamiento químico de los complejos.

Las fosfinas terciarias ( $\text{PR}_3$ ) son importantes porque ellas constituyen una de las pocas series de ligantes, en las cuales propiedades estéricas y electrónicas pueden ser alteradas de una manera sistemática y predecible en un rango amplio, variando sólo los grupos R unidos a fósforo. Las fosfinas pueden estabilizar a una serie de complejos de interés a la química organometálica, como los de el tipo:  $(\text{PR}_3)_n\text{M-L}$ .

Tolman y colaboradores determinaron por un método sencillo, las propiedades donador - aceptor de una serie de compuestos de fósforo<sup>38</sup>, basandose en la frecuencia de la banda de el carbonilo en los compuestos  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ , donde L es el ligante con el átomo de fósforo ( $\text{PR}_3$ ). Ellos reportaron las frecuencias  $\nu_{\text{CO}}$  para 70 ligantes; sus datos mostraron que sucesivos remplazamientos de los ligantes por otros causaba cambios, en incrementos constantes, de las frecuencias  $\nu_{\text{CO}}$ , esto fue mas claramente observable para los complejos del tipo  $\text{PPh}_3\text{-X}_n$ .

#### Ángulo de cono:

La medición más ampliamente usada para determinar el espacio ocupado por los ligantes es el llamado ángulo de cono ( $\Theta$ ), este fue definido y medido primeramente por

C.A.Tolman<sup>39</sup>. El concepto de ángulo de cono fue originalmente aplicado a ligantes fósforo pero ha sido extendido a otros ligantes, especialmente aminas.

Para ligantes simétricos (los tres sustituyentes iguales) el ángulo de cono ( $\Theta$ ), es definido como el ángulo apical de un cono cilíndrico, cuyo origen se encuentra a  $2.28 \text{ \AA}$  del átomo de fósforo y cuyos lados tocan tangencialmente las superficies de Van der Waals de los átomos más exteriores de los sustituyentes (fig. 5).

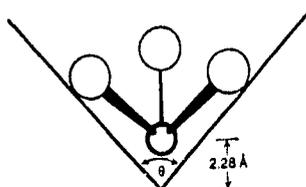


Figura 5: Definición geométrica de ángulo de cono.

Tolman construyó modelos de un gran número de fosfinas y determinó su ángulo de cono utilizando un aparato sencillo diseñado por el mismo. En casos donde puede haber diversas conformaciones de los grupos unidos a fósforo los grupos fueron doblados hasta dar el ángulo de cono más pequeño sin perder la simetría  $C_1$ . 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  $K_d$ , considerando la reacción:



L = fosfina

Para fosfinas asimétricas  $PRR'_2$  y  $PRR'R''$ , Tolman<sup>39</sup> sugirió que un ángulo de cono efectivo puede obtenerse usando los ángulos medios o ángulos de semicono  $\theta_{1/2}$

ilustrados en la figura 6. El ángulo efectivo es entonces, dos veces el promedio de los medios ángulos máximos  $\theta_{1,2}$  como se observa en la siguiente ecuación :

$$\Theta = 2/3 (\Sigma \theta_{y,z})$$

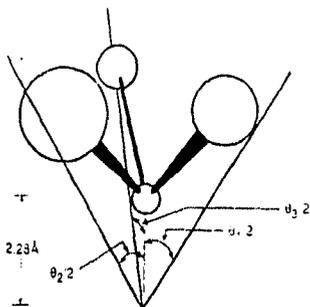


Figura 6: Definición geométrica de ángulos de semicono.

Los valores de  $V_{co}$  y ángulos de cono para algunas de las fosfinas estudiadas por Tolman, se representan en la grafica del Anexo I.

El modelo de ángulo de cono utilizado por Tolman tiene la ventaja de ser relativamente simple y de aplicación muy general, sin embargo; este enfoque tiene ciertas limitaciones, algunas de las cuales han sido señaladas por el propio Tolman<sup>40</sup> :

1) Los modelos atómicos empleados son rígidos y se asumen siempre geometrías tetraédricas regulares alrededor de los átomos de carbono y fósforo. En cambio, en las moléculas reales, cuando hay una gran aglomeración de ligantes o sustituyentes, se presentan pequeñas distorsiones angulares de baja energía.

2) Cuando hay varias conformaciones la empleada por Tolman es la que da el ángulo de cono más pequeño. Esta conformación puede ser una aproximación pobre de la encontrada en el ligante libre o en un complejo metálico.

3) La superficie de Van der Waals formada por los átomos más externos de los sustituyentes sobre el fósforo es irregular. Los sustituyentes unidos a un mismo centro metálico pueden, algunas veces, acomodarse de tal modo que permiten un empacamiento más cerrado de lo que se esperaría con base a los valores del ángulo de cono.

4) Cuando los sustituyentes sobre el fósforo son diferentes, los valores de ángulo efectivo no reflejan adecuadamente las propiedades del ligante, particularmente cuando los sustituyentes difieren en gran medida.

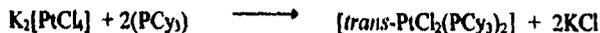
En base a los ángulos de cono, medidos por Tolman, se han hecho muchas modificaciones, pretendiendo obtener valores más cuantitativos de los ángulos de cono, algunos de estos métodos son presentados por T.T. Brown y K.J. Lee<sup>41</sup>. Sin embargo, en general los ángulos medidos por Tolman son una buena manera de determinar cualitativamente el efecto estérico de los ligantes fosfina, por lo que el presente trabajo se basa en los ángulos de cono de Tolman.

## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se realizaron en la línea de vacío, bajo atmósfera de Argón, utilizando técnicas Schlenk, secando todo el material antes de ser usado. Los disolventes empleados se secaron y destilaron antes de usarse. Los disolventes deuterados utilizados para las pruebas de RMN se adquirieron en Aldrich y fueron secados sobre malla molecular. Los reactivos T, BT, DBT (Aldrich) y tetracloroplatinato de potasio (Johnson Matthey), se utilizaron tal como se recibieron, los otros reactivos químicos empleados fueron grado analítico. Los espectros de RMN se obtuvieron en los espectrómetros Varian VXR Unity de 300 Mhz y Varian Plus de 500 Mhz y los desplazamientos químicos se tomaron con referencia al disolvente deuterado. Las pruebas de cromatografía gases-masas se realizaron en el cromatógrafo de gases HP5890 Serie II con detector de masas acoplado, las espectroscopias de masas en el aparato JEOL-JMS-SX102A .

### II.1 Síntesis de $[Pt(PCy_3)_2]$

La obtención de  $[Pt(PCy_3)_2]$  se realizó en base a lo reportado por T. Yoshida y S. Otsuka <sup>41</sup>, con algunas variantes y de acuerdo con las siguientes reacciones :



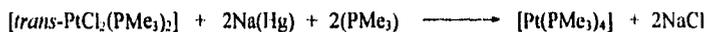
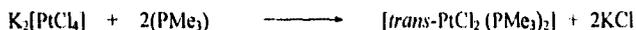
En un matraz tipo Schlenk se adiciona 1g (2.3 mmol) de tetracloroplatinato de potasio ( $K_2[PtCl_4]$ ) con 5ml de agua desoxigenada, aparte en otro matraz se prepara una disolución de 1.5g (5.4 mmol) de triciclohexilfosfina en 40ml de etanol. Ambas soluciones se mezclan y se dejan en agitación constante por 15 hrs a temperatura ambiente. Inicialmente la mezcla es de color rosa, después de permanecer en agitación se pierde la tonalidad rosa y queda una mezcla con abundante precipitado de color blanco, el cual se filtra y lava con 10ml de agua y 20ml de etanol. El sólido resultante (*trans*- $PtCl_2[PCy_3]_2$ ) se deja secar varias horas al vacío.

El producto crudo obtenido (*trans*- $PtCl_2[PCy_3]_2$ ) se trata con 15 ml de una mezcla sodio- naftaleno, preparada con 0.5g de sodio y 2.2g de naftaleno en 50ml de THF, y se deja en agitación a temperatura ambiente por 5hrs, después de transcurrido este tiempo queda una mezcla de color verde, a la cual se le evapora el disolvente y posteriormente se le hacen 2 lavados con 40ml de hexano caliente. Los filtrados son colectados en otro matraz bola de tres bocas y se concentran a vacío, al sólido resultante se le separa el naftaleno por sublimación al vacío, calentado en un baño de agua a 50-60°C. Después de 10 hrs de sublimación, el sólido se redisuelve con 30ml de hexano caliente, la solución se filtra y concentra al vacío hasta aproximadamente 5ml los cuales se dejan en refrigeración toda la noche, la mezcla fría es filtrada y lavada con 2 porciones de 2ml de hexano frío, el producto resultante  $[Pt(PCy_3)_2]$  se seca a vacío por varias horas. Una muestra de este producto fue enviada a RMN, en benceno- $d^6$ , para su caracterización.

## II.2 Síntesis de $Pt(PMe_3)_4$

La síntesis se realizó en base al método reportado por B.E. Mann y A. Musco <sup>44</sup>.

Reacción:



En un matraz tipo Schlenk se colocan 2g de tetracloroplatinato de potasio ( $K_2[PtCl_4]$ ) suspendidos en 35 ml de THF y se le adicionan 5.6 ml (54mmol) de trimetilfosfina ( $PMe_3$ ) en 30ml de THF. La mezcla se calienta a reflujo de THF, con agitación constante, por 12 hrs. Después de este tiempo se forma una suspensión amarilla, la cual se deja enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se transfiere sobre amalgama de sodio, preparada previamente con 13g de sodio en 380g de mercurio, la mezcla se deja en agitación toda la noche. La solución sobre la amalgama de sodio se vuelve a transferir a un matraz tipo Schlenk y se le evapora el disolvente a sequedad, el sólido resultante se lava con 60 ml de hexano, los filtrados se concentran a 5ml y se enfrían en un baño de hielo seco-acetona, el complejo  $[Pt(PMe_3)_4]$  se obtiene entonces en forma de agujas, las cuales se filtran y lavan con hexano frío (a la temperatura del baño de hielo seco-acetona), se deja secar al vacío por varias horas. Una muestra de este compuesto fue enviada a RMN en tolueno- $d^6$ .

## II.3 Reacciones de $[Pt(PCy_3)_2]$ con T, BT y DBT.

**Reacciones con T.** Se mezclaron 0.25g (0.33 mmol) de  $[Pt(PCy_3)_2]$  con 0.15 ml (1.8 mmol) de tiofeno, bajo atmósfera de argón, en este caso el tiofeno actúa también como disolvente, la mezcla se puso a reflujo por 1:30 hrs, transcurrido este tiempo se

evaporó el tiofeno con vacío y se dejó secar por varias horas para eliminar completamente el exceso de tiofeno y la fosfina que se halla liberado durante la reacción. Se tomó una muestra de la mezcla de reacción para su análisis por espectroscopia de RMN  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$ .

La misma reacción de  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  con tiofeno se repitió varias veces cambiando algunas de las condiciones de reacción, como por ejemplo: proporción tiofeno-complejo metálico, temperatura y tiempo de reacción, estos cambios se resumen en la tabla I. De cada una de las mezclas de reacción se tomaron muestras para análisis por RMN.

<i>proporción tiofeno/complejo</i>	<i>disolvente</i>	<i>temperatura</i>	<i>tiempo de reacción</i>
1:5	tiofeno	t. ambiente	0:45
1:5	tiofeno	reflujo de tiofeno	1:30
1:10	tiofeno	reflujo de tiofeno	24
1:30	tolueno	reflujo de tolueno	24
1:30	tolueno	reflujo de tolueno	72

Tabla I. Condiciones de reacción de  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  con T.

**Reacciones de  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  con BT.** La reacción se llevó a cabo con 0.2g (0.26mmol) de  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  y 0.35g (2.6 mmol) de BT en 10ml de tolueno, bajo argón, la mezcla se calentó a reflujo de tolueno con agitación constante por 24 hrs, después de este tiempo se evaporó el disolvente y se hicieron 2 lavados con hexano de 3ml cada uno. Los filtrados se reunieron en un matraz, se evaporó el disolvente y se dejó secar por varias horas con vacío, una muestra del sólido resultante se envió a analizar

por espectroscopia de RMN  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$ , en tolueno- $d^6$ . La reacción se repitió nuevamente, cambiando tiempo de reacción de 24 a 72 hrs.

