

15
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MODELOS HOMOGENEOS DE LA REACCION DE HIDRODENITRIFICACION CON Pt(o)

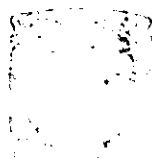
T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A:

CAROLINA DEL CARMEN LOPEZ SUERO

MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

EXAMEN REGIONALES
FAC. DE QUIMICA



25/6/66 1999



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).

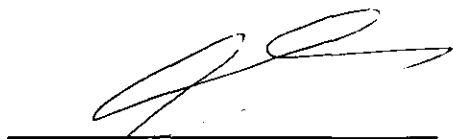
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado Asignado:

Presidente	Prof. Hugo Torrens Miquel
Vocal	Prof. Plinio Jesús Sosa Fernández
Secretario	Prof. Juventino García Alejandre
1er sup.	Prof. José Federico Del Río Portilla
2do sup.	Prof. Jorge Morgado Moreno

Sitio donde se desarrolló el tema: Lab. 304, Depto. de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

Asesor



Dr. Juventino García Alejandre

Sustentante



Carolina del Carmen López Suero

‘Tú eres el camino y la meta, y no hay distancia entre la meta y tú. Tú eres el buscador y lo buscado; no hay distancia entre el buscador y lo buscado. Tú eres el devoto y la devoción. Tú eres el discípulo y el maestro. Tú eres el medio y el fin. Este es el Gran Camino.’

OSHO

Dedicada a

Papá, Mamá, Naye, Víctor y Edgar

por su amor y confianza

Agradecimientos

El que yo haya concluido este ciclo es, en alguna medida, resultado de mi interacción con mucha gente que ha contribuido a formar mi carácter y despertar mis inquietudes en todos los aspectos. Por lo que es importante hacerlos partícipes y agradecerles su influencia en mi vida.

MUCHÍSIMAS GRACIAS . . .

Al SER que nos permite estar en el mundo, que a pesar de tener tantos nombres, representa una única fuerza.

A PAPÁ, porque al amarme tan generosamente, me ha dado todo para ser libre.

A MAMÁ por ser mi amiga, por amarme y *realmente* conocerme.

A JUVE, porque además de despertar en mí el interés hacia la química organometálica, con su cariño y entusiasmo, no sólo me permitió encontrar un maravilloso asesor sino también un gran amigo.

A NAYE, A VÍCTOR, A RAÚL Y A TONY por ser y estar.

A EDGAR por todo lo que hace que nuestro AMOR sea fascinante e invaluable.

A MIS TIOS (Melón, Pera, Jorge, Lucha y Fernando). Pero, muy especialmente a mi TÍA MELÓN por todo lo que me ha querido.

A MIS PRIMOS (Sele, Paty, Ricky y Coki) por lo que existe entre nosotros.

A MIS AMIGOS (Liliana, Alfonso, Ana, Emiliano, Acely, Andrés, Dulce, Rafa, Estela, Luis, Irene, Víctor, Juan Carlos, José Luis y todos los demás químicos 94; Lalo, Juan O., Chucho, Mario, Katia, Juan M., Jesús R., Blanca, Mildred, Ernesto, Jorge, Hugo C., Lore, el Oso, Alex, Vicky, Erika L. y Francisco M.) por todas las *experiencias* vividas y el apoyo.

A MIS *nanas*, Lupita O. y Mary G.

A MIS MAESTROS LPL, JAL Y DELIA.

A la Profesora MA. DE LOS ANGELES MONTIEL y a ATILANO, por creer en mí e impulsarme.

A los integrantes del LAB. 304, Maira, Alma, Chela, Geras, Alexander, Gina, Chuy, Jorge y Plinio, por hacer que el estar ahí sea una experiencia cordial y bastante divertida.

Y finalmente, a MI *ALMA MATER*, la UNAM, por todo lo que me ha ayudado.

INDICE

Abreviaturas	1
Introducción	2
Objetivo	7
Capítulo I. Antecedentes	
i. Conceptos Básicos	
i.1 Catálisis	9
i.2 Breve reflexión	12
i.3 Tipos de reacciones	14
ii. Hidrodenitrificación	
ii.1 Hidrogenación	
ii.1.1 Modelo Heterogéneo	18
ii.1.2 Modelos Heterogéneos	21
ii.2 Hidrogenólisis	24
Hipótesis	27
Capítulo II. Resultados y Discusión	
i. Interacción de $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ con carbazol indol y pirrol	29
i. Interacción de <i>trans</i> - $[\text{HPt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_x\text{H}_y\text{N})]$ con $\text{Mo}(\text{CO})_6$	48
iii. Intentos de HDN	67

Conclusiones	71
---------------------	----

Capítulo III. Procedimiento Experimental

i. Materias Primas	74
ii. Interacción de $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ con carbazol indol y pirrol	76
iii. Interacción de <i>trans</i> - $[\text{HPt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_x\text{H}_y\text{N})]$ con $\text{Mo}(\text{CO})_6$	78
iv. Intentos de HDN	79

Referencias Bibliográficas	80
-----------------------------------	----

Anexo. Espectros de RMN e IR	83
-------------------------------------	----

Abreviaturas

Et	Etilo (-CH ₂ -CH ₃)
Me	Metilo (-CH ₃)
HDS	Hidrodesulfurización
HDN	Hidrogenitrificación
EH	Eliminación tipo Hofmann
SN	Sustitución nucleofílica
1234THQ	1,2,3,4-tetrahidroquinolina
1234THIQ	1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina
Cp*	pentametilciclopentadienilo
C α	carbono alfa
THF	tetrahidrofurano
RMN	Resonancia magnética nuclear
m/z	Relación masa/carga
PM	Peso molecular
J	Constante de acoplamiento
e	electrones
sat	satélites

INTRODUCCIÓN

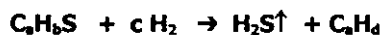
Con el objeto de transformar el petróleo crudo en productos más valiosos, desde el punto de vista económico, en las refinerías se utilizan muchos procesos químicos a gran escala¹. Varios de ellos se especializan en cambiar la estructura hidrocarbonada del crudo. Por ejemplo, compuestos hidrocarbonados de baja volatilidad y de gran tamaño son sometidos a procesos de *craqueo**, con el fin de producir hidrocarburos más pequeños, que para fines prácticos, constituyen la gasolina.

De igual importancia en la refinación es la eliminación de las impurezas que contienen heteroátomos. Dentro de las más importantes se encuentran los compuestos orgánicos que contienen azufre y nitrógeno, pues su presencia genera dos inconvenientes fundamentales:

- 1) Envenenan los catalizadores que se utilizan en algunos pasos de la refinación, como el *craqueo* y la reformación, lo que trae repercusiones económicas sustanciales a nivel industrial, es decir, a mayor porcentaje de ellos menor costo del barril.
- 2) Su existencia en los combustibles ocasiona el desprendimiento de dióxido de azufre y de óxidos de nitrógeno a la atmósfera, los que al reaccionar con el agua pluvial causan la lluvia ácida.

Los procesos que se realizan para remover estas impurezas son llamados

hidrodesulfurización (HDS) e hidrogenitrificación (HDN); siendo el primero el más estudiado. Y se definen como la eliminación de azufre y nitrógeno, respectivamente, en un atmósfera de hidrógeno³. Sus ecuaciones generales son:

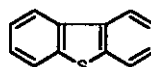
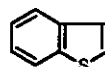


En la figura 1 se muestran algunas de las impurezas azufradas y nitrogenadas que forman parte del petróleo. Es importante mencionar que éstas no solo se encuentran en su forma simple, sino que coexisten con una amplia variedad de sus análogos alquil-sustituídos y que el heteroátomo es más difícil de eliminar en aquellas que presentan aromaticidad.

Compuestos Azufrados

R-S-H

R-S-R



Compuestos Nitrogenados

R-NH₂

R₁R₂NH

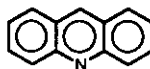
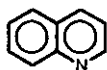
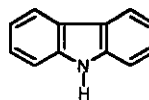
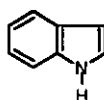


Figura 1. Compuestos azufrados y nitrogenados presentes en el petróleo crudo

* Palabra derivada del inglés *cracking*. En general, al someter petróleo crudo a un proceso de este tipo, se convierten los alcanos superiores en inferiores y en alquenos².

Las propuestas mecánicas que se han planteado⁴ en fase heterogénea para la reacción de HDS, incluyen reacciones de hidrogenación total, hidrogenación parcial, dehidrosulfuración e hidrogenólisis (todas ellas se muestran en la figura 2). Aunque estas propuestas están lejos de dar una idea definitiva del mecanismo, pueden ser puntos de partida para explicar comportamientos o bien estructurar hipótesis de mecanismos en trabajos de química organometálica y de superficie.

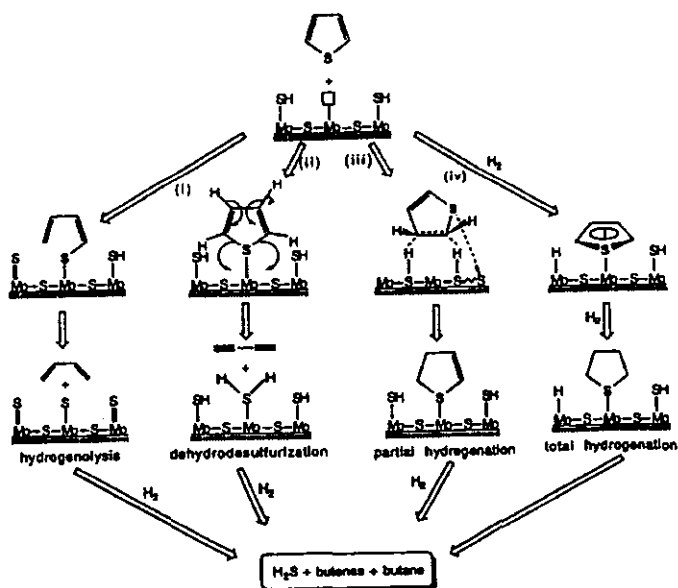


Figura 2. Mecanismos propuestos de HDS en fase heterogénea para Tiofeno. i) este mecanismo involucra hidrogenólisis del tiofeno adsorbido para dar un butadienolato, el cual guía a butadieno y sulfuro adsorbido que mediante una hidrogenación posterior forma butenos, butanos y H_2S ; ii) otra propuesta es la HDS parcial del tiofeno adsorbido para dar acetileno con H_2S adsorbido; las otras rutas sugieren hidrogenación parcial para formar dihidrotiofeno (iii) o total para dar tetrahidrotiofeno (iv), seguidas de la ruptura del enlace C-S.

En los estudios realizados en HDN de los compuestos N-heteroaromáticos, se ha observado que la reacción depende de la velocidad de su hidrogenación; es decir que,

para poder remover el nitrógeno como amoníaco, es necesario hidrogenar total o parcialmente la molécula, lo cual aumenta el costo del proceso; por lo que el diseñar o encontrar un catalizador capaz de realizar una hidrogenólisis es un reto⁵.

Desafortunadamente, por la alta demanda de este recurso, las reservas de petróleo ligero, fácil de tratar se agotan; situación que conlleva al consumo de crudo más pesado con una mayor proporción de impurezas³. En términos monetarios, esto significa que el costo del procesamiento del petróleo es más elevado. Si a esto le sumamos el hecho de que día a día hay una mayor conciencia ecológica a nivel mundial, es decir, que debe haber un límite en la emisión de contaminantes; es inminente la necesidad de optimizar los procesos, y por tanto, mejorar los catalizadores. Siendo México uno de los principales productores de petróleo⁶, resulta de interés realizar investigación en el área.

La eficiencia de un catalizador depende de varios factores, relacionados con la naturaleza del mismo y con las características de la especie orgánica a tratar. Por ejemplo, los catalizadores comerciales que constan de sulfuros metálicos soportados (de Mo y/o W) incrementan notablemente su actividad catalítica, sobre todo para HDS de tiofenos, si se adiciona un metal de transición *late** (Ni, Co, Ru, Ir, Rh, Pt, Pd), llamados promotores⁷.

Como se mencionó, en la actualidad, la eliminación de impurezas es parte fundamental de la refinación⁸, pero no se tiene mucha información acerca de los mecanismos de estos procesos^{4,7}. El conocimiento de ellos es básico para poder diseñar más adecuadamente catalizadores más eficientes. En todo el mundo se hacen esfuerzos para tratar de

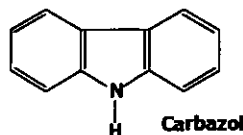
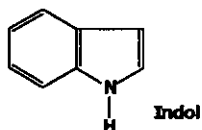
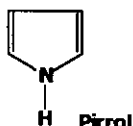
elucidar lo que sucede, dentro de estas investigaciones se encuentran: estudios que tratan de identificar los intermediarios generados en el reactor con catalizadores y condiciones utilizadas industrialmente; investigaciones de las interacciones entre heterociclos aromáticos con superficies puras de sulfuros metálicos y modelaje homogéneo de los pasos que tal vez estén involucrados en el ciclo catalítico. Precisamente este último presenta una ventaja considerable, cuando lo que se busca es tratar de vislumbrar el mecanismo de reacción; y ésta es que se tiene una mayor gama de espectroscopia disponible.

Finalmente, es importante comentar que el presente trabajo se enfoca en aportar información de la química involucrada en las reacciones de pirrol, indol y carbazol con complejos de Platino(0), como modelos de reacciones potencialmente involucradas en procesos de HDN.

* metales del bloque d que se encuentran a la derecha de la tabla periódica.

OBJETIVO

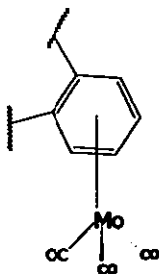
El objetivo de este trabajo es estudiar las reacciones de HDN para diferentes compuestos N-heteroaromáticos (pirrol, indol y carbazol).



Inicialmente se estudiará la reactividad de estos heterociclos nitrogenados frente a un compuesto de Pt(0), $[Pt(PEt_3)_3]$. Posteriormente, se observará la reactividad de los compuestos formados frente a otra especie metálica como $[Mo(CO)_6]$ y/o fuentes de hidrógeno; en el último caso, en diversas condiciones de presión y temperatura.

Cabe aclarar que el objetivo de utilizar una especie como el $[Mo(CO)_6]$, es formar un compuesto tipo areno (ver el dibujo), que en términos prácticos, pretende hacer más susceptible al anillo a ataques nucleofílicos*. Se escoge al hexacarbonilmolibdeno, porque además de que el metal posee poca densidad electrónica (lo que hace que pueda aceptar densidad de los ligantes), tiene dentro de su esfera de coordinación carbonilos, los cuales son aceptores pi muy eficientes, lo que incrementa la retrodonación, y por ende, la sustracción de densidad electrónica del anillo aromático es mayor.

* Recordando que el compuesto de Pt(0) como los hidruros son nucleófilos.



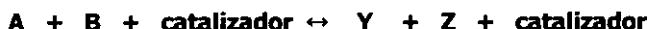
Como se mencionó anteriormente, no se conoce mucho de los mecanismos de las reacciones involucradas. Por lo que, de manera general, este estudio pretende colaborar en alguna medida en la elucidación de los posibles procesos involucrados.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

i. CONCEPTOS BÁSICOS

i.1 Catálisis

En varias secciones posteriores se menciona el concepto de catalizador y términos asociados con éste. Por ello, es importante aclarar cual es la idea que se tiene de cada uno de ellos. Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción y que puede recuperarse al final sin sufrir modificación química⁹. Es decir, es una especie que es tanto reactivo como producto de la reacción: su concentración influye en la ecuación cinética pero no en la constante de equilibrio. Por ejemplo, un catalizador puede participar en una reacción de la manera siguiente:



la velocidad de izquierda a derecha puede seguir la siguiente ecuación:

$$v_1 = k_1[A][B][\text{catalizador}]$$

Mientras que la velocidad de derecha a izquierda puede estar dada por:

$$v_{-1} = k_{-1}[Y][Z][\text{catalizador}]$$

En el equilibrio, cuando ambas velocidades son iguales en magnitud, la concentración del catalizador se cancela y la constante de equilibrio está dada por¹⁰:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \left(\frac{[Y][Z]}{[A][B]} \right)$$

Esto último significa que un catalizador no modifica la energía libre de Gibbs estándar, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, y por ende, no cambia la situación de equilibrio termodinámico, pero sí la velocidad en la que este se alcanza. Por lo que, en general, un catalizador proporciona un mecanismo alternativo por medio del cual los reactivos se transforman en productos, pero que tiene como característica poseer una menor energía de activación que la del proceso en ausencia de catalizador.

En contraste, un inhibidor es una sustancia que disminuye la velocidad de la reacción química. Cuando se dice que un catalizador es envenenado se habla de que una sustancia diferente del reactivo (un inhibidor) se adsorbe en la superficie del catalizador; lo que trae como resultado que el área efectiva de contacto y la velocidad de reacción disminuyan.

La catálisis puede clasificarse como:

- Homogénea, cuando sólo está involucrada una fase.
- Heterogénea o de superficie, cuando los productos y reactivos se encuentran en distinta fase que el catalizador; y la reacción ocurre en la interfase.

Es lógico pensar, que ambos tipos de catálisis tengan ventajas y desventajas importantes; y que éstas son las que hacen que uno escoja uno u otro sistema de trabajo. A continuación, se mencionan aquellas que se consideran más trascendentes¹¹.

TABLA 1. Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea			
	Homogénea	Heterogénea	
Actividad	Excelente	Regular	Esto se debe a que hay mayor superficie de contacto en la primera que en la segunda, pues todas las moléculas de catalizador participan, no sólo las de la interfase
Selectividad	Buena	Regular-Buena	Al estar en disolución, los compuestos catalíticos pueden, de acuerdo a su estructura y propiedades electrónicas, hacer una distinción entre moléculas de tal forma que las reacciones se vuelven quimioselectivas, regioselectivas y/o estereoselectivas.
Tiempo de uso	Horas-días	Meses-años	Al estar inmersas en la disolución, son más sensibles a otros agentes químicos y a efectos físicos (calor y la luz).
Facilidad de separación	Difícil	Generalmente fácil	Esto es evidente, ya que la segunda, desde el proceso reactivo está separada en dos fases; mientras que la primera es una mezcla de reacción.
Estabilidad	Posible desactivación	Estable en un intervalo de temperatura amplio	En los catalizadores heterogéneos se tienen mayores interacciones entre metales y demás átomos lo que le confiere una mayor estabilidad.
Facilidad de estudio	Fácil	Difícil	En la primera es posible utilizar los métodos espectroscópicos comunes (IR, HPLC, CG y RMN)
Transferencia de masa y calor	Buena	Regular	También este punto es evidente, pues es más fácil distribuir la masa y el calor en una sola fase que en dos.
Temperatura de operación	Baja. Temperatura ambiente a 200°C	Alta. Temperaturas mayores a 200°C	Debido a la mayor actividad la reacción es más rápida y no es necesario incrementarla con un aumento de temperatura. Por otro lado, está la descomposición térmica (mayor en el primer caso).

i.2 Breve reflexión¹²

Si se hiciera un análisis de los catalizadores utilizados en diferentes procesos industriales y biológicos, saltaría a la vista el hecho de que una gran cantidad contienen, como parte esencial, a un metal de transición. Esto lleva a intuir que hay algo en estos elementos que los hace tan valiosos, químicamente hablando. Por ello se cree que en este momento es importante detenerse y reflexionar un poco al respecto (centrándose en los metales del bloque d). Si bien hay una amplia variedad de publicaciones que profundizan enormemente en cada uno de los puntos que se mencionarán, siempre es importante tener presentes conceptos que tanto hemos manejado en la química.

De la experiencia que se tiene, se ha observado que los metales de transición poseen una gran capacidad de enlace, la pregunta es ¿por qué? Esta característica está directamente relacionada con la existencia de orbitales, en las especies a enlazarse, que posean una misma simetría y que se encuentren en estados energéticos accesibles. Al respecto, los metales de transición cuentan con nueve orbitales de valencia (un s, tres p y cinco d), lo que les da la posibilidad de formar enlaces σ , π y δ .

Por otro lado, son especies químicas muy reactivas, capaces de enlazarse con un sin número de especies. Esta propiedad hace que el mismo metal, en ambientes químicos distintos, tenga cualidades electrónicas/estructurales diferentes. Lo que, para fines prácticos, da el poder de dirigir la reacción.

Desde el punto de vista de catálisis, al observar la esfera de coordinación, se distinguen

dos tipos de ligantes. Aquellos que son potencialmente transformables y que aparecerán como productos del ciclo (participativos) y aquellos que no los son (no participativos). Como es de suponerse, esta manera de llamarlos no tiene un significado literal, pues todos y cada uno de los ligantes involucrados influyen de manera importante en la(s) reacción(es) que se efectúa(n).

Como un esfuerzo para interpretar (e incluso predecir en ocasiones) el efecto de los ligantes en una reacción, se utilizan tres conceptos: efecto *trans*, propiedades donador-aceptor y ángulo de cono. El primero, puede ser definido como la labilización de los ligantes *trans* a otros ligantes¹³. El conocimiento de esto es una herramienta poderosa, pues la introducción de un ligante con alto efecto *trans* en un sistema catalítico puede ser benéfico en la actividad del sistema cuando la disociación del ligante o sustrato es un paso determinante en la reacción.

Los otros dos conceptos, aunque en un inicio fueron introducidos para fosfinas, están relacionados con dos cuestiones importantes, situaciones electrónicas y estéricas. Las propiedades donador-aceptor implican la capacidad de establecer tanto un enlace sigma (donación) como uno pi (aceptor), lo que conlleva a la existencia de la retrodonación, que como se sabe influye en forma importante en la fuerza del enlace metal-ligante. El ángulo de cono fue un concepto introducido por Tolman¹², que aporta información acerca del espacio que un ligante ocupa en la esfera de coordinación y de la efectividad del *traslape* entre los orbitales del ligante y el metal. Por lo que si los ligantes son muy voluminosos, la repulsión entre ellos hará que las distancias metal-ligante aumenten, debilitando el enlace y aumentando la labilidad del complejo.

A diferencia de los metales del bloque s, estas especies tienen la capacidad tanto de formar complejos estables en una variedad de estados de oxidación, como de tener distintos números de coordinación. Ambas implican una gran riqueza en la química involucrada, pues la primera les da la habilidad de fluctuar entre uno u otro estado de oxidación en el transcurso de una reacción; mientras que la segunda les da una mayor posibilidad de influir en cuestiones estéricas y electrónicas, y por ende, en la transformación del sustrato; situaciones muy importantes en catálisis.

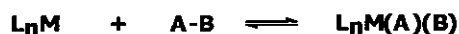
Por último es conveniente mencionar una propiedad, que desde cierto punto de vista es clave para visualizar la importancia del metal en catálisis, la activación molecular. Debido a las interacciones metal-ligante que se presentan en todo complejo, la situación electrónica y estructural de un ligante dado puede cambiar a tal punto que se modifique su reactividad. Esto es, mientras que especies solas son incapaces de reaccionar con un determinado agente químico, lo pueden hacer al estar coordinadas a un centro metálico. Por ejemplo, los compuestos con ligantes unidos por enlace π ; como los complejos alilo, alqueno, alquino y areno¹⁴.

i.3 Tipos de Reacciones¹⁵

Finalmente, se considera importante recordar ciertas reacciones generales ampliamente estudiadas. Entre las principales observadas en los ciclos catalíticos se encuentran:

i.3.1 Adición oxidante y eliminación reductora

En la adición oxidativa, tanto el número de coordinación como el estado de oxidación se incrementan. Mientras que la eliminación reductiva es la reacción inversa.



En el primer caso, se rompe el enlace A-B y se forman los enlaces M-A y M-B. El cambio en el estado de oxidación significa que un complejo metálico de un determinado estado de oxidación debe formar una especie estable con dos unidades más (y viceversa para la eliminación reductiva).

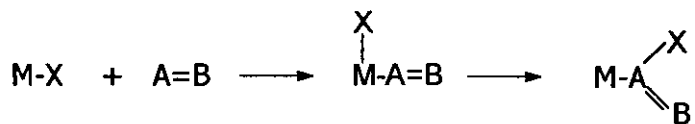
También se tiene una variante binuclear para la adición oxidativa, en la cual dos metales incrementan su estado de oxidación y número de coordinación por una unidad.



