

00572



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

1  
2E

FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

REACTIVIDAD DE ACETIL Y METOXITIOFENOS CON  
(Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), (Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) Y (Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS  
(QUIMICA INORGANICA)  
P R E S E N T A  
MAIRA HERNANDEZ GUZMAN



MEXICO. D. F.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

27/5/69 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**

***Dr. Hugo Torrens Miquel***

***Dr. Juan Manuel Fernández González***

***Dr. Plinio Sosa Fernández***

***Dr. Federico del Río Portilla***

***Dr. José Antonio Chamizo Guerrero***

***Sustentante:***



**Q. Maira Hernández Guzmán**

***Asesor:***



**Dr. Juventino García Alejandre**

Lugar donde se realizó el trabajo: Lab. 304,  
División de Estudios de Postgrado, Facultad de Química, UNAM

***A mi madre***

*...mira que te mando que te  
esfuerces y seas valiente,  
no temas ni desmayes porque  
Jehová tu dios estará contigo  
donde quiera que estés.*

*Josué 1:9*

## **Agradecimientos**

A Dios por permitirme ser y estar. Por brindarme una palabra de aliento y consuelo cuando lo necesité.

A mi padre por todos sus apapachos

A mis hermanos: Zayra, Agustín y Carmelita, por darme su amor

A Tin, Edy y Marquito por recordarme que la vida esta llena de cosas buenas... solo es cuestión de enfoques.

A todos los amigos que me dieron su apoyo.

## **Agradecimientos**

Gracias al Dr. Juventino (ó Juve) por permitirme trabajar con él nuevamente, por brindarme su amistad y por su paciencia.

Gracias a los miembros del jurado Dr. Hugo Torrens, Dr. J. Manuel Fernández, Dr. Federico del Rio, Dr. José A. Chamizo, por todas sus aportaciones y contribuir a una mejor presentación de este trabajo. Al Dr. Plinio Sosa por sus correcciones, observaciones, aclaraciones y preguntas.

Gracias a todos los maestros de estos tres últimos años que me hicieron recordar que entre más estudias, menos sabes.

Gracias a los cuates de la generación Q'92 por ofrecerme su compañía.

Gracias a los cuates del lab. 304.

# Indice

<b>Abreviaturas</b>	1
<b>I. Introducción</b>	3
I.1. Hidrodesulfuración	4
<i>Objetivos</i>	8
<i>Hipótesis</i>	9
<b>II. Antecedentes</b>	
II.1. Activación de tiofenos. Fase homogénea	11
II.1.1 Reactividad de tiofenos sustituidos	16
II.1.2. Estudios de activación de metoxi y acetiltiofenos	19
II.2. Hidrodesulfuración homogénea	25
II.2.1. Reacciones estequiométricas de desulfuración.	26
II.2.2. Reacciones catalíticas de hidrodesulfuración de tiofenos en fase homogénea.	31
Resumen	34
<b>III. Desarrollo experimental</b>	
Instrumentación	36
III.1. Materias primas	37
III.2. Activación de tiofenos	
III.2.1. Tiofenos con $[Pt(PEt_3)_3]$	
III.2.1.a. Tioplatinacido de 2-MeOT.	38
III.2.1.b. Tioplatinacido de 3-MeOT	39
III.2.1.c. Tioplatinacido de 2-AcT	39
III.2.1.d. Tioplatinacido de 3-AcT	40
III.2.2. Tiofenos con $[Pd(PEt_3)_3]$	
III.2.2.a. Tiometalacidos de 2-MeOT	41
III.2.2.b. Tiometalacido de 3-MeOT	42
III.2.2.c. Tiometalacido de 2-AcT	42
III.2.2.d. Tiometalacidos de 3-AcT	43

III.2.3. Tiofenos con $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$	
III.2.3a. Tiometalaciclo de 2-AcT	44
III.2.3b. Activación de 3-metoxitiofeno y 3-acetiltiofeno	44
III.3. Reacciones de HDS	
III.3.1. Sistema de cuantificación	45
III.3.2. HDS de 2-MeOT	45
III.3.2. HDS de 3-MeOT	46
III.3.3. HDS de 3-AcT	47
<b>IV. Resultados y discusión</b>	
IV.1. Tiometalaciclos	
Tiofenos con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$	
IV.1.1. Tioplatinaciclos de 2-MeOT.	48
IV.1.2. Tioplatinaciclo de 3-MeOT	58
IV.1.3. Reacción de 2-AcT con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$	71
IV.1.4. Tioplatinaciclo de 3-AcT	79
Tiofenos con $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$	
IV.1.5. $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$ con 2-MeOT	82
IV.1.6. $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$ con 3-MeOT	83
IV.1.7. $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$ con 2-AcT	84
IV.1.8. $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$ con 3-AcT	85
IV.1.3. Tiofenos con $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$	87
IV.2. Reacciones de HDS	
Generalidades	89
IV.2.1 Reacciones de HDS de <b>4a</b> <b>5a</b> y <b>7</b> .	90
<b>V. Conclusiones</b>	96



<b>VI. Referencias Bibliográficas</b>	<b>97</b>
<i>Anexo 1. Espectro RMN</i>	
Tiofenos con [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	101
Anexo 1.1. 4a, [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -C,S-2-MeOT)]	
Anexo 1.2 5a, [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -C,S-3-MeOT)]	
Anexo 1.3 5c, [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> μ <sup>2</sup> -(η <sup>2</sup> -C,S-2-MeOT)-Pt(H)(PEt <sub>3</sub> )]	
Anexo 1.4 6a <sub>1</sub> , 6a <sub>2</sub> , [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -C,S-2-AcT)]	
Anexo 1.5 6b, [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> μ <sup>2</sup> -(η <sup>2</sup> -C,S-2-MeOT)-Pt(H)(PEt <sub>3</sub> )]	
Anexo 1.6 6 y 6c <sub>1</sub> , 6c <sub>2</sub> , 6c <sub>3</sub> , [Pt(PEt <sub>3</sub> )μ <sup>2</sup> -(η <sup>2</sup> -C,S-2-MeOT)] <sub>2</sub> .	
Anexo 1.7 7, [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -C,S-3-AcT)]	
<i>Anexo 2. Espectros RMN</i>	
Tiofenos con [Pd(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] y [NiPEt <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	129
<i>Anexo 3. Datos difracción de rayos-X</i>	
de <i>trans</i> -[Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> X]	138

## Abreviaturas

2-AcT	2-Acetiltiliofeno
3-AcT	3-Acetiltiliofeno
2-MeOT	2-Metoxitiofeno
3-MeOT	3-Metoxitiofeno
BT	Benzotiofeno
CO	Carbonilo
COSY	Espectroscopia de correlación (correlation spectroscopy)
Cp	Ciclopentadienilo ( $C_5H_5$ )
Cp <sup>*</sup>	pentametilciclopentadienilo ( $C_5(CH_3)_5$ )
DBT	Dibenzotiofeno
ec.	ecuación
esp.	espectro
esq.	esquema
fig.	figura
HETCOR	Correlación heteronuclear (heteronuclear correlation)
2-MeT	2-Metiltiofeno
3-MeT	3-Metiltiofeno
2,5-Me <sub>2</sub> T	2,5-dimetiltiofeno
Me <sub>4</sub> T	tetrametiltiofeno, TMT
PEt <sub>3</sub>	triethylfosfina
PMe <sub>3</sub>	trimethylfosfina

PPh <sub>3</sub>	trifenilfosfina
SEA	Sustitución electrofílica aromática
SNA	Sustitución nucleofílica aromática
T	Tiofeno
Trifos	(Tris(difenilmetileno)fosfina)metilmetano, [CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]
T <sub>s</sub>	Tiofenos

# I. Introducción

El hidrotreatmento del petróleo es un proceso de diversas reacciones que se define como la transformación de este aceite fósil en productos de mayor valor agregado como combustibles, materias primas para síntesis de polímeros y/o fibras. Es, quizás, uno de los procesos de mayor aplicación a nivel mundial, ya que consume 26 millones de barriles de petróleo crudo por día en todo el mundo <sup>(1)</sup>.

Este proceso incluye la presencia de hidrógeno y se divide en dos grupos de reacciones <sup>(2)</sup>:

- i) Hidropurificación. Corresponde a la eliminación de heteroátomos presentes en las moléculas orgánicas tales como azufre (hidrodesulfuración, HDS), nitrógeno (hidrodesnitrogenación, HDN), oxígeno (Hydrodesoxigenación, HDO), vanadio, níquel, y otros metales (Hidrodesmetalación, HDM).
- ii) Hidrotransformación. Permite el cambio del peso molecular y de la estructura de las moléculas orgánicas.

La purificación por hidrotreatmento es aplicada a todas las fracciones que salen de la destilación. La eliminación de estas impurezas es requerida para:

- i) La protección de catalizadores usados en procesos posteriores a la refinación
- ii) La disminución de las emisiones de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  que provienen de la oxidación de los combustibles.
- iii) Mejorar las propiedades de los productos finales de la refinación como color, olor, estabilidad.
- iv) El aumento del valor de las fracciones pesadas.

Por todo lo anterior, la hidropurificación es de vital importancia en las fracciones ligeras y pesadas. Sin embargo la eficiencia del catalizador utilizado a nivel industrial ( $\text{MoS}_2$ - $\text{Co-Ni/Al}_2\text{O}_3$ ) no es la óptima para eliminar la mayor parte de las impurezas <sup>(3a)</sup> y ésta es

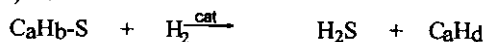
razón importante para el estudio de una nueva área en la investigación: buscar nuevas alternativas de catalizadores de hidropurificación.

Aunque, el desarrollo en esta área de investigación ha sido enfocado con mayor intensidad en los últimos años hacia la **hidrodesulfuración**, ya que en la actualidad los problemas ambientales parecen ser las fuerzas directoras del desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento, en particular para *diesel* y gasolina. Lo anterior explica el creciente interés en los mecanismos del proceso de **HDS**, pues la eliminación de azufre llega a ser más importante que la de nitrógeno ya que los niveles de azufre son mayores que los de nitrógeno. Por otro lado, aunque la HDO también se lleva a cabo dentro del hidrotratamiento, el oxígeno está presente en pequeñas cantidades y no está dentro de los objetivos primordiales del hidrotratamiento.

En México un gran porcentaje de las reservas actuales del petróleo son del tipo pesado "Maya" que contiene una gran cantidad de impurezas azufradas <sup>(3b)</sup>. Es por esto que la aparición de nuevos catalizadores comerciales que puedan ofrecer una mayor actividad, selectividad y tolerancia de azufre comparados con los de la última generación ((Mo o W)-Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) parecen ser una nueva alternativa de desarrollo del proceso de HDS.

## 1.1. Hidrodesulfuración

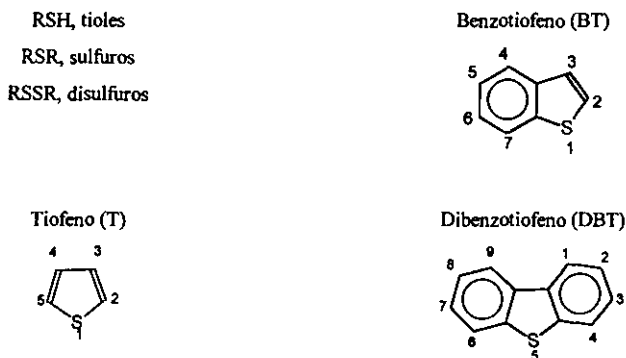
Como ha sido mencionado, la hidrodesulfuración forma parte del proceso de hidrotratamiento dentro de la refinación del petróleo. Esta reacción se define como la eliminación de compuestos organoazufrados presentes en las fracciones del petróleo en presencia de hidrógeno (200 atm., 300-450°C) con la ayuda de un catalizador de acuerdo a la ecuación I.1 (ec.I.1) <sup>(4)</sup>.



ec. I.1. Reacción general de hidrodesulfuración.

El azufre se encuentra en compuestos orgánicos como tioles (RSH), sulfuros ( $R_2S$ ), disulfuros ( $R_2S_2$ ), tiofenos (T), benzotiofenos (BT) y dibenzotiofenos (DBT) (ver tabla I.1). Estas tres últimas especies aromáticas se hidrodesulfuran con mayor dificultad que las especies alifáticas debido a la estabilidad aromática adicional en estos. Además, los metil-derivados de estas especies son aún más difíciles de hidrodesulfurar.

Tabla I.1. Tipos de compuestos organoazufrados presentes en el petróleo

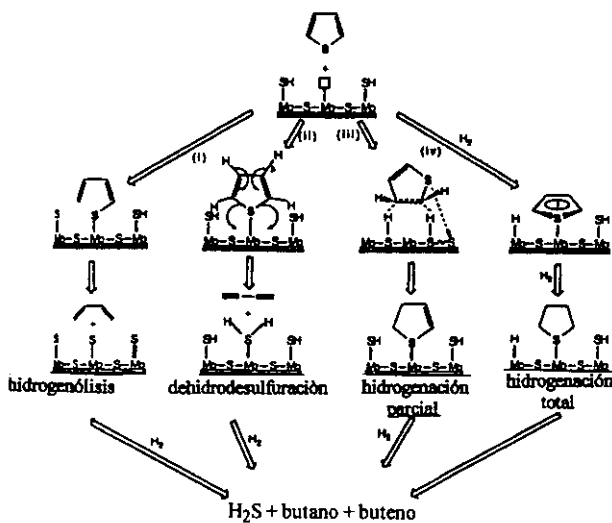


Las condiciones de reacción dependen sobre todo del porcentaje de azufre presente en el crudo que contiene típicamente de 0.2 a 4% en peso. El catalizador utilizado comercialmente contiene sulfuros de Mo o W como componentes principales combinados con Co y/o Ni como "promotores", soportado sobre  $Al_2O_3$ <sup>(5),\*</sup>. No obstante, la actividad catalítica hacia tiofenos aumenta considerablemente por la adición de otros metales de transición como promotores: Ru, Ir, Rh, Pt, Pd, Os, Re<sup>(6)</sup>. La HDS de sulfuros, disulfuros y mercaptanos ocurre eficientemente en condiciones suaves de reacción, aún sobre catalizadores sólo de Mo o W (sin promotores), pero no es así para los organoazufrados aromáticos. Aunado a esto, existen resultados de estudios teóricos que sugieren que los centros activos para la activación de tiofenos sean los átomos promotores mientras que la activación de  $H_2$  sea sobre  $MoS_2$  o  $WS_2$  (mecanismo bifuncional)<sup>(7)</sup>.

\* El Co y Mo se encuentran básicamente como  $Co_9S_8$  y  $MoS_2$ <sup>(6)</sup>.

Sin embargo, esto no es completamente claro y aún existe un continuo debate en la naturaleza de los sitios activos del catalizador, el enlace de los heterociclos azufrados a los sitios catalíticos, la manera en que ocurre la ruptura del enlace C-S y si la desulfuración ocurre antes o después de la hidrogenación del anillo tiofénico.

Hasta ahora, la mayoría de los estudios mecanísticos llevados a cabo tanto en catálisis heterogénea como en sistemas organometálicos, toman al tiofeno (T) como molécula modelo. Algunas propuestas mecanísticas para la HDS de T con catalizadores sólidos, resultado de un gran número de estudios con reactores, espectroscopia de superficies, distribución de productos y estudios cinéticos implican ciertas rutas mecanísticas, algunas de las cuales pueden ser resumidas en el siguiente esquema<sup>(4)</sup>:



Esq. I.1. Mecanismos propuestos de HDS heterogénea para T: i) 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) hidrosulfuración parcial del T adsorbido para dar butadieno con  $H_2S$  adsorbido; las otras rutas propuestas sugieren hidrogenación parcial para dar dihidrotiofeno (iii) o total para dar tetrahidrotiofeno (iv), seguidas de la ruptura del enlace C-S.

Estas propuestas, están lejos de dar una idea definitiva del mecanismo de HDS, pero puede ser un buen punto de partida para plantear trabajos en química organometálica y de superficie.

Para desarrollar nuevos catalizadores y para la optimización del proceso de HDS conocido se requiere entender las reacciones involucradas. Por esta razón, se ha puesto mucha atención en tratar de definir los pasos involucrados en esta reacción. Para eliminar la visión tan compleja de este proceso, se utilizan frecuentemente modelos simplificados para el estudio de los aspectos mecanísticos como: i) estudios de catálisis heterogénea a escala laboratorio; ii) adsorción y descomposición de compuestos tiofénicos en superficies limpias y bien definidas; iii) síntesis y reacciones de complejos metálicos de tiofenos, como una analogía molecular de intermediarios involucrados en el proceso heterogéneo de HDS.

Actualmente la línea de investigación de HDS con compuestos organometálicos como modelos es muy amplia y ha abarcado una gran variedad de reacciones con metales de transición <sup>(8)</sup>. Varios de estos estudios proponen el mecanismo bifuncional (pág.4)<sup>(9-13)</sup>. Esto es, la mayoría incluyen la ruptura del enlace C-S con el uso de complejos que contengan algún metal promotor para dar metalaciclos (pág. 12). Sin embargo estos complejos no han sido capaces de hidrodesulfurar a los tiofenos a menos que un metal como Mo, W o un hidruro unido a un segundo centro metálico esté presente en la mezcla de reacción (sec. II.2) <sup>(14-16)</sup>.

Merece una mención aparte los trabajos recientes de tiometalaciclos obtenidos con [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] y diversos tiofenos con el objetivo de elucidar la reactividad de T<sub>1</sub>, BT<sub>1</sub> y DBT<sub>1</sub> sustituidos. Para los cuales se ha tratado de estudiar los aspectos estéricos y electrónicos que afectan la reactividad y estabilidad de los metalaciclos formados <sup>(17)</sup>.

En el presente trabajo se describe la reactividad de [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] y [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] con: 2-acetiltiofeno (2-AcT), 3-acetiltiofeno (3-AcT), 2-metoxitiofeno (2-MeOT), 3-metoxitiofeno (3-MeOT) para determinar los diferentes reactividades que presentan cada ligante organoazufrado con cada fragmento metálico, obtener los tiometalaciclos correspondientes, comparar la reactividad de los complejos metálicos dada la diferente naturaleza de cada metal y de acuerdo con este comportamiento, completar algunos estudios anteriores donde se exponen los aspectos estéricos y electrónicos que influyen en la reactividad de las especies organoazufradas. De esta forma, ayudar a entender el tipo de interacción molecular en la superficie catalítica de acuerdo a la regioselectividad de inserción de metales sobre el enlace C-S de los diferentes tiofenos.



En una segunda parte de este trabajo se incluye la aplicación de los tioplatinaciclos obtenidos como posibles iniciadores de la reacción de hidrodesulfuración de los ligantes azufrados utilizados, pues aunque el área de modelaje homogéneo de la reacción de HDS es muy amplia, son muy poco los fragmentos metálicos que conllevan a la hidrodesulfuración de tiofenos <sup>(17-23)</sup>. A la fecha solo se ha informado un sistema catalítico homogéneo de DBT <sup>(9)</sup>, lo cual hace a esta área más atractiva para el estudio de nuevos mecanismos de transformación desde el punto de vista homogéneo. La ventaja de utilizar los tioplatinaciclos para reacciones modelo de HDS es la estabilidad que presentan estos compuestos, en comparación con sus análogos de paladio o níquel. Por otro lado es necesario mencionar el uso de Pd y Pt como promotores en el proceso heterogéneo de HDS de tal suerte que el uso de los tioplatinaciclos en reacciones de catálisis homogénea serviría como un buen inicio para proponer intermediarios de reacción importantes.

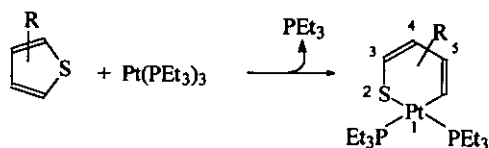
Las condiciones utilizadas en el laboratorio están lejos de parecerse a las condiciones utilizadas a nivel industrial, sin embargo con este trabajo sólo se pretende contribuir al entendimiento del posible mecanismo y de proponer alternativas de lo que puede estar sucediendo en la catálisis heterogénea de HDS, tanto a nivel industrial como en estudios de química de superficies, pues finalmente la interacción en todos los casos es a nivel molecular.

# Objetivos

1. Estudiar la reactividad de los tiofenos: 2-acetiltiofeno (2-AcT), 3-acetiltiofeno (3-AcT), 2-metoxitiofeno (2-MeOT) y 3-metoxitiofeno (3-MeOT) frente a los diferentes complejos:  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ ,  $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$  y  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$  para la obtención de los tiometalaciclos correspondientes.
  - Determinar las condiciones de reacción: tiempo, proporción ligante-complejo y temperatura para la obtención de los tiometalaciclos correspondientes o bien la especie del tiofeno activado más favorable.
  - Estudiar los efectos estéricos y electrónicos que introduce cada uno de los sustituyentes sobre la reactividad de los tiofenos estudiados frente a cada uno de los fragmentos metálicos.
  - Comparar las reactividades que presentan los tres fragmentos metálicos  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ ,  $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$  y  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$ .
2. Estudiar algunos de los tiometalaciclos obtenidos en condiciones de hidrosulfuración homogénea.
  - Determinar las condiciones óptimas de temperatura y disolvente para que ocurra la hidrosulfuración homogénea de los ligantes tiofénicos frente a su correspondiente metalaciclo y tratar de establecerlo en forma catalítica.
  - Comparar la reactividad de cada uno de los metalaciclos en la reacción de hidrosulfuración

## Hipótesis

A. Si el tiofeno y los metiltiofenos reaccionan con  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  para dar un tioplatinacido del tipo :  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C-S-T}_s)]$ , donde  $\text{T}_s = \text{T}, 2\text{-MeT}, 3\text{-MeT}^{(17)}$ , entonces puede ser que los tiofenos con otros sustituyentes como: 2-AcT, 3-AcT, 2-MeOT y 3-MeOT activen al tiofeno para que reaccionen con  $[\text{M}(\text{PEt}_3)_3]$ , donde M puede ser Pt, Pd o Ni que son especies ricas en densidad electrónica con ligantes donadores  $\sigma$ , capaces de adicionarse sobre los tiofenos y formar los tiometalaciclos correspondientes:



R = 3-OCH<sub>3</sub> (4a); 4-OCH<sub>3</sub> (5a), 3-COCH<sub>3</sub> (6a), 4-COCH<sub>3</sub> (7).

B. Ya que los tiometalaciclos han sido propuestos como intermediarios importantes en el mecanismo de HDS<sup>(7,9,17-23)</sup> y el platino es uno de los mejores promotores en la catálisis de HDS heterogénea, entonces los tioplatinaciclos obtenidos que contienen sustituyentes activantes hacia ataques nucleofílicos sobre el anillo pudieran ser buenos iniciadores de la hidrodesulfuración de los acetil y metoxitiofenos libres en condiciones homogéneas.

## II. Antecedentes

El estudio de los mecanismos involucrados en la reacción del proceso de HDS del petróleo se ha venido intensificando en los últimos años. Una de las primeras contribuciones que han dado la química inorgánica y química organometálica al esclarecimiento de los pasos elementales ha sido: determinar modos de coordinación y reactividad de tiofeno con complejos metálicos, en fase homogénea, como modelos simples de estudiar. Esto, como punto de partida para proponer intermediarios o estructuras probables dentro del proceso heterogéneo y sumamente complicado a nivel industrial.

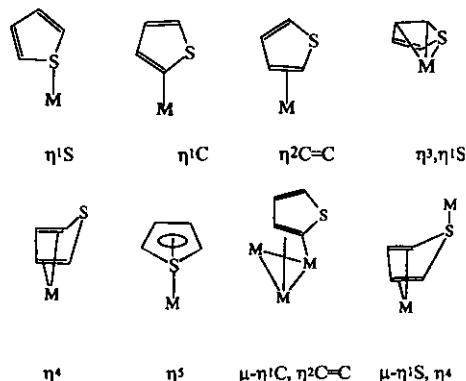
La propuesta de usar complejos inorgánicos para una aproximación mecanística surge en la década de los sesentas <sup>(24)</sup> y su auge consistió en la relativa simpleza de estudiar moléculas pequeñas fáciles de caracterizar y estudiar con modelos teóricos, es por eso que esta idea continúa siendo el punto focal de varios grupos de investigación cuyo esfuerzo ha contribuido en gran medida a determinar especies que pudieran ser clave en el proceso catalítico heterogéneo.

### II.1. Activación de tiofenos. Fase Homogénea

Dentro del modelaje de HDS en fase homogénea se incluye como paso inicial la activación de tiofenos, la cual se describe como la conversión de los tiofenos en especies más reactivas hacia ataques nucleofílicos o electrofílicos pues el T, BT y DBT, son compuestos organoazufrados aromáticos que por sí solos son difíciles de atacar e hidrosulfurar. Dichas reacciones de activación consisten en coordinar fragmentos metálicos a los tiofenos, o bien insertar un metal en el enlace C-S de estos para la obtención de tiometalaciclos<sup>(8-13)</sup>.

El tipo de unión que puede existir entre T y el complejo metálico depende de las condiciones de reacción, de la naturaleza de M y del ligante (L) (esq.II.1.1). En principio, los tiofenos se absorben en los sitios metálicos del catalizador en algunas de estas formas; sin

embargo se cree que algunos de estos modos de enlace están íntimamente relacionados con la hidrogenación o hidrogenólisis durante el proceso heterogéneo (pág. 28).



Esq.II.1.1. Modos de coordinación de T a centros metálicos discretos o cúmulos <sup>(4)</sup>.

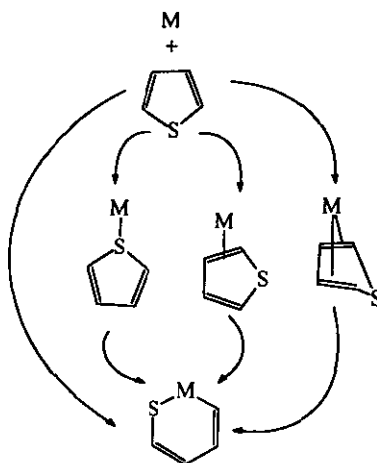
Hasta 1989 solo se conocían las coordinaciones  $\eta^5\text{-T}$  y  $\eta^1\text{-S}$ . No fue sino hasta finales de 1990 que se agregaron a la lista  $\eta^2\text{-}$ ,  $\eta^4\text{-}$ ,  $\eta^4\text{S-}\mu^2\text{-}$ ,  $\eta^4\text{S-}\mu^3\text{-}$  <sup>(8a-c)</sup> y de ese año hasta la fecha se han conocido los demás tipo de interacción. Para el caso de BT y DBT, hay varios complejos que se coordinan a través del anillo bencénico ( $\eta^6$ ) <sup>(18)</sup>.

Aunque el Mo es un metal con un papel importante en la catálisis de HDS heterogénea, no se han descrito modelos organometálicos homogéneos de éste con T a pesar de los numerosos esfuerzos de algunos grupos de trabajo. Una excepción es *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(2,5-(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S)], en donde la parte tiofénica del ligante tridentado 2,5-(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S está coordinada de forma  $\eta^1\text{-S}$  al Mo <sup>(19)</sup>. La fuerza directriz para la coordinación del S del grupo tiofénico es la coordinación de PPh<sub>2</sub>. No obstante existen especies tiofénicas metálicas de Ru, Os, Rh, Pd, Ir, Pt y Re, que son metales con mayor actividad de HDS hacia T.

En todos los complejos organometálicos caracterizados que contienen tiofeno coordinado de forma  $\eta^1\text{-S}$ , el metal no está sobre el mismo plano del tiofeno y el azufre se puede describir con una hibridación  $sp^3$  <sup>(20)</sup>. Los complejos  $\eta^2\text{-T}$  conocidos han sido caracterizados por RMN: [Os(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(2,3- $\eta^2\text{-T}$ )]<sup>2+</sup> <sup>(21)</sup>, aunque ha sido descrita una estructura

de rayos-X de selenofeno (el análogo de T con Se en lugar de S), con coordinación  $\eta^2$ - en  $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(2,3-\eta^2\text{-SeI})]$  a una R = 11% <sup>(22)</sup>. El BT forma complejos  $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{BT})]$ , donde existe en equilibrio con su isómero:  $2,3-\eta^2 \leftrightarrow \eta^1\text{-S}$  sin embargo la estructura de rayos-X de  $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(2,3-\eta^2\text{-BT})]$  tampoco está bien refinada <sup>(23)</sup>.

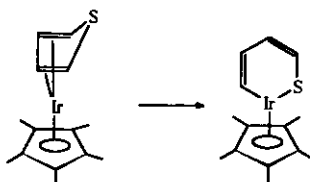
Aunque los tiofenos coordinados antes mencionados conllevan varios tipos de reacciones, algunas de ellas conducen a la ruptura del enlace C-S para formar un tiometalaciclo. La inserción de metales en el enlace C-S fue descrita por primera vez en 1960 por King y colaboradores <sup>(24)</sup> y actualmente se sabe que las interacciones previas a la inserción de M al tiofeno pueden ser las que aparecen en el esq.II.1.2 ( $\eta^1\text{-S}$ ,  $\eta^2\text{-C=C}$ ,  $\eta^4$ ) <sup>(4)</sup>. Recientemente a los metalacillos se les asocia con un papel primordial en la catálisis de HDS ya que varios de ellos sufren reacciones de hidrogenación o hidrogenólisis (sección II.2).



Esq. II.1.2. Inserción de complejos metálicos sobre el enlace C-S de T<sup>(4)</sup>.

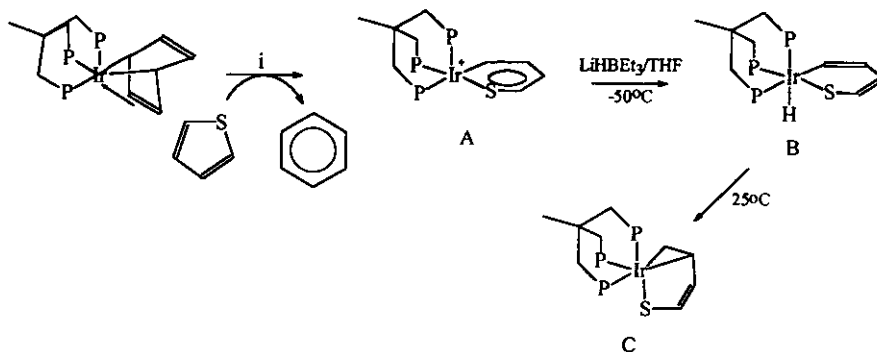
Estudios teóricos realizados por Harris<sup>(25)</sup> del complejo  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T})]$  <sup>(26)</sup>, señalan que un centro metálico rico en electrones puede ser un requisito para la inserción del centro metálico en el enlace C-S del anillo tiofénico (ec.II.1.1.); mediante un proceso de adición oxidante.<sup>†</sup>

<sup>†</sup> La inserción del fragmento metálico de Ir al anillo tiofénico no ha sido explicada completamente, sin embargo se señala que el HOMO del fragmento tiofénico doblado (para formar el complejo  $\eta^4$ ) aumenta en nucleofilia y se pierde aromaticidad en el anillo. La conversión  $\eta^4$  al tiometalaciclo elimina densidad electrónica del metal mediante una adición oxidante formal.



es.II.1.1. Adición oxidante del centro metálico Ir<sup>III</sup> sobre el enlace C-S de T <sup>(23,26)</sup>.

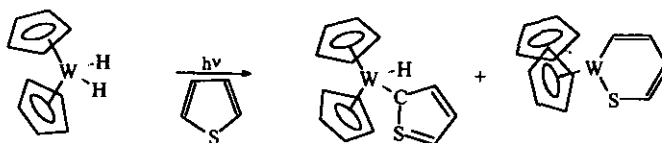
Otros estudios del grupo de Bianchini y Sánchez Delgado, describen que [(trifos)Ir( $\eta^4$ -Ph)] reacciona con T para dar el complejo denominado tioiridabenceno [(trifos)Ir( $\eta^2$ -C,S-T)] <sup>(27)</sup>. La adición de hidruros a este tioiridabenceno forma el hidruro metálico-tioiridaciclo que por isomerización térmica forma el butadientiolato (esq.II.1.3). Al parecer, estas mismas transformaciones ocurren de manera similar para BT. De acuerdo a los resultados, el paso i del esq.II.1.3. <sup>(28)</sup> es un punto importante para explicar la formación de los butadientiolatos obtenidos para los tiofenos sustituidos (pág. 20) <sup>(9b)</sup>. Un estudio análogo con [(trifos)Rh(H)<sub>3</sub>] por el mismo grupo de investigación y que tiene como base el mismo perfil de transformación para BT ha sido el segundo trabajo descrito de catálisis homogénea de HDS para este compuesto organoazufrado <sup>(9)</sup>.



Esq.II.1.3. Obtención de: i) tioiridabenceno (A), tioiridaciclo (B) y butadientiolato (C) de T, según Bianchini y Sánchez-Delgado. Sucede de manera similar para BT <sup>(27-28)</sup>.

Existen varios estudios de adiciones oxidantes de fragmentos metálicos sobre el T, BT y DBT para formar tiometalaciclos. Uno que merece mención especial es el reportado

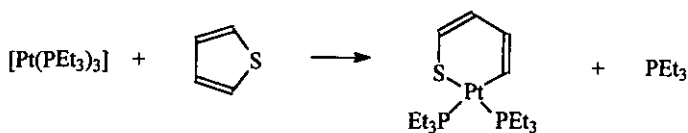
por Jones donde describe la formación de un metalacido de wolframio en equilibrio con su isómero  $\eta^1$ -C (ec.II.1.2).<sup>(10g)</sup>



ec.II.1.2. Equilibrio informado por Jones para  $[\text{WCp}_2(\text{H})_2]$  con T.<sup>(10g)</sup>

Otros trabajos de apertura de anillo son los que contienen cúmulos metálicos de Ir, Fe y Ru estudiados por los grupos de Rauchfuss<sup>(29)</sup>, Weiss<sup>(30)</sup> y Angelici<sup>(31)</sup>, que además pueden llevar a la desulfuración del anillo para formar butadieno (pág 26).

La formación de tioplatinacidos de T, BT y DBT a partir de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (ec.II.1.3) es particularmente relevante para este trabajo<sup>(17a,b)</sup>. La importancia de este sistema organometálico radica en su reactividad frente a fuentes de  $\text{H}^\cdot$  que conllevan a la desulfuración o hidrogenólisis de la especie orgánica inicial y un sulfuro de un hidruro metálico (esq.II.2.5)<sup>(17b)</sup>. Este trabajo también describe la obtención de tioplatinacidos de metiltiofenos (pág 18)<sup>(17c)</sup>.



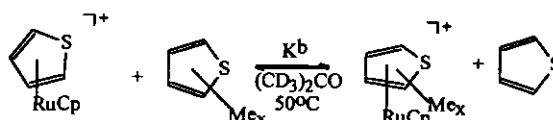
ec.II.1.3. Obtención de tioplatinacidos por adición oxidante de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  sobre el enlace C-S de T<sup>(17a)</sup>.



## II.1.1. Reactividad de tiofenos sustituidos

Actualmente los trabajos de tiofenos sustituidos tanto de T como de BT y DBT han aumentado considerablemente. Sin embargo, la mayoría están encaminados hacia estudios de metil-Ts debido a la gran abundancia de estos en el petróleo así como su mayor renuencia hacia la hidrodesulfuración aún con catalizadores de mayor eficiencia que el utilizado normalmente.

El estudio de tiofenos sustituidos puede dar información en la reactividad y selectividad de la reacción. Prueba de ello, son los resultados informados por varios grupos de investigación. Por ejemplo, Angelici ha mostrado que las constantes de estabilidad de los complejos  $[(Cp)Ru(\eta^5-T_x)]$  donde  $T_x = T, 2-MeT, 3-MeT, 2,5-Me_2T$  y  $Me_4T$  de acuerdo a la ec.II.1.4 siguen la misma tendencia de las constantes de adsorción de estos mismos tiofenos sobre los sulfuros de Co-Mo/ $Al_2O_3$  (tabla II.1.1):  $T < 2-MeT < 3-MeT < 2,5-Me_2T$  indicando así que el modo de coordinación  $\eta^5$  sobre la superficie catalítica puede ser el más favorecido <sup>(32)</sup>.

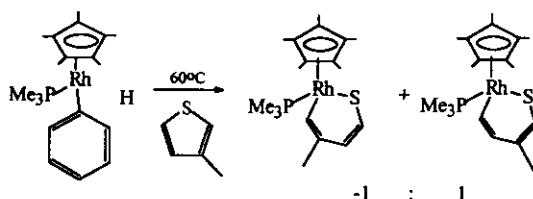


ec.II.1.4. Reacción para determinar las constantes de estabilidad de los diferentes complejos usada por Angelici. Los datos aparecen en la tabla II.1.1.

Tabla II.1.1. Comparación de <sup>a</sup>Constantes de adsorción para metiltiofenos en cálculos heterogéneos y <sup>b</sup>Constantes de equilibrio con estos tiofenos y el fragmento metálico  $[CpRu(\eta^5-T_x)]$  de acuerdo a la ecuación II.1.4. <sup>(32)</sup>

	$K^a$	$K^b$
T	1.0	1
2-MeT	1.6	6
3-MeT	1.7	7
2,5-Me <sub>2</sub> T	2.5	35
Me <sub>4</sub> T	--	300

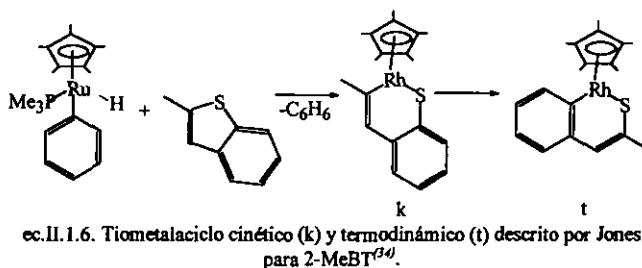
Otros trabajos que han aportado algunas respuestas a posibles intermediarios durante la apertura de los ciclos tiofénicos son los trabajos de Jones y colaboradores, donde determina la apertura del anillo de tiofenos sustituidos con el fragmento metálico  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{Ph})]$ , para dar especies del tipo  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{S-T}_1)]$ , (donde  $\text{T}_1 =$  2-metiltiofeno (2-MeT), 3-metiltiofeno (3-MeT) y 2,5-dimetiltiofeno (2,5-Me<sub>2</sub>T)) de acuerdo a la ec.II.1.5 <sup>(10a,c)</sup>:



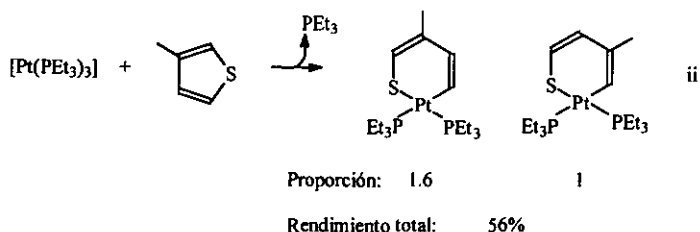
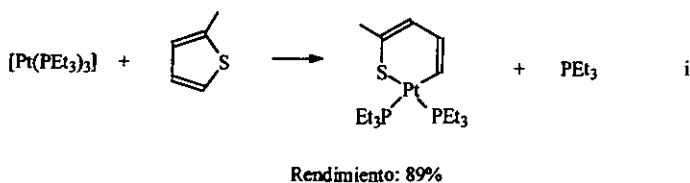
ec. II.1.5. Obtención de tiometalacilos con 3-MeT informado por Jones<sup>(10a,c)</sup>.

La selectividad de la reacción mostrada entre los diferentes metil-tiofenos con el fragmento metálico  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{Ph})]$ , muestran que un precursor enlazado  $\eta^1\text{-S}$  de la ruptura del enlace C-S puede ser un intermediario clave para explicar los resultados observados. Este intermediario fue predicho por Harris y Chainelli para explicar la ruptura del enlace C-S <sup>(33)</sup>. En este trabajo, el efecto estérico parece ser el determinante en la selectividad y reactividad de los metalacilos obtenidos. Además, dicho estudio fue ampliado recientemente al 2-metil-benzotiofeno (2-MeBT), donde se obtiene por primera vez la ruptura del enlace C-S por ambos lados del azufre, siendo el  $\text{S-C}_{\text{vinílico}}$  el que sufre el ataque inicial (isómero cinético k) el cual se reorganiza a un segundo isómero que contiene la adición del metal sobre el enlace  $\text{S-C}_{\text{arílico}}$  (isómero termodinámico, t; ec.II.1.6.) <sup>(34)</sup>.

<sup>3</sup>En un  $\eta^1\text{-S}$  la retrodonación de M hacia el orbital  $3b_1^*$  de carácter antienlazante sobre C-S, disminuye el orden de enlace entre estos átomos y hace que la ruptura se facilite.



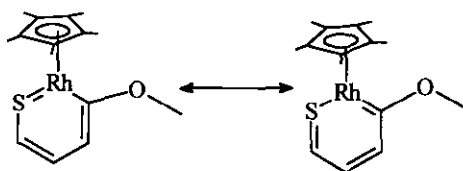
En nuestro grupo de trabajo se han obtenido los metalacidos de 2-MeT y 3-MeT con  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ , donde el 2-MeT es activado sólo del lado del enlace C-S lejano a la sustitución del metilo, en el caso del 3-MeT la activación es por ambos enlaces C-S, el lejano a la sustitución del metilo así como el cercano a él. Aunado a esto es interesante mencionar que el rendimiento para el tioplatinacido del 2-MeT es alrededor del 89% mientras que el rendimiento total para los tioplatinacidos del 3-MeT es del 56% con una proporción 1:1.6 de cada metalacido de 3-MeT. Siendo el metalacido con el metal sobre el enlace C-S alejado del carbono sustituido el que es ligeramente mas abundante (esq.II.1.4) <sup>(175)</sup>.



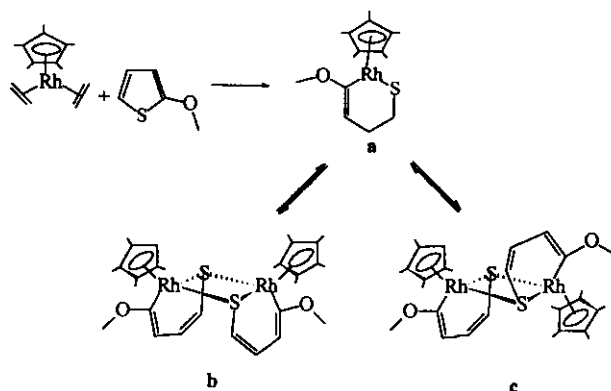
Esq.II.1.4. Selectividad encontrada para los tioplatinacidos: i) 2-MeT solo se activa del lado no sustituido; ii)  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{Et}_3)_3)]$  se adiciona sobre 3-MeT por ambos enlaces C-S <sup>(175)</sup>.