**Reacciones de  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  con DBT.** Se adicionó en un matraz tipo Schlenk 0.2g (0.26 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  y 0.5g (2.7 mmol) de DBT en 10 ml de tolueno y se procedió en forma análoga a lo descrito para la reacción con BT, con tiempos de reacción también de 24 y 72 hrs.

**Reacciones con  $\text{Et}_3\text{SiH}$ .** Se realizó nuevamente la reacción de DBT, con  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  utilizando 0.1g del complejo metálico y 0.245g de DBT en tolueno, bajo atmósfera de argón, luego de permanecer a reflujo de tolueno por 24 hrs se adicionaron 0.8 ml de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  y se dejó 3 hrs a reflujo, pasado este tiempo se destiló el disolvente y la mezcla resultante se envió a analizar por cromatografía de gases masas. La reacción se repitió de manera análoga con T, BT y nuevamente DBT, utilizando proporción tiofeno/complejo 1:1 y proporción complejo/silano 1:4.

### **Otros intentos de activación de tiofenos con $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ :**

Debido a que las reacciones no procedieron de la forma como se esperaba (ver resultados y discusión de resultados pag. 31-32 ), se hicieron otras pruebas para tratar de activar el anillo tiofénico.

1) **Reacción de  $[\text{PtCS}_2(\text{PCy}_3)_2]$  con DBT.** La síntesis del complejo  $[\text{PtCS}_2(\text{PCy}_3)_2]$  se realizó de acuerdo a lo reportado por J.M. Ritchey y colaboradores<sup>45</sup>. En un matraz tipo Schlenk se adicionaron 0.14g (1.6 mmol) de  $[\text{PtCS}_2(\text{PCy}_3)_2]$  y 0.3g

(1.6 mmol) de DBT en 20ml de hexano. la mezcla se dejó a reflujo de hexano y con agitación constante por 3 hrs. La solución se filtró a otro matraz, se evaporó el disolvente y el sólido resultante se envió a analizar por RMN  $^{31}\text{P}$ .

**2) Reacción de  $[\text{Pt}(\text{S})_2(\text{PCy}_3)_2]$  con DBT (S= solvente).** Se preparo el complejo  $[\text{PtCl}_2(\text{PCy}_3)_2]$  de la forma descrita anteriormente (ver síntesis de  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ ). A 0.2g (0.24 mmol) de  $[\text{PtCl}_2(\text{PCy}_3)_2]$  se le agregaron 0.1 g (0.5 mmol) de  $\text{AgBF}_4$  en 20 ml de acetona y se dejó en agitación constante toda la noche, posteriormente se puso a reflujo de acetona por 3hrs, pasado este tiempo se dejó enfriar y se filtró, a 5ml de este filtrado se le adicionaron 0.12g (0.62 mmol) de DBT, la mezcla se dejó en agitación por 4hrs, después de esto se llevó a sequedad y se tomó una muestra del sólido para RMN.

#### ***II.4 Reacciones de $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$ con T, BT y DBT.***

**Reacción de  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$  con T.** Se colocó en un matraz tipo Schlenk 0.187g (0.37 mmol) del complejo  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$ , al que se le adicionaron 0.15ml (1.87 mmol) de tiofeno en 5ml de tolueno, bajo atmósfera de argón, se calentó a reflujo de tolueno por 5hrs, la mezcla cambia de un color amarillo tenue a otro amarillo-naranja, pasadas las 5hrs del reflujo, el tolueno junto con la fosfina libre, se destilaron y cuando prácticamente se hubo destilado todo el disolvente, se detuvo el calentamiento y se continuó eliminando el tolueno solo con vacío hasta sequedad, una muestra del sólido resultante fue enviado a RMN en Tolueno- $d^6$  para su análisis.

**Reacción de  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$  con BT.** En un matraz tipo Schlenk se adicionaron, 0.2g (0.24 mmol) del complejo  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$  y se le agregaron 0.16 g (1.2 mmol) de BT en 5ml de tolueno, se procedió de manera similar a lo mencionado en la reacción con tiofeno. El sólido resultante se lavó varias veces con hexano antes de ser enviado a RMN. La muestra para espectroscopia se preparó en tolueno- $d^6$ .

**Reacción de  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$  con DBT.** En un matraz tipo Schlenk se adicionaron, 0.2g (0.24 mmol) del complejo  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$  y se le agregaron 0.22g (1.2 mmol) de DBT en 5ml de tolueno y se procedió de manera similar a lo mencionado en la reacción con benzotiofeno.

### III. Resultados y Discusión

#### III.1 Obtención de $[Pt(PCy_3)_2]$

En la obtención de  $[Pt(PCy_3)_2]$  el producto resultante fue un sólido de color crema cuyos espectros de RMN  $^{31}P$  y  $^1H$  coinciden con lo reportado en la literatura para el complejo deseado<sup>44</sup>. Se obtuvieron 1.62g de producto, con un rendimiento del 86%, este rendimiento es superior al 55% reportado por T. Yoshida y S. Otsuka<sup>43</sup>, ésto puede ser debido al empleo de técnicas y equipo más moderno, ya que la técnica reportada para la obtención de este complejo es la misma reportada desde 1979.

RMN en Benceno- $d^6$  (Anexo 1a  $^{31}P$  y Anexo 1b  $^1H$ ).

$^{31}P\{^1H\}$ :  $\delta$  62.3 ppm (t,  $J(P-Pt)=4139$  Hz),  $^1H$ :  $\delta$  0.8-2.3 ppm (m, 33H,  $C_6H_{11}$ ).

#### III.2 Obtención de $[Pt(PMe_3)_4]$

En la reacción de síntesis de  $[Pt(PMe_3)_4]$ , se obtuvo un sólido esponjoso de color marfil, en el análisis por espectroscopia de RMN  $^{31}P$  y  $^1H$  se obtuvieron espectros cuyas señales corresponden a las reportadas para  $[Pt(PMe_3)_4]$ <sup>44</sup>. El rendimiento reportado para la síntesis de éste complejo es del 23%, en este caso se obtuvieron 0.83g, que corresponden a un rendimiento del 34.6%, de igual forma que con  $[Pt(PCy_3)_2]$ , este es superior al reportado, probablemente debido al uso de técnicas y equipo más moderno.

RMN en Tolueno- $d^8$  (Anexo 2a  $^{31}P$  y Anexo 2b  $^1H$ ).

$^{31}P\{^1H\}$ :  $\delta$  -52.05 ppm (t,  $J(P-Pt)=3853$  Hz),  $^1H$ :  $\delta$  1.37 ppm (t,  $J(H-H)=18.5$  Hz).

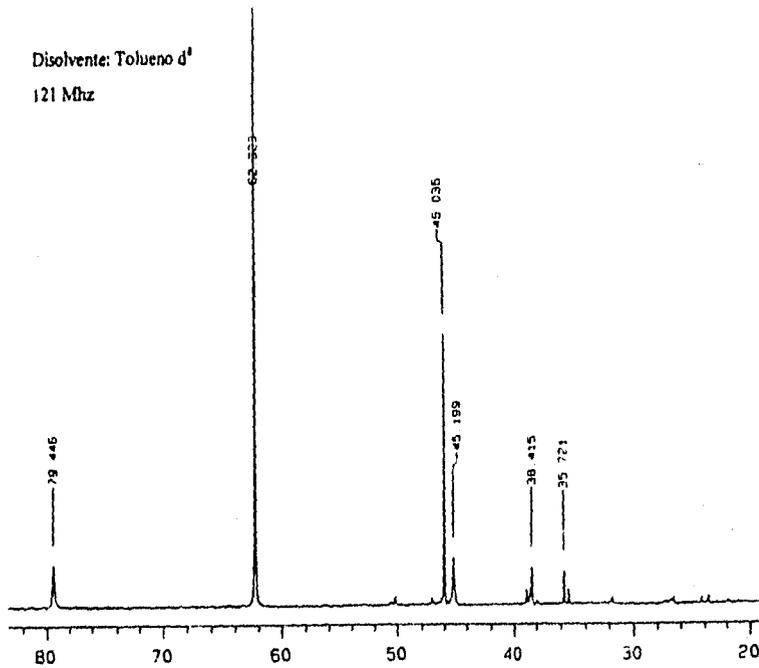
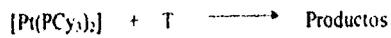
### III.3 Reacciones de $[Pt(PCy_3)_2]$ con tiofenos .

Todas las reacciones se siguieron por RMN de  $^{31}P$  y  $^1H$ , el análisis esta basado principalmente en los espectros obtenidos en  $^{31}P$ , ya que de acuerdo con lo reportado por P. Maitlis y J. García<sup>1</sup>, en estos espectros se pueden observar las señales asignables a los acoplamientos P-Pt y P-P de los dos átomos de fósforo no equivalentes, que forman parte del tioplatinacilo.

En todos los espectros obtenidos de las mezclas de reacción de  $[Pt(PCy_3)_2]$  con tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno, se detectó la presencia de una mayor cantidad de materia prima y oxido de la fosfina que de productos de reacción, esto se observa claramente en el espectro de RMN  $^{31}P$  de una de las reacciones de  $[Pt(PCy_3)_2]$  con tiofeno (Espectro I), en éste se pueden ver las señales de la materia prima en  $\delta:62.3ppm$  ( $t, J(P-Pt) = 4139$  Hz) y otra señal en  $\delta:46.1ppm$ , asignada al oxido de la fosfina ( $POCy_3$ ), además de otras pequeñas señales correspondientes a los productos de reacción, las cuales por ser tan pequeñas no se interpretaron.

Las reacciones se repitieron cambiando las condiciones de reacción para favorecer la formación de productos, ya que como se esperaba, la reacción no procedió cuando se utilizan las mismas condiciones que están reportadas para el complejo,  $[Pt(PEt_3)_3]$ . Dado que el ligante tiofeno es uno de los mas reactivos comparado con los ligantes benzotiofeno y dibenzotiofeno y considerando además, que debido a su volatilidad es el más fácil de retirar del seno de la reacción, se decidió probar en más ocasiones, la reacción con dicho ligante.

Espectro 1: RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la reacción:



Los resultados fueron similares en todas las reacciones, tanto para tiofeno como para benzotiofeno y dibenzotiofeno. el equilibrio es poco desplazado hacia la derecha y la formación de productos es mínima (Anexo 3a NMR  $^{31}\text{P}$  y Anexo 3b NMR  $^1\text{H}$ ), debido a ésto no se pudo realizar la caracterización de productos.

Por otra parte, en la reacción de  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  con DBT, se obtuvo un espectro de RMN  $^{31}\text{P}$ , en el cual, además de las señales asignadas a la materia prima y al óxido de la fosfina, se observan señales asignables al tiometalaciclo:  $\delta$  13.75 (d,  $J(\text{P-P})=16\text{Hz}$ ,  $J(\text{P-Pt})$  no observada ) y  $\delta$  9.88 (d,  $J(\text{P-P})=16\text{Hz}$ ,  $J(\text{P-Pt})$  no observada ) (Anexo 4). Estas señales, de muy baja intensidad, desaparecen 24 hrs después en que se volvió a estudiar la muestra por RMN, por lo tanto, es probable que el metal se inserte en el enlace C-S del tiofeno reversiblemente. La reacción probablemente se regresa tan rápidamente, que no es posible lograr un incremento en la proporción de productos. Esto mismo posiblemente ocurre en las reacciones con tiofeno y benzotiofeno y por ello la cantidad de productos formados es insuficiente para realizar mayores estudios.

Lo anterior concuerda con lo reportado también por J. Garcia y P. Maitlis, quienes establecen que las reacciones de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  con T, BT y DBT son reversibles<sup>4b</sup>. En este caso el desplazamiento es pronunciadamente hacia la formación de reactivos y no es posible detectar la presencia de tioplatinacilo formado.

En los otros intentos que se hicieron para activar tiofenos, los resultados fueron muy similares a los ya descritos.

En la reacción el complejo  $[\text{Pt}(\text{CS}_2)(\text{PCy}_3)_2]$  con DBT, se observaron cambios en la coloración de la solución, de color rosa a un color amarillo-naranja; el proceso que se esperaba es aquel en el que el DBT substituyera al  $\text{CS}_2$  en el compuesto de Pt con la formación de un complejo con el tiofeno coordinado al platino, lo que podía conducir a la apertura del anillo tiofénico. Sin embargo, en los espectros de RMN  $^{31}\text{P}$ , no se detectaron señales de interacción tiofeno-complejo metálico.