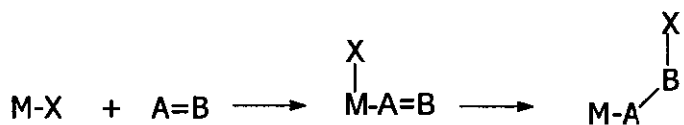
i.3.2 Inserción y eliminación

En la inserción y su reacción inversa, la eliminación, se pueden combinar y transformar los ligantes dentro de la esfera de coordinación. En la inserción, un ligante de 2e coordinado (AB), puede insertarse por sí mismo al enlace M-X. Este paso, en el cual dos ligantes se combinan dejando un sitio de coordinación libre en el complejo se denomina inserción migratoria. Principalmente, hay dos tipos de inserción en sistemas mononucleares:

→ La inserción 1,1 en la cual tanto el metal como el ligante X quedan unidos al mismo átomo.



→ La inserción 1,2 en la cual el metal y el ligante quedan unidos a átomos adyacentes.



Es importante remarcar que en este tipo de reacción se genera un sitio vacante de dos electrones; además de que se requiere un arreglo *cis* de los ligantes. El estado de oxidación formal no cambia durante la reacción.

ii. HIDRODENITRIFICACIÓN

El interés creciente en convertir petróleo crudo y carbón en combustibles líquidos ha promovido investigaciones en la química de la HDN. En ellos, el nitrógeno se encuentra, predominantemente, como heterociclos aromáticos; aunque los compuestos no heterocíclicos, como aminas alifáticas y nitrilos, también están presentes. Estos se encuentran en menor proporción y son denitrificados más rápidamente¹⁶. Por lo que, el realizar investigaciones para elucidar las reacciones involucradas en la eliminación de nitrógeno en el hidroprocesamiento de crudo pesado, tomándolos como modelo son relativamente poco atractivas.

Centrando nuestra atención en los compuestos N-aromáticos presentes en el petróleo, éstos pueden ser clasificados como básicos y no básicos¹⁷⁻¹⁸. En los últimos (ej. indol y carbazol), el par libre de electrones en el nitrógeno está deslocalizado en el anillo aromático y por tanto, no puede donarlo a un ácido de Lewis. Lo contrario es cierto para los compuestos básicos nitrogenados, como la quinolina y la acridina.

¿Qué se ha hecho hasta el momento?

Como se mencionó no hay mucha información acerca de los mecanismos involucrados en los procesos de HDN; pero incluso los pocos estudios que se han reportado se centran, principalmente, en los compuestos nitrogenados aromáticos básicos. Estos estudios pueden dividirse en dos: hidrogenación e hidrogenólisis. A continuación se muestran los más importantes:

ii.1 Hidrogenación.

ii.1.1 Modelo Heterogéneo.

La eliminación de nitrógeno de los compuestos aromáticos requiere de una hidrogenación previa de los anillos, o por lo menos del que contiene al átomo de nitrógeno; esto sucede en los catalizadores utilizados típicamente Ni-Mo/Al₂O₃. Una vez hidrogenados, se proponen dos tipos de mecanismos: eliminación tipo Hofmann (EH) y sustitución nucleofílica (SN) (ver figura 3).

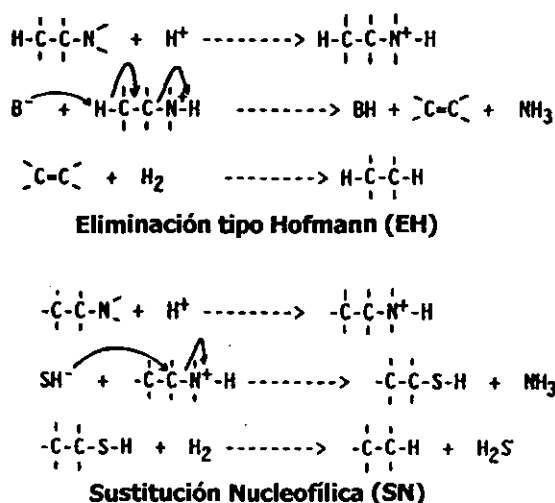


Figura 3. Mecanismos de reacción¹⁹

Analizando lo que se esquematiza en la figura anterior, se puede comentar lo siguiente. Bajo las condiciones requeridas para la HDN, los compuestos olefínicos formados en el primer caso pueden ser rápidamente hidrogenados. De manera similar, los tioles creados

en el segundo caso pueden ser transformados, de manera fácil, a hidrocarburos por hidrogenólisis. La principal diferencia entre ambos mecanismos es que en la SN el carbono α , respecto al átomo de nitrógeno, requiere de una hibridación sp^3 , mientras que en la EH tanto el carbono α como el β requieren de una hibridación sp^3 . También es importante tener presente que de investigaciones anteriores, se sabe que la presencia de H_2S favorece la ruptura del enlace C-N, actuando como cocatalizador de la HDN²⁰. Es decir, probablemente la especie SH^- es el nucleófilo.

Vivier y colaboradores¹⁹, quienes trabajaron un catalizador comercial como el mencionado, encontraron evidencias interesantes. Por un lado, los compuestos como 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (1234THQ) requerían de una hidrogenación del anillo bencénico antes de eliminar el nitrógeno como amoníaco (esto se basa en el hecho de que la descomposición de quinolina o de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina genera principalmente propilciclohexano en un amplio rango de condiciones experimentales²⁰⁻²¹). Mientras que por otro, los compuestos como 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (1234THIQ), producían principalmente etiltolueno, como producto denitrificado. También encontraron que al realizar estudios con isoquinolinas metiladas había ocasiones en que era necesario hidrogenar el anillo bencénico¹⁹.

Estos resultados corroboran que efectivamente ambos tipos de mecanismos están involucrados en la HDN. Que son reacciones competitivas y que se preferirá una u otro dependiendo de las situaciones estéricas y electrónicas. Por ejemplo, mientras mayor impedimento estérico se tenga, más difícil será la SN, y por tanto, se tendrá una EH.

La hidrogenación del heteroanillo es necesaria para reducir la relativamente gran energía del enlace carbono-nitrógeno en estos anillos, y por ende, favorecer la ruptura de dicho enlace. Las energías de los enlaces doble y sencillo, carbono-nitrógeno, son 147 y 73 kcal/mol, respectivamente¹⁸. Si la energía del enlace C-N en un compuesto N-heteroaromático es parecida a la de uno doble, se espera que la reacción de ruptura o de hidrogenólisis tenga una alta energía de activación.

ii.1.2 Modelos Homogéneos

Los estudios que se han hecho al respecto aportan información acerca del modo de enlace al centro metálico. La mayoría de los sistemas que se han utilizado han sido centros electrofílicos, con una alta afinidad por los pares libres del nitrógeno ($\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$, $\text{Cp}^*\text{Ir}^{2+}$, $[\text{Cp}^*\text{RhHPh}(\text{PMe}_3)]$)²²⁻²⁴.

Las moléculas modelo que utilizaron para los primeros dos complejos ($\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$ y $\text{Cp}^*\text{Ir}^{2+}$) se muestran en la figura 4.

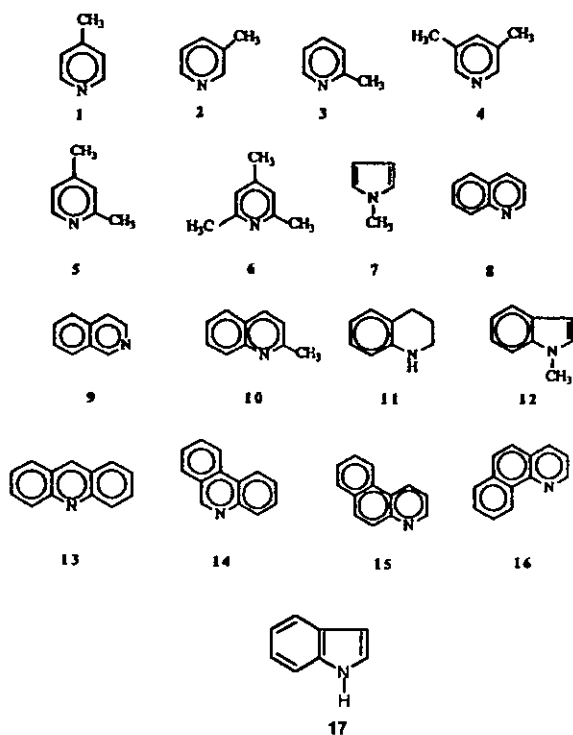


Figura 4. Compuestos nitrogenados modelo

Todos optaron por un modo $\eta^1(\text{N})$, con excepción de 6, 7, 10, 11, 12 y 17; estos últimos prefirieron una coordinación directa a la nube π de uno de los anillos (en general, aquél que no contiene al N). La razón por la cual estos compuestos no lo hicieron es que el par electrónico no estaba disponible, por efectos resonantes (7, 12 y 17, N-heteroaromáticos no básicos) o estéricos (los grupos voluminosos en la proximidad del nitrógeno impedía el traslape con los orbitales del metal).

Al realizar pruebas catalíticas de algunos de los compuestos coordinados, obtuvieron que la especie metálica de partida sí es un buen precursor catalítico, pues conlleva a hidrogenaciones selectivas²².

Jones y colaboradores²⁴ informan que la reactividad que presenta el $[\text{Cp}^*\text{RhHPH}(\text{PMe}_3)]$ con carbazol, N-metil pirrol, 2,5-dimetilpirrol, piridina, 3,5-dimetilpiridina y pirazol, es la que se muestra en la figura 5.

Si se observan los tres sistemas mencionados, contrastan las siguientes diferencias entre los dos primeros ($\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$ y $\text{Cp}^*\text{Ir}^{2+}$) y el último ($[\text{Cp}^*\text{RhHPH}(\text{PMe}_3)]$): en el tercero, si existe impedimento estérico, no opta por una coordinación directa a la nube π de los anillos aromáticos, sino que realiza una activación C-H en el carbono α al nitrógeno; así mismo, si se trata de heterociclos aromáticos no básicos, la coordinación que se obtiene es $\eta^1(\text{N})$ o en su defecto $\eta^1(\text{C}\alpha)$. Estas se deben, a que en el último complejo, los ligantes involucrados aportan una mayor densidad electrónica al centro metálico, capacitándolo para realizar una adición oxidativa vía un intermediario agóstico.

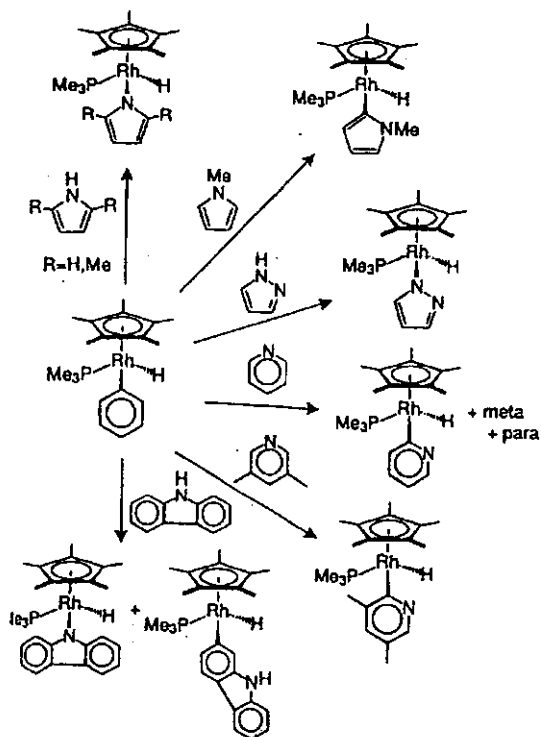


Figura 5. Reactividad de $[\text{Cp}^*\text{RhHPh}(\text{PMe}_3)]$ frente a pirroles y piridinas

De estos últimos complejos no se han reportados resultados de pruebas catalíticas pero podría esperarse que para poder eliminar el nitrógeno en ellos sea también necesario hidrogenar, pues es claro que aunque el anillo se activa, no se logra que el ataque nucleofílico del metal ocasione la ruptura del enlace C-N.

ii.2 Hidrogenólisis

En contraste con la relativa amplia gama de resultados que se tiene en HDS, en la reacción de hidrogenitrificación sólo hay una familia de compuestos reportado²⁵⁻²⁷ a la fecha que muestran la ruptura del enlace C-N, sin tener que hidrogenar alguno de los anillos aromáticos; y algunos pocos que hablan de la ruptura en aminas secundarias cíclicas (azetidina)^{28,29} y aminas alílicas³⁰. Pero es la hidrogenólisis del primero la que presenta un interés especial para nosotros. La formación del compuesto está resumida en la figura 6 y 7.

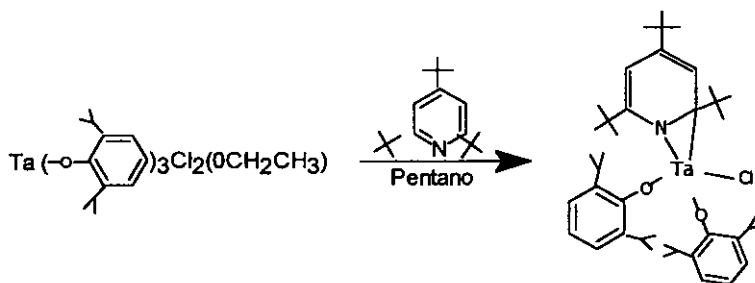


Figura 6. Síntesis del $[\eta^2(\text{N,C})\text{-}2,4,6\text{-NC}_5^t\text{Bu}_3\text{H}_2]\text{Ta}(\text{OAr})_2\text{Cl}$

Estos resultados demuestran cuestiones interesantes, con respecto al mecanismo de la ruptura del enlace C-N. Y éstas son:

- La reacción total entre un complejo de $\eta^2(\text{N,C})$ -piridina y un nucleófilo puede partirse en dos etapas: el ataque nucleofílico al centro metálico y la posterior migración del ligante arílico p-sustituido al carbono α que participa en el enlace η^2 al Ta. Siendo esta última el paso limitante en este sistema.

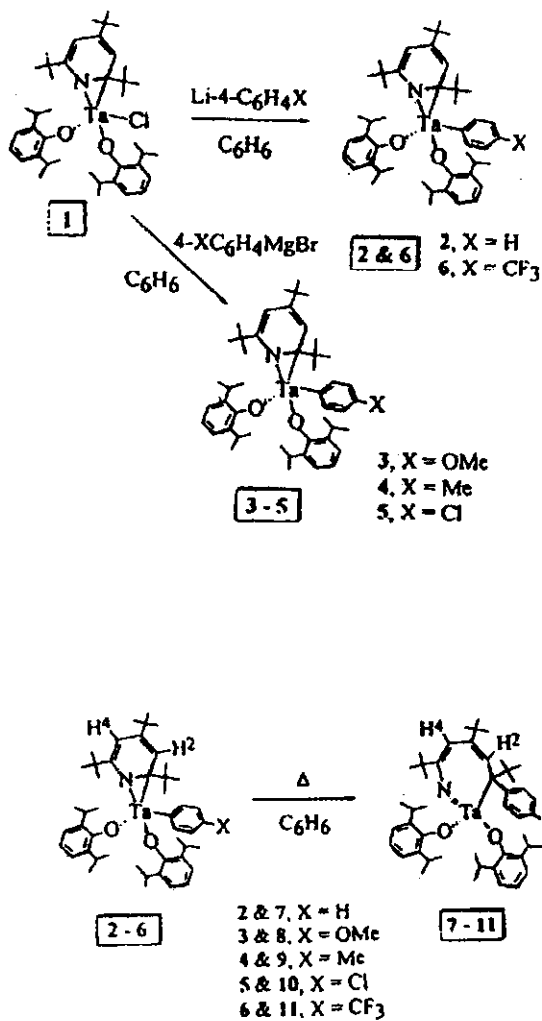


Figura 7. Obtención del metalacido

→ Todo parece indicar que la coordinación $\eta^2(\text{N,C})$ induce a una activación selectiva del enlace C-N del heterociclo, con respecto al ataque del grupo que migra. Además, esta ruptura invariablemente muestra que la migración se hace hacia el carbono α de la

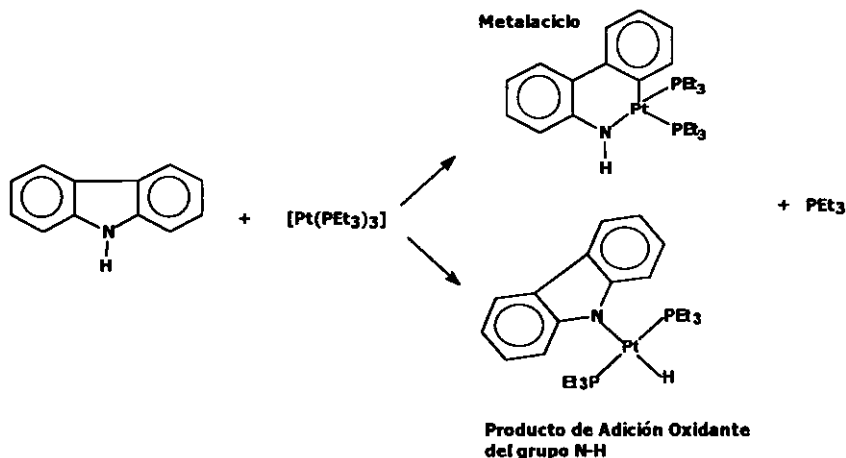
piridina, no al nitrógeno.

- En gran medida, la hidrogenólisis se presenta por la formación del fuerte enlace múltiple metal-nitrógeno y la reducción en el orden de enlace C-N de la piridina, ocasionada por la coordinación.
- Finalmente, la ruptura ocurre por un ataque intramolecular del ligante arilo que migra hacia el sustrato de la HDN como un nucleófilo σ .

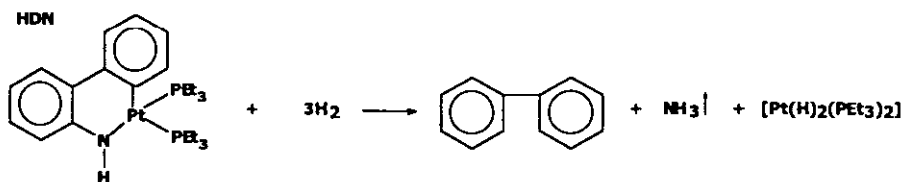
Por último cabe mencionar que el diseñar un sistema capaz de romper el enlace C-N sin hidrogenar previamente, no sólo tendría repercusiones económicas sustanciales (menor hidrógeno gastado en los procesos), sino que también mejoraría la calidad de la gasolina fabricada. Es decir, los productos de una HDN de este tipo harían que se elevara el octanaje de la gasolina. Pero también es importante recordar que al hacer el diseño del catalizador adecuado, además de tener las características químicas que se encontraron como ideales, debe tomarse en cuenta el costo de las materias primas (que estén disponibles y que no sean muy costosas).

HIPÓTESIS

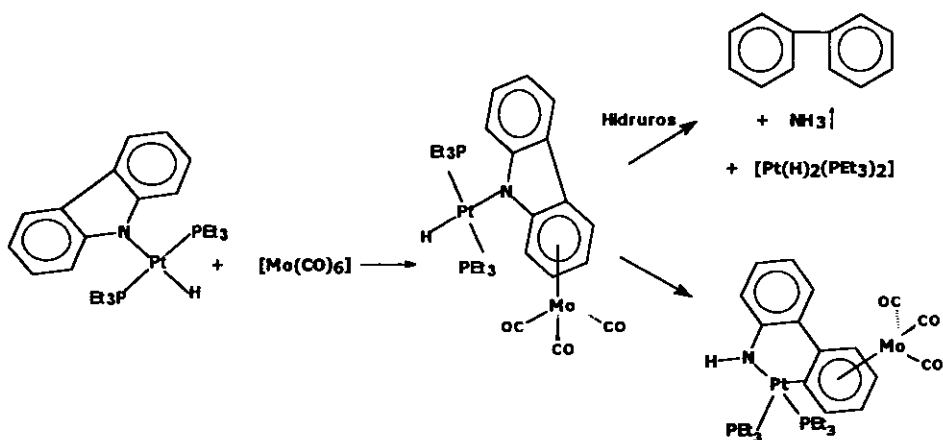
En estudios anteriores de nuestro grupo de trabajo³¹⁻³⁴, se observó que, al tener el $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ frente a los compuestos análogos de azufre (tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno) se forma el metalacido, realizándose una hidrodesulfurización posterior. Por ello, se espera que el pirrol, indol y carbazol podrían formar los metalacidos correspondientes, o en su caso productos de adición oxidante del grupo N-H, como:



De formarse compuesto tipo metalacido, se espera que, en presencia de hidruros, generen los correspondientes productos de hidrogenitrificación. Por ejemplo:



Mientras que si se producen compuestos de adición oxidante del grupo N-H se espera que al interaccionar con una especie como el $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, se formen compuestos tipo areno, que como se mencionó en los objetivos, sean más susceptibles a ataques nucleofílicos. Una vez formada la especie arénica, se espera que, en presencia de hidruros, genere más fácilmente, los productos de hidrogenitración o que el mismo Pt(0) forme el metalacido correspondiente. Por ejemplo:



CAPÍTULO II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

i. Interacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con carbazol, indol y pirrol

i.1 Carbazol

En el momento en que se agrega el carbazol al $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ hay un cambio de color (naranja \rightarrow amarillo intenso). Después de purificarlo (como se indica en la parte experimental, sección ii.1), el compuesto que se obtiene es un sólido amarillo pálido casi blanco, que se descompone con el aire y/o la humedad después de dos horas, su punto de fusión es de 170°C . La reacción es cuantitativa; el rendimiento del compuesto crudo es del 95% y después de purificarlo es del 65%.

Se propone que el compuesto obtenido sea el *trans*- $[\text{PtH}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N})(\text{PEt}_3)_2]$ (ver figura en la página 31) por los siguientes resultados:

\rightarrow Infrarrojo

En un espectro de absorción de infrarrojo de una molécula, uno observa la absorción de energía de un rayo incidente. Si la radiación incidente contiene fotones de una frecuencia que coincide con uno de los estados excitados fundamentales de la molécula, la molécula puede absorber un fotón y efectuar una transición de su estado basal al correspondiente estado fundamental. La probabilidad de que esta transición ocurra depende de la realción

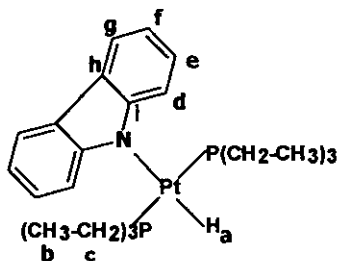
que tengan el momento dipolo eléctrico de la molécula y de las funciones de onda de los estados fundamental y basal³⁵. Por lo que en un espectro de este tipo, se podrán observar los grupos funcionales que existen en la muestra que se analiza. Para este compuesto se enlistan en la tabla siguiente (ver espectro figura 41, página 102):

No. de onda (cm ⁻¹)	Vibración
≈ 3044	C-H aromáticos
2900-3000	C-H alquílicos
2113	M-H Hidruro
1600-2000	Sobretonos orto sustitución
1500-1600	C=C aromáticos

→ Resonancia Magnética Nuclear

Cabe aclarar que la mayoría de los espectros que se mencionan, se encuentran en el anexo, sólo se incluyen, intercalados en este capítulo, algunos como ejemplo y otros necesarios para la discusión.