## II.1.2. Reactividad de acetyl y metoxitiofenos

Varios grupos de investigación han realizado trabajos con metiltiofenos comparándolos con la reactividad de tiofenos con otro tipo de sustituyentes, para evaluar los factores estéricos y electrónicos que determinan la selectividad de la adición del fragmento metálico sobre los ligantes azufrados. Uno de estos trabajos fue descrito por Jones y Chin con sustituyentes de tipo metoxi ( $\text{CH}_3\text{O}-$ ) en fase homogénea con  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ , donde se describe la apertura del anillo tiofénico por el lado del carbono sustituido con el metoxilo<sup>(10d)</sup>. El ciclo obtenido presenta la deslocalización de la carga de las dobles ligadura y de los pares  $e^-$  libres del azufre para formar un tiometalobenceno (ec.II.1.7), esta deslocalización de densidad electrónica no alcanza a contrarrestar la carga faltante del Rh(III) que tiene solo  $16e^-$  (a, esq.II.1.5) y hace que el complejo inicial dimerice rápidamente al isómero *cis* (b, esq.II.1.5). Posteriormente se rearregla al isómero *trans* (c, esq.II.1.5). Aunque en este estudio también se incluye la reactividad de T y DBT sin sustituir, el tiometalobenceno "a" sólo es observado en mayor proporción para el caso del 2-MeOT, lo cual se asocia a la estabilidad que confiere la deslocalización de la carga. Una de estas formas resonantes contiene un metoxicarbeno, que hace que disminuya la energía de este monómero comparada con los casos de T y BT donde no se tiene la sustitución sobre el carbono adyacente (ec.II.1.7). Pues para el caso del benzotiofeno no se observa el metalacilo, pasando directamente al dímero.

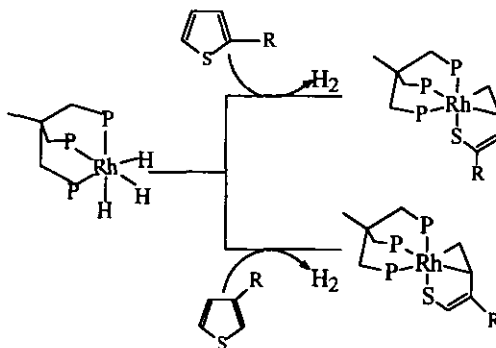


ec.II.1.7. Deslocalización de la carga en el tiometalacilo de 2-MeOT propuesta de Jones y Chin<sup>(10d)</sup>. Los híbridos de resonancia de los tiometalacilos de T y BT no tienen un metoxicarbeno.



Esq. II.1.5. Obtención de tiometalacilos para T y 2-MeOT con  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

Otro estudio donde se muestra la reactividad y estabilidad de diferentes tiofenos sustituidos es el de Bianchini y colaboradores donde el fragmento  $[(\text{trifos})\text{Rh}(\text{H})]$  reacciona con 2-CO<sub>2</sub>EtT, 2-COMeT, 3-COMeT, 3-MeT, 2-MeT y 3-MeT para dar los productos de inserción del metal sobre el enlace C-S con fórmula  $[(\text{trifos})\text{Rh}(\eta^3\text{-SCR}=\text{CR}'\text{CH}=\text{CH}_2)]$  (donde R y R' van de acuerdo al grupo sustituyente del tiofeno, (esq.II.1.6) <sup>(35)</sup>). Los tiofenos 2,5-Me<sub>2</sub>T y 2-MeOT, no reaccionan. El caso del 2,5-Me<sub>2</sub>T se atribuye al gran impedimento estérico que introducen los dos metilos sobre los carbonos adyacentes al azufre para la adición oxidante del fragmento metálico, que contiene un grupo voluminoso (trifos). El caso del 2-MeOT no ha sido explicado del todo, no obstante los autores señalan que la adición de  $[(\text{trifos})\text{Rh}(\text{H})]$  implicaría una reacción de adición 1-2 sobre el tiofeno, la cual daría un producto que generaría un metoxicarbeno análogo al descrito por Jones y Chin (ec.II.1.7), que en este caso sería, en principio, poco probable por la alta demanda estérica del fragmento y poco estable por la deficiencia de carga sobre Rh(III).



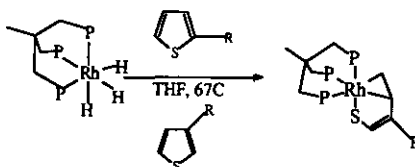
Esq. II.1.6. Obtención de butadieniolatos para tiofenos sustituidos con  $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{trifos})]$ .  
 $\text{R} = -\text{OCH}_3, -\text{CH}_3, \text{COCH}_3, -\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  <sup>(34)</sup>.

Otro aspecto importante dentro de los resultados obtenidos por Bianchini son las tendencias en el orden de competitividad de los tiofenos sustituidos hacia  $[(\text{trifos})\text{Rh}(\text{H})]$ , de donde se concluye que: i) la inserción de rodio sobre el enlace C-S es más fácil para tiofenos que tienen sustituyentes atrayentes de densidad electrónica; ii) para sustituyentes iguales, la apertura del anillo es más fácil para tiofenos sustituidos en el C(2) comparada con los sustituidos en C(3). El orden de competitividad para los tiofenos con el fragmento de Rh es:  $2\text{-CO}_2\text{EtT} > 2\text{-COMeT} > 3\text{-COMeT} > 3\text{-MeT} > \text{T} \cong 2\text{-MeT} > 3\text{-MeOT}$ . Las proporciones de los equilibrios de competencia para estos tiofenos aparecen en la tabla II.1.2.

En este caso la selectividad de inserción del fragmento metálico sobre el tiofeno es exclusiva del control estérico, pues ninguno de los sustituyentes metoxi ni acetilo alteran la dirección de la inserción la cual ocurre invariablemente lejos de la sustitución. Esto posiblemente debido a los sustituyentes tan voluminosos en la trifos ( $\text{PPh}_2$ ) y los sustituyentes en la posición 2 y 3 sobre T, pues otros fragmentos metálicos con menos demanda estérica no muestran la misma selectividad (Jones, pág.17).

El mecanismo propuesto para la formación de los butadieniolatos obtenidos ya ha sido mostrado en estudios anteriores por el mismo grupo de investigación (Bianchini, pág.16).

Tabla II.1.2. Proporciones de los tiometalociclos en el equilibrio a partir de mezclas equimolares de tiofenos sustituidos. La siguiente ecuación determina la competencia de los ligantes para la formación de los tiobutadientiolatos <sup>(35)</sup>:

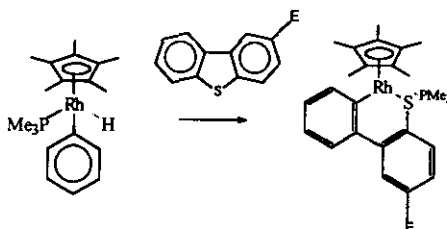


Mezcla	Productos (Proporción)
2-MeT/3-MeT	(60:40)
2-MeOT/2-MeT	(80:20)
2-MeCOT/3-MeCOT	(80/20)
T/2-MeT	(50:50)
3-MeOT/3-MeT	(90:20)
2-EtCO <sub>2</sub> T/2-MeCOT	(60:40)

Sin embargo para este caso no se observa algún intermediario. Esto se puede deber a la alta energía de activación requerida para promover la eliminación reductora de H<sub>2</sub> de [(trifos)Rh(H)<sub>2</sub>], para formar [(trifos)Rh(H)]<sup>+</sup> comparada con la baja energía relativa requerida para la ruptura del enlace C-S y la migración del hidruro terminal del C<sub>α</sub> del tiometalaciclo sustituido.

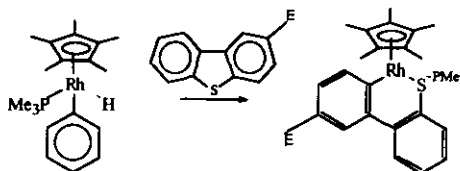
Otro trabajo recientemente descrito, donde se estudian los efectos estéricos y electrónicos que inducen la orientación del ataque del fragmento metálico hacia la molécula azufrada sustituida es el de Jones y Myers <sup>(36)</sup>. Este trabajo analiza la regioselectividad de [Cp\*Rh(PMe<sub>3</sub>)] frente a dibenzotiofenos sustituidos: 2-fluorodibenzotiofeno (2-F-DBT), 2-metoxidibenzotiofeno (2-MeO-DBT), 2-cianodibenzotiofeno (2-CN-DBT), 2-(trifluoro-metil)dibenzotiofeno (2-(CF<sub>3</sub>)DBT), 2-bromodibenzotiofeno (2-Br-DBT) y 2-iododibenzotiofeno (2-I-DBT). Los resultados muestran que la adición del metal sobre 2-F-DBT y 2-MeO-DBT es favorecido hacia el enlace C-S del anillo tiofénico no sustituido (ec.II.1.8). Esta preferencia de inserción se puede explicar de acuerdo a las propiedades donadoras: ambos actúan como donadores π en

este compuesto <sup>(20)</sup>, desactivando al anillo al cual están unidos hacia ataques nucleofílicos (el metal se puede ver como nucleófilo). El sustituyente metoxilo puede desactivar las posiciones *orto* y *para* por resonancia para la SNA, mientras que -F desactiva el sistema  $\pi$  del anillo por efecto inductivo <sup>(37)</sup>. De tal suerte que el metal prefiere enlazarse sobre el lado donde no existe tal desactivación.



ec. II.1.8. Obtención de tiometalaciclos de dibenzotiofenos sustituidos informados por Jones y Myer <sup>(36)</sup>. E = -OCH<sub>3</sub>, -F.

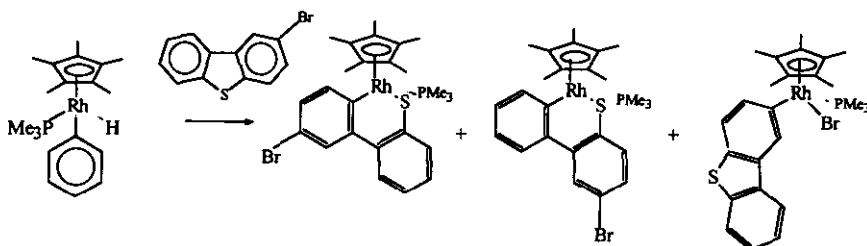
Para el 2-(CF<sub>3</sub>)DBT y 2-(CN)DBT ocurre lo contrario: el tiometalaciclo de mayor abundancia es el que contiene al Rh del lado del anillo sustituido (ec.II.1.9). Estos sustituyentes son atrayentes de densidad electrónica ya sea  $\pi$  (2-CN-DBT) o  $\sigma$  ((2-CF<sub>3</sub>)DBT) y favorecen cierta selectividad en la inserción (proporción 5:1 de los tiometalaciclos, siendo el de menor efecto estérico el más importante).



ec.II.1.9. Obtención de tiometalaciclos con dibenzotiofenos sustituidos descritos por Jones y Myer <sup>(36)</sup>. E = -CN, CF<sub>3</sub>.

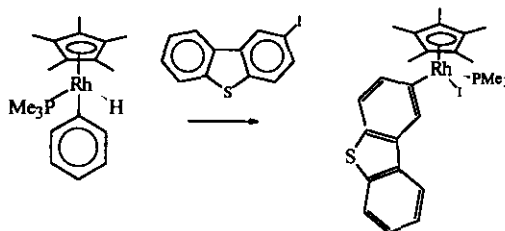
En el caso de 2-Br-DBT ocurren dos activaciones: la activación del enlace C-Br y la de C-S por ambos anillos en una proporción de tiometalaciclo de 2:1, siendo mayor la del lado menos impedido estéricamente (ec.II.1.10).





ec.II.1.10. Obtención de tiometalaciclos 2-BrDBT descrito por Jones y Myer <sup>(36)</sup>.

Para el caso de 2-I-DBT solo se encontró la activación C-I:



ec. II.1.11. Inserción de  $[\text{Rh}(\eta^1\text{-bz})\text{Cp}(\text{H})(\text{PMe}_3)]$  en 2-I-DBT descrito por Jones y Myer <sup>(36)</sup>.

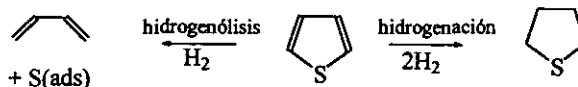
De todos estos sustituyentes, se determinó que donar o retirar densidad electrónica del anillo es importante en la selectividad de inserción sobre el enlace C-S pero no completamente determinante puesto que se observan mezclas de isómeros en todos los casos (excepto para el 2-I-DBT, donde ocurre la activación C-I).

La falta de selectividad se puede explicar en términos de un posible intermediario  $\eta^1\text{-S}$  (pág.17). El metal Rh(I) rico en densidad electrónica dona densidad al LUMO del DBT que tiene alto carácter antienlazante C-S llevando a la ruptura del enlace C-S. Los sustituyentes en la posición 2 varían el coeficiente del LUMO sobre el carbono adyacente al azufre en baja proporción es por eso que tiene poco efecto.

## II.2 Hidrodesulfuración homogénea

Una vez que se tiene activadas las moléculas de tiofenos con un fragmento metálico, resulta de interés el estudiar la reactividad que presentan estas especies hacia reacciones de hidrogenación, desulfuración o hidrodesulfuración de la parte orgánica. Aunque la activación de los tiofenos pueden incluir todos los modos de coordinación mostrados en el esq. II.1.1, no todos ellos llevan a la hidrodesulfuración de los compuestos organoazufrados.

Antes de mencionar los trabajos de HDS homogénea, es importante señalar los dos posibles mecanismos en fase heterogénea que se han aceptado hasta el momento los cuales aparecen en el esq.II.2.1.

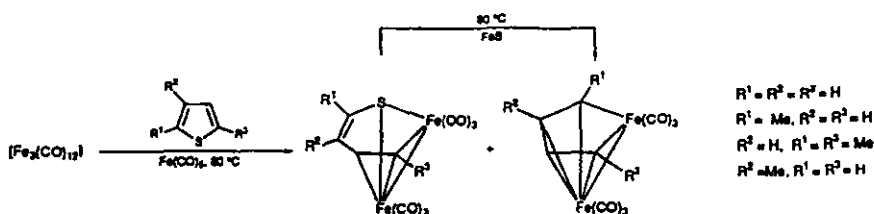


Esq. II.2.1. Hidrogenación e hidrogenólisis de tiofeno.  
Rutas propuestas para catálisis de HDS heterogénea.

Los mecanismos que se muestran en el esq. I.1 (pág.6) constituyen sólo algunas de las posibles rutas implicadas en la transformación de HDS. Algunas de estas rutas heterogéneas se han visto apoyadas por estudios de modelaje homogéneo. Esto además ilustra la importancia de tener centros metálicos vecinos a otro donde se ha llevado a cabo la adsorción química y activación de los tiofenos. De hecho, todas las reacciones de HDS homogénea reportadas hasta el momento involucran la acción de dos metales, uno de los cuales abre el anillo mientras que el otro promueve la liberación del azufre (mecanismo bifuncional) <sup>(7)</sup>. Este último paso puede ocurrir por tratamiento con hidrógeno o por termólisis.

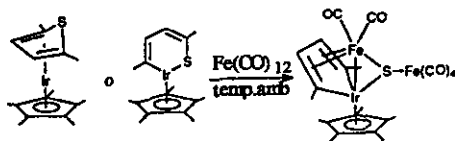
## II.2.1. Reacciones de desulfuración estequiométrica.

Uno de los primeros trabajos que determinan la hidrogenólisis de T es el de Raucshfuss<sup>(29b)</sup> y colaboradores junto con el grupo de Weiss<sup>(30)</sup>, quienes por separado retoman las reacciones que suceden a la formación de un intermediario tioferrol  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_4\text{HR}_3\text{S})(\text{CO})_6]$ , a partir de T, 2-MeT, 3-MeT y 2,5-Me<sub>2</sub>T con  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  el cual se transforma al ferrol  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_4\text{HR}_3)(\text{CO})_6]$  con la pérdida de azufre. La reacción de la formación del tioferrol es regioespecífica: el hierro se inserta dentro del enlace C-S menos impedido (esq.II.2.2).



Esq. II.2.2. Obtención de tioferrolatos que pierden azufre para pasar a ferrol. La obtención del tioferrol fue estudiada por Stone<sup>(31)</sup> y colaboradores mientras que la desulfuración fue reportada por Raucshfuss y colaboradores por un lado y el grupo de Weiss por otro.

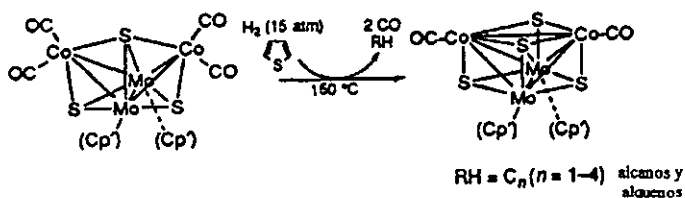
La desulfuración de tiofeno promovida por  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ , también ha sido estudiada por el grupo de Angelici<sup>(31)</sup>. La primera reacción involucra el uso de un metal que pertenece a la familia de los promotores mas activos en la catálisis heterogénea de HDS (Ir), el cual origina la ruptura del enlace C-S. La siguiente reacción involucra el ataque de un segundo metal (Fe), que pertenece a la familia de los promotores menos activos de la catálisis (ec.II.2.1). Dentro de las especies obtenidas se observan ocho diferentes productos y el mecanismo de transformación de esta segunda reacción aún no es conocido. De entre los productos obtenidos está  $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\{\text{C}(\text{Me})=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me})\}\{\text{M-SFe}(\text{CO})_4\}\{\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}\}]$ , en donde todos los átomos de 2,5-Me<sub>2</sub>T son retenidos mientras que ambos enlace C-S son atacados.



ec.II.2.1. Desulfuración de la parte tiofénica de un complejo con iridio por acción de un segundo complejo.

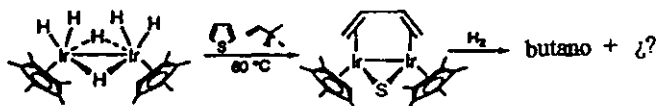
La estructura del complejo Ir-Fe constituye un modelo válido para apoyar algunos de los pasos en el mecanismo de HDS heterogénea donde se propone la eliminación de azufre del anillo tiofénico antes de la hidrogenación (paso i, .esq.I.1)

Curtis ha descrito la HDS de T, por reacción de éste con un cúmulo bimetalico  $[\text{Mo}_2(\text{MeC}_3\text{H}_4)_2\text{Co}_2\text{S}_3(\text{CO})_4]$ , a  $150^\circ\text{C}$  sobre 15 atmósferas de  $\text{H}_2$  para dar un cubano  $[\text{Mo}_2(\text{MeC}_3\text{H}_4)_2\text{-Co}_2\text{S}_4(\text{CO})_2]$  (esq.II.2.3). El azufre del tiofeno se incorpora al cúmulo y el fragmento orgánico es convertido a hidrocarburos insaturados  $\text{C}_n$  ( $n = 1-4$ ) <sup>(14a)</sup>.



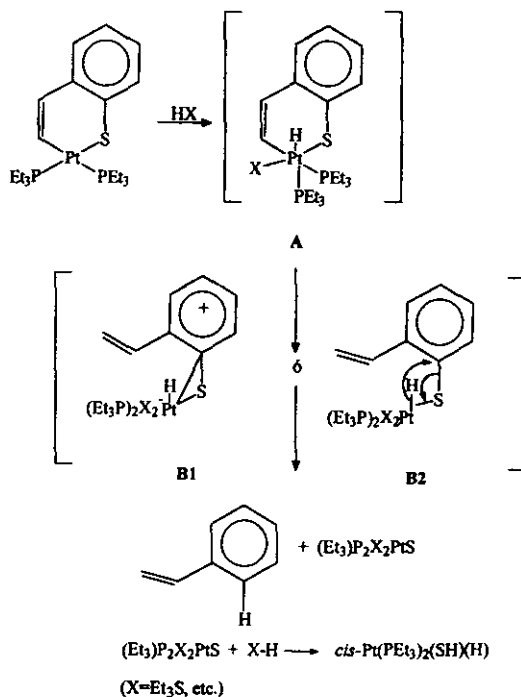
Esq. II.2.3. Cúmulo bimetalico que produce la desulfuración de T. El azufre forma un cubano mientras que la cadena hidrocarbonada se pierde como mezcla de olefinas

Jones y Chin han informado recientemente la ruptura de ambos enlaces C-S de T y su hidrogenación a partir de la termólisis del dímero  $[\{\text{IrH}_3(\text{Cp}^*)\}_2]$  con tiofeno (esq.II.2.4) un aspecto importante de este trabajo es el enlace  $\eta^2\text{-}\eta^2$  del butadieno (esq.II.2.4) que sufre hidrogenación para pasar a butano <sup>(15)</sup>.



Esq. II.2.4. Hidrogenación de T a partir de un dímero de Ir. Trabajo reportado por Jones y Chin.





Esq. II.2.6. Mecanismo propuesto para la hidrosulfuración de los tioplatinacilos con fuentes de hidruro <sup>(17b)</sup>.

Una segunda parte de dicho trabajo <sup>(17d)</sup> presenta la reactividad de dichos tioplatinacilos con HCl y HBF<sub>4</sub>. En el primer caso se obtiene la regeneración de T y la formación de [Pt(Cl)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (ec.II.2.2).



Para el caso de la reactividad con HBF<sub>4</sub>, sólo se logra la ruptura del enlace C-Pt del tioplatinacilo y se forma una especie dimérica (esq.II.2.7, a). Esto ocurre de igual manera



## II.2.2. Reacciones catalíticas de hidrodesulfuración de tiofeno en fase homogénea.

El estudio de los complejos organometálicos presentados en la sección anterior han sido enfocados a determinar la importancia de tener centros metálicos interaccionando con los tiofenos. Un objetivo primordial dentro de esta área ha sido buscar fragmentos metálicos capaces de activar tiofenos (T, BT y DBT) en forma catalítica durante un proceso homogéneo que haga las reacciones más limpias y con mayor actividad. Aunque se han tenido pocos avances, estos son lo suficientemente importantes como para plantear rutas alternativas de interacción molecular.

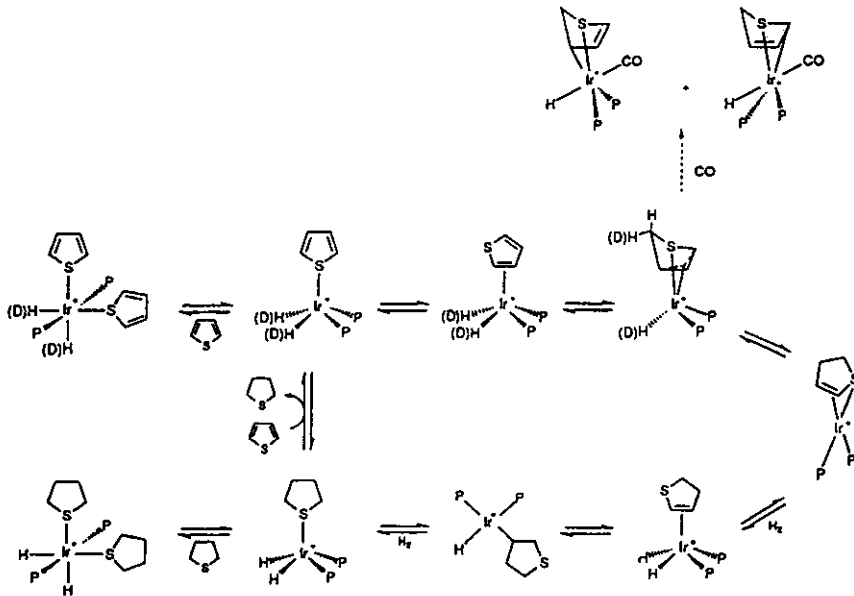
El trabajo más cercano a una hidrogenación catalítica de tiofeno (T) es el reportado por el grupo de Bianchini <sup>(9)</sup> donde se describe la hidrogenación de T para producir tetrahidrotiofeno, sin embargo después de dos ciclos de reacción se forma un complejo metal-bis(tetrahidrotiofeno) que es estable en las condiciones de reacción.

El complejo que inicia la reacción es  $[\text{Ir}(\text{H})_2(\eta^1\text{-SC}_4\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ , el complejo dihidruro reacciona con 1,2-dicloroetano y con tiofeno a 80°C bajo una atmósfera de hidrógeno convirtiendo al complejo en dihidruro-bis(tetrahidrotiofeno)  $[\text{Ir}(\text{H})_2(\sigma\text{-SC}_4\text{H}_8)_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ .

El mecanismo de hidrogenación de tiofeno a tetrahidrotiofeno, ha sido estudiado mediante experimentos con intercambio de deuterio o bien siguiendo las reacciones independientes con los compuestos aislados (esq.II.2.9).

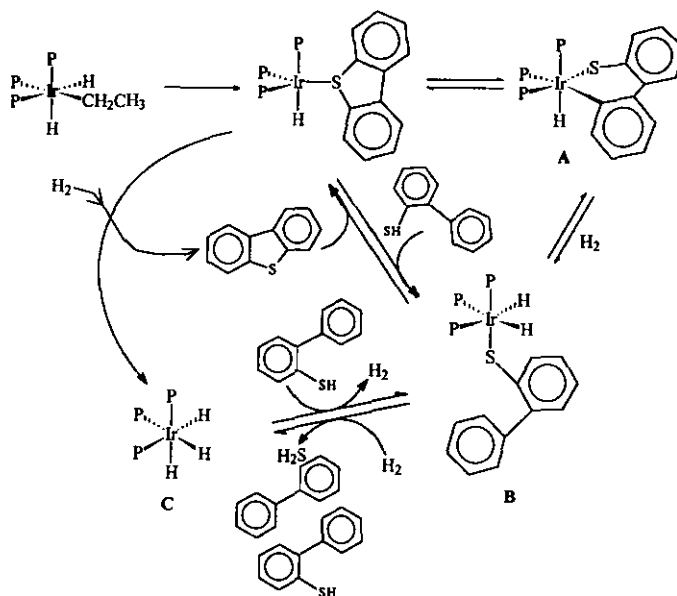
El tiofeno es una molécula de gran relevancia dentro del modelaje, sin embargo su aplicación en estudios de reacciones de HDS homogénea se dificulta mucho debido a que sus productos de hidrodesulfuración tienen bajos puntos de ebullición, haciendo difícil su detección y cuantificación. La catálisis heterogénea para T tampoco ha sido estudiada, sin embargo, se han descrito estudios de catálisis homogénea y heterogénea de BT y DBT <sup>(9)</sup>.





Esq. II.2.9. Mecanismo propuesto por Bianchini para la hidrogenación de tiofeno a tetrahidrotiofeno por  $[\text{Ir}(\text{H})_2(\sigma\text{-SC}_4\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6^{(9)}$ .

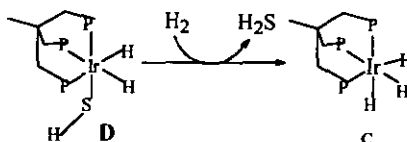
El primer sistema catalítico homogéneo de HDS de DBT publicado por Bianchini con  $[\text{Ir}(\text{trifos})(\text{H})_2(\text{Et})]$  con  $\text{H}_2$  (30 atm.) en THF a  $170^\circ\text{C}$ . El complejo A (esq.II.2.10) da cantidades catalíticas de bifenilo y  $\text{H}_2\text{S}$  <sup>(37)</sup>. La reacción de desulfuración procede vía un intermediario dihidruro (tiolato), B. El mecanismo por el cual el  $\text{H}_2$  rompe el enlace C-S del tiolato enlazado  $\eta^1\text{-S}$  no es completamente claro, sin embargo, se han encontrado evidencias convincentes de que el enlace C-S en tiolatos metálicos se forma vía la migración de un hidruro al enlace C-S <sup>(17b)</sup>. Después el hidrocarburo es eliminado, la fracción M-S puede formar  $\text{M}(\text{SH})(\text{H})$  en presencia de  $\text{H}_2$  que por eliminación reductora puede liberar  $\text{H}_2\text{S}$  y regenerar un metal rico en densidad electrónica.



Esq. II.2.10. Primer sistema catalítico homogéneo para DBT. Trabajo informado por Bianchini, utilizando  $[\text{Ir}(\text{trifos})(\text{H})_2(\text{Et})]$ ,  $\text{H}_2$  (30 atm.) en THF a  $170^\circ\text{C}$

Un aspecto importante de dicho trabajo ha sido la actividad del "catalizador" ya que el complejo da 10 ciclos en 24 horas con una velocidad de conversión de 0.25 para hidrogenólisis y 0.16 para hidrogenación.

No se ha detectado un hidrosulfuro de fórmula  $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{SH})(\text{trifos})]$ , **D**, en la transformación del tiolato **B** al trihidruro **C**. Pero en una síntesis independiente de **D**, este reacciona en THF con  $\text{H}_2$  a  $170^\circ\text{C}$  para formar el trihidruro **C** y  $\text{H}_2\text{S}$  (ec.II.2.3).



ec. II.2.3. Reacción de desulfuración de **D**, un intermediario propuesto por Bianchini dentro del ciclo de desulfuración homogénea de DBT<sup>(37)</sup> (esq.II.2.10).

Este hallazgo sugiere que la reacción catalítica de Ir, el paso de desulfuración, puede proceder vía la ruptura del enlace C-S por  $H_2$  para dar Ir-SH y bifenilo, seguida de la eliminación de  $H_2S$ . Una conclusión que arroja este estudio modelado por Ir es que el  $H_2$  puede romper enlaces C-S de un ligante tiolato insaturado, dando evidencias de que la desulfuración no requiere necesariamente la hidrogenación anterior del DBT.

Hasta ahora se han expuesto los motivos de trabajar con sistemas homogéneos, y sobre las ventajas de Ni, Pd y Pt como promotores de este proceso. Sin embargo es importante señalar las diferencias de esta triada en los experimentos informados durante el proceso heterogéneo.

En primer lugar Ni ha sido un compuesto con una gran historia en la catálisis de HDS-heterogénea. Es utilizado a nivel industrial junto con Co durante el proceso catalítico heterogéneo. Sin embargo su actividad es menor que Pd y Pt. Los resultados de eficiencia según varios trabajos determinan que el orden decreciente de actividad de la triada es:  $Pd \cong Pt \gg Ni$  <sup>(38)</sup>. Sin embargo la ventaja principal de Ni es su bajo costo <sup>(2)</sup>.

Aunque se habla de que Pt y Pd son buenos promotores, estudios recientes de Davis describen la diferencia en reactividad que muestran dichos metales hacia tiofenos sustituidos. Se ha determinado que los tres metales mejoran la catálisis de HDS de tioles y sulfuros, sin embargo el mecanismo es diferente para níquel comparado con el observado para platino y paladio <sup>(38)</sup>.

## Resumen

La información que se ha presentado en este capítulo muestra algunos de los estudios en sistemas homogéneos como modelo para los primeros pasos elementales de la catálisis de HDS heterogénea. Se ha mostrado que tanto la hidrogenación como la hidrogenólisis ocurren en presencia de un complejo ó catalizador soluble. Sin embargo, el intermediario que involucra la ruptura del enlace C-S no puede sobrevivir en fase homogénea. Tal paso

requiere de un sistema multimetálico "cooperativo", que haga factible la degradación del tiofeno activado hacia  $H_2S$  e hidrocarburos.

Aunque es poco probable usar un sistema catalítico homogéneo en una planta de HDS, los complejos metálicos pueden tener una aplicación práctica para la purificación de destilados utilizando sistemas de bifase-líquida<sup>(39)</sup>.

Las normas internacionales pronto requerirán reducir el contenido de azufre en combustibles a menos de 10 ppm, un límite que está muy por debajo del intervalo de actividad alcanzado por los catalizadores accesibles comercialmente<sup>(39)</sup>. Por ello el área de modelaje homogéneo de HDS seguirá siendo un área importante en la investigación hasta obtener nuevas alternativas del proceso o bien introducir mejoras al que se utiliza actualmente. Holanda ha sido el primer país en aplicar este tipo de avances adicionando Pt y Pd como promotores del proceso heterogéneo de HDS lo cual ilustra el gran compromiso de la Química inorgánica en seguir estudiando tal proceso.

### III. Desarrollo Experimental

#### Instrumentación

Las síntesis de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ ,  $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$  y  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$ , se llevaron a cabo utilizando las técnicas Schlenk bajo atmósfera inerte, tomando las precauciones necesarias para la eliminación total de humedad y aire.

Todos los reactivos fueron grado analítico. Los compuestos:  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_4]$ ,  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , 2-AcT, 3-AcT, 2-MeOT, 3-MeOT se utilizaron tal como se recibieron (marca Aldrich);  $\text{PdCl}_2$  fue marca Johnson Matthey. Las síntesis de los tiometalaciclos, se obtuvieron, basándose en forma inicial en la preparación de los tiometalaciclos para T y metiltiofenos informadas anteriormente <sup>(77)</sup>, con ligeras modificaciones.

A menos que se especifique otra cosa, en todas las síntesis las evaporaciones se hicieron con vacío. Las filtraciones se realizaron bajo flujo de argón. Todos los disolventes utilizados para filtrar se secaron y destilaron bajo argón en el momento de su uso. Los productos fueron caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  con espectrómetros Varian Unity plus 300, 400 MHz y Bruker AMX 500 MHz, utilizando disolventes deuterados con secado de malla molecular No.4 (para el caso de benceno  $\text{C}_6\text{D}_6$  y cloroformo  $\text{CDCl}_3$ ).

Para las separaciones hechas por cromatografía en columna se utilizó sílica gel 60 con tamaño de partícula 0.040-0.063mm. Los disolventes utilizados como eluyentes fueron grado analítico marca J.T.Baker o Merk.

Las reacciones de HDS homogénea se llevaron a cabo en un reactor de 300 mL marca Parr tipo Monel con controlador digital de presión y temperatura Mod. 4842. Se utilizaron disolventes secos recién destilados. El  $\text{Cu}^0$  en las reacciones de HDS heterogénea fue marca Aldrich, el  $\text{Hg}^0$  fue grado técnico.

Las determinaciones de cromatografía de gases masas se realizaron en un cromatógrafo Varian 3300-GC/CX 3400 con detector de masas.

Los pesos moleculares se determinaron por ionización positiva FAB(+) en un equipo Jeol SX-102A y GCQ Finnigan.

### III.1. Obtención de materias primas

Todos los complejos metálicos de partida son aceites, de manera que se trabajó con disoluciones de alrededor 0.06 mg/mL de  $[M(PEt_3)_3]$ :

$Pt(PEt_3)_3$  (1, P.M. =  $549 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) se obtuvieron 1.98 g. a partir de  $K_2[Pt(Cl)_4]$  de acuerdo a la técnica de Yoshida<sup>(40)</sup>. Concentración: 0.0661 mg/mL. Disolución 1.

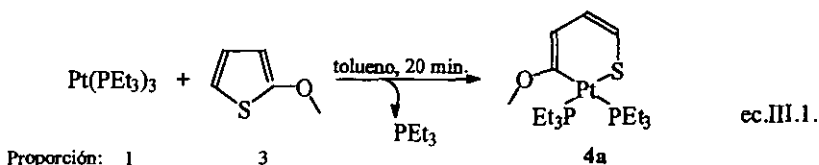
$Pd(PEt_3)_3$  (2, P.M. =  $460.4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) se obtuvieron 4.14 g a partir de  $PdCl_2$  de acuerdo a la técnica de Shunn<sup>(41)</sup>. Concentración: 0.069 mg/mL. Disolución 2.

$Ni(PEt_3)_3$  (3, P.M. =  $412.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) se obtuvieron 1.5 g a partir de  $Ni(COD)$  de acuerdo a la técnica de Shunn<sup>(41)</sup>. Concentración: 0.056 mg/mL. Disolución 3.

## III.2 Activación de tiofenos.

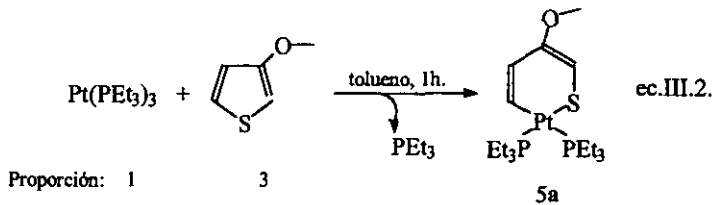
### III.2.1. Tiofenos con $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ .

#### III.2.1.a. Tioplatinaciclos de 2-metoxitiofeno.



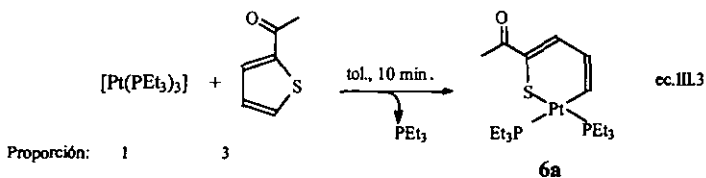
A 200 mg de  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  (3 mL de la disolución 1, 0.36 mmol) se le agregan 0.108 mL de 2-MeOT (123 mg, 1.08 mmol). La mezcla de reacción se lleva a reflujo durante 20 minutos con agitación constante, tiempo después del cual se observa un ligero cambio de coloración de naranja claro a naranja rojizo, se evapora el disolvente de la disolución. Se deja secando por 5 horas. Transcurrido este tiempo, se separa por cromatografía en columna, utilizando sílica como fase estacionaria y una disolución de Hexano:acetona 50:10 (V/V) como eluyente. Se obtienen cinco fracciones de las cuales la tercera (disolución naranja rojizo), corresponde al tioplatinaciclo de 2-MeOT 4a. El polvo naranja rojizo que se recupera de la concentración de esta fracción se caracteriza por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ . El rendimiento de 4a fue 10%.

## III.2.1b. Tioplatinaciclos de 3-metoxitiofeno.



A 200 mg de  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  (3 mL de la disolución 1, 0.36 mmol), se le agregan 0.1 mL de 3-MeOT (123 mg, 1.08 mmol). Esta mezcla de reacción se lleva a refluxo durante una hora con agitación constante, tiempo después del cual se observan dos cambios de coloración: i) de naranja claro a amarillo naranja (después de 20 minutos); ii) amarillo naranja a naranja rojizo (después de 45 minutos). Al final de este tiempo se evapora el disolvente de la disolución. Se deja secando por 5 horas. Transcurrido este tiempo se separa por cromatografía en columna, utilizando sílica como fase estacionaria y una disolución de Hexano:acetona 50:10 (V/V) como eluyente. Se obtienen seis fracciones de las cuales la cuarta (disolución amarillo claro), corresponde al tioplatinaciclo **5a**. El polvo amarillo claro fue caracterizado por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ . El rendimiento de **5a** fue de 40%. La segunda fracción corresponde a **5c** (aceite café amarillo), que se forma después del tioplatinaciclo **5a**. **5c** contiene un hidruro (sección IV.1.2, pág. 63). La caracterización de este último, también fue por RMN.

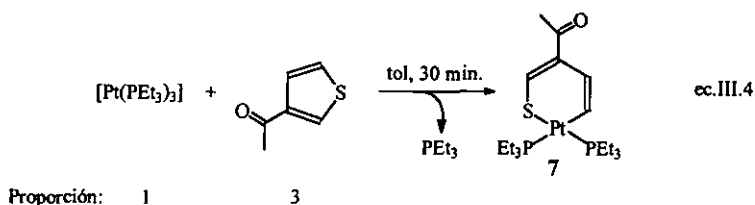
## III.2.1c. Tioplatinaciclo de 2-acetiltiofeno





Se hacen reaccionar 200mg de  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  (0.36 mmol, 3 mL de la disol. 1) con 0.11 mL de 2-AcT (1.08 mmol, 137.6 mg), la mezcla de reacción se lleva a reflujo durante 10 minutos donde se observa un cambio de naranja a naranja rojizo. Se evapora la mezcla de reacción y después de secar durante una hora, se observa un residuo color verde. Esta mezcla se caracteriza por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ . La separación por diferencia de solubilidades o por cromatografía en este punto resultó imposible. La mezcla de reacción se deja a vacío durante 50 horas aproximadamente para eliminar el ligante remanente. Después de este tiempo se separa por cromatografía en columna un aceite naranja café. La separación se hizo utilizando un eluyente hexano:acetona 30:10 (V/V), de las cuatro fracciones obtenidas, la tercera corresponde al aceite naranja café que corresponde a un complejo que contiene un hidruro, denominado 6b.

### III.2.1d. Tioplatinaciclo de 3-acetiltilfeno

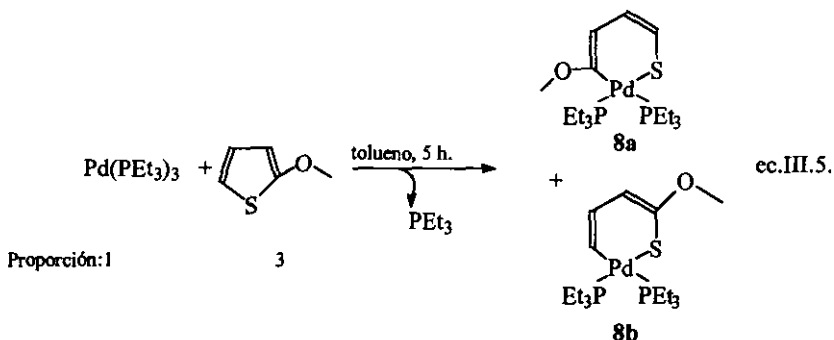


A 200 mg de  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  ( 3 mL de la disolución 1, 0.36 mmol) se le agregan 137.6 mg de 3-AcT (1.08 mmol). La mezcla de reacción se lleva a reflujo durante 30 minutos con agitación constante, tiempo después del cual se observa un ligero cambio de coloración de naranja a naranja claro, se evapora el disolvente de la disolución. Se deja secando por 5 horas. Una vez eliminado el disolvente y la fosfina sobrante, la mezcla de reacción se separa por cromatografía en columna, utilizando sílica como fase estacionaria y una disolución de hexano:acetona 50:10 (V/V) como eluyente. De la separación se obtienen cuatro fracciones, de las cuales la tercera (disolución naranja rojizo), corresponde al tioplatinaciclo de 3-AcT.