Otro de los intentos fue la formación del solvato  $[\text{Pt}(\text{S})_2(\text{PCy}_3)_2]$ , donde S=acetona, para intentar la coordinación del DBT en alguna de las posiciones ocupadas por el disolvente, lo que podría dar lugar a una posible inserción del metal en el enlace C-S. En esta reacción también hubo cambios en coloración, la solución pasa de un color gris a uno amarillo y de manera similar a lo ocurrido con la reacción anterior, el análisis por RMN tampoco muestra ninguna señal de interacción entre el complejo metálico y el DBT.

Con todos éstos resultados se puede concluir que utilizando triciclohexilfosfina como ligante, la formación del tiometalacido difícilmente procede, por lo tanto se realizaron pruebas para determinar si las pequeñas cantidades de productos formados eran alguna forma activa de los tiofenos (coordinación  $\eta\text{-T}$ ) que pudieran llevar a la desulfuración. Para esto se realizaron pruebas con  $\text{Et}_3\text{SiH}$ , en las cuales se observó que, solo en la reacción con DBT hay desulfuración, en el análisis por cromatografía de gases-masas (Anexo 5a pag. 57), se localizó un pico que puede ser asignado al bifenilo, el cual, es el producto principal de desulfuración del DBT. Una comparación de los espectros de masas para el principal producto de desulfuración y el Bifenilo se observa en el Anexo 5b.

Al repetir la reacción disminuyendo la concentración de tiofeno (proporciones 1:1 de complejo metálico/ DBT), los resultados fueron diferentes, no se identificó ningún pico asignable al bifenilo, por lo que se propone que la reacción es reversible y requiere de un exceso de DBT para producir una pequeña cantidad de producto. Con los otros tiofenos no se detectaron picos asignables a productos de desulfuración.

### III.4 Reacciones de $[Pt(PMe_3)_4]$ con tiofenos

a) **Reacción con Tiofeno:** en esta reacción se observaron pocos cambios en cuanto a coloración, la solución pasa de un color amarillo a color ambar, al eliminar completamente el disolvente se elimina también la fosfina liberada del seno de la reacción, esto ayudó a desplazar el equilibrio hacia la formación de productos. El producto obtenido fue un semisólido viscoso en cuyo espectro de RMN  $^{31}P$  además de la señal asignada al óxido de la fosfina, se observan dos pseudotripletos debidos a los acoplamientos de P-Pt, de dos átomos de fósforo no equivalentes entre sí (espectro II). Dos átomos de fósforo diferentes entre sí, pueden generarse por la formación del compuesto de inserción, en donde se tienen dos fósforos, uno *trans* al azufre y otro *trans* al carbono y por lo tanto no equivalentes (reacción I).

Reacción I

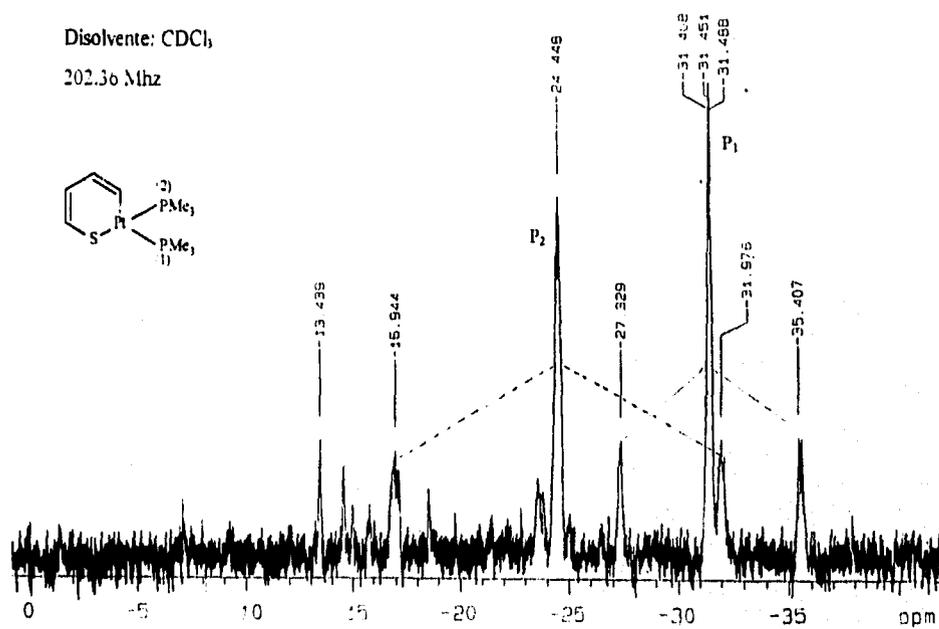


Los datos de RMN  $^{31}P$  de la materia prima y del tioplatinacilo obtenido se enlistan en la tabla II, en ésta se pueden observar las diferencias tanto en número de señales como en constantes de acoplamiento ( $J$ ) de la materia prima ( $[Pt(PMe_3)_4]$ ) y el producto obtenido. Haciendo una comparación con el tioplatinacilo  $[Pt(PEt_3)_2(T)]$ , se observa que los desplazamientos químicos son diferentes debido a que las fosfinas son diferentes, sin embargo las constantes de acoplamiento y multiplicidad son similares en ambos complejos. esto ayuda a proponer que ambos complejos son análogos. En el caso del tioplatinacilo  $[Pt(PMe_3)_2(T)]$  no se observan acoplamientos P-P, debido a que el espectro se obtuvo sin desacoplamiento de  $^1H$ .

	Asignación	$NMR^{31}P^a$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)
$[Pt(PMe_3)_2]$	$P_1 = P_2$	-52.05 (t, $J(P-Pt) = 3853$ )
$[Pt(PMe_3)_2(C_4H_4S)]$	$P_1$	-34.4 (t, $J(Pt-P) = 1634$ )
	$P_2$	-24.4 (t, $J(Pt-P) = 3041$ )
$[Pt(PEt_3)_2(C_4H_4S)]$	$P_1$	0.0 (t, $J(P-Pt) = 1684$ , $^2J(P-P) = 23$ )
	$P_2$	10.7 (t, $J(P-Pt) = 3112$ , $^2J(P-P) = 23$ )

<sup>a</sup> NMR <sup>31</sup>P en CDCl<sub>3</sub>

**Tabla II :** NMR <sup>31</sup>P para  $[Pt(PMe_3)_2]$ ,  $[Pt(PMe_3)_2(C_4H_4S)]$  y  $[Pt(PEt_3)_2(C_4H_4S)]$



**Espectro II :** RMN <sup>31</sup>P acoplado a <sup>1</sup>H de  $[Pt(PMe_3)_2(T)]$

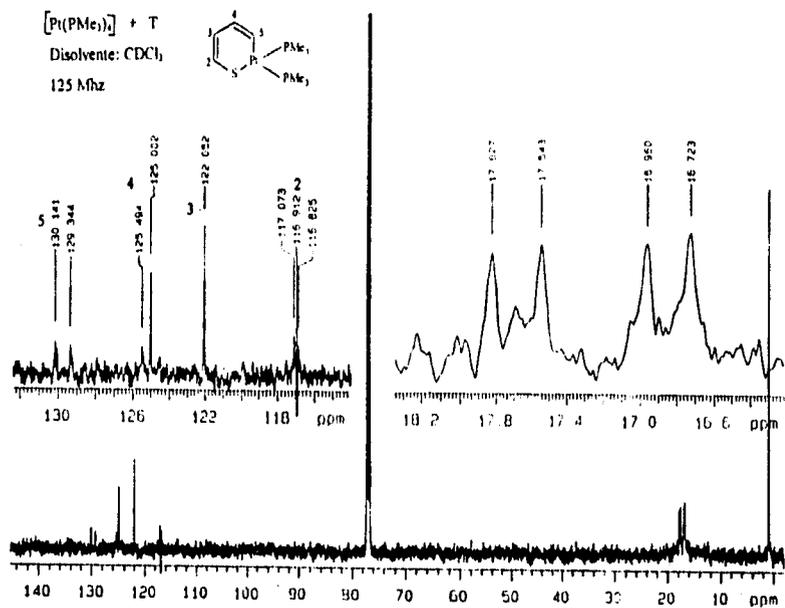
La formación del tiometalacido fue comprobada también por los espectros obtenidos de RMN  $^1\text{H}$  (Anexo 6) y RMN  $^{13}\text{C}$  ( Espectro III ), en éste último se observan cuatro señales debidas a los cuatro átomos de carbono del tiofeno, que en este caso, son diferentes entre sí debido a la inserción del metal. En la tabla III se muestran los datos de RMN  $^{13}\text{C}$  para el tiofeno libre y para el tioplatinacido formado, ambos presentan desplazamientos químicos y multiplicidad diferentes sobre todo en el carbono 2, en donde puede apreciarse, para el tiofeno del tiometalacido, acoplamientos P-C.

RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  :  $\delta$  1.6-2.6 ppm ( m, 18H,  $\text{CH}_3$  ), 7.1-7.2 ( m, 1H, CH ), 7.3- 7.6 ( m, 2H, CH ), 7.8-7.9 ( m, 1H, CH ).

RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ ppm), en $\text{CDCl}_3$				
# de Carbono	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S)	125.6	127.3	127.3	125.6
[Pt(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S)]	116.9	122.0	125.0 <sup>a</sup>	129.7 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (t,  $^2\text{J}(\text{Pt-C}) = 123 \text{ Hz}$ ), <sup>b</sup> (dd,  $^2\text{J}(\text{trans-P-C}) = 99 \text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{cis-P-C}) = 12.5 \text{ Hz}$ )

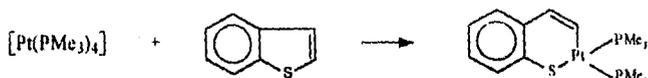
**Tabla III :** RMN  $^{13}\text{C}$  para T y [Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(T)]



**Espectro III : RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{T})]$**

b) **Reacción con Benzotiofeno:** al igual que con tiofeno, del inicial amarillo pasa a color ambar. Después de destilar el disolvente se obtiene un sólido café cuyo espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  (Anexo 7b) también muestra, igual que con tiofeno, las señales asignadas a los acoplamientos de P-Pt (dos pseudotriplettes) características del compuesto de inserción con platino (reacción II.)

Reacción II :



De manera análoga a lo antes discutido para tiofeno, en la tabla IV se enlistan los resultados de RMN  $^{31}\text{P}$  de la materia prima y los tioplatinaciclos  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{BT})]$  y  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{BT})]$ , para éstos últimos, nuevamente se observa que las constantes de acoplamiento y multiplicidad son similares en ambos compuestos.

	Asignación	NMR $^{31}\text{P}$ <sup>a</sup> $\delta$ (ppm), J (Hz)
$[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$	$\text{P}_1 = \text{P}_2$	-52.05 (t, J(P-Pt) = 3853)
$[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{S})]$	$\text{P}_1$	-29.3 (t, J(Pt-P) = 1708)
	$\text{P}_2$	-22.6 (t, J(Pt-P) = 3065)
$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{S})]$	$\text{P}_1$	1.0 (t, J(P-Pt) = 1733, $^2\text{J(P-P)} = 23$ )
	$\text{P}_2$	11.1 (t, J(P-Pt) = 3124, $^2\text{J(P-P)} = 23$ )

<sup>a</sup> NMR  $^{31}\text{P}$  en  $\text{CDCl}_3$

**Tabla IV :** RMN  $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$ ,  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{S})]$  y  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{S})]$ .

En el estudio por RMN  $^{13}\text{C}$  (Espectro IV), se observan varias señales debidas a los diferentes átomos de carbono del benzotiofeno que forma parte del tioplatinacido y que al compararse con las señales del BT libre (Tabla V), muestran claras diferencias tanto en desplazamientos químicos ( $\delta$ ), como en multiplicidad. La señal más interesante en el espectro es un doble de dobles en  $\delta$  129.7, el cual corresponde al átomo de carbono enlazado al platino, esta señal se observa como dobletes debido al acoplamiento C-P.

