

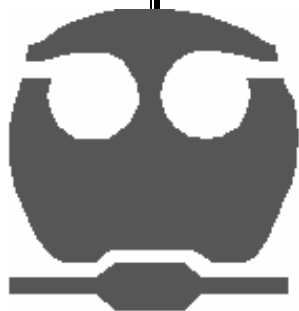


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“DESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO EN PRESENCIA
DEL COMPUESTO $[Ni(dippe)(\mu-H)]_2$ Y DISTINTOS SISTEMAS
REDUCTORES”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A,
JONATHAN ROJAS OCAMPO



MÉXICO, D.F

AÑO: 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente	M. en C. Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez
Vocal	M. en C. José Manuel Méndez Stivalet
Secretario	Dr. Juventino José García Alejandre
Primer Suplente	Dr. José Federico del Río Portilla
Segundo Suplente	Dr. David Morales Morales

Este trabajo se realizó en el laboratorio 304 de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Juventino García Alejandre.

Tutor: Dr. Juventino J. García Alejandre

Sustentante: Jonathan Rojas Ocampo

A mis padres, por su incondicional apoyo en este largo proceso, aún a la distancia

A mis hermanas, por todas las sonrisas que compartimos juntos.

Agradecimientos

A la UNAM, por aceptarme en sus filas y haberme permitido recibir una de las mejores enseñanzas universitarias en todo el mundo. Estoy orgulloso de haber pertenecido a esta casa de estudios.

Al Dr. Juventino García Alejandre, por toda la guía académica y las lecciones de responsabilidad, liderazgo y amor por el trabajo, además de siempre buscar lo mejor para lograr un desempeño óptimo. Gracias Juve.

Al jurado asignado por tomarse el tiempo para revisar el presente trabajo y hacer las consideraciones pertinentes.

A los maestros de la facultad de química presentes en mi jurado, profesor José Manuel Méndez, profesora Marta Eva, y profesor Federico del Río Portilla, por compartir sus enseñanzas conmigo durante este proceso.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 304: Alma Arevalo, Alberto Oviedo, Rigoberto Barrios, Paulina Zerecero, Jorge Torres, Nahury Castellanos, Carmen Ortiz, Farrah Cañavera, Adán Reyes y Grisell Reyes, por todos los momentos en que reímos, lloramos y nos apoyamos entre sí. También por los comentarios realizados a este trabajo, tanto del punto de vista teórico como experimental. Gracias amigos, los quiero.

A mi madre: Rosalinda Ocampo, por comprenderme, amarme, mostrarme respeto y apoyarme en todos los sentidos. Te quiero mucho y te extraño mamá. A mi padre: Francisco Rojas, por enseñarme a nunca conformarme con poco, por enseñarme a ser mejor persona y por haber sido mi soporte por tantos años, gracias papá. A mis hermanitas, Mayra Sarahí y Carolina, por haberme soportado en mis peores momentos, pero también por haber reído y compartido conmigo la alegría de tener un hogar y una familia que te acoja. Las amo mucho.

A mis amigos: Paola, Panké, Marce, Citt, Janin, Rocka, Daniel, Jairo, Anne, Laura, Kimberly, Luis Barbosa, Martha, Mónica Zerecero, Fer y Paul, por la increíble cantidad de buenos momentos que tuvimos juntos y por todas esas veces que me escucharon. Los quiero a todos.

A todos los buenos amigos y compañeros de facultad de Química: Verito, Armando, Brenda, Vale, Adrián, Alma, Aura, Betty, Jackie, Magaly, Eric, Kennia, Silvia y Elisita, me reí tanto con ustedes y no cambiaría ningún momento de esos por nada.

A mi familia, en particular a mi tía Justina por su gran apoyo, mis adoradas primas Nely y Nubia, mis tres sobrinitos Yoali, Eduardo y Arián, a mi tío Miguel y mi tía Vero, por saber verdaderamente fungir como refugio para mí cuando lo necesité. A mis primos Jair, Alan y Saúl, por contagiarme con sus risas y juegos y hacerme sentir mejor.

Abreviaturas

δ	Desplazamiento químico expresado en partes por millón
μ	Puente
η	Hapticidad
κ	Coordinación a heteroátomos (O,N,S,P, etc.)
$^{\circ}\text{C}$	Grados Centígrados
C_6D_6	Benceno deuterado
CH_2Cl_2	Diclorometano
Cy	Ciclohexilo
DBT	Dibenzotiofeno
dippe	1,2-(bis(diisopropil)-fosfino)etano
Et_3SiH	Trietilsilano
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a masas
h	Horas
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
iPr	Isopropilo
iPrOH	Isopropanol
LiHBEt_3	Trietilborohidruro de litio
Me	Metilo
MeMgBr	Bromuro de metil Magnesio.
MeOH	Metanol
MgX_2	Halogenuro de magnesio
P	Presión
$\text{Pb}(\text{OAc})_2$	Acetato de Plomo (II)
PEt_3	Trietilfosfina
Ph	Fenilo
psi	Libras por pulgada cuadrada (pounds per square inch) [lb/in^2]
PTSA	Ácido p-toluensulfónico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
T	Temperatura
t	Tiempo
THF	Tetrahidrofurano
% wt	Porcentaje en peso

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	5
2.1 Compuestos azufrados en las mezclas fósiles	8
2.2 Rutas para la ruptura del enlace C-S	9
2.2.1 Hidrogenólisis	10
2.2.2 Hidrogenación	10
2.3 Modelación de la desulfuración por medio de compuestos homogéneos.	11
2.3.1 Modos de coordinación de tiofeno en complejos metálicos.	12
2.3.2 Activación del enlace C-S	13
2.4 Desulfuración con metales del grupo 10	16
2.4.1 Modelaje de la reacción de desulfuración de DBT en presencia de compuestos de níquel.	21
2.4.2 Desulfuración catalítica de DBT en presencia de reactivos nucleofílicos	23
2.5 Sistemas reductores: Usos, beneficios y aplicaciones en desulfuración.	26
2.5.1 Reducciones en presencia de compuestos de níquel.	28

2.5.2	Sistemas reductores aplicados a desulfuración	33
3.	OBJETIVOS	36
3.1	Objetivos generales	36
4.	HIPÓTESIS	38
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
5.1	Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia del sistema Alcohol/H ₂	41
5.1.1	Evaluación de la variación del disolvente en el sistema R-OH/H ₂	41
5.1.2	Evaluación del efecto de la presión.	43
5.1.3	Evaluación de la variación de Temperatura.	46
5.1.4	Evaluación del efecto del tiempo.	47
5.1.5	Evaluación en el cambio de alcohol en el sistema.	49
5.1.6	Experimentos en proporción catalítica con el sistema MeOH/H ₂	52
5.1.7	Reactividad del compuesto [Ni(dippe)(μ-H)] ₂ con metanol.	55
5.2	Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia de H ₃ N-BH ₃	60
5.2.1	Conversión de bifenilo en función de la presión.	60
5.2.2	Conversión de bifenilo en función de la temperatura.	63
5.2.3	Conversión de bifenilo en función del número de equivalentes utilizados de amonioborano.	66

5.3 Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia del sistema $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$	69
5.4 Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia del sistema $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$	73
5.5 Desulfuración de DBT en presencia del reactivo MgH_2	75
6. CONCLUSIONES	78
7. SECCIÓN EXPERIMENTAL	81
7.1 Metodología e instrumentación, consideraciones generales.	82
7.2 Experimentos de desulfuración de dibenzotiofeno en el sistema alcohol/ H_2	83
7.3 Experimentos de desulfuración de dibenzotiofeno con $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$	84
7.4 Experimentos de desulfuración de dibenzotiofeno en presencia de $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$	85
7.5 Experimentos de desulfuración de dibenzotiofeno en presencia de $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$	85
7.6 Experimentos de desulfuración de dibenzotiofeno en presencia de MgH_2	86
7.7 Reactividad del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ con MeOH	86
8. REFERENCIAS	87
9. ANEXO	96

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los últimos años, se ha venido incrementado el uso de combustibles fósiles para satisfacer la creciente demanda energética de la población, desafortunadamente, las reservas de petróleo ligero que se encuentran en el mundo han disminuido drásticamente, por lo que se está extrayendo con más frecuencia el petróleo denominado pesado, el cual contiene heteroátomos no deseados en la mezcla tales como O, N, S y algunos metales. De los heteroátomos mencionados, el que se encuentra en mayor concentración es el azufre, el cual existe en las mezclas de crudo bajo la forma de una gran variedad de compuestos, desde tioles y tioéteres alquílicos hasta heterociclos como tiofenos y derivados policíclicos como dibenzotiofeno y sus derivados sustituidos.^{1,3}

Uno de los problemas a los cuáles se les debe buscar solución hoy en día es la lluvia ácida, éste término se refiere a la deposición (tanto seca como húmeda) de material proveniente de la atmósfera que contiene cantidades superiores a las normales de ácidos nítricos y sulfúricos,^{2a} por esta razón el azufre debe ser removido de las mezclas fósiles, ya que cuando los compuestos azufrados son oxidados en el proceso de combustión para la obtención de energía, se liberan óxidos de azufre, los cuales al mezclarse con la humedad del ambiente generan la lluvia ácida.

Hoy en día, las medidas utilizadas para la protección al medio ambiente deben ser cada vez más estrictas, es por ello que se ha vuelto necesario desarrollar

nuevos procesos, técnicas y productos que cumplan con estas medidas y que sean alternativas económicamente rentables para enfrentar la problemática que nos rodea en la actualidad, algunas de las propuestas más relevantes son: ^{2b}

- a) Utilizar fuentes energéticas más limpias (p. ej. Carbón o mezclas fósiles con una menor cantidad de azufre), o bien, fuentes alternas de energía (solar, hidráulica, eólica)
- b) Efectuar tratamientos para remoción de elementos indeseados (como nitrógeno o azufre) en las fuentes energéticas.

Con el objetivo de reducir la contaminación por azufre, se han impuesto niveles cada vez más bajos en los combustibles, se ha fijado la meta de alcanzar niveles cercanos a 15 ppm de azufre para el 2010 en Estados Unidos, fijados por la Environmental Protection Agency^{2c} y se planea una reducción aún mayor para el 2020. Esta presión sobre la creciente necesidad de reducir los contaminantes emitidos a la atmósfera hace que se tenga un interés renovado en la investigación concerniente a los procesos de hidrosulfuración e hidrogenación.

Al disminuir la cantidad de azufre en los combustibles, se da como consecuencia, una reducción en la emisión de óxidos de azufre a la atmósfera y por lo tanto una menor cantidad de lluvia ácida, la cual, es uno de los problemas más comunes en lugares donde hay grandes aglomeraciones humanas, donde hay alta concentración industrial y una gran densidad de vehículos en circulación.^{2d} Es bien sabido que los óxidos de azufre, además de generar lluvia ácida, producen problemas de salud debido a su alta toxicidad y aunque sus concentraciones se encuentren disminuyendo en algunas partes

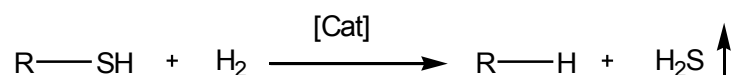
del mundo, como Europa, todavía sigue generando una gran cantidad de problemas ecológicos.^{2e}

Debido a lo anterior cobra mayor importancia el hecho de hacer eficientes los procesos de hidrotratamiento y una de las herramientas para poder tener un mejor diseño en los catalizadores utilizados a nivel industrial ha sido la aproximación con modelos organometálicos, la cual permite su estudio a través de técnicas más convencionales que en el caso de las superficies y la catálisis heterogénea, las cuales son más difíciles de monitorear. Cabe mencionar que esta es solo una herramienta adicional a las que ya se tienen para estudiar el mecanismo mediante el cual ocurre la desulfuración.¹

2. ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

La reacción de hidrodesulfuración, consiste en la remoción catalítica del azufre del petróleo en las refinerías a través de su interacción con hidrógeno sobre catalizadores sólidos, los cuales son regularmente sulfuros metálicos de Mo o W dopados con Ni o Co. Esta reacción se lleva a cabo a nivel industrial en condiciones de temperatura entre 200 y 400°C y a presiones de entre 100 y 150 atm.^{1, 3, 6} En el esquema 2.1.1 se ejemplifica la reacción general:



Esquema No. 2.1.1 Reacción general de Hidrodesulfuración (HDS)

Como antes se mencionó, la reacción de hidrodesulfuración ha venido cobrando cada vez más auge debido a que en los años subsecuentes, la demanda de combustibles se espera que incremente aún más, además de que las normas respecto al contenido de azufre son cada vez más estrictas², por lo que las reacciones de hidrotratamiento requieren de catalizadores con mejor actividad para poderse llevarse a cabo.^{1b} Sin embargo, no todo el petróleo crudo extraído en el mundo tiene las mismas propiedades y en algunos casos tienen una mayor cantidad de azufre y otros heteroátomos, lo que les hace más pesados y por lo tanto requieren de condiciones más drásticas en el proceso de hidrotratamiento. A continuación se muestra la tabla 2.1 con crudos extraídos de diferentes lugares y sus respectivas propiedades.