El aceite naranja que se recupera de la concentración de esta fracción se caracteriza por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ .

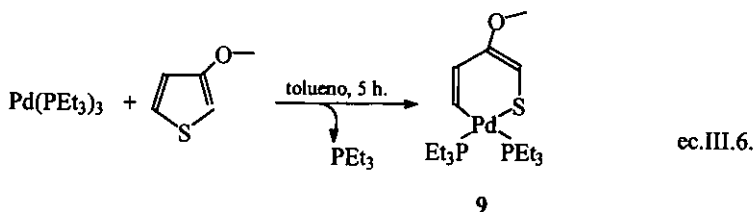
### III.2.2. Tiofenos con $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3$ .

#### III.2.2a. Tiometalaciclos de 2-metoxitiofeno



A 200 mg de  $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3$  ( 3 mL de la disolución 2, 0.43 mmol) se le agregan 0.13 mL de 2-MeOT (148 mg, 1.3 mmol). La mezcla de reacción se lleva a refluxo durante 5 h. con agitación constante. Después de este tiempo se observa la precipitación de un polvo negro, mientras que la disolución cambia de rojo a café. Se evapora el disolvente de la disolución. Se deja secando por 5 horas. Una vez eliminado el disolvente y la fosfina, la mezcla de reacción se lava con 30 mL de hexano seco recién destilado, el filtrado de color naranja café se concentra con vacío y se seca durante 5 horas. El aceite de color naranja rojizo se caracteriza por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .

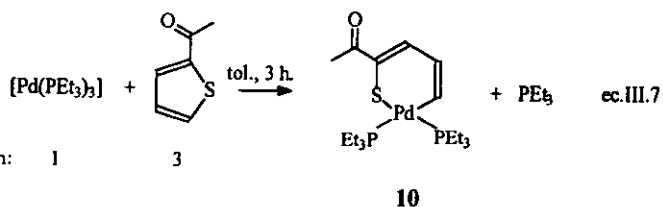
## III.2.2b. Tiometalaciclo de 3-metoxitiofeno



Proporción: 1                      3

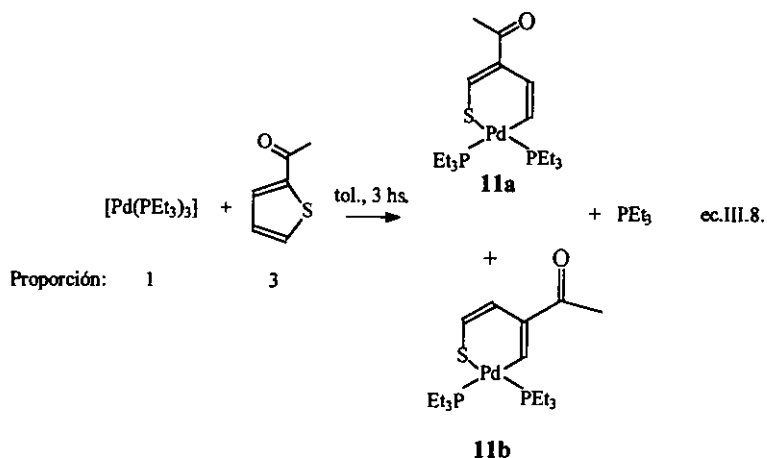
Procedimiento análogo al descrito en la sección III.2.2a.

## III.2.2c. Tiometalaciclo de 2-acetiltiofeno



A 200 mg de  $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3$  ( 3 mL de la disolución 2, 0.43 mmol) se le agregan 0.14 mL de 2-AcT (163.6 mg, 1.3 mmol). La mezcla de reacción se lleva a reflujo durante 3 h. con agitación constante. Después de este tiempo se observa la precipitación de un polvo negro, mientras que la disolución cambia de rojo a café. Se evapora el disolvente de la disolución. Se deja secando por 5 horas. El residuo aceitoso obtenido es de color azul . Una vez eliminado el disolvente y la fosfina sobrante, la mezcla de reacción se lava con 30 mL de hexano seco recién destilado, el filtrado de color naranja café se concentra con vacío y se seca durante 5 horas. El aceite de color azul se caracteriza por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .

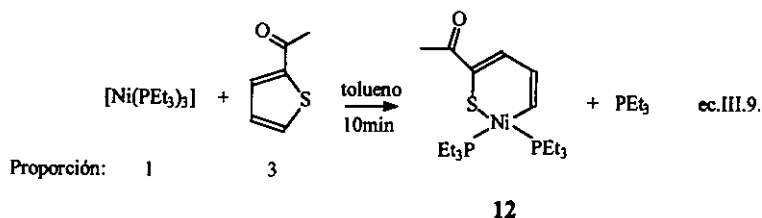
## III.2.2d. Tiometalaciclos de 3-acetiltiofeno



A 200 mg de  $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3$  (3 mL de la disolución **2**, 0.43 mmol) se le agregan 0.14 mL de 3-AcT (163.6 mg, 1.3 mmol). La mezcla de reacción se lleva a reflujo durante 3 h. con agitación constante. Después de este tiempo se observa la precipitación de un polvo negro, mientras que la disolución cambia de rojo a café. Se evapora el disolvente de la disolución. Se deja secando por 5 horas. Una vez eliminado el disolvente y la fosfina sobrante, la mezcla de reacción se lava con 30 mL de hexano seco recién destilado, el residuo de color naranja café se deja con vacío hasta sequedad. Obteniéndose finalmente un polvo de color naranja rojizo el cual se caracteriza mediante RMN  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .

### III.2.3. Tiofenos con Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

#### III.2.3b. Tiometalaciclo de 2-acetiltiofeno



A 200 mg de Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( 3 mL de la disolución 1, 0.36 mmol) se le agregan 0.17 mL de 2-AcT (163.6 mg, 1.08 mmol). Al contacto de los dos reactivos se observa un cambio de color de púrpura a café. La mezcla de reacción se agita constantemente durante 20 min., después de este tiempo se evapora el disolvente de la disolución. Se deja secando por 5 horas. La mezcla de reacción se lava con 30 mL de hexano seco. El filtrado se concentra y se seca. El aceite café se caracteriza mediante RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P.

#### III.2.3c. Activación de 3-acetiltiofeno y 3-metoxitiofeno

A 200 mg de Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( 3 mL de la disolución 1, 0.36 mmol) se le agregan 0.17 mL de 3-MeOT (168 mg, 1.08 mmol) ó 0.168 g de 3-AcT. Al contacto de los dos reactivos hay un cambio de color de púrpura a café rojizo. La mezcla de reacción se mandó a resonancia, sin embargo se observaron señales típicas de compuestos paramagnéticos, de manera que los compuestos formados no pudieron ser caracterizados por RMN.

### III.3. Reacciones de Hidrodesulfuración catalítica de tioplatinaciclos de 2-, 3-metoxi y 3-acetiltiofeno

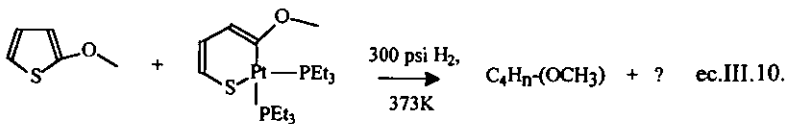
#### III.3.1. Sistema de cuantificación

Los estándares utilizados para cuantificar las mezclas de reacción finales fueron preparados en el disolvente utilizado en la reacción de HDS. La concentración de los estándares corresponde a la misma concentración inicial del ligante libre antes de que se lleve a cabo la reacción en el reactor, junto con una serie de diluciones de menor concentración.

La rampa de calentamiento en el programa de cromatografía de gases fue:

Seguimiento	tiempo (min.)	temperatura (°C)	duración (min.)
1	0	60	-
2	4.5	60	4.5
3	17.5	250	13
4	28	250	12

#### III.3.2. HDS de 2-MeOT con $[(Et_3P)_2Pt(\eta^2-C,S-2MeOT)]$



En el reactor se colocan 100 mL de disolvente seco, recién destilado junto con 30 mg (0.055 mmol) de tioplatinaciclo de 2-MeOT  $[(Et_3)_2Pt(\eta^2-S,C-2MeOT)]$  y 0.57 mL de 2-MeOT (5.50 mmol, 0.627 mg). El reactor cerrado se carga a 300 psi (aproximadamente 20 atm.) de presión de  $H_2$  a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lleva a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se disminuye la temperatura a temperatura

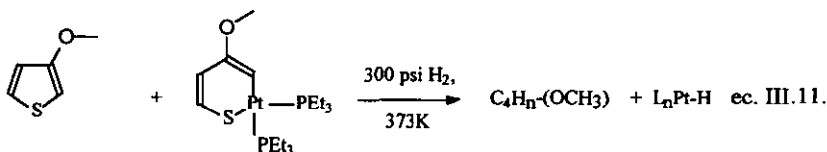
ambiente, se despresuriza el reactor y se cuantifica inmediatamente la mezcla de reacción final.

Condiciones utilizadas en la catálisis homogénea de HDS de 2-MeOT:

Tabla III.3.1

No. Exp.	Tiometalaciclo	Disolvente.	P <sub>i</sub> ,	P <sub>f</sub> ,
			25°C	25°C
1a	4a	tolueno	302	244
1b	4a	THF	306	211

### III.3.3. HDS de 3-MeOT



En el reactor se colocan 100 mL de disolvente seco, recién destilado, junto con 30 mg (0.055 mmol) de tioplatinaciclo de 3-MeOT y 0.57 mL de 3-MeOT (5.50 mmol, 0.627 mg). El reactor cerrado se carga a 300 psi (aproximadamente 20 atm.) de presión de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calienta a 100°C durante 24 horas. Después de ese tiempo se disminuye la temperatura al ambiente, se despresuriza el reactor y se cuantifica inmediatamente la mezcla de reacción final.

En forma complementaria, las reacciones de HDS heterogénea de este ligante (Experimento 2d y 2e), se hicieron bajo el mismo procedimiento pero con la adición inicial de metal de acuerdo a la ec. III.12.

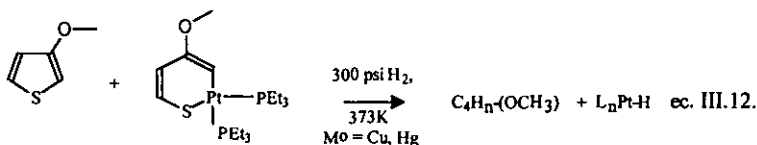
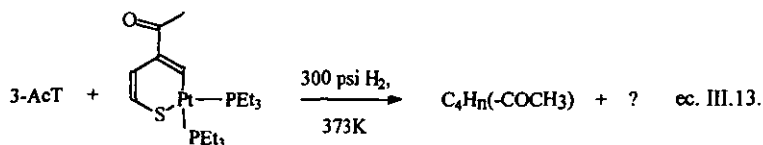


Tabla III.3.2 Condiciones utilizadas en las reacciones de HDS de 3-MeOT.

No. Exp.	Tiometalaciclo	Disolvente.	T (°C)	P <sub>i</sub> ,	P <sub>f</sub> ,	Co-reactivo
				25°C	25°C.	
2a	5a	tolueno	100	301	300	
2b	5a	THF	100	309	319	
2c	5a	THF	150	304	270	
2d	5a	THF	100	302	214	60 mmol Cu
2e	5a	THF	100	299		33 mmol Hg

## III.3.4. HDS homogénea de 3-Ac-T



En el reactor se colocan 100 mL de disolvente seco, recién destilado junto con 30 mg (0.055 mmol) de tioplatinacilo de 3-AcT y 0.693 mg de 3-Act-T (5.50 mmol). El reactor cerrado se lleva a 300 psi (20 atm.) de presión de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lleva a 100°C durante 24 horas. Después de ese tiempo se disminuye la temperatura al ambiente, se despresuriza el reactor hasta llegar al equilibrio de 1 atmósfera y se cuantifica inmediatamente la mezcla de reacción final.

Tabla III.3.4. Condiciones utilizadas en la catálisis homogénea de HDS de 3-AcT

No. Exp.	Tiometalaciclo	Disolvente.	P <sub>i</sub> ,	P <sub>f</sub> ,
			25°C	25°C.
3a	7	tolueno	307	177
3b	7	THF	306	205



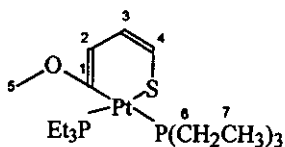
# IV

## Resultados y Discusión

### IV.1. Tiometalaciclos

#### Tiofenos con $[Pt(PEt_3)_3]$

##### IV.1.1. Tioplatinaciclos de 2-MeOT



4a



Durante la reacción de 2-MeOT y  $Pt(PEt_3)_3$  se registró un cambio de color de naranja a naranja rojizo. Uno de los productos recuperados de la separación cromatográfica por columna corresponde a un aceite naranja: 4a.

El espectro de RMN de  $^1H$  de 4a muestra 2 señales aromáticas y 3 alifáticas. Las 2 señales aromáticas corresponden a 3 protones. Aunque las señales de  $H_3$  y  $H_4$  se sobreponen es posible asignarlas con base en los desplazamientos de cada protón, multiplicidad y constantes de acoplamiento de acuerdo al espectro IV.1 (esp.IV.1, tabla IV.1.1a). En este

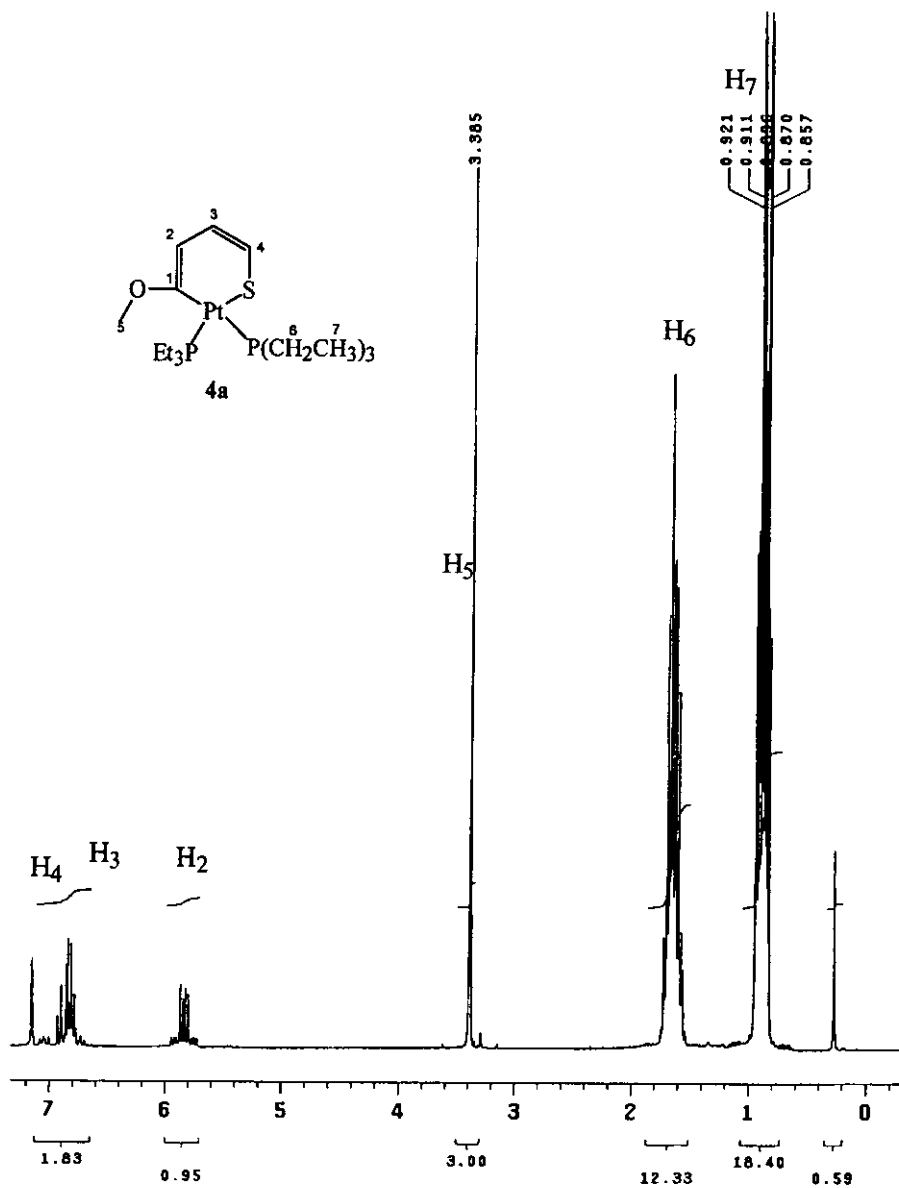
espectro es posible destacar la multiplicidad de H6 y H7. Ambos muestran acoplamiento con los protones vecinos y con el fósforo al cual se encuentran unido es por eso que muestran una multiplicidad mayor a la esperada. Aunado a lo anterior se considera que los dos fósforos son diferentes y por lo tanto los grupos  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  unidos a ellos también lo son.

La correlación H-H se determina en el espectro de COSY. En la zona aromática (esp.IV.2), se observa que H<sub>2</sub> muestra correlación con H<sub>3</sub>, H<sub>3</sub> lo hace con H<sub>4</sub>, pero H<sub>4</sub> no lo hace con H<sub>2</sub>. Por otro lado, tampoco hay igualdad en los valores de constantes de acoplamiento medidos en cada una de las señales de H<sub>2</sub> y H<sub>4</sub>. Por esta razón se elimina el hecho de que estos estén acoplados.

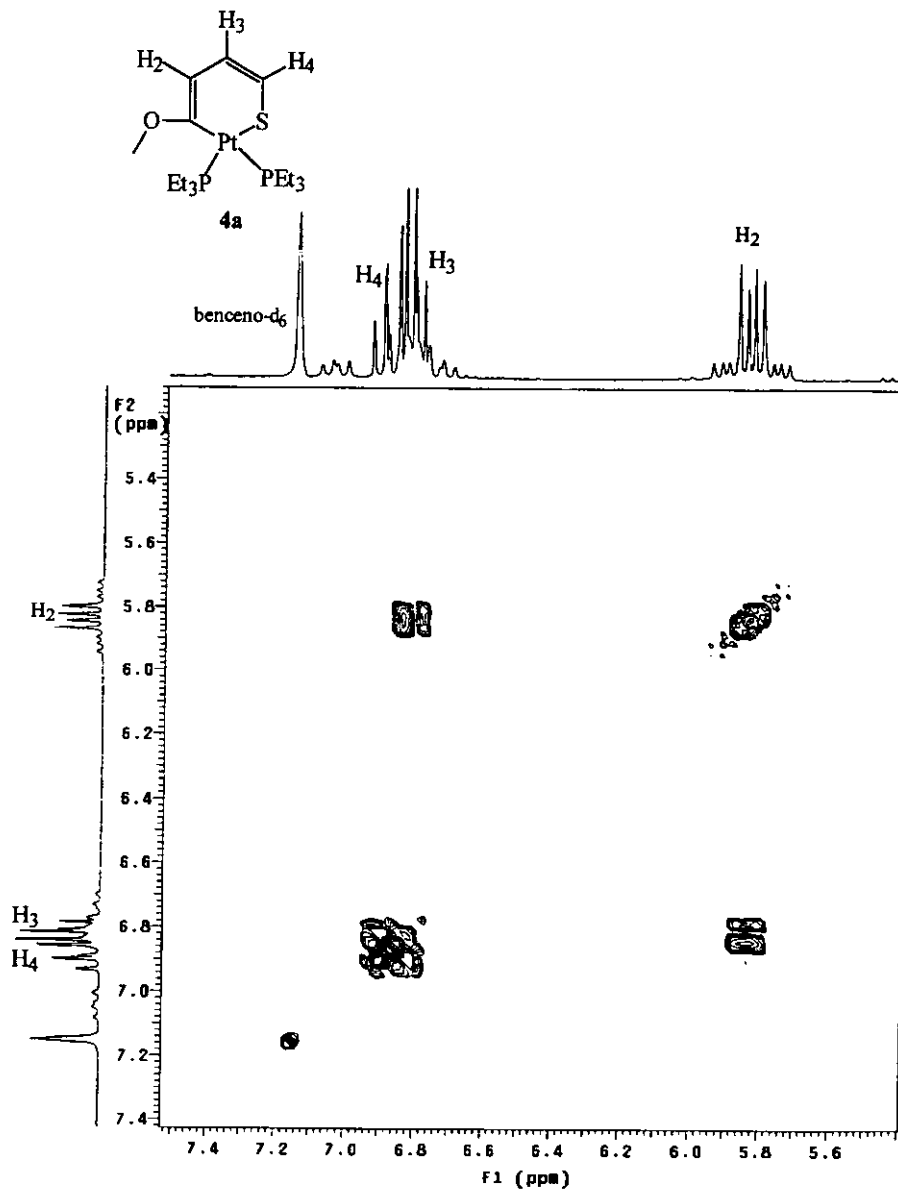
Tabla IV.1.1a. Datos espectroscópicos de RMN-<sup>1</sup>H, de **4a**,  
[Pt( $\eta^2$ -C,S-2MeOT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], benceno-d<sub>6</sub>, 300mhz

	$\delta$ ppm	multiplic.	J <sup>x</sup> H-H Hz	J <sup>x</sup> H-P <sub>1</sub> Hz	J <sup>x</sup> H-P <sub>2</sub> Hz	J <sup>x</sup> H-Pt Hz	Integ.
*H <sub>2</sub>	5.8	dd	x=3; H <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> ,7.2	x=4 13.4	-	-	1
H <sub>3</sub>	6.8	dd	x=3 H <sub>3</sub> -H <sub>4</sub> ,9.2	-	-	-	1
*H <sub>4</sub>	6.9	ddd	-	x=4; 1.4	x=4, 12.8	x=3; 46	1
H <sub>5</sub>	3.3	s	-	-	-	-	3
H <sub>6</sub>	1.6	m	-	-	-	-	12
H <sub>7</sub>	0.8	m	-	-	-	-	18

El espectro de <sup>13</sup>C muestra 7 señales (esp. IV.3). Los datos de dicho espectro aparecen en la tabla IV.1.1b.



Esp. IV.1. Espectro-RMN  $^1\text{H}$ , **4a**,  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-2MeOT})(\text{PEt}_3)_3]$ , benceno- $d_6$ , 300MHz, tabla IV.1.1a



Esp. IV.2. Espectro RMN-COSY, 4a, [Pt( $\eta^2$ -C,S-2MeOT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],  
benceno-d<sub>6</sub>, 300MHz.

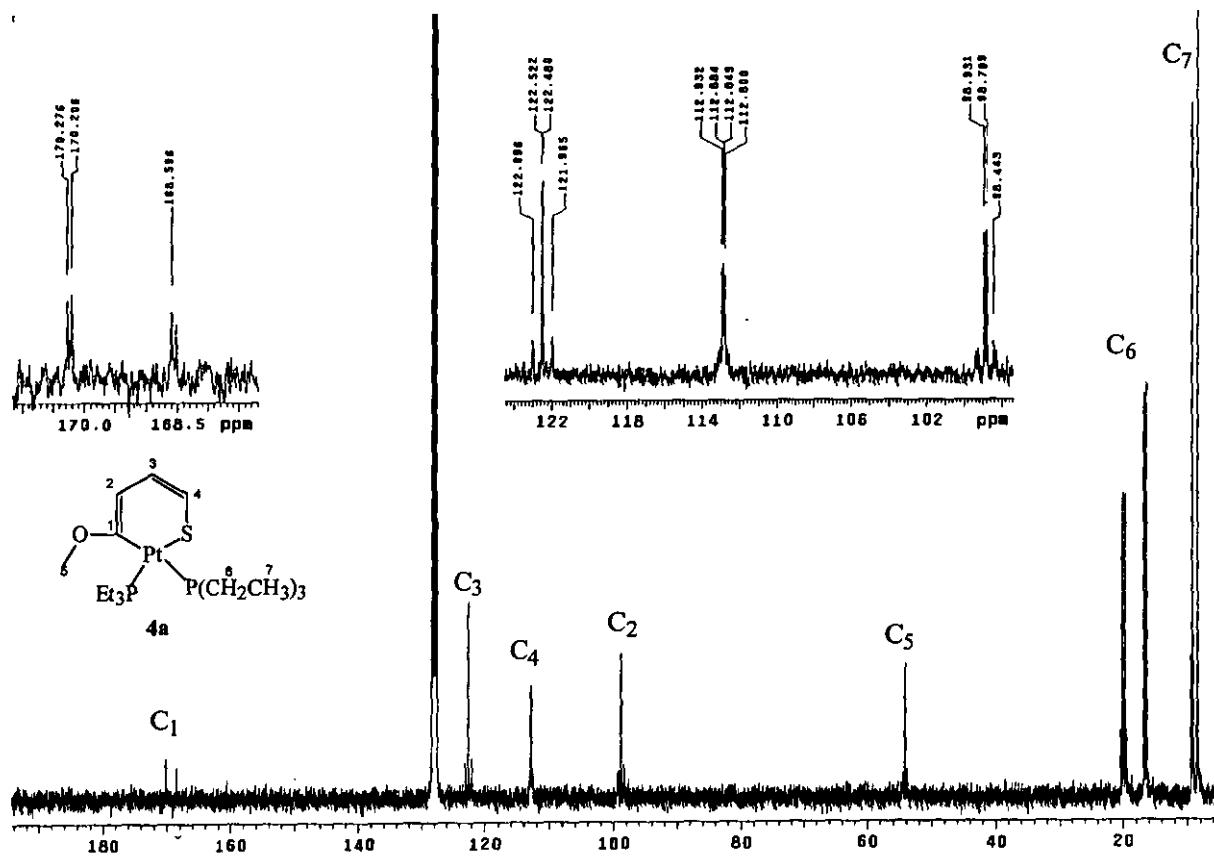
Esp. IV.3. Espectro RMN- $^{13}\text{C}$ , **4a**,  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_6\text{S-2MeOT})(\text{PEt}_3)_2]$ , benceno- $d_6$ , 75MHz, tabla IV.1.1b

Tabla IV.1.1b. Datos espectroscópicos de RMN-<sup>13</sup>C de **4a**, [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C,S-2MeOT)], benceno-d<sub>6</sub>, 75 Mhz.

	δ(ppm)	mult.	J <sup>13</sup> C-P <sub>1</sub> Hz	J <sup>13</sup> C-P <sub>2</sub> Hz	J <sup>13</sup> C-Pt Hz
C <sub>1</sub>	169	dd	x=2; 126	x=2; 5	--
C <sub>2</sub>	98	d	--	x=3; 9.9	x=2; 73
C <sub>3</sub>	122	d	--	x=4; 3	x=3; 77
C <sub>4</sub>	112	dd	x=3; 3	x=3; 6	--
C <sub>5</sub>	54	t	x=4; 4	x=4; 3	x=3, 22
C <sub>6</sub> <sup>1</sup>	16	d	x=1; 42	--	x=2; 13
C <sub>6</sub> <sup>2</sup>	19	dd	x=3; 2	x=1; 31	x=2; 33
C <sub>7</sub> <sup>1</sup>	8	s	--	--	x=3; 14
C <sub>7</sub> <sup>2</sup>	9	d	--	x=2; 1	x=3; 25

El espectro de RMN <sup>31</sup>P muestra 2 señales ya que el tioplatinacilo contienen dos tipos de fósforo (esp.IV.4.): i) P<sub>1</sub> que es *trans* a carbono (C<sub>6</sub>); ii) P<sub>2</sub> que es *trans* a azufre. El P<sub>1</sub> tiene un desplazamiento químico menor a P<sub>2</sub> pues el C<sub>6</sub> *trans* a él, ejerce una mayor influencia *trans* que hace que P<sub>1</sub> tenga mayor densidad electrónica y por tanto muestre una señal a mayor campo. P<sub>2</sub> tiene un azufre cuya influencia *trans* es menor que carbono. Esta menor influencia *trans* de azufre hacia P<sub>2</sub> permite que haya una mayor interacción P<sub>2</sub>→Pt, por tanto, esta más desprotegido en densidad electrónica y aparece a menor campo. Como es de esperarse, cada una de las señales correspondientes a cada fósforo son dobleteadas ya que existe acoplamiento entre ellos. A cada una de estas señales de fósforo se le asocian 2 señales correspondientes al 33% de la señal central, estas señales son conocidas como satélites y se deben al acoplamiento de <sup>31</sup>P con el isótopo <sup>195</sup>Pt con 33% de abundancia, que es activo en resonancia (espín 1/2). Los datos de RMN-<sup>31</sup>P (esp. IV.4) de **4a**, [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C,S-2MeOT)], en benceno-d<sub>6</sub>, aparecen en la tabla IV.1.1c.

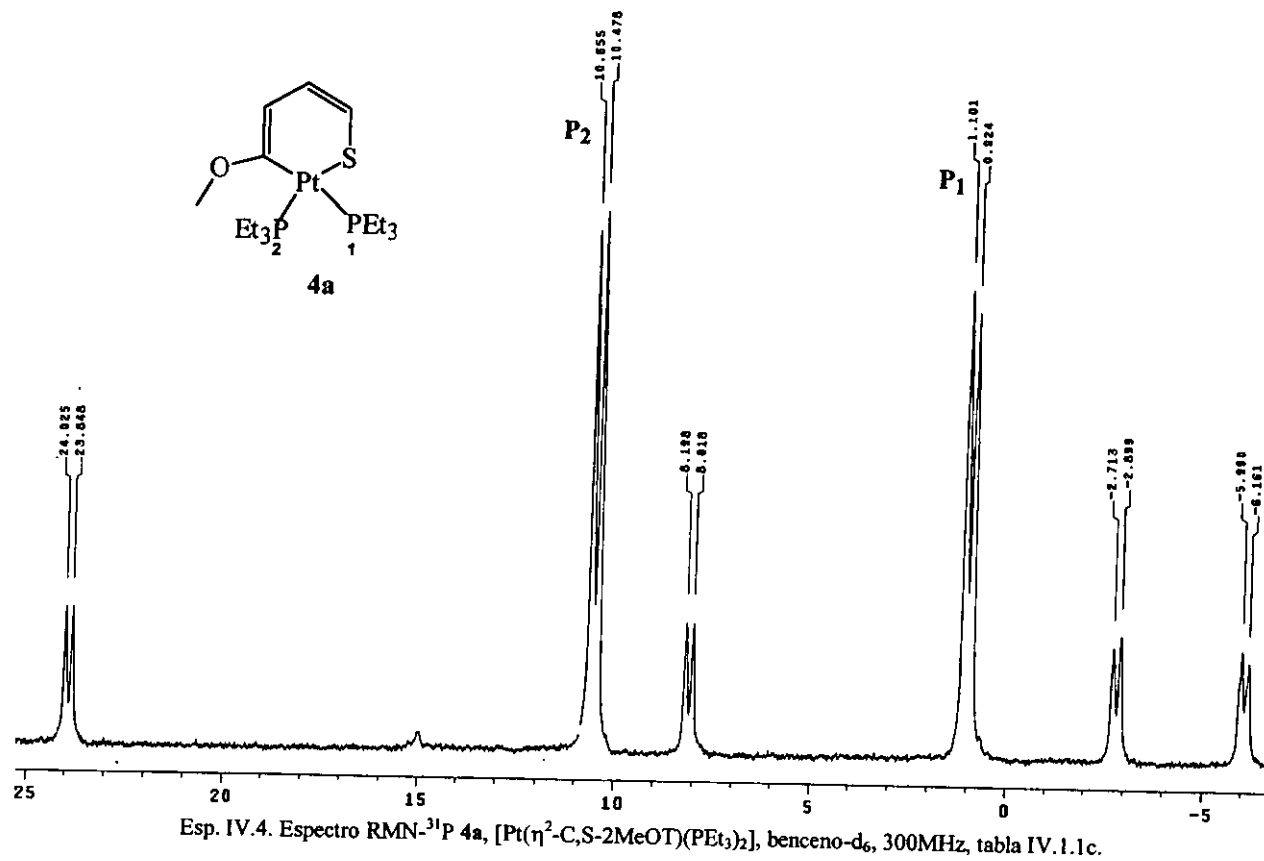
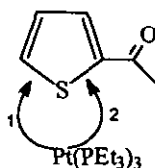


Tabla IV.1.1c. RMN-<sup>31</sup>P de **4a**, [Pt(η<sup>2</sup>-C,S-2MeOT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],  
benceno-d<sub>6</sub>, 121MHz

	δ (ppm)	multiplicidad	J <sup>2</sup> P-P Hz	J <sup>1</sup> P-Pt Hz
P <sub>1</sub>	1.0	d	21	1716
P <sub>2</sub>	10.5	d	21	3235

En principio el platino tiene dos posibilidades de ataque sobre el 2-MeOT (esq. IV.1). El espectro que permitió discernir entre **4a** ó **4b** (fig. IV.1) fue el HETCOR (anexo 1.1a). De acuerdo a los resultados que se muestran en este espectro, se nota claramente que C<sub>1</sub> no aparece puesto que no está protonado. Se sabe que este carbono es el unido a platino, por el desdoblamiento de la señal en el espectro de <sup>13</sup>C (esp. IV.3), donde se muestra el acoplamiento C<sub>1</sub>-P<sub>1</sub> (*trans*) y C<sub>1</sub>-P<sub>2</sub> (*cis*), el acoplamiento a Pt no se registra por la baja intensidad de la señal central (característica para carbonos cuaternarios). En el HETCOR se observa la correlación de cada carbono con cada protón.



Esq. IV.1.1. Posibilidades de ataque de **1** sobre 2-MeOT

El peso molecular de **4a** se determinó por FAB<sup>+</sup>, con M/Z = 545 (anexo 1.1b). Punto de fusión: 84-90°C, descompone a 96°C. El análisis elemental calculado para **4a** [Pt(η<sup>2</sup>-C,S-2MeOT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], con fórmula: C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>OP<sub>2</sub>SPt corresponde a: 37.43% C, 6.64% H, 5.87% S. El análisis elemental experimental obtenido fue: 38.91% C, 6.72% H, 6.05% S.

Las solubilidades de este compuesto se muestran en la siguiente tabla:

Tabla IV.1.1d. Solubilidad de **4a**.

Disolvente	Solubilidad
EtOH	+++
Acetona	+++
éter	+++
tolueno	+++
hexano	+

Para mayores tiempos de reacción de la mezcla, de acuerdo a la ec. III.1, se observa



un ligero cambio de color a naranja más claro que el de la formación del tiometalaciclo **4a**. El espectro de RMN-<sup>31</sup>P (anexo 1.1c) muestra la formación de lo que podría ser un segundo metalaciclo (**4b**, fig. IV.1), el cual contiene al metal insertado entre C<sub>1</sub> y S.

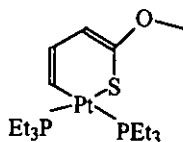


Figura IV.1. **4b**: [Pt(η<sup>2</sup>-C,S-2-MeOT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], Isómero de **4a**.  
Formado a mayores tiempos de reacción

Jones informa la obtención de dos tiometalaciclos con 2-MeBT y [Cp<sup>\*</sup>Rh(H)(Ph)(PMe<sub>3</sub>)], que forma el isómero cinético y el termodinámico (pág. 20).

Para establecer o descartar una posibilidad similar a la de Jones, se calentó una disolución de **4a** puro durante 3 horas, sin embargo no se observó la formación de **4b**. Se consideró prudente dejar solo tres horas de calentamiento ya que el tioplatinaciclo [Pt(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C,S-2MeT)] antes informado (pág. 20), se formó después de dos horas de reacción<sup>(17c)</sup>. **4a** no cambió después de todo ese tiempo. Esto se explica con la preferencia de 2-MeOT hacia las adiciones 1-2 con fragmentos metálicos ricos en densidad electrónica<sup>(10d)</sup> y no 1-5 como sucede con metales muy electrofílicos (figura IV.2).<sup>(42)</sup>

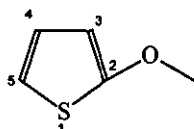
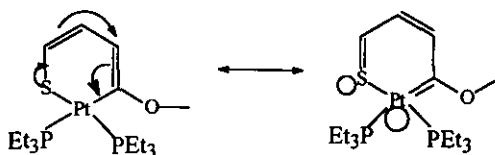


Fig. IV.2. Numeración de 2-MeOT. Será igual para 2-AcT

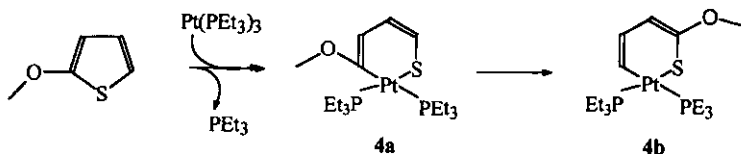
Es decir, el tiometalaciclo formado por la adición 1-2 (**4a**) contiene a un metoxicarbeno dentro de la deslocalización de la carga (esq. IV.1.2), que hace que esta especie sea estable (carbeno tipo *Fisher*).<sup>(10d,43)</sup>



Esq. IV.1.2. El carbono unido a Pt formaría un metoxicarbeno que da estabilidad al anillo.

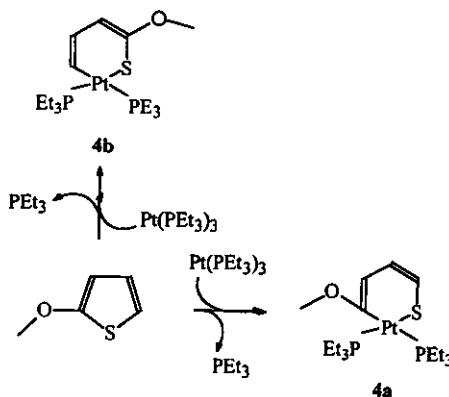
Bianchini y su grupo han informado sobre la dificultad de romper el enlace C<sub>2</sub>-S de 2-MeOT con el complejo [Rh(H)<sub>3</sub>(trifos)] debido a la alta demanda estérica del complejo utilizado<sup>(35)</sup>. Jones, por otro lado logra la formación del metalaciclo de 2-MeOT con [(Cp)Rh(CH<sub>2</sub>CH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (pág. 19), pero de igual manera obtiene el metalaciclo, resultado de la adición 1-2, lo cual se explica debido a la estabilización de esta especie vía un intermediario similar al planteado anteriormente (esq. IV.1.2)<sup>(10d)</sup>.

El hecho de que **4b** no se haya formado a partir de **4a** descarta la posibilidad de un mecanismo consecutivo (esq. IV.1.3). Sin embargo la formación de **4b** en la mezcla de reacción inicial (ec. III.1.), a mayores tiempos de reacción nos lleva a pensar en un mecanismo que incluya rutas paralelas para la formación de cada uno de los metalaciclos (esq. IV.1.4).



Esq. IV.1.3. Formación de **4b** a partir de **4a**. Ruta consecutiva.

Desafortunadamente no se pudo obtener la separación completa de **4b** puesto que eluía con **4a** en la columna cromatográfica, sin embargo en el espectro de <sup>31</sup>P de la mezcla de reacción se puede hacer la asignación para **4b**. También se observa la formación de otro producto que no se caracterizó (anexo 1.1.c).

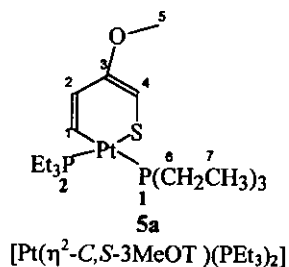


Esq. IV.1.4. Formación de 4b. Rutas independientes.

Tabla IV.1.1e Datos de RMN-<sup>31</sup>P de 4b, [Pt(η<sup>2</sup>-C,S-2MeOT)(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>] benceno-d<sub>6</sub>, 121 MHz.

Núcleo	δ (ppm)	multiplicidad	<sup>2</sup> J P-P
P <sub>1</sub>	2.5	d	22
P <sub>2</sub>	11	d	22

## IV.1.2. Activación de 3-MeOT



Al igual que en 2-MeOT se tienen las dos posibilidades de inserción de 1 sobre el 3-MeOT (esq.IV.1.1). Buena parte de la argumentación antes presentada es igual para este caso y de acuerdo a los espectros de RMN-<sup>1</sup>H (anexo 1.2a, tabla IV.1.2a), <sup>13</sup>C (anexo 1.2c,

tabla IV.1.2b),  $^{31}\text{P}$  (anexo 1.2e, tabla IV.1.2c), HETCOR (anexo 1.2d) y COSY (anexo 1.2b) se propone la estructura **5a**, que a continuación se detalla.

Tabla IV.1.2a. Datos de RMN- $^1\text{H}$  de **5a**,  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-3MeOT})(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz.

	$\delta$ (ppm)	multiplic.	$J^3 \text{H}_1\text{-H}_2$ Hz	$J^x \text{H-P}_1$ Hz	$J \text{H-P}_2$ Hz	$J \text{H-Pt}$ Hz
H <sub>1</sub>	7.7	ddd	12	x=3; 26	x=3, 9	--
H <sub>2</sub>	6.8	dd	--	x=4; 19	--	x=3; 77
H <sub>4</sub>	6.2	d	--	--	16	x=3; 82
H <sub>5</sub>	3.6	s	--	--	--	--
H <sub>6</sub>	2.0	m	--	--	--	--
H <sub>7</sub>	1.1	m	--	--	--	--

Tabla IV.1.2b. Datos  $^{13}\text{C}$  de **5a**,  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-3MeOT})(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz.

	$\delta$ (ppm)	multiplic.	$J \text{C-P}_1$ Hz	$J \text{C-P}_2$ Hz	$J \text{C-Pt}$ Hz
C <sub>1</sub>	135	dd	100	10	640
C <sub>2</sub>	121	s	--	--	--
C <sub>3</sub>	154	s	--	--	102
C <sub>4</sub>	90	d	--	8	--
C <sub>5</sub>	54	s	--	--	--
C <sub>6</sub> <sup>1</sup>	15	d	27	--	13
C <sub>6</sub> <sup>2</sup>	16	d	--	31	23
C <sub>7</sub> <sup>1</sup>	8	s	--	--	14
C <sub>7</sub> <sup>2</sup>	8	s	--	--	24

Tabla IV.1.2c. Datos de RMN- $^{31}\text{P}$  de **5a**,  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-3MeOT})(\text{PEt}_3)_2]$ , tolueno- $d_8$ , 161 MHz

	$\delta$ (ppm)	multiplic.	$J^2 \text{P-P}$ Hz	$J^1 \text{P-Pt}$ Hz
P <sub>1</sub>	-0.1	d	23	1732
P <sub>2</sub>	9.3	d		3084

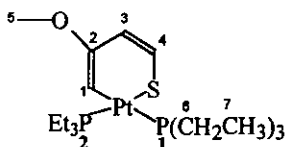
El compuesto **5a** es un polvo amarillo claro, que funde a 95-8°C y descompone a 120°C, formándose un aceite café. El peso molecular obtenido por espectrometría de masas,

FAB<sup>+</sup> da M/Z = 545 (anexo 1.2f). El análisis elemental teórico considerando la fórmula C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>OP<sub>2</sub>SPt es de: 37.4% C, 6.6% H, 5.8% S. El análisis elemental experimental obtenido es: 37.6 % C, 6.5% H, 5.9% S. La solubilidad de este compuesto aparece en la tabla IV.1.2d.