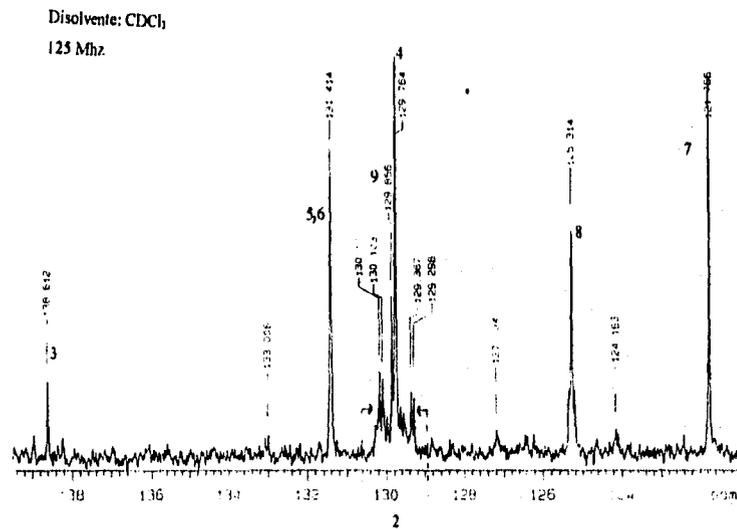
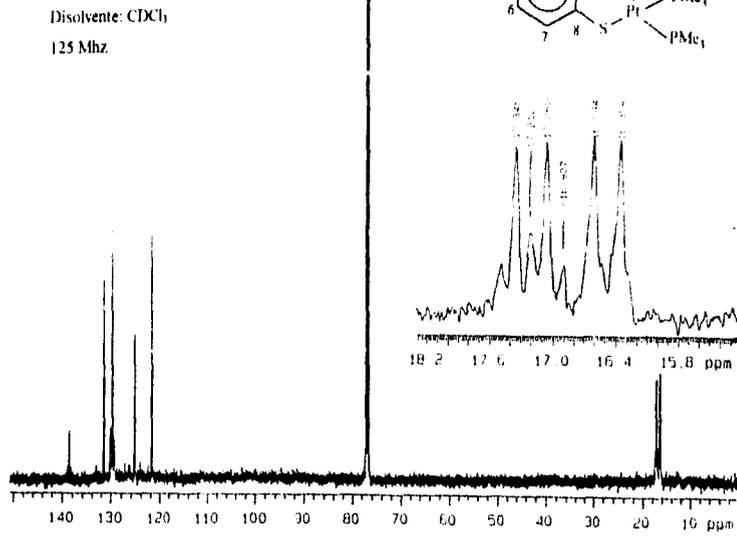
En el estudio por RMN  $^1\text{H}$  se obtuvo poca información, debido a la presencia de benzotiofeno libre en la muestra (Anexo 7a).

RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  1.2-2 ppm (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 7.0-7.1 (m, 1H, CH), 7.1-7.2 (m, 1H, CH), 7.2-7.4 (m, 2H, CH), 7.4-7.6 (m, 1H, CH), 7.9 (m, 1H, CH).

<i>RMN <math>^{13}\text{C}</math> en <math>\text{CDCl}_3</math> (<math>\delta</math> ppm)</i>								
# de Carbono	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>
$\text{C}_6\text{H}_6\text{S}$	126.2	123.8	123.6	124.1	124.2	122.4	139.7	139.6
$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{S})]$	129.7 <sup>a</sup>	138.6 <sup>b</sup>	129.7	131.4	131.4	121.7	125.3	129.8

<sup>a</sup> (dd,  $^2J(\text{trans-P-C})=100.6\text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{cis-P-C})=8.6\text{ Hz}$ ), <sup>b</sup> (t,  $^1J(\text{P-C})=85\text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{P-C})$  no observada.)

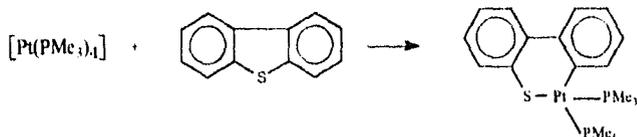
**Tabla V :** RMN  $^{13}\text{C}$  para BT y  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{BT})]$



Espectro IV : RMN <sup>13</sup>C { <sup>1</sup>H } [Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BT)]

c) **Reacción con Dibenzotiofeno** : De manera análoga a las dos reacciones anteriores los cambios en la coloración de la solución no fueron pronunciados, el análisis del producto sólido resultante se realizó por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{13}\text{C}$ , con lo que se determinó que el producto obtenido es el tioplatinacilo correspondiente de DBT (reacción III).

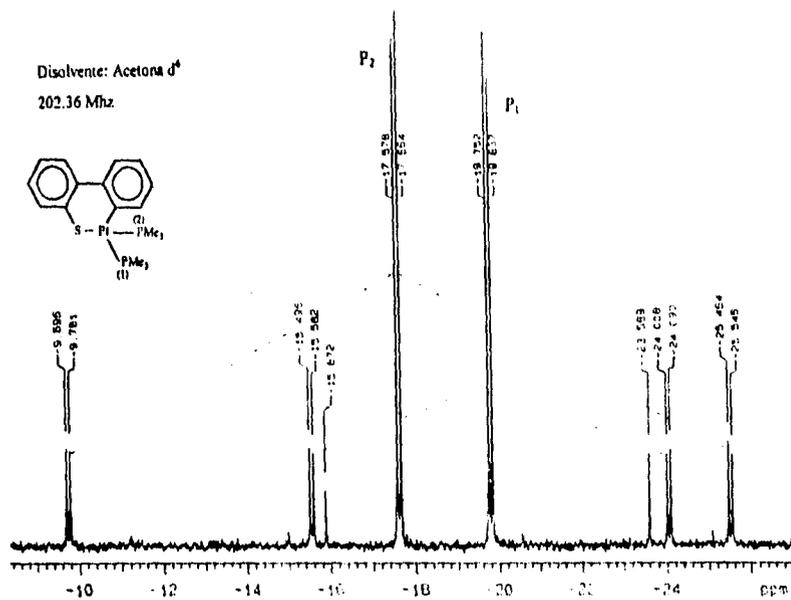
Reacción III :



En este caso en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , la cual se corrió desacoplada de protón, se pueden ver claramente los acoplamientos P-P de los dos átomos de fósforo no equivalentes que forman el tioplatinacilo, por este motivo los pseudotripletos de cada fósforo están dobleteados (Espectro V). Al igual que con benzotiofeno y tiofeno al comparar los datos obtenidos en RMN de  $^{31}\text{P}$ , del compuesto obtenido contra el tioplatinacilo respectivo de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  con DBT nuevamente nos encontramos con constantes de acoplamiento y multiplicidades similares (Tabla VI).

De igual forma en RMN de  $^{13}\text{C}$  (Anexo 8b y 8c) se observan claras diferencias en desplazamientos químicos y multiplicidad de las señales producidas por los diferentes carbonos del DBT libre y el DBT que forma parte del tiometalacilo, con lo cual se confirma la formación de éste último (Tabla VII).

RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  :  $\delta$  1.3-1.7 ppm (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 6.8-7.0 (m, 1H, CH), 7.4-7.4 (m, 3H, CH), 7.45-7.55 (m, 3H, CH).

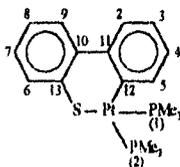


Espectro V : RMN  $^{31}P\{^1H\}$ , desacoplado de  $^1H [Pt(PMe_3)_2(DBT)]$

	Asignación	NMR $^{31}\text{P}$ <sup>a</sup> $\delta$ (ppm), J (Hz)
$[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$	$\text{P}_1 = \text{P}_2$	-52.05 (t, $J(\text{P-Pt}) = 3853$ )
$[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S})]$	$\text{P}_1$	-19.5 (td, $J(\text{Pt-P}) = 1708$ , $^2J(\text{P-P}) = 23$ )
	$\text{P}_2$	-17.6 (t, $J(\text{Pt-P}) = 3190$ , $^2J(\text{P-P}) = 23$ )
$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S})]$	$\text{P}_1$	7.5 (t, $J(\text{P-Pt}) = 1777$ , $^2J(\text{P-P}) = 14$ )
	$\text{P}_2$	11.6 (t, $J(\text{P-Pt}) = 3272$ , $^2J(\text{P-P}) = 14$ )

<sup>a</sup> NMR  $^{31}\text{P}$  en  $\text{CDCl}_3$

**Tabla VI :** RMN  $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$ ,  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S})]$  y  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S})]$ .



RMN $^{13}\text{C}$ en $\text{C}_2\text{D}_6\text{O}$ ( $\delta$ ppm)												
# de Carbono	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_7$	$\text{C}_8$	$\text{C}_9$	$\text{C}_{10}$	$\text{C}_{11}$	$\text{C}_{12}$	$\text{C}_{13}$
DBT	121.5	124.6	127	122.7	122.7	127	124.6	121.9	135.5	135.5	139.4	139.4
$\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{DBT}$	126.6 <sup>c</sup>	131.2 <sup>a</sup>	126.8 <sup>c</sup>	138.4 <sup>b</sup>	124.4	127.2	126.4	123.6	143.3	149.3	157.7 <sup>d</sup>	141.8

<sup>a</sup> (c,  $^3J(\text{Pt-C}) = 27$  Hz), <sup>b</sup> (c,  $^2J(\text{Pt-C}) = 37$  Hz,  $^3J(\text{trans-P-C}) = 9.6$  Hz), <sup>c</sup> (d,  $^4J(\text{P-C}) = 5.8$  Hz).

<sup>d</sup> (dd,  $^3J(\text{trans-P-C}) = 118$  Hz,  $^2J(\text{cis-P-C}) = 12$  Hz)

**Tabla VII :** RMN  $^{13}\text{C}$  en Acetona- $\text{d}_6$  para DBT y  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{DBT})]$ .

### III.5 Consideraciones Finales

Las reacciones con  $[Pt(PMe_3)_4]$  se llevaron a cabo en condiciones más suaves y más rápidamente, en comparación de aquellas con el complejo  $[Pt(PCy_3)_2]$ , inclusive las condiciones empleadas fueron similares a las reportadas para  $[Pt(PEt_3)_3]$ , lo cual indica que si se utilizan ligantes fosfina pequeños, las reacciones de activación de tiofenos por formación de tiometalaciclos, estarán más favorecidas.

Un punto importante que debe considerarse es que, cuando utilizamos trimetilfosfina, el equilibrio se desplaza al destilar la fosfina que se libera durante la reacción, esto ayuda a desplazar el equilibrio hacia la formación del tiometalaciclo y puede ser una de las razones por las cuales con  $PCy_3$  no se dan este tipo de reacciones. Al no eliminarse la fosfina liberada, no se favorece el desplazamiento del equilibrio hacia los productos.

Considerando lo anteriormente expuesto y el hecho de que las alquilsfosfinas son poco disociables<sup>16</sup>, es de pensar que con el uso de trialquilsfosfinas la reactividad sea limitada o baja. Sin embargo el uso de triarilsfosfinas con  $Pt(0)$  tampoco ha conducido a la activación de tiofenos<sup>17</sup>, por lo cual es posible que la reactividad de sistemas de platino, en bajos estados de oxidación, frente a tiofenos este influenciada además de los factores estéricos y electrónicos antes citados, por la volatilidad de la fosfina saliente.

#### IV. CONCLUSIONES

Los complejos  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  y  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$  se obtuvieron de acuerdo a los métodos reportados en la literatura y a partir de estos, se realizaron reacciones tendientes a la activación de anillos tiofénicos. De acuerdo con los resultados obtenidos puede concluirse lo siguiente:

- En las reacciones de activación de tiofenos con  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$ , se lograron caracterizar por RMN la formación de nuevos tioplatinaciclos con T, BT y DBT. Estos compuestos se forman con la ruptura del anillo tiofénico, debido a la inserción del átomo metálico en el enlace C-S, de manera similar a lo reportado con  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .
- El uso de fosfinas alquílicas como ligantes, en los complejos de platino empleados en las reacciones de activación de tiofenos, ayuda a favorecer estas reacciones, debido a que para éstas, se requieren centros metálicos ricos en electrones y las fosfinas son buenos donadores de densidad electrónica, lo cual quedó demostrado en los complejos con  $\text{PMe}_3$ .
- El tamaño de las fosfinas también tiene una gran influencia en la reactividad del complejo metálico. En este trabajo se observó que, cuando se utiliza una fosfina voluminosa, con un ángulo de cono grande, la reacción difícilmente procede mientras que en el caso en que se utilizan fosfinas más pequeñas la reacción ocurre con relativa facilidad, de manera similar y en condiciones análogas a lo reportado con trietilfosfina y platino(0), por lo tanto podemos decir que, conservando relativamente constante la

basicidad de la fosfina, el efecto estérico tiene una gran importancia en estas reacciones con platino: a mayor ángulo de cono menor reactividad.