	Brent (Inglaterra)	Sahara (Algeria)	Árabe ligero (Arabia S.)	Safaniyah (Arabia S.)	Boscano (Venezuela)
Densidad (g/cm³)	0.834	0.806	0.855	0.893	0.99
Azufre (wt%)	0.38	0.2	1.7	2.8	5.27
Gas (wt%)	2	4	2	3	-
Gasolina (wt%)	29	35	27	17	-
Productos pesados (wt%)	36	26	40	52	78

Tabla No. 2.1 Propiedades típicas de varios crudos^{4a}

Como puede observarse, el azufre representa una cantidad importante en estos crudos, sobre todo en aquel proveniente de Venezuela debido a que contiene un 5.27% wt de este elemento, por lo que resulta de importancia su remoción, a esto, aunado el hecho de que las reservas de petróleo ligero han disminuido fuertemente y que por lo tanto, es forzoso utilizar las reservas de petróleo más pesado. En el caso de México, se preparan 3 variedades de mezclas para exportación, las cuales se muestran en la siguiente tabla:

Tipo de crudo	Contenido de azufre (%wt)
Olmecca (Superligero)	0.8
Istmo (Ligero)	1.3
Maya (Pesado)	3.3

Tabla No. 2.2 Tipos de crudos mexicanos⁵

En los últimos se ha desarrollado una urgente necesidad de implementar técnicas para poder desulfurar con una mayor eficiencia; asimismo también se

ha vuelto imperante el hecho de poder reciclar los metales preciosos utilizados en el proceso, además de que la mayoría de los catalizadores que se utilizan para el procesamiento de los productos del petróleo no pueden tolerar el azufre o los metales,^{4b} esto se puede explicar en base a que existen reportes donde se explica como es que se da una quimisorción por parte de los compuestos azufrados sobre superficies de catalizadores, lo cual conduce a la pérdida de la actividad catalítica.^{4c}

2.1 Compuestos azufrados en las mezclas fósiles

Los combustibles fósiles contienen una gran variedad de compuestos azufrados, todos estos compuestos tienen distinta naturaleza y puntos de ebullición, lo cual hace más complicado el proceso de hidrodesulfuración. Estos compuestos azufrados, pueden dividirse en dos grupos principales, el primero que incluye compuestos alifáticos y no heterocíclicos en la cual, la R es un sustituyente alquilo o fenilo y un segundo grupo que incluye heterociclos como benzotiofenos y dibenzotiofenos, ver figura 2.1

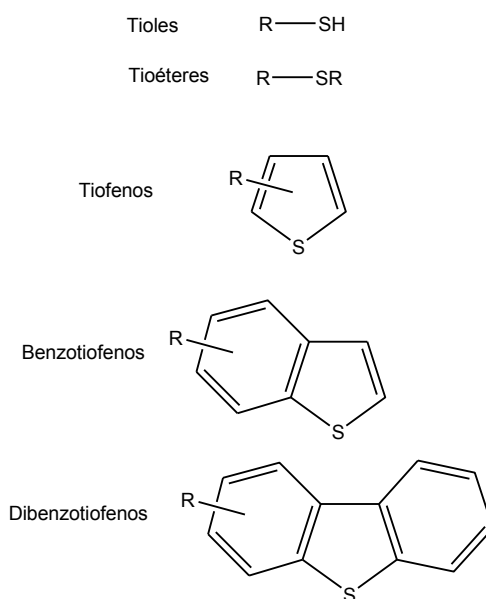
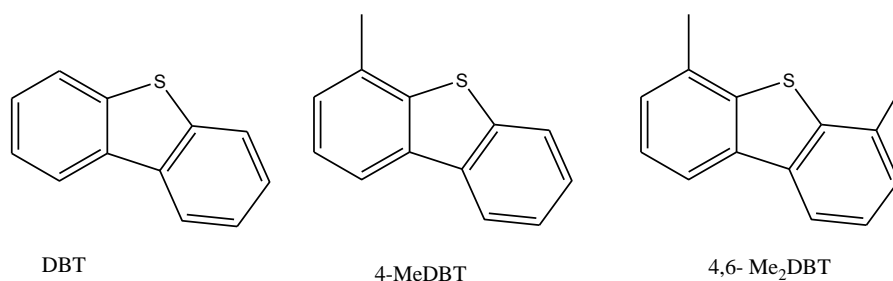


Figura No. 2.1 Compuestos azufrados presentes en el crudo.^{3b}

Sin embargo, de todos los compuestos azufrados, el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados mono y dimetilados son los compuestos más difíciles de remover y desulfurar del crudo,^{3,6} debido a que son compuestos heterocíclicos muy estables, refractarios y poco reactivos. Esta reactividad va decreciendo en función del impedimento estérico de los sustituyentes metilados que se encuentren en la vecindad al azufre, los cuales dificultan la reactividad de éste con los centros metálicos. (Ver figura 2.2).

**Figura No. 2.2** Dibenzotiofeno y sus análogos metilados menos reactivos.

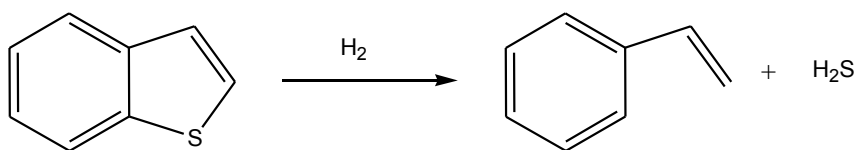
La reactividad de estos compuestos se ve disminuida sobre los catalizadores heterogéneos que se utilizan industrialmente debido a que los metilos en las posiciones 4 y 6 dificultan la adsorción del azufre sobre la superficie metálica, ya que se ha propuesto una coordinación del tipo κ^1 entre el azufre y el metal como primera interacción en los procesos de hidrodesulfuración. Por el contrario, para los derivados impedidos, una coordinación del tipo η^6 es más fácil de llevarse a cabo hacia los centros metálicos y por ende, son más susceptibles de hidrogenarse antes de escindir el enlace C-S.^{1, 3, 7a}

2.2 Rutas para la ruptura del enlace C-S

En los mecanismos de hidrodesulfuración, se reconocen dos vías principales por medio de las cuales es posible escindir el enlace C-S, estas rutas son la hidrogenólisis y la hidrogenación. Estas rutas mediante las cuales se da la hidrodesulfuración, suelen ocurrir de manera paralela para el dibenzotiofeno no sustituido, pero el que una u otra sea preponderante, dependerá del catalizador utilizado y de las condiciones de reacción.^{7c,d} Sin embargo, el hecho de que se favorezca la hidrogenación sobre la hidrogenólisis depende tanto de factores electrónicos como de factores estéricos, lo cual ejercerá cierta influencia sobre la forma en la que los tiofenos interaccionan con la superficie catalítica tal como arriba se menciona.

2.2.1 Hidrogenólisis

El término hidrogenólisis se refiere a la ruptura de enlaces a través de la reacción con hidrógeno molecular. Esta ruta de desulfuración consiste en la eliminación directa del azufre para formar el correspondiente fragmento hidrocarbonado y sulfuro de hidrógeno.^{3b, 7}

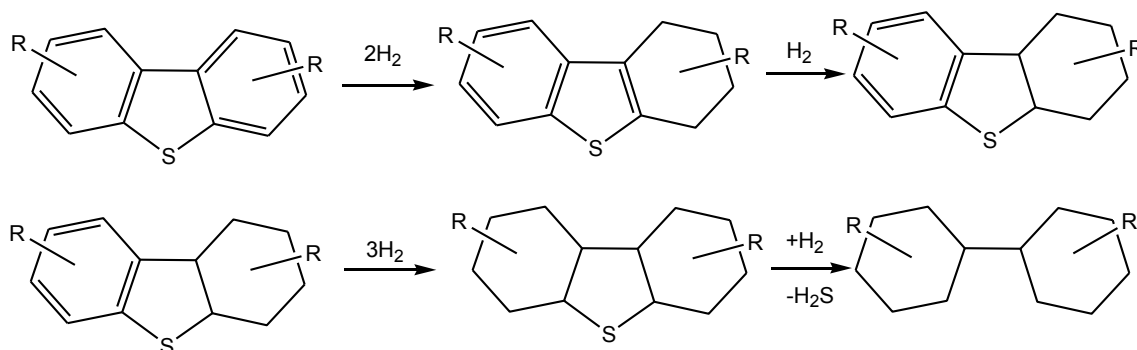


Esquema No. 2.2.1 Ruta de hidrogenólisis para el benzotiofeno.

2.2.2 Hidrogenación

El término hidrogenación, por el contrario, se refiere a una saturación previa de los dobles enlaces por medio de hidrógeno para posteriormente llevar a cabo la ruptura del enlace C-S. Esta ruta se lleva a cabo mejor sobre catalizadores del tipo Ni-Mo-Al y se da más fácilmente para los derivados metilados del

dibenzotiofeno, debido al aumento de densidad electrónica en los mismos,^{7d} en la ecuación 2.2.2 se ejemplifica la hidrogenación de las moléculas dibenzotiofénicas y la posterior extrusión de azufre.



Esquema No. 2.2.2 Ruta de hidrogenación para el dibenzotiofeno.

2.3 Modelación de la desulfuración por medio de compuestos homogéneos.

Dado que a escala industrial, la reacción de hidrodesulfuración procede por medio de catalizadores heterogéneos, es difícil elucidar el mecanismo de reacción correspondiente en las superficies metálicas, aún a pesar de que hoy en día se cuentan con poderosas técnicas para analizar las mismas y aunque se puedan proponer distintas formas de adsorción de las moléculas tiofénicas a los catalizadores, esto no es suficiente para poder determinar un mecanismo mediante el cual ocurra la desulfuración.

Los complejos metálicos en disolución, al ser unidades discretas, permiten ser estudiadas con técnicas convencionales como Resonancia magnética nuclear (RMN), difracción de rayos X, entre otras, además de que pueden ser diseñados fácilmente y las catálisis se llevan a cabo a bajas temperaturas;^{8a}

estas ventajas, entre otras muchas, permiten determinar fácilmente la forma en que las moléculas benzo y dibenzotiofénicas interactúan y se enlazan a los centros metálicos para posteriormente llevar a cabo la desulfuración.

2.3.1 Modos de coordinación de tiofeno en complejos metálicos.

En la literatura se reportan un amplio número de ejemplos relacionados con la manera en que se enlazan los tiofenos a los centros metálicos, las cuales van desde la coordinación $\kappa^1\text{-S}$ hasta la coordinación $\eta^6\text{-areno}$, incluyendo las coordinaciones que implican la apertura del anillo tiofénico, formando así el tiametalaciclo correspondiente. A continuación se ejemplifican los mismos:

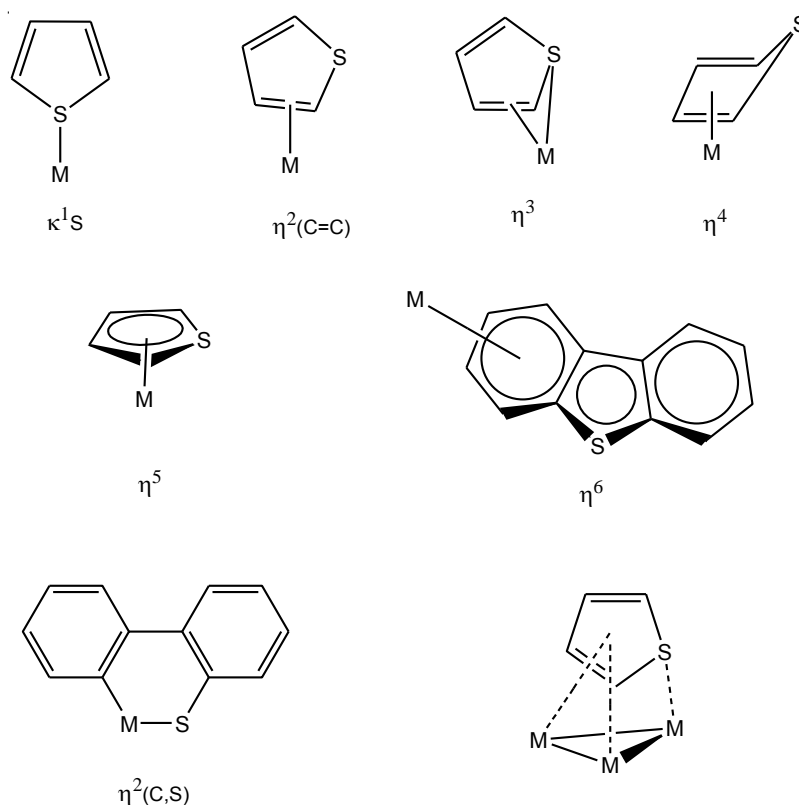
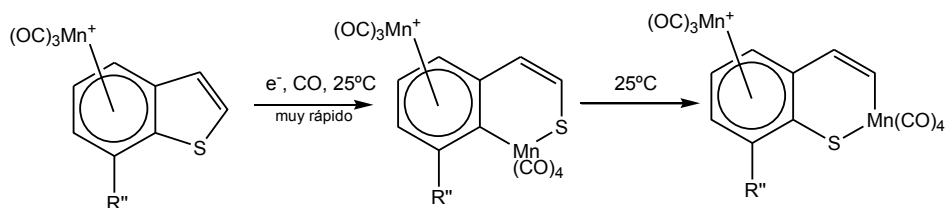


Figura No. 2.3 Modos de coordinación de tiofeno y derivados a metales en complejos.