En los espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H} (en tolueno d⁸) que se presentan en las siguientes páginas, se observa que en ¹H hay tres señales a alto campo y cuatro en las zona de aromáticos; en ³¹P un solo tipo de señal y en ¹³C hay ocho. Estas se han reunido en la siguiente tabla:



¹ H				
Protón	Desplazamiento (p.p.m.)	Multiplicidad	Constante de Acoplamiento	Integración
H _a	-14.54	Pseudo triplete	² J _{P-H} = 16.68 Hz ¹ J _{P-H} = 917.28 Hz	1
H _b	0.75	Quintuplete	-	18
H _c	1.22	Multiplete	-	12
H _f	7.23	Triplete dobleteado	³ J _{fe} = ³ J _{fg} = 7.35 Hz ⁴ J _{fd} = 0.9 Hz	2
H _e	7.55	Triplete dobleteado	³ J _{ed} = ³ J _{ef} = 7.65 Hz ⁴ J _{es} = 1.2 Hz	2
H _d	7.82	Doblete	³ J _{de} = 8.1 Hz	2
H _g	8.34	Doblete	³ J _{gf} = 7.5 Hz	2
³¹ P				
1 Tipo de P	22.5	Pseudo triplete	Pt sat, ¹ J _{Pt-P} = 2706.80 Hz	
¹³ C				
C _b	8.44	Pseudo triplete	³ J _{PTC} = 30.2 Hz	
C _c	18.03	Multiplete	-	
C _d	113.65	Pseudo triplete	³ J _{PTC} = 23.03 Hz	
C _e	115.19	Singulete	-	
C _g	120.38	Singulete	-	
C _f	123.60	Singulete	-	
C _h	125.80	Pseudo triplete	³ J _{PTC} = 7.55 Hz	
C _i	150.72	Pseudo triplete	² J _{PTC} = 15.10 Hz	

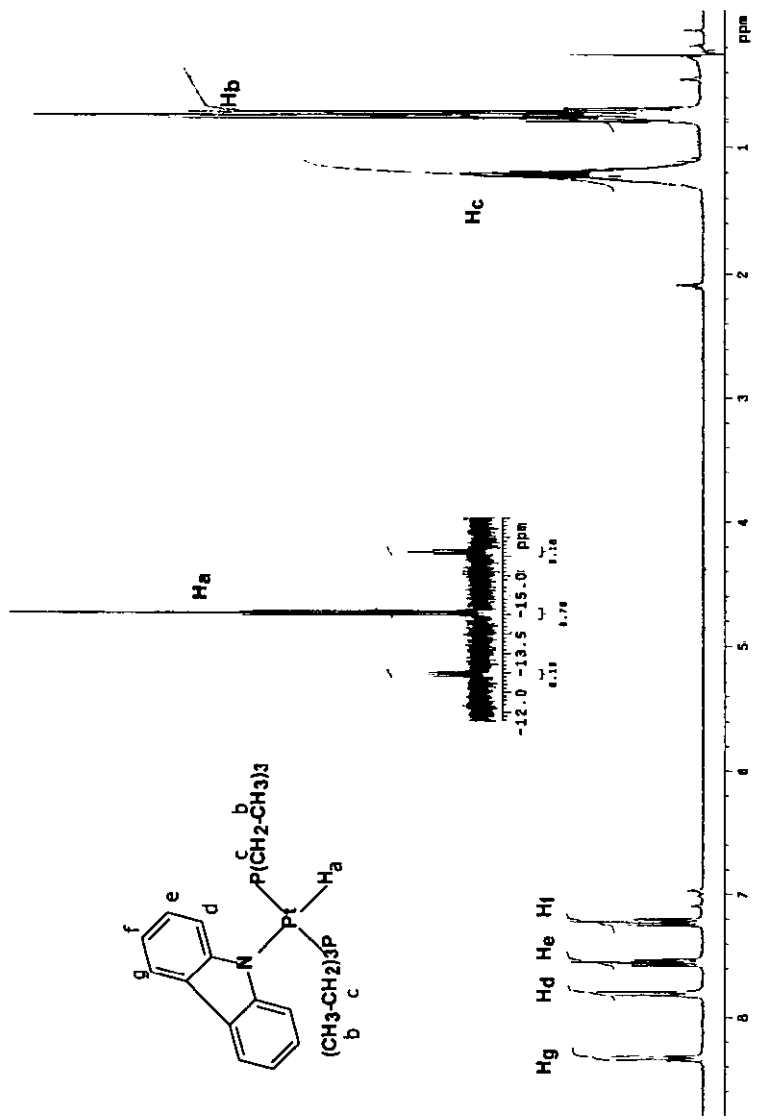


Figura 8. Espectro de RMN ^1H del *trans*-[PtH(C₁₂H₈N)(PEt₃)₂]

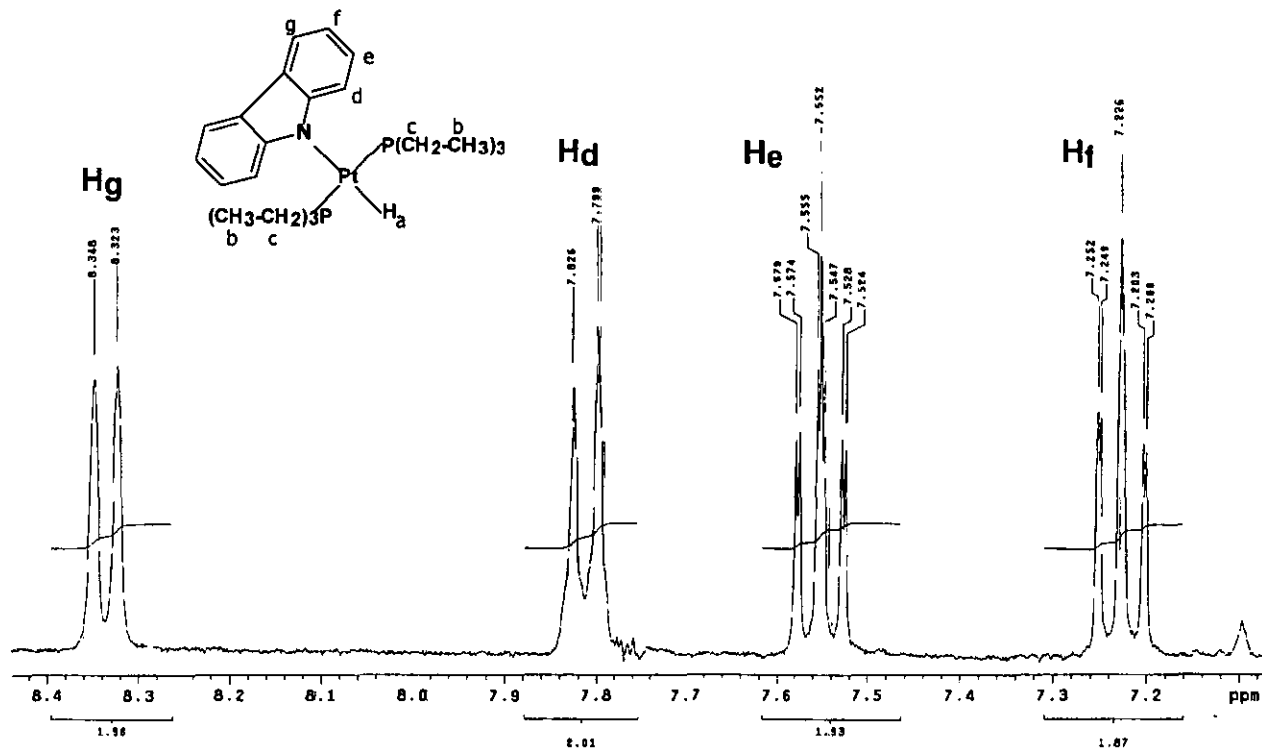


Figura . Espectro de RMN ^1H del $\text{trans-[PtH(C}_{12}\text{H}_8\text{N)(PEt}_3\text{)}_2\text{]}$. Zona aromática

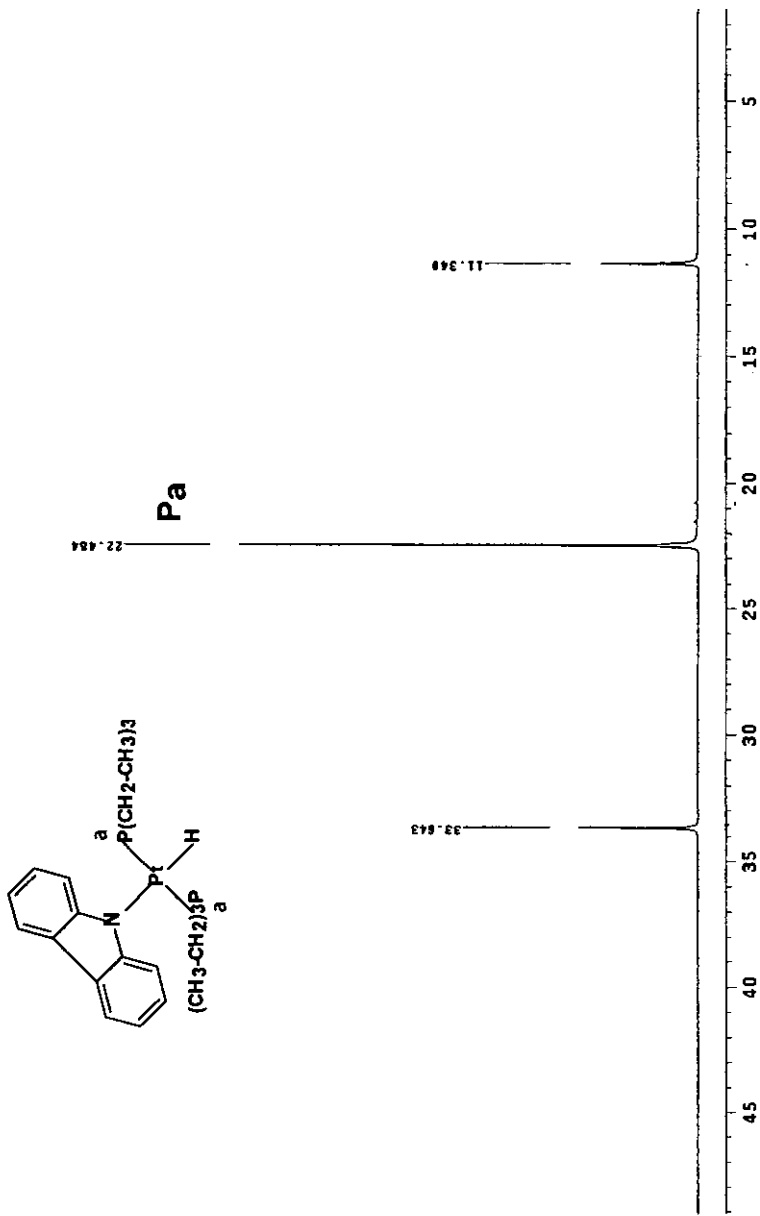


Figura 10. Espectro de RMN ^{31}P del *trans*-[PTH(C₁₂H₈N)(PEt₃)₂]

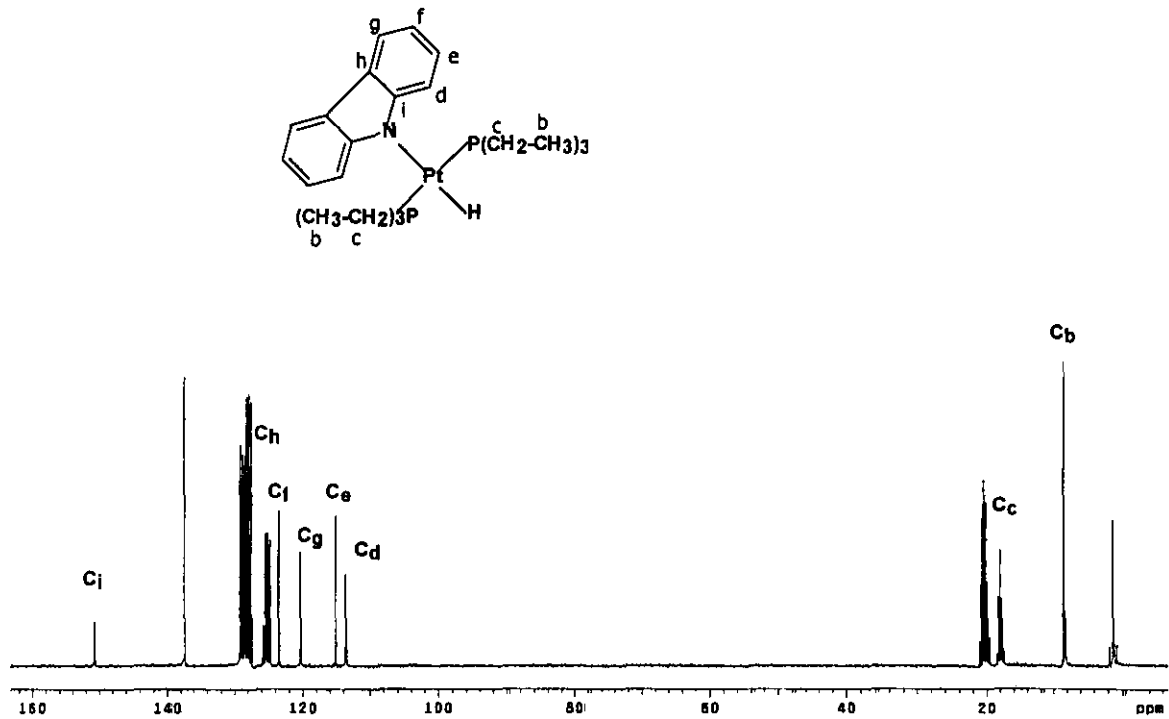
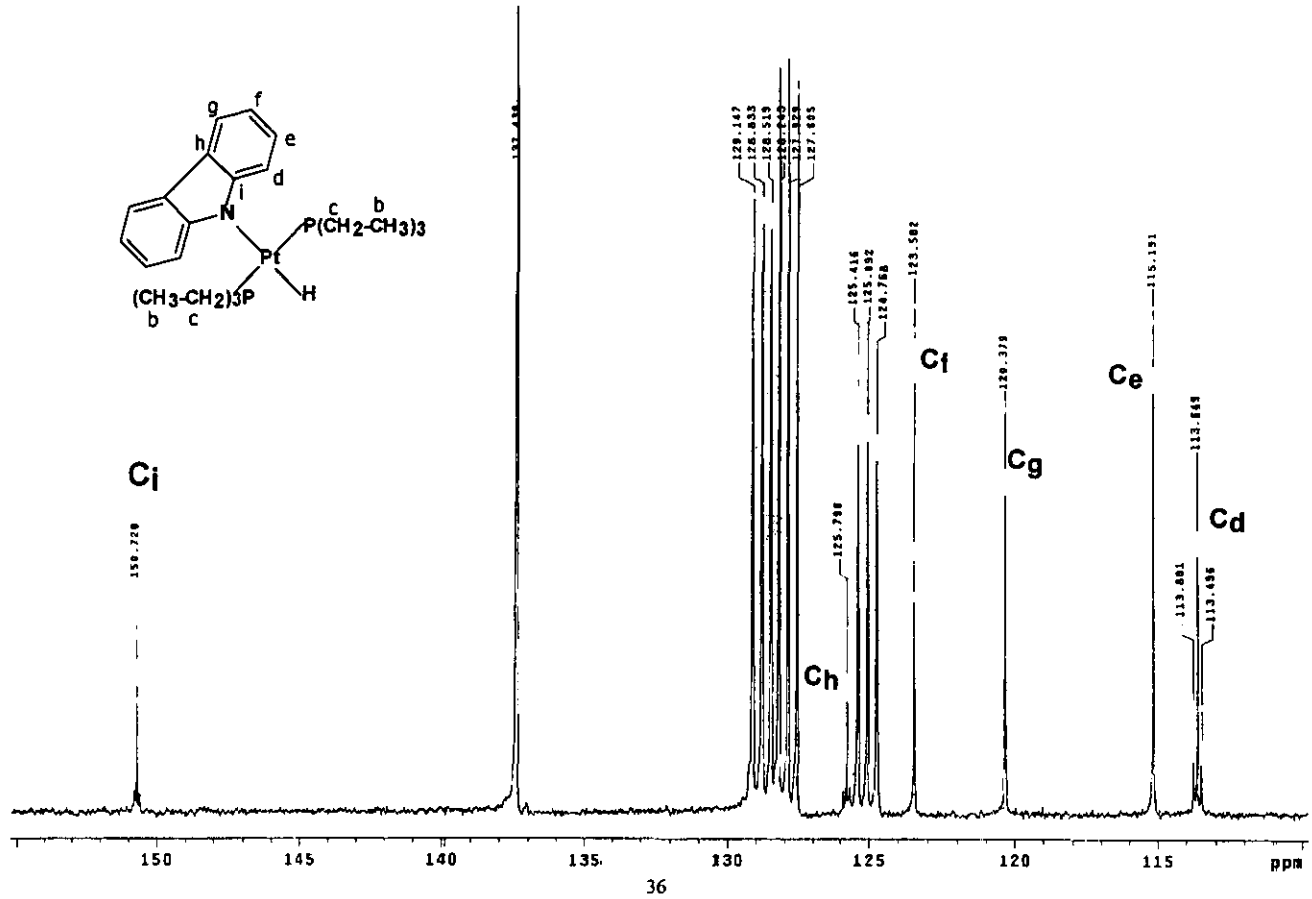


Figura 11. Espectro de RMN ^{13}C del $\text{trans-[PtH(C}_{12}\text{H}_8\text{N)(PEt}_3\text{)}_2\text{]}$

Figura 12. Espectro de RMN ^{13}C del *trans*-[PtH(C₁₂H₈N)(PEt₃)₂]. Zona aromática



En el espectro de ^{31}P (figura 10) se observa una señal que tiene asociadas dos más pequeñas, con el 33% de la intensidad respecto a la mayor (dando un pseudotriplete). Esto es típico de los sistemas que contienen Pt, pues este elemento contiene un isótopo activo en RMN (^{197}Pt , espín $\frac{1}{2}$) con el 33% de abundancia; estas señales más pequeñas se conocen como satélites de Pt. De esta información se puede inferir que el fósforo está acoplado a Pt (II) a un enlace (valor de la J). Es decir, se tiene evidencia de la existencia del enlace P-Pt y la presencia de un solo fósforo o de varios fósforos equivalentes. Para discernir cual de las dos situaciones se tienen, se utiliza el espectro de protón.

En el espectro de ^1H (figura 8), la señal de -14.54 ppm corresponde a un hidruro metálico, ya que se observan los satélites de Pt, cuya J cae dentro del rango de acoplamiento a un enlace. Adicionalmente, esta señal es un triplete, por la multiplicidad se puede inferir que el hidrógeno está acoplado a dos fósforos que se encuentran en posición *trans* entre sí; es decir se tienen dos fósforos equivalentes.

En el espectro de ^{13}C (figuras 11 y 12) se observa que tres de los carbonos aromáticos (d, h, i) presentan acoplamiento a Pt; los más próximos al nitrógeno. Además, debido a la existencia de sólo seis señales en bajo campo, se puede concluir que ambos anillos siguen siendo equivalentes. Todo lo cual sugiere una coordinación η^1 por el heteroátomo. En campo alto, aparecen dos señales correspondiente a los carbonos de la cadena alquílica de la fosfina.

Finalmente, al analizar las constantes de acoplamiento, los desplazamientos y la integración del resto de las señales se observa que los valores concuerdan con la estructura propuesta. Es importante comentar que la asignación de las señales de protón

y ^{13}C se hizo con ayuda de unas tablas para compuestos orgánicos³⁶.

→ Análisis elemental y espectroscopia de masas. Los valores calculados para C, H y N son 48.2, 6.6 y 2.3%, respectivamente. Los experimentales fueron: 48.3, 6.6 y 2.2 por ciento. En el espectro de masas se observa el ion molecular en 598; este coincide con el peso molecular del compuesto propuesto. El ion más abundante es la fracción $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]^{2+}$. También se observa el fragmento que corresponde al carbazol en $m/z = 167$ y sus posteriores fragmentaciones.

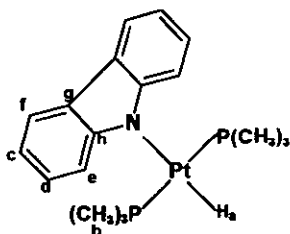
En el caso del experimento con $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_3]$, se tienen resultados similares y se propone una estructura análoga, *trans*- $[\text{PtH}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N})(\text{PMe}_3)_2]$. Los resultados se presentan a continuación:

→ Análisis elemental calculado en base a la estructura propuesta: C, 42; H, 5.3; N, 2.7 por ciento. Encontrado: C, 42.2; H, 5.3; N, 2.7 %.

→ IR: $\nu(\text{Pt-H})$ en 2147 cm^{-1}

→ RMN en acetona d^6 : Se observan seis señales en protón, dos a alto campo y cuatro a bajo. Los espectros, a grandes rasgos, son similares al del compuesto anterior, la diferencia está en el sustituyente de la fosfina. Del mismo modo, de las señales en protón y fósforo se puede deducir los enlaces Pt-H, Pt-P (dos equivalentes). Además, de la sección de aromáticos, tanto en ^{13}C como ^1H , se observa que la simetría de la

molécula se sigue conservando (los anillos bencénicos son equivalentes). En la tabla siguiente se presentan los resultados.



¹H				
Protón	Desplazamiento (p.p.m.)	Multiplicidad	Constante de Acoplamiento	Integración
H _a	-14.29	Triplete	² J _{P,H} =17.8 Hz ¹ J _{Pt,H} = 1001 Hz	1
H _b	1.26	Pseudo triplete	² J _{Pt,H} = ⁴ J _{Pt,H} = 3.5 Hz Pt sat, ³ J _{Pt,H} = 33.5 Hz	18
H _c	6.88	Multiplete	-	2
H _d	7.23	Multiplete	-	2
H _e	7.60	Multiplete	-	2
H _f	8.02	Multiplete	-	2
³¹P				
1 Tipo de P	-12.2	Singulete	Pt sat, ¹ J _{PtP} = 2604 Hz	
¹³C				
C _b	17.0	Doble de doble	¹ J _{PC} =19 Hz, ² J _{PC} = 52 Hz	
C _e	114.3	Singulete	-	
C _d	115.1	Singulete	-	
C _f	120.1	Singulete	-	
C _c	123.8	Singulete	-	
C _g	125.5	Singulete	-	
C _h	150.8	Singulete	-	

→ Como el compuesto era prácticamente insoluble en cloroformo, THF, metanol, hexano y éter; soluble en acetona caliente y acetonitrilo, se escogió este último como disolvente para cristalización. A continuación se presenta la estructura de Rayos X.

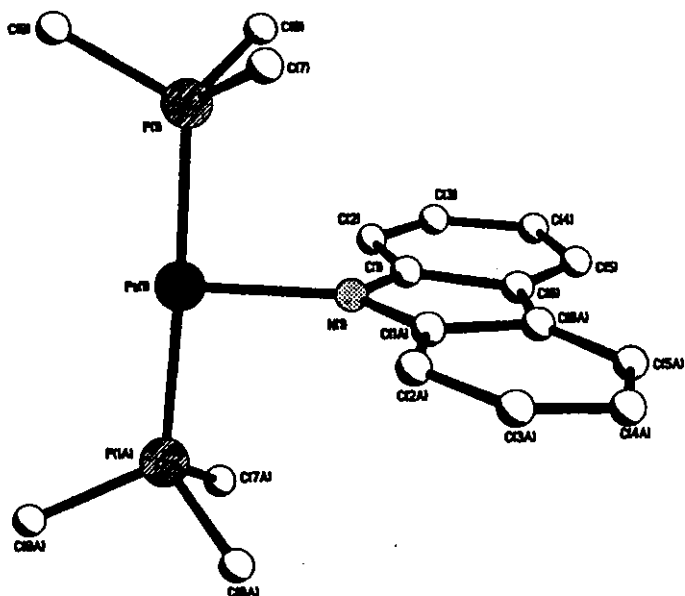


Figura 13. Estructura de Rayos X del *trans*-[PtH(C₁₂H₈N)(PMe₃)₂]

En la estructura que se presenta se omiten los hidrógenos, para que la molécula se observe con mayor claridad. Las longitudes de enlace importantes son: Pt-P(1)= Pt-P(1A)= 2.259(6); Pt-N, 2.09(2) Å. Y los ángulos de enlace: P(1)-Pt-P(1A) 177.4(2)°, N-Pt-P(1)= N-Pt-P(1A) = 91.29(10)°.

Aunque el hidruro no puede ser localizado en el dibujo, su posición es evidente. Finalmente, es importante destacar que el fragmento carbazoilo no se encuentra en el plano de coordinación sino que se ubica a 96.5° del plano Pt-P(1)-P(1A)-N.

En los dos compuestos mencionados se obtuvo la estructura cristalina, pero se seleccionó la del *trans*-[PtH(C₁₂H₈N)(PMe₃)₂] porque el porcentaje de error en la determinación de Rayos-X era menor, 9.66%.

i.2 Con Indol

En el momento en que se adiciona el indol, hay un cambio de color (naranja→ amarillo oro). El sólido amarillo pálido que se obtuvo es sensible al aire, la humedad y la luz. Se descompone a una temperatura aproximada de 80°C. El rendimiento del producto purificado es del 50%, a pesar de que este último no es malo, este disminuye considerablemente en el paso de eliminación del óxido de la fosfina, pues al calentar el producto a vacío se descompone una fracción.

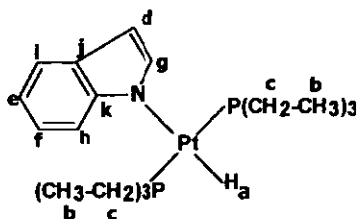
Así mismo, como en el caso anterior, se propone que el compuesto obtenido es el *trans*-[PtH(C₈H₆N)(PET₃)₂]. Debido a que la espectroscopia es muy similar a la del compuesto anterior, sólo se presenta en esta sección el resumen de los resultados, pero en el anexo ubicado al final del trabajo se encuentran los espectros de RMN.