Aunque es posible que la reactividad de sistemas de platino, en bajos estados de oxidación, frente a tiofenos, este influenciada además de los factores estéricos y electrónicos antes citados, por la volatilidad de la fosfina saliente.

- Por otro lado, de acuerdo con lo reportado en la sección de resultados y discusión de resultados (pag. de 33 y 42), en la reacción con DBT, se logró detectar la formación de un tioplatinacilo cuando se utilizan tanto triciclohexilfosfina como trimetilfosfina. Esto indica que otro punto importante que se debe considerar en la activación de tiofenos con complejos de platino, es el hecho de que estas reacciones son termodinámicamente reversibles, por lo que es importante ayudar a desplazar el equilibrio hacia productos. En éste estudio, tal desplazamiento se consiguió con el complejo de trimetilfosfina, al ser eliminada ésta fosfina del seno de la reacción.
- En otro de los resultados obtenidos, se determino que probablemente es necesaria la formación de tiometalacilo para llevar a cabo la desulfuración completa, cuando se emplean complejos de platino con fosfinas, pero ésto es algo que requiere de un estudio mas detallado.

## VI. Referencias

1. Schuman, S.C. and Shalit, H. *Catal. Rev.* 1970, 4, 245
2. a) Girgis, M. J. and Gates, B.C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 2021.  
b) Startsen, A.N. *Catal. Rev.* 1995, 37(3), 353
3. Weisser, O. and Landa, S. *Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications*; Pergamon: Oxford, 1973
4. a) Garcia, J.J. and Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 12200. b) Garcia, J.J. and Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2179.
5. Sánchez-Delgado, R. A. *J. Mol. Catal.* 1994, 86, 287.
6. Angelici, R. J. *Coor. Chem. Rev.* 1990, 105, 61.
7. Draganjac, N. and Ruchfuss, T. B. *Organometallics* 1985, 4, 1909.
8. Bucknor, S.M.; Draganjac, N.; Ruchfuss, T.B.; Ruffing, C.J.; Fultz, W.C. and Rheingold, A.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 5379.
9. Kuhn, N. and Shuman, A. *J. Organomet. Chem.* 1984, 275, 55.
10. Wasserman, H.J.; Kubas, G.J. and Ryan, R.R. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 2294.
11. Latos-Grazynski, L.; Lisowski, M.; Olmstead, M. and Balch, A.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 1183.
12. Kuehn, C.G. and Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 689.
13. Angelici, R.J. *Acc. Chem. Res.* 1988, 21, 387.
14. Harris Susan. *Organometallics* 1994, 13, 2628.
15. Bailey, M.F. and Dalel, L. F. *Inorg. Chem.* 1965, 4, 1306.
16. Sánchez-Delgado, R. A.; Márquez-Silva, R. L.; Puga, J.; Tiripicchio, A. and Tiripicchio, C. *J. Organomet. Chem.* 1986, 316, C35.
17. a) Singer, H. *J. Organomet. Chem.* 1967, 9, 135. b) Lesch, D.A.; Richardson, J.; Jacobson, R.A. and Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2901.
18. Lee, C.C.; Iqbal, M.; Gill, O.S. *J. Organomet. Chem.* 1985, 288, 89.

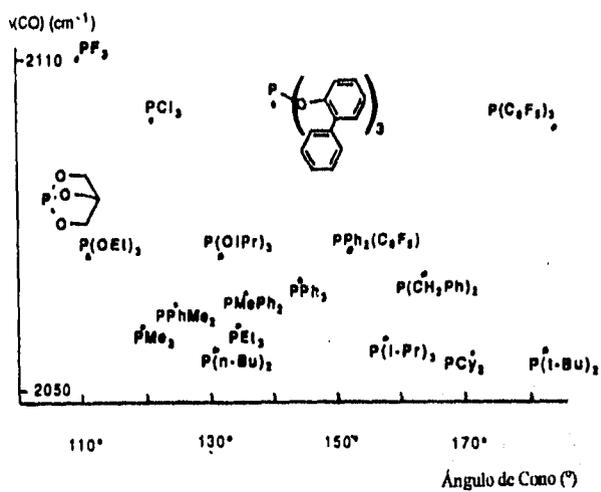
19. Hockett, S.C. ; Miller, L.L. ; Jacobson, R. A. and Angelici, R. J. *Organometallics* 1988, 7, 686.
20. Spies, G.H. and Angelici, R.J. *Organometallics* 1987, 6, 1897.
21. Chen, J. and Angelici, R.J. *Organometallics* 1989, 8, 2277.
22. Ogilux, A.E. ; Skaugset, A.E. and Rauchfuss, T.B. *Organometallics* 1989, 8, 2739.
23. a) Bianchini, C. ; Frediani, P. ; Herrera, V. ; Jimenez M.V. ; Meli, A. ; Rincón, L. ; Sanchez-Delgado, R. and Vizza, F. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 4333. b) Bianchini, C. ; Frediani, P. ; Herrera, V. ; Jimenez M.V. ; Meli, A. ; Moneti, S. ; Sanchez-Delgado, R. and Vizza, F. *Organometallics* 1995, 14, 2342. c) Bianchini, C. ; Herrera, V. ; Jimenez M.V. ; Meli, A. ; Moneti, S. ; Sanchez-Delgado, R. and Vizza, F. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 8567. d) Bianchini, C. ; Casares, J.A. ; Jimenez M.V. ; Meli, A. ; Moneti, S. ; Vizza, F. and Sanchez-Delgado, R. *Organometallics* 1995, 14, 4850. e) Bianchini, C. and Meli, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 801.
24. a) Choi, M.G. and Angelici, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8753. b) Choi, M.G. and Angelici, R.J. *Organometallics* 1990, 9, 879.
25. Fischer, E.O. ; Goodwin, H. A. ; Kreiter, C.G. and Simmons, H.D. *J. Organomet. Chem.* 1968, 14, 359.
26. King, R.B. and Stone, F. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 4557.
27. Ogilvy, A. E. ; Draganjec, M. and Rauchfuss, T. B. *Organometallics* 1988, 7, 1171.
28. a) Jones, W.D. and Dong, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 151. b) Mayers, A.W. ; Jones, W.D. and McClements, S.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11704. c) Jones, W.D. and Dong, L., *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 559. d) Jones, W.D. and Chin, R.M. *Organometallics* 1992, 11, 2698.
29. Chin, R.M. and Jones, W.D. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 9851.
30. Chin, R.M. and Jones, W.D. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 198.
31. Chen, J. ; Angelici, R.J. and Daniel, L.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 199.
32. a) Bianchini, C. ; Meli, A. ; Peruzzini, M. ; Vizza, F. ; Frediani, P. ; Herrera, V. and Sánchez-Delgado, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2731. b) Bianchini, C. ; Meli, A. ; Peruzzini, M. ; Vizza, F. ; Frediani, P. ; Herrera, V. and Sánchez-Delgado, R.A.

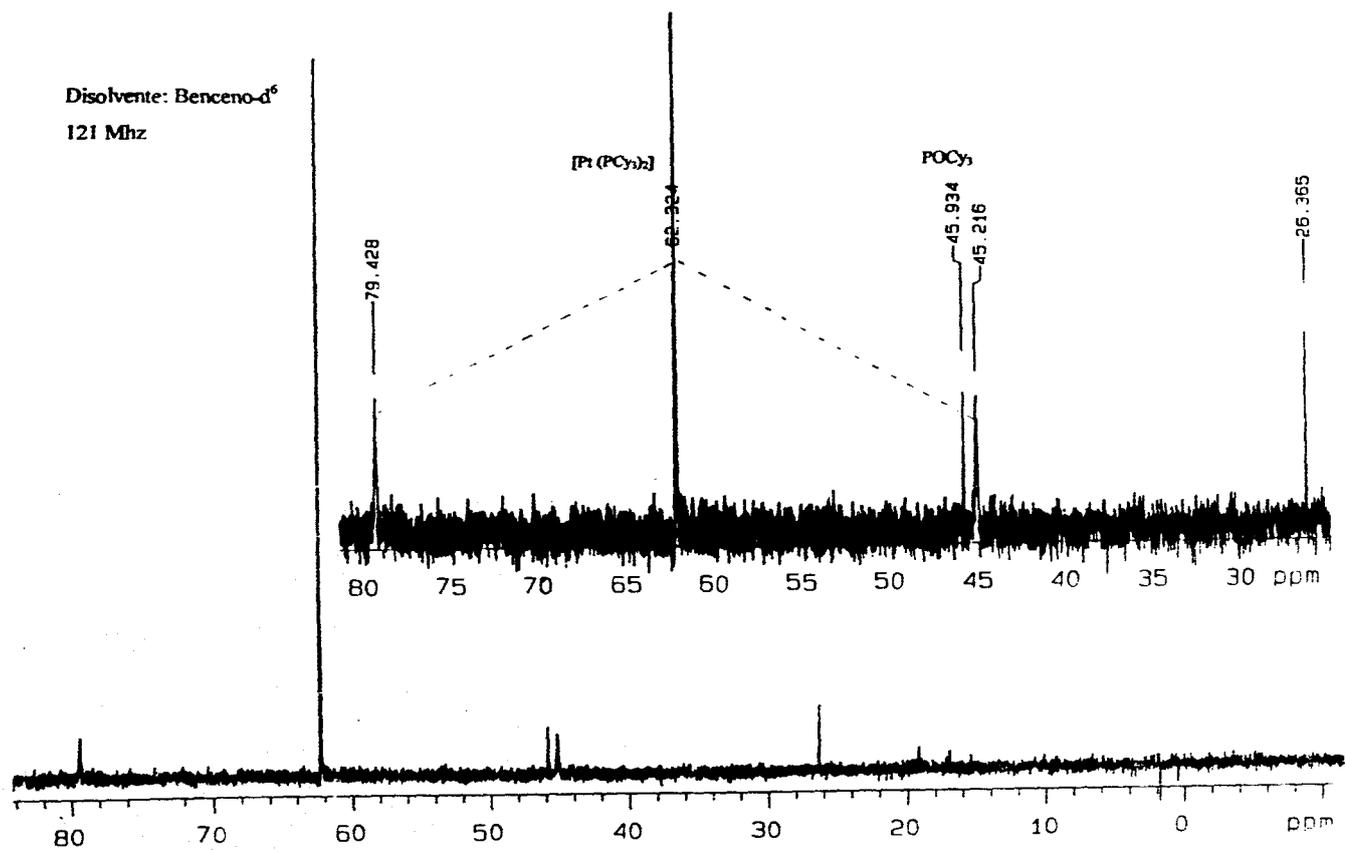
- J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7505 c) Bianchini, C. ; Jiménez, M.V. ; Meli, A. ; Moneti, S. and Vizza, F. *J. Organomet. Chem.* 1995, 504, 27.
33. Chen, J. and Angelici, R.J. *Organometallics* 1990, 9, 879.
34. Jones, W.D. and Chin, R. M. *J. Organomet. Chem.* 1994, 472, 311.
35. Wilkinson Stone; *Comprehensive Organometallic Chemistry* : Vol. 6, p 473.
36. a) Cotton, F. A. and Wilkinson, G. *Advance Inorganic Chemistry*, 5th Edición, John Wile and Sond, Inc. 1988, pp. 918. b) Greenwood N. N. and Earnshaw A. *Chemistry of The Elements*, Pergamon Press, 1984. pp. 1334
37. Crabtree, R.H. ; *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wile and Sons, 1988 p. 71.
38. Tolman, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2953.
39. Tolman, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 53.
40. Tolman, C.A. *Chem. Rev.* 1977, 77, 313.
41. Brown, T.L. and Lee, K.J. *Coord. Chem. Rev.* 1993, 128, 89.
42. a) Arce, A.J. ; Deeming, A.J. ; De Sanctics, Y. ; Machado, R. ; Manzur, J. and Rivas, C. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* 1990, 1568. b) Arce, A.J. ; Deeming, A.J. ; De Sanctics, Y. and Arrojo, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 2423.
43. Yoshida, T. and Otsuka, S. *Inorganic. Syntheses* Vol. 28, 1990, 116.
44. Mann, B. E. and Musco, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 776.
45. Ritchey, J.M. ; Moody, D.C. and Ryan, R.R. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 2276.
46. a) Cotton, F. A. and Wilkinson, G. *Advance Inorganic Chemistry*, 5th Edición, John Wile and Sond, Inc. 1988, pp. 935.
47. García, J. J. ; Comunicación Personal.