En la literatura existe un gran número de ejemplos de cada uno de los distintos modos de coordinación, sin embargo, una de las formas que ha mostrado poseer una mayor actividad para la desulfuración ha sido el metalaciclo, el cual es originado por una adición oxidativa por parte del enlace C-S hacia el centro metálico.^{8b}

2.3.2 Activación del enlace C-S

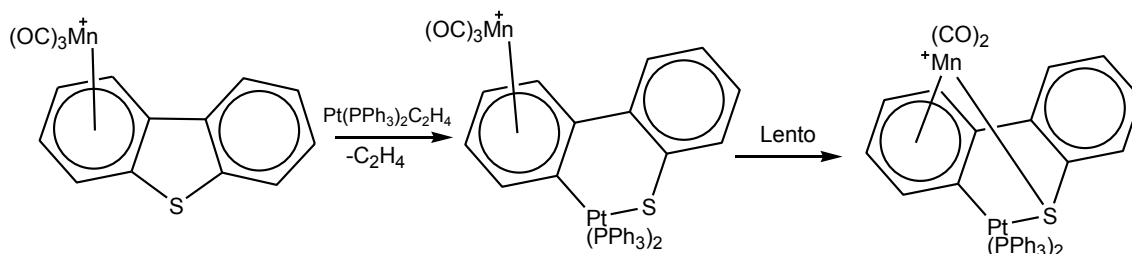
La escisión del enlace C-S puede lograrse a partir de una gran variedad de rutas, sin embargo, se ha observado que a partir de los distintos modos de coordinación mostrados en la figura 2.3 se puede evolucionar a una adición oxidativa por parte del centro metálico al enlace C-S para formar el tiametalaciclo correspondiente; existe evidencia que es posible lograrlo a través de la interacción de moléculas tiofénicas con centros metálicos tales como Mn^{9a}, Re^{9b}, Mo^{9c}, Fe¹⁰ y Ru.¹¹ Sin embargo, cabe destacar que existen reportes en los que para algunos de estos metales es necesaria otro tipo de activación adicional, como por ejemplo, una coordinación del tipo η^6 para Mn.^{14b}



Esquema No. 2.3.1 Activación secuencial de enlaces C-S (arílico) y C-S (vinílico).

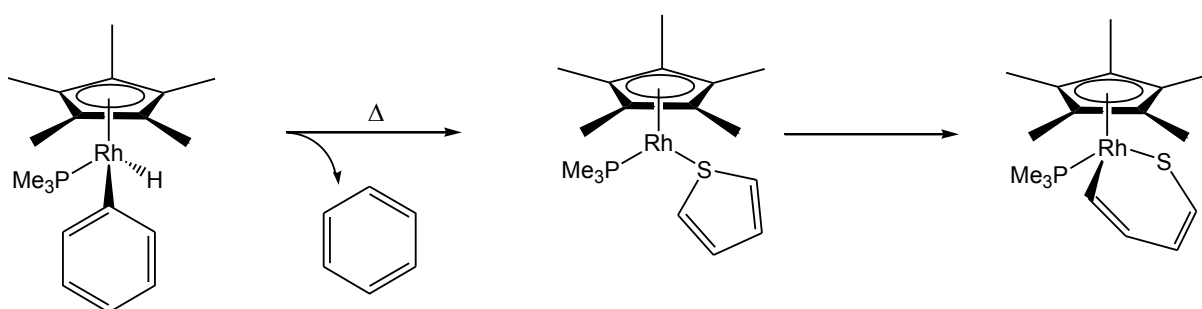
Además de esta activación secuencial o remota con Mn, se realizó la activación regioespecífica en el DBT a través de una activación remota con Mn para una

posterior inserción de un centro metálico de Pt en el enlace C-S, esta activación fue reportada por el grupo de Sweigart^{14d} y se muestra en el siguiente esquema:



Esquema No. 2.3.2 Activación remota del enlace C-S

El grupo de Jones¹², reportó evidencia para la inserción del metal dentro del enlace C-S del tiofeno con complejos de Rh, donde también se propone previo a la ruptura del anillo, la formación de un complejo $\kappa^{-1}\text{S}$ que posteriormente evoluciona al tiametalciclo correspondiente.



Esquema No. 2.3.3 Activación de enlaces C-S en Tiofeno con complejos de Rh

En este mismo artículo, también se informa que con dibenzotiofeno, se encuentra que primero se forma el producto de activación C-H para posteriormente evolucionar lentamente al complejo metalacíclico $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{SC}_{12}\text{H}_8)]$.

2.4 Desulfuración con metales del grupo 10

Dado que la actividad que presentan los metales del grupo del platino (platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y osmio) en hidrodesulfuración es de las más altas tal como se muestra en la figura 2.4, estos se utilizan para realizar reacciones modelo en compuestos homogéneos.^{16a,b}

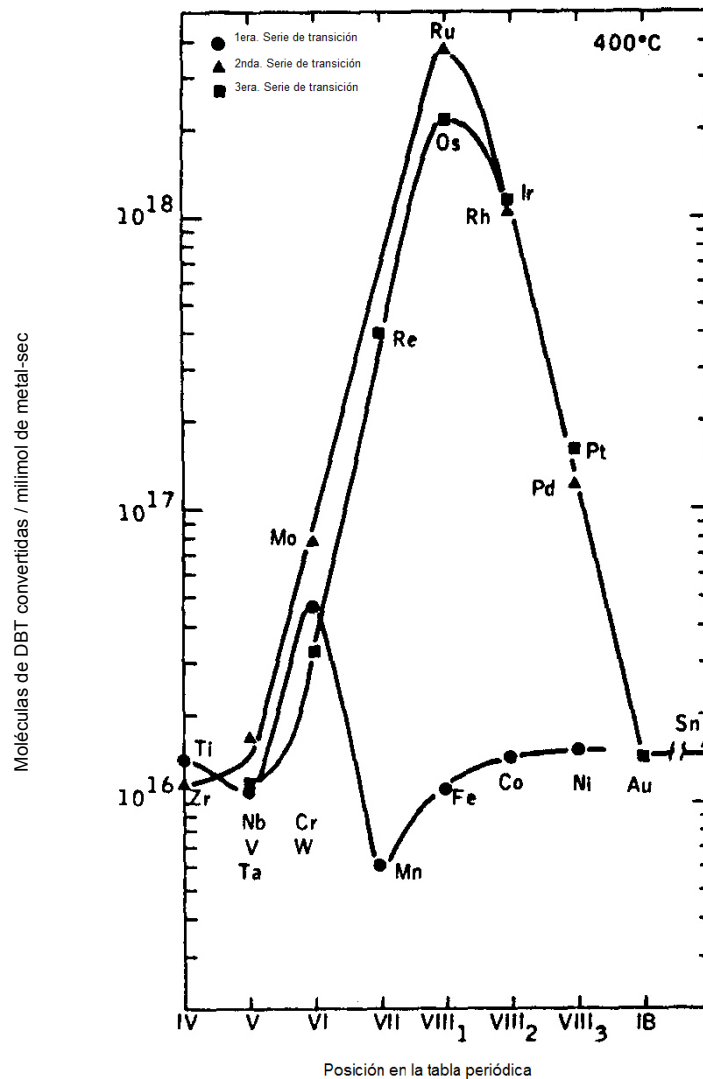


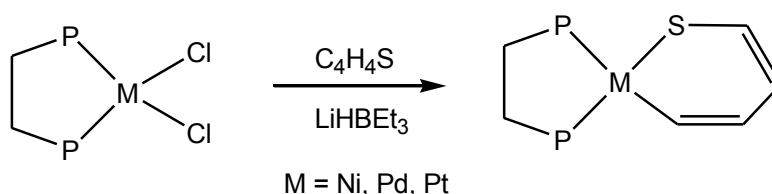
Figura No. 2.4 Gráfica de actividad de los metales de transición en la desulfuración de DBT.

Es conocida la desulfuración y la hidrogenación de varios compuestos organosulfurados en presencia del catalizador Níquel Raney.^{15, 34} Sin embargo, la actividad de estos catalizadores no es muy alta debido a que el sulfuro de

níquel que se forma es muy inerte. A nivel industrial, uno de los catalizadores que tiene actividad considerable en la hidrosulfuración, es el catalizador NiMoS, con el cual se sabe que se llevan a cabo reacciones de hidrogenación sobre los derivados metilados de DBT para la posterior ruptura de los enlaces C-S.

Debido a que el níquel se utiliza como promotor en determinados catalizadores para la desulfuración a nivel industrial, resulta de interés su uso como modelo para llevar a cabo estudios mecanísticos de la hidrosulfuración por medio de compuestos homogéneos, este modelaje también se ha llevado a cabo con los otros metales más pesados del grupo 10: paladio y platino.

Existen informes en los que se compara la reactividad^{17a} entre los 3 metales del grupo 10 coordinados a difosfinas alquílicas con la molécula de tiofeno, de manera que se forman compuestos como los que muestran en la ecuación 2.4.1.



Esquema 2.4.1 Formación de tiametalaciclos con metales del grupo 10 y tiofeno.

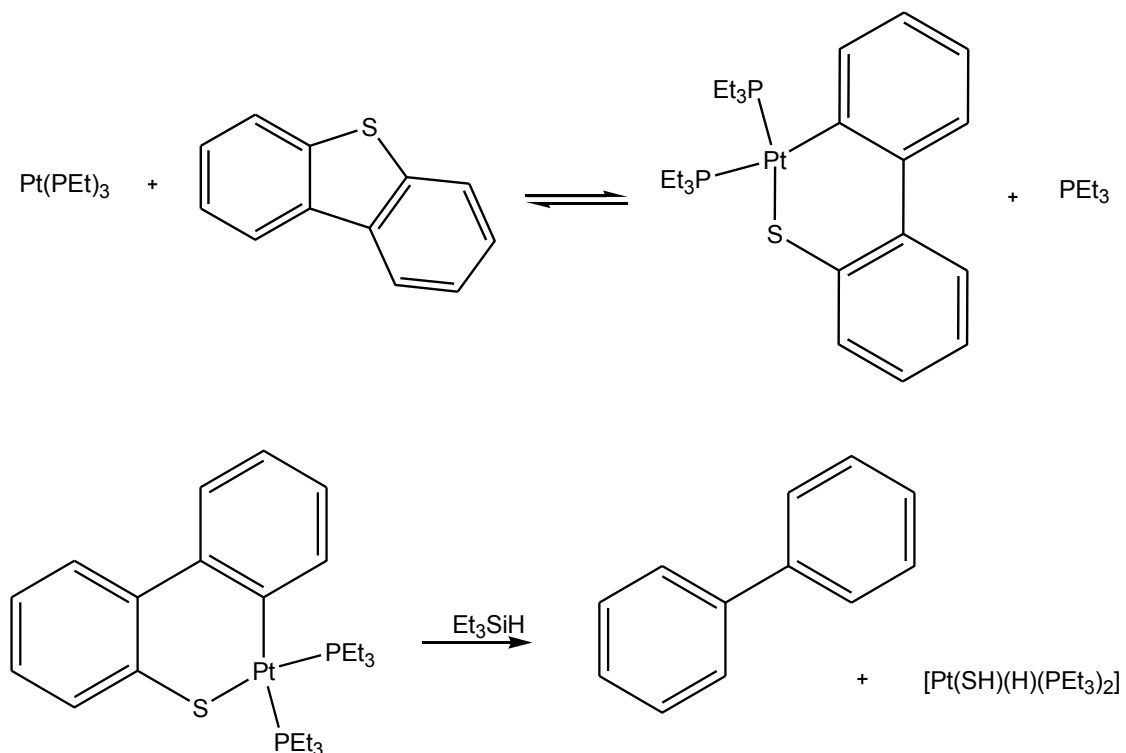
Estos compuestos tiametalacíclicos pueden ser comparados entre sí a través de los siguientes parámetros termodinámicos, los cuales se muestran en la tabla 2.3

Metal	ΔH (Kcal/mol)	ΔG (Kcal/mol)
Ni	-34.50	-22.49
Pd	-19.46	-6.96
Pt	-41.95	-29.28

Tabla 2.3 Comparativo de parámetros energéticos de compuestos tiametalacíclicos con tiofeno de los metales del grupo 10.

Como se puede observar, al comparar la entalpía de formación de estos compuestos se puede determinar que el complejo más estable es aquel formado por Pt, posteriormente Ni y el menos estable es aquel formado por Pd, esto se puede explicar en base a las energías de enlace experimentales M-C, las cuales son para Pt: 61.6 kcal/mol, para Pd: 43.3 kcal/mol y para Ni: 44.7 kcal/mol.¹⁸

Ya que los metales de este grupo son capaces de formar tiametalaciclos, se han reportado una gran cantidad de estudios al respecto, en particular, nuestro grupo de trabajo ha utilizado Pt para el modelaje de la reacción de hidrodesulfuración.^{17b} En estos reportes se ha observado la ruptura de enlaces C-S, los cuales involucran la formación reversible de un tiametalaciclo a partir de complejos de platino con monofosfinas alquílicas que, en presencia de algunos agentes donadores de hidruro, forman como productos al bifenilo y compuestos de coordinación del tipo *trans* [Pt(SH)(H)(PEt₃)₂].

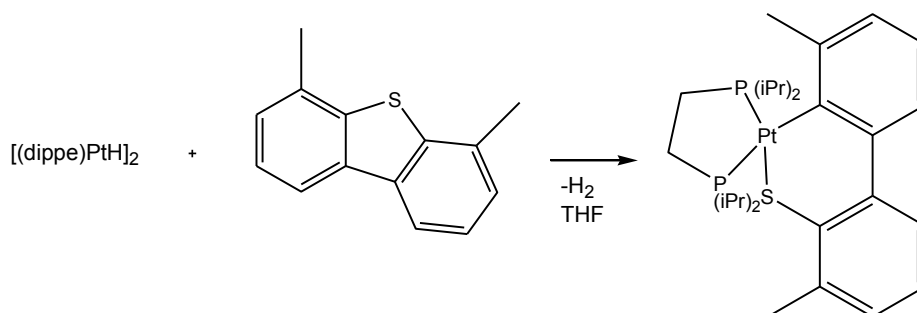


Esquema No. 2.4.2 Activación del enlace C-S en presencia de compuestos de Pt.

La reacción de la ecuación 2.4.2 no solo se da para DBT sino también para tiofeno y benzotiofeno que al reaccionar con el centro metálico de Pt forman de igual manera el tiaplatinacilo que frente a un reductor, produce el complejo de Pt y la parte hidrocarbonada de cada molécula, cabe destacar que estos experimentos se llevan a cabo con platino a nivel estequiométrico, lo cual se debe a la estabilidad de los compuestos generados y la energía del enlace Pt-C, tal como se mostró anteriormente, lo cual, le confiere estabilidad a los intermediarios y hace baja su actividad en catálisis. En la sección 2.5 se abundará más sobre los reductores utilizados para llevar a cabo estas reacciones.