→ Infrarrojo

No. de onda (cm ⁻¹)	Vibración
≈ 3000	C-H aromáticos
2900-3000	C-H alquílicos
2140	M-H Hidruro
1450, 1372	C-C alquílicos

→ Resonancia Magnética Nuclear

El disolvente deuterado fue tolueno d⁸. Y la estructura propuesta es:

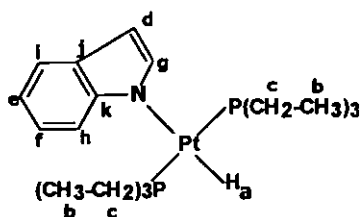


¹ H				
Protón	Desplazamiento (p.p.m.)	Multiplicidad	Constante de Acoplamiento	Integración
H _a	-15.2	Triplete	² J _{P-H} = 13.1 Hz Pt sat, ¹ J _{Pt-H} = 960.6 Hz	1
H _b	0.82	Quintuplete	-	18
H _c	1.28	Multiplete	-	12
H _d	-	-	-	-
H _e	7.23	Multiplete	-	1
H _f y H _g	7.30	Multiplete	-	2
H _h	7.78	Doblete	³ J _M = 8.1 Hz	1
H _i	8.01	Doblete	³ J _P = 7.8 Hz	1
³¹ P				
1 Tipo de P	18.66	Singulete	Pt sat, ¹ J _{Pt-P} = 2722.7 Hz	
¹³ C				
C _b	8.45			
C _c	17.92	Multiplete	-	
C _d	100.96	Pseudo triplete	³ J _{PtC} = 24.5 Hz	
C _h	114.88	Pseudo triplete	³ J _{PtC} = 19.6 Hz	
C _i	116.76	Singulete	-	
C _j	117.86	Singulete	-	
C _e	120.56	Singulete	-	
C _f	131.81	Singulete		
C _g	135.98	Singulete	² J _{PtC} = 29.8 Hz	
C _k	146.11	Singulete	-	

Al igual que en el compuesto anterior, al analizar los espectros de ¹H y ³¹P (ver figuras 23 y 24, p.p. 84 y 85) se concluye que se tiene sólo un tipo de fósforo (dos en posición *trans*), acoplados al Pt y al hidruro metálico. Salvo por las diferencias en la sección

aromática, se puede ver que en esencia, las señales que aportan información acerca de los ligantes no aromáticos unidos al metal son prácticamente iguales al compuesto anterior (varían muy ligeramente los desplazamientos y las constantes de acoplamiento).

En campo bajo, en el espectro de protón se observan claramente las señales de h e i; el desplazamiento químico del resto de los protones aromáticos (cuatro) es similar, no sólo entre ellos sino también con el disolvente. Esto último impide hacer una adecuada asignación en esta zona; por esto se decidió correr la muestra en un disolvente carente de señales en esta región, acetona-d⁶ (figura 27, pág. 88 se muestra la comparación de la zona aromática en los dos disolventes). Los resultados se muestran a continuación:



¹ H				
Protón	Desplazamiento (p.p.m.)	Multiplicidad	Constante de Acoplamiento	Integración
H _a	-15.6	Triplete	² J _{P-H} = 15.8 Hz Pt sat, ¹ J _{P-H} = 943.8 Hz	1
H _b	1.0	Quintuplete	-	18
H _c	1.6	Multiplete	-	12
H _d	6.3	Multiplete	-	1
H _f y H _e	6.6-6.8	Multiplete	-	2
H _g	7.0	Pseudotriplete	³ J _{P-H} = 13.21 Hz	1
H _h y H _i	7.4	Multiplete	-	2

Los valores en los desplazamientos químicos varían en menos de una p.p.m. Pero las diferentes interacciones con el disolvente, provoca que el grado de variación del desplazamiento no sea constante en todas las señales, sino que cambia para cada

hidrógeno; por ello, ciertas señales tendrán una mejor resolución, mientras que otras no. Lo interesante de este espectro (figura 26, pág. 87) es que se puede observar el acoplamiento a tres enlaces del hidrógeno H_g con el Pt; lo cual sugiere la coordinación η^4 al nitrógeno.

Del espectro de RMN de ¹³C en tolueno-d⁸ (figura 25, pág. 86), se definen claramente las ocho señales en la zona de aromáticos, donde tres de ellas presentan acoplamiento con Pt (d,g y h). En el espectro no se observa el acoplamiento del carbono k con el metal, pero el hecho de que no se observe la J_{Pt-Ck} no se debe a que no existe dicha correlación, sino a que es un carbono cuaternario y por lo baja intensidad de la señal no se observan los satélites. A diferencia de los compuestos con carbazol, no se tienen átomos equivalentes en el sistema aromático; pero la existencia del metalacilo se descarta porque los desplazamientos químicos son muy similares a los del indol libre. Es decir, si se tuviera un metalacilo se esperarían que los desplazamientos de los carbonos que lo conforman y su multiplicidad cambiaran de manera importante.

→ Análisis elemental y espectroscopia de masas: Los valores calculados de análisis elemental para C, H y N son 43.78, 6.93 y 2.55%, respectivamente. Los experimentales fueron: 43.70, 6.97 y 2.52 por ciento. El peso molecular (PM) del compuesto es de 548.08 g/mol. En el espectro de masas se observa que el ion molecular (m/z) se localiza en 548. Así mismo, el fragmento más abundante (431) corresponde a la especie [Pt(PEt₃)₂]²⁺. Los siguientes fragmentos de menor relación m/z son la especie anterior pero sin 1, 2 o 3 etilos o pérdida de una fosfina.

i.3 Pirrol

A diferencia de los otros dos compuestos este es un líquido. Es sensible al aire, luz y humedad. Al igual que el indol, en el momento de purificarlo se descompone una fracción al eliminar el óxido de la fosfina. El rendimiento del producto purificado es del 40%.

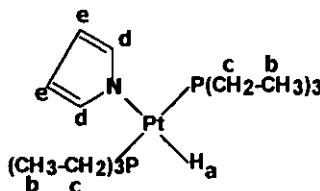
Inmediatamente después de agregar el pirrol al $[Pt(PEt_3)_3]$ hay un ligero cambio de la coloración, el naranja se hace más tenue.

Se propone el mismo tipo de estructura, *trans*- $[PtH(C_4H_4N)(PEt_3)_2]$, por las mismas razones que en los casos anteriores. A continuación sólo se presentan tablas con los resultados experimentales (los espectros de RMN se localizan en el anexo, p.p. 89-91):

→ Infrarrojo

No. de onda (cm^{-1})	Vibración
3085	C-H Doble ligadura
2955	C-H alquilos
2136	M-H Hidruro
1530	C=C
1450	C-C Alquilos

→ Resonancia magnética nuclear



¹ H				
Protón	Desplazamiento (p.p.m.)	Multiplicidad	Constante de Acoplamiento	Integración
H _a	-15.74	Triplete	² J _{PH} = 15.61 Hz Pt sat, ¹ J _{Pt-H} = 912.61 Hz	1
H _b	0.89	Quintuplete	-	18
H _c	1.40	Multiplete	-	12
H _e	6.70	Doblete	³ J _{de} = 1.80 Hz	2
H _d	6.82	Multiplete	-	2
³¹ P				
1 Tipo de P	27.62	Singulete	¹ J _{Pt-P} = 2747.97 Hz	
¹³ C				
C _b	8.71	Pseudo triplete	³ J _{PC} = 30.55 Hz	
C _c	18.03	Multiplete	-	
C _e	107.64	Pseudo triplete	¹ J _{PC} = 25.73 Hz	
C _d	126.96	Pseudo Triplete	³ J _{PC} = 24.32 Hz	

Nuevamente, los espectros son muy parecidos (figuras 28-30, p.p. 89-91), salvo por la sección aromática; lo cual sugiere el mismo tipo de estructura. En este punto es interesante comentar que para este compuesto, ambas señales aromáticas de ¹³C presentan acoplamiento a Pt; mientras que en los de los compuestos con indol y carbazol o no se observan los acoplamientos al Pt o la J se ve disminuida. Esto posiblemente se debe a que tanto en el carbazolo como en el indoilo los carbonos del anillo heteroaromático son cuaternarios (los cuatro en el primero y dos en el segundo). Lo que ocasiona que estos carbonos tengan tiempos de relajación mayores, es decir, la sensibilidad de detección disminuya. Como los satélites tienen un tamaño del 33% de la señal principal, entonces sus señales son tan pequeñas que no se pueden observar.

→ Análisis elemental y espectroscopia de masas. Los valores calculados de análisis

elemental para C, H y N son 38.54, 7.08 y 2.81%, respectivamente. Y los experimentales fueron: 38.55, 7.10 y 2.79 por ciento. El peso molecular (PM) del compuesto es de 498.17 g/mol. En el espectro de masas se observa que el ion molecular (m/z) se localiza en 498. Así mismo, el fragmento más abundante (431) corresponde a la especie $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]^{2+}$. Los siguientes fragmentos de menor relación m/z son la especie anterior, pero sin 1, 2, 3 etilos o la pérdida de una fosfina.

En conclusión, se observó que en ningún caso se logró la ruptura del enlace C-N del heterociclo nitrogenado aromático bajo las condiciones de trabajo. Esto es contrastante en comparación con lo observado en las mismas condiciones con los tiofenos análogos que si experimentan una ruptura del enlace C-S. Esta diferencia puede explicarse en función de que los energías de enlace C-S son siempre menores a los C-N (ver tabla 2). Es decir, la situación que favorecen la hidrogenólisis de los tiofenos no se presenta para los compuestos N-aromáticos.

Enlace	Energía (kcal/mol)	Enlace	Energía (kcal/mol)
C-N	73	C-S	65
C=N	147	C=S	128
C≡N	213	C≡S	83

ii. Interacción de *trans*-[PtH(C_xH_yN)(PEt₃)₂] con Mo(CO)₆

Antes de iniciar la discusión de cuestiones específicas es importante puntualizar ciertos aspectos generales:

- Como se indica en la sección experimental (Capítulo III, sección iii.1), los compuestos que se caracterizaron son aquellos que precipitaron del seno de la reacción. Y el único procedimiento que produjo un compuesto interesante fue aquel en que se utilizó radiación UV como fuente de energía.
- Es importante enfatizar que las materias primas utilizadas para la síntesis de estos compuestos son solubles en el disolvente utilizado (heptano). Por ello se eligió la recristalización como técnica de purificación.
- Estos compuestos sólidos son muy sensibles. Pues descomponen en estado sólido al aire en menos de 45 minutos y en disolución (incluso en atmósfera inerte) en 25 minutos. Esta situación dificulta su caracterización, pues los resultados de los diferentes análisis no son tan confiables ya que en un corto tiempo aparecen productos no deseables. Por ejemplo, en los espectros de RMN, se observa más de un solo compuesto; esto puede deberse tanto a la descomposición del producto como a una contaminación del mismo.
- De todos los compuestos sintetizados bajo este método, denominados A, B y C, para los derivados de carbazol, indol y pirrol, respectivamente, es del primero (A) del que se tiene un mejor rendimiento y el que es más estable; y por ende, es del que se realizaron un mayor número de análisis. Si a esto se suma el hecho de que los tres compuestos poseen características análogas en su espectroscopia, la discusión se centrará sobre A.

ii. *trans*-[PtH(C₁₂H₈N)(PEt₃)₂] con Mo(CO)₆

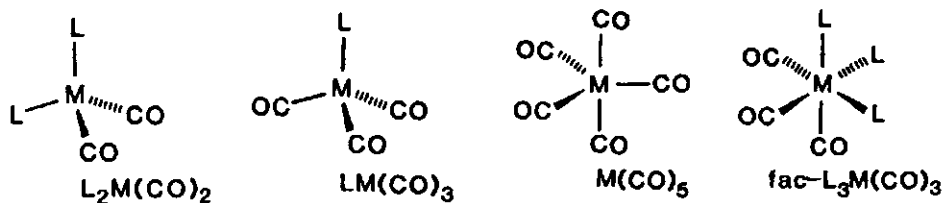
El producto de esta reacción fue un compuesto amarillo intenso, sensible al aire y la humedad. Inestable en solución; especialmente, en disolventes aromáticos y muy coordinantes. El rendimiento del compuesto después de purificar es aproximadamente 15 por ciento. La mezcla de reacción y las aguas de lavado muestran que hay tanto hidruro metálico de partida como Mo(CO)₆ sin reaccionar, además de otras impurezas menores.

Para caracterizar al compuesto se utilizaron las siguientes técnicas.

→ Infrarrojo

No. de onda (cm ⁻¹)	Vibración
2900-3000	C-H alquílicos
2002	M-H; hidruro
1841 y 1867	C=O
1500-1600	C=C aromáticos

La existencia de dos bandas en la zona de carbonilos, a estos valores de cm⁻¹ sugiere: o la existencia de carbonilos puente, los cuales pueden coexistir o no con CO terminales; o si sólo se tuviera el compuesto con carbonilos terminales, es importante que exista un ligante rico en densidad electrónica o un metal con un muy bajo estado de oxidación, pues esto ocasionaría que aumente la retrodonación y la energía de vibración C=O sea menor. Si este último fuera el caso, puesto que se observan experimentalmente dos bandas, pueden esperarse cualquiera de las siguientes coordinaciones al molibdeno³⁸.



donde L, en las estructuras de más de un L, puede ser del mismo tipo n veces, o uno solo pero que ocupe las posiciones de coordinación indicadas en los dibujos.

→ Conductividad, peso molecular y análisis elemental

El valor de conductividad para una disolución 10^{-3} M en acetona es de $58 \mu s$; el % de C, H y N es de 35.33, 5.62 y 1.28, respectivamente. El peso molecular promedio, determinado por osmometría, es de 642 g/mol.

El compuesto analizado presenta una conductividad apreciable ($58 \mu s$). Este valor es menor que el que normalmente se encuentra para electrolitos 1:1 en acetona ($100-140 \mu s$)³⁹, pero mayor al que se encuentra para un no electrolito ($0-10 \mu s$); esto sugiere que el compuesto analizado es iónico y que posiblemente es un electrolito 1:1 en equilibrio con alguna(s) especie(s) neutra(s)⁴⁰, por lo que todas las propuestas estructurales que se plantearán serán de este tipo. Es importante remarcar que el peso molecular es promedio, pues como el método fue osmometría en disolución de acetona, los compuestos iónicos se disocian y por ello, lo que se mide es un promedio del peso de ambos iones en solución. Los datos de análisis elemental en esta ocasión no son muy confiables, por la

inestabilidad del compuesto, y por ende, se consideran marginalmente.

→ Resonancia Magnética Nuclear

El disolvente deuterado que se utilizó fue acetona-d⁶. Esto es porque en tolueno la muestra descomponía rápidamente (diez minutos). No se usó hexano deuterado o algún otro alcano porque el compuesto es insoluble en disolventes no polares. El complejo también se descompone en acetona, pero esta descomposición es más lenta.

Debido a lo complejo del sistema, además de los espectros en una dimensión de ¹H, ³¹P y ¹³C (figuras 14-17), se obtuvo el COSY (figuras 18 y 19). Tanto las tablas de resultados de los espectros en una dimensión como las figuras 14-19 se presentan a continuación:

¹ H				
Protón	Desplazamiento (p.p.m.)	Multiplicidad	Constante de Acoplamiento	Integración
H ^a	-14.8	Triplete	J _{H-P} = 16.2 Hz	0.3
H _a	-5.8 y -6.3	Doblete tripleteado	J _{H-Pcis} = 15.9 Hz J _{H-Ptrans} = 157.5 Hz J _{Pt-H} = 789.3 Hz	1
H _b y H _c	0.8-1.20	Multiplete	-	27
H ^b	1.5	Multiplete	-	-
H _d y H _e	1.8-2.3	Multiplete	-	-
H _b	3.7	Singulete	-	2
H ^o	6.8-6.9	Multiplete	-	-
H _f	7.17	Triplete dobleteado	³ J _{kl} = ³ J _{lp} = 7.4 Hz ⁴ J _{ll} = 0.9 Hz	-
H ^a , H ^c	7.20	Multiplete	-	-
H _g	7.4	Triplete dobleteado	³ J _{kl} = ³ J _{lp} = 7.8 Hz ⁴ J _{lp} = 0.9 Hz	-
H _h	7.5	Doblete	³ J _{kl} = 8.1 Hz	-
H ⁱ	7.5-7.6	Multiplete	-	-
H ^o	7.7	-	-	-
H ^a , H ^c	7.9-8.0	Multiplete	-	-
H _i	8.1	Doblete	³ J _{pl} = 7.8 Hz	-
H ^c	10.3	Singulete	-	-

³¹ P			
P _a	18.0	Doblete	² J _{p,p} = 19.8 Hz ¹ J _{p,p} = 2500.6 Hz
P _b	14.5	Triplete	¹ J _{p,p} = 20.09 Hz ¹ J _{p,p} = 2033.4 Hz
¹³ C			
C _b y C _c	8.2-9.4	Multiplete	-
C _d	18.6	Multiplete	-
C _e	21.6	Multiplete	-
C _f	111.7	Singulete	-
C [*]	114.4	Singulete	-
C [*]	115.0	Singulete	-
C [*]	119.3	Singulete	-
C _g	119.6	Singulete	-
C [*]	120.0	Singulete	-
C _i	120.8	Singulete	-
C [*]	123.6	Singulete	-
C [*]	123.9	Singulete	-
C _j	126.3	Singulete	-
C _k	140.9	Singulete	-
C _l	141.0	Singulete	-
C _m	207.2	Singulete	-
C _n	207.4	Singulete	-

Al analizar los espectros se observa que:

- El protón H^{*} que aparece en -14.8 p.p.m. indica la presencia de trazas del hidruro de partida. Este puede provenir o de la descomposición del producto formado o de reminiscencias de una mala purificación. Por lo que, tanto en el espectro de ¹H como en el de ¹³C, se pueden ubicar señales asociadas con este complejo, las cuales se indican como H^{*} y C^{*}, respectivamente.
- El protón H^o que aparece en 10.3 p.p.m. sugiere la existencia de carbazol libre (señal del hidrógeno unido directamente a nitrógeno). Lo cual manifiesta una inequívoca descomposición, ya que ninguna de las materias primas de este sólido fue carbazol; y