Tabla IV.1.2d. Datos de solubilidad de **5a**.

Disolvente	Solubilidad
EtOH	+++
Acetona	+++
CHCl <sub>3</sub>	+++
tolueno	+++
hexano	+

Del espectro COSY para **5a** (anexo 1.2b) se puede determinar la correlación entre H<sub>1</sub> y H<sub>2</sub>, sin embargo H<sub>4</sub> no se acopla con ninguno de los dos. Este hecho hace suponer que efectivamente se tiene **5a** y no su isómero **5b** (fig. IV.3). Si se tuviera **5b**, H<sub>1</sub> no debería correlacionar con otro protón, sin embargo en el espectro de COSY, se ve que H<sub>1</sub> está correlacionado con H<sub>2</sub>. Este hecho hace que se descarte la estructura **5b**.

Figura IV.3. Segunda posibilidad isomérica para el tioplatinacyclo de 3-MeOT. **5b**.

La formación preferente del complejo **5a** y no de su isómero **5b** (fig. IV.3), se puede explicar considerando las características donadoras de densidad electrónica que introduce el grupo metoxilo al anillo tiofénico. En principio se sabe que los tiofenos sustituidos por grupos de este tipo, en posición 3, activan al anillo hacia ataques electrofílicos en C<sub>2</sub> pero en C<sub>5</sub> está desactivada por efecto inductivo de metoxilo (esq.IV.1.5). Por esta razón es de esperarse que un ataque nucleofílico sobre C<sub>5</sub> sea más factible que sobre C<sub>2</sub> (fig. IV.4)<sup>(42)</sup>.

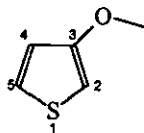
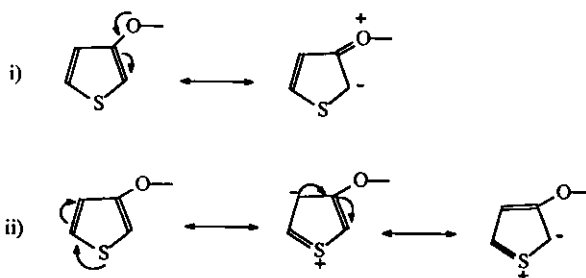


Figura IV.4. Numeración para 3-MeOT.



Esq. IV.1.5. Dispersión de la densidad electrónica sobre el 3-MeOT. i) El grupo -OMe cede densidad electrónica al anillo por lo que activa  $C_2$  para ataques de electrófilos; ii) Cuando el S mete su par electrónico, activa  $C_2$  para SEA. Para ambos casos se tiene al  $C_2$  con la densidad electrónica. La inserción del metal -que es un nucleófilo- sobre ese lado del azufre se ve poco favorecida. Es por eso que el metal prefiere insertarse sobre el otro enlace ( $C_5-S$ ).

A la disolución recuperada de la caracterización de **5a** por RMN- $^1H$ , se le evaporó el disolvente y se puso a cristalizar en tolueno con el objeto de caracterizar el compuesto por difracción de rayos X. Desafortunadamente, la disolución no dio un cristal de **5a**, en su lugar se logró cristalizar el producto de descomposición: *trans*-[Pt(Cl) $_2$ (PEt $_3$ ) $_2$ ]. Los dos cloros provienen del cloroformo deuterado, utilizado durante la obtención de los espectros de RMN. La estructura obtenida se muestra en la figura IV.5. y los datos de difracción de rayos X aparecen en las tablas IV.1.2.e,f,g y en el anexo 3.1.

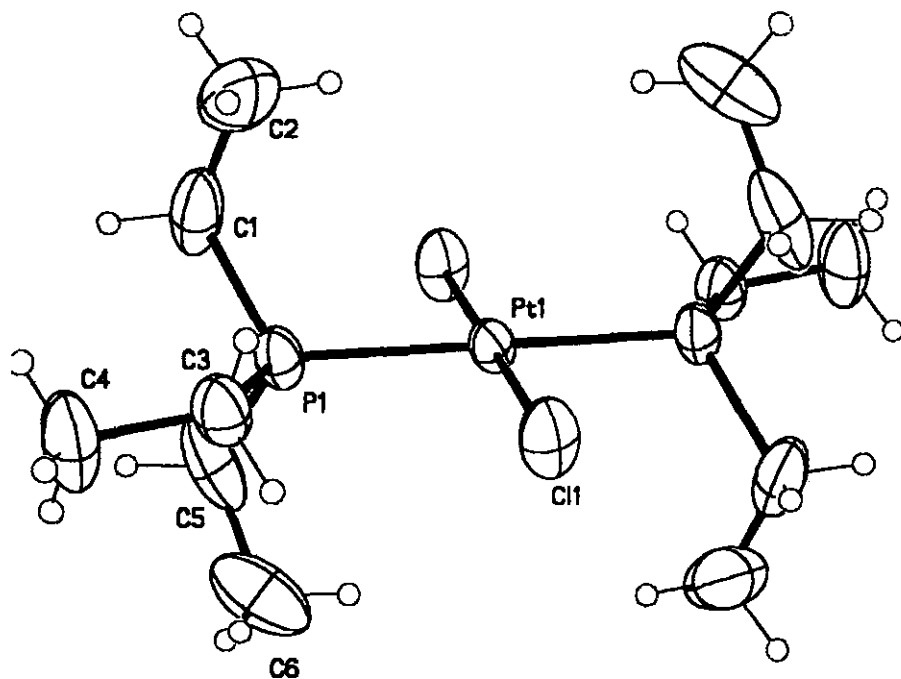


Figura IV.5. Estructura por difracción de rayos-X de *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Tabla IV.1.2e. Datos de difracción de rayos X de *trans*-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

<b>Datos del cristal.</b>			
Fórmula empírica	[C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt]	Volumen	951.68 (17) Å <sup>3</sup> .
Color	prisma amarillo pálido	Z	2
Tamaño del cristal	0.6 x 0.3 x 0.3 mm <sup>3</sup>	Peso fórmula	502.29
Sistema cristalino	Monoclínico	Densidad (calculada)	1.753 g cm <sup>3</sup>
Grupo espacial	P 21/n	Coefficiente de adsorción	7.804 mm <sup>-1</sup>
F(000)	488		
Dimensión de la celda unitaria	a=7.5011 (7); b= 11.5181 (10) c = 11.0333 (14) Å β= 93.300 (9) °		

Tabla IV.1.2f. Longitudes de enlace para *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

	Long. de Enlace Å		Long. de Enlace Å
Pt(1)-Cl(1)	2.3003(6)	Pt(1)-Cl(1)	2.3003(6)
Pt(1)-P(1)	2.3143(15)	Pt(1)-P(1)	2.3143(15)
P(1)-C-(3)	1.806(7)	P(1)-Cl(1)	1.815(9)
P(1)-C-5	1.826(9)	C(1)-C(2)	1.475(16)
C(3)-C(4)	1.519(10)	C(5)-C(6)	1.528(16)

Bardi<sup>(44)</sup> ha descrito una estructura cristalina para *trans*-[Pt(CH<sub>3</sub>)Cl(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], que es similar en estructura a *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y los datos de celda son muy parecidos para ambos casos.

Tabla IV.1.2g. Ángulos de enlace para *trans*-[Pt(Cl<sub>2</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

	Ángulos		Ángulos
Cl(1)-Pt(1)-Cl(1)	180.00(10)	Cl(1)-Pt(1)-P(1)	87.39(6)
Cl(1)-Pt-P	92.61(6)	Cl(1)-Pt(1)-P(1)	92.61(6)
Cl(1)-Pt-P(1)	87.39(6)		
P(1)-Pt(1)-P(1)	180.0	C(3)-P(1)-C(1)	105.9(4)
C(3)-P(1)-C(5)	106.3(4)	C(1)-P(1)-C(1)	104.5(5)
C(3)-P(1)-Pt(1)	115.6(2)	C(1)-P(1)-Pt(1)	113.7(3)
C(5)-P(1)-Pt(1)	110.0(3)	C(2)-C(1)-P(1)	115.7(7)
C(4)-C(3)-P(1)	117.0(6)	C(6)-C(5)-P(1)	113.6(7)

Al seguir calentando la mezcla de reacción de **5a** por 30 minutos se observa la formación de un tercer producto **5c**, análogo al encontrado para 2-AcT que se describe mas adelante (**6b**, pág. 73). En la RMN-<sup>1</sup>H (esp.IV.5, tabla IV.1.2h) de esta especie se observan dos protones en la zona de aromáticos y un hidruro a  $\delta = -6.1$  (esp.IV.6). Los protones aromáticos no indican acoplamiento a platino pero se observa una correlación entre ambos. El desdoblamiento del hidruro indica acoplamiento a tres núcleos, que no son los protones de la zona aromática.



El espectro de RMN-<sup>31</sup>P de 5c (esp. IV.7, tabla IV.1.2i), muestra tres tipos de fósforos que son los que se acoplan con el hidruro. En este espectro, cada fósforo se acopla a dos tipos de platino con constantes características de Pt(II). Se observa que el fósforo que aparece a menor campo (P<sub>2</sub>), presenta un desplazamiento químico y constantes de acoplamiento similar a las de los fósforos *trans* a S de los tioplatinaciclos informados anteriormente<sup>(17)</sup>, esto permite proponer un átomo de azufre *trans* a este fósforo en 5c (fig. IV.6). Por otro lado, los fósforos restantes (P<sub>1</sub> y P<sub>3</sub>) muestran acoplamiento entre sí y con P<sub>2</sub> cada uno. Estos núcleos aparecen en la misma zona del desplazamiento químico que muestran los fósforos *trans* a C de los tioplatinaciclos ya conocidos; esto indicaría la presencia de un átomo de carbono *trans* a cada uno de estos fósforos.

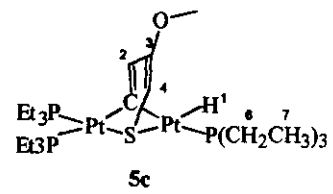
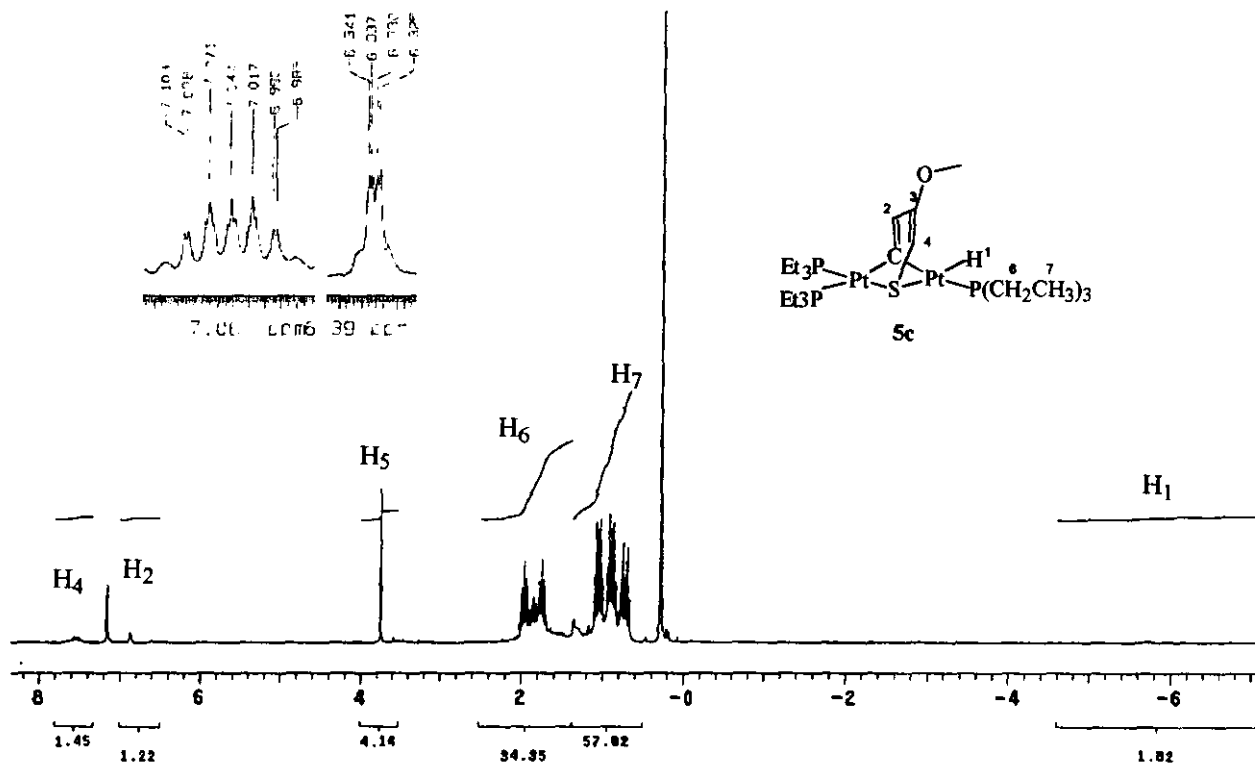
Tabla IV.1.2h. Datos de RMN-<sup>1</sup>H de 5c, [(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(η<sup>2</sup>-C,S-3-MeOT)-μ<sup>2</sup>-Pt(PEt<sub>3</sub>)(H)],  
<sup>a</sup>CDCl<sub>3</sub>, <sup>b</sup>benceno-d<sub>6</sub> 300 MHz, esp. 5,6.

	δ (ppm)	J <sup>x</sup> H-P <sub>1</sub>	J <sup>x</sup> H-P <sub>2</sub>	J <sup>x</sup> H-P <sub>3</sub>	J <sup>β</sup> H-Pt <sub>1</sub>	J <sup>β</sup> H-Pt <sub>2</sub>
<sup>a</sup> H <sub>1</sub>	-6.1	x=4; 11	x=4; 17	x=2; 75	148	508
<sup>b</sup> H <sub>2</sub>	6.8	x=4; 7.5		-	-	-
<sup>b</sup> H <sub>4</sub>	7.0		x=4; 3.6	-		
<sup>b</sup> H <sub>5</sub>	3.7	-	-	-	-	-
<sup>b</sup> H <sub>6</sub>	1.8	-	-	-	-	-
<sup>b</sup> H <sub>7</sub>	0.8	-	-	-	-	-

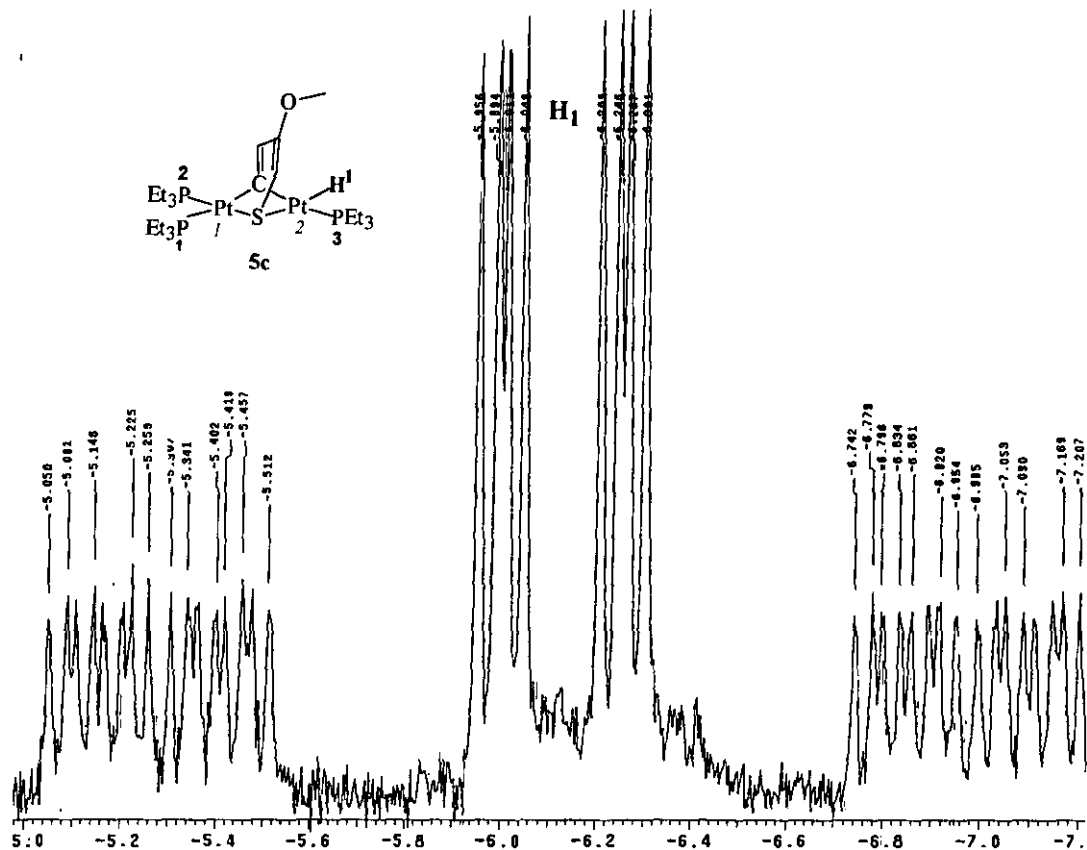
Tabla IV.1.2i. Datos de RMN-<sup>31</sup>P de 5c, [(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(η<sup>2</sup>-C,S-3-MeOT)-μ<sup>2</sup>-Pt-(PEt<sub>3</sub>)(H)],  
 CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, esp. IV.7.

Núcleo	d (ppm)	multiplicidad	J <sup>x</sup> P-Pt <sub>1</sub>	J <sup>x</sup> P-Pt <sub>2</sub>	J <sup>x</sup> P-P <sub>2</sub>	J <sup>x</sup> P <sub>1</sub> -P <sub>3</sub>
P <sub>1</sub>	1.7	dd	x=1; 2264	x=3; 39	x=2; 11	x=4; 4.5
P <sub>2</sub>	20	dd	x=1; 4463	x=3; 316		
P <sub>3</sub>	-0.2	dd	x=3; 41	x=1; 2412	x=4; 10	x=4; 4.5

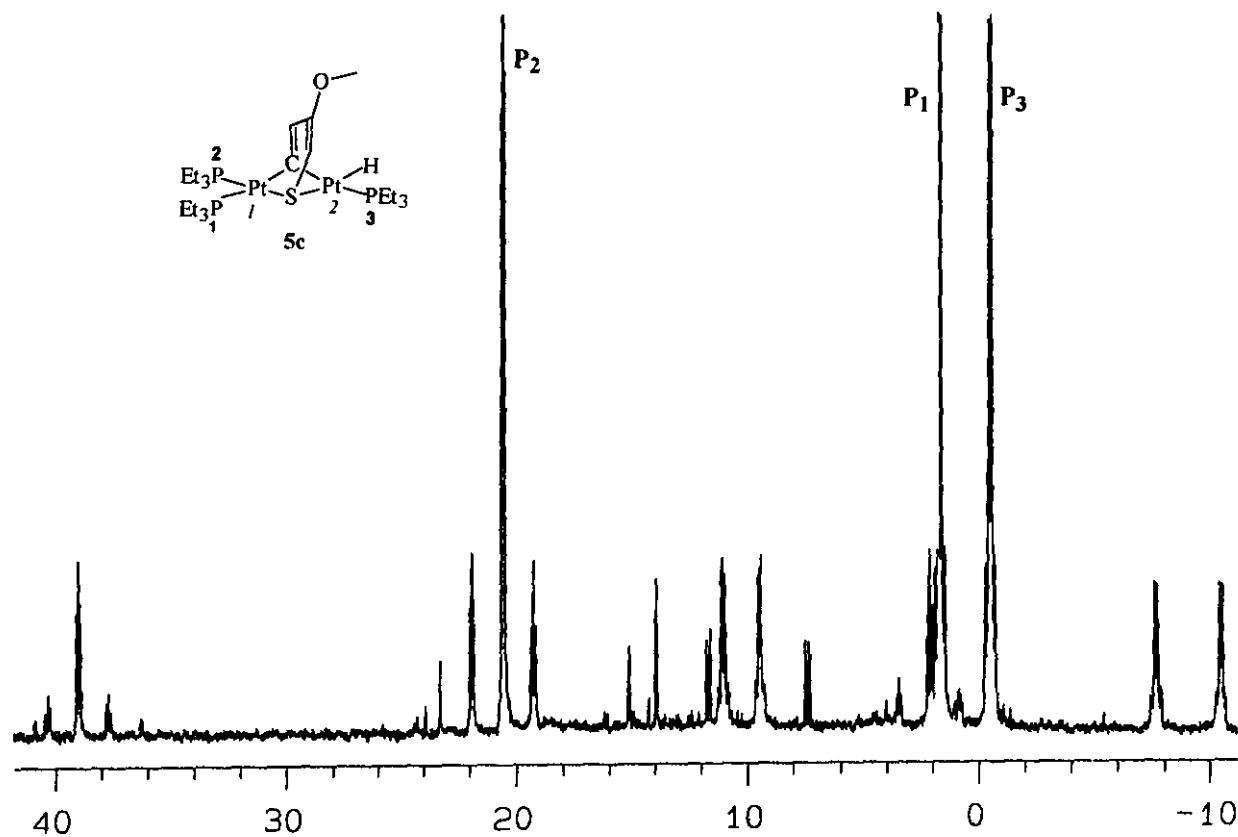
Retomando lo antes discutido, se tiene que 5c: i) tiene tres fósforos, con desplazamientos químicos similares a los registrados para los fósforos de los tioplatinaciclos ya conocidos; ii) se tiene una mezcla de reacción que contiene inicialmente



Esp.IV.5. Espectro RMN-<sup>1</sup>H, 5c, [(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt μ<sup>2</sup>-(η<sup>2</sup>-C,S-3MeOT)-Pt(H)(PEt<sub>3</sub>)], benceno-d<sub>6</sub>, 300MHz, tabla IV.1.2h



Esp. IV.6. Espectro RMN- $^1\text{H}$ , 5c,  $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Pt}-\mu^2-(\eta^2\text{-C}, \text{S-3MeOT})\text{Pt}(\text{H})(\text{PEt}_3)]$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz.



Esp.IV.7. Espectro RMN- $^{31}\text{P}$ , **5c**  $[(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}-\mu^2-(\eta^2\text{-C,S-3MeOT})-\text{Pt}(\text{H})(\text{PEt}_3)]$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 121 MHz.

5a y  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ ; iii) existe un hidruro con acoplamiento a dos platinos diferentes, lo cual implica la posible activación de un enlace C-H del metalacido inicial 5a.

En el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (tabla IV.1.2j, esp. IV.8) se tienen cuatro carbonos en la zona de aromáticos, uno de ellos es el carbono cuaternario, sustituido por el grupo  $\text{OCH}_3$  ( $\text{C}_3$ ), sin embargo, en el HETCOR (esp. IV.9) solo aparecen dos carbonos protonados ( $\text{C}_2$  y  $\text{C}_4$ ). Esto sugiere la pérdida de un H- en uno de los carbonos aromáticos y permite suponer nuevamente la ruptura del enlace C-H.

Las observaciones anteriores junto con el resultado de espectrometría de masas,  $\text{FAB}^+ M/Z = 857$  (anexo 1.3a), cuyo patrón de fragmentación isotópico de acuerdo a la fórmula  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{OPSPT}_2$ , aparece en el anexo 1.3b han llevado a proponer la estructura de la figura IV.6: 5c.

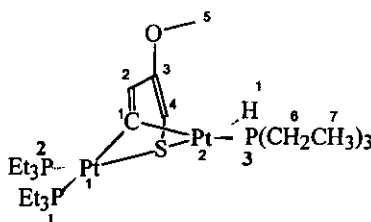
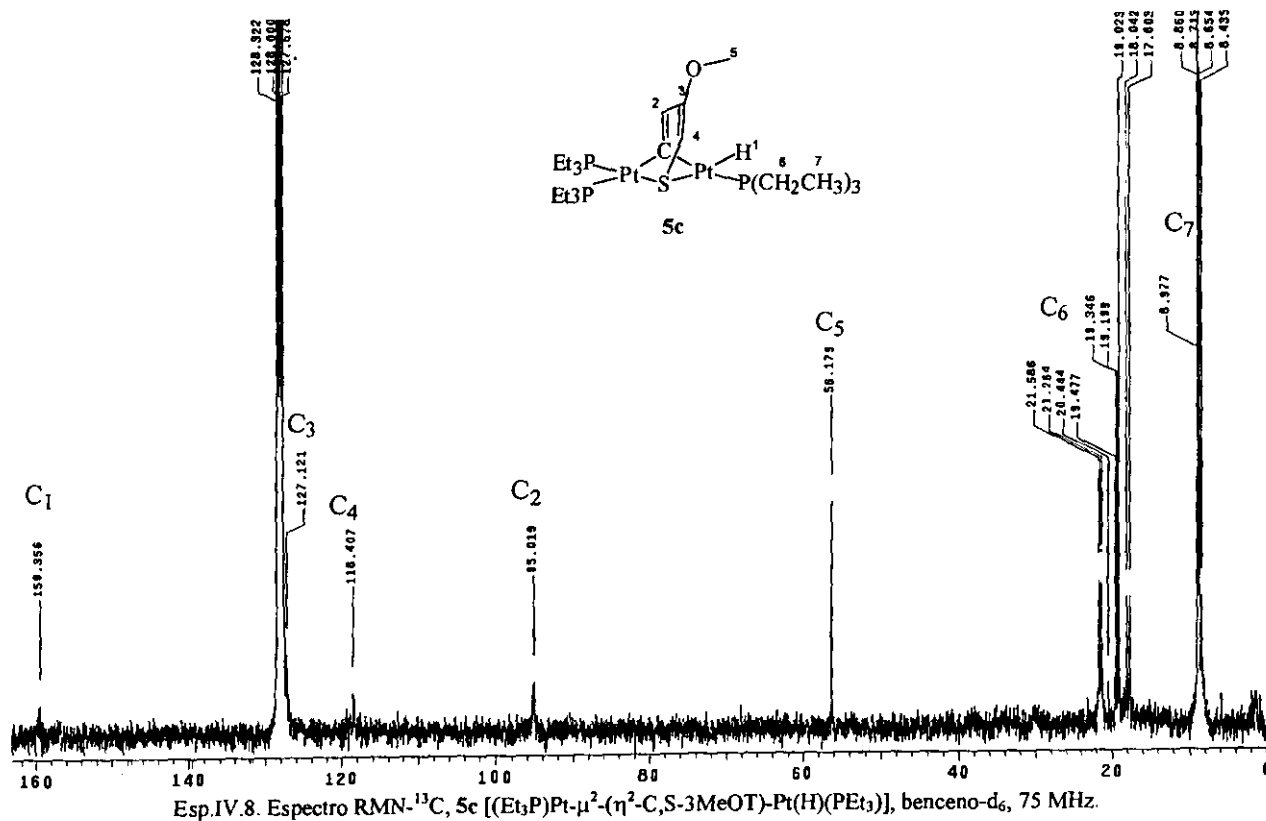


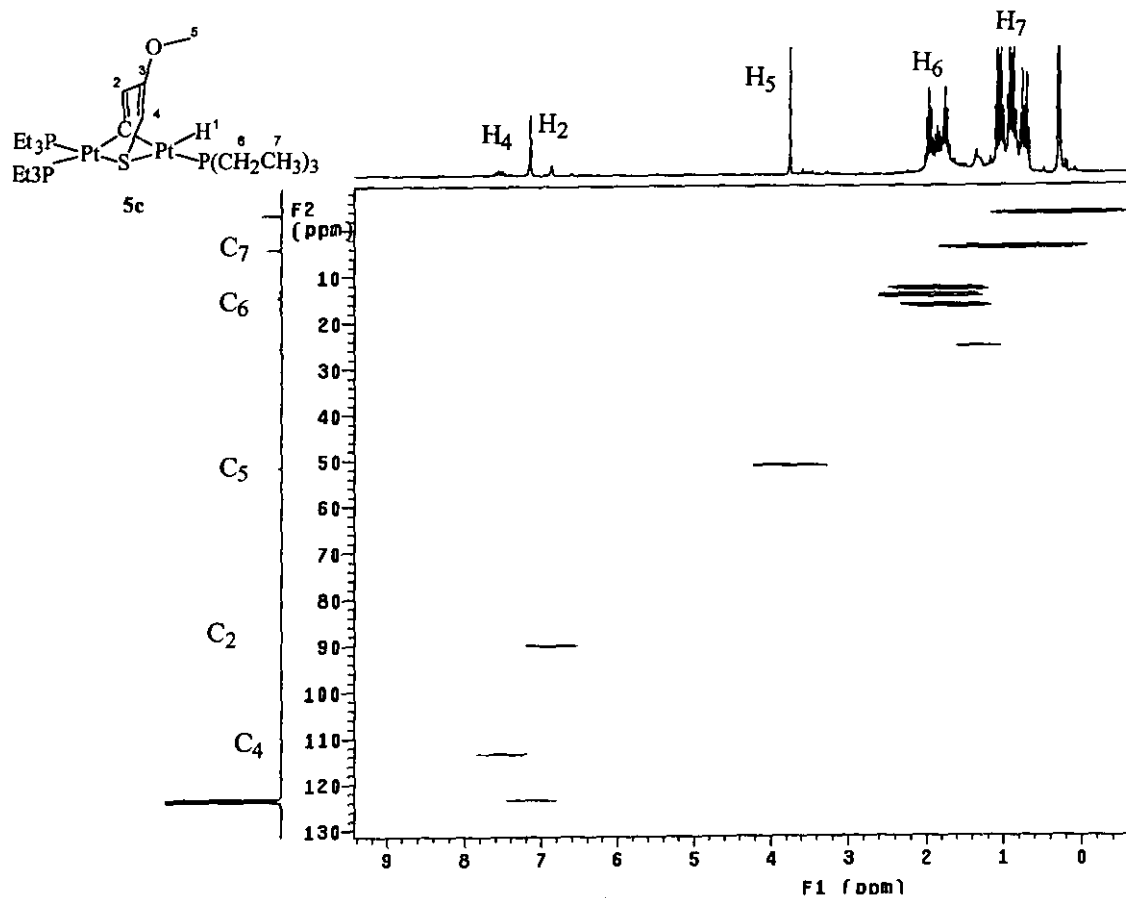
Fig. IV.6. Estructura propuesta para 5c:  
 $[(\text{PEt}_3)\text{Pt}-\mu^2-(\eta^2\text{-C,S-3MeOT})-\text{Pt}(\text{H})(\text{PEt}_3)]$

Tabla IV.1.2j. Datos de RMN- $^{13}\text{C}$  de 5c,  $[(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}-\mu^2-(\eta^2\text{-C,S-3MeOT})-\text{Pt}(\text{PEt}_3)(\text{H})]$ ,

benceno-6, 75MHz, esp. IV.8.

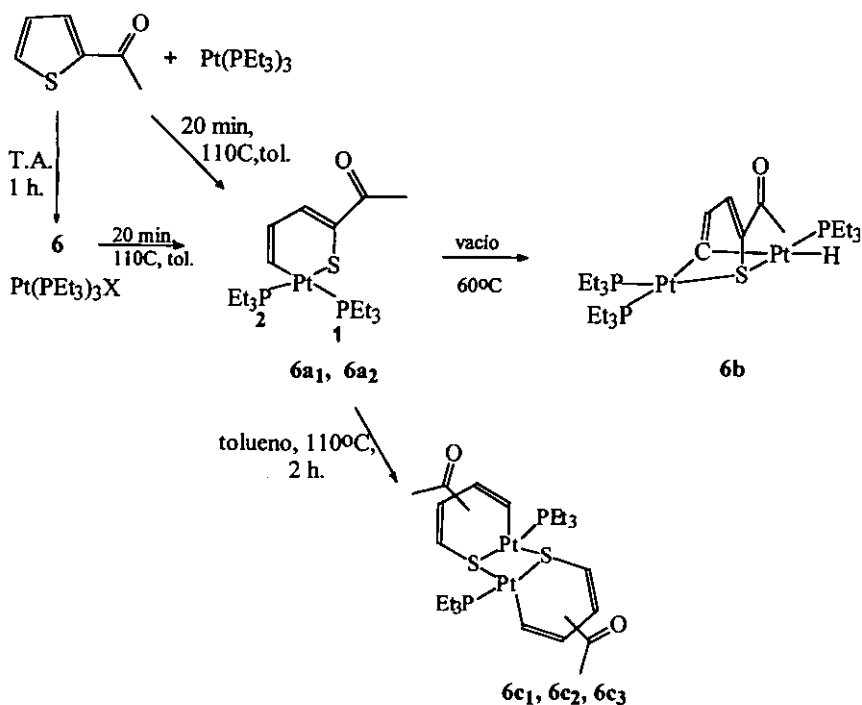
	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_7$
$\delta$ , ppm	159	95	127	118	56	19	8
multiplicidad	s	s	s	s	s	s	s



Esp.IV.9. Espectro RMN-HETCOR, 5c, [(Et<sub>3</sub>P)Pt-μ<sup>2</sup>-(η<sup>2</sup>-C,S-3MeOT)-Pt(H)(PEt<sub>3</sub>)], benceno-d<sub>6</sub>, 300MHz.

IV.1.3. Reacción de 2-AcT con  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ .

En esta sección se describen los resultados obtenidos para la reacción de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  y 2-AcT, la cual dio varios compuestos. En principio, es necesario señalar que el 2-AcT fue el más reactivo de los cuatro ligandos azufrados estudiados: reaccionó más rápido que todos y formó una diversidad de compuestos que no se observaron en los otros casos. A manera de resumen el esquema IV.1.6. presenta todos los compuestos observados durante esta reacción, los cuales se discuten en detalle a continuación.



Esq. IV.1.6. Compuestos observados durante la reacción de 1 con 2-AcT.





En un intento por separar los tiometalaciclos del 2-AcT sobrante, se dejó la mezcla de reacción a vacío y calentando a 60°C durante 50 horas. Este proceso no pudo eliminar el 2-AcT, pero dio como resultado un tercer producto **6b**, que es un aceite café que se puede separar del 2-AcT, por cromatografía en columna. La caracterización por RMN-<sup>1</sup>H de este complejo (anexo 1.5a,b), muestra la formación de un hidruro similar al encontrado con 3-MeOT (pág. 63). En este espectro se tiene nuevamente dos protones aromáticos acoplados entre sí. Estos no muestran acoplamiento con el hidruro (anexo 1.5c), pero éste último muestra un desdoblamiento ddd, indicando acoplamiento con tres núcleos diferentes y también muestra acoplamiento a dos tipos de platinos (anexo 1.5b). De acuerdo al espectro de RMN-<sup>31</sup>P de este producto (anexo 1.5f) se sabe que tiene tres tipos de fósforos y por espectrometría de masas se tiene  $M/Z = 870$ , determinado por  $FAB^+$  (anexo 1.5g), la estructura propuesta es análoga a la de **5c**. Los datos de RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P de este producto denominado **6b** aparecen en las tablas IV.1.3b,c,d de acuerdo a los espectros del anexo 1.5a-f respectivamente.

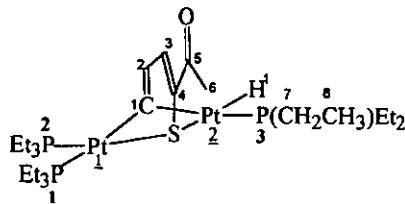
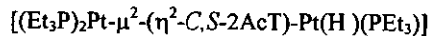
**6b**

Tabla IV.1.3b. Datos de RMN-<sup>1</sup>H de **6b**,  $[(PEt_3)_2Pt-\mu^2-(\eta^2-C,S-2AcT)Pt(H)(PEt_3)]$ , tolueno-*d*<sub>6</sub>, 300mhz, (anexo 1.5a,b,c).

	$\delta$ (ppm)	$J^4$ H-P <sub>1</sub>	$J^4$ H-P <sub>2</sub>	$J^2$ H-P <sub>3</sub>	$J^1$ H-Pt <sub>1</sub>	$J^3$ H-Pt <sub>2</sub>
		Hz	Hz	Hz	Hz	Hz
H <sub>1</sub>	-5.9	11	17	76	499	≈180
H <sub>2</sub>	7.5	-	-	-	-	-
H <sub>3</sub>	8.6	-	-	-	-	-

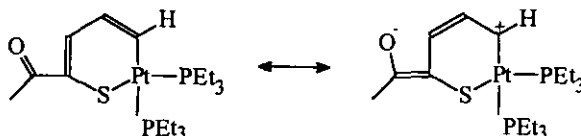
Tabla IV.1.3c. Datos de RMN-<sup>13</sup>C de **6b**, [(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt-μ<sup>2</sup>(η<sup>2</sup>-C,S-2AcT)Pt(H)(PEt<sub>3</sub>)], tolueno-d<sub>8</sub>, 75mhz (anexo 1.5d).

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
δ, ppm	-	120	133	129	196	28	21	18
multiplicidad	s	s	s	s	s	s	s	s

Tabla IV.1.3d. Datos de RMN-<sup>31</sup>P de **6b**, [(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt-μ<sup>2</sup>(η<sup>2</sup>-C,S-2AcT)Pt-(PEt<sub>3</sub>)(H)], tolueno-d<sub>8</sub>, 121MHz, (anexo 1.5f).

Núcleo	d (ppm)	multiplicidad	<sup>3</sup> J P-Pt <sub>1</sub> Hz	<sup>3</sup> J P-Pt <sub>2</sub> Hz	<sup>3</sup> J P-P <sub>2</sub> Hz	<sup>4</sup> J P <sub>1</sub> -P <sub>3</sub> Hz
P <sub>1</sub>	0.9	dd	x=1; 1113	x=3; 44	x=2; 10.5	x=4; 4
P <sub>2</sub>	21	t	x=1; 4496	x=3; 329		
P <sub>3</sub>	-0.1	dd	x=3; 39	x=1; 1185	x=4; 10.5	x=4; 4

La formación de **6b** a partir de la mezcla que contienen los tioplatinaciclos y el nucleófilo [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**1**), nos lleva a proponer nuevamente la adición del metal sobre el enlace C-H de alguno de los tiometalaciclos ya formados. Este hecho resalta la importancia de tener sustituyentes del tipo metoxilo y acetilo en el ciclo ya formado. El efecto del acetilo es tan marcado que este sigue activado. Es por eso que una segunda molécula de **1** puede romper con cierta facilidad el enlace C-H (esq. IV.1.7).



Esq. IV.1.7. Activación del enlace C-H sobre **6a**, debido al efecto del sustituyente -COCH<sub>3</sub>.

La activación de C-H en tiofenos sustituidos ha sido publicada por Jones usando [Cp<sup>+</sup>Rh(PEt<sub>3</sub>)] con 2-X-DBT, (X= F-, MeO-, CN-, pág.25) y por el grupo de Bianchini,

con [(trifos)Ir(H)] y DBT, como un intermediario para la formación del tiometalaciclo correspondiente (pág. 22)<sup>(37)</sup>.

6b se formó en una mezcla que contiene los dos tioplatinaciclos isómeros 6a<sub>1</sub> y 6a<sub>2</sub>. Considerando la estructura propuesta de 6b, se deduce que este deberá provenir del isómero que contenga un -H activado sobre el carbono unido a Pt, 6a<sub>2</sub> (fig. IV.6) es el isómero que tiene esta característica. Por lo que se propone que 6a<sub>2</sub> sea el metalaciclo más estable capaz de subsistir después de varias horas de calentamiento y de vacío, para la formación de 6b (esq. IV.1.8).

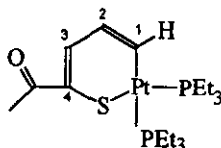
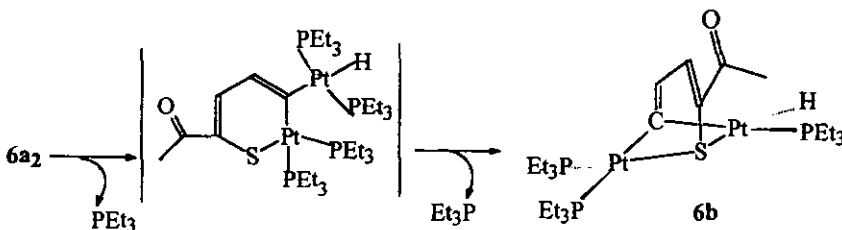


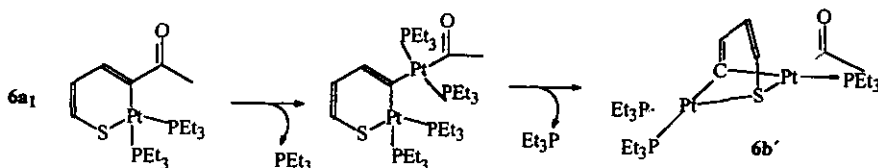
Fig. IV.6.  $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\eta^2\text{-C,S-2-AcT})]$ , 6a<sub>2</sub>



Esq. IV.1.8. Formación de 6b a partir de 6a<sub>2</sub>. Este metalaciclo lleva a la formación de 6b. 6a<sub>1</sub> activaría el enlace C-COCH<sub>3</sub>, pero no generaría un hidruro (esq. IV.1.9).

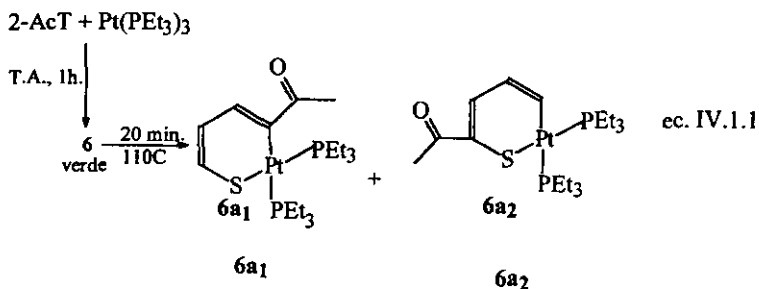
El isómero 6a<sub>1</sub> tiene al sustituyente -COCH<sub>3</sub> sobre el carbono unido a platino, de forma que la adición de un segundo  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  sobre este carbono, no generaría un hidruro: C-Pt-H; sino un C-Pt-COCH<sub>3</sub> (esq. IV.1.9)

Hasta aquí se han presentado los resultados de la formación de los tiometalaciclos **6a<sub>1</sub>**, **6a<sub>2</sub>** y el hidruro dimérico **6b**. A continuación se presentan los resultados que muestran la formación de otras especies durante la reacción.