El grupo de Jones ha reportado experimentos con DBT, 4-MeDBT, 4,6-Me₂DBT y 2,8-Me₂DBT, observando la escisión del enlace C-S en todos los casos. De

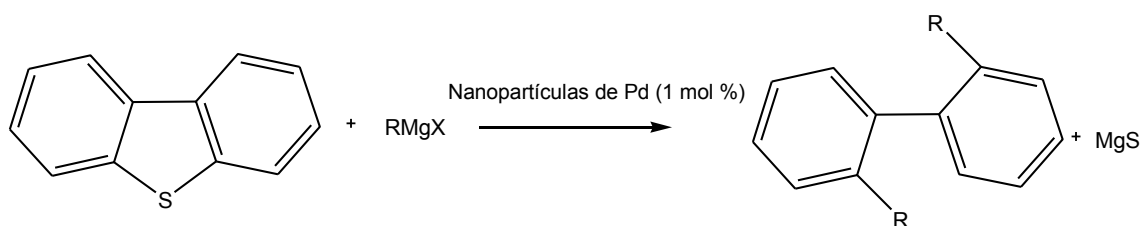
particular relevancia fue la activación del compuesto 4,6-Me₂DBT, sin embargo, esta se llevó a cabo con Pt para poder aislar el intermediario tiametalacíclico que se propone con níquel, tal como se mostrará más adelante. En la siguiente ecuación se muestra el intermediario obtenido por Jones.



Esquema No. 2.4.3 Activación del enlace C-S del compuesto 4,6-Me₂DBT con compuestos de platino.

Una vez formado el tiametalaciclo de la reacción anterior, en presencia de un exceso del compuesto [(dippe)PtH]₂ se lleva a cabo la desulfuración por termólisis a una temperatura de 160°C en forma estequiométrica.^{22c}

Al contrario que platino, los metales níquel y paladio poseen menores energías de enlace y son más activos catalíticamente, aunque en el caso de la desulfuración de paladio, esta se ha realizado en nuestro grupo de trabajo a nivel catalítico con nanopartículas del mismo metal en presencia del reactivo de Grignard.¹⁹



Esquema No. 2.4.4 Desulfuración catalítica de DBT en presencia de Pd.

2.4.1 Modelaje de la reacción de desulfuración de DBT en presencia de compuestos de níquel.

Las reacciones de desulfuración han sido modeladas con compuestos de níquel, como por ejemplo los complejos diméricos de Níquel (I) en los que el centro metálico se encuentra coordinado a ligantes donadores por átomos de fósforo, los cuales poseen sustituyentes alquílicos.^{20,21} Este es el mismo tipo de compuesto metálico utilizado para el presente trabajo, su estructura general se presenta en la siguiente figura:

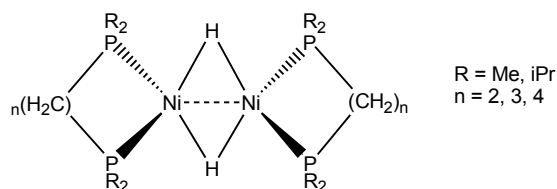
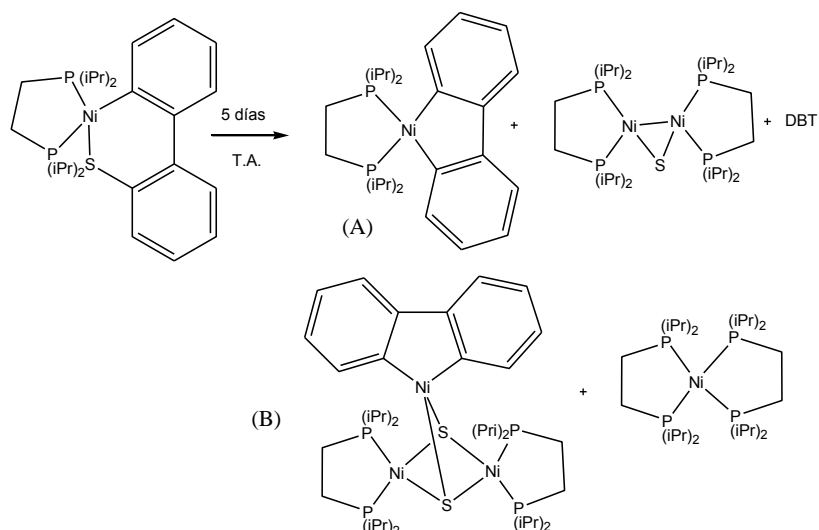


Figura 2.5 Complejo de níquel (I) en el que el centro metálico se encuentra coordinado a hidruros puente y con enlace metal-metal.

Estos complejos diméricos, han sido evaluados en cuanto a su reactividad frente a compuestos organosulfurados, tales como tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, el grupo de Jones también ha reportado activación de estos compuestos, a partir de los cuales se encontró que se podía llevar a cabo la desulfuración estequiométrica a través del intermediario tiametalacíclico que se forma al agregar el compuesto $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ al DBT a temperatura ambiente y que inclusive, no es necesaria una fuente de hidruros o de protones para llevar a cabo la desulfuración a menos que se desee obtener bifenilo libre.^{22a} Esto se debe a que si únicamente se deja reaccionar el tiametalacíclico por 5 días a temperatura ambiente se da la desulfuración a través de las siguientes especies.^{22b}

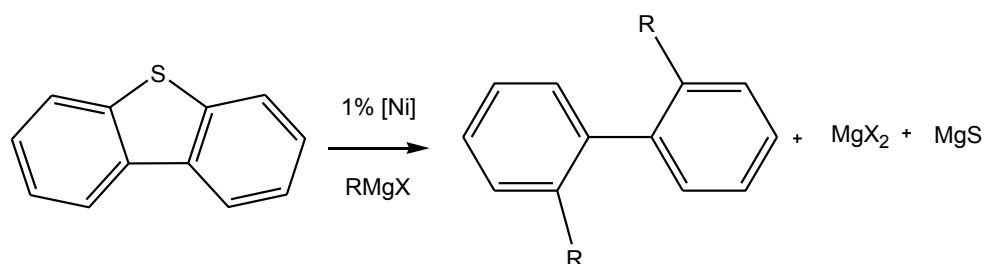


Esquema No. 2.4.5 Compuestos formados por descomposición de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ y $(\eta^2\text{-C,S-DBT})$ en ausencia de cualquier fuente donadora de hidrógeno.

El grupo de Jones también ha encontrado que las especies de la ecuación 2.4.5: A y B, pueden reaccionar con hidrógeno para liberar bifenilo cuantitativamente, inclusive, este mismo grupo propone una ruta para la desulfuración de dibenzotiofeno, a partir de la escisión del enlace C-S y la formación del tiametalacilo. Sin embargo, cabe destacar, que en estos mismos reportes, se menciona que en condiciones de reacción que requieran de grandes presiones de hidrógeno, la formación de compuestos que contengan sulfuros puente o bien enlaces del tipo M-SH se favorecen termodinámicamente,^{22c} lo cual permite elucidar que para poder efectuar estudios de modelación en condiciones homogéneas de la reacción de HDS en las que haya ausencia de protones ácidos o hidruros, debe existir un aceptor de azufre para poder regenerar la especie activa libre de azufre y de ahí reaccionar nuevamente con el sustrato lo cual permitiría tener un sistema activo que desulfurara eficientemente.

2.4.2 Desulfuración catalítica de DBT en presencia de reactivos nucleofílicos

García y colaboradores²³ reportan que el estudio de las reacciones anteriormente mencionadas, ha sido la base para obtener uno de los sistemas más exitosos en desulfuración catalíticamente hablando, el cual involucra el uso de reactivos nucleofílicos en presencia de diversos compuestos de Ni.



Esquema No. 2.4.4 Desulfuración catalítica de DBT en presencia de reactivos de Grignard

En estos experimentos se estudia la reactividad de varios compuestos de Ni y Pt, entre los cuales se engloban los siguientes:

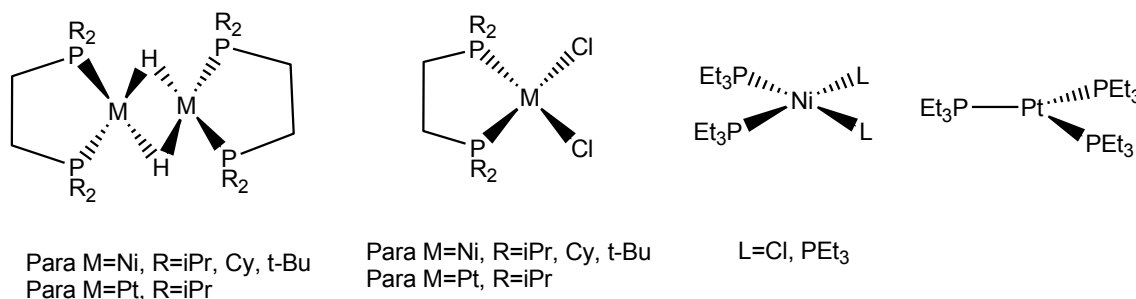


Figura 2.6 Precursores utilizados para desulfuración catalítica.

Estos compuestos se hicieron reaccionar con DBT y sus análogos metilados en presencia de reactivos de Grignard para obtener bifenilos sustituidos como producto de reacciones de acoplamiento cruzado y bifenilos no sustituidos

como producto de β -eliminación para aquellos reactivos de Grignard que poseen protones en β .

Las reacciones se realizan en una amplia gama de condiciones, sin embargo, los resultados más exitosos que conllevan un 100% de conversión del DBT y sus correspondientes derivados a su contraparte desulfurada, se realizaron en tolueno con MeMgBr, a comparación de THF, donde no se logra desulfurar totalmente, lo cual prueba que la reacción de desulfuración se favorece en disolventes no coordinantes antes que en disolventes coordinantes. En este estudio se propone el mecanismo de reacción mediante el cual procede la reacción de desulfuración a nivel catalítico, el cual se muestra en la siguiente figura.^{23b}

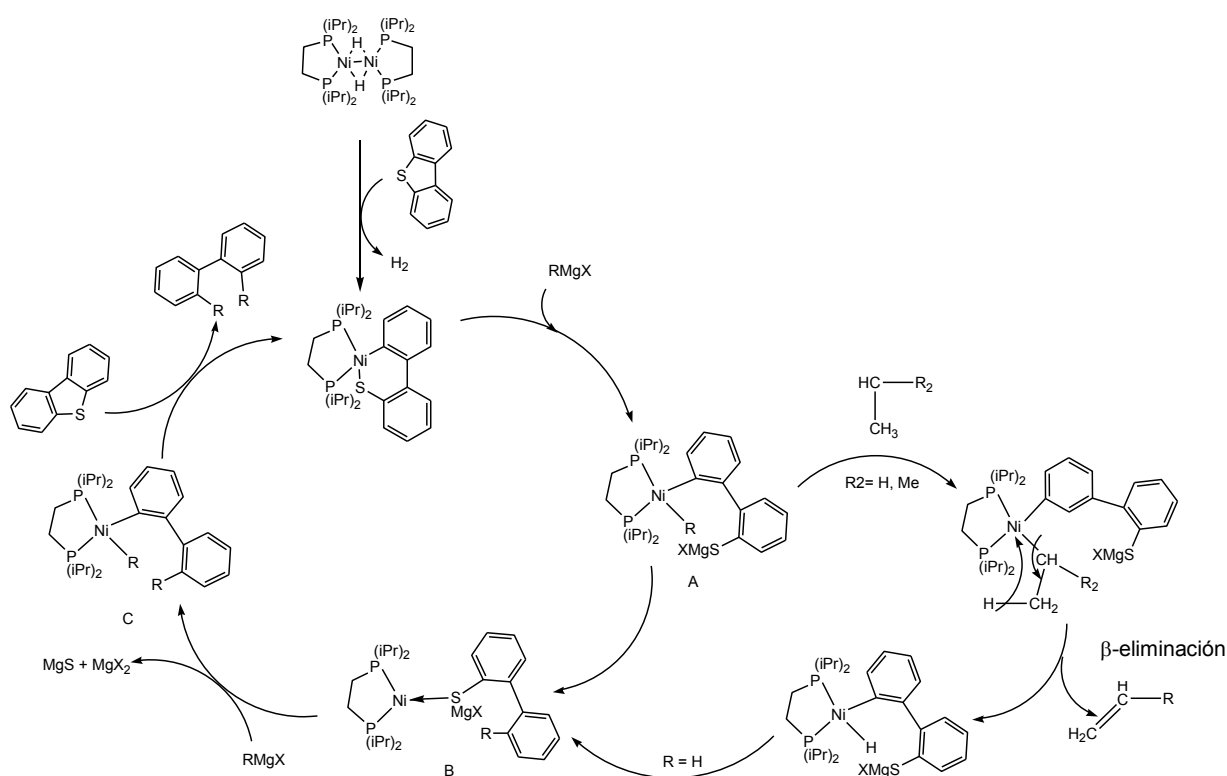


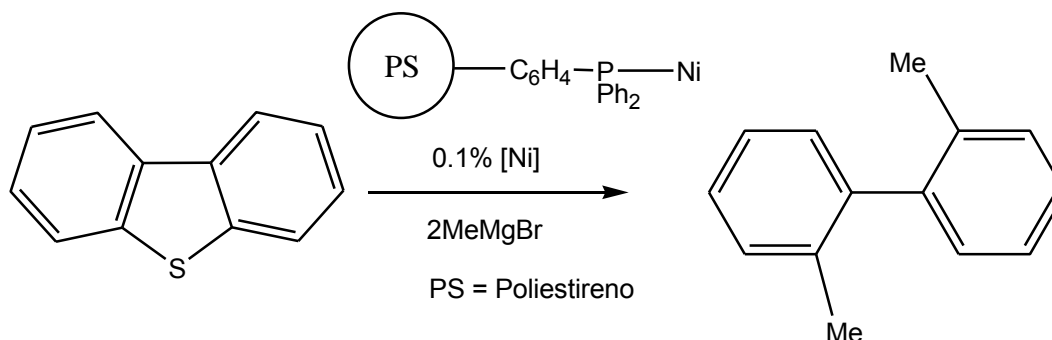
Figura 2.7 Propuesta mecanística para la desulfuración catalítica de DBT

En el mecanismo antes mostrado, se propone que como primer paso, se da la adición oxidativa del DBT al compuesto $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ dando como producto al metalaciclo correspondiente y la liberación de H_2 , enseguida se lleva a cabo la adición nucleofílica por parte del reactivo de Grignard al centro metálico de Ni (A), en el caso de que $\text{R}=\text{Me}$, en la especie A se lleva a cabo el acoplamiento C-C del metilo con el carbono del bifenilo que se encuentra enlazado al átomo de Ni, una vez efectuado este acoplamiento, se coordina el tiolato al centro metálico de Ni (B) que en presencia de un segundo ataque nucleofílico elimina el azufre como MgS , formando el derivado metilado (C), el cual lleva a cabo un segundo acoplamiento C-C que libera el 2,2-Dimetilbifenilo y que en presencia de DBT regenera el tiametalaciclo de partida. En el caso en el que R sea diferente de Me entonces la especie A, lleva a cabo una β -eliminación de los hidrógenos del carbono β al metal para llevar a cabo la formación de la olefina correspondiente y la consecuente transferencia de hidruro hacia el bifenilo, posteriormente evoluciona a la especie B que nuevamente sufre el ataque nucleofílico por parte de otro reactivo de Grignard.