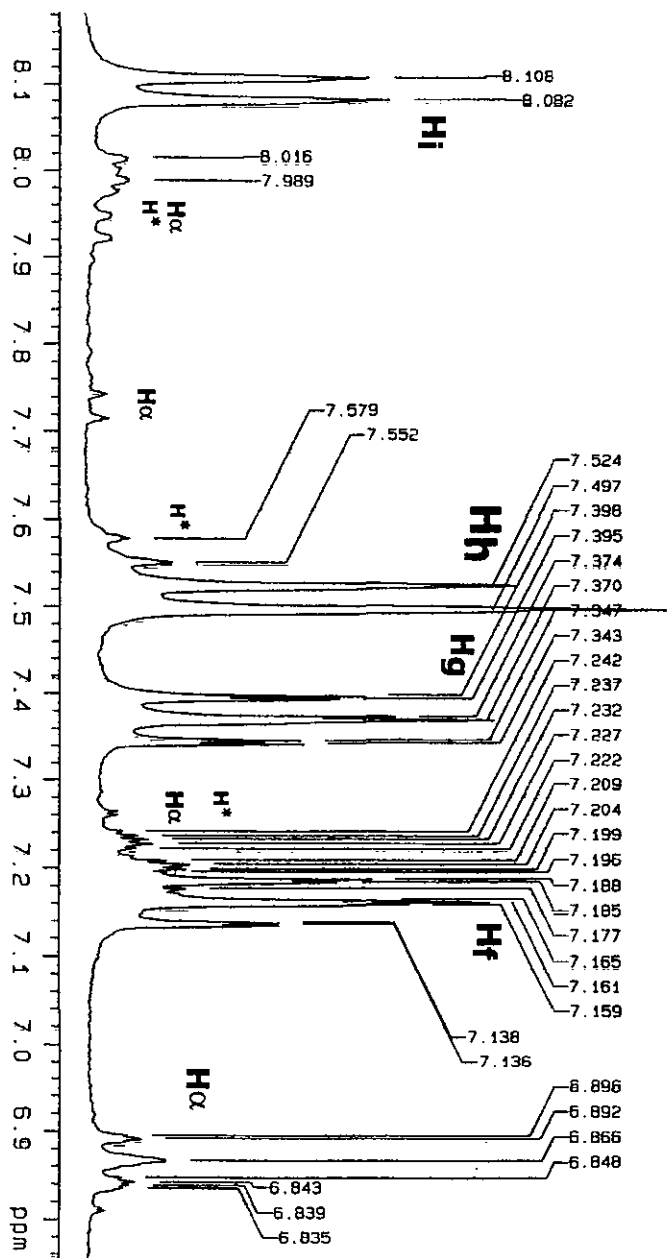


Figura 15. Espectro de RMN ^1H del Compuesto A. Zona de aromáticos

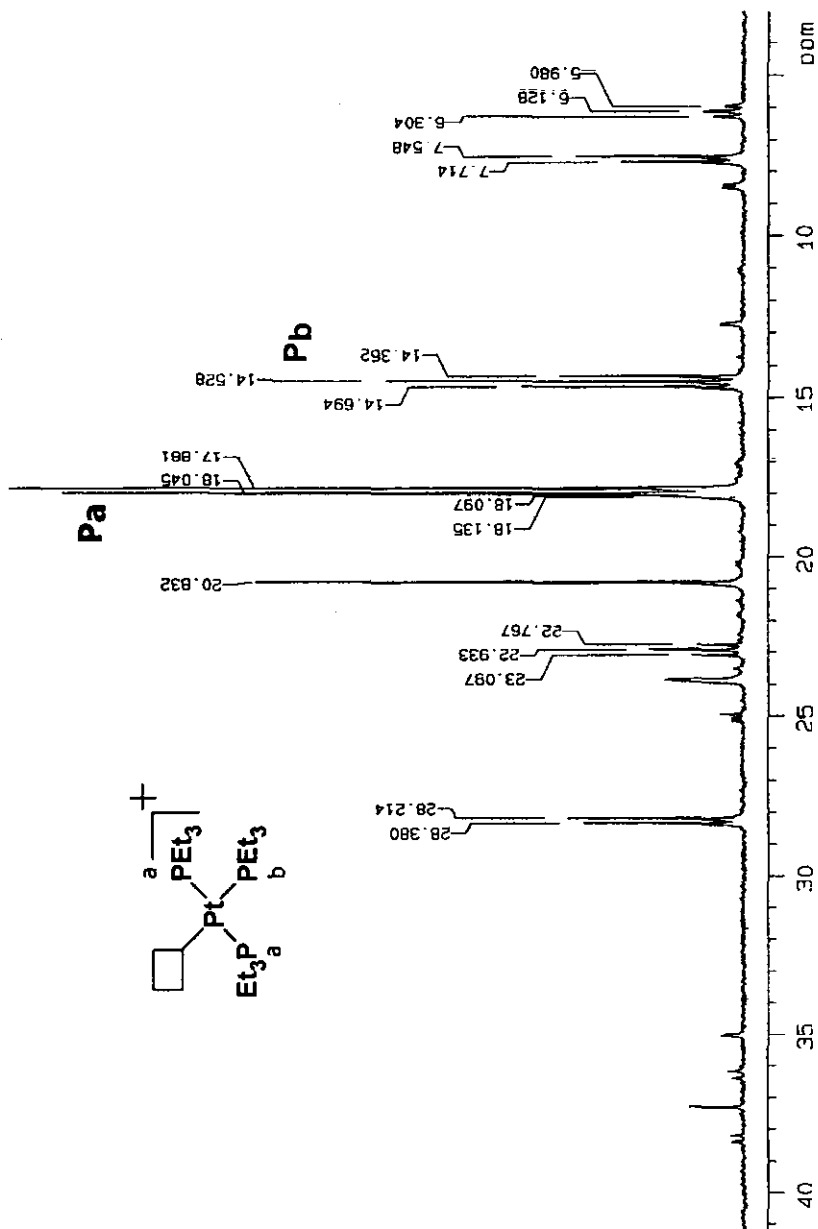


Figura 16. Espectro de RMN ^{31}P del Compuesto A

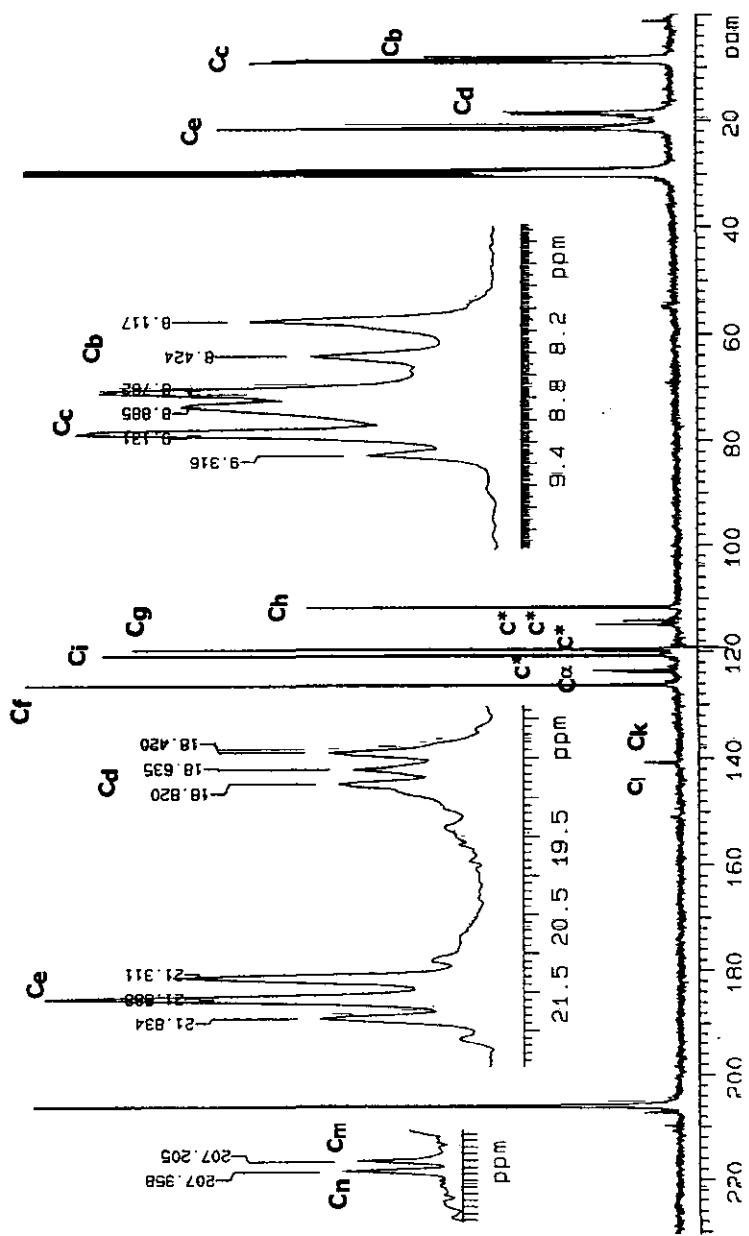


Figura 17. Espectro de RMN ^{13}C del Compuesto A

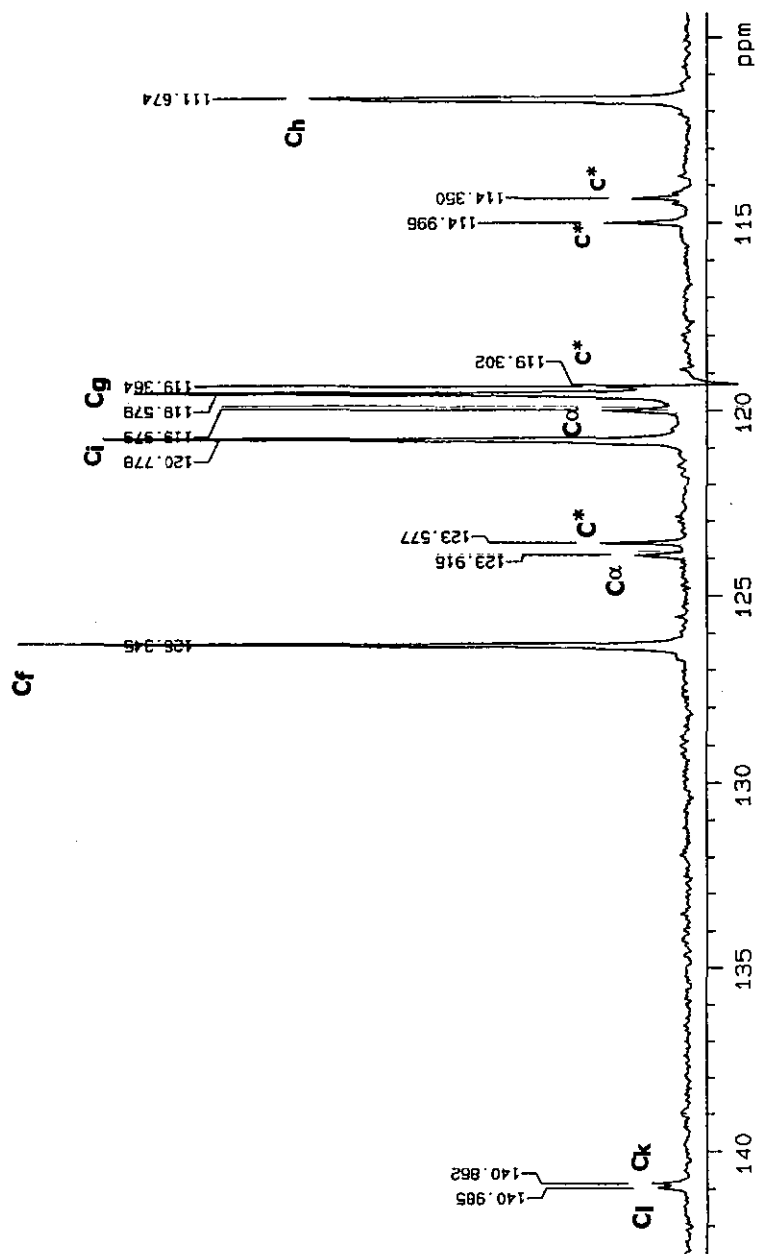


Figura 18. Espectro de RMN ^{13}C del Compuesto A. Ampliación zona aromática

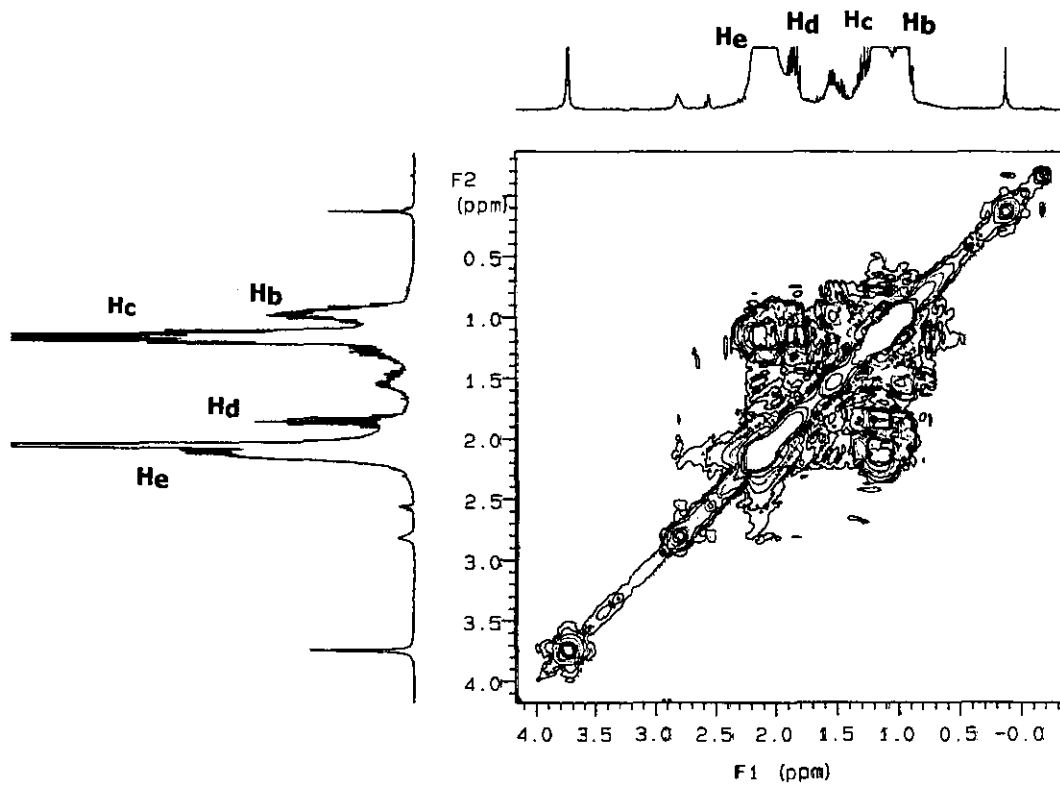


Figura 19. Espectro de RMN-2D, COSY del Compuesto A. Zona alifática

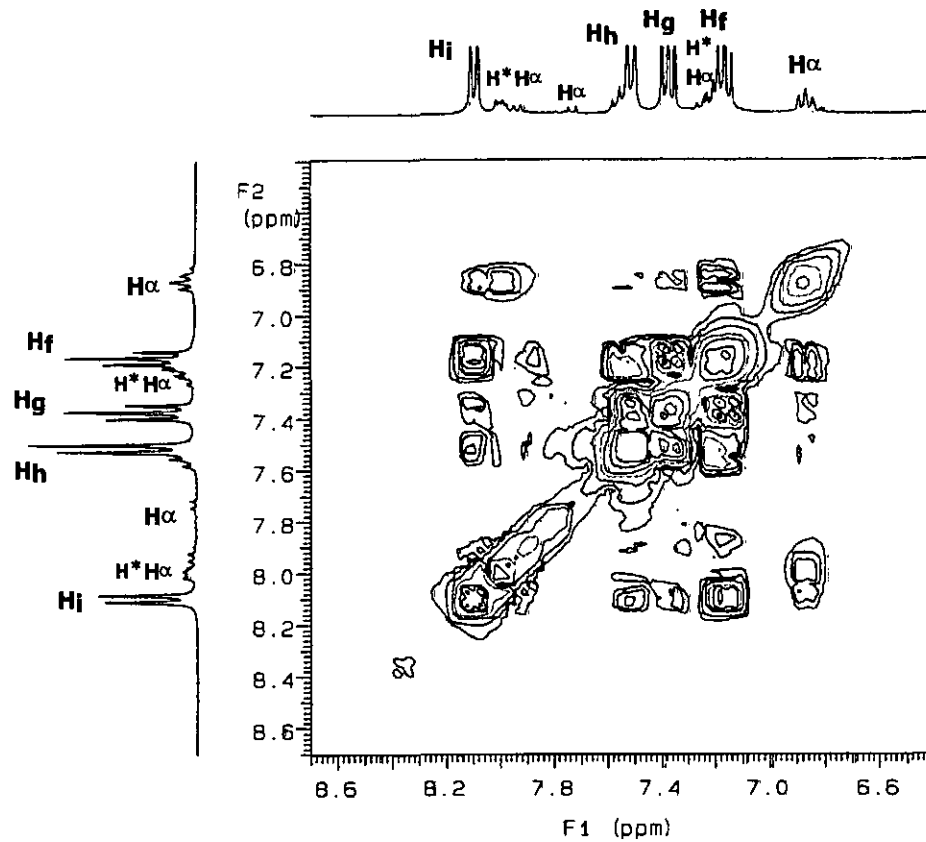
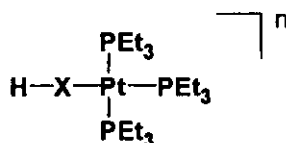
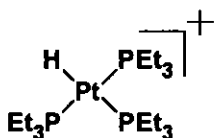


Figura 20. Espectro de RMN-2D, COSY del Compuesto A. Zona aromática

la posibilidad de una contaminación desde la síntesis del *trans*-[PtH(C₁₂H₈N)(PEt₃)₂] queda descartada, pues en los espectros de este compuesto no aparecen rastros de ligante libre.

- En el espectro de ³¹P hay una señal en 20.8 p.p.m. de considerable intensidad que no está acoplada a platino y que se considera como un producto de descomposición.
- H_a es una señal del nuevo compuesto. De ésta y, en conjunto con el espectro de ³¹P, se deduce que este protón ve a dos fósforos equivalentes en posición *cis* y un fósforo *trans* a él. Y todos ellos acoplados a Pt (por la existencia de los satélites). Es decir, se pueden tener sistemas del siguiente tipo:



donde X es un átomo o conjunto de átomos que permita tener geometría semejante.

- H_b, H_c, H_d y H_e son los hidrógenos de los metilos y metilenos de las fosfinas. Con ayuda del espectro de COSY (figura 19), se concluye que existe una correlación entre b y d, es decir, corresponden a los hidrógenos de la fosfina en *trans*. Mientras que las otras dos señales pertenecen a las fosfinas en *cis*.
- En ¹³C las señales arriba de 200 ppm confirman la existencia de un carbonilo metálico.
- En la zona de aromáticos, a pesar de que hay una gran cantidad de señales. Se pueden clasificar en dos grupos: aquellas que tienen una mayor intensidad y multiplicidad claramente definida; y aquellas que no tienen un sistema de primer orden

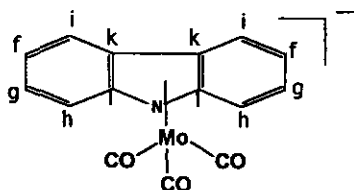
(de menor intensidad). Si se observa con cuidado el espectro de ^{13}C , aparecen 12 señales en la zona de aromáticos (cuatro intensas y ocho más pequeñas). Si de estas se descartan aquellas que pueden pertenecer al carbazol y al complejo de partida (con ayuda de tablas³⁶ y los resultados de la sección anterior), restan sólo las cuatro señales intensas y dos débiles, y ninguna de ellas presenta satélites de Pt.

Al analizar el espectro de COSY (figura 20) de la zona aromática, se observa que las señales de mayor intensidad marcadas como H_r , H_g , H_h y H_i correlacionan sólo entre sí. Es decir, ninguna de las señales marcadas con H^a o H^b interactúa con las antes mencionadas.

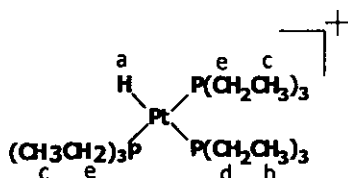
Con base en el razonamiento que se ha seguido hasta el momento se tienen las siguientes piezas claves del compuesto: probabilidad de que sea un compuesto iónico; sólo hay cuatro tipos de protones diferentes en la zona aromática; los carbonos cuaternarios del nuevo compuesto deben tener un tiempo de relajación grande y tener ambientes químicos muy similares (por la baja intensidad de sus señales y su desplazamiento químico, respectivamente); el sistema aromático no cambió de manera importante (al compararse con el de partida); por los datos de IR, los carbonilos deben estar unidos a un sistema que retrodone densidad electrónica en forma importante y/o existir como carbonilos puente; y, aparentemente, no hay acoplamiento a Pt de ninguno de los carbonos del heterocido aromático.

Al conjuntar estos resultados, se sugiere que el molibdeno puede estar coordinado al carbazolo, pero que esta coordinación tiene que ser η^5 al anillo que contiene el

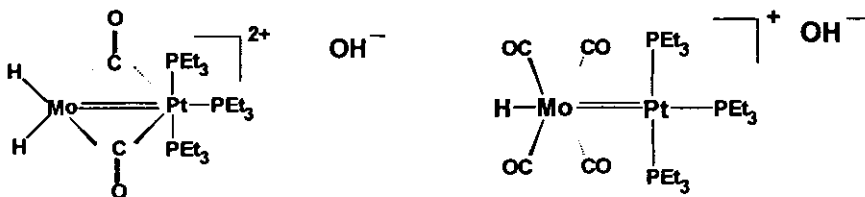
heteroátomo, para que los dos anillos extremos sigan siendo simétricos y no se hayan modificado grandemente, pero sí el ambiente magnético de los cuaternarios. Es decir, se tendría una estructura del tipo:



donde el contraión sería:



Por último, hay una posibilidad que no se ha considerado al plantear las anteriores propuestas y ésta es que lo que se observa de aromáticos sean productos de descomposición y/o impurezas. Es decir, que el compuesto que se pretende caracterizar no contenga carbazoylo o una fracción derivada de este fragmento. Algunas estructuras de este estilo, que cumplan con la regla de los 16 y 18 electrones y con las posibles geometrías de estos dos metales son:



Es importante aclarar que se escoge como contraión al hidroxilo porque en los espectros de protón de A, B y C se observa un singulete en 4 p.p.m. que no tiene carbono asociado y que puede corresponder a un OH.

En los casos de B y C, es decir, los derivados que contienen indol y pirrol. Se tienen los mismos patrones en RMN, por lo que el análisis es idéntico que para el compuesto A. Por ello, sólo se presentarán las tablas de resultados a continuación. Los espectros pueden consultarse en el anexo (figuras 31-40, p.p. 92-101).

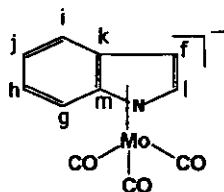
Compuesto B

→ RMN en acetona d_6 :

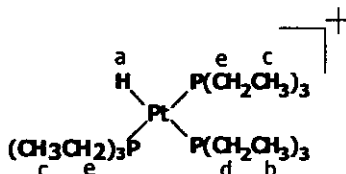
De los espectros en una dimensión:

^1H				
Protón	Desplazamiento (p.p.m.)	Multiplicidad	Constante de Acoplamiento	Integración
H _a	1.00	Multiplete	-	9
H _b	1.20	Multiplete	-	18
H _c	1.90	Multiplete	-	6
H _d	2.10	Multiplete	-	12
H _e	3.8	Singulete	-	1
H _r	6.0 y 7.8	Varios Multipletes	-	6
^{31}P				
P _a	19.9	Doblete	$^2J_{\text{p-p}} = 20.1 \text{ Hz}$	
P _b	16.5	Triplete	$^1J_{\text{p-p}} = 2528.4 \text{ Hz}$ $^1J_{\text{p-p}} = 20.1 \text{ Hz}$ $^1J_{\text{p-p}} = 2045.0 \text{ Hz}$	
^{13}C				
C _a	8.3	Multiplete	-	
C _b	8.5	Multiplete	-	
C _c	21.3	Multiplete	-	
C _d	21.8	Multiplete	-	
C _e	102.2	Singulete	-	
C _f	112.1	Singulete	-	
C _g	119.8	Singulete	-	
C _h	121.0	Singulete	-	
C _i	121.9	Singulete	-	
C _j	125.4	Singulete	-	
C _k	129.0	Singulete	-	
C _m	144.5	Singulete	-	
C _n	209.9	Singulete	-	

Por lo que la estructura propuesta, que contienen a la especie aromática sería:



cuyo contraíón sería:



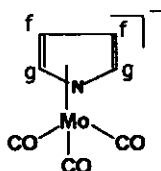
Compuesto C

→ RMN en acetona d_6 :

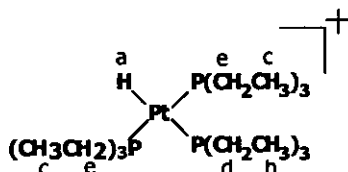
^1H				
Protón	Desplazamiento (p.p.m.)	Multiplicidad	Constante de Acoplamiento	Integración
H_a	-6.3 a -5.7	Doblete tripleteado	$J_{\text{H-Pcis}} = 16.1 \text{ Hz}$ $J_{\text{H-Ptrans}} = 157.6 \text{ Hz}$	
H_b	1.0	Multiplete	-	9
H_c	1.1	Multiplete	-	18
H_d	1.7	Multiplete	-	12
H_e	1.9	Multiplete	-	6
H_f	5.8	Singulete	-	2
H_g	6.4	Pseudo triplete	$^2J_{\text{PH}} = 16.8 \text{ Hz}$	2
^{31}P				
P_a	18.1	Doblete	$^2J_{\text{P-P}} = 20.2 \text{ Hz}$ $^1J_{\text{Pt-P}} = 2506.5 \text{ Hz}$	
P_b	14.7	Triplete	$^1J_{\text{P-P}} = 20.0 \text{ Hz}$ $^1J_{\text{Pt-P}} = 2004.9 \text{ Hz}$	
^{13}C				
C_b	8.4	Multiplete		
C_c	8.6	Multiplete		
C_d	14.7	Multiplete		
C_e	15.2	Multiplete		

¹³ C			
C _f	106.4	Pseudo triplete	² J _{PC} = 37.3
C _g	125.3	Pseudo triplete	¹ J _{PC} = 30.2 Hz
C _h	204.7	Singlete	

La estructura que contiene la fracción aromática sería:



cuyo contraión sería:



En este punto, es conveniente notar que:

- De estos resultados se ve que los tres sistemas son muy similares. La única diferencia está en la zona aromática. En el compuesto B, como el ligante aromático es el más asimétrico de los tres, las señales son más complicadas. Sin embargo, al comparar con el del hidruro de partida (figura 26, pág. 87) se observa que las más intensas son de un sistema semejante y que están acopladas entre sí (COSY).
- Los hidruros de los nuevos compuestos poseen tiempos de relajación cortos y por ello, o no se observan (compuesto B) o apenas se observa la señal principal (compuesto C).

- Si se tuviera la estructura coordinada π^5 al heterociclo, la estabilidad del compuesto disminuye en el sentido carbazolo>indoilo>pirroilo. A tal punto, que en el caso del pirrol, sólo se observa en la parte aromática, el hidruro de partida.
- En ambos casos, eventualmente los compuestos también podrían ser especies que no contengan fragmentos aromáticos, cuyas estructuras serían como las que se muestran en la página 58.

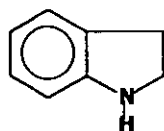
Finalmente, aunque efectivamente no se logró formar el metalacido en ninguno de los casos, si no se formaron los compuestos heterobinucleares, conteniendo un fragmento areno, la hipótesis esencial no ha sido invalidada. Es decir, que otra estrategia para abordar el problema sería formar los compuestos tipo areno con el hexacarbonilmolibdeno u otro compuesto similar; posteriormente caracterizarlos, una vez que se tiene la certeza de que en efecto este sistema probar la reactividad con Pt(0). Esto es, porque de los estudios realizados hasta el momento, el ataque nucleofílico del Pt(0) tiene una mayor velocidad de reacción. Por lo que no es necesario inducir su formación con radiación UV o calor, con lo que se elimina variables.

iii. Intentos de HDN

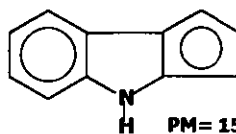
Desafortunadamente, los dos primeros intentos para hidrogenar y/o hidrogenitrificar el carbazol (ver iv.1 y iv.2 en el capítulo III) resultaron inútiles. En todos los casos lo que se obtuvo fue el carbazol libre; como un 90% del complejo eliminó al ligante aromático. De esto se concluye que en las condiciones de trabajo, la activación del enlace N-H del anillo aromático fue insuficiente para lograr alguna activación o reactividad adicional, pues el Pt no pudo realizar un ataque nucleofílico en el carbono adyacente para formar el metalacido ni crear un enlace agóstico con los átomos de N y C α .

Además, también se observó que en las condiciones de trabajo estos dos sistemas son incapaces de hidrogenar la molécula para posteriormente hidrogenitrificarlo, ya que no se formó ningún producto que pudiera sugerir este tipo de reacción.

En el último ensayo (ver inciso iv.3 en la sección experimental, pág. 79), se obtuvieron resultados más alentadores. Cuando la presión inicial fue de 300 psi, sólo se formó el *trans*-[PtH(C₁₂H₈N)(PET₃)₂]; sin embargo, cuando la presión inicial fue de 600 psi, el análisis de la mezcla de reacción muestran dos picos diferentes al carbazol (aunque en menor proporción 10:1 que el último), y cuyos espectros de masas (figuras 21 y 22) indican iones moleculares de 119 y 153 m/z. En decir, que se podrían tener productos como:



PM= 119 g/mol



PM= 154 g/mol

Aunque estos compuestos contienen aún el nitrógeno, se logró la hidrogenación y/o fragmentación del carbazol en el anillo aromático; las especies hidrogenadas han sido propuestas como intermediarios en procesos de HDN. A pesar de que se tendrían que realizar varias pruebas más para estudiar la reactividad de estos sistemas, todo parece indicar que tanto el aumento de presión de H_2 como la interacción con el complejo metálico favorecen la hidrogenación y/o fragmentación del anillo aromático. Es decir, del primero de estos ensayos se observa que la formación del hidruro metálico está totalmente favorecida. La pregunta entonces sería ¿si se genera el mismo complejo por qué al elevar la presión cambian los productos? Esto tal vez sea por el conjunto de dos situaciones: al aumentar la presión de H_2 se desplaza el equilibrio en dirección de los productos hidrogenados (Le Chatelier) y la generación de la especie nucleofílica que se crea *in situ*, aunque es $Pt(0)$, $Pt(PEt_3)_2$, se ve favorecida por la formación de cloruro de sodio. Este nuevo nucleófilo tiene una fosfina menos y por tanto posee tanto un sitio de coordinación libre como mayor avidez por especies electrofílicas. Es decir, que bajo estas condiciones la activación del anillo aromático es posiblemente más favorable.