# **ANEXOS**

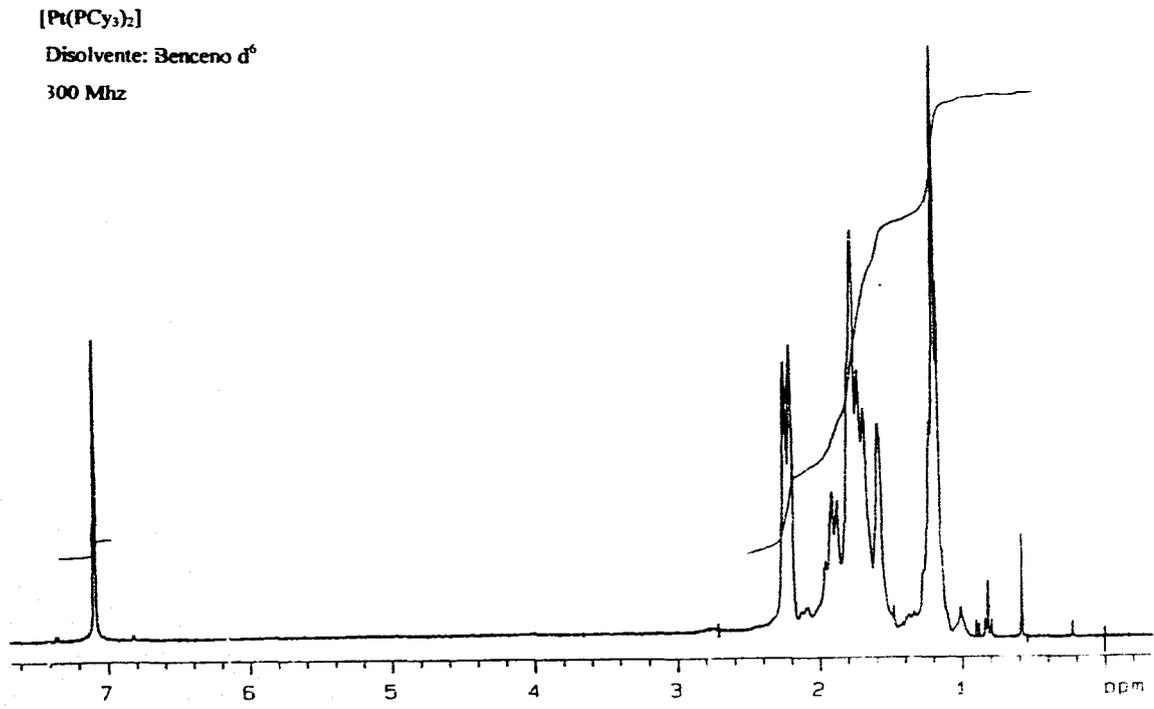
## ANEXO I

Representación gráfica de ángulos de cono de Tolman y  $\nu_{CO}$  para fosfinas



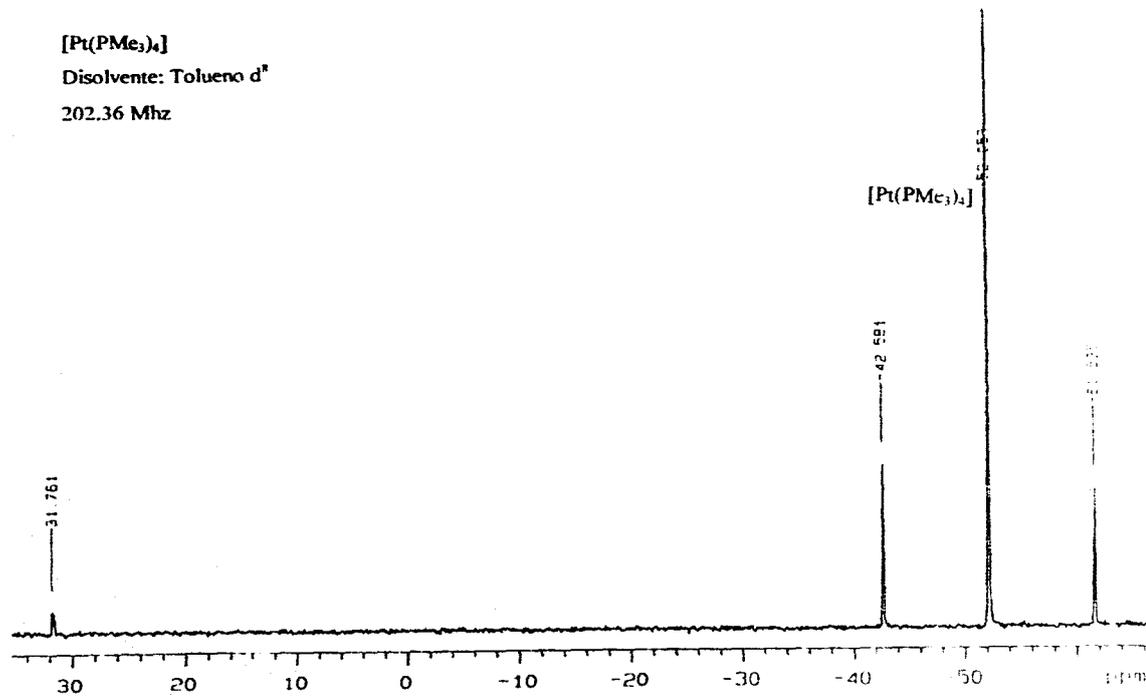


Anexo 1a : RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



**Anexo 1b : RMN <sup>1</sup>H de [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

[Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]  
Disolvente: Tolueno d<sup>8</sup>  
202.36 Mhz

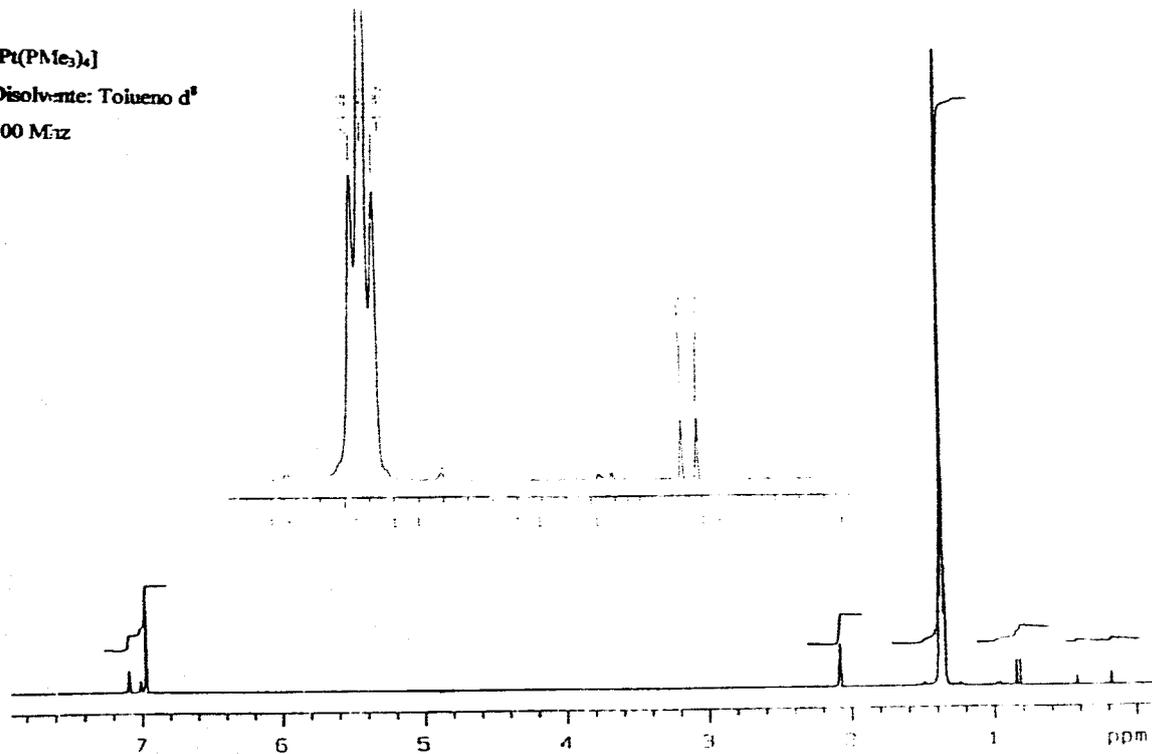


Anexo 2a : RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de [Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

[Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

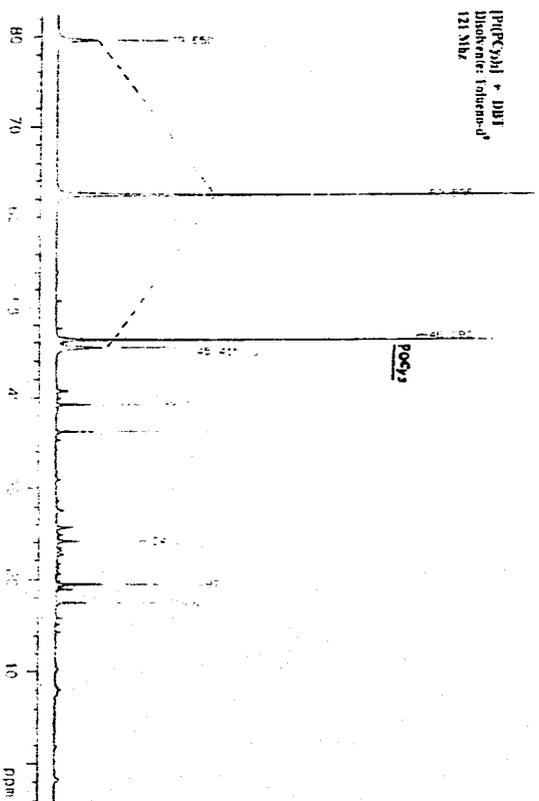
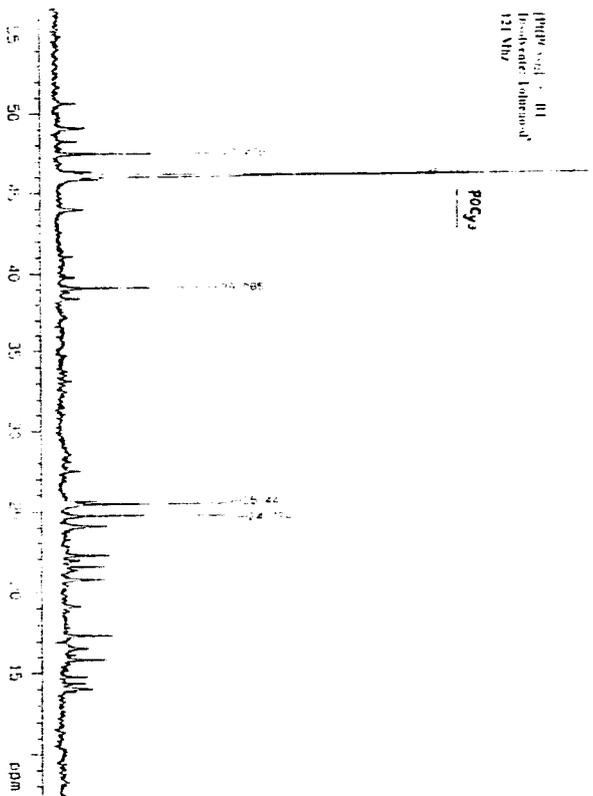
Disolvente: Tolueno d<sup>8</sup>

500 MHz



Anexo 2b : RMN <sup>1</sup>H de [Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

Anexo 3a :  
RMN  $^{31}\text{P}$  de las Reacciones de  $[\text{Pr}(\text{PCy}_3)_2]$  con BT y DBT.