Cabe destacar que la reactividad del 4,6- Me_2DBT es substancialmente mucho menor, comparada con la del DBT y el primero solo reacciona ya sea bajo condiciones más drásticas o bien, con precursores cuyo impedimento estérico sea muy pequeño y con un metal en bajos estados de oxidación.

Los sistemas arriba descritos, son sistemas homogéneos, sin embargo, este mismo grupo de trabajo también obtuvo sistemas heterogeneizados,^{23c} cuyo fin es el de reciclar el catalizador para posteriores usos. Estos sistemas se obtienen a partir de la coordinación de níquel a resinas con terminales fosfinas

y también tienen una excelente actividad, además de que el precursor puede ser reciclado para su posterior uso, aunque la actividad disminuye al paso de los reciclajes del mismo. En el siguiente esquema se muestran este tipo de sistemas:



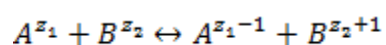
Esquema No. 2.4.5 Desulfuración catalítica de DBT en presencia de resinas con terminales fosfina coordinadas a Níquel.

2.5 Sistemas reductores: Usos, beneficios y aplicaciones en desulfuración.

Se define como reducción a la transferencia completa de electrones a una entidad molecular.²⁴ Mientras que en química inorgánica solo se determina que hay pérdida o ganancia de electrones, en química orgánica no es fácil aplicar esta definición, ya que existen grupos funcionales que implican un número de oxidación diferente para el carbono y a veces es difícil determinar este número, por tanto el proceso de reducción usualmente en química orgánica se caracteriza por la sustitución de heteroátomos como X (halógenos), N, O, S y enlaces múltiples por parte de átomos de hidrógeno (ganancia de átomos de hidrógeno).²⁵ El proceso de reducción siempre se acompaña por la oxidación de otra especie.

Los mecanismos de óxido-reducción pueden darse por diversas formas, sin embargo dos de los más relevantes son:

- 1) *Transferencia directa de electrones*. Muchas de las reacciones proceden vía este mecanismo en el que una entidad química transfiere uno o varios electrones. Puede darse la ruptura y/o formación de enlaces previa o posterior a la transferencia electrónica. Una forma general de representarla es la siguiente:²⁵

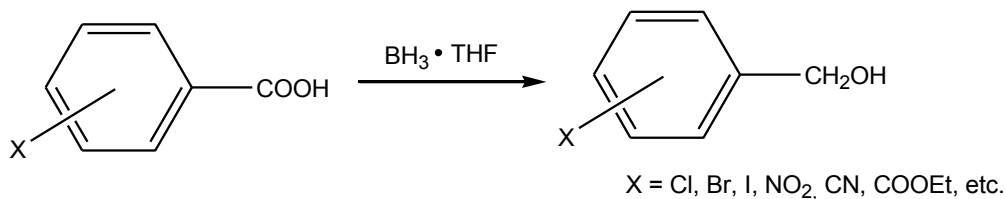


Donde z_1 = Carga de la forma oxidante de A

Donde z_2 = Carga de la forma reductora de B

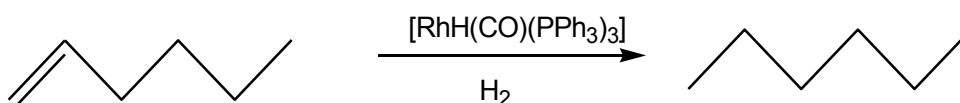
Esquema No. 2.5.1 Ecuación general de transferencia electrónica entre dos especies.

- 2) *Transferencia de Hidruros* Estas reacciones involucran la transferencia directa de un ion hidruro a un sustrato determinado. Existen muchos agentes utilizados en la actualidad que involucran este tipo de reducción, desde el diborano, el borohidruro de sodio y el hidruro doble de litio y aluminio que son de los reactivos más comunes utilizados para la reducción, hasta otros reactivos modificados que se han obtenido más recientemente.^{27a} Un ejemplo sobre este tipo de reducciones, es la que se lleva a cabo en presencia del aducto THF-borano para transformar un ácido carboxílico en su correspondiente alcohol primario, tal como se muestra en el esquema 2.5.2.



Esquema No. 2.5.2 Reducción de un ácido carboxílico por medio de transferencia de hidruros.

Dentro de las reducciones por medio de la transferencia de hidruros, también es posible encontrar complejos de hidruros metálicos que pueden llevar a cabo este tipo de reacciones. Tal es el caso de los complejos que participan en la reducción de olefinas, la adición de hidrógeno a estos sustratos se ha demostrado que puede darse por medio de metales como Co, Rh e Ir.^{27b, 28} En el esquema 2.5.3 se muestra un ejemplo de este tipo de reacciones.



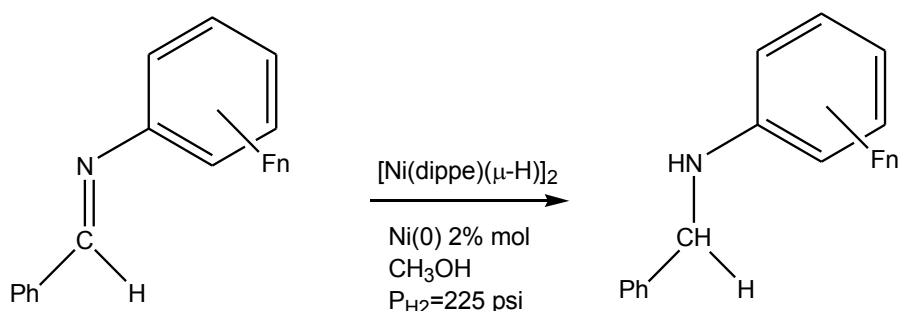
Esquema No. 2.5.3 Hidrogenación de olefinas en presencia de complejos de Rh.

2.5.1 Reducciones en presencia de compuestos de níquel.

Una gran variedad de compuestos pueden ser reducidos en presencia de sistemas reductores o atmósfera reductora (H₂) y compuestos de coordinación de níquel que actúen como precursores catalíticos, tal es el caso de la reducción de cetonas y dicetonas aromáticas,²⁹ de nitrilos aromáticos,³⁰ de alquinos aromáticos,³¹ de compuestos α,β -insaturados³² y de iminas fluoradas.³³

La reducción en los casos anteriores, se lleva a cabo por una gran variedad de reactivos, los cuales pueden tener una fuerza reductora variable, desde agentes suaves como alcoholes o borohidruro de sodio (NaBH_4), hasta agentes más potentes, tales como el hidruro doble de litio y aluminio (LiAlH_4). Algunos de estos reductores, son donadores directos de hidruros, sin embargo, existen moléculas que “almacenan” hidrógeno molecular, tal es el caso del amonioborano ($\text{H}_3\text{N-BH}_3$)^{26c} o el hidruro de magnesio (MgH_2)^{26d} y que solo requieren de ciertas condiciones, como el aumento de temperatura para liberar el hidrógeno o bien, en el caso del amonioborano su deshidrogenación puede ser catalizada por metales de transición.⁴³

Los agentes antes mencionados pueden utilizarse combinándolos con compuestos de coordinación u organometálicos, los cuales llevan a cabo un proceso de activación de los enlaces a reducir. Siendo de particular interés, las reducciones catalíticas de iminas fluoradas en presencia del compuesto $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ y un sistema sinérgico metanol/hidrógeno gas.^{33b}



Ecuación No. 2.5.3 Reducción de iminas fluoroaromáticas en presencia de compuestos de níquel.

Estas reacciones fueron estudiadas en diferentes condiciones de temperatura y presión de H_2 , resultando principalmente afectadas a causa de la temperatura,

del disolvente utilizado y de la presión de hidrógeno, observando que se obtuvieron altas conversiones en metanol, dicha reactividad se resume en la tabla 2.4.

Entrada	T(°C)	Disolvente	t(h)	P(psi)	Conv(%)
1	25	THF	24	60	3
2	25	THF	24	225	<1
3	100	THF	24	225	27
4	100	CH ₃ OH	24	225	92
5	100	CH ₃ OH	12	225	90

Tabla 2.4 Porcentaje de conversión de iminas fluoradas en distintas condiciones.

Cabe destacar que la conversión al producto de reducción, no se da únicamente en hidrógeno o en metanol puesto que es necesaria la combinación de ambos, de ahí que se le adjudicara el nombre de sistema sinérgico. Esto es posible observarlo en el mecanismo propuesto ilustrado en la siguiente figura.^{33b}

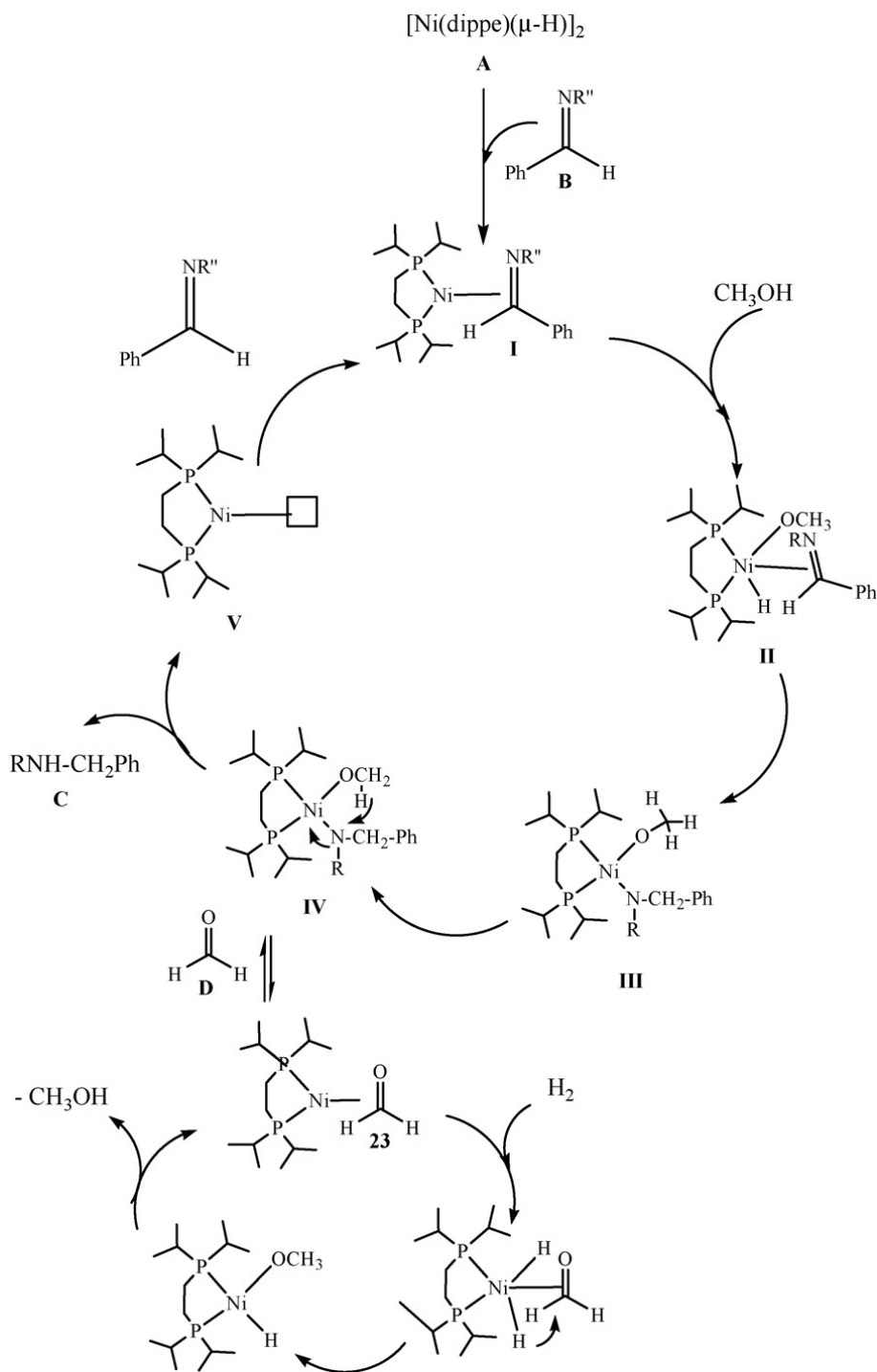


Figura 2.5.1 Mecanismo sugerido para reducción de iminas

fluoroaromáticas.^{33b}

En la figura anterior es posible observar que en definitiva, existe un efecto cooperativo entre el hidrógeno molecular y el alcohol, que es el reactivo que se propone transfiere los hidruros, pero al transferir los hidruros a través del centro

metálico, el alcohol se oxida y el hidrógeno molecular es el que le regenera a través de la interacción con el metal. Este sistema es de vital importancia ya que es uno de los que se toma para el presente trabajo.