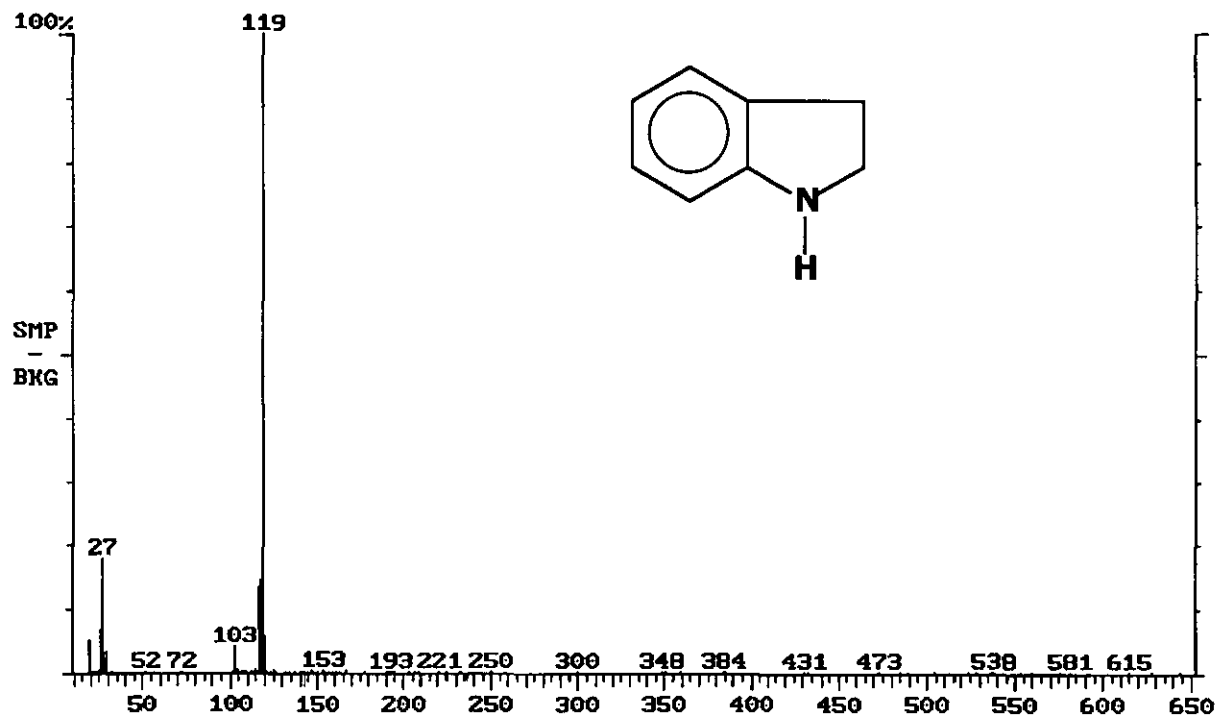


Figura 21. Espectro de masas de la fracción I

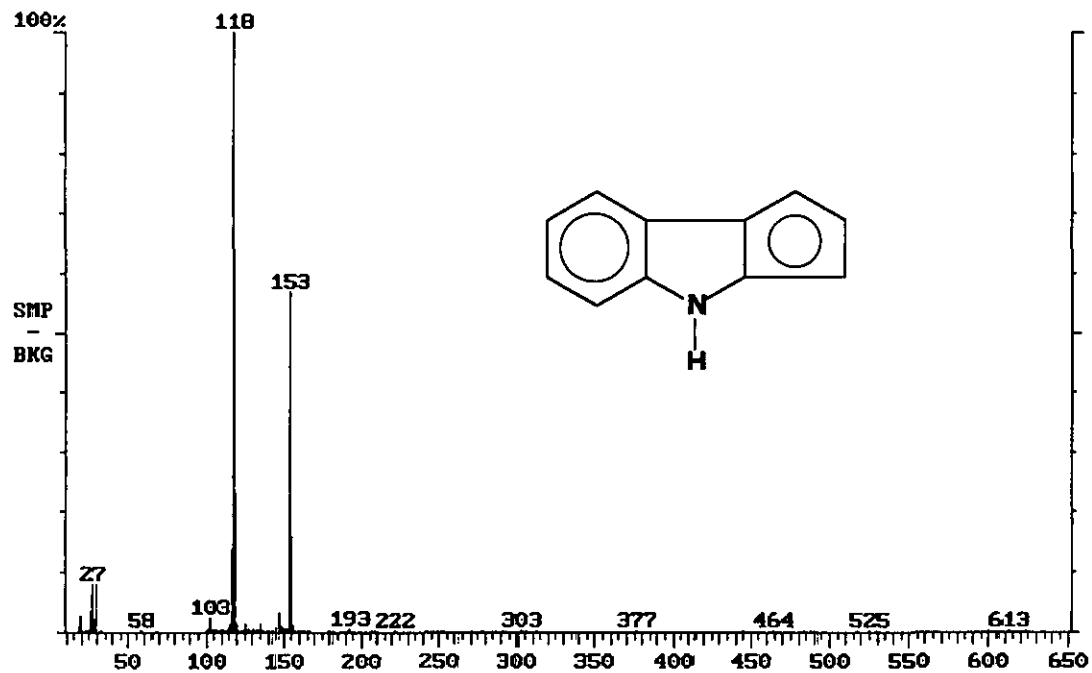


Figura 22. Espectro de masas de la fracción II

CONCLUSIONES

- La interacción de Pt(0), [Pt(PEt₃)₃], con carbazol, indol y pirrol activa a las especies orgánicas pero no en el enlace C-N, sino en el N-H. Esta situación puede deberse a: que por una parte, el *traslape* entre los orbitales del nitrógeno con el metal no es lo suficientemente eficiente como para favorecer la formación del metalacido y que por otra, el enlace C-N (aromático) es lo bastante fuerte como para que su ruptura posea una alta energía de activación.
- Los compuestos η¹-N no conducen a HDN ni a hidrogenaciones en las condiciones ensayadas, mostrando en la mayoría de los casos reversibilidad. Sólo en un caso (al utilizar [PtCl₂(PEt₃)₂], Na e H₂ a 600 psi), se vislumbra una posible reactividad que conduce a hidrogenación.
- Con respecto a la reactividad de los complejos *trans*-[PtH(C_xH_yN) (PEt₃)₂] con MoCO_x, sólo aquellos ensayos en los que se utiliza radiación UV presentan la formación de un complejo. Lo cual puede ser explicado como: la formación de compuestos iónicos que contengan o no fragmento aromático como se discutió en la sección anterior. Por lo que cabe remarcar, que es conveniente tratar de formar el metalacido utilizando otra estrategia (como sintetizar el compuesto areno primero y luego probar su reactividad ante un nucleófilo).

CAPÍTULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se efectuaron bajo atmósfera de argón, se siguieron las técnicas estándar Schlenk; tomando todas las precauciones necesarias para eliminar totalmente la humedad y el aire, flameando el equipo a utilizar y purgando con una línea de vacío/gas.

Los disolventes deuterados para RMN eran Aldrich; y en caso necesario se secaron con malla molecular No. 4. El pirrol, indol, carbazol y hexacarbonilmolibdeno eran marca Aldrich; con excepción del pirrol (se destiló), todos se usaron tal como se recibieron. Todos los demás reactivos utilizados eran grado técnico.

Los disolventes utilizados se secaron previamente con Na° y se destilaron bajo argón en el momento de su uso. A menos que se indique, las evaporaciones se realizaron con vacío, en la línea, y las filtraciones se hicieron bajo flujo de argón.

Las pastillas de KBr y las películas de IR se corrieron en un espectrómetro Perkin-Elmer PE-1710 FT. Los estudios de RMN se realizaron en equipos VarianVXR-300. En los espectros de masas, el método de ionización fue FAB+ y la introducción de la muestra fue directa. Los cromatogramas se obtuvieron en un equipo Varian Saturn 3 GC/MS (acoplado a masas). Y el reactor que se utilizó es marca Parr con una capacidad de 300 mL.

Finalmente, cabe mencionar que para poder caracterizar los compuestos obtenidos se utilizaron las siguientes técnicas: RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en una dimensión, y

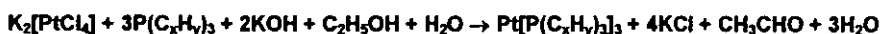
ocasionalmente en dos; infrarrojo; espectroscopia de masas y análisis elemental. En uno de los compuestos se obtuvo la estructura correspondiente por difracción de rayos X de cristal único. En aquellos casos en los cuales era necesario tener más elementos para poder proponer una estructura se determinó la conductividad y el peso molecular por osmometría, ambos en acetona.

i. Materias primas

i.1 Síntesis de $[Pt(PEt_3)_3]$ y $[Pt(PMe_3)_3]$

La preparación de ambas fosfinas se hizo en base a un método publicado anteriormente⁴⁰.

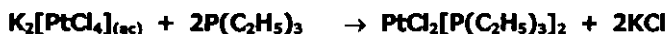
La ecuación general y el procedimiento experimental son:



donde $x=1$, $y=3$ para $P(Me_3)_3$ y $x=2$, $y=5$ para $P(Et_3)_3$.

A una disolución etanol-agua 30:1 (31 mL) con 0.7 g (12.5 mmol) de hidróxido de potasio, se le agregan 20 mmol de fosfina (3.0 mL en el caso de trietilfosfina y). Se adiciona gota a gota 10 mL de una disolución 0.15 g/mL (3.61 mmol) de tetracloroplatinato de potasio. Se deja con agitación constante a temperatura ambiente durante una hora. Se coloca a reflujo por tres horas continuando la agitación. Se evapora la mezcla de reacción. El residuo aceitoso se lava con tres porciones (de 10 mL c/u) de tolueno destilado. El filtrado es ya el producto deseado.

i.2 Síntesis de $\alpha/s-[PtCl_2(PEt_3)_2]$

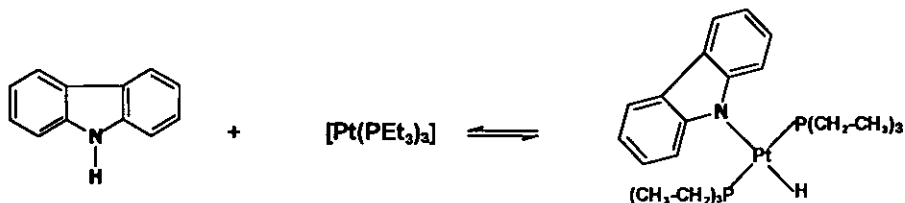


Se agregan 1.5 mL (20 mmol) de trietilfosfina a una disolución de 0.15 g/mL (3.61 mmol)

de $K_2[PtCl_4]$ en agua bajo atmósfera de argón. Se calienta la mezcla en baño de vapor hasta que se disuelva el sólido rosa y se forme un sólido amarillo (*trans*- $[PtCl_2(PEt_3)_2]$). El sólido se filtra, se lava con agua y se seca al vacío. Después este producto se agrega a 20 mL de pentano (que contenga una gota de trietilfosfina). Finalmente, se separa el sólido blanco, el cual es el compuesto deseado.

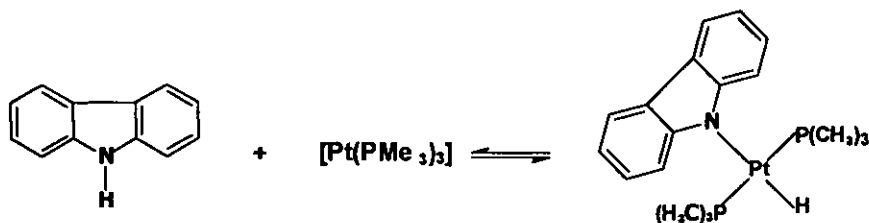
ii. Interacción de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con carbazol, indol y pirrol

ii.1 Con carbazol



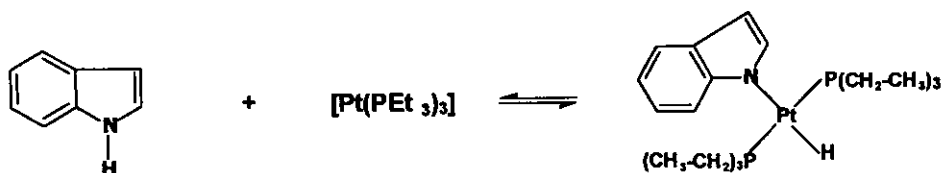
Se colocaron 1.21 mmol de (0.7g) $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con 0.97 mmol de (0.17 g) carbazol. Se agitó la reacción a temperatura ambiente durante dos horas, en 10 mL de tolueno. Después de concluido el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente en la línea a vacío. El sólido que se obtuvo se lavó con hexano (6 lavados de 5 mL c/u) en baño hielo agua-acetona. El compuesto se secó a vacío. El compuesto se cristalizó de tolueno/hexano.

Adicionalmente, a esta síntesis se realizó otro experimento en el que en vez de utilizar $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, se utilizó $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_3]$.



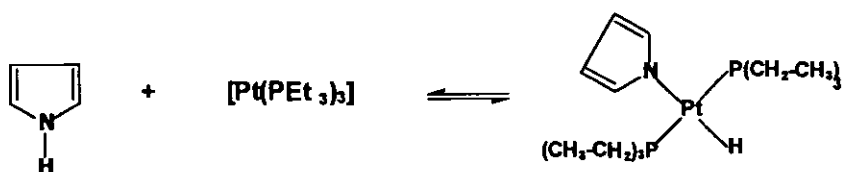
En éste, se colocaron las mismas moles de fosfina (0.4g) y carbazol (0.17g), pero se agitó durante 17 horas a 100°C . Después se evaporó y se lavó con acetona (2 x 5 mL); posteriormente, se secó a vacío. El compuesto se cristalizó de acetonitrilo.

ii.2 Con indol



Se colocaron 1.25 mmol (0.7 g) de $[Pt(PEt_3)_3]$ con 1.01 mmol (0.12 g) de indol. Se agitó la reacción a temperatura ambiente durante dos horas, al abrigo de la luz, en 10 mL de tolueno. Después de transcurrido el tiempo de reacción se evaporó el disolvente y se calentó a vacío durante cuatro horas y media, con el objeto de sublimar el óxido de fosfina. El producto obtenido se lavó con hexano (6 lavados de 5 mL c/u) en baño hielo seco-acetona. Y se secó a vacío por ocho horas.

ii.3 Con pirrol



Se colocaron 1.01 mmol (0.55 g) de $[Pt(PEt_3)_3]$ con 0.88 mmol (0.06 g) de pirrol. Se agitó la reacción a 70-75°C durante 6 hr 15 min, al resguardo de la luz, en 10 mL de tolueno. Después de transcurrido del tiempo de reacción se evaporó el disolvente a vacío; el líquido obtenido se calentó a vacío a 70°C para eliminar el óxido de fosfina. El producto se lavó con hexano (6 lavados de 5 mL c/u), en baño hielo seco-acetona. Se obtuvo un líquido café, que fue secado a vacío por siete horas.

iii. Interacción de *trans*-[PtH(C_xH_yN)(PEt₃)₂] con Mo(CO)₆

iii.1 Con radiación UV

En este caso la técnica fue la misma. Se colocaron 0.1 mmol (0.06 g, 0.055g y 0.05g de *trans*-[PtH(C₁₂H₈N)(PEt₃)₂], *trans*-[PtH(C₈H₆N)(PEt₃)₂] y *trans*-[PtH(C₄H₄N)(PEt₃)₂], respectivamente) del hidruro metálico correspondiente con 0.2 mmol (0.053 g) de [Mo(CO)₆], ambos reactivos se disolvieron a temperatura ambiente en 15 mL de heptano seco. Posteriormente, se irradió la mezcla con luz UV con agitación constante durante 1 hora 20 minutos. Durante este tiempo se obtiene un precipitado colorido (amarillo en el primer caso y café en los otros dos), el cual se filtró y se lavó con heptano (3 lavados de 3 mL c/u). El compuesto se secó a vacío durante 7 horas aproximadamente.

iii.2 Térmica

Se realizaron dos tipos de experimentos para tratar de formar el compuesto tipo areno. El primero de ellos fue colocar las mismas cantidades de hidruro y carbonilo metálico en heptano, pero en vez de utilizar la lámpara de luz UV, se calentó a 150°C. El otro fue una ligera modificación, pues aunque también se utilizó energía térmica en vez de utilizar el [Mo(CO)₆], se usó un solvato, el [Mo(MeCN)₃(CO)₃]. Este se preparó poniendo el hexacarbonilo de molibdeno en un exceso de acetonitrilo (el MeCN fue el disolvente) y calentándose durante seis horas. En ninguno de los dos casos se obtuvo un resultado interesante o producto aislable.

iv. Intentos de HDN

iv.1 Reactividad de *trans*-[PtH(C₁₂H₈N)(PEt₃)₂] con H₂

Se colocaron 85.6 mg (0.14 mmol) de *trans*-[PtH(C₁₂H₈N)(PEt₃)₂] y 60 mL de THF (tetrahidrofurano) en el reactor. La presión inicial de H₂ fue de 300 psi y la temperatura se fijó a 100°C. Se dejó la reacción con agitación constante durante 20 horas. Una vez transcurrido el tiempo se tomó una muestra y se inyectó al cromatógrafo.

iv.2 Reactividad del compuesto A con H₂

Se colocaron 35 mg del complejo con 60 mL de disolvente. Se hicieron dos pruebas, una utilizando THF y la otra heptano. En ambos, la presión inicial de H₂ fue de 300 psi y la temperatura se fijó a 60°C. Se efectuó la reacción, con agitación constante durante 20 horas. Una vez transcurrido el tiempo se tomó una muestra y se inyectó en el cromatógrafo.

iv. 3 Reactividad de *cis*-[PtCl₂(PEt₃)₂] y carbazol con H₂

De este tipo se hicieron dos pruebas. En ambas se colocaron 100 mg (0.2 mmol) de *cis*-[PtCl₂(PEt₃)₂] con 67.7 mg (0.4 mmol) de carbazol y 4 g de Na^o en 80 mL de THF, se fijó la temperatura a 100°C y se mantuvo la agitación. La única diferencia fue que en una se cargó el reactor a una presión inicial de H₂ de 300 psi y en la otra a 600 psi. El tiempo de reacción fue de 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo se tomó una muestra y se inyectó en el cromatógrafo.

Referencias Bibliográficas

1. J.G. Speight, "The Chemistry and technology of petroleum", *Chemical Industries*, 3, N.Y., Marcel Dekker Inc., 1980.
2. Morrison y Boyd, "Química Orgánica", 5ª. ed., Addison-Wesley Iberoamericana, E.U.A., 1990, pág. 94.
3. J.G. Reynolds, *Chemistry & Industry*, agosto 1991, 570-574.
4. Sánchez-Delgado, *J.Mol.Cat.*, 1994, 86, 287.
5. R.J. Angelici, *Polyhedron*, Vol. 16, No. 18, 1997, 3073.
6. "BP World Energy Review". London, June 1991.
7. C. Bianchini y Andrea Meli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, 801-814.
8. J.G. Speight, "The Desulfurization of Heavy Oil and Residues". Dekker, 1981.
9. G.W. Castellan, "Fisicoquímica", 2ª. edición, Addison-Wesley iberoamericana, México, 1987, p.p. 877-878
10. K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", 3ª. edición, HarperCollins Publishers, Inc., EUA, 1987, p.p. 14-15, 245-246.
11. P. Powell, "Principles of organometalic Chemistry", Chapman and Hall, Reino Unido, 1988.
12. C. Master, "Homogeneous Transition-metal Catalysis", Chapman and Hall, Reino Unido, 1981, 5-21.
13. J.E. Huheey et al, "Inorganic Chemistry", 4ª. edición, HarperCollins College Publishers, E.U.A., 1993, 544-547, 688-690.
14. S. Sun, C.A. Dullaghan y D.A. Sweigart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 4493-407.
15. R.H. Crabtree, "The Organometalic Chemistry of the transition metals", John Wiley & Sons, 1988, 121-124, 142-147.
16. D.R. Katzer y R. Sivasubramanian, *Catal. Rev.-Sci.Eng.*, 1979, 20, 155-208.
17. A. Streitwieser y C.H. Heathcock, "Introduction to organic Chemistry", Macmillan, N.Y., 1976

18. M.J. Girgis y B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30, 2021-2058.
19. L. Vivier, V. Domínguez y G. Perot, *Journal of Molecular Catalysis*, 67, 1991, 267-275.
20. C.N. Satterfield et al, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 20, 1981, 54.
21. A. Olalde y G. Perot, *Applied Catalysis*, 13, 1985, 168.
22. R.H. Fish, E. Baralt y Hoon-Sik Kim, *Organometallics*, 1991, 10, 1965-1971
23. C. White, S.J. Thompson y P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, 1654-1661.
24. W.D. Jones, L. Dong y A.W. Myers, *Organometallics*, 1995, 14, 855-861.
25. S.D. Gray, D.P. Smith, M.A. Bruck y D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 13, 1992, 5462-5463.
26. K.J. Weller, S.D. Gray, P.M. Briggs y D.E. Wigley, *Organometallics*, 14, 1995, 5588-5597.
27. S.D. Gray, K.J. Weller, M.A. Bruck, P.M. Briggs y D.E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 1995, 10678-10693.
28. R.D. Adams y G. Chen, *Organometallics*, 11, 1992, 3510-3511.
29. R.D. Adams y G. Chen, *Organometallics*, 12, 1993, 2070-2077.
30. K. Hiraki y T. Matsunaga, *Organometallics*, 13, 1994, 1878-1885.
31. J.J. García, A. Arevalo, S. Capella, A. Chehata, M. Hernández, V. Montiel, G. Picazo, F. Del Río, R.A. Toscano, H. Adams y P.M. Maitlis, *Polyhedron*, 1997, Vol. 16, No. 18, 3185
32. J.J. García, A. Arevalo, V. Montiel, F. Del Río, B. Quiróz, H. Adams y P.M. Maitlis, *Organometallics*, 1997, Vol. 16, No. 14, 3216.
33. J.J. García y P.M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 12200
34. J.J. García, B.E. Mann, H. Adams, N.A. Bailey y P.M. Maitlis *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 2179.
35. D.S. Schonland, "Molecular Symmetry. An introduction to group theory and its uses in chemistry", D. Van Nostrand Company LTD, Gran Bretaña, 1965, 168-170.
36. E. Pretsch, T. Clerc, I. Seibl y W. Simon, Tablas para la elucidación de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, Ed. Alhambra, 2ª. edición, España, 1985, C135, C160, H265, H325 y H350

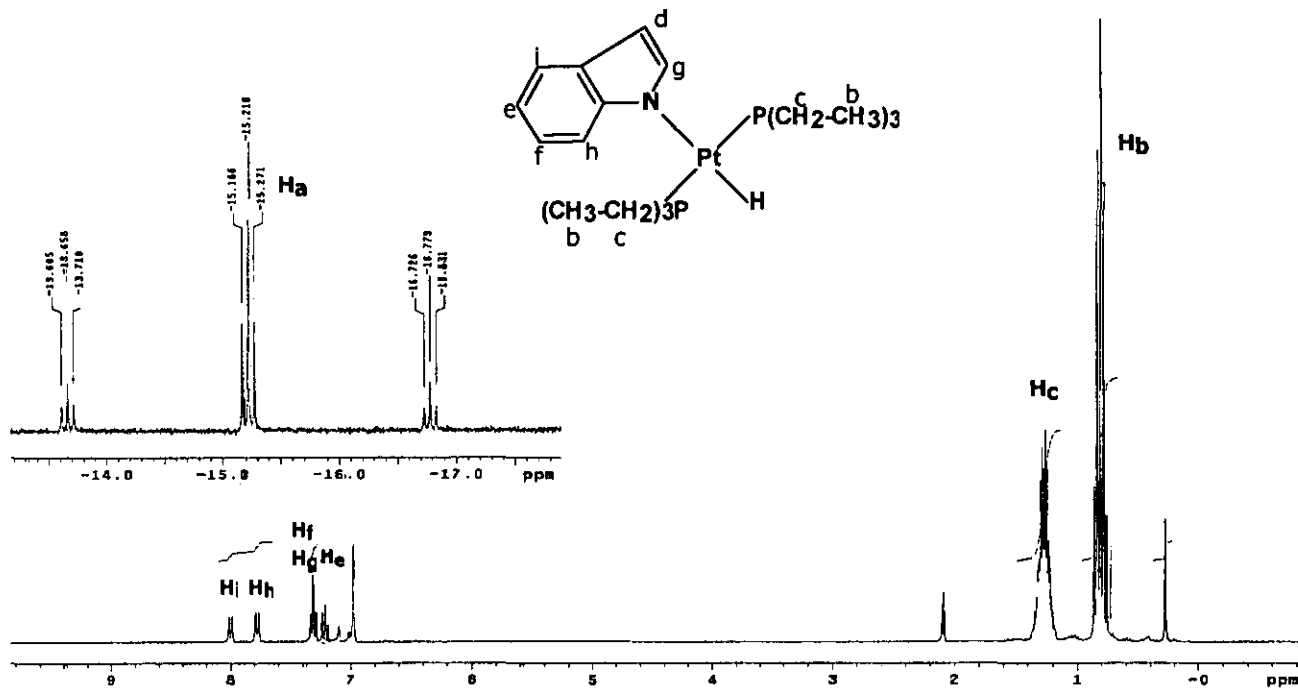
37. Y.T. Shah y D.C. Cronauer, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 20, 1979, 209-301.
38. C. Eshenbroich y A. Salzer, "Organometallics. A concise introduction", VCH, E.U.A., 1992, 231
39. J.J. García, H. Torrens, H. Adams, N.A. Bailey, A. Shacklady y P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 1529-1536.
40. T. Yoshida, T. Matsuda y S. Otsuka, *Inorg. Synth.* 1990, 28, 119.