Esq. IV.1.9. El isómero **6a<sub>1</sub>** no podría formar un hidruro por adición de un segundo  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)]$ .

En la obtención de **6a<sub>1</sub>** y **6a<sub>2</sub>**, se observó la presencia de un intermediario (**6**), el cual no fue aislado. Se forma después de dejar la mezcla de reacción III.3 a temperatura ambiente por una hora (ec. IV.1.1). Al evaporarle el disolvente a la mezcla de reacción, queda un aceite naranja que al cabo de 10 minutos con vacío cambia a color verde oscuro (que se pretende sea el complejo **6**). Este color se va transformando gradualmente (20 min.,  $110^\circ\text{C}$ ) a un aceite naranja rosado que corresponde a la mezcla de tiometalaciclos **6a<sub>1</sub>** y **6a<sub>2</sub>**.

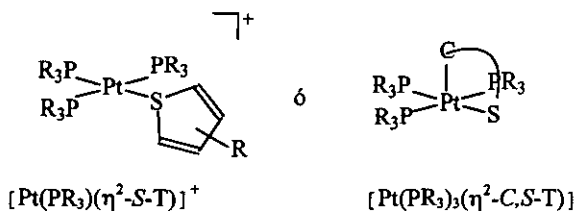


Este intermediario **6** muestra 2 señales en  $\text{RMN}^{-31}\text{P}$  (anexo 1.6a). Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento aparecen en la tabla IV.1.3e.

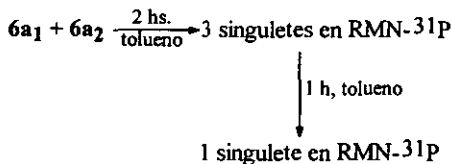
Tabla IV.1.3e. Datos de RMN-<sup>31</sup>P del intermediario observado, 6, tolueno-d<sub>8</sub>, 300MHz (anexo 1.6a)

Núcleo	d (ppm)	multiplicidad	J <sup>2</sup> P-P Hz	J <sup>1</sup> P-Pt Hz
P <sub>1</sub>	10.7	t	19	3427
P <sub>2</sub>	18.5	d	19	2264

De los datos de la tabla anterior se puede observar que los acoplamientos P-P y P-Pt en 6, son característicos de Pt(II). Además se observa un patrón de desdoblamiento característico para sistemas del tipo [Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X]. Este hecho plantea dos posibilidades estructurales para 6:



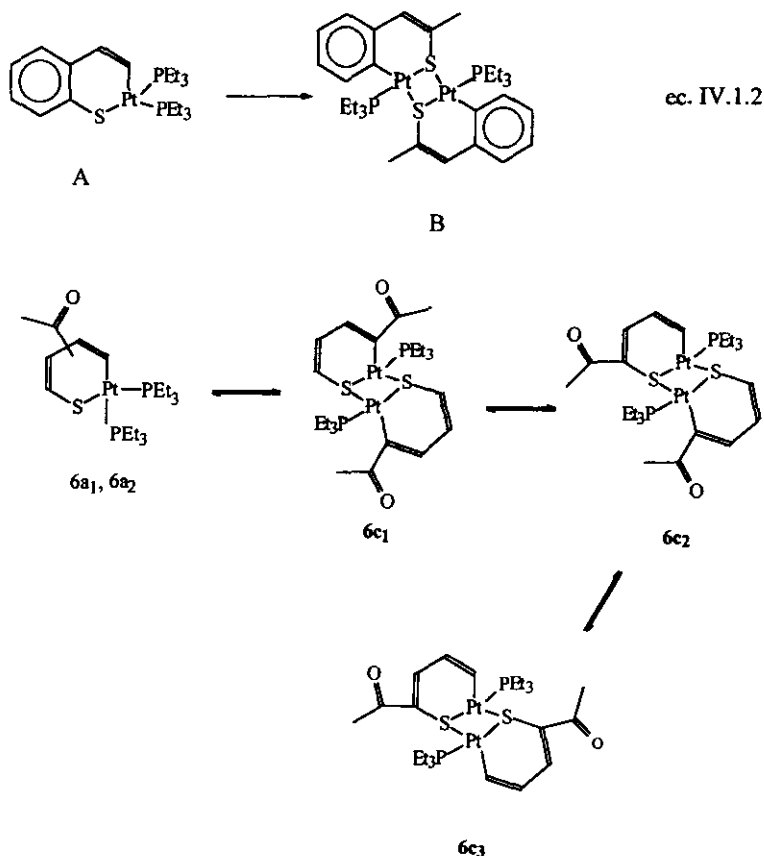
Finalmente, al seguir calentando la mezcla de reacción que contenía a los isómeros 6a<sub>1</sub> y 6a<sub>2</sub>, durante 2 horas a 110°C, el espectro de RMN-<sup>31</sup>P mostraba tres singuletes con sus respectivos satélites (anexo 1.6b). Después de tres horas de calentamiento solo una de las señales permaneció mientras que las demás desaparecieron (anexo 1.6c):



Esq. IV.1.10. Formación de otros compuestos después de los tiometalaciclos

Teniendo como referencia que el metalaciclo de 2-MeBT [Pt(Et<sub>3</sub>P)(η<sup>2</sup>-C,S-2-MeBT)] (A, ec.IV.1.2), dimeriza para formar el complejo [(Et<sub>3</sub>P)Pt-μ<sup>2</sup>-(η<sup>2</sup>-C,S-2MeBT)-

Pt(PEt<sub>3</sub>)] (B, ec. IV.1.2), (teniendo al metal dentro del enlace S-C<sub>arílico</sub>), se propone que **6a<sub>1</sub>** y **6a<sub>2</sub>** también pudieran dimerizar, de manera que existen tres posibilidades de dímeros **6c<sub>1</sub>**, **6c<sub>2</sub>**, **6c<sub>3</sub>** (esq. IV.1.11), que corresponderían a los tres singuletes observados en RMN-<sup>31</sup>P del anexo 1.6b. Además si los tiometalaciclos no son planos, cada una de las especies tiene conformeros <sup>(43)</sup>.



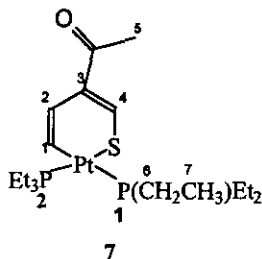
Esq. IV.1.11. Dímeros formados por el calentamiento excesivo de **6a<sub>1</sub>** y **6a<sub>2</sub>**. **6c<sub>1</sub>** y **6c<sub>2</sub>** son de menos estabilidad debido al impedimento estérico del grupo acetyl sobre el carbono que contiene al metal. **6c<sub>3</sub>** sería de mayor estabilidad por el menor impedimento estérico

De acuerdo a este esquema y considerando que **6c<sub>3</sub>** provendría de **6a<sub>2</sub>** (metalaciclo más estable porque contiene menor impedimento estérico), se propone que **6c<sub>3</sub>** sea el dímero más estable y puede corresponder a la señal de 18 ppm, que subsiste después de tres horas de calentamiento (anexo 1.6c). La tabla IV.1.3f resume los datos de RMN-<sup>31</sup>P para los tres compuestos **6c<sub>1</sub>**, **6c<sub>2</sub>** y **6c<sub>3</sub>**.

Tabla IV.1.3f. Datos de RMN-<sup>31</sup>P para los dímeros **6c<sub>1</sub>**, **6c<sub>2</sub>** y **6c<sub>3</sub>**  
[(Et<sub>3</sub>P)Pt-μ<sup>2</sup>-(η<sup>2</sup>-C,S-2AcT)-Pt(PEt<sub>3</sub>)], 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

	δ (ppm)	<sup>1</sup> J P-Pt
<b>6c<sub>1</sub></b>	14	2270
<b>6c<sub>2</sub></b>	15	2540
<b>6c<sub>3</sub></b>	18	2656

#### IV.1.4. Trioplatinaciclo de 3-AcT



Durante la síntesis de este complejo, el cambio de color de la mezcla de reacción no fue muy notorio, pues solo hubo un ligero cambio en el tono naranja de la reacción. De la tercera fracción de la columna de cromatografía se recuperó un aceite naranja claro cuyo espectro de RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, COSY y HETCOR aparece en el anexo 1.7. Los datos de los espectros aparecen resumidos en las tablas IV.1.4a,b, c.



Tabla IV.1.4a. Datos de RMN-<sup>1</sup>H de 7, [(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(η<sup>2</sup>-C,S-3AcT)], benceno-d<sub>6</sub>, 300mhz.

Núcleo	δ (ppm)	J <sup>3</sup> H-H Hz	J <sup>x</sup> H-M Hz		
			M=P <sub>1</sub>	M=P <sub>2</sub>	M=Pt
H <sub>1</sub>	7.7	H <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> , 11.5	x=3; 21	x=3; 1.6	--
H <sub>2</sub>	8.2	--	x=4; 27	x= 4; 10	--
H <sub>4</sub>	8.6	--	x=3; 1.1	x=3; 17	x=2; 91
H <sub>6</sub>	2.2	--	--	--	--
H <sub>7</sub>	1.6	--	--	--	--
H <sub>8</sub>	0.8	--	--	--	--

Tabla IV.1.4b. Datos de RMN-<sup>13</sup>C de 7, [(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(η<sup>2</sup>-C,S-3AcT)], benceno-d<sub>6</sub>, 75MHz

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
δ(ppm)	138	120	133	137	195	26	18	8
J <sup>x</sup> C-P <sub>1</sub>	x=2; 97	-	-	x=2; 6	-	-	-	-
J <sup>2</sup> C-P <sub>2</sub>	9	-	-	-	-	-	-	-
J <sup>3</sup> C-Pt	-	-	98	-	-	-	-	-

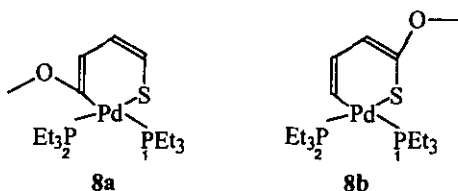
Tabla IV.1.4c. Datos de RMN-<sup>31</sup>P de 7, [(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(η<sup>2</sup>-C,S-3AcT)], CDCl<sub>3</sub>, 121MHz

	δ (ppm)	J <sup>2</sup> P-P	J <sup>1</sup> P-Pt
P <sub>1</sub>	11.5	22	3156
P <sub>2</sub>	1.5	22	1681

A diferencia de todos los demás reacciones de platino con estos tiofenos, el 3-AcT solo registra la formación de un solo tioplatinacido (7). La estructura de este complejo es igual que la de 5a, pues sus espectros son totalmente similares. De acuerdo al COSY, H<sub>1</sub> se correlaciona con H<sub>2</sub> pero ninguno de estos dos lo hacen con H<sub>4</sub>, lo que hace suponer que efectivamente se tiene esta fórmula, ya que el sustituyente sobre C<sub>3</sub> puede hacer que H<sub>4</sub> no se acople con alguno de los otros dos protones.

Para finalizar esta sección de tioplatinacidos, a manera de resumen cabe destacar los siguientes puntos:

1.  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  rompe el enlace C-S de 2-MeOT, 3-MeOT, 2-AcT y 3-AcT para formar los correspondientes tioplatinaciclos.
2. Los ligantes 2-AcT y 3-AcT reaccionan más rápido que 2-MeOT y 3-MeOT debido a la mayor activación de acetil para los ataques nucleofílicos sobre el anillo.
3. El sustituyente en posición 2 (acetilo o metoxilo), origina que los tiofenos reaccionen más rápido que sus análogos sustituidos en posición 3. Esto debido a la activación directa de  $\text{C}_2$ , quien tiene unido un sustituyente que retira densidad electrónica sobre él:  $2\text{AcT} > 3\text{-AcT}$  y  $2\text{-MeOT} > 3\text{-MeOT}$ .
4. Los ligantes 2-AcT y 2-MeOT forman dos tioplatinaciclos inicialmente.
5. El 3-AcT solo forma un tioplatinaciclo (7) y no se observan otras especies durante su formación o la posterior adición de un segundo equivalente de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .
6. El 2-AcT reacciona más rápido que todos los demás ligantes posiblemente por el sustituyente acetilo en la posición 2. La acción del acetilo sobre el tiometalaciclo es tan grande que un segundo  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  puede activar un enlace C-H del metalaciclo formado. Ocurre lo mismo para el metalaciclo de 3-MeOT.

Tiofenos con Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>IV.1.5. [Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] con 2-MeOT

La mezcla de reacción de 2-MeOT con **2** cambiaba de naranja rojizo a rojo café con la aparición de un precipitado negro. El filtrado recuperado del lavado con hexano de la mezcla de reacción era de color rojo café. La RMN-<sup>31</sup>P (anexo 2.1a) de esta mezcla mostró cuatro señales, cada una dobleteada. Para la formación de un solo tiometalacido se esperarían solo dos señales, cada una dobleteada por el acoplamiento P-P. La presencia de cuatro dobletes, dos con una constante de acoplamiento igual y los otros dos restantes con otra constante hace pensar en la presencia de dos tiometalacidos: **8a** y **8b**. Los datos de RMN-<sup>31</sup>P de la mezcla aparecen en la tabla IV.1.5.

En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H (anexo 2.1b) se pueden observar 6 señales aromáticas que no son las del ligante. Esto, aunado al patrón *cis* observado en el espectro de RMN-<sup>31</sup>P, es consistente con la propuesta de la formación de dos tiometalacidos.

Tabla IV.1.5. Datos RMN-<sup>31</sup>P de **8a**, **8b**, [Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C-S-2MeOT)].

Complejo	Tolueno-d <sub>6</sub> . 121MHz			
		δ(ppm)	multiplicidad	J <sup>2</sup> P-P Hz
<b>8a</b>	P <sub>1</sub>	10.1	d	10.8
	P <sub>2</sub>	10.9	d	10.8
<b>8b</b>	P <sub>1</sub>	10.2	d	10.9
	P <sub>2</sub>	10.7	d	10.9

Los intentos de separar **8a** y **8b** no fueron exitosos porque la cantidad obtenida era muy pobre, de manera que la separación por solubilidades no fue exitosa. Además los

productos de descomposición de **2**, hacía inútil la separación cromatográfica, ya que **2** es sensible al aire y humedad, aunado a la inestabilidad de los productos formados.

En el caso de **1** con 2-MeOT se observa la obtención de un solo metalacido en el principio de la reacción (20 min.) y para mayores tiempos de reacción (40 min.) se forma un segundo metalacido (**4b**). Mientras que con **2**, se observa la formación de los dos metalacidos para el mismo tiempo de reacción, dándole menor selectividad al complejo para la adición sobre los ligantes, pues los metalacidos obtenidos son en proporciones parecidas.

En principio, esto indica la preferencia de Pt para formar enlaces C-M, de mayor estabilidad, permitiendo la caracterización completa de los compuestos formados gracias a su relativa estabilidad. Para paladio los metalacidos se forman en bajo rendimiento, además son poco estables al aire como para separarlos por cromatografía.

#### IV.1.6. [Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] con 3-MeOT.

Al igual que la reacción anterior, se observó el cambio de color de naranja rojizo a café rojizo. El espectro de RMN-<sup>31</sup>P (anexo 2.2) de la mezcla de reacción muestra la aparición de dos dobletes que corresponde a alguno de los dos tiometalacidos esperados. El bajo rendimiento hizo difícil la determinación. Sin embargo sabiendo que para platino se obtuvo preferentemente la apertura del anillo sobre el lado alejado a la sustitución. Se propone que en este caso ocurre lo mismo. El metalacido obtenido en mayor abundancia sería **9a** (anexo 2.2):

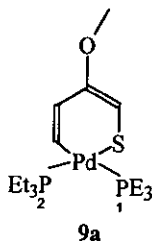
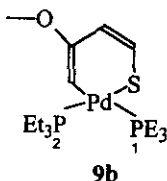


Tabla IV.1.6. Datos de RMN-<sup>31</sup>P de **9a**, tolueno-d<sub>8</sub>, 121 MHz

	$\delta$ (ppm)	$J^2$ P-P
P <sub>1</sub>	27.8	6
P <sub>2</sub>	27.5	6

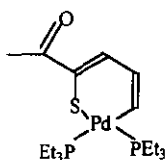
La observación de otro par de dobletes en la zona de 29 ppm en el anexo 2.2 permite proponer la formación de un segundo metalaciclo **9b**, sin embargo, la intensidad de las señales es muy pobre.



#### IV.1.7. [Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] con 2-AcT

La mezcla de reacción cambió de naranja rojizo a café rojizo con la aparición de un polvo negro en el fondo del matraz. Dicho polvo es poco soluble en hexano de tal suerte que se pudo precipitar con este disolvente. Las aguas madres del filtrado que contenían el producto formado se concentraron. El espectro de RMN-<sup>31</sup>P muestra dos señales cuyos desplazamientos son: P<sub>1</sub>, 23.5, s; P<sub>2</sub> 23.6 ppm, s (anexo 2.3).

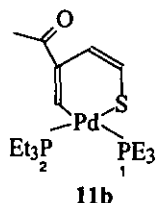
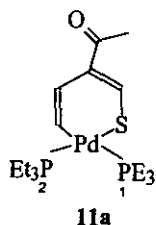
Al intentar separar el producto formado ocurrió lo mismo que en el caso de **2** con 2-MeOT (**8a**, **8b**) y 3-MeOT (**9a**). El rendimiento de las reacciones es muy pobre, los productos de reacción así como la materia prima de paladio son muy sensibles así que la separación fue imposible. Sin embargo sabiendo que en el caso de platino se obtiene un mayor rendimiento del isómero menos impedido (**6a<sub>2</sub>**), se propone la formación del tiopaladaciclo **10**.

**10**IV.1.8.  $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2]$  con 3-AcT

La mezcla de reacción durante la síntesis se oscureció a café. Al igual que en los otros casos apareció un precipitado negro. Los productos se separaron del producto de descomposición por precipitación con hexano, el filtrado solo contenía la materia prima y una parte de los productos formados. El espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del aceite rojizo que quedó como residuo después de la separación, mostró nuevamente la formación de dos metalociclos (anexo 2.4). Los datos espectroscópicos se resumen en la tabla IV.1.7.

Tabla IV.1.7. Datos RMN- $^{31}\text{P}$  de **11a** y **11b**.  $[\text{Pd}(\text{Et}_3\text{P})_2(\eta^2\text{-C,S-3AcT})]$ ,  
121 MHz, tolueno- $d_6$ .

Complejo	Núcleo	$\delta$ (ppm)	multiplicidad	$J^2 \text{P-P}$
11a	$\text{P}_1$	12.6	d	7.1
	$\text{P}_2$	16.7	d	7.2
11b	$\text{P}_1$	12.8	d	6.4
	$\text{P}_2$	17	d	6.4



Finalmente para resumir los anterior se tiene que:

1. Los ligantes 2-MeOT, 3-MeOT, 2-AcT y 3-AcT reaccionan con  $[Pd(PEt_3)_3]$  para formar los tiometalaciclos correspondientes en bajos rendimiento.
2.  $[Pd(PEt_3)_3]$  reacciona con menor facilidad que  $[Pt(PEt_3)_3]$ .
3. Al igual que  $[Pt(PEt_3)_3]$ , los tiofenos acetilados reaccionan más rápido que los metoxitiofenos.
4.  $[Pt(PEt_3)_3]$  forma dos isómeros con 2-AcT (**6a<sub>1</sub>**, **6a<sub>2</sub>**) y uno con 3-AcT (**7**);  $[Pd(PEt_3)_3]$  forma 2 isómeros con 3-AcT (**11a**, **11b**) y uno con 2-AcT (**10**).

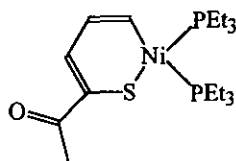
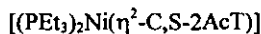
Tiofenos con  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$ IV.1.9.  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$  con tiofenos.

De la mezcla de reacción (de acuerdo a la ec. III.9) se pudo recuperar el lavado con hexano, que contenía un metalaciclo. El espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del filtrado muestra dos dobletes (tabla IV.1.8, anexo 2.5a). Se observa que las constantes de acoplamiento  $J^2 \text{P-P}$  son mucho mayores a las encontradas para Pt y Pd. Esto nos habla de la mayor interacción de  $\text{PEt}_3$  hacia Níquel <sup>(46,47)</sup>. En el espectro RMN- $^1\text{H}$  se alcanza a distinguir la presencia de señales diferentes a las del ligante en 6.8 y 6.9 ppm (anexo 2.5b). Las señales son un poco anchas de manera que no se alcanza a distinguir una correlación clara entre cada uno de los protones.

Tabla IV.1.8. Datos de RMN- $^{31}\text{P}$  para **12**,  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C,S-2AcT})(\text{PEt}_3)_2]$ ,

tolueno- $d_6$ , 121 MHz.		
Núcleo	$\delta$ (ppm)	$J^2\text{-P-P}$
P <sub>1</sub>	19.5	52
P <sub>2</sub>	23.4	53

Sabiendo que se tiene un patrón de acoplamiento *cis* entre los fósforos de este compuesto y haciendo una analogía con lo encontrado para platino y paladio se propone la formación de un metalaciclo con la siguiente estructura:

**12**



Este compuesto es muy sensible al aire, de manera que su separación de la mezcla de reacción para su caracterización por RMN-<sup>13</sup>C no fue completa, pues descompone al acumular a mayores tiempos.

Para el caso de las otras reacciones, de **3** con 3-MeOT, 3-AcT, se observó el cambio de coloración de **3** al contacto con los ligantes, sin embargo los espectros de RMN- <sup>1</sup>H mostraron señales muy anchas (anexo 2.6). Mientras que los espectros de RMN-<sup>31</sup>P sólo mostraban la señal de la materia prima junto con señales muy anchas de poca intensidad. Este hecho elimina la posibilidad de caracterizar los compuestos obtenidos por RMN. Aunado a lo anterior, se tuvo la inestabilidad que presentaron.

Los resultados anteriores permiten plantear dos posibilidades: i) la presencia de equilibrios dinámicos dentro de la mezcla de reacción a temperatura ambiente de forma que el promedio de las especies en solución sean las responsables de la señales anchas; ii) la presencia de especies paramagnéticas dentro de la disolución cuyos tiempos de relajación sean muy pequeños y originen señales muy anchas.

## IV.2. Reacciones de HDS

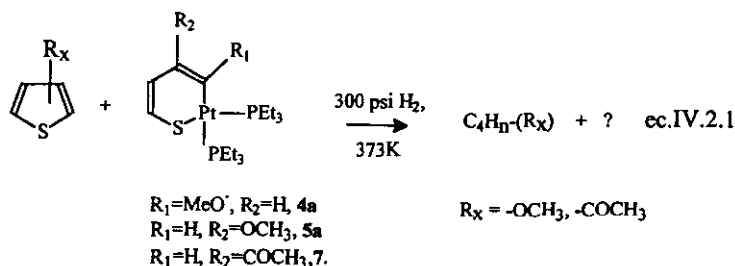
### Generalidades

Con objeto de evaluar la reactividad de los tiometalaciclos obtenidos como especies potencialmente catalíticas, esta parte del presente trabajo describe una serie de experimentos en fase homogénea, donde se analizan reacciones de HDS de ligantes tiofénicos en presencia de cantidades catalíticas de los tiometalaciclos obtenidos. Esta segunda parte toma como antecedentes los trabajos anteriores del grupo de Bianchini <sup>(39)</sup>, algunos resultados observados en nuestro grupo de investigación con tioplatinaciclos de BT y DBT, los cuales involucran, básicamente, esta misma metodología.

En la sección IV.1.2 se mencionó la alta inestabilidad de los tiometalaciclos con paladio y níquel. Esta característica fue una limitante para probar estos complejos en las reacciones de HDS de tipo homogéneo. Sin embargo los tioplatinaciclos sintetizados: **4a**, **5a** y **7** si fueron probados, ya que mostraron una mínima estabilidad, haciendo más sencilla su manipulación sin condiciones de atmósfera inerte.

El diseño para utilizar los tioplatinaciclos **4a**, **5a** y **7** en medios homogéneos, consideró un reactor con alta presión de hidrógeno para facilitar la transformación del ligante tiofénico hacia especies hidrogenadas ó bien libres de azufre. Los disolventes utilizados se escogieron, en principio considerando la solubilidad tanto del ligante libre como del complejo a estudiar.

Las reacciones que se llevaron a cabo en el reactor se resumen en la ec. IV.2.1. La primera observación durante las reacciones homogéneas en el reactor, fue el consumo de hidrógeno. Al final de algunas reacciones se detectaron ciertos productos esperados, sin embargo, la fácil volatilidad de estos compuestos hizo difícil su identificación y más aún su cuantificación. Por esta razón se optó por cuantificar la fracción de ligante que no reaccionó.



Con objeto de evaluar si las disoluciones finales contenían algún tipo de compuesto sulfurado, se dejó evaporar el disolvente al final de cada reacción. El residuo café oscuro ó negro, de tipo aceitoso, se hizo reaccionar con HCl, observándose la liberación de H<sub>2</sub>S en todos los casos. Este hecho llevó a proponer la formación de alguna especie M-SH ó M<sub>2</sub>S durante la reacción en condiciones de HDS, en forma análoga a las antes informadas por nuestro grupo <sup>(17a)</sup>.

El desprendimiento de H<sub>2</sub>S de la reacción de los residuos con HCl, se determinó por precipitación del sulfuro en una disolución de Pb(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para la formación de PbS (polvo negro, insoluble en agua, pK<sub>a</sub> = 27.9)<sup>(48)</sup>. Además de percibir el olor característico del H<sub>2</sub>S.

#### IV.2.1. Reacciones de HDS de **4a**, **5a** y **7**.

Los resultados de las reacciones de hidrodesulfuración para **4a** aparecen en la tabla IV.2.1. Dado que la relación ligante: complejo utilizada fue 100:1, el rendimiento de la conversión es igual al número de ciclos.

Tabla IV.2.1.

No. Exp.	Tiometalacido Relación:complejo-ligante: 1-100	Ligante	Disolvente	T (°C)	Ciclos (rendimiento %)
<i>1a</i>	<b>4a</b>	2-MeOT	Tolueno	100	21
<i>1b</i>	<b>4a</b>	2-MeOT	THF	100	57

Aunque hay discrepancias en la definición de catálisis, se afirma que después de diez ciclos se podría hablar de una catálisis<sup>(39)</sup>. Para los dos experimentos anteriores, se tienen conversiones mayores al 10%, razón por la cual se habla de una catálisis.

Es importante señalar el considerable aumento en el rendimiento al cambiar a un disolvente más polar (THF, exp. 1b). Esto hace suponer la formación de intermediarios polares durante el proceso, lo cual es consistente con lo que se conoce para mecanismos que incluyen adiciones oxidantes. Este mismo fenómeno se observa para los demás casos, 5a y 7.

La tabla IV.2.2 muestra los resultados obtenidos para el caso de 5a:

Tabla IV.2.2.

No. Exp.	Tiometalaciclo Relación comp.-lig. 1:100	Ligante	Disolvente	T (°C)	Ciclos
2a	5a	3-MeOT	Tolueno	100	36
2b	5a	3-MeOT	THF	100	60
2c	5a	3-MeOT	THF	150	37

Los resultados observados para 5a, muestran el aumento en la actividad catalítica, comparado con 4a: 1a (21%) vs 2a (36%). Por otra parte, el experimento 2b mostró muy buen rendimiento. Este último resultado aunado a las temperaturas altas utilizadas en la reacción catalítica de HDS heterogénea, llevó a intentar ensayos a mayor temperatura (150°C). Las altas temperaturas que utiliza la reacción heterogénea son con el fin de eliminar el azufre que se queda unido al metal del catalizador<sup>(40)</sup>, que en presencia de H<sub>2</sub> se libera como H<sub>2</sub>S. Por esta razón, se esperaba un aumento en el rendimiento del experimento 2c. Contrario a lo esperado, 2c, registró una disminución en la conversión hasta un 50% de lo obtenido en 2b. Lo cual se explica debido a la temperatura de descomposición de 5a de 120°C. Es decir, si el metalaciclo es el responsable ó precursor de la reacción de HDS, el metalaciclo no estaría involucrado en la catálisis, por arriba de la temperatura de descomposición. La conversión a productos sería resultado de la interacción con el o los productos de descomposición del mismo.

Una observación importante fue la limpieza que mostraban las paredes del reactor que habían estado en contacto con la disolución, las cuales aparecían con brillo metálico al final de cada reacción. Por lo que se sospechó de cierta interacción de los productos formados en el proceso, con el metal del reactor. Este hecho llevó a proponer una prueba con mercurio (tabla IV.2.3., exp.2*d*) para garantizar la homogeneidad del medio<sup>(39)</sup>. Los resultados determinaron un aumento en el número de ciclos, lo cual descarta la posibilidad de catálisis heterogénea. Si existiera Pt<sup>0</sup> procedente de la descomposición de los complejos o partículas de Monel reaccionaría con el Hg<sup>0</sup> amalgamándose, de forma que no podría reaccionar con el ligante e hidrógeno. Otro aspecto importante durante este experimento fue el aislamiento de la disolución de reacción de las paredes del reactor mediante el uso de un vaso de vidrio. Este hecho permitió eliminar el contacto con el metal del reactor de Monel, que es níquel en su mayoría. De esta forma se aseguraba que los productos obtenidos eran debidos exclusivamente a la interacción del ligante con el complejo de platino.

Tabla IV.2.3. Reacciones de HDS de 5a con catalizador.

No. Exp.	Tiometalacilo Relación comp.-lig. 1:100	Ligante	Disolvente	T (°C)	Co-cat.	Ciclos
2 <i>d</i>	5a	3-MeOT	THF	100	33 mmol Hg <sup>0</sup>	81
2 <i>e</i>	5a	3-MeOT	THF	100	60 mmol Cu <sup>0</sup>	30

Al aumentar la actividad de HDS con la presencia de Hg<sup>0</sup>, pone de manifiesto la importancia de tener un segundo metal, que posiblemente retiene el azufre liberado de la fracción orgánica, para dar Hg<sub>2</sub>S y HgS. Es decir, que durante el proceso de HDS del 3-MeOT, existe la posibilidad de formar sulfuros de platino (Pt-SH)<sup>(17b)</sup> ó bien H<sub>2</sub>S<sup>(38,9)</sup> que puede ser atrapado por el Hg<sup>0</sup> formando los correspondientes sulfuros. Tanto el Hg<sub>2</sub>S como el HgS son sólidos insolubles (pK<sub>s</sub> = 51, pK<sub>s</sub> = 52)<sup>(48)</sup> y muy estables. La formación de estas especies haría más fácil la reacción de HDS del 3-MeOT y esto explicaría el considerable aumento en la actividad. De hecho, el mercurio recuperado después de la reacción 2*d* contenía un polvo negro que bien podría ser cualquiera de los sulfuros mencionados.

Se consideró utilizar un segundo metal a manera de co-catalizador:  $\text{Cu}^0$ . La presencia de cobre disminuyó el rendimiento. En principio, se esperaba que la presencia de este metal tuviera un efecto similar al marcado por mercurio (exp. 2d), o sea un aumento de la conversión con respecto a 2b por la misma razón explicada anteriormente para mercurio. Por el contrario, se obtuvo un rendimiento menor del esperado, esto se puede explicar en función de las impurezas presentes en el cobre, óxidos que lo recubren inmediatamente, haciendo posible que el  $\text{Cu}^0$  no estuviese en contacto directo con la disolución. La fluorescencia de rayos X del residuo de cobre metálico de esta reacción mostró la presencia de azufre, lo cual a pesar del menor rendimiento muestra que el azufre es transferido a un segundo metal.

Finalmente se probó 7 en este tipo de reacciones. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla IV.2.3.

Tabla IV.2.3.

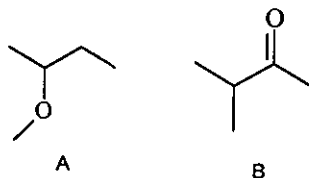
No. Exp.	Tiometalaciclo Relación complejo-ligante: 1-100	Ligante	Disolvente.	T (°C)	Ciclos (rendimiento %)
3a	7	3-AcT	Tol.	100	26
3b	7	3-AcT	THF	100	34

La conversión para este caso (7) fue menor comparada con las obtenidas para 4a y 5a. Los dos últimos fueron los mejores iniciadores de la catálisis de HDS debido a su mayor resistencia térmica. Sin embargo, de acuerdo a todos los resultados mencionados anteriormente, se puede determinar que los tres tioplatinacilos 4a, 5a y 7 mostraron ser buenos intermediarios de la reacción de HDS de los ligantes azufrados.

La identificación de productos orgánicos fue un tanto complicada para todos los casos, ya que dichos productos: butanos y butenos, son muy volátiles, de forma que su identificación en la mezcla de reacción fue difícil.

Dentro de las especies que se lograron identificar, pero no cuantificar por gases/masas fueron los derivados de cadenas hidrocarbonadas con oxígeno. La presencia de

moléculas orgánicas insaturadas sin azufre hace recordar la posibilidad de formar entidades Pt-SH que provienen de la hidrogenación del enlace Pt-S-R durante el proceso. Para el experimento 2c, se determinó el espectro de RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, anexo 3.2) del residuo de la mezcla de reacción (sin THF). En este espectro se observa la presencia de un hidruro acoplado a <sup>195</sup>Pt. La formación de esta especie nos habla de la interacción del tiometalaciclo en la mezcla. Aunque este estudio contiene muy poca información acerca del mecanismo de la reacción en fase homogénea, es posible pensar en la importancia de los tiometalacilos, como precursor de la reacción y se pueden proponer alternativas sobre el mecanismo de transformación, con base en lo informado anteriormente. La propuesta aparece resumida en el esquema IV.2.2.

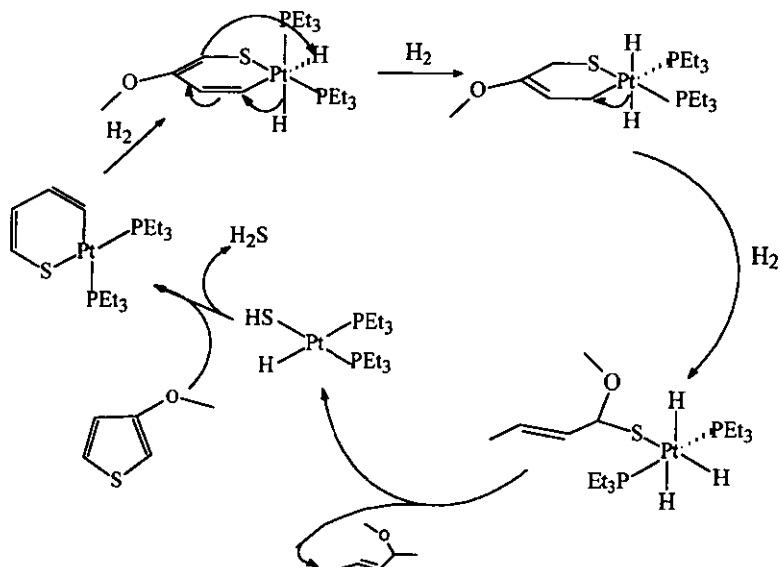


Esq. IV.2.1. Especies identificadas al final de las reacciones de HDS de:  
A) 3-MeOT; B) 3-AcT.

Este esquema incluye la formación de un sistema M-SH propuesta anteriormente, por nuestro grupo de trabajo (pág. 28) <sup>(17a)</sup> así como un comportamiento similar al informado por Bianchini con [(trifos) Rh(H)<sub>3</sub>] y DBT (pág. 32) <sup>(39)</sup>.

Los resultados de esta sección se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. Los tres complejos: **4a**, **5a** y **7** fueron buenos iniciadores de la reacción de HDS en fase homogénea en cantidades catalíticas.
2. Para todos los casos se observó un aumento en el rendimiento de la conversión a productos desulfurados, al aumentar la polaridad del disolvente.
3. La reacción de HDS con **5a** es completamente homogénea a 100°C, 350 psi en THF.



Esq. IV.2.2. Ciclo propuesto para la reacción de HDS homogénea a 100°C en TFH de 3-MeOT con  $[(Et_3P)_2Pt(\eta^2-C,S-3-MeOT)]$ .

4. Los resultados con  $Hg^0$  señalan la importancia de un segundo metal, como receptor del azufre eliminado, proveniente del ligante. Este hecho concuerda con lo observado por otros grupos de trabajo, que se ha asignado como mecanismo bifuncional<sup>(39)</sup>.



## V. Conclusiones

1. Los compuestos  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$ ,  $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$  y  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  reaccionan con los ligandos: 2-MeOT, 3-MeOT, 2-AcT y 3-AcT para formar los correspondientes tiometalaciclos del tipo  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C,S-T}_i)]$ .
2. El orden de reactividad de los metales fue:  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3] \gg [\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3] \gg \gg [\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$ .
3. Todos los ligandos aquí empleados son más reactivos que los análogos metil-tiofenos.
4. Para platino y paladio se pudo determinar que los tiofenos con sustituyentes  $\text{CH}_3\text{CO-}$  reaccionan más fácilmente que  $\text{CH}_3\text{O-}$ , ya que retiran densidad electrónica del anillo tiofénico de manera que le confieren mayor activación hacia ataques nucleofílicos facilitando la inserción de los metales.
5. Los complejos obtenidos con la reacción de  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$  mostraron señales muy anchas en RMN que no hicieron posible su caracterización completa.
6. Para las reacciones de HDS, todos los metalaciclos fueron buenos iniciadores de la reacción. Se logró obtener sistemas catalíticos homogéneos de HDS con **4a**, **5a** y **7**. El orden decreciente en actividad fue:  $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\eta^2\text{-C,S-3-MeOT})]$ , **5a** >  $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\eta^2\text{-C,S-2-MeOT})]$ , **4a** >  $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\eta^2\text{-C,S-3AcT})]$ , **7**.
7. Las reacciones de HDS con **5a**, en presencia de  $\text{Hg}^0$  aumentó el rendimiento. De los resultados se pudo determinar la importancia de un segundo metal durante la reacción y apoyar los resultados descritos con anterioridad por otros autores que indican el efecto cooperativo y mecanismo bifuncional<sup>(39)</sup>.