Otras reducciones exitosas se han llevado a cabo en presencia de los compuestos de níquel, tal es el caso de las reducciones de alquinos aromáticos,³¹ en presencia del sistema $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$, donde también se tiene un sistema sinérgico para lograr una reducción catalítica, el cual se ilustra en la siguiente figura:

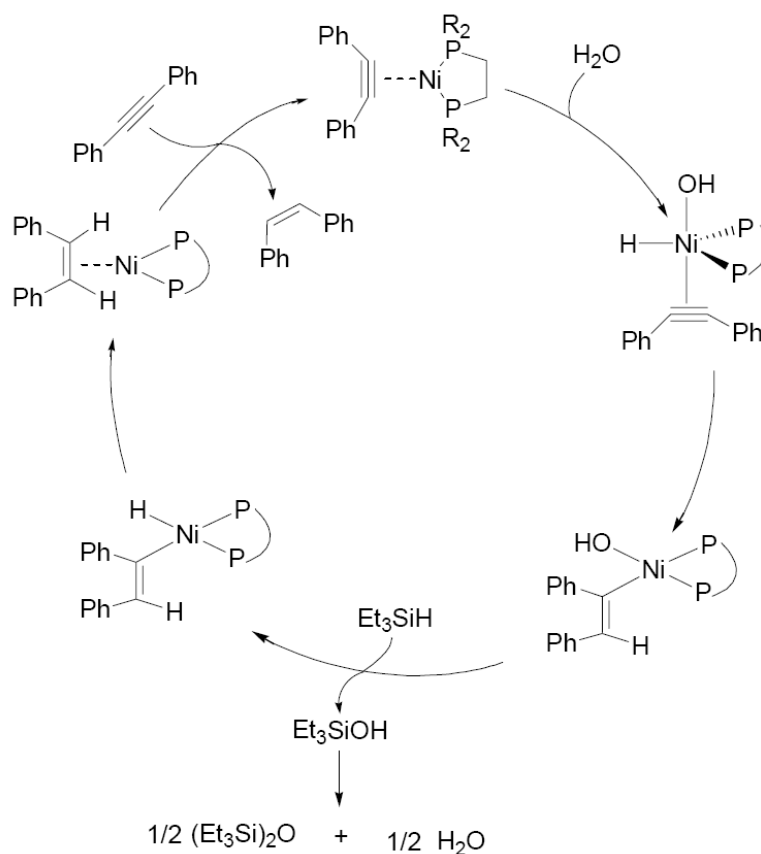


Figura 2.5.2 Reducción de difenilacetileno a cis-estilbeno utilizando el sistema $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$

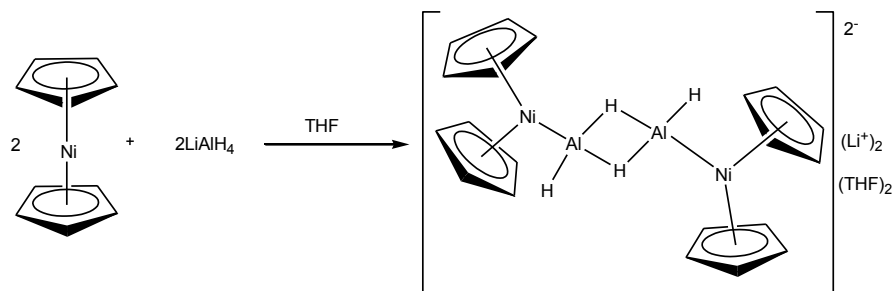
De esta forma, es posible apreciar como es que ambos reactivos tanto Et_3SiH como H_2O , transfieren sus hidrógenos al centro metálico, pero el trietilsilano, actúa como un aceptor para abstraer el oxígeno del metal y a su vez regenerar el correspondiente hidruro metálico para proseguir con la liberación de estilbeno.

2.5.2 Sistemas reductores aplicados a desulfuración

Desde hace algún tiempo ya, se utiliza el catalizador Níquel-Raney para lograr la ruptura del enlace C-S en atmósfera reductora.³⁴ Sin embargo, el uso de los primeros reactivos reductores aplicados a la desulfuración se encuentra reportada por el grupo de Alm,³⁵ en la que se utilizaba LiAlH_4 para lograr la reducción de disulfuros orgánicos a sus correspondientes tioles o mercaptanos.

Desde hace algunos años también, se reportó por Alper³⁶ el uso de algunos hidruros metálicos para lograr la desulfuración, tal es el caso del complejo $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$, el cual se utilizó como reactivo para eliminar el azufre de compuestos como tiocetonas y tioamidas en medio homogéneo.

Uno de los primeros ejemplos en los que se utilizara un compuesto de níquel en fase homogénea junto con un reductor en disolución fue dado por el grupo de Tien-Yau Luh³⁷ el cual reporta que se utiliza niqueloceno en presencia de LiAlH_4 para lograr la reducción de diferentes compuestos como tioles, tioéteres, sulfóxidos y sulfonas, a través de una especie propuesta por este grupo que resulta de la interacción entre el niqueloceno y el hidruro doble de litio y aluminio.



Ecuación No. 2.5.4 Formación de especie reductora de moléculas organosulfuradas.

A través de la especie que se forma entre niqueloceno y LiAlH_4 es importante destacar que se lleva a cabo la desulfuración de dibenzotiofeno en un 70% de conversión a bifenilo a temperatura ambiente, por lo que se puede inferir que este reactivo tiene una buena actividad en las reacciones de desulfuración, aunque también se debe mencionar que para lograr la reducción de tioéteres aromáticos como el DBT, se debe añadir un exceso del hidruro con respecto al primero.

Tal como se menciona en la sección 2.4, se han informado^{16a} ejemplos en los que se utilizan diversos reductores en presencia del tiametalacilo formado a partir de $\text{Pt}(\text{PEt})_3$ y DBT para lograr la desulfuración del mismo, en este reporte se logran diversas conversiones a bifenilo por lo que en la siguiente tabla se muestran los diferentes resultados obtenidos de las reacciones con los reductores.

Reductor utilizado en presencia del tiametalaciclo	% de bifenilo obtenido
Et₃SiH	56
NaBH₄	50
Red-Al	60
LiAlH₄	38

Tabla No. 2.5.1 Conversión a bifenilo en función de distintos agentes reductores.

A pesar de lo anteriormente mostrado, hay relativamente pocos ejemplos con respecto a la desulfuración de DBT y derivados en condiciones reductoras suaves que funcionen con metales del grupo 10 como níquel, es por esto que el presente trabajo está dedicado a investigar diferentes sistemas reductores que sean capaces de llevar a cabo la hidrodesulfuración de DBT.

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

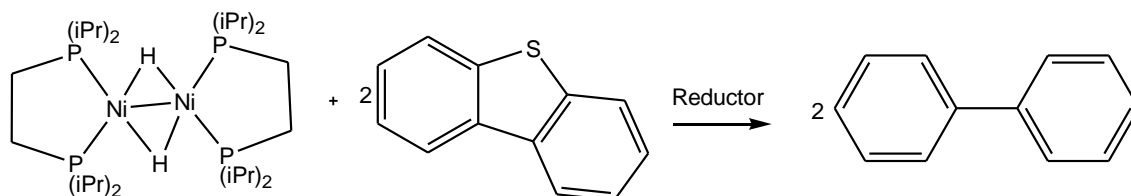
3.1 OBJETIVOS GENERALES

- Lograr la desulfuración de dibenzotiofeno en presencia de diferentes agentes reductores que sean de fácil manejo, de tal forma que sea posible llevar a cabo la reacción en condiciones suaves con el fin de aportar información para el proceso de HDS profunda.
- Evaluar la eficiencia de cada uno de los sistemas reductores y determinar cual es el que posee una mayor reactividad.

4. HIPÓTESIS

4. HIPÓTESIS

El uso del compuesto $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ que posee un metal en bajo estado de oxidación y ligantes que donan una gran cantidad de densidad electrónica permite la activación del enlace C-S de la molécula de DBT para formar el tiametalacido correspondiente, el cual en presencia de diversos agentes reductores llevará a cabo la extrusión del azufre, generando a partir del DBT su correspondiente bifenilo.

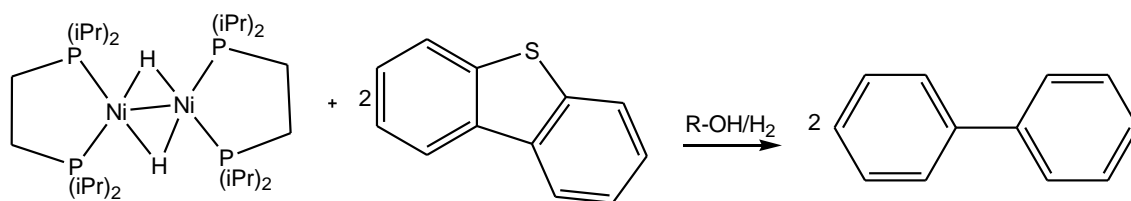


5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia del sistema Alcohol/H₂

Las reacciones de desulfuración se llevaron a cabo utilizando el compuesto [Ni(dippe)(μ-H)]₂ y se evaluaron las diferentes variables que afectan a este sistema, tales como: presión, temperatura, disolventes, tiempo de reacción y comparación entre dos alcoholes. De esta manera es posible determinar cuales son las condiciones óptimas en las que procede la reacción.

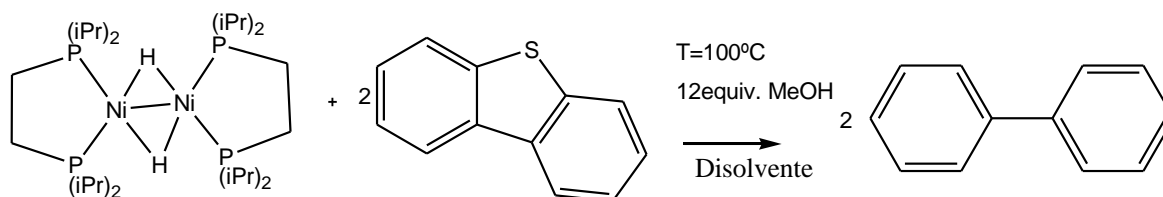


Esquema No. 5.1.1 Reducción de DBT en presencia del sistema R-OH/H₂

5.1.1 Evaluación de la variación del disolvente en el sistema R-OH/H₂

El sistema Alcohol/H₂ puede efectuar la reducción en condiciones “neat” es decir, que el mismo disolvente actúa como reactivo, dado que ya existen experimentos de reducción con metanol.³³ Sin embargo, el alcohol se agrega tanto como disolvente como en condiciones estequiométricas con respecto al DBT, en estas últimas es necesario agregar un co-disolvente en el que se lleve a cabo la reacción. En el caso en el que el metanol no es el disolvente sino solo

un reactivo, se utilizó en proporción 1:6 respecto al DBT, de acuerdo a la siguiente reacción:



Esquema No. 5.1.2 Reducción de DBT con proporción estequiométrica de metanol.

Los resultados correspondientes se muestran en la siguiente tabla.

Entrada	Proporción Ni(dippe):DBT	T(°C)	P(psi)	t(h)	Disolvente utilizado	pH (gas de reacción)	% de Conv. a bifenilo
1	1:2	100	250	72	MeOH	≈9	25
2	1:2:12 Ni:DBT:MeOH	100	250	72	THF	7	5
3	1:2:12	100	250	72	Tolueno	7	26

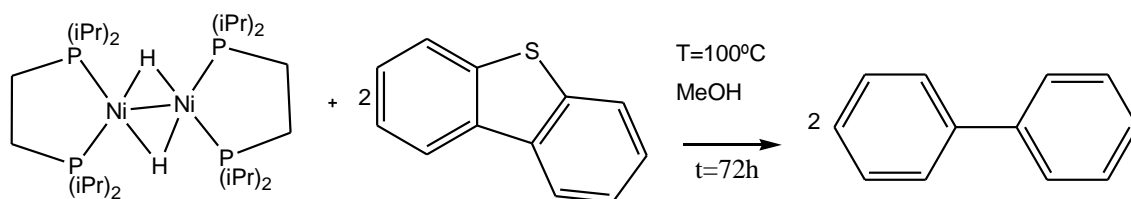
Tabla No. 5.1 Comparación del efecto entre los disolventes utilizados.

De la tabla anterior, podemos inferir que la reacción procede de manera muy similar entre metanol y tolueno con metanol estequiométrico, sin embargo, es posible observar que en el caso de THF la conversión a bifenilo disminuye con respecto a los otros experimentos, de esto se puede determinar que muy probablemente el THF, al ser un disolvente coordinante, participe en el mecanismo de reacción tal como se ha documentado en reportes anteriores.²³ En estas condiciones de reacción solo se produjo bifenilo como producto de desulfuración, no así bifeniltiol.

Considerando lo anterior, se procedió a estudiar el resto de los factores que afectan a la reacción en metanol, excepto en el caso de la presión, cuyo efecto se explora tanto en condiciones “neat”, como en tolueno con proporción estequiométrica de metanol.