**A
N
E
X
O**

ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNÉTICA

NUCLEAR E IR

Figura 23. Espectro de RMN ^1H del *trans*-[Pt(C₆H₆N)(PEt₃)₂] en tolueno-d⁸



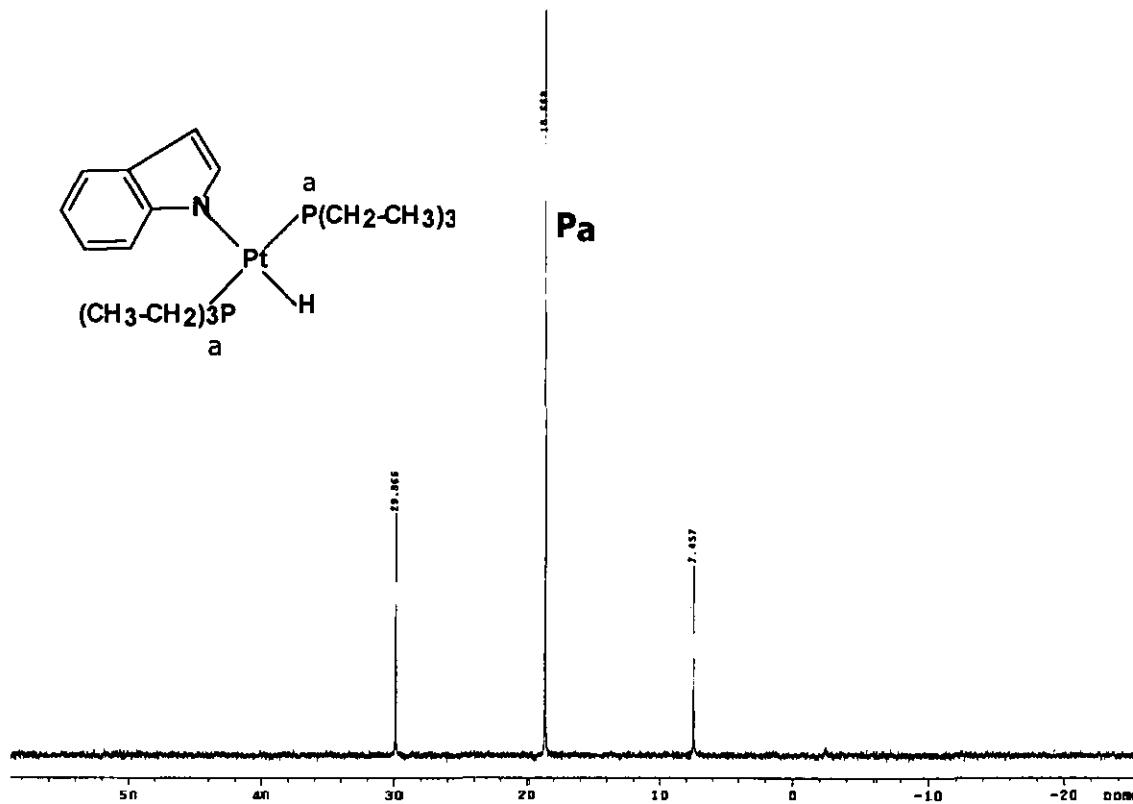
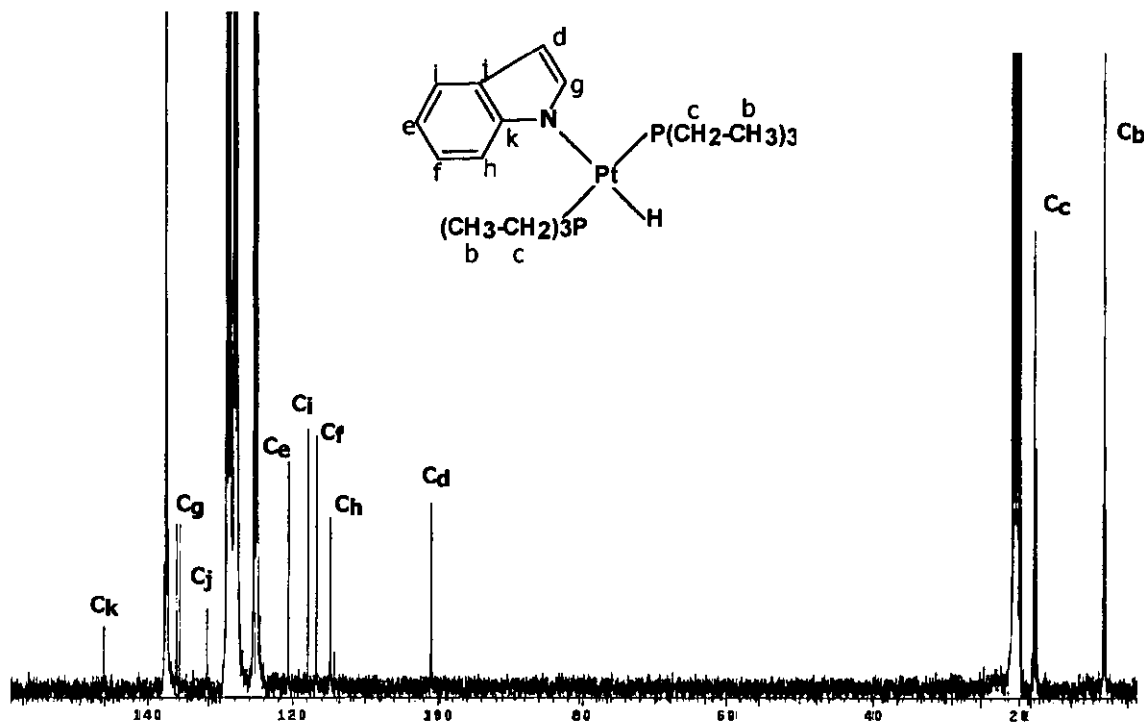


Figura 24. Espectro de RMN ^{31}P del $trans\text{-[PtH(C}_6\text{H}_6\text{N)(PEt}_3\text{)}_2\text{]}$

Figura 25. Espectro de RMN ^{13}C del *trans*-[PtH(C₈H₆N)(PEt₃)₂]



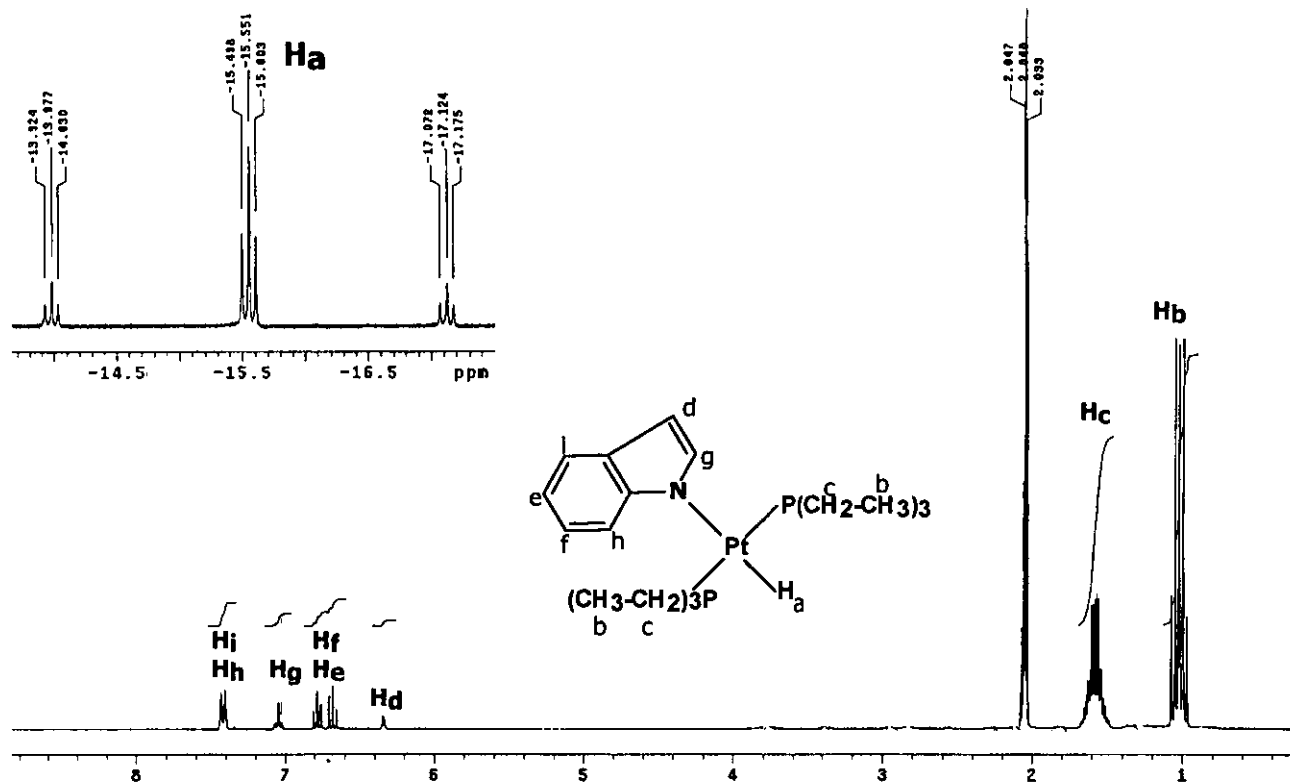


Figura 26. Espectro de RMN ^1H del $\text{trans-[PtH(C}_8\text{H}_5\text{N)(PEt}_3\text{)]}_2$ en acetona- d_6

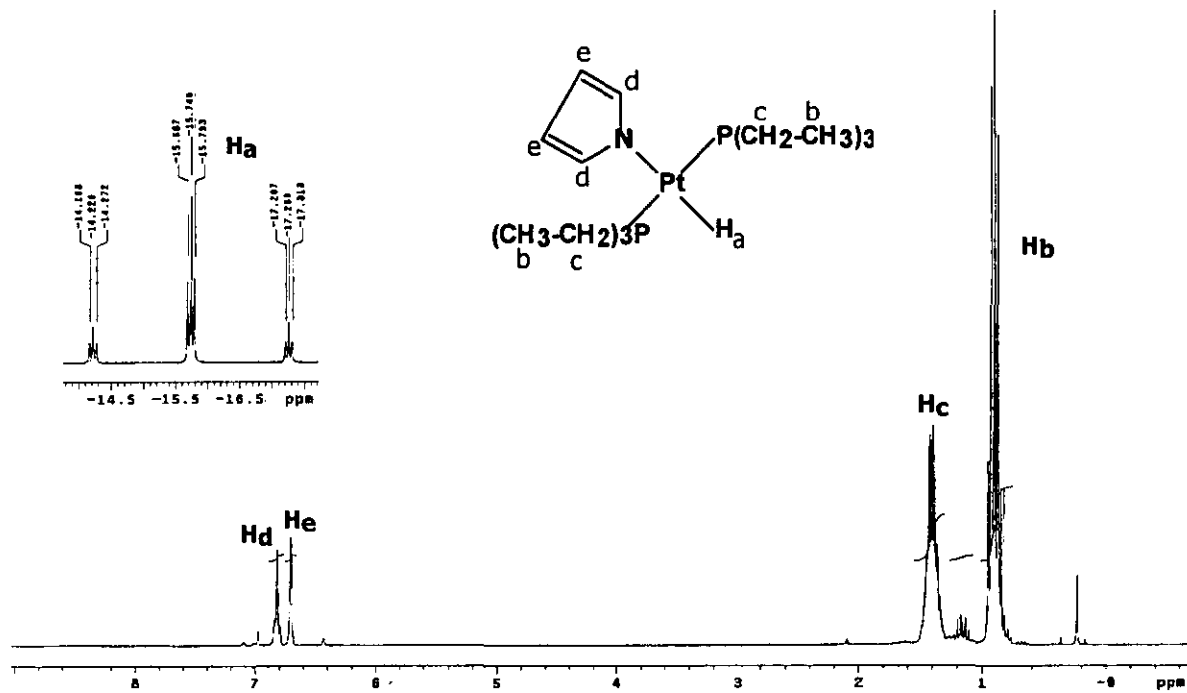


Figura 28. Espectro de RMN ^1H del $\text{trans}[\text{PtH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})(\text{PEt}_3)_2]$

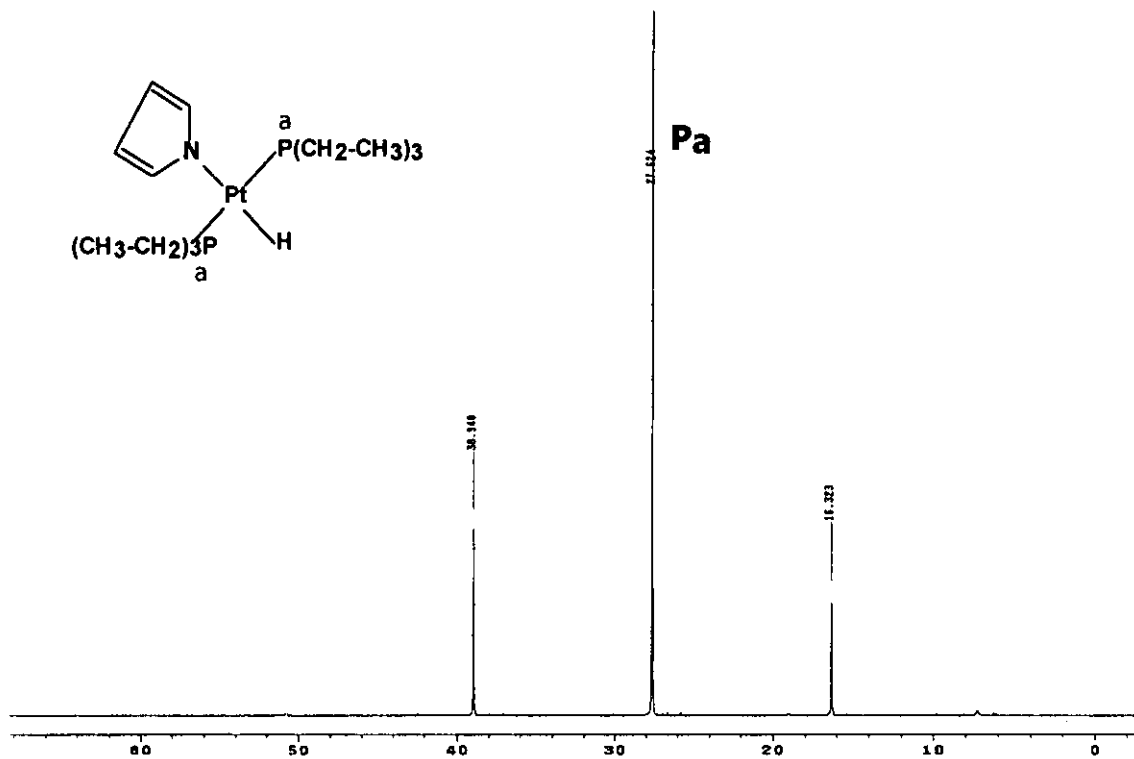


Figura 29. Espectro de RMN ^{31}P del $\text{trans-[PtH(C}_4\text{H}_4\text{N)(PEt}_3\text{)}_2\text{]}$

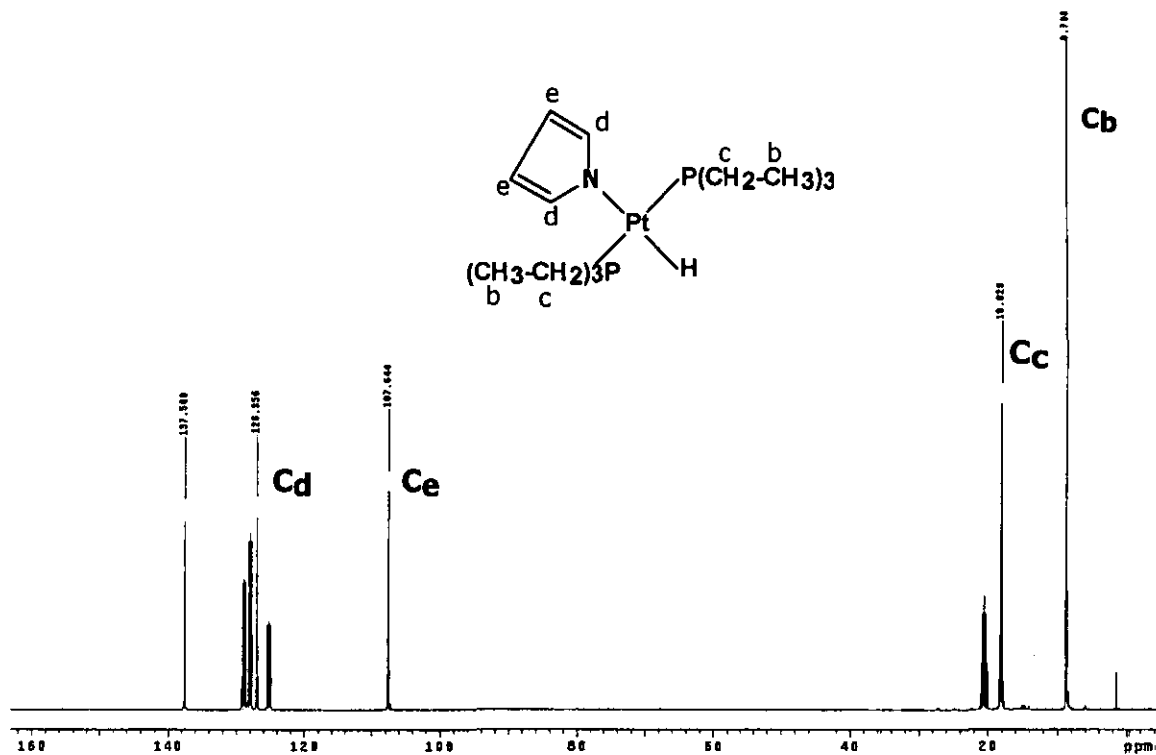


Figura 30. Espectro de RMN ¹³C del *trans*-[PtH(C₄H₄N)(PEt₃)₂]