## Referencias Bibliográficas

1. Williamson, M., *Oil Gas J.*, (1995), **93**, 47.
2. Reynolds, J., *Chemistry & Industry*, August, (1991); Angelici R., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, King, R.B., 13, John Wiley & Sons, (1994), U.S.A.
3. a) Gates, B., gegis, M., *Ind.Eng. chem. Res.*, (1991), **30**, 2021  
b) Petróleos Mexicanos, memoria de labores, (1990). *Revista Mexicana del petróleo*. 88-95, Julio-Agosto, 1991; Re. del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos, Enero-Febrero, (1988), **30**, 31.
4. Sánchez- Delgado, R., *J. Molec. Catalysis*, (1994), **86**, 287.
5. Topsoe, H., Clausen, F. y Massoth, R., Hydrotreating Catalysis in Catalysis: Science and Technology, Vol.11, De. Springer-Verlag, Alemania, 1996; Chianelli, R., Daage, M. y Ledoux, M., *J. Adv. Catal.*, (1994), **40**, 177.
6. a) Peroco, T. y Chanelli R., *J.Catal.*, (1981), **67**, 430; b) Harris, S. y Chianelli, R., *J. Catal.*, (1984), **86**, 400; c) Girgis, M. y Gates, B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1991), **30**, 2021; d) Wiegand, B. y Friend, C., *Chem., Rev.*, (1992), **92**, 491; e) Benson, J., Schrader G. y Angelici R., *J.Mol.. Catal. A: Chemical*, (1995), **96**, 283.
7. Startsev, A.N., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, (1995), **37**, 353.
8. a) Angelici, R., *Acc.Chem.Res.*, (1988), **21**, 387; b) Angelici, R., *J. Coord. Chem. Rev.*, (1990), **105**, 61; c) Rauchfuss, T., *Prog.Inorg.Chem.*, (1991), **39**, 259; d) Bianchini, C., y Meli A., *J.Chem.Soc.Dalton.Trans.*, (1996), 801; e) Angelici, R., *Polyhedron*, (1997), **16**, 3073.
9. a) Bianchini, C., Meli A., Peruzzini, A., Vizza, F., Frediani, P., Herrera, V. y Sánchez-Delgado, R., *J.Am.Chem.Soc.*, (1993), **115**, 2731; b) Bianchini, C., Frediani, P., Herrera, F., Jiménez, M., Meli, A., Rincón, L., Sánchez-Delgado, R., y Vizza F., *J. Am. Chem. Soc.*, (1995), **117**, 4333; c) Bacchi, A., Bianchini, C., Herrera, V., Jimenez, M., Mealli, C., Meli, A., Moneti, S., Peruzzini, M., Sánchez-Delgado, R., y Vizza, F., *J.Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995), **921**; d) Bianchini, C., Jiménez, M., Meli, A. y Vizza, F., *Organometallics*, (1995), **14**, 4390; e) Bianchini, C., Herrera, V., Jiménez, M., Laschi, F., Meli, A., Sánchez-Delgado, R., Vizza, F., y Zanello, P., *Organometallics*, (1995), **14**, 4390; f) Bianchini, C., Jiménez M., Meli, A., Moneti, S. y Vizza, F., *Organometallics*, (1995), **14**, 4858; h) Bianchini, C., Casares, J., Jiménez, M., Meli, A., Moneti, S., Vizza, F., Herrera V. y Sánchez-Delgado, R., *Organometallics*, (1995), **14**, 4850.
10. a) Jones, W. y dong, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 559; b) Jones, W. y Chin, R., *Organometallics*, 1992, **11**, 2698; c) Dong, L., Duckett, S., Ohman, K. y Jones, W., *J. Am.*

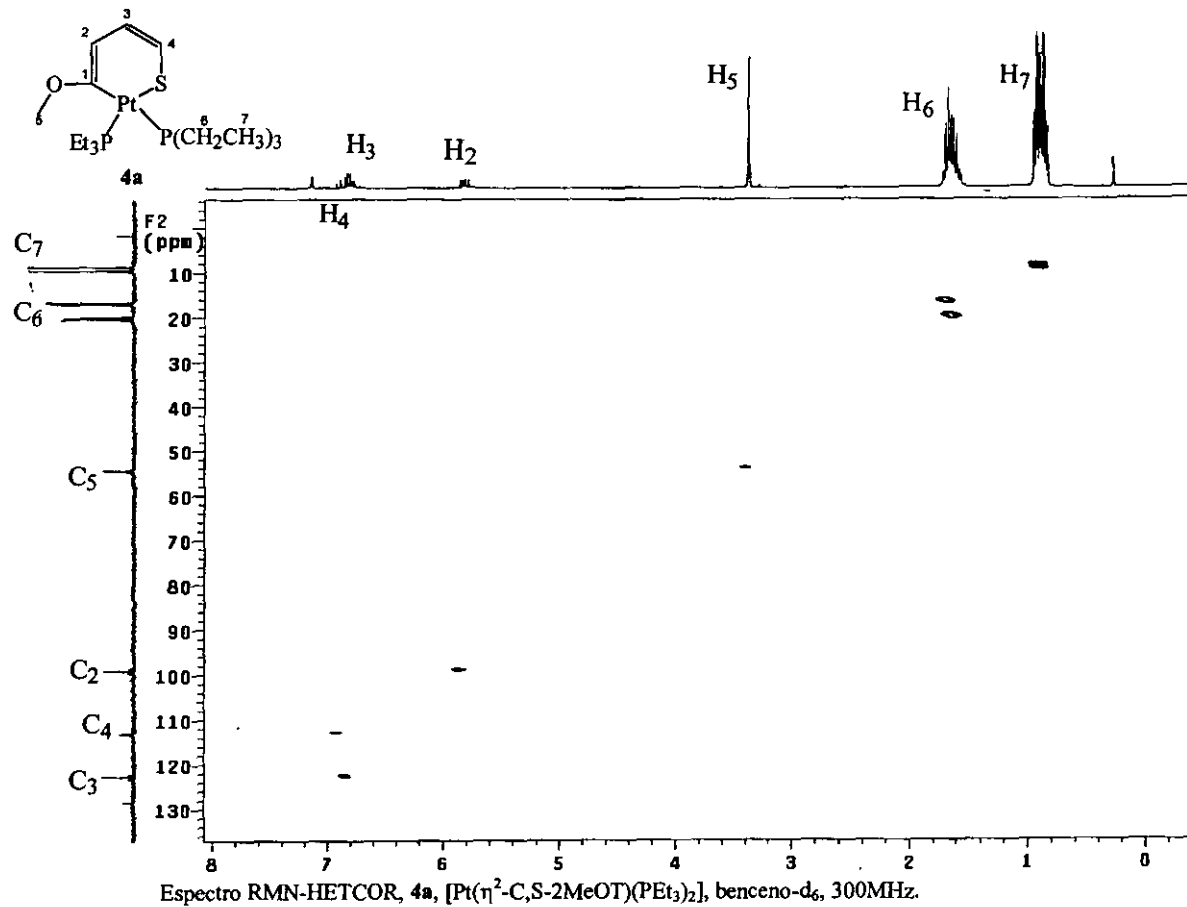
- Chem., Soc.*, 1992, 114, 151; d) Chin, R. y Jones, W., *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, (1992), 31, 37; e) Jones, W. y Chin, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), 114, 9851; f) Jones, W., y Chin, R., *J. Organomet. Chem.*, (1994), 472, 311; g) Jones, W., Chin, R., Crane, T., y Baruch, D., *Organometallics*, (1994), 13, 4448.
11. Selnau, H. y Merola, J., *Organometallics*, (1993), 12, 1583.
12. Buys, Y., Field, L., Hambley, T. y McQueen, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994), 557
13. a) Krautsceid, G., Feng, Q. y Rauchfuss, T., *Organometallics*, (1993), 12, 3273; b) Feng, Q., Rauchfuss, T. y Wilson, S., *Organometallics*, (1995), 14, 2923; f) Koczaja Dailey, K., Rauchfuss, T., Rheingold, A. y Yap, G., *J. Am. Chem. Soc.*, (1994), 117, 6396.
14. a) Riaz, U., Curnow, O. y Curtis, M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1991), 113, 1416; b) Riaz, U., Curnow, O. y Curtis, M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1994), 116, 4357; c) Riaz, U., Curnos, O. y Curtis, M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1995), 117, 6366.
15. Jones, W. y Chin, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1994), 116, 198.
16. Bianchini, C., Jiménez, M., Mealli, C., Meli, A., Moneti, S., Patinec, V. y Vizza, F., *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, (1996), 35, 1706.
17. a) García, JJ., Mann, B.E., Adams, H., Bailey, N., Maitlis, P.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, (1995), 117, 2179; b) García JJ., y Maitlis, P. *J. Amer. Chem. Soc.*, (1993), 115, 12200; c) Arévalo, A., Capella, S., Chchata, A., Hernández, M., Montiel, P., Picazo, G., Del Rio, F., Toscano, R., García, J., Adam, H., Maitlis, P., *Polyhedron*, (1997), 18, 3185.
18. a) Hockett, S., Miller, L., Jacobson, R. Y Angelici, R., *Organometallics*, (1988), 7, 686. b) Chaudret, B., Jalon, R., Manrique, M., Lahoz, F., Plou, F., Sánchez-Delgado, R., *New J. Chem.*, (1990), 14, 331; c) Fischer, E., Goodwin, H., Kreiter, C., Simmons, H., Sonogashira, K., Wild, S., *Organomet. Chem.* (1968), 14, 359; d) Polam, L., *Organometallics*, (1993), 12, 3504.
19. Alvarez, M. Lujan, N. y Mathieu, R., *Inorg. Chem.*, (1993), 32, 5652.
20. Carmona, E., Paneque, M. y Taboada, S., *Organometallics*, (1996), 15, 2678.
21. Spera, M. y Harman, W. D. *Organometallics*, (1995), 14, 1559.
22. Choi, M. y Angelici, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1991), 113, 5651.
23. Angelici, R. y Choi, M., *Organometallics*, (1992), 11, 3328.

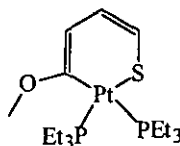
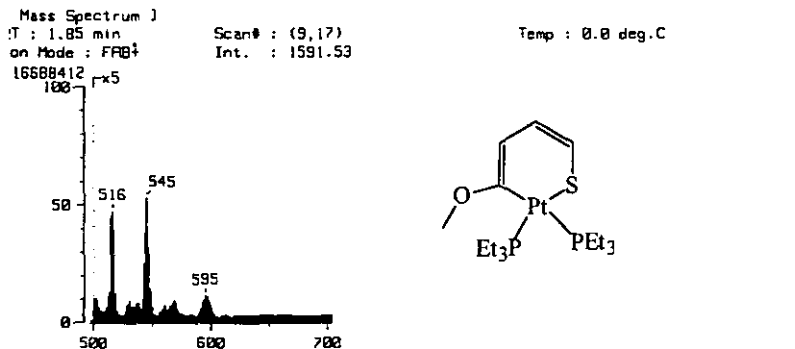
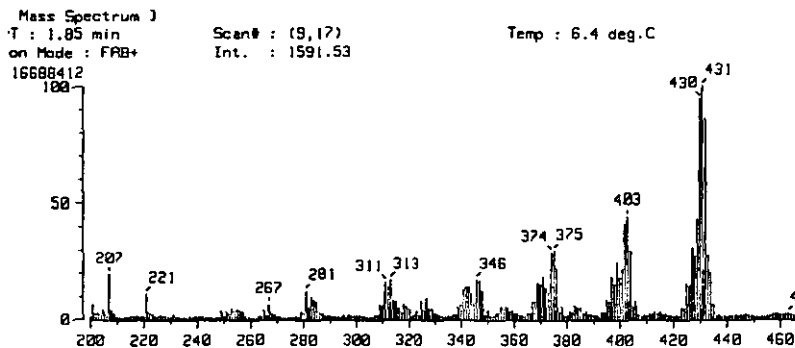
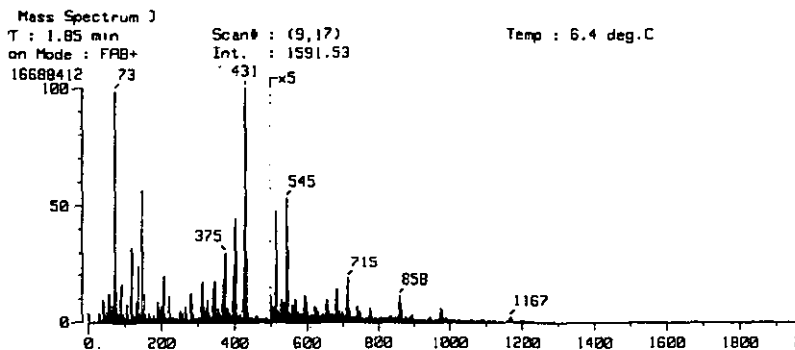
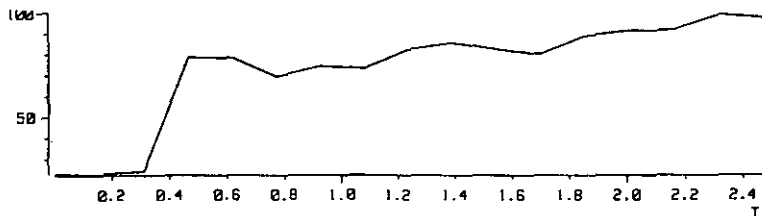
24. King, R.B., Stone, F.G.A. *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), **82**, 4557; King, R.B., Treichel, P.M., Stone, F.G.A. *J. Am. Chem. Soc.*, (1961), **83**, 3600.
25. Harris, S. *Organometallics*, (1994), **13**, 2628.
26. Chen, J. Y Angelici, R., *Organometallics*, (1989), **8**, 2277
27. 9a; Bianchini, C., Meli, P., Peruzzini, M., Vizza, F., Frediani, P., Herrera, V., y Sánchez-Delgado, R.A. *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 7505.
28. Bianchini, C., Meli, P., Peruzzini, M., Vizza, F., Frediani, P., Herrera, V., y Sánchez-Delgado, R.A. *J. Am. Chem. Soc.*, (1994), **116**, 4370.
29. a) Ogilvy, A., Draganjac, M., Rauchfuss, B. y Wilson, R., *Organometallic*, **1988**, **7**, 1171; b) Luo, S., Ogilvy, A., Rauchfuss, B., Rheingold, L. y Wilson R., *Organometallics*, (1991), **10**, 1002.
30. a) Hubener P. y Weiss, E., *J. Organomet. Chem.*, **1977**, **129**, 105; Detlaf G. Y Weiss E., *J. Organomet. Chem.*, (1976), **198**, 213.
31. Chen J., Daniel, M. Y Angelici, J., *J. Am. Chem. Soc.*, (1991), **113**, 2544.
32. Angelici, R.J., y Hachgenei, J.W. *Organometallics*, (1989), **8**, 14; Zdrzil, M. *Collect. Cech. Chem. Commun.*, (1977), **42**, 1484.
33. Harris, S. Y Chianelli, J., *J. Catalysis*, (1984), **86**, 400.
34. Jones, W., McClements, S., Myers, A. *J. Am. Chem. Soc.*, (1995), **117**, 11704.
35. Bianchini, C., Jiménez, A., Meli, A. y Vizza, F., *Organometallics*, (1995), **14**, 3196.
36. Myer, A. Y Jones, W., *Organometallics*, (1996), **15**, 2905
37. Bianchini, C., Jiménez, V., Meli, A., Moneti, S., Vizza, F., Herrera, V. y Sanchez-Delgado, A., *Organometallic*, (1994), **13**, 721.
38. a) Davis, H., Liaw, S., Rajc, A., *Applied Catalysis A: General*, (1997), **150**, 319; b) Davis, H., Srinivasa, R., Liaw, S., Rajc, A., *Applied Catalysis A: General*, (1997), **150**, 297.
39. Bianchini, C., Casares, J., Sernau, V., Meli, J., Vizza, F., Sánchez-Delgado, R., *Polyhedron*, (1997), **16**, **18**, 3099.
40. Yoshida, T., Otsuka, K., *Inorg. Synth.*, (1990), **28**, 120.
41. Shunn, R., *Inorganic Synth.*, (1976), **15**, 208.

42. PAQUETTE, J., QUIMICA ORGANICA HETEROCICLICA, Ed. Adison-Wesley, 2a. ed., México, (1985), pág.125
43. Elschenbroich, C., Salzer, A., Organometallics, De. VCH, 2a. ed., Alemania, 1992, sección 14.3
44. Bardi, R., Piazzesi, A., Bruno, G., *Cryst. Struct. Commun.*, (1981), **10**, 807.
45. Arévalo, A., Resultados sin publicar.
46. Appleton, T., Clark, H., Manzer, L., *Coord. Chem. Reviews*, (1973), **10**, 335
47. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, Chehata Gómez Alexander, Tesis de Licenciatura, 1996.
48. Stark, J., Wallace, H., *Chemistry Data Book*, Fakenham Press, Gran Bretaña, 1975, pág. 76.
49. Isoda, T., Ma, X., Moshida, Y., Sakanishi, K., *Energy & Fuel*, (1995), **9**, 33.

# anexo 1

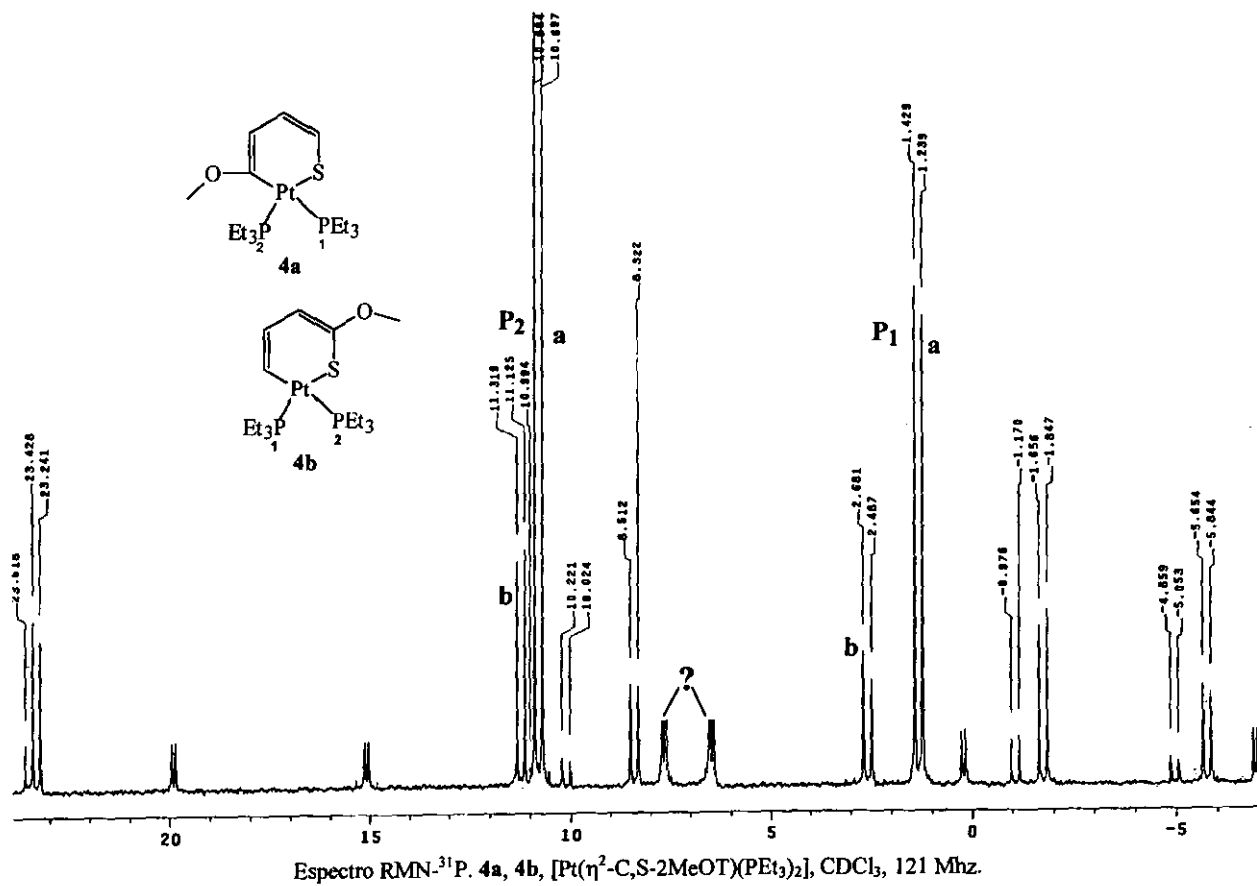
*Espectro RMN  
Tiofenos con  $[Pt(PEt_3)_3]$*

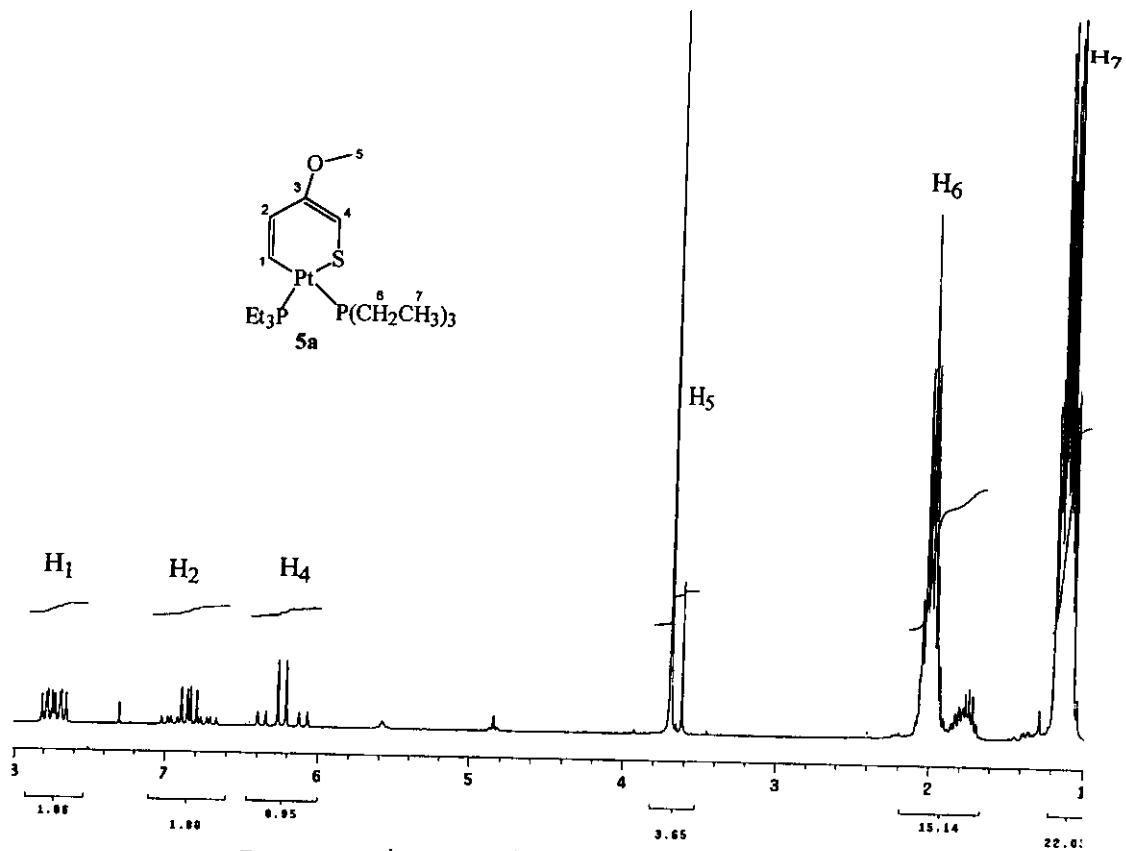




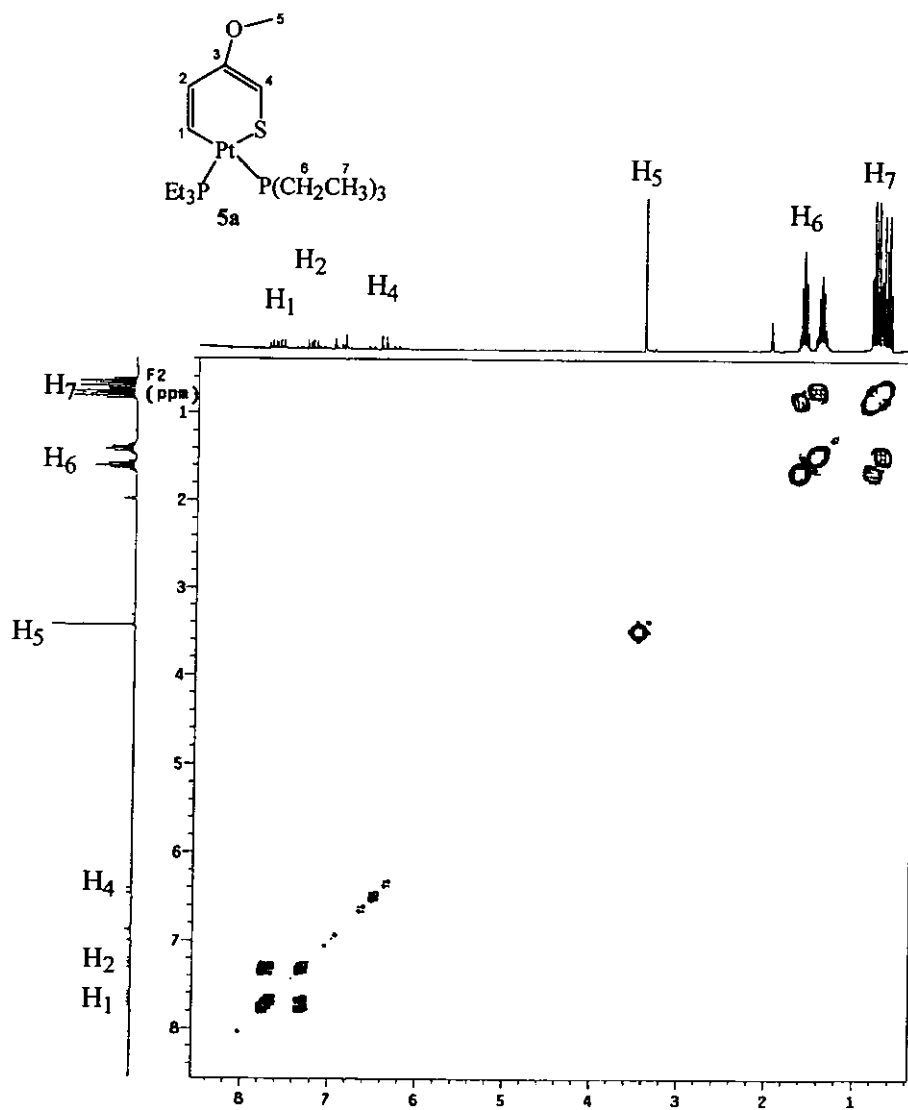
Espectrometría de masas de 4a,  $[Pt(\eta^2-C,S-2MeOT)(PEt_3)_2]$ , FAB<sup>+</sup>.



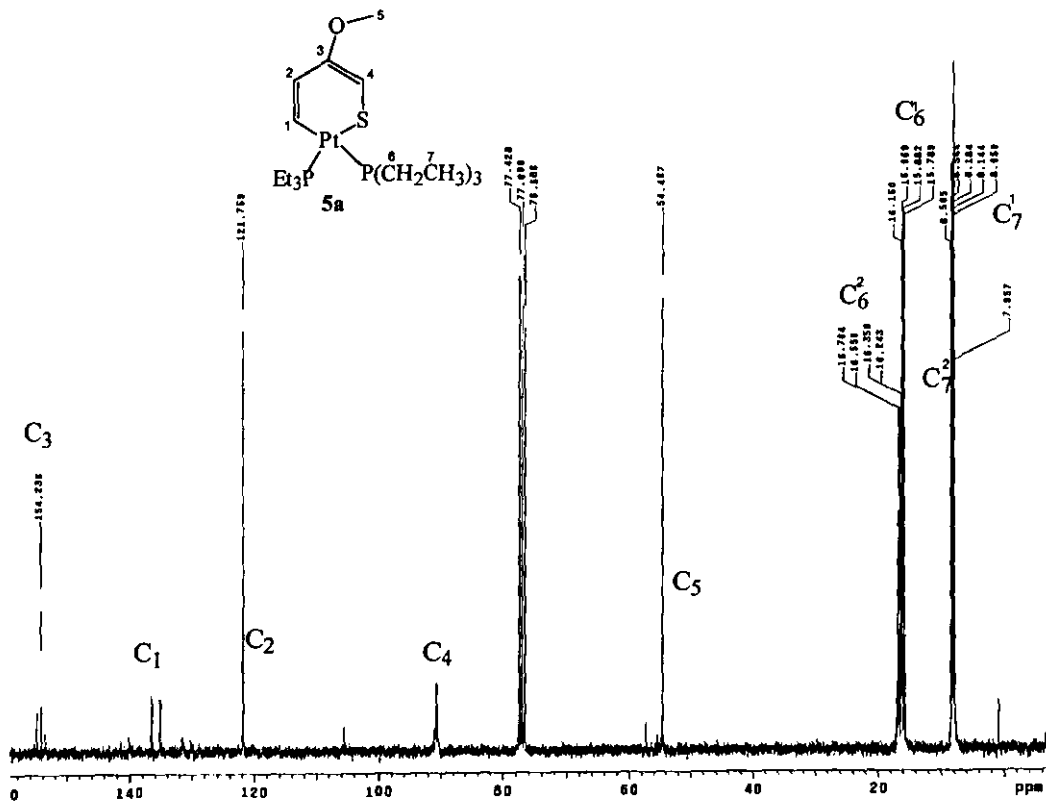


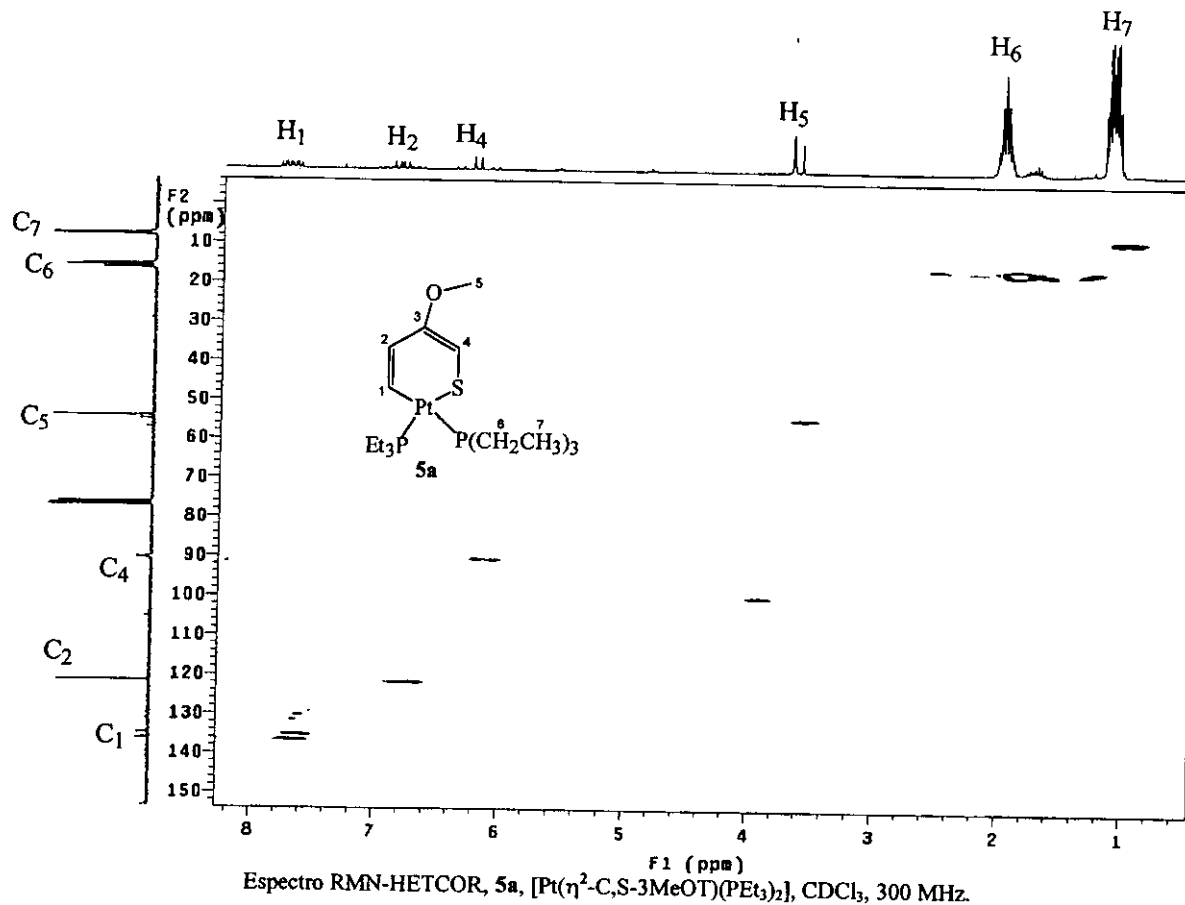


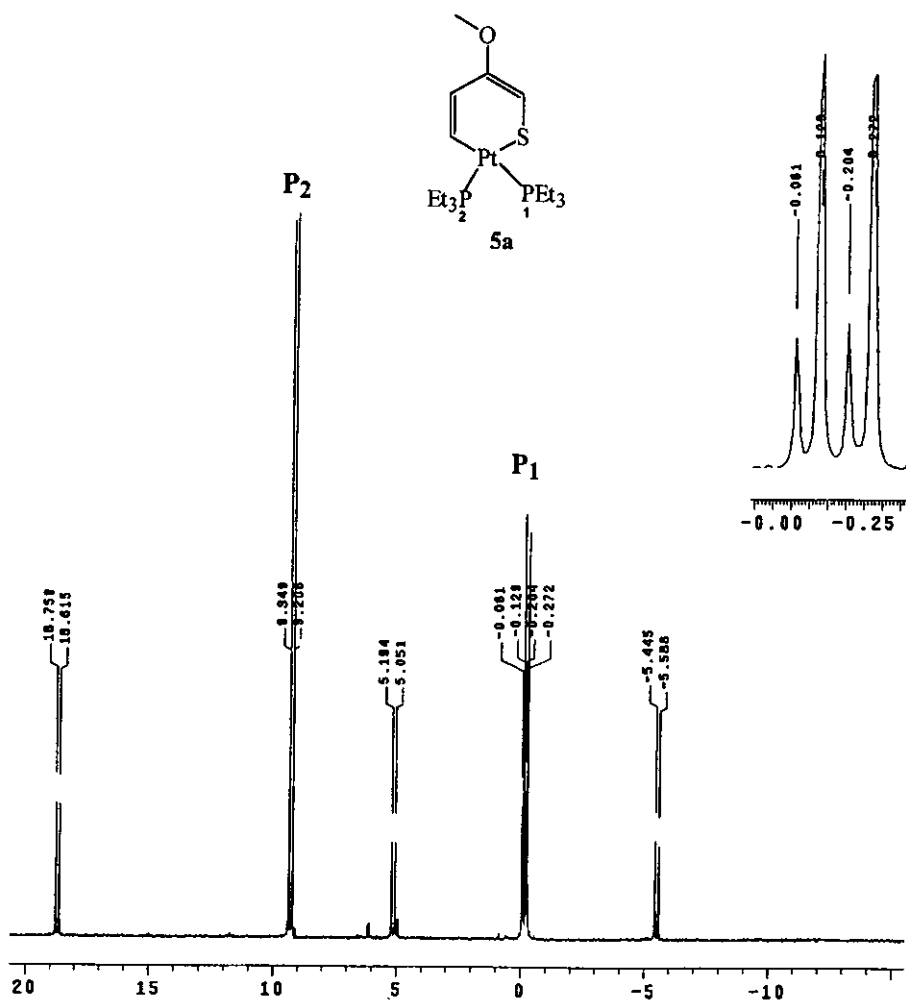
Espectro RMN- $^1\text{H}$ , **5a**, [Pt ( $\eta^2$ -C,S-3MeOT) (PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], CDCl<sub>3</sub>, 300MHz, tabla IV.1.2a



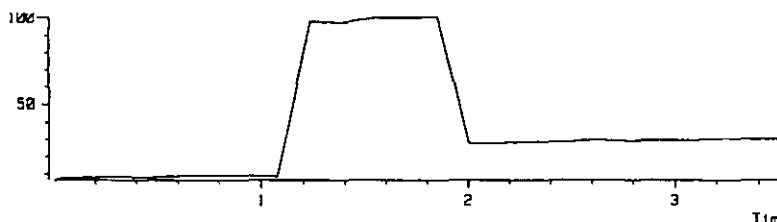
Espectro RMN-COSY, **5a**,  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-3MeOT})(\text{PEt}_3)_2]$ , tolueno-d<sub>8</sub>, 300 MHz

Espectro RMN- $^{13}\text{C}$ , **5a**,  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-3MeOT})(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 75MHz, tabla IV.1.2b.

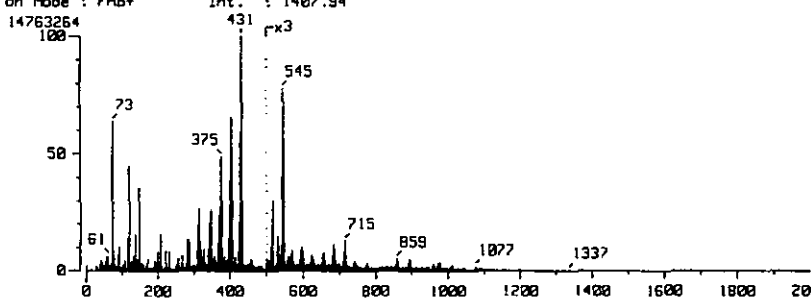




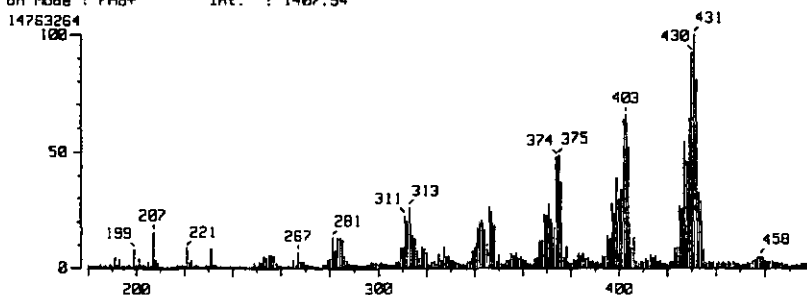
Spectro RMN- $^{31}\text{P}$ , **5a**,  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_3\text{SMeO})(\text{PEt}_3)_2]$ , CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, tabla IV.1.2c.



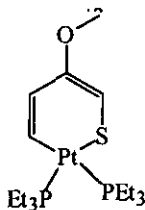
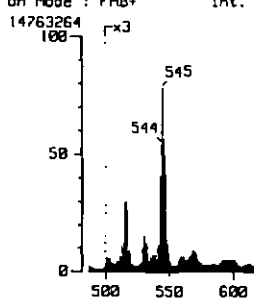
Mass Spectrum ]  
 T : 2.16 min Scan# : (10,20) Temp : 6.4 deg.C  
 on Mode : FAB+ Int. : 1407.94



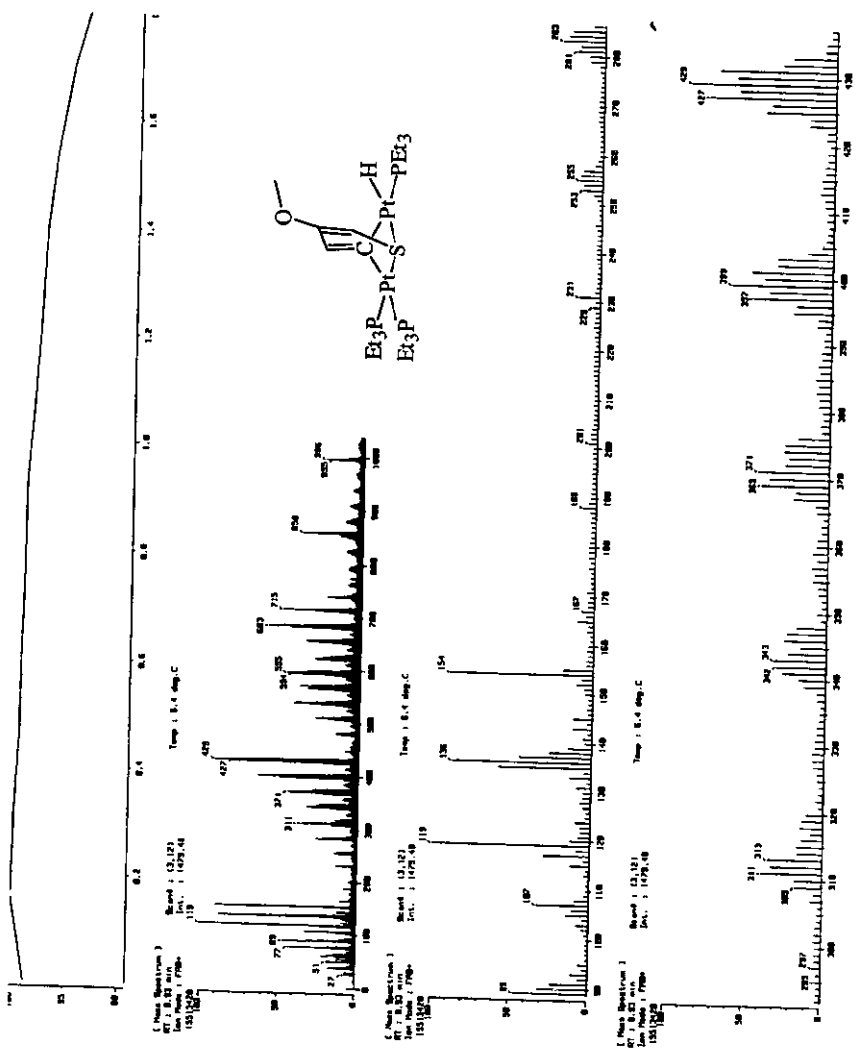
Mass Spectrum ]  
 T : 2.16 min Scan# : (10,20) Temp : 6.4 deg.C  
 on Mode : FAB+ Int. : 1407.94



Mass Spectrum ]  
 T : 2.16 min Scan# : (10,20) Temp : 0.0 deg.C  
 on Mode : FAB+ Int. : 1407.94



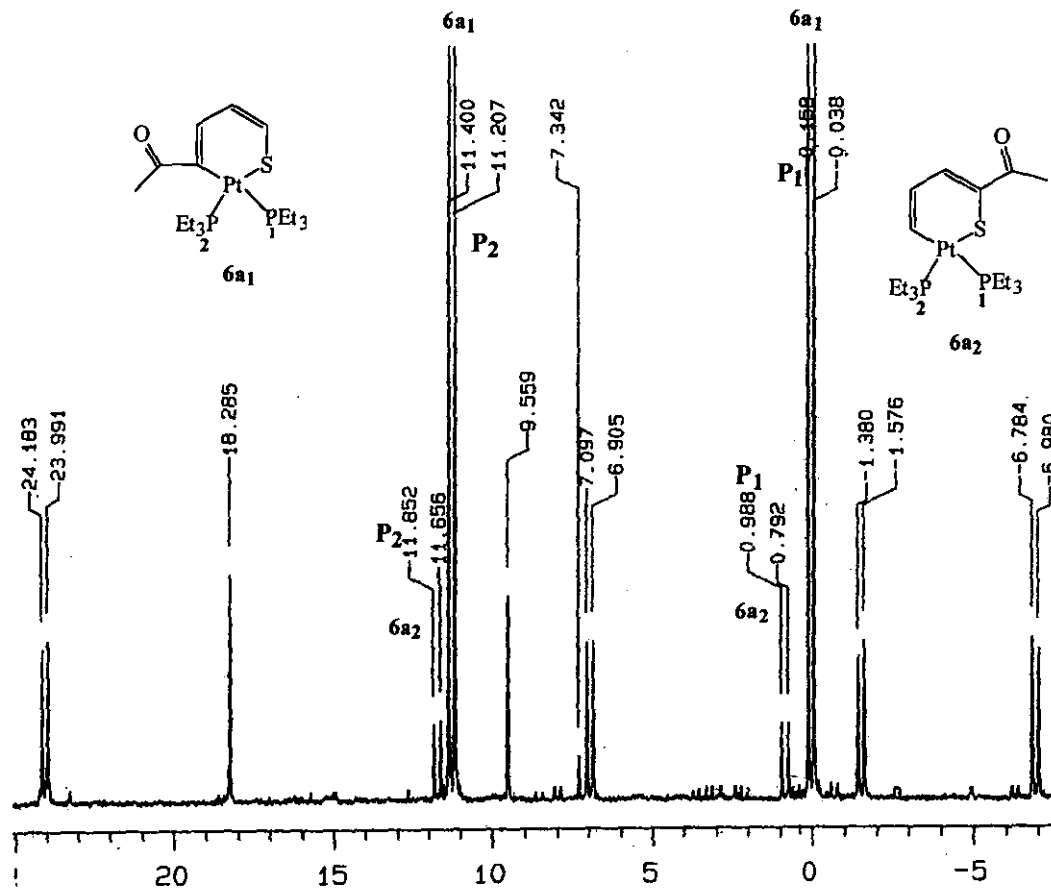
Espectrometría de masas, 5a, [Pt(η²-C,S-3MeOT)(PEt₃)₂]. FAB<sup>+</sup>.  
 110