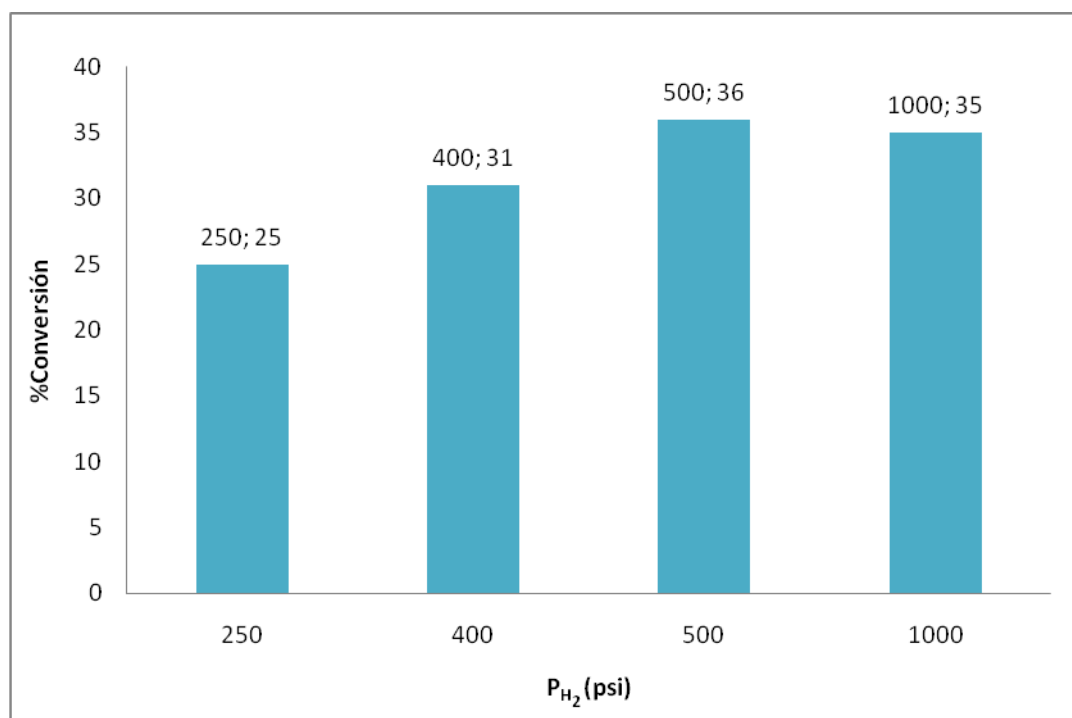
5.1.2 Evaluación del efecto de la presión.

Al ser este un sistema que involucre un gas, es necesario evaluar como es que se ve afectado por los cambios de presión, dados los reportes anteriores³³ que se tienen para el sistema sinérgico metanol/H₂ se eligió una presión inicial de trabajo (250 psi) a partir de la cual se realizó un estudio sobre un determinado intervalo de presiones. Al ser la presión la variable que se manejaría en esta fase, los otros factores que afectan la reacción, quedaron fijos, tales como la temperatura, el tiempo y la proporción metal-sustrato, las condiciones utilizadas se observan en la siguiente ecuación.



Esquema No. 5.1.3 Condiciones utilizadas para evaluar el efecto en el cambio de presión.

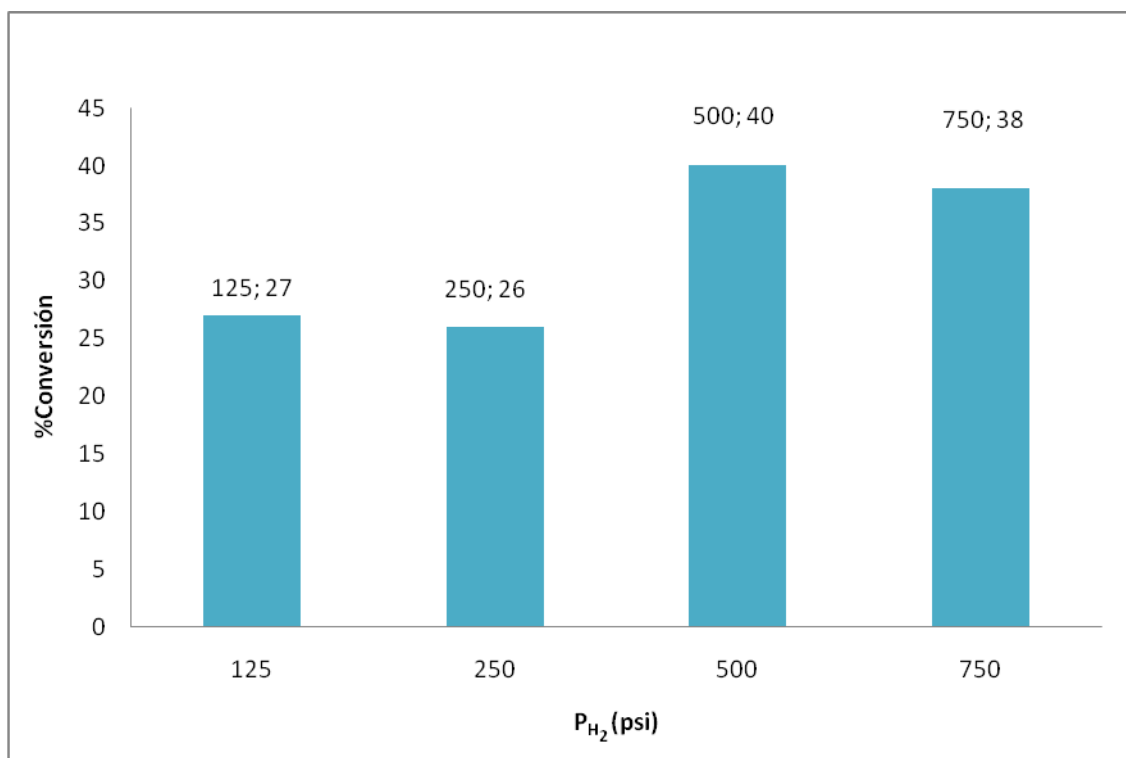
Los resultados correspondientes se presentan en la gráfica 5.1, la cual se presenta a continuación:



Gráfica No. 1 Porcentaje de la conversión a bifenilo con respecto a la presión de H_2 en MeOH

En la grafica 1 se muestra con toda claridad que al ir aumentando la presión total de hidrógeno, la conversión a bifenilo aumenta lentamente, sin embargo, a partir de 500 psi se puede apreciar que la conversión no aumenta más, una de las *posibles* explicaciones a este fenómeno sea que el hidrógeno inhibe la reacción probablemente por estabilización del dímero regenerado y aunque se aumente la presión del sistema, la conversión al producto final no aumentará, además de que el complejo metálico es el aceptor de azufre y solo puede desulfurar una cantidad máxima de DBT, ambos efectos combinados nos llevan a que la conversión no llega a ser muy alta y que el efecto de la presión sobre el sistema no es muy grande, también se puede añadir a lo anterior, el hecho de que el complejo puede descomponer a tan altas presiones.

De igual manera, estos experimentos también fueron realizados en presencia de tolueno como codisolvente, escalando el metanol a un reactivo más, tal como se presenta en la gráfica No. 2, en la que la tendencia que posee el sistema es muy parecida a la de la gráfica No. 1, en la que el metanol es el disolvente.



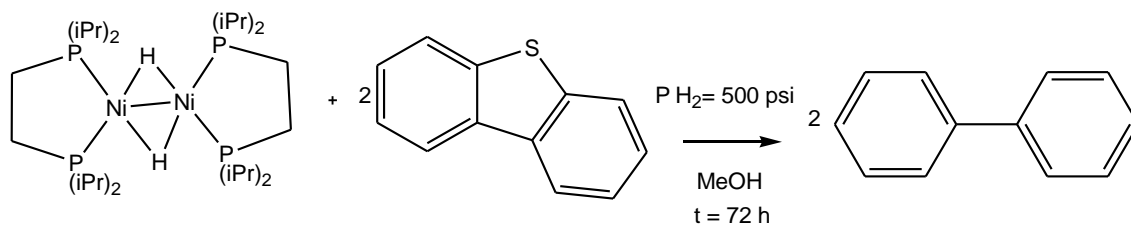
Gráfica No. 2 Porcentaje de conversión de bifenilo con respecto a la presión de H_2 en tolueno con metanol estequiométrico

Al efectuar la comparación entre las gráficas 1 y 2, se observa que el sistema se comporta prácticamente igual, esto es posible constatarlo con los porcentajes de conversión a bifenilo que se alcanzan a mayores presiones, en ambos sistemas la tendencia es la misma, por lo que también se presenta nuevamente la *posibilidad* que los complejos hidruro se vean favorecidos a altas presiones y que por lo tanto su interacción con DBT se vea en gran

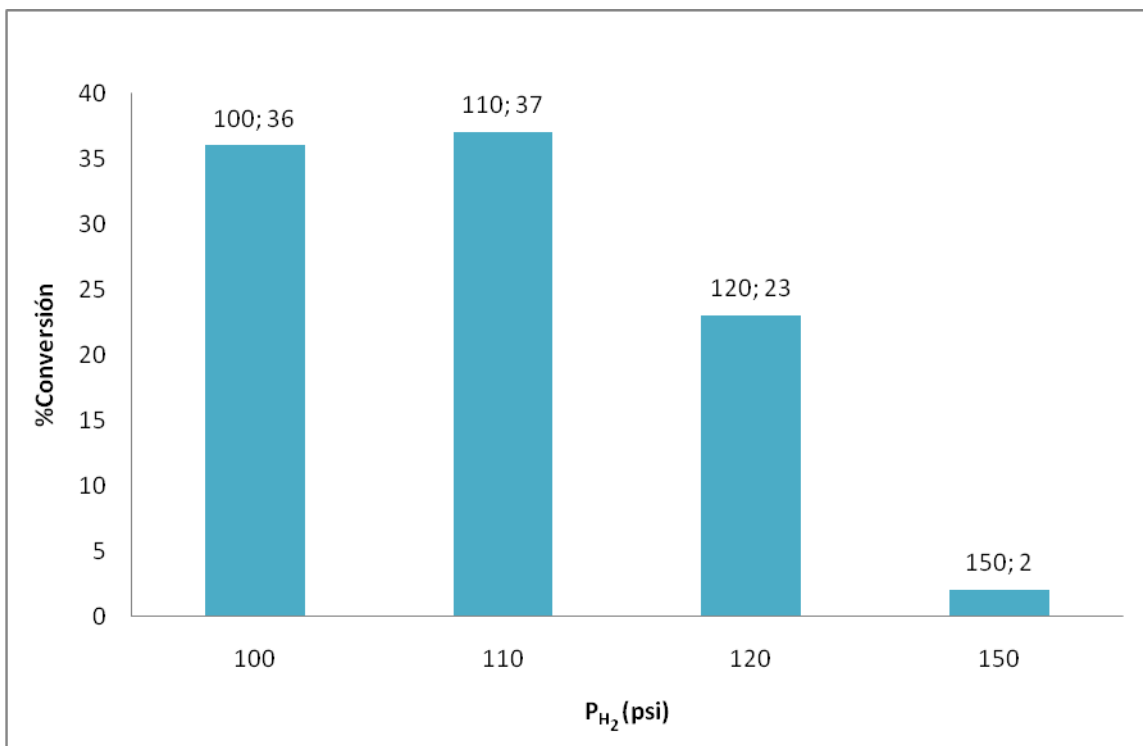
medida disminuida. De igual forma también pudiera darse una probable descomposición del precursor catalítico.

5.1.3 Evaluación de la variación de Temperatura

El efecto de la temperatura en las reacciones puede llegar a ser decisivo para que se efectúe o no una reacción, dado que es necesario proveer al sistema de energía necesaria para vencer la energía de activación del mismo. Es por ello que en este trabajo también se evaluó cual es el efecto de la temperatura, eligiendo una temperatura inicial de trabajo, con base en reportes anteriores dentro del grupo, esta temperatura inicial se utilizó tanto como para llevar a cabo la desulfuración catalítica homogénea^{23a} como para llevar a cabo la hidrogenación de iminas primarias,^{33b} en ambas se utiliza una temperatura de 100°C que es la temperatura base a la cual se trabajó y se va incrementando hasta los 150°C. Se sabe que en la desulfuración, el paso más difícil de llevar a cabo no es la escisión del enlace C-S que a nivel homogéneo incluso se lleva a temperatura ambiente,²¹ sino la extrusión del azufre del metal, es por ello que a nivel industrial se necesitan de condiciones tan drásticas de temperatura (entre 300°C y 400°C)^{1, 3} Las condiciones utilizadas en el sistema se muestran en la siguiente ecuación:



Esquema No. 5.1.4 Condiciones utilizadas para evaluar el efecto en el cambio de temperatura.



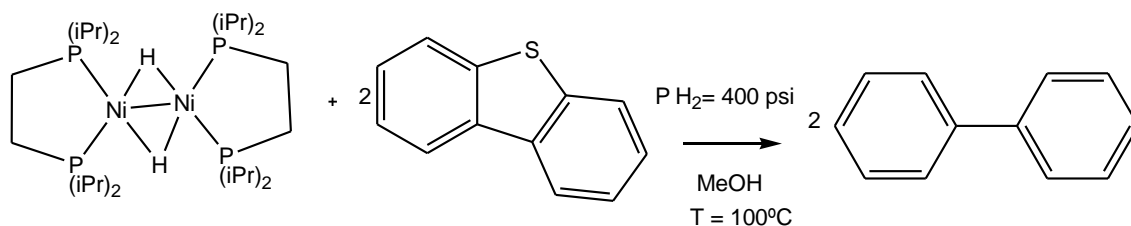
Gráfica No. 3 Porcentaje de la conversión de bifenilo en función de la temperatura en MeOH

En la gráfica anterior se observa que a 100 y 110 °C la conversión a bifenilo es prácticamente la misma, sin embargo, entre 110 °C y 150 °C se observa un abatimiento en la conversión a bifenilo, esto muy probablemente se deba a que el metalacido intermediario por el que procede la reacción descompone a temperaturas superiores a los 120°C y que por ello el porcentaje de desulfuración disminuye. Es por esta razón que el resto de los experimentos de este sistema se siguieron realizando a una temperatura máxima de 100°C.