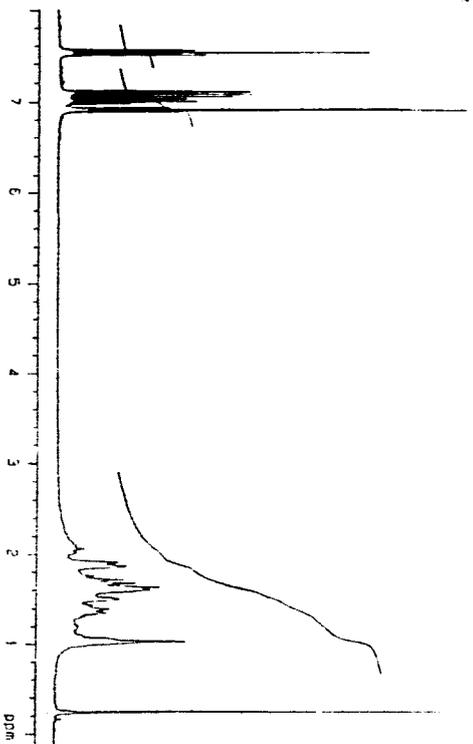


Anexo 3b :

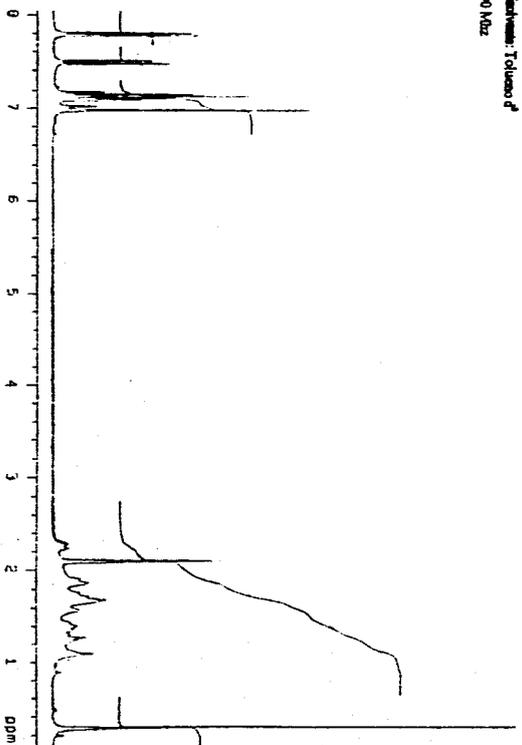
57

**RMN <sup>1</sup>H de las Reacciones de [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] con BT y DBT**

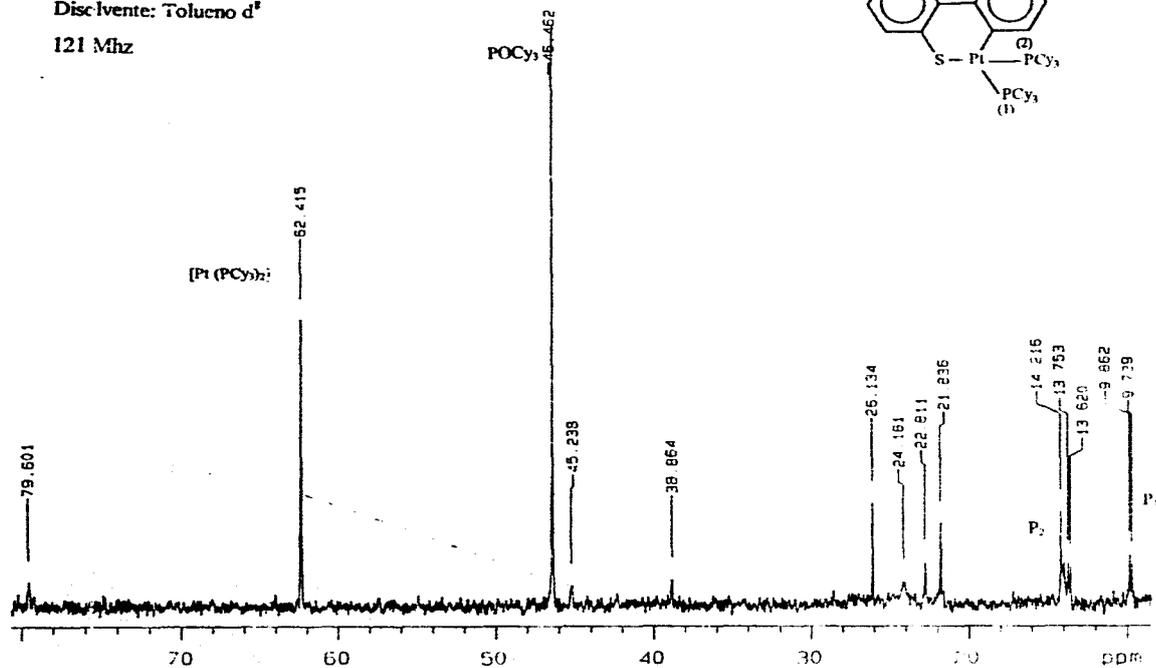
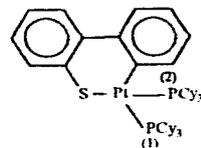
[Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] + BT  
Disolvente: Tolueno-d'  
300 MHz



[Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] + DBT  
Disolvente: Tolueno-d'  
300 MHz



$[Pt(^1C_3)_2] + DBT$   
Disolvente: Tolueno  $d^6$   
121 Mhz



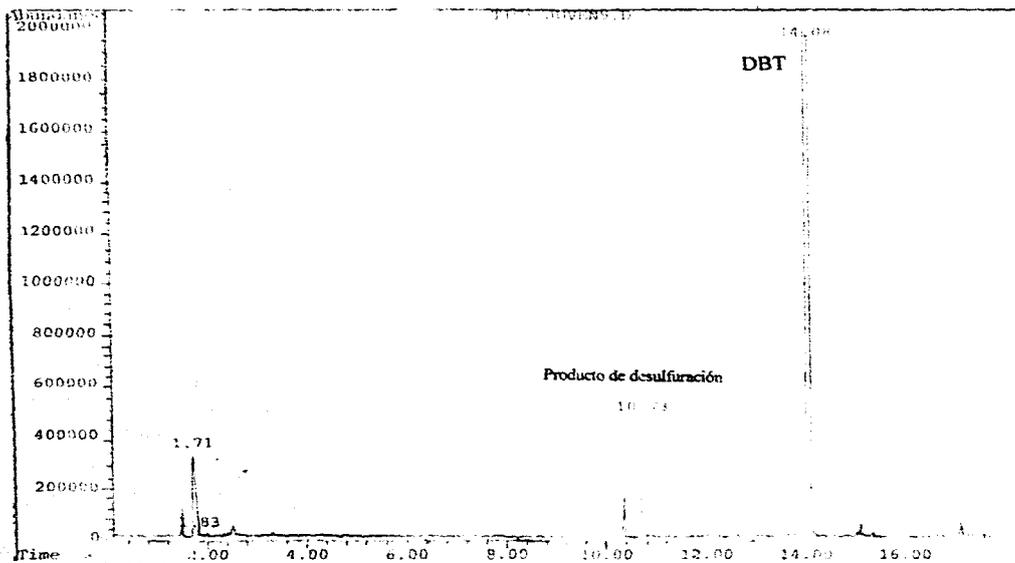
Anexo 4 :

RMN  $^{31}P\{^1H\}$  de la reacción de  $[Pt(PCy_3)_2]$  con DBT

**Anexo 5a :Gases-Masas de la reacción :**



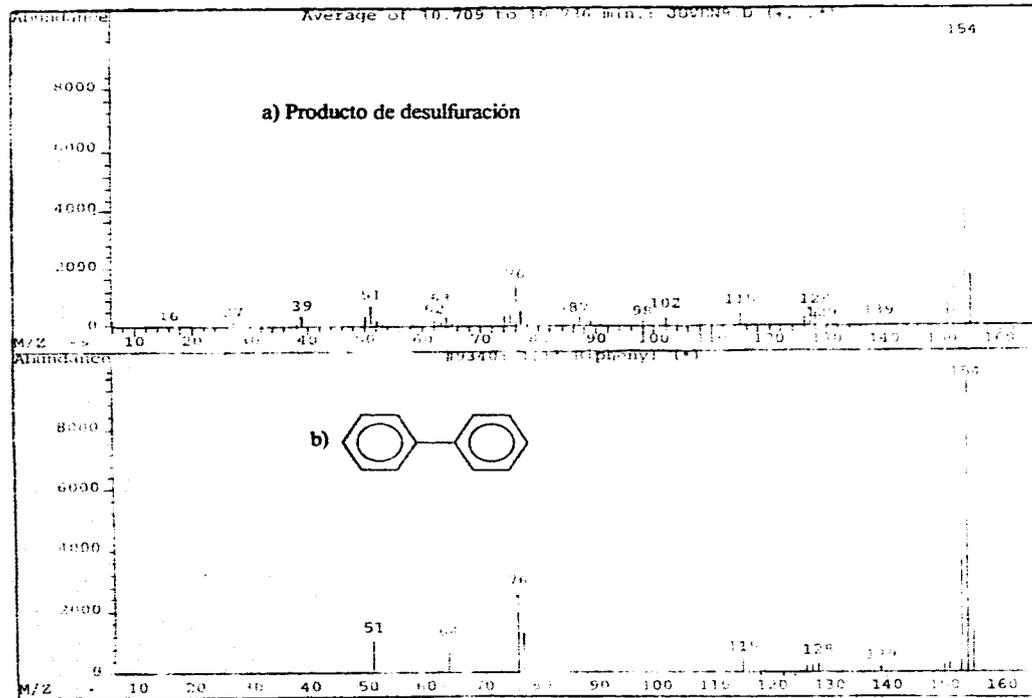
Title: C:\CHEMICAL\DATA\JUVEN9.D  
Operator: scv  
Date Acquired:  
Method File: DEFAULT.M  
Sample Name: G2-B  
Disc Info: SCAN(10:550): 50,0 15:280,1. SPL:1  
ALS via: 1



ESTE LIBRO NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

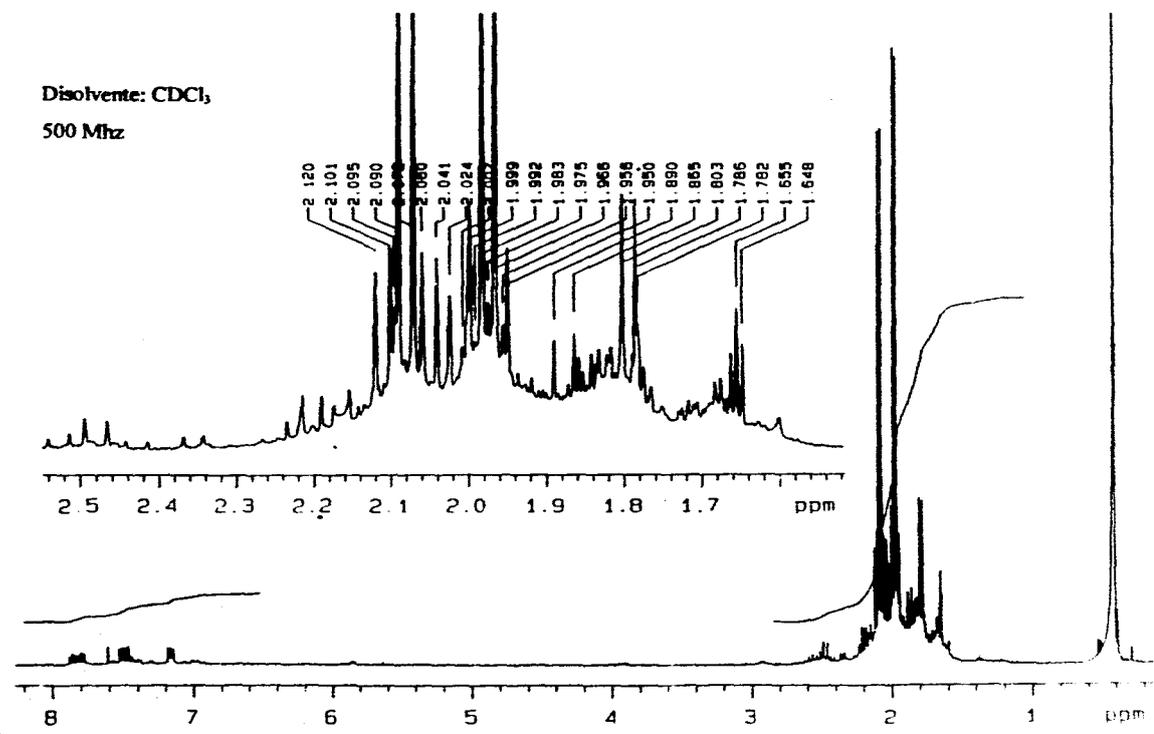
### Anexo V.5b : Masas de a)Prod. de desulfuración y b)Bifenilo