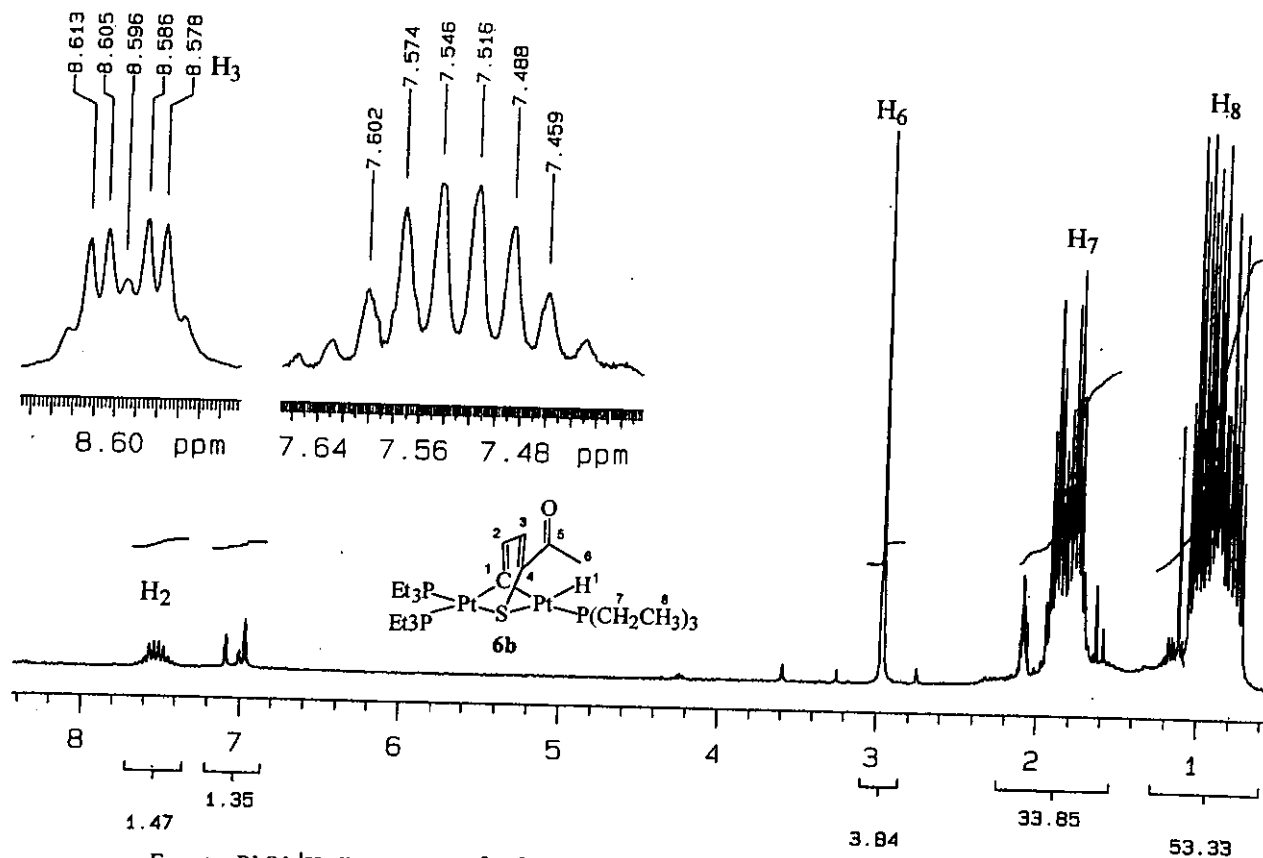


FALTA PAGINA

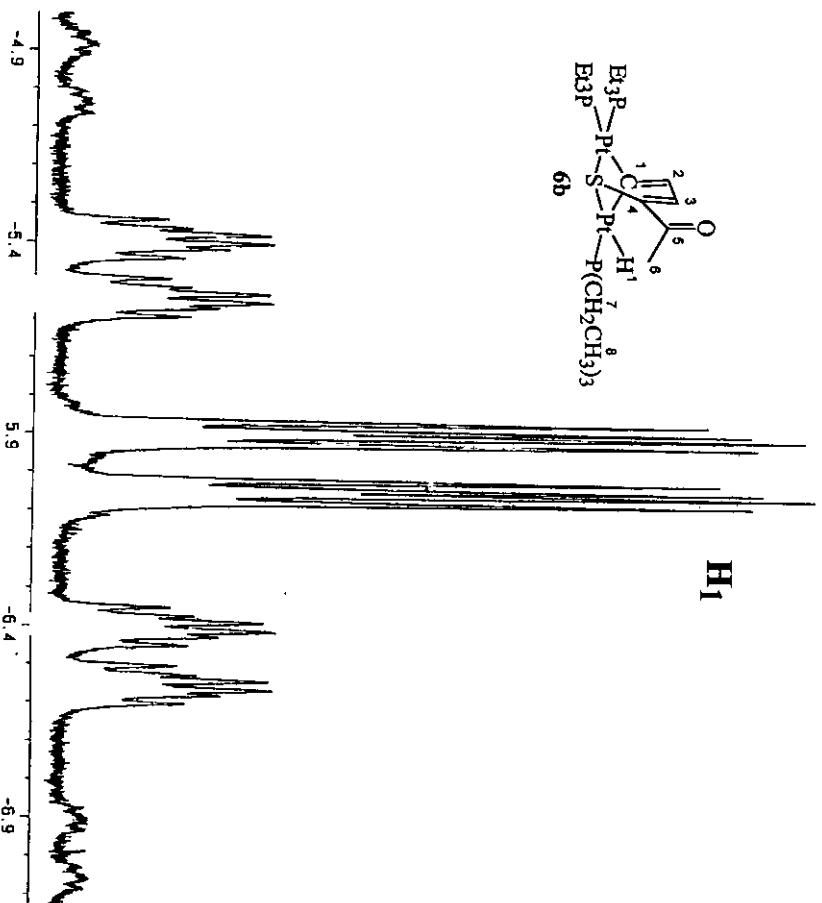
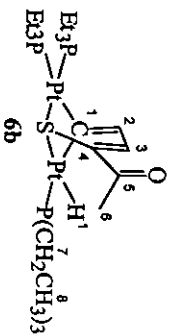
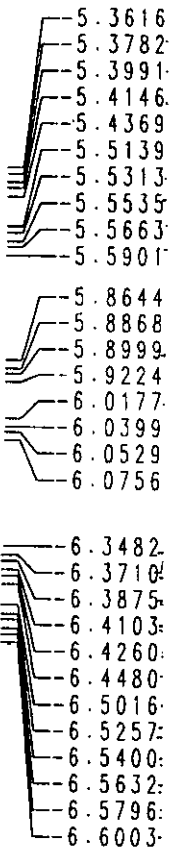
No. **112**



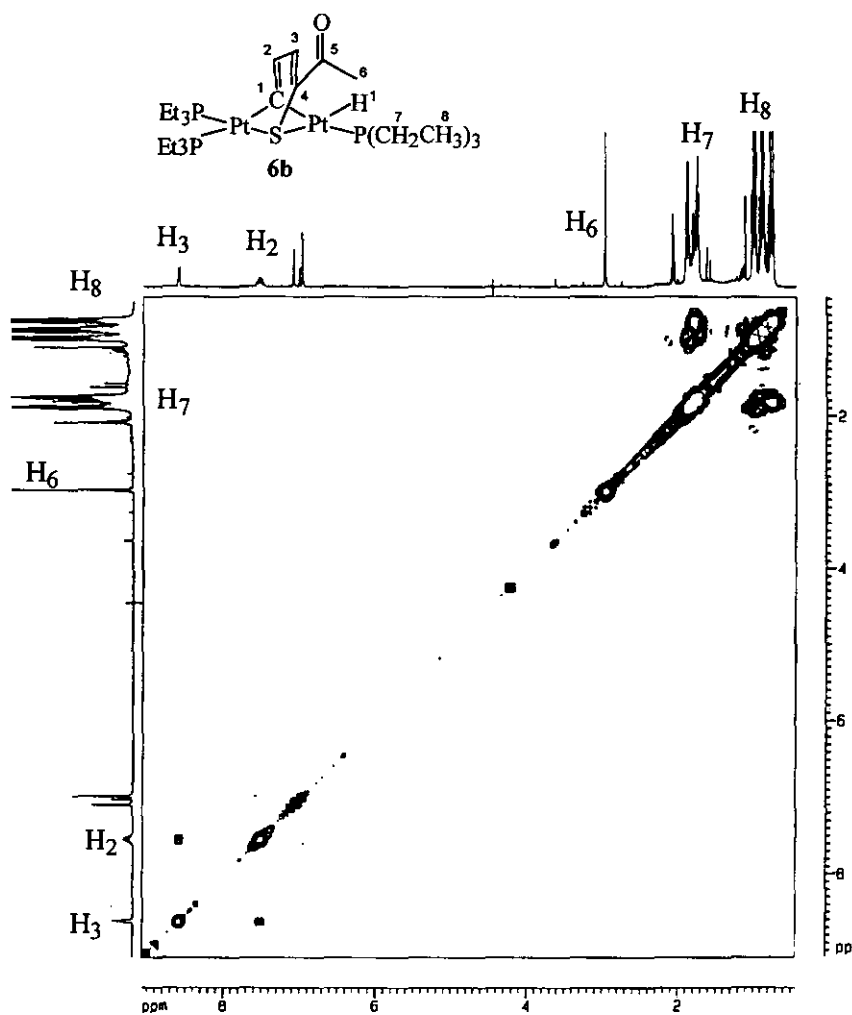
Espectro RMN- $^{31}\text{P}$ , **6a1** **6a2**. Mezcla de reacción.  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-2AcT})(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 121 MHz. Tabla IV.1.3a.



Espectro RMN- $^1\text{H}$ , **6b**,  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}-\mu^2-(\eta^2-\text{C}_5\text{S}-2\text{AcT})-\text{Pt}(\text{PEt}_3)(\text{H})]$ , tolueno- $\text{d}_8$ , 300 MHz. Tabla IV.1.3b.



Espectro RMN- $^1\text{H}$ , 6b, [(P(Et)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt- $\mu$ - $\eta^2$ -( $\eta^2$ -C<sub>5</sub>S-2AcT)-Pt(P(Et)<sub>3</sub>(H))], CDCl<sub>3</sub>, 500MHz.

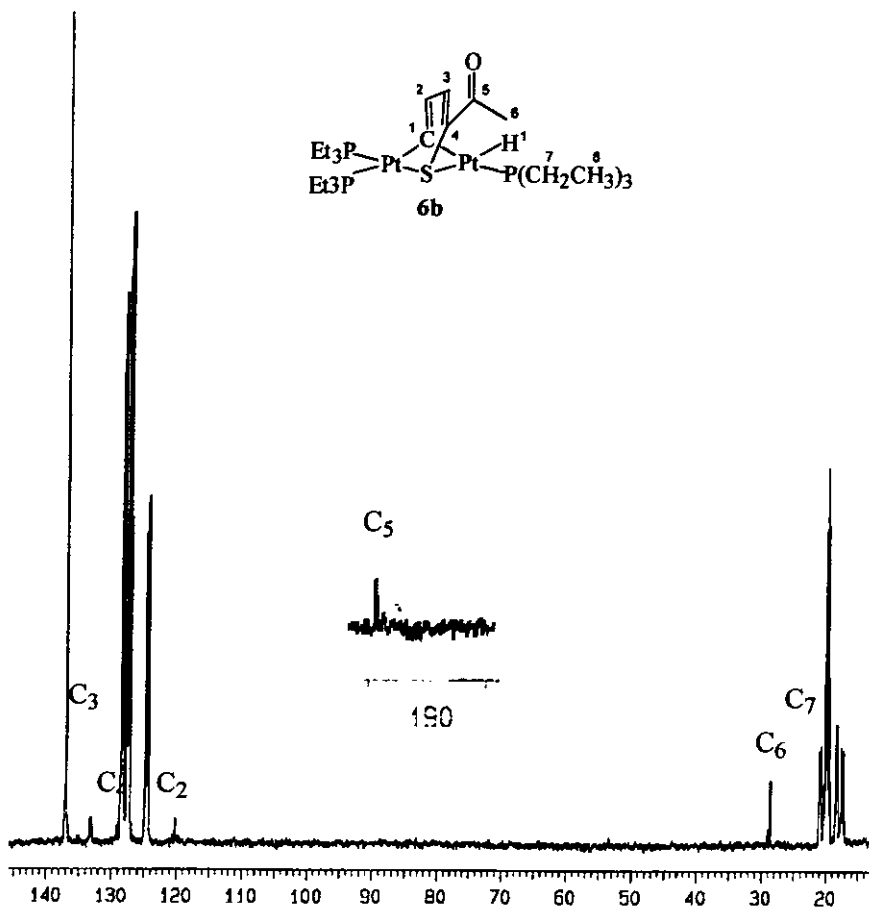
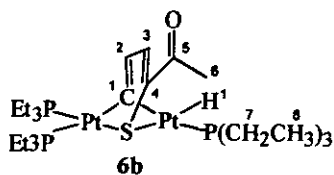


Espectro RMN-COSY, **6b**, [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-μ<sup>2</sup>-(η<sup>2</sup>-C,S-2AcT)-Pt(PEt<sub>3</sub>)(H)], tolueno-d<sub>8</sub>, 300MHz

137.0429  
 133.3242  
 133.2096

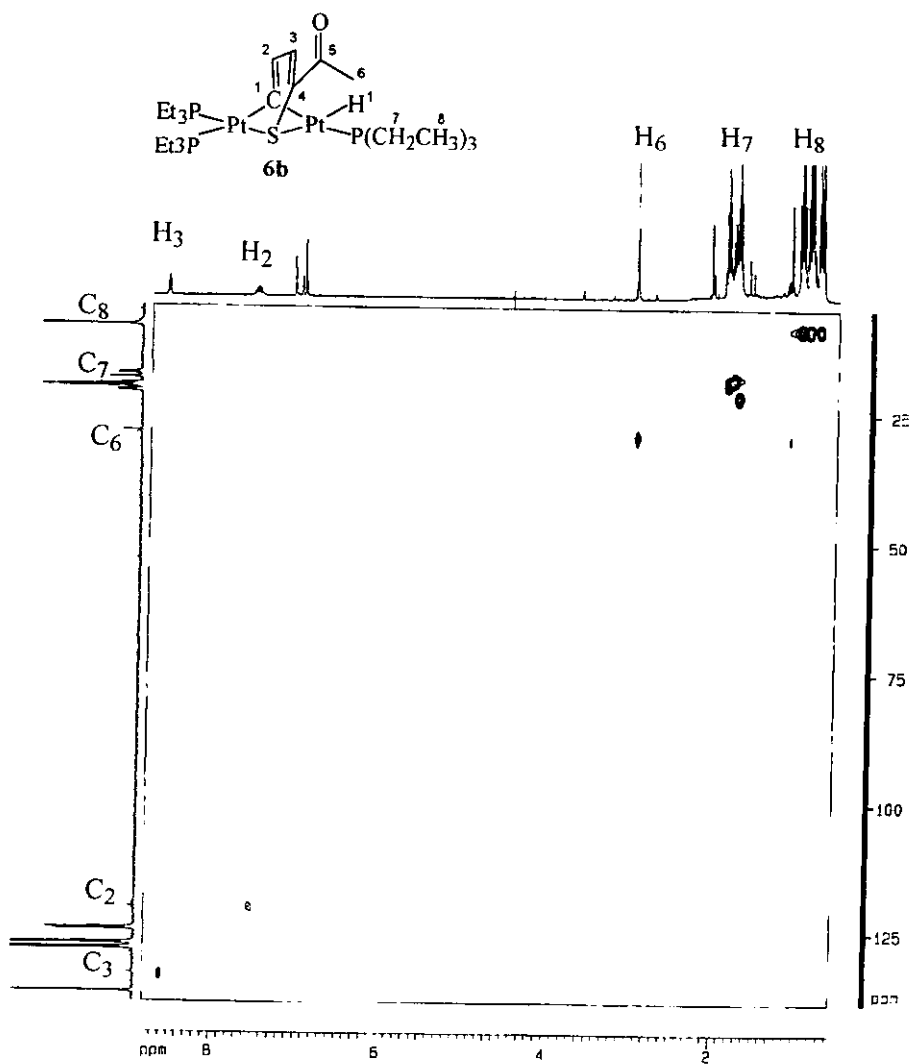
120.2804

28.6681

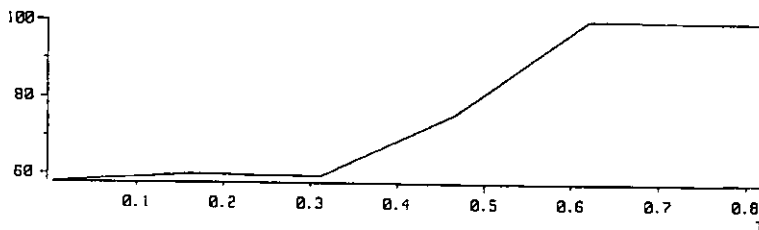


Espectro RMN-<sup>13</sup>C, **6b**, (Et<sub>3</sub>P)Pt-μ<sup>2</sup>-(η<sup>2</sup>-C,S-AcT)-Pt(PEt<sub>3</sub>)(H), tolueno-d<sub>8</sub>, 75Mz.

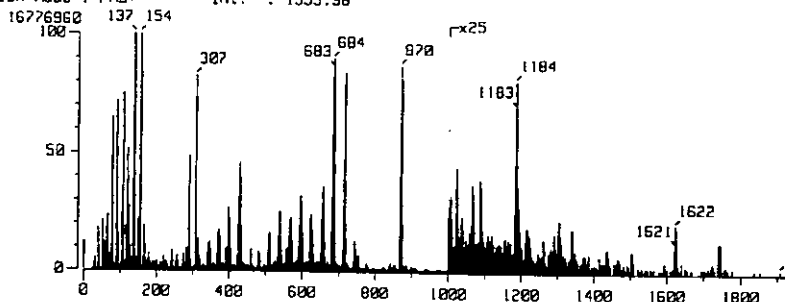
Tabla IV.1.3c



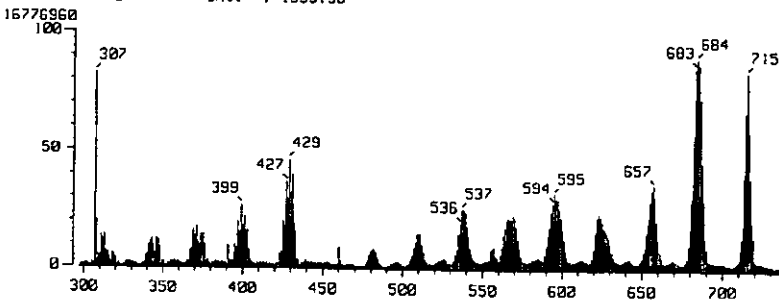
Espectro RMN-HETCOR, **6b**, [(Et<sub>3</sub>P)Pt-μ<sup>2</sup>-(η<sup>2</sup>-C,S-AcT)-Pt(PEt<sub>3</sub>)(H)], tolueno-d<sub>8</sub>, 300Mz.



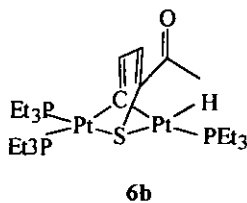
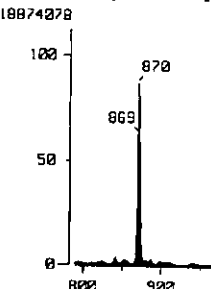
[ Mass Spectrum ]  
 RT : 0.47 min Scan# : (3,5) Temp : 6.4 deg.C  
 Ion Mode : FAB+ Int. : 1599.98



[ Mass Spectrum ]  
 RT : 0.47 min Scan# : (3,5) Temp : 6.4 deg.C  
 Ion Mode : FAB+ Int. : 1599.98

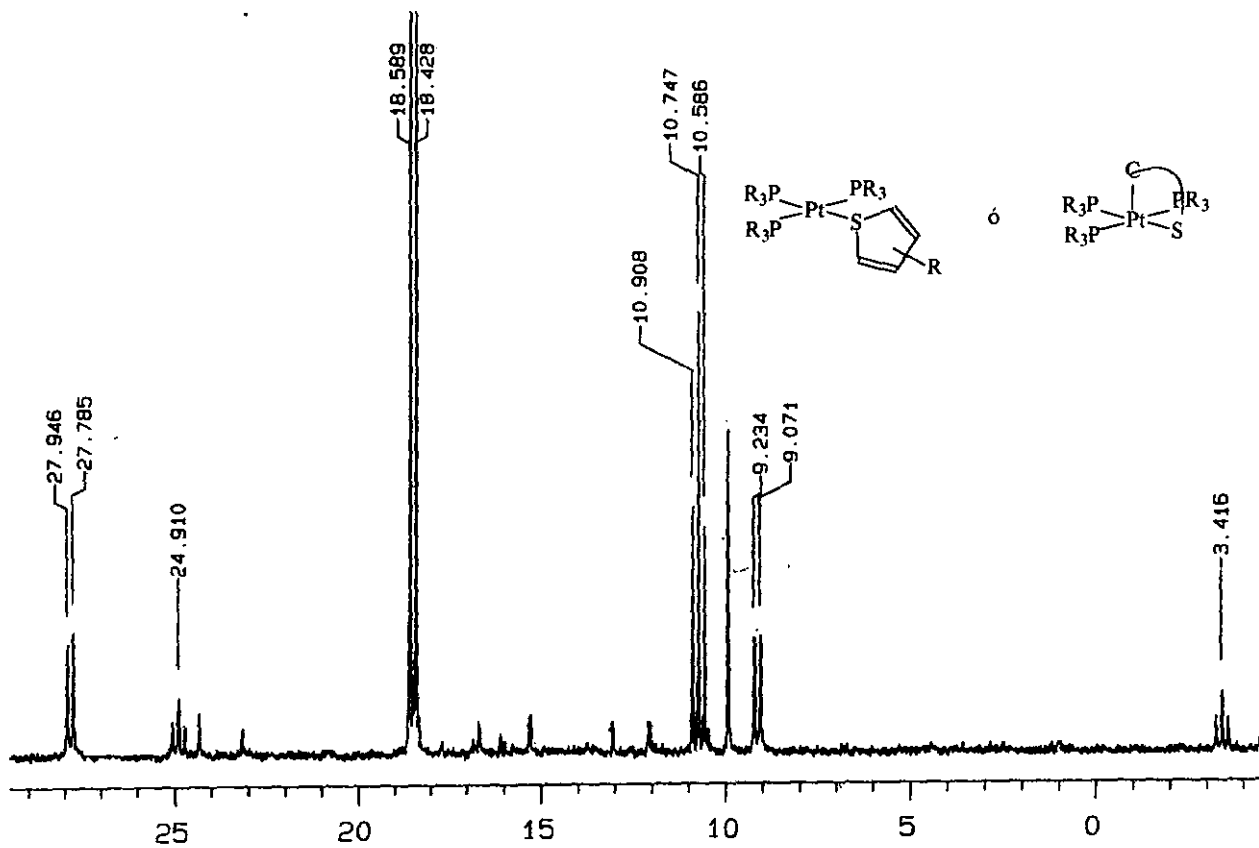


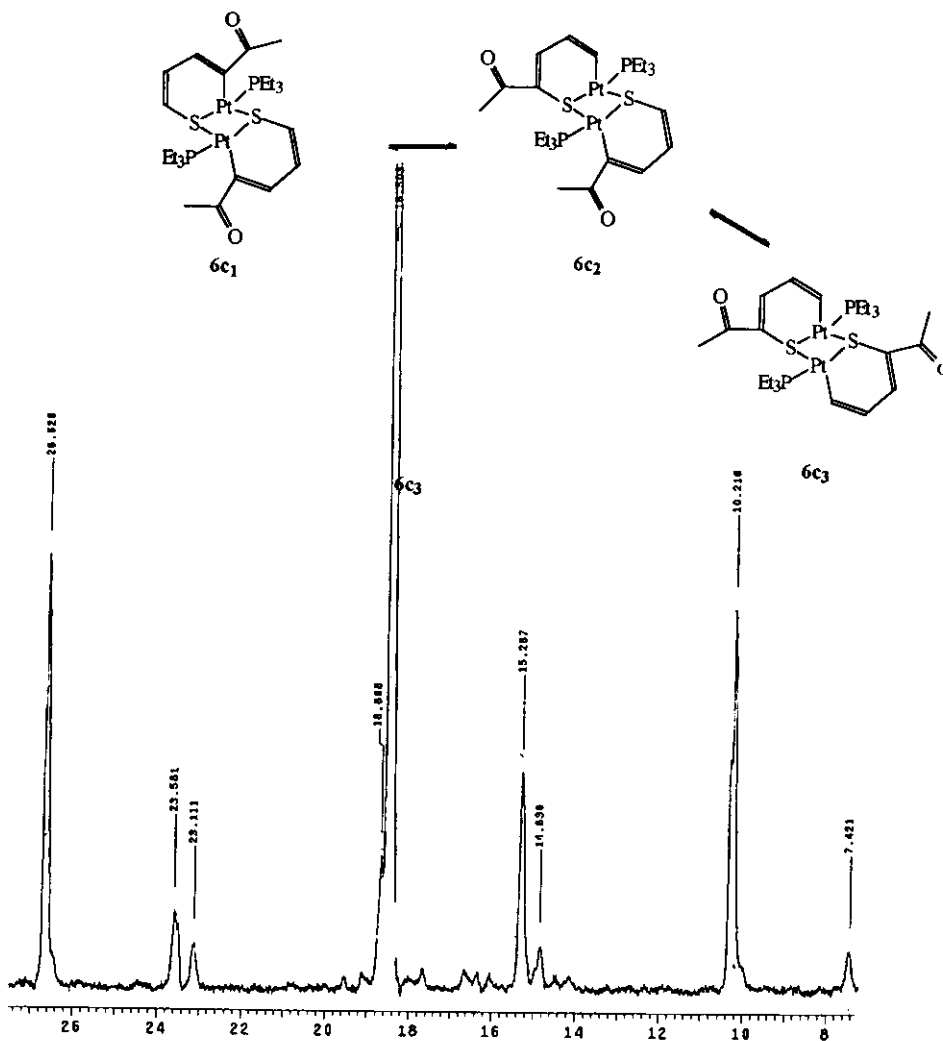
[ Mass Spectrum ]  
 RT : 0.47 min Scan# : (3,5) Temp : 0.0 deg.C  
 Ion Mode : FAB+ Int. : 1599.98



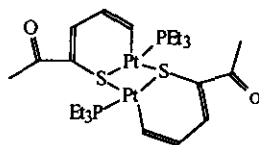
Espectrometría de masas, **6b**,  $[(Et_3P)Pt-\mu^2-(\eta^2-C,S-2AcT)Pt(PEt_3)(H)]$ , FAB<sup>+</sup>.



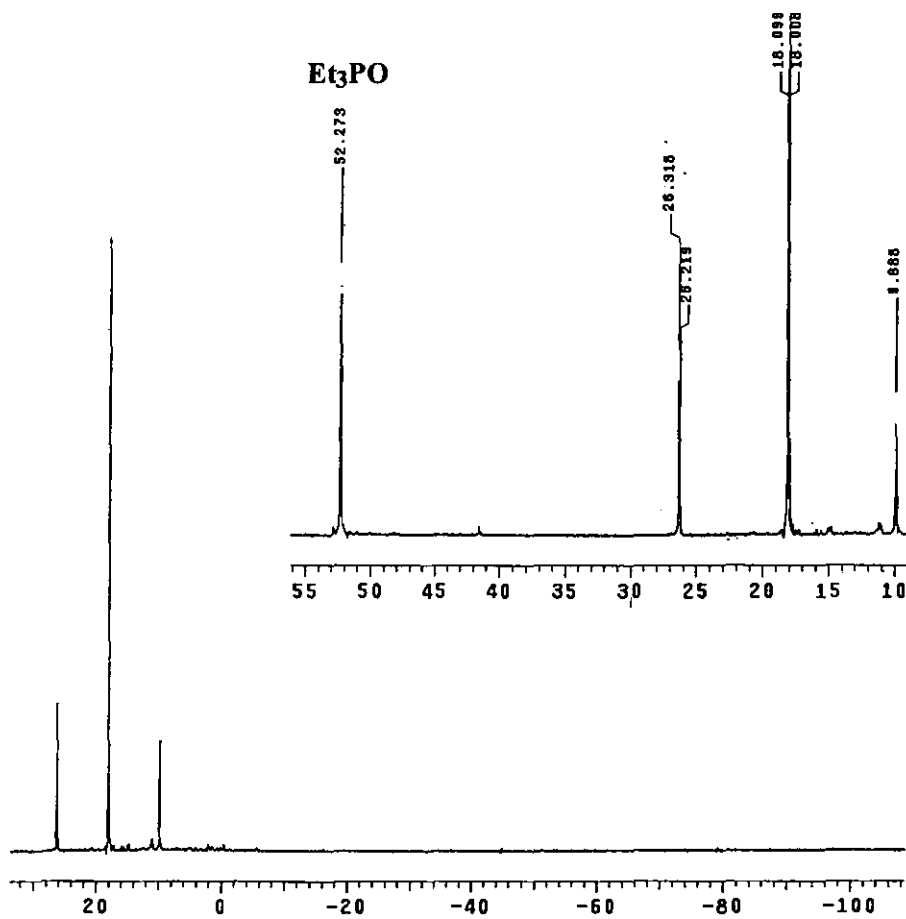


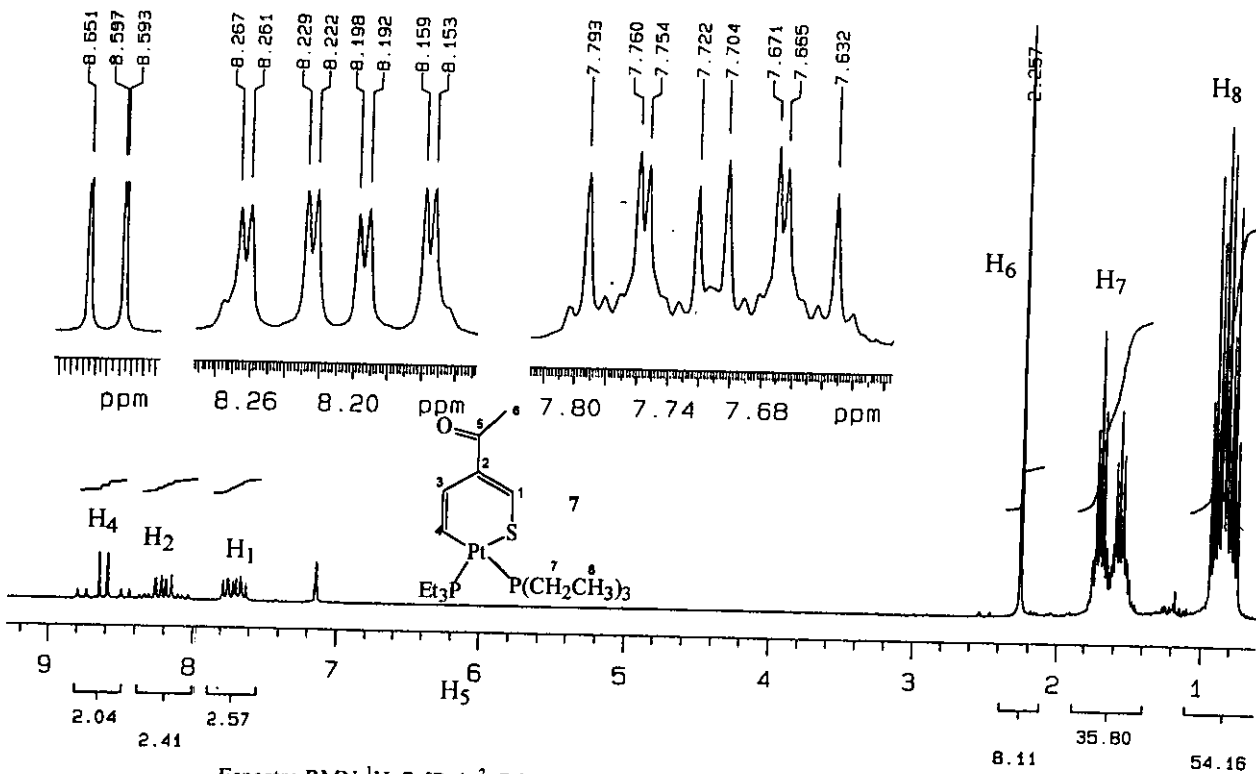


Espectro RMN- $^{31}\text{P}$ , 6c<sub>1</sub>, 6c<sub>2</sub>, 6c<sub>3</sub>,  $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Pt}-\mu^2-(\eta^2\text{-C,S-2AcT})-\text{Pt}(\text{PEt}_3)]$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 161 Mhz.

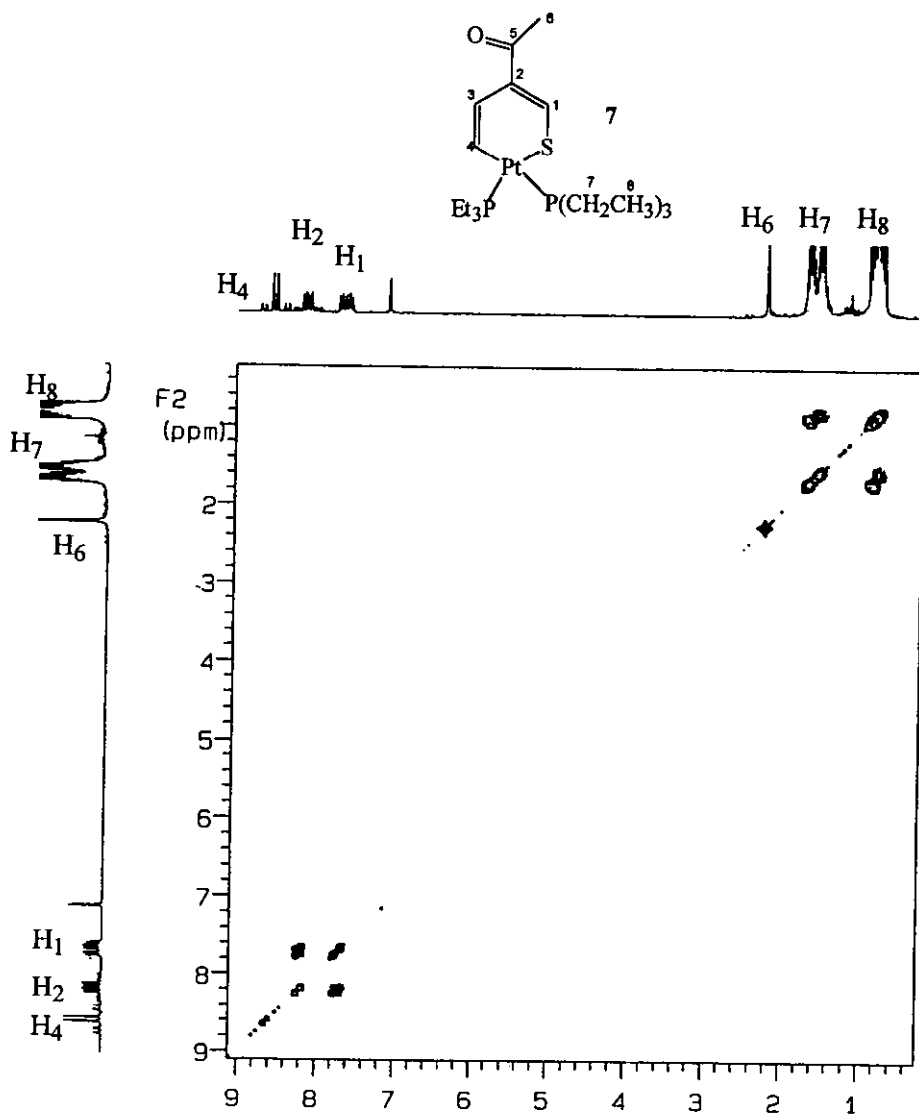


6c3

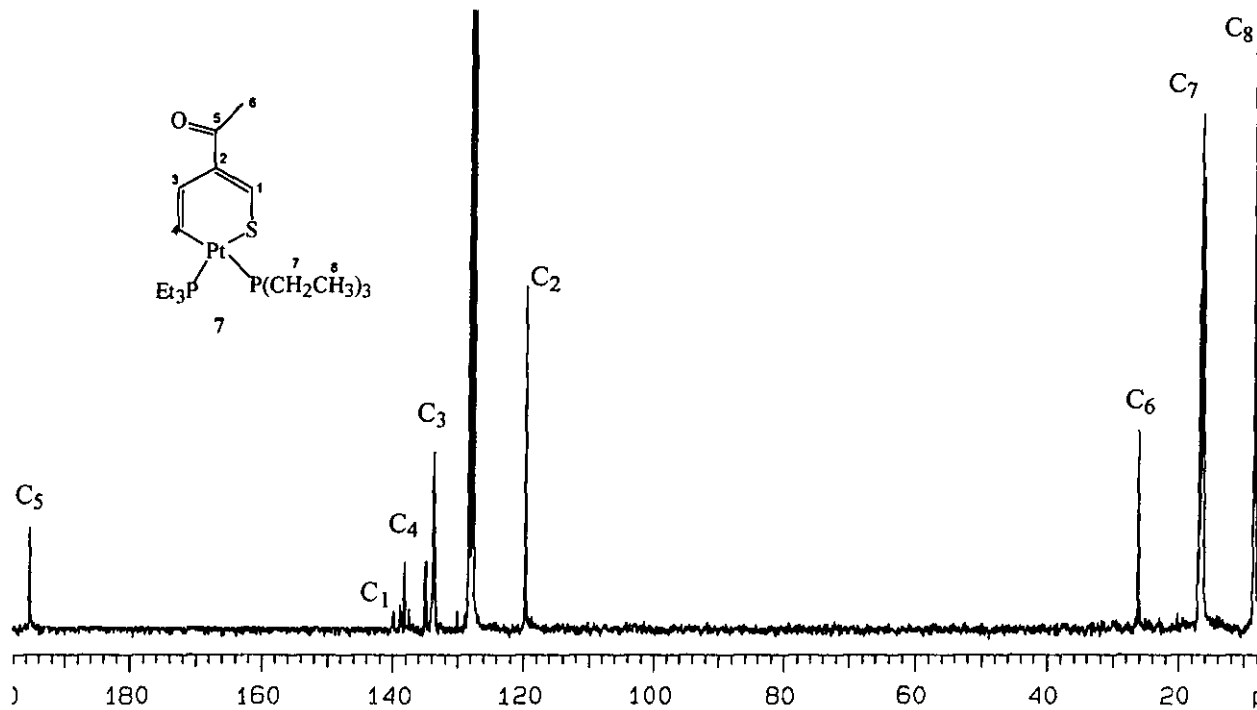
Espectro RMN-<sup>31</sup>P, 6c<sub>3</sub>, [(Et<sub>3</sub>P)Pt]<sub>2</sub>-(η<sup>2</sup>-C,S-2MeOT)], CDCl<sub>3</sub>, 161 MHz.



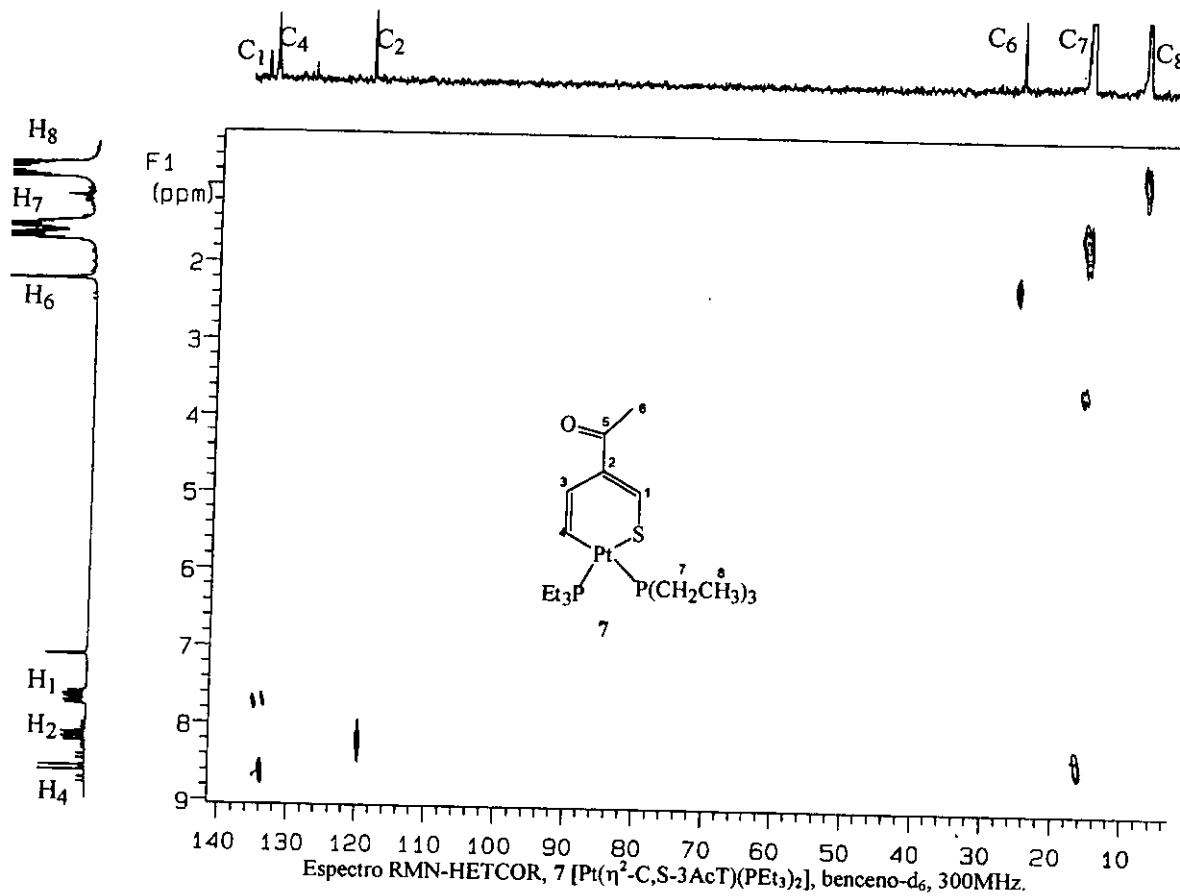
Espectro RMN- $^1\text{H}$ , 7,  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-3AcT})(\text{PEt}_3)_2]$ , benceno- $\text{d}_6$ , 300 MHz, tabla IV.1.4a.