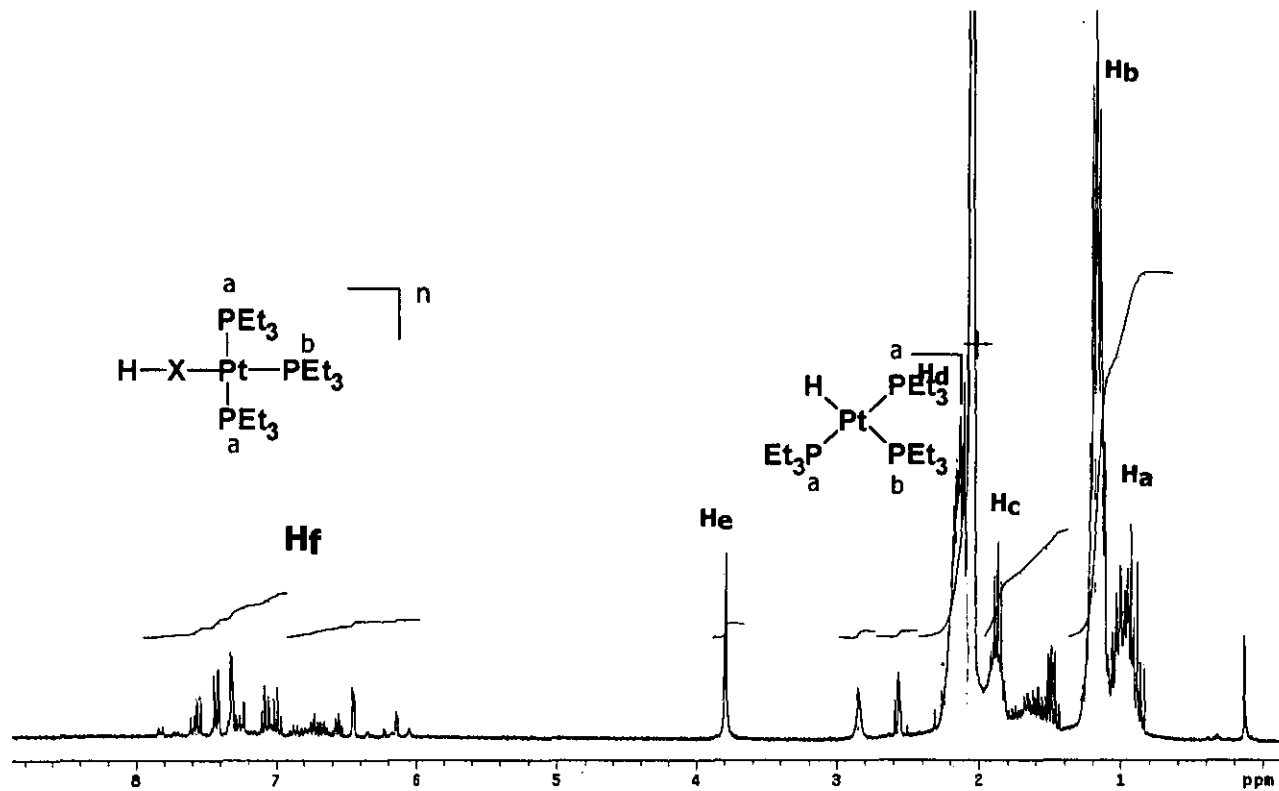


Figura 31. Espectro de RMN ^1H del Compuesto B

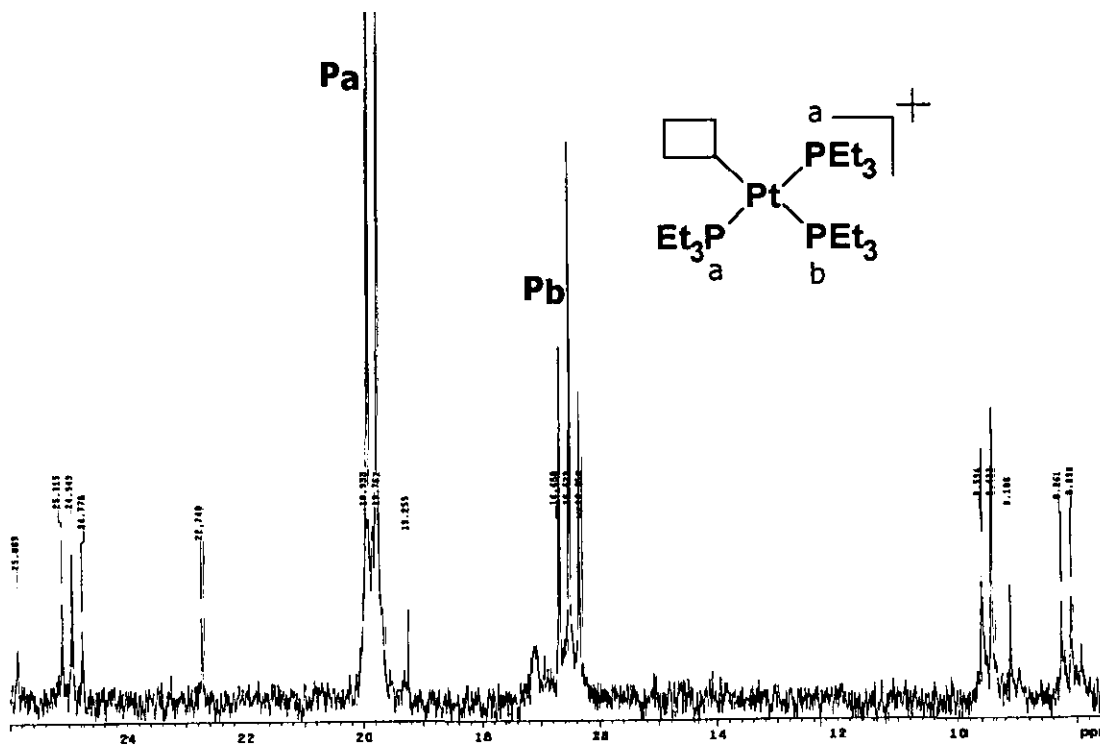


Figura 32. Espectro de RMN ^{31}P del Compuesto B. Ampliación de 9 a 31 ppm

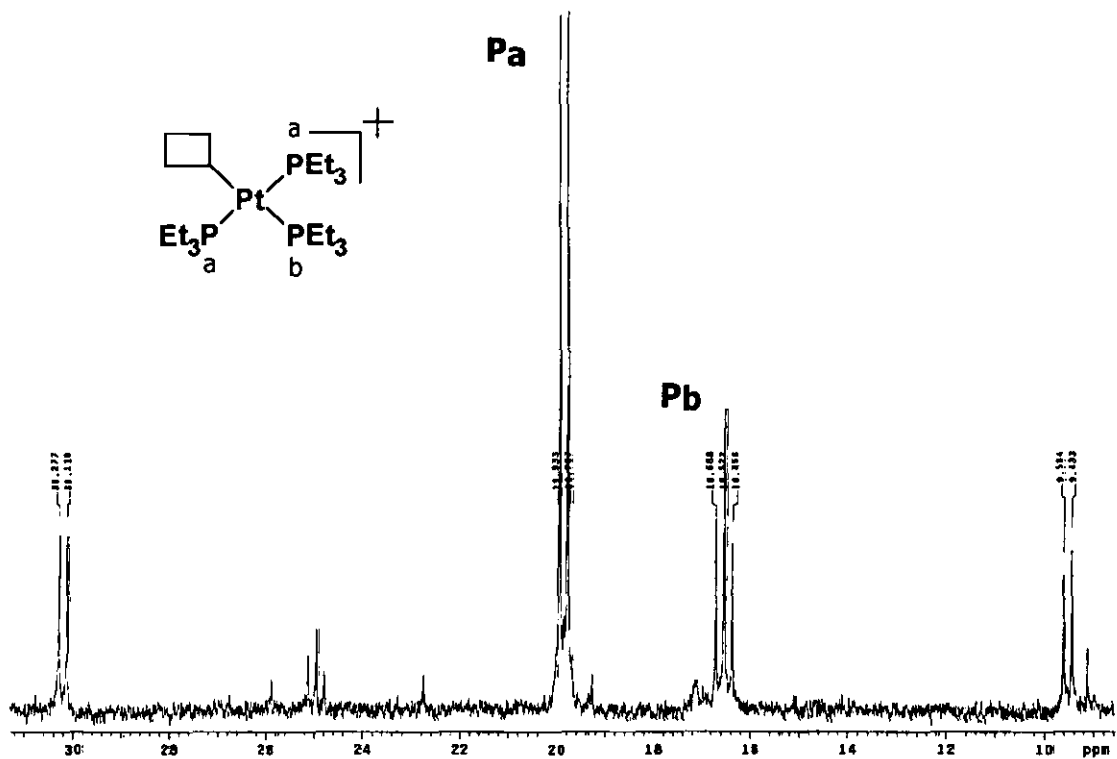


Figura 33. Espectro de RMN ^{31}P del Compuesto B. Ampliación de 8 a 26 ppm

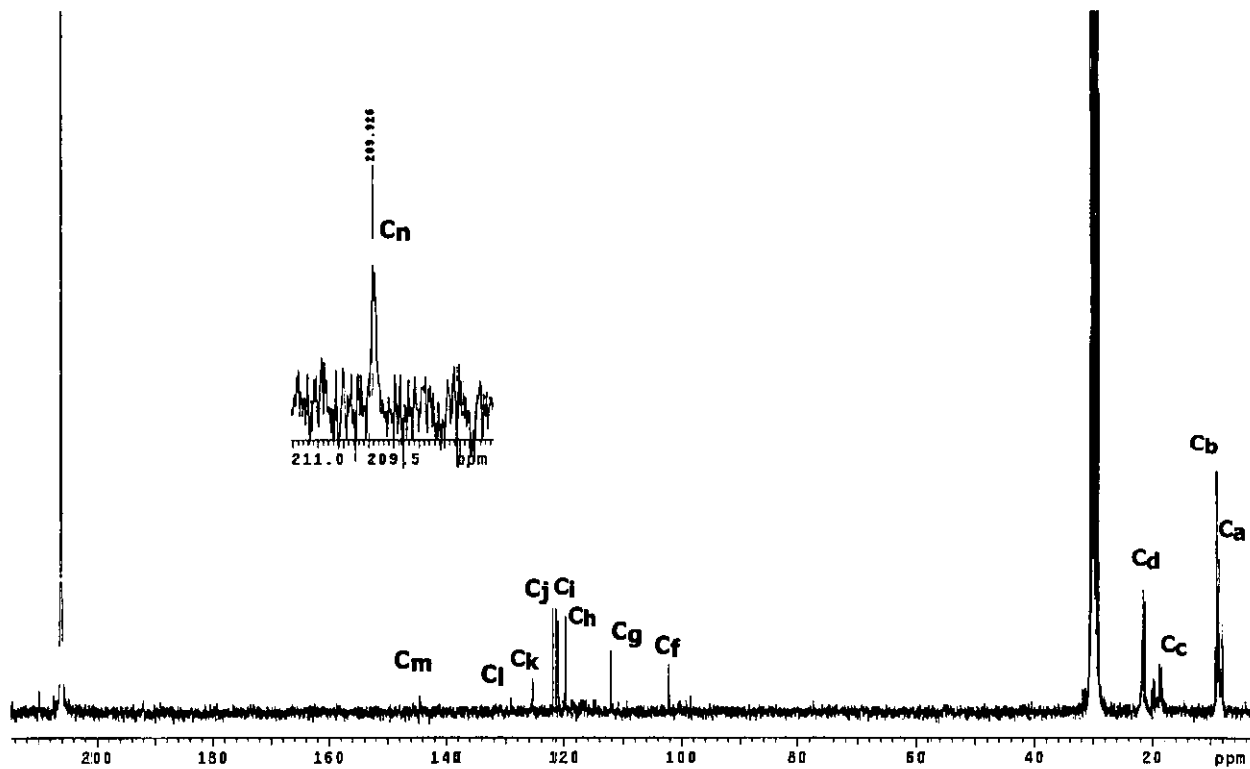


Figura 34. Espectro de RMN ^{13}C del Compuesto B

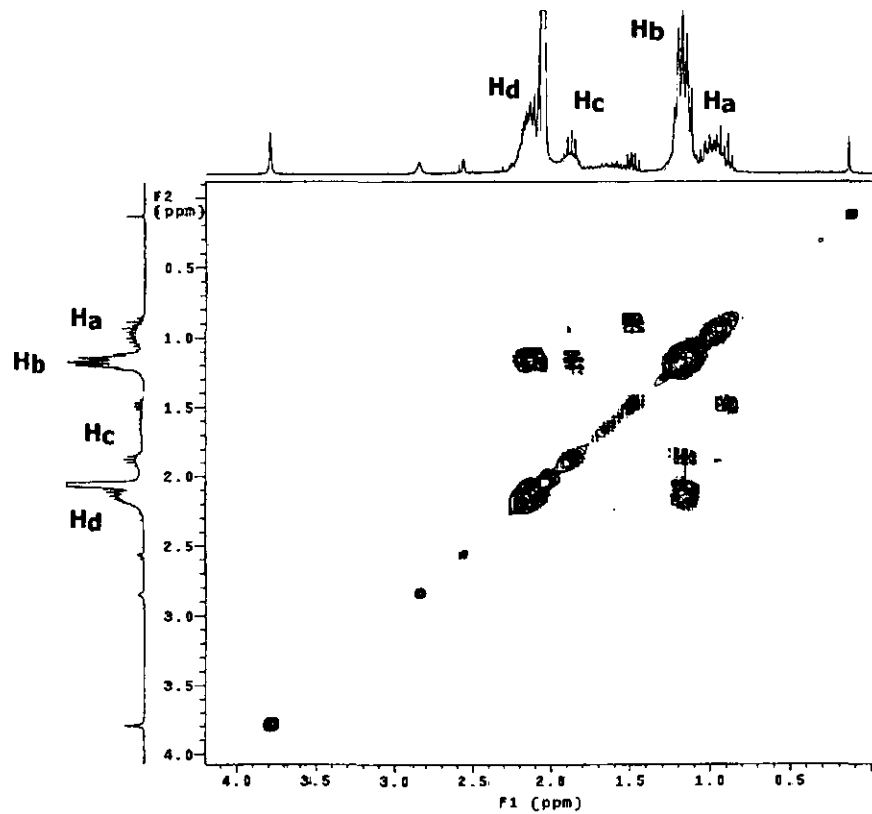


Figura 35. Espectro de RMN-2D, COSY del Compuesto B. Zona alquílica

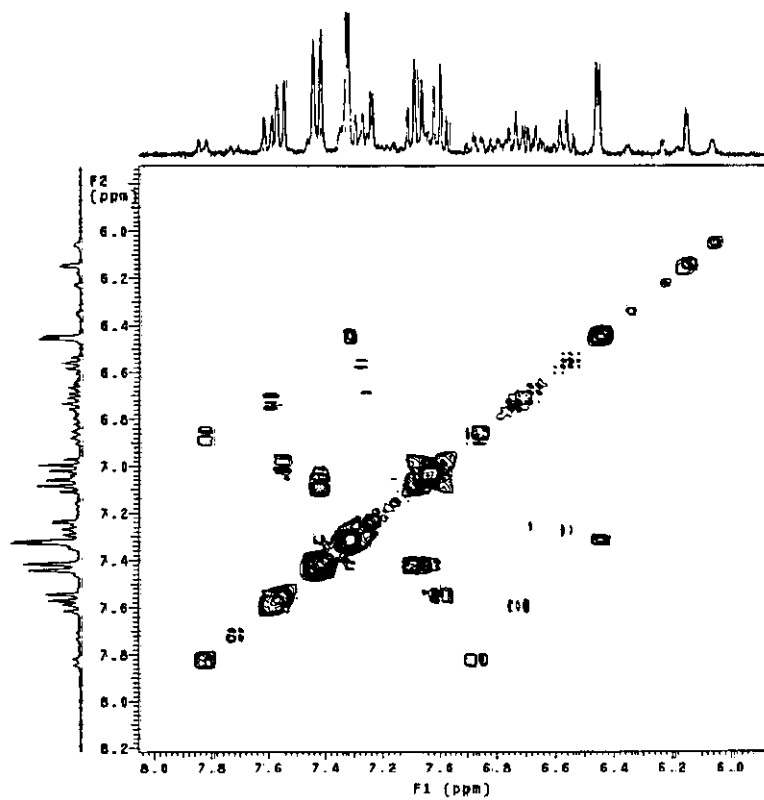


Figura 36. Espectro de RMN-2D, COSY del Compuesto B. Zona de aromáticos

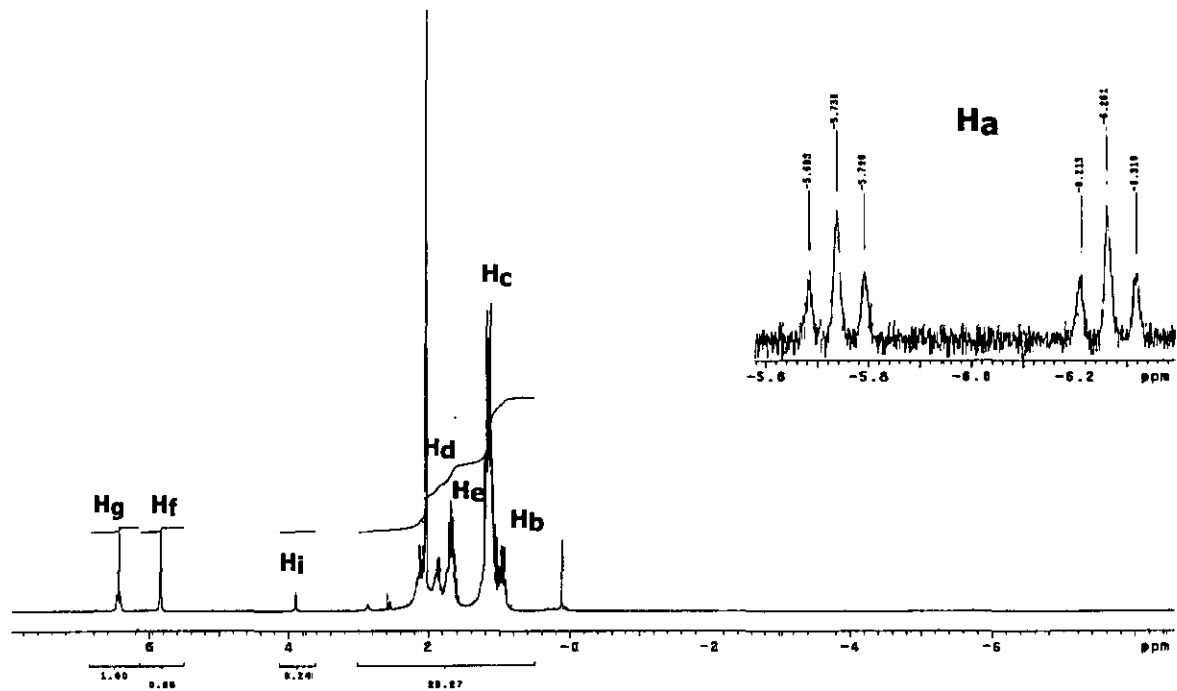


Figura 37. Espectro de RMN ^1H del Compuesto C

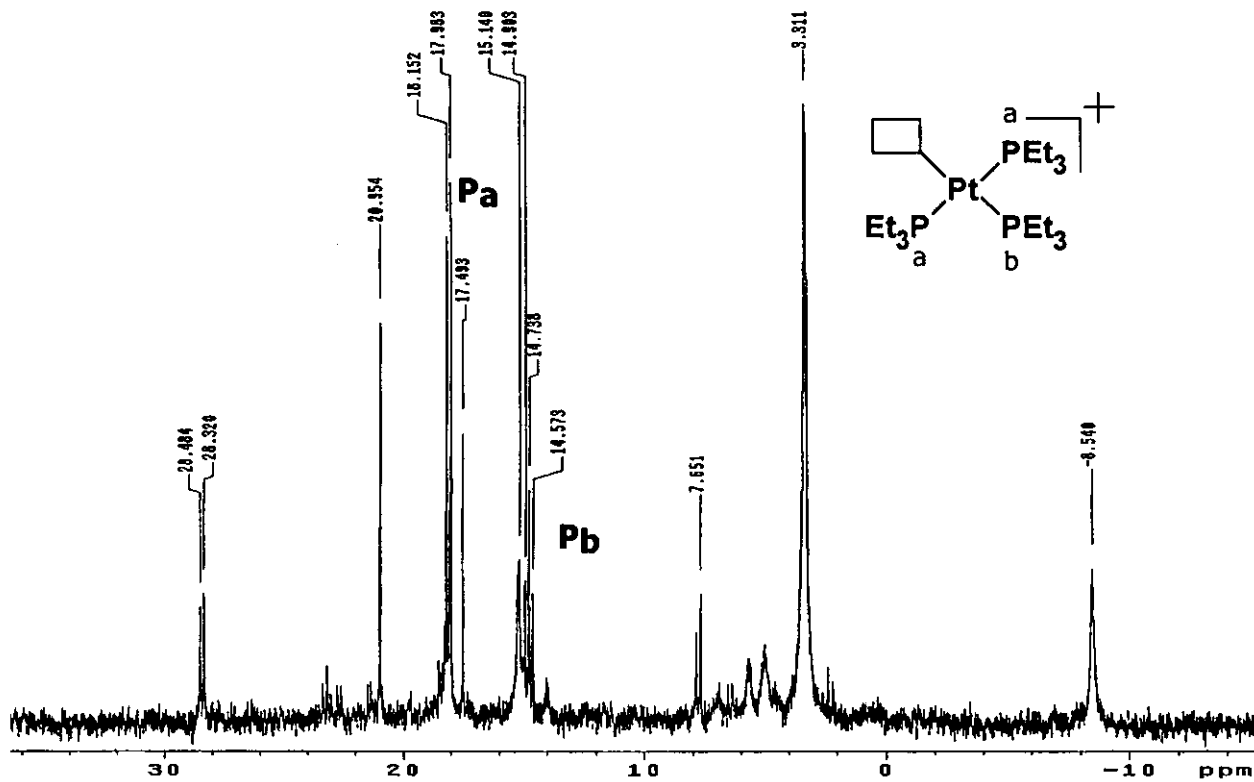


Figura 38. Espectro de RMN ^{31}P del Compuesto C

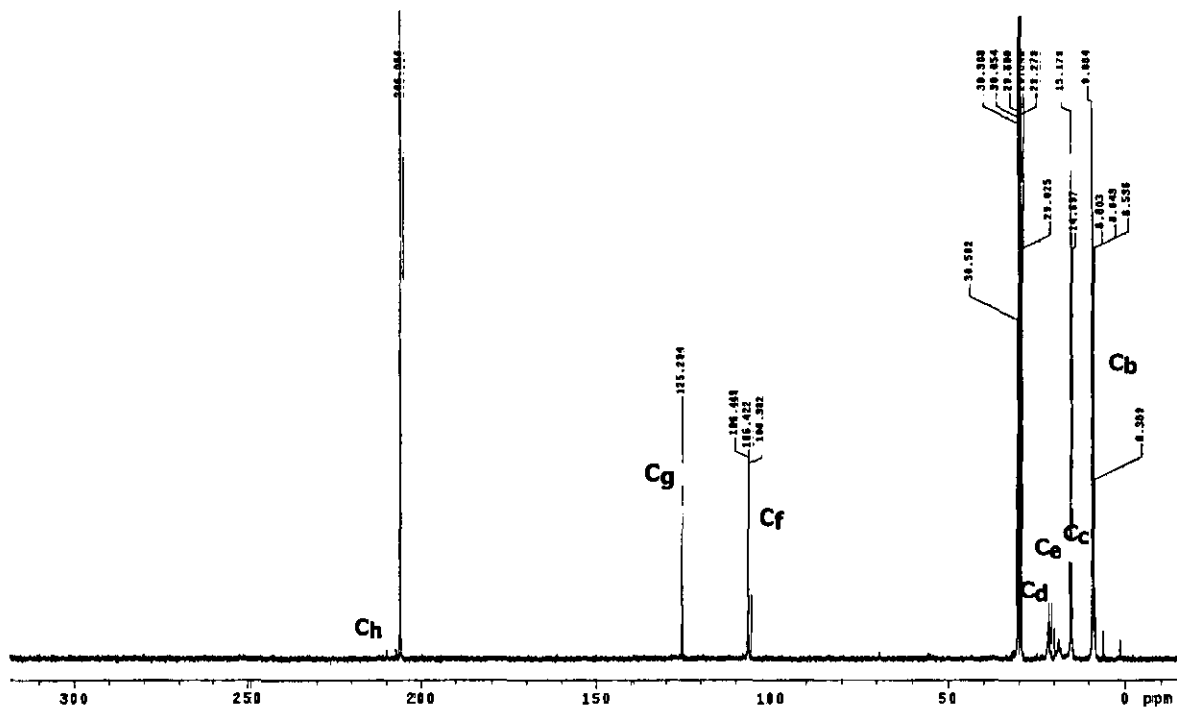


Figura 39. Espectro de RMN ^{13}C del Compuesto C

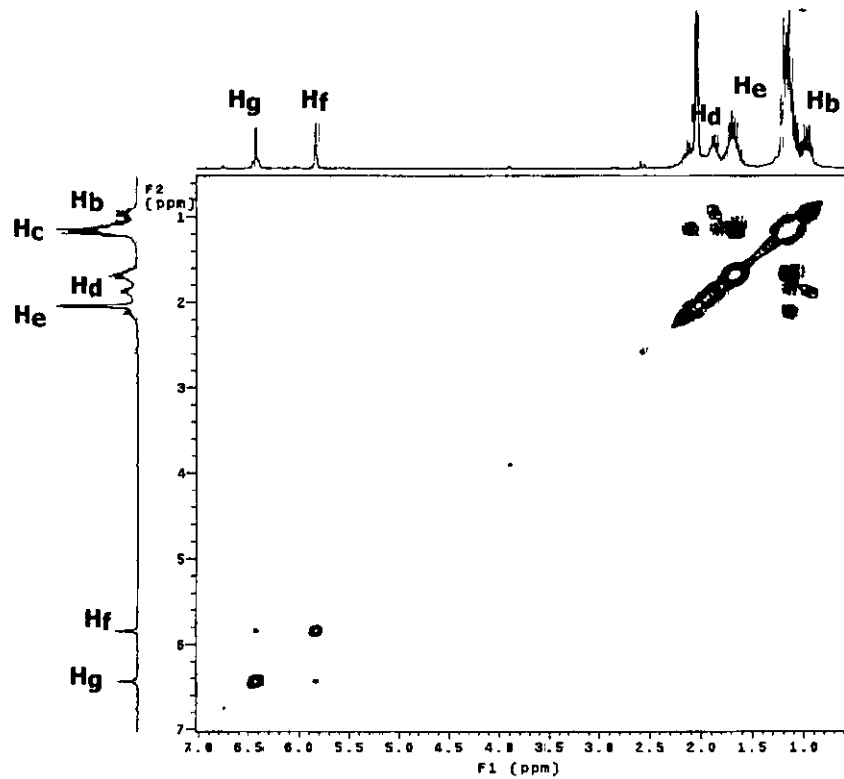


Figura 40. Espectro de RMN-2D, COSY del Compuesto C

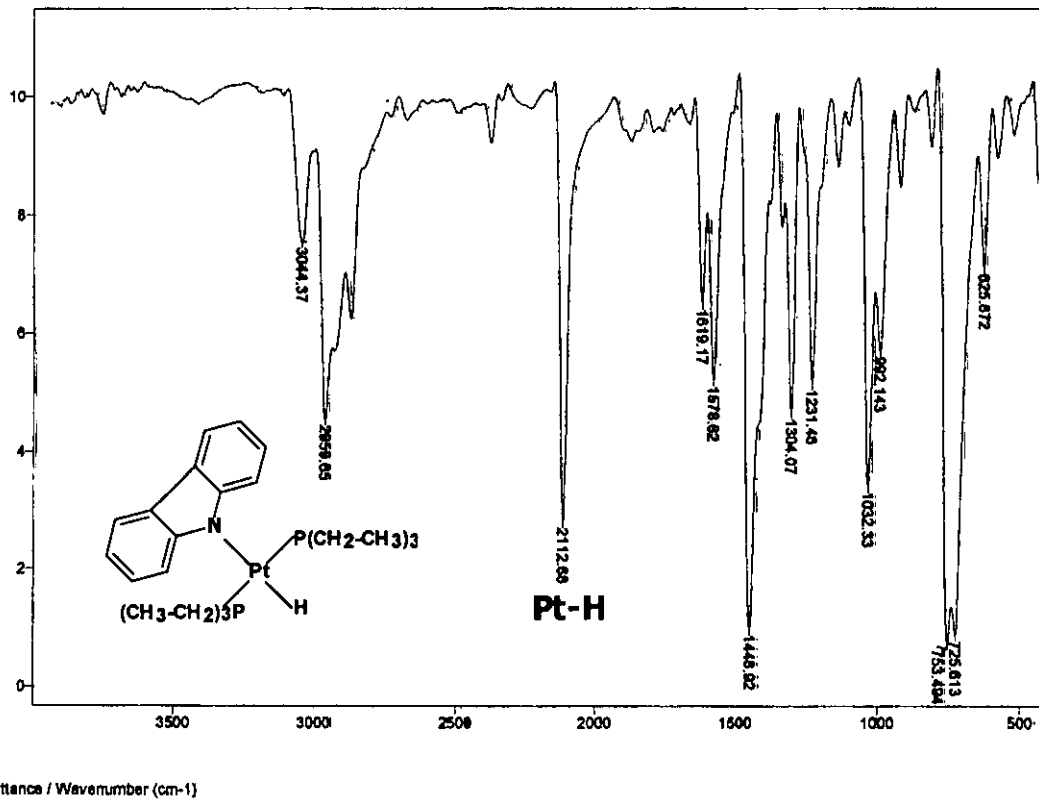


Figura 41. Espectro de Infrarrojo del compuesto $\text{trans-[PtH(C}_{12}\text{H}_8\text{N)(PEt}_3\text{)}_2\text{]}$

**'Cuando la mente está imperturbable en el Camino,
nada en el mundo puede ofender;
y cuando ya nada puede ofender,
deja de existir tal como era antes.'**

SOSAN