Library Search: C:\DATABASE\NBS49K.L  
Quality : 72  
ID : 111 Biphenyl

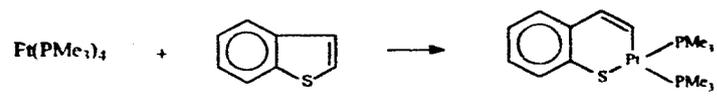




Disolvente:  $CDCl_3$   
 500 Mhz

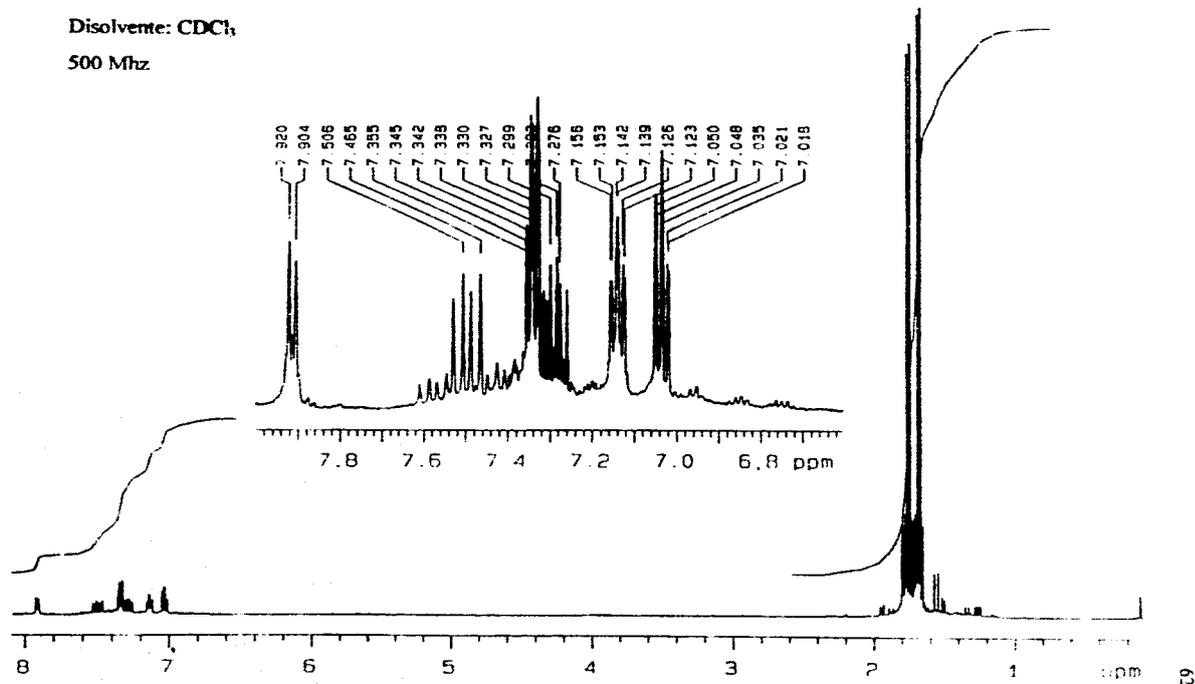


Anexo 6 : RMN  $^1H$  de  $[Pt(PMe_3)_2T]$



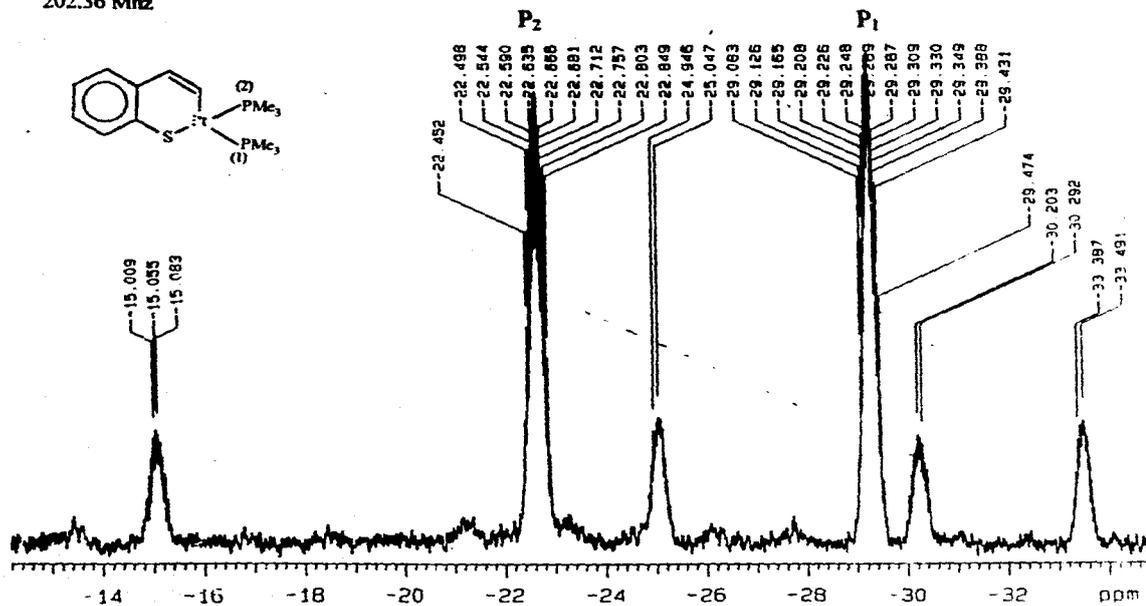
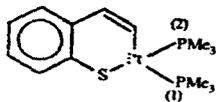
Disolvente:  $\text{CDCl}_3$

500 Mhz

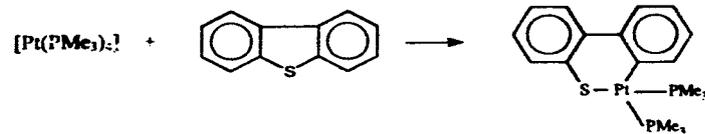


**Anexo 7a : RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{BT}]$**

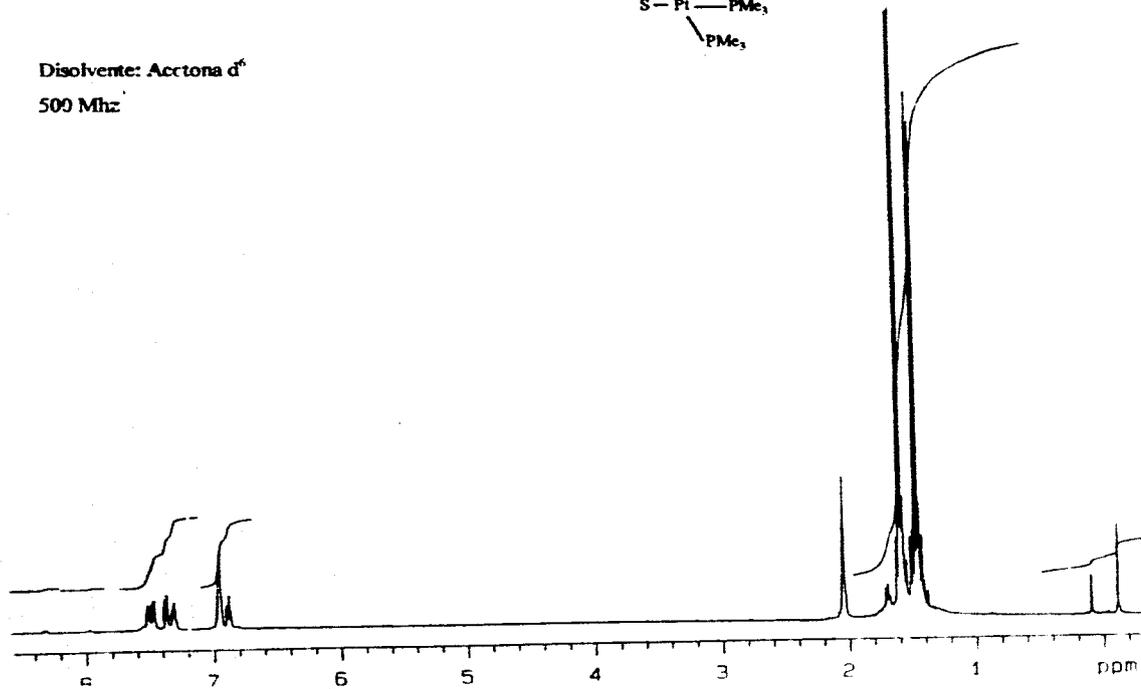
Disolvente:  $\text{CDCl}_3$   
202.36 Mhz



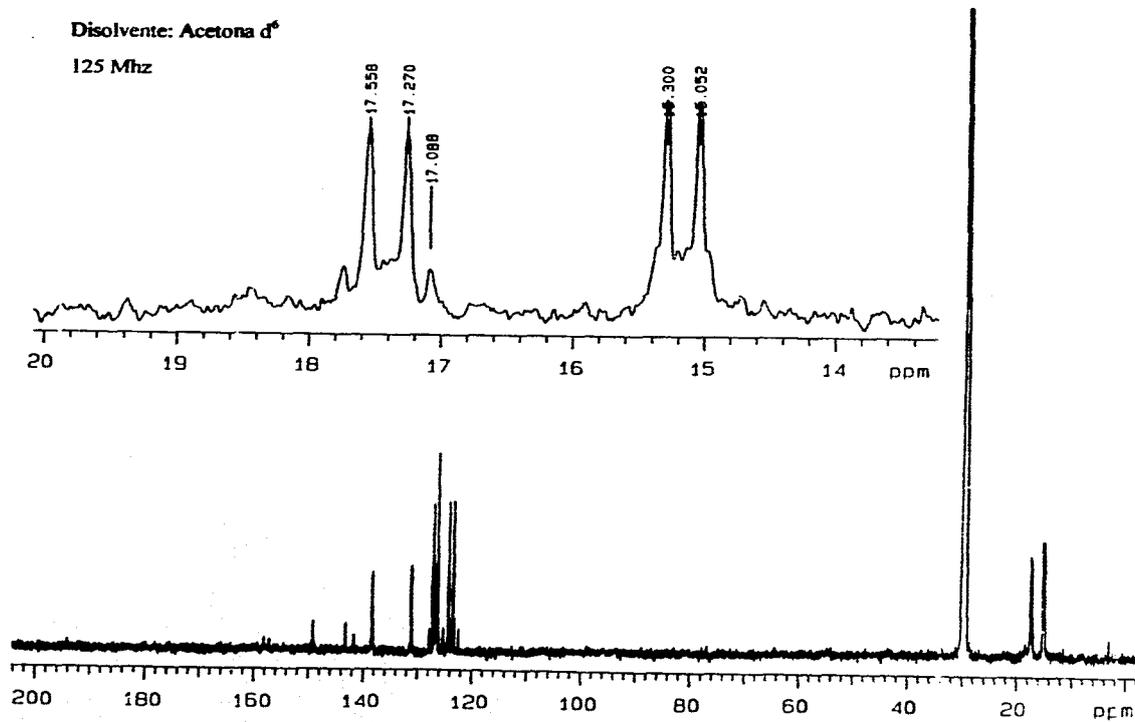
Anexo 7b: RMN  $^{31}\text{P}$  acoplado a  $^1\text{H}$ , de  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{BT}]$



Disolvente: Acetona  $d_6$   
500 Mhz



Anexo 8a : RMN  $^1H$  de  $[Pt(PMe_3)_2DBT]$



**Anexo.8b : RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de [Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>DBT]**

Anexo.8c : RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{P}(\text{PMe}_3)_2\text{DBF}]$  Amplificado

66