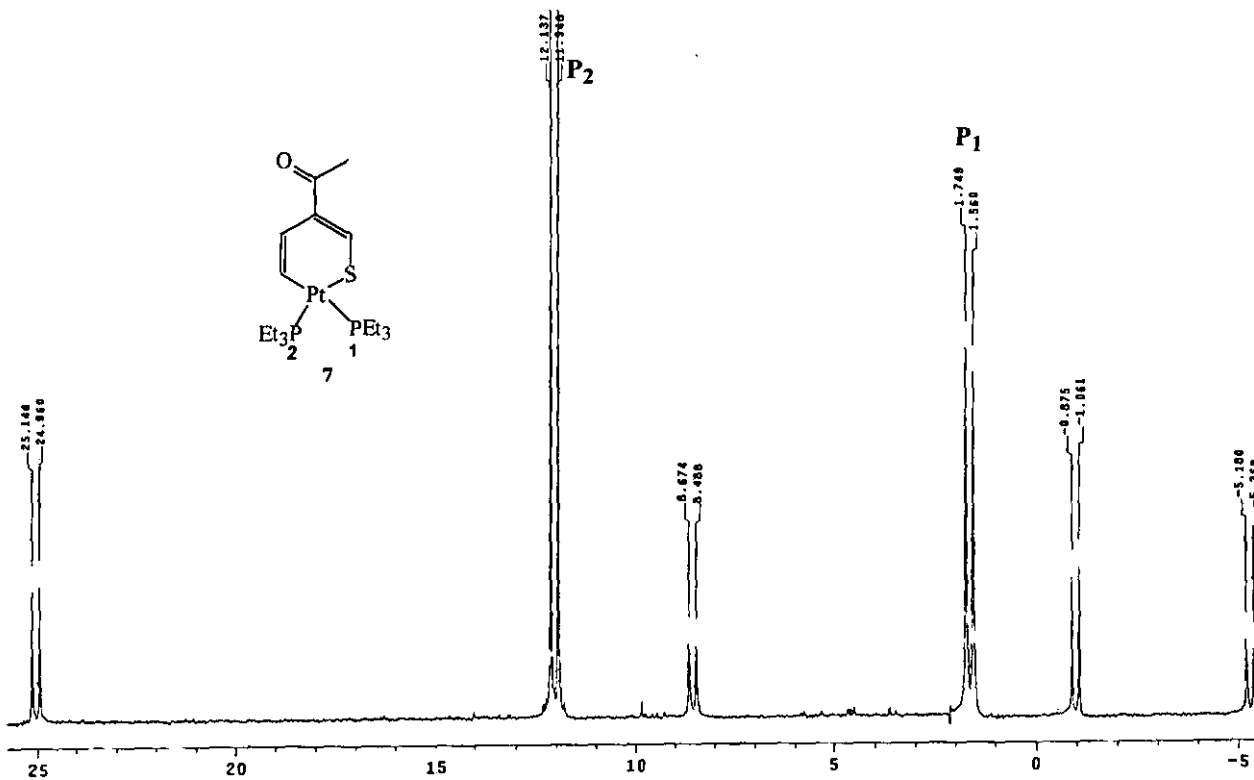


Espectro RMN-COSY, 7, [Pt( $\eta^2$ -C,S-3AcT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], benceno-d<sub>6</sub>, 300 MHz.

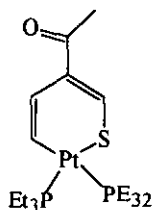
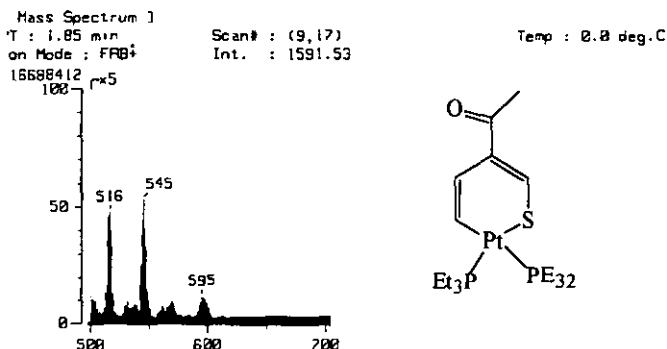
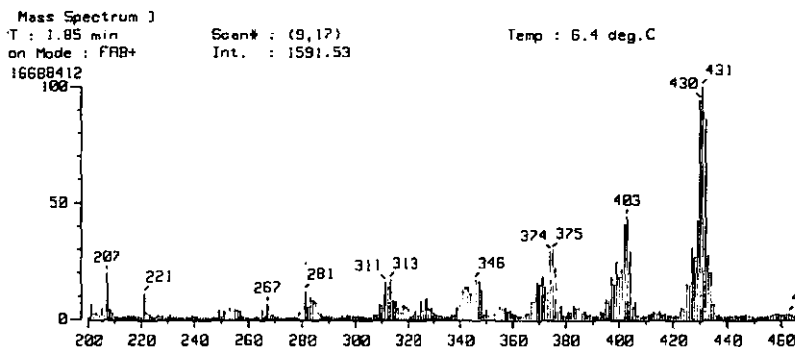
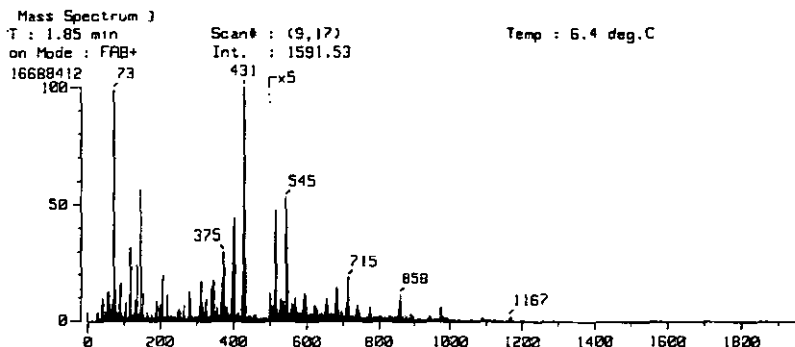


Espectro RMN- $^{13}\text{C}$ , 7,  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-3AcT})(\text{PEt}_3)_2]$ , benceno- $\text{d}_6$ , 75 MHz, tabla IV.1.4b



Espectro RMN- $^{31}\text{P}$ , 7  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C,S-3AcT})(\text{PEt}_3)_2]$ , benceno- $d_6$ , 300MHz, tabla IV.1.4c.

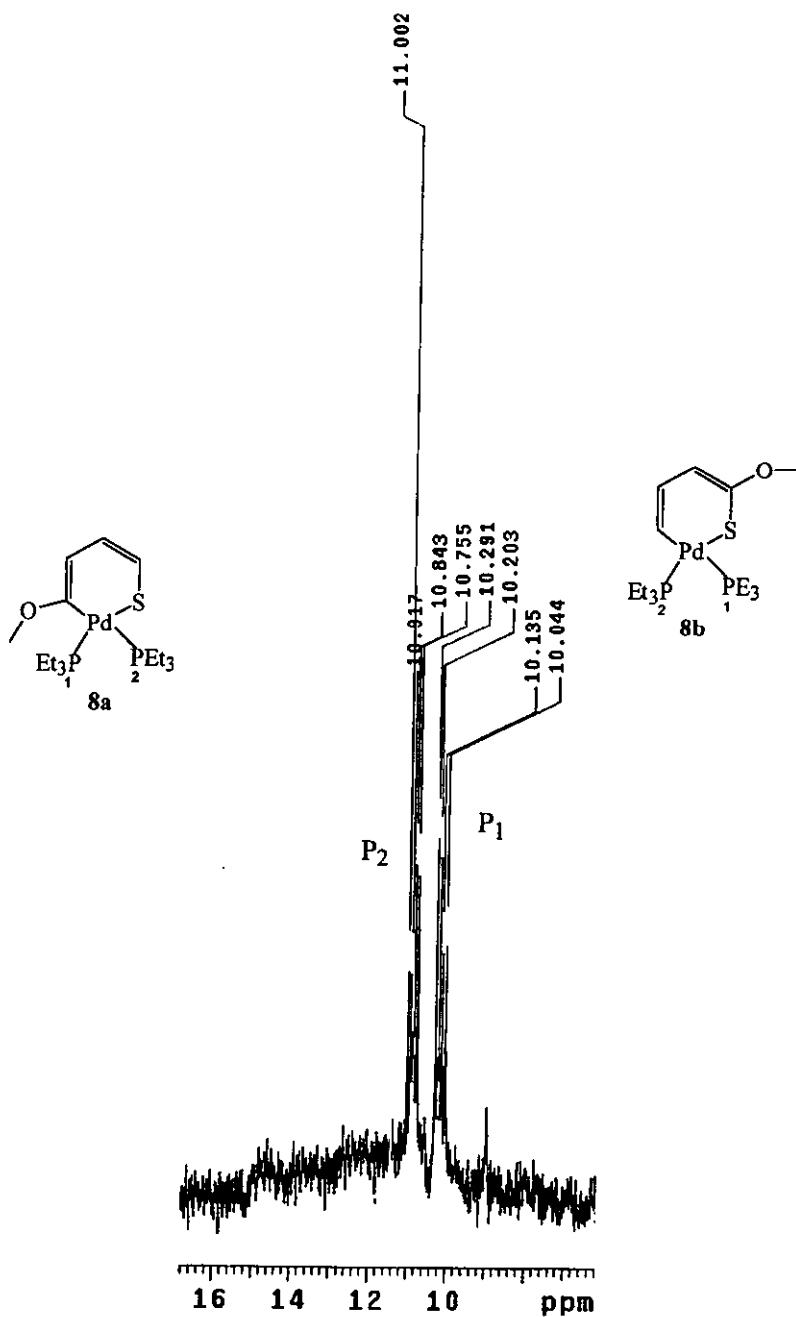




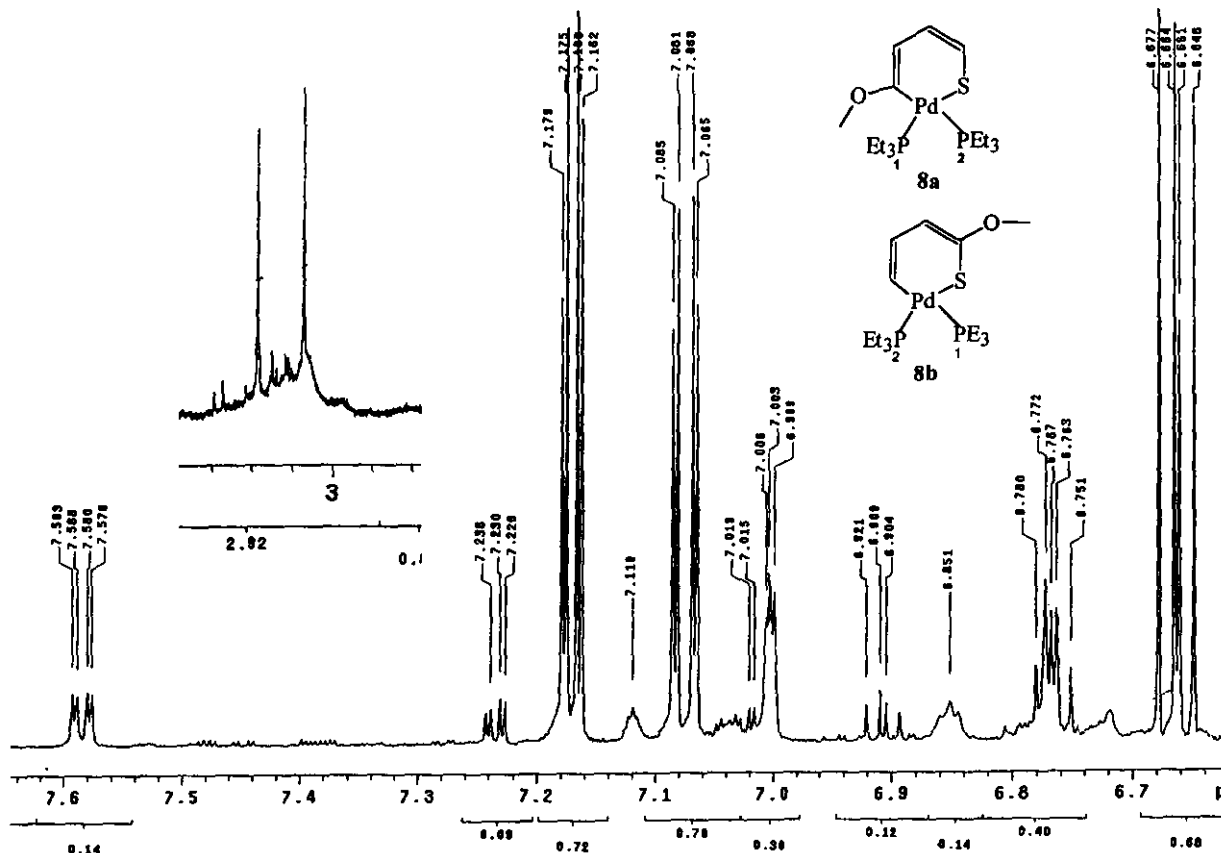
Espectrometría de masas, 7 [Pt(η²-C,S-3AcT)(PEt₃)₂], FAB<sup>+</sup>.  
 128

## **anexo 2**

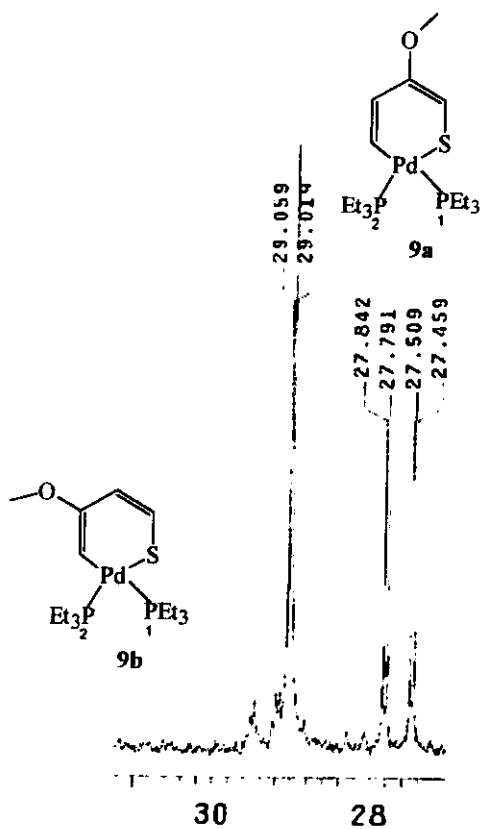
*Espectro RMN  
Tiofenos con  $[Pd(PEt_3)_3]$  y  
 $[Ni(PEt_3)_3]$*



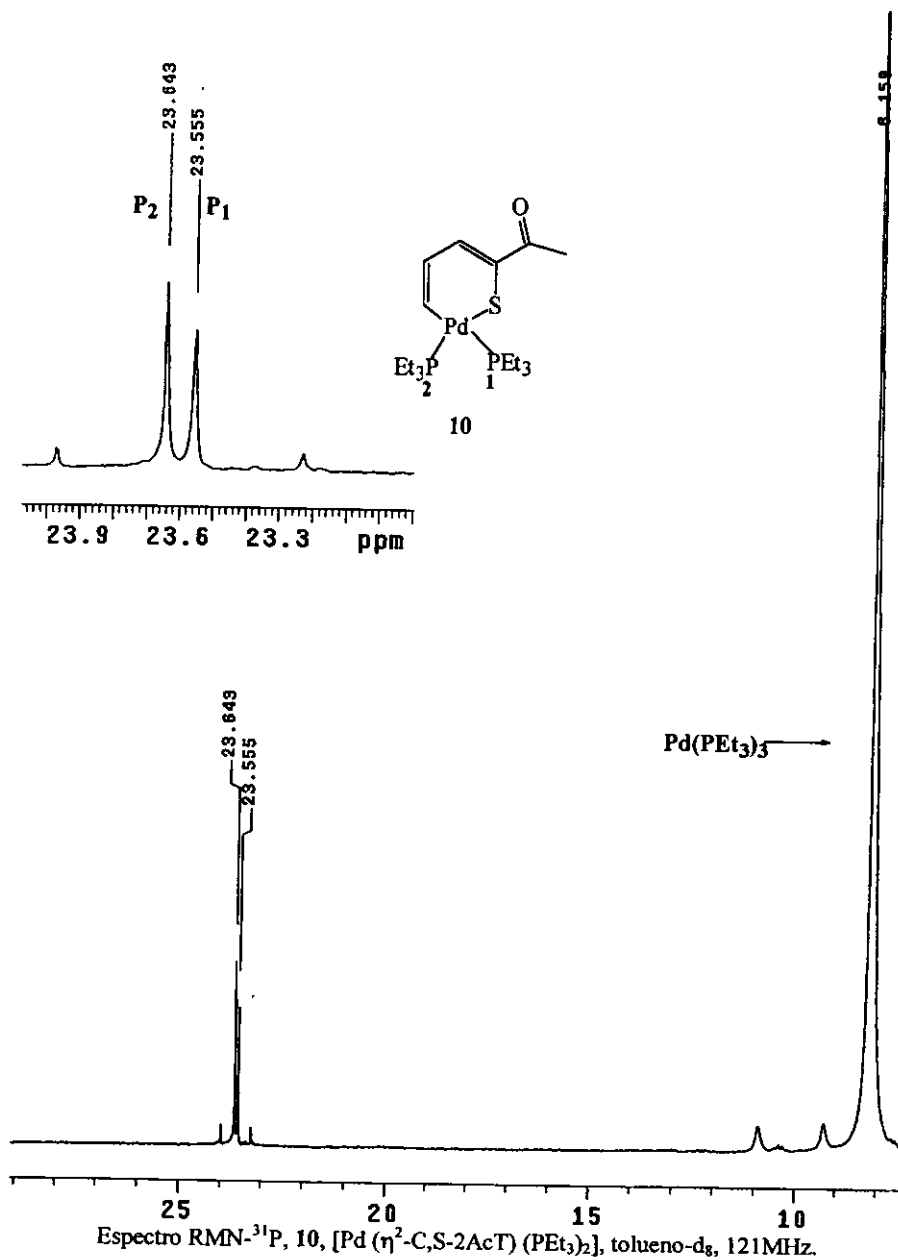
Espectro RMN- $^{31}\text{P}$ , **8a** **8b**,  $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C,S-2MeOT})]$ , tolueno- $d_8$ , 300MHz.

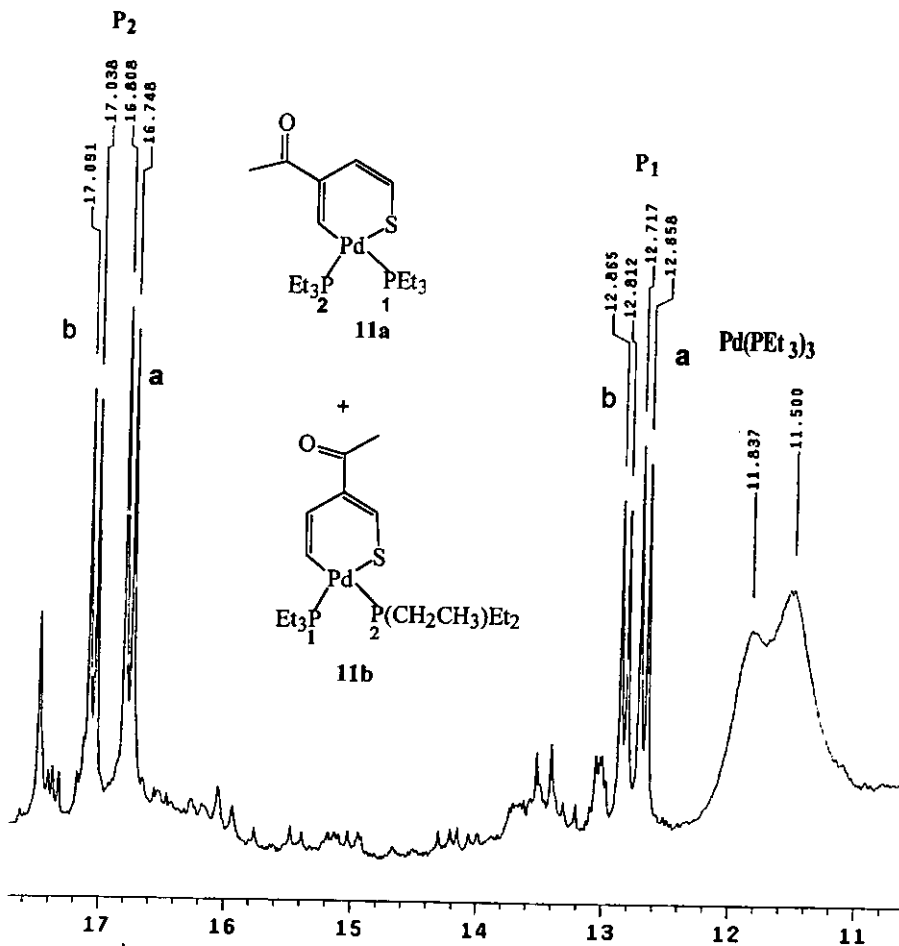


Espectro RMN-<sup>1</sup>H 8a y 8b, [Pd(η<sup>2</sup>-C,S-2MeOT)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], Tolueno-d<sub>8</sub>, 300MHz.

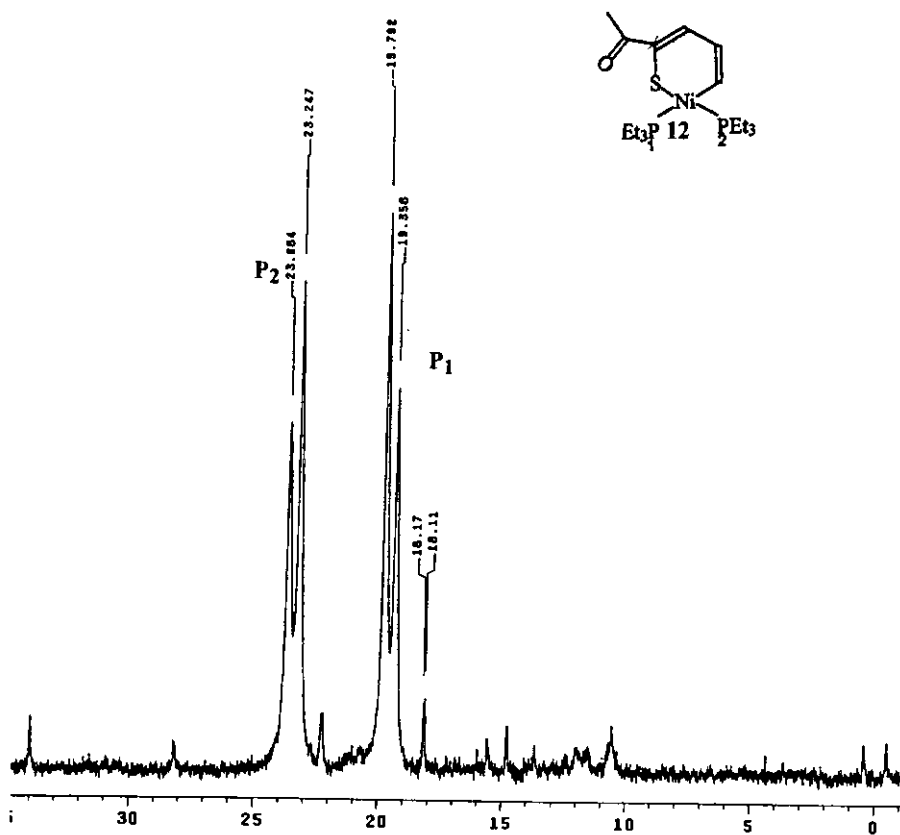


Espectro RMN- $^{31}\text{P}$ , 9a, 9b,  $[\text{Pd}(\eta^2\text{-C,S-3MeOT})(\text{PEt}_3)_2]$ , tolueno- $d_8$ , 121MHz.



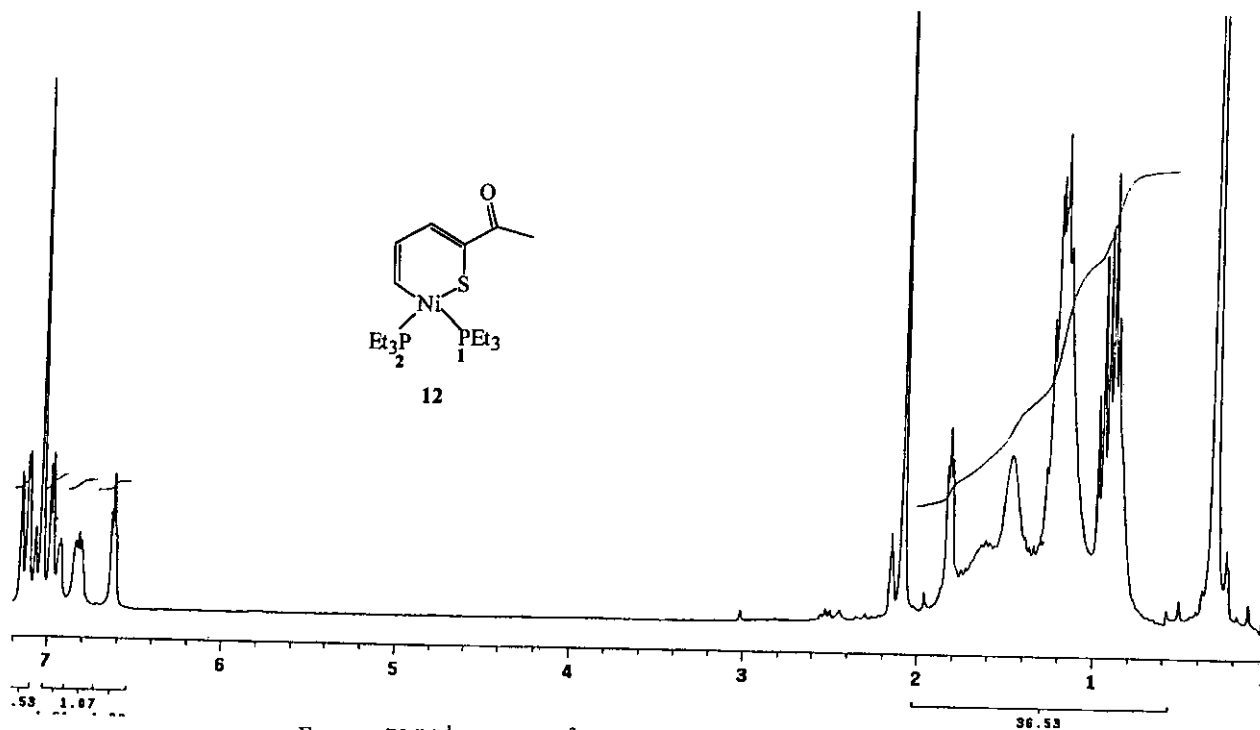


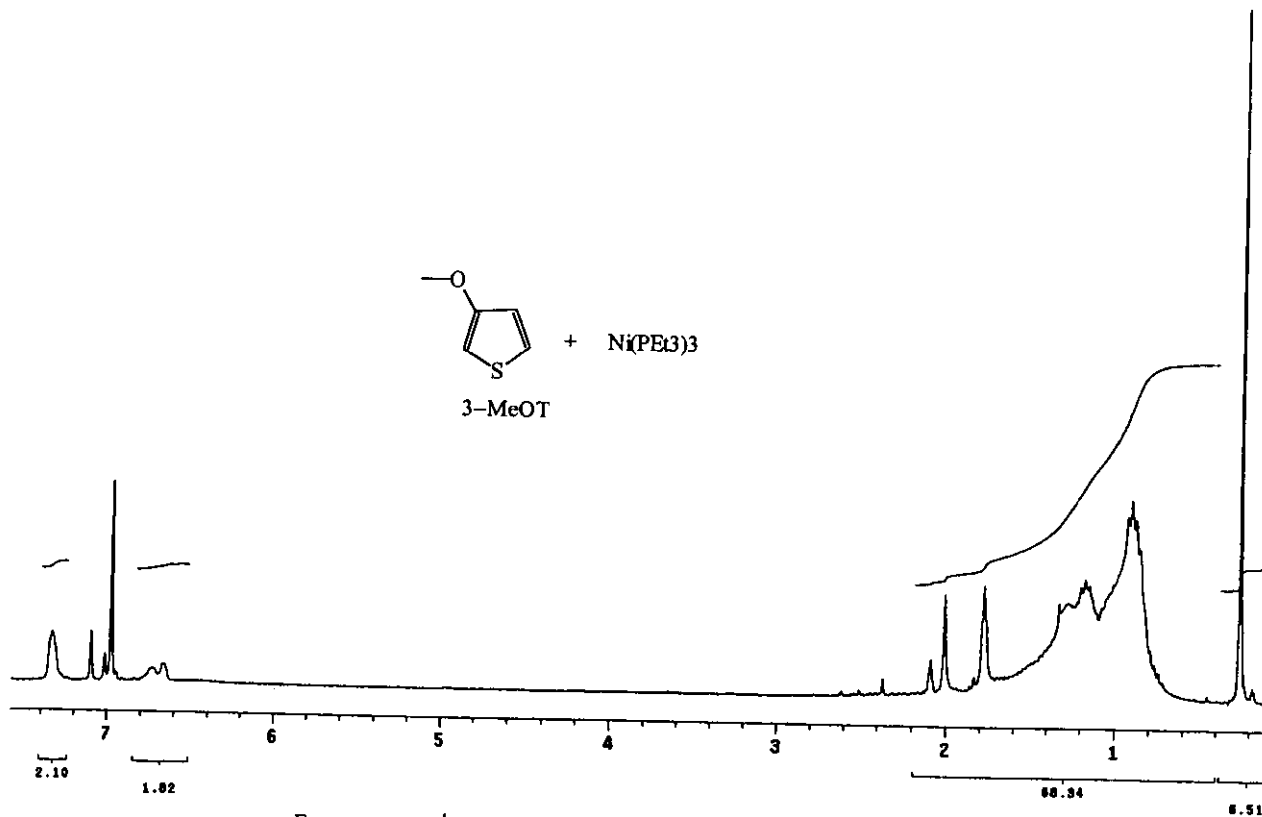
Espectro RMN- $^{31}\text{P}$ , 11a y 11b,  $[\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{S-3AcT})(\text{PEt}_3)_2]$ , tolueno- $\text{d}_6$ , 121 MHz



Espectro  $\text{PMN-}^{31}\text{P}$ , 12,  $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C,S-2AcT})$ , tolueno- $\text{d}_8$ , 121MHz.



Espectro RMN- $^1\text{H}$ , 12  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C,S-2AcT})(\text{PEt}_3)_2]$ , tolueno- $\text{d}_8$ , 300MHz.



Espectro RMN-<sup>1</sup>H de compuestos de [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] con 3-MeOT, 300MHz.

## **anexo 3**

*Datos de difracción de  
Rayos-X de trans-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]*

**Structure Determination Summary**  
 Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación  
 Facultad de Química, U N A M , México, D F

**Crystal Data**

Empirical Formula	$C_{12}H_{10}Cl_2P_2Pt$
Color, Habit	Pale yellow prism
Crystal size	$0.6 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$
Crystal System	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 7.5011(7) \quad b = 11.5181(10) \quad c = 11.0333(14) \text{ \AA}$ $\beta = 93.300(9)^\circ$
Volume	$951.68(17) \text{ \AA}^3$
Z	2
Formula weight	502.29
Density (calc)	$1.753 \text{ g cm}^{-3}$
Absorption coefficient	$7.804 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	488

**Data Collection**

Diffractometer used	Siemens P4/PC
Radiation	Mo- $K_{\alpha}$ ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )
High-voltage and tube current	50 KV, 30 mA
Temperature	293 K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
$2\theta$ Range	$5 - 60^\circ$
Scan type	$\theta / 2\theta$
Scan speed	Variable speed, 4 to $60^\circ \text{ min}^{-1}$ in $\omega$
Scan range ( $\omega$ )	$1.24^\circ$ + separation between the $K_{\alpha 1}$ and the $K_{\alpha 2}$ positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25% of total scan time
Standard reflections	3 measured every 97 reflections 1 6 3, 1 6 $\bar{3}$ , 4 2 2
Correction from standards	min 0.95, max 1.00
Index ranges	$-1 \leq h \leq 10, -1 \leq k \leq 16, -15 \leq l \leq 15$
Reflections collected	3671
Independent reflections <sup>(*)</sup>	2774 ( $R_{int} = 4.47\%$ )
Completeness	99.7% to $2\theta = 60^\circ$
Reflections with $I_o > 4 \sigma(I_o)$	1826
$\langle I / \sigma(I) \rangle$ (all data)	14.76
Absorption correction	50 $\psi$ -scans with $\chi$ close to $90^\circ$
Transmission factors	min = 0.218, max = 0.422

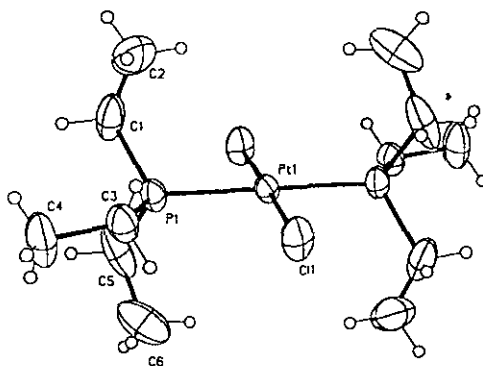
## Solution and Refinement

System used	SHELXTL 5.03 and SHELX97-2
Wilson's statistics	$\langle  E^2 - 1  \rangle = 1.033$
Solution	Direct methods and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2]$
Extinction correction	Not applied
H <sub>2</sub> Hydrogen atoms	Riding model, fixed isotropic <i>U</i>
Restraints, constraints	None
Weighting scheme	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.049 P)^2 + 0.1926 P]^{-1}$ where $P = (\max [F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parameters Refined	79
Final <i>R</i> indices ( $I > 2 \sigma(I)$ ) <sup>(a)</sup>	$R_1 = 3.91\%$ , $wR_2 = 9.30\%$
Final <i>R</i> indices (all data) <sup>(a)</sup>	$R_1 = 6.88\%$ , $wR_2 = 10.58\%$
Goodness-of-fit <sup>(a)</sup>	1.091
Largest and mean $\Delta \sigma$	0.000, 0.000
Data-to-parameters ratio	2774 / 79
Largest difference peak	0.809 e. Å <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-1.329 e. Å <sup>-3</sup>
Solution and refinement by	Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F.

$$(a) \quad R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

For  $R_{int}$ , both summations involve all input reflections for which more than one symmetry equivalent is averaged. For  $S$ ,  $m$  is the number of observed reflections and  $n$  is the number of parameters refined.

(b) For non-hydrogen atoms.



**Table 1. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement coefficients ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )**

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
Pt(1)	5000	5000	0	53(1)
Cl(1)	4581(3)	4541(2)	1993(1)	85(1)
P(1)	3628(3)	3311(1)	-705(1)	64(1)
C(1)	1911(16)	3548(8)	-1907(7)	122(4)
C(2)	481(17)	4366(11)	-1621(14)	179(6)
C(3)	2600(12)	2444(6)	427(7)	79(2)
C(4)	1937(15)	1246(7)	42(8)	120(4)
C(5)	5256(16)	2373(6)	-1390(8)	120(4)
C(6)	6776(19)	1983(10)	-501(15)	168(6)

*U(eq)* is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

**Table 2. Bond lengths ( $\text{\AA}$ )**

Pt(1)-Cl(1)	2.3003(16)	Pt(1)-Cl(1)#1	2.3003(16)
Pt(1)-P(1)#1	2.3143(15)	Pt(1)-P(1)	2.3143(15)
P(1)-C(3)	1.806(7)	P(1)-C(1)	1.815(9)
P(1)-C(5)	1.826(9)	C(1)-C(2)	1.475(16)
C(3)-C(4)	1.519(10)	C(5)-C(6)	1.528(16)

**Table 3. Bond angles ( $^\circ$ )**

Cl(1)-Pt(1)-Cl(1)#1	180.00(10)	Cl(1)-Pt(1)-P(1)#1	87.39(6)
Cl(1)#1-Pt(1)-P(1)#1	92.61(6)	Cl(1)-Pt(1)-P(1)	92.61(6)
Cl(1)#1-Pt(1)-P(1)	87.39(6)		
P(1)#1-Pt(1)-P(1)	180.0	C(3)-P(1)-C(1)	105.9(4)
C(3)-P(1)-C(5)	106.3(4)	C(1)-P(1)-C(5)	104.5(5)
C(3)-P(1)-Pt(1)	115.6(2)	C(1)-P(1)-Pt(1)	113.7(3)
C(5)-P(1)-Pt(1)	110.0(3)	C(2)-C(1)-P(1)	115.7(7)
C(4)-C(3)-P(1)	117.0(6)	C(6)-C(5)-P(1)	113.6(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $-x+1, -y+1, -z$

**Table 6. Torsion angles (°)**

Cl(1)-Pt(1)-P(1)-C(3)	6.8(3)
Cl(1)#1-Pt(1)-P(1)-C(3)	-173.2(3)
P(1)#1-Pt(1)-P(1)-C(3)	-29(100)
Cl(1)-Pt(1)-P(1)-C(1)	129.7(4)
Cl(1)#1-Pt(1)-P(1)-C(1)	-50.3(4)
P(1)#1-Pt(1)-P(1)-C(1)	94(100)
Cl(1)-Pt(1)-P(1)-C(5)	-113.6(3)
Cl(1)#1-Pt(1)-P(1)-C(5)	66.4(3)
P(1)#1-Pt(1)-P(1)-C(5)	-149(100)
C(3)-P(1)-C(1)-C(2)	72.6(8)
C(5)-P(1)-C(1)-C(2)	-175.3(8)
Pt(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-55.4(9)
C(1)-P(1)-C(3)-C(4)	62.2(9)
C(5)-P(1)-C(3)-C(4)	-48.6(8)
Pt(1)-P(1)-C(3)-C(4)	-170.9(6)
C(3)-P(1)-C(5)-C(6)	-63.9(8)
C(1)-P(1)-C(5)-C(6)	-175.7(8)
Pt(1)-P(1)-C(5)-C(6)	61.9(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y+1, -z

All torsion angles follow the convention defined by Allen & Rogers (Allen, F.H. & Rogers, D. (1969) *Acta Cryst.* **B25**, 1326-1330)

**Table 4. Anisotropic displacement coefficients ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )**

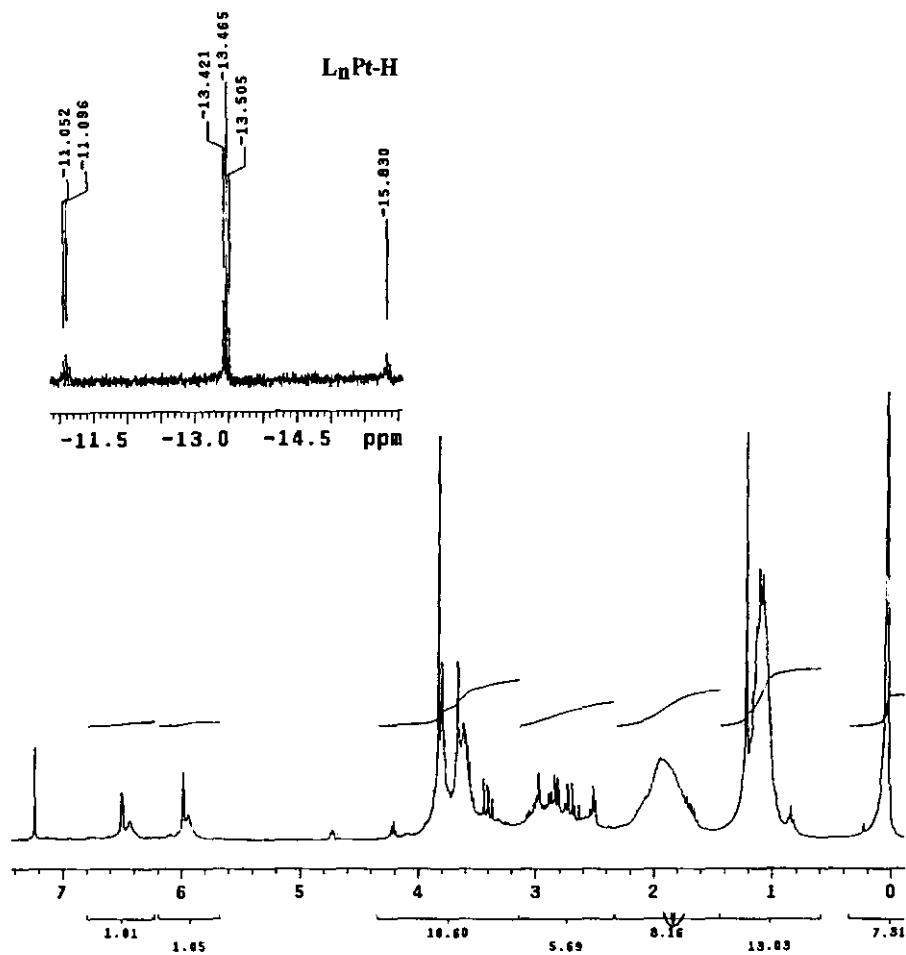
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt(1)	83(1)	41(1)	34(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
Cl(1)	141(2)	75(1)	41(1)	2(1)	6(1)	-23(1)
P(1)	102(1)	46(1)	44(1)	-3(1)	-3(1)	-8(1)
C(1)	197(11)	82(5)	79(5)	18(4)	-60(6)	-55(6)
C(2)	168(12)	118(9)	236(16)	37(10)	-109(11)	-12(10)
C(3)	114(6)	59(4)	63(4)	4(3)	-2(4)	-12(4)
C(4)	195(11)	74(4)	90(6)	-4(4)	1(6)	-57(6)
C(5)	218(12)	53(4)	94(6)	-18(4)	65(7)	-12(6)
C(6)	184(13)	111(9)	213(15)	0(10)	64(11)	71(9)

The anisotropic displacement exponent takes the form:  $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11}+\dots+2hkabU_{12})$

**Table 5. H-Atom coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement coefficients ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )**

Atom	$X/a$	$Y/b$	$Z/c$	$U$
H(1A)	2478	3832	-2617	146
H(1B)	1369	2805	-2120	146
H(2A)	-356	4434	-2309	268
H(2B)	992	5113	-1432	268
H(2C)	-122	4083	-936	268
H(3A)	3457	2352	1112	95
H(3B)	1596	2877	711	95
H(4A)	1387	880	707	180
H(4B)	2926	783	-190	180
H(4C)	1080	1317	-634	180
H(5A)	4646	1692	-1722	144
H(5B)	5758	2785	-2057	144
H(6A)	7587	1500	-918	251
H(6B)	6295	1551	149	251
H(6C)	7401	2651	-177	251





Espectro RMN- $^1H$  del residuo del reactor del experimento 2d.  $CDCl_3$ , 300MHz.