5.1.4 Evaluación del efecto del tiempo.

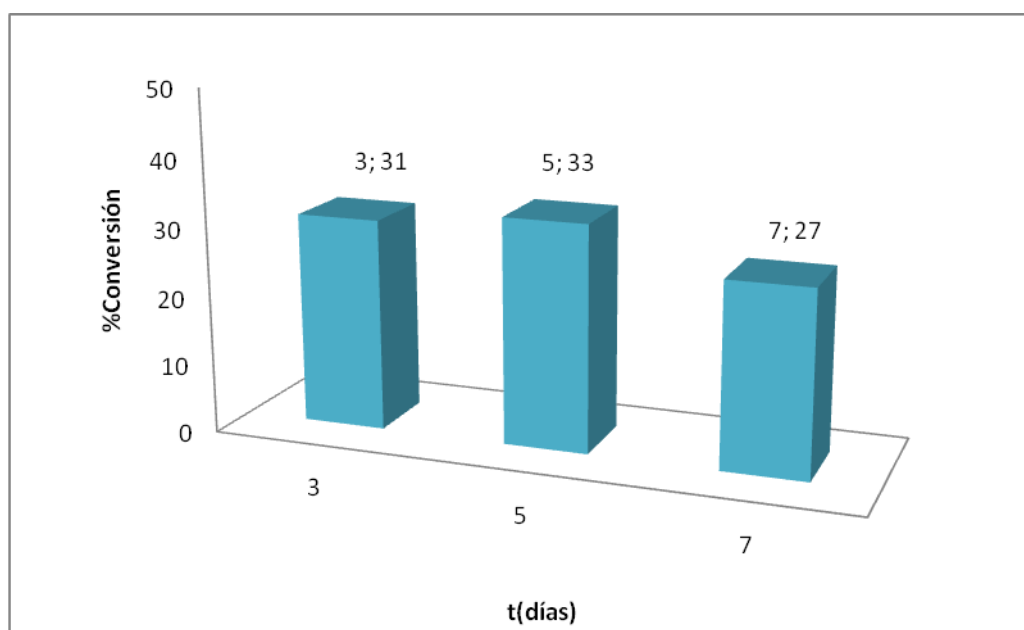
Se realizaron experimentos en los que la reacción fue evaluada en un tiempo de 3 días y posteriormente se decidió incrementar el tiempo de reacción para

determinar si la conversión lo hacía de manera proporcional. Las condiciones generales de esta reacción fueron las siguientes:



Esquema No. 5.1.5 Condiciones utilizadas para evaluar el efecto del tiempo en la reacción de desulfuración de DBT

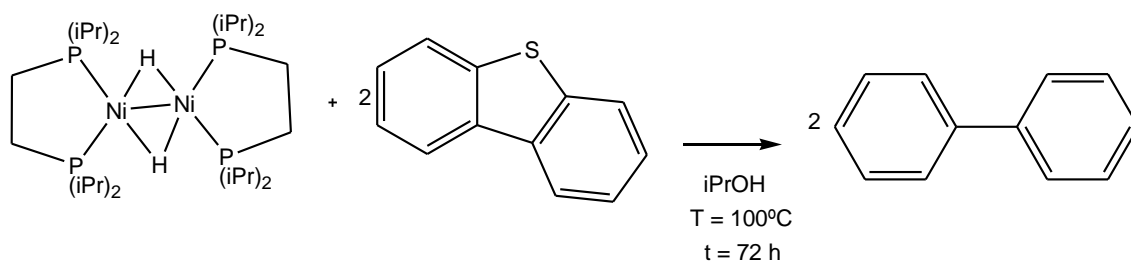
En principio se esperaba observar que a mayor número de días, la conversión aumentara de manera proporcional al tiempo de reacción, aunque lo que se observó no fue el aumento de la conversión, sino un comportamiento más o menos constante (dentro del error experimental) a lo largo del tiempo, por lo que se puede proponer que el tiempo de reacción no es un factor que afecte la conversión a bifenilo.



Gráfica No. 4 Conversión de bifenilo en función del tiempo.

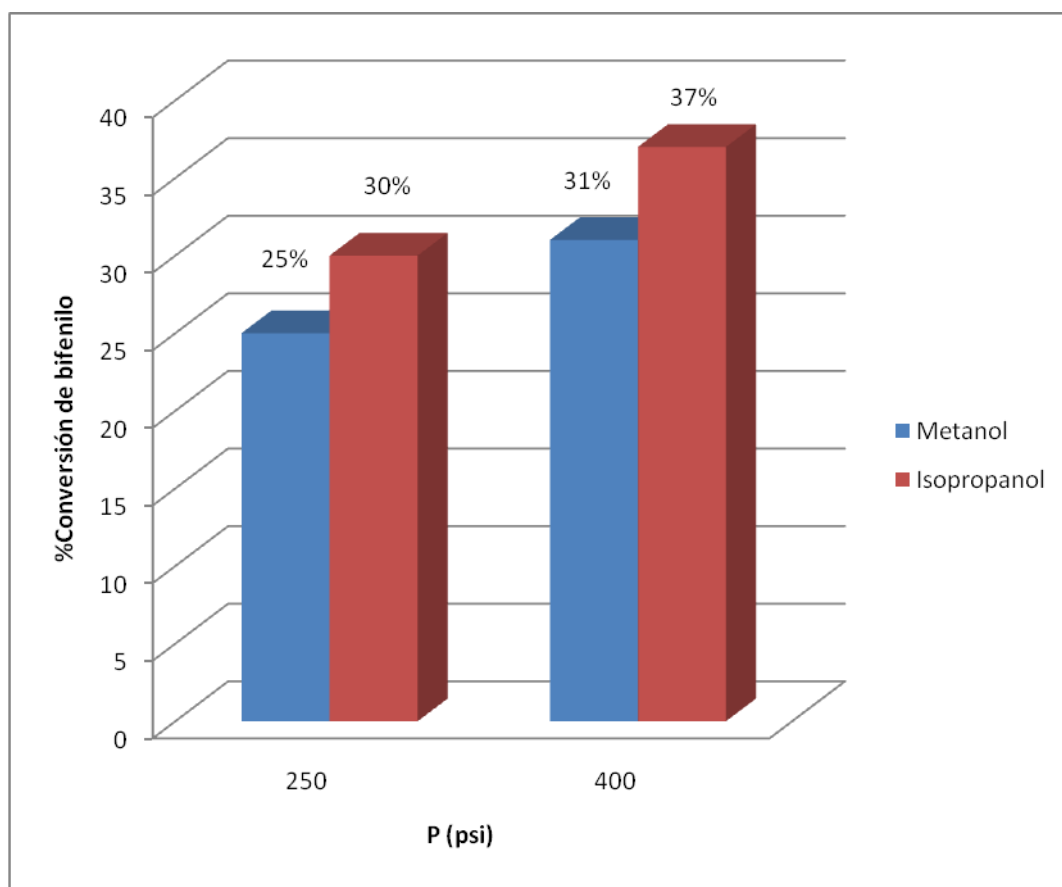
5.1.5 Evaluación en el cambio de alcohol en el sistema.

Existen una gran cantidad de artículos en los cuales los alcoholes primarios y secundarios pueden utilizarse como agentes de transferencia de hidruros y que esta reacción se lleva a cabo con una gran variedad de catalizadores en muy diversos medios,³⁸ siendo el caso en el sistema aquí descrito en el que se propone que el metanol es el agente de transferencia de hidruros, sin embargo, se decidió variar el alcohol para analizar el efecto que este tenía sobre el sistema. El alcohol más comúnmente usado para la transferencia de hidruros ha sido el isopropanol, dado que este se ha utilizado como un versátil sistema reductor en presencia de una base fuerte a temperaturas de entre 20°C y 40°C,^{38f} lo cual lo hace fácil de manejar y ambientalmente amigable, además de que la acetona como su producto de oxidación es fácilmente removible del sistema. Por las razones anteriores es que el isopropanol fue utilizado como alternativa al metanol para llevar a cabo algunas de las reacciones de desulfuración. Utilizando condiciones similares de reacción a las que se realizaron con metanol, se eligieron algunas reacciones para llevarlas a cabo en presencia de isopropanol y se realizó un comparativo a dos presiones diferentes entre los alcoholes, de manera que se pudiera observar el cambio en la conversión de DBT a bifenilo. Las condiciones generales utilizadas se muestran en la siguiente ecuación:



Esquema No. 5.1.6 Condiciones generales para la reacción de desulfuración en isopropanol

Por lo que la comparación puede ser representada en la siguiente gráfica:



Gráfica No. 5: Porcentaje de conversión de bifenilo en función de los alcoholes utilizados

En la gráfica anterior se observa que las conversiones a bifenilo en isopropanol son ligeramente superiores a metanol, esto se da muy probablemente a causa

de que la oxidación del alcohol al correspondiente derivado carbonílico es más favorable en el caso del isopropanol que en el caso del metanol, tal como es posible observar en la siguiente tabla en la que se comparan los potenciales rédox de ambos alcoholes. Dado que el potencial del par Acetona/Isopropanol es más negativo que el del Formaldehído/Metanol, se puede afirmar que el isopropanol es un mejor reductor que el metanol y que por lo tanto, tenderá a transferir hidruros más fácilmente al DBT a través del centro metálico lo cual provoca su consecuente oxidación al compuesto carbonílico correspondiente.

Reacción de reducción	Potencial rédox
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{MeOH}$	$E^\circ = 0.19 \text{ V}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$E^\circ = -0.244 \text{ V}$

Tabla No. 5.2 Potenciales rédox de los pares Formaldehído/Metanol y Acetona/Isopropanol.³⁹

Adicionalmente, la mayor facilidad para transferir hidruros por parte del isopropanol y su transformación a acetona también ocurre debido a la estabilidad termodinámica del compuesto obtenido, de tal forma que es posible comparar las entalpías de formación del formaldehído y de la acetona y así establecer por medio de estabilidad termodinámica cual es más factible que se forme. En la siguiente tabla se muestran las entalpías de formación de ambos compuestos:

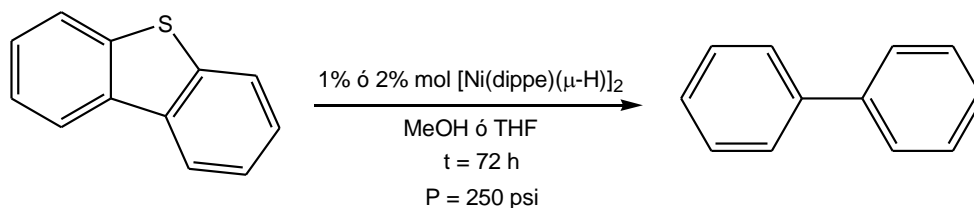
Compuesto	$\Delta_f H^\circ$ (Entalpía de formación, fase gas)
Formaldehído	-108.6 kJ/mol
Acetona	-217.1 kJ/mol

Tabla No. 5.3 Comparación de las entalpías de formación de formaldehído y acetona.⁴⁰

De acuerdo a los datos anteriores, la formación de acetona es termodinámicamente más favorecida a comparación del formaldehído, lo cual es consistente con el hecho de que en isopropanol la reacción de desulfuración se encuentra ligeramente favorecida a comparación de aquella que se lleva en metanol. Sin embargo cabe mencionar que el hecho de que la energía de formación de la acetona sea casi del doble del formaldehído, no quiere decir que se favorezca el hecho de que la conversión a bifenilo sea mucho mayor en el caso del isopropanol, esto principalmente se debe a que no existe un aceptor de azufre y este solo quede unido al Níquel. Es importante recalcar que ni en las reacciones que se llevaron a cabo en isopropanol ni en las de metanol se encontró alguna especie tiol como producto de la desulfuración de DBT.

5.1.6 Experimentos en proporción catalítica con el sistema MeOH/H₂

Se realizaron algunos experimentos catalíticos con el objetivo de observar si era posible llevar a cabo la desulfuración en un gran exceso de DBT, de tal forma que se realizaron reacciones con 1 y 2% mol de precursor catalítico. Las condiciones generales se muestran en el siguiente esquema.



Esquema No. 5.1.7 Desulfuración catalítica de DBT en el sistema MeOH/H₂

Los resultados obtenidos con sus correspondientes variantes en las condiciones se presentan en la tabla correspondiente:

Entrada	Proporción [Ni(dippe)(μ-H) ₂ :DBT]	T(°C)	P(psi)	t(h)	Disolv.	%Conv. a bifenilo
1	1:100	100	250	72	MeOH	<1%
2	1:50	100	250	72	MeOH	<1%
3	1:50	140	250	72	MeOH	<1%
4	1:50:300 Ni:DBT:MeOH	100	250	72	THF	<1%

Tabla No. 5.4 Resultados obtenidos de la desulfuración catalítica en el sistema MeOH/H₂

Es posible discernir rápidamente que en ningún caso la desulfuración fue significativa, obteniéndose conversiones de bifenilo menores al 1%, aún aumentando la temperatura a 140°C o reduciendo la cantidad de metanol en el sistema, por lo que se sigue observando un mínimo porcentaje de desulfuración. Estos resultados muy probablemente se deban a que de acuerdo a lo propuesto por Jones, debe haber una fuente aceptora de azufre para poder llevar a cabo el reciclaje del fragmento Ni(dippe) en reacciones que involucren intermediarios del tipo sulfido^{21c} y de esta forma pueda volver a

haber una reacción de adición oxidativa sobre el centro metálico por parte del DBT, en la siguiente figura se representa dicha propuesta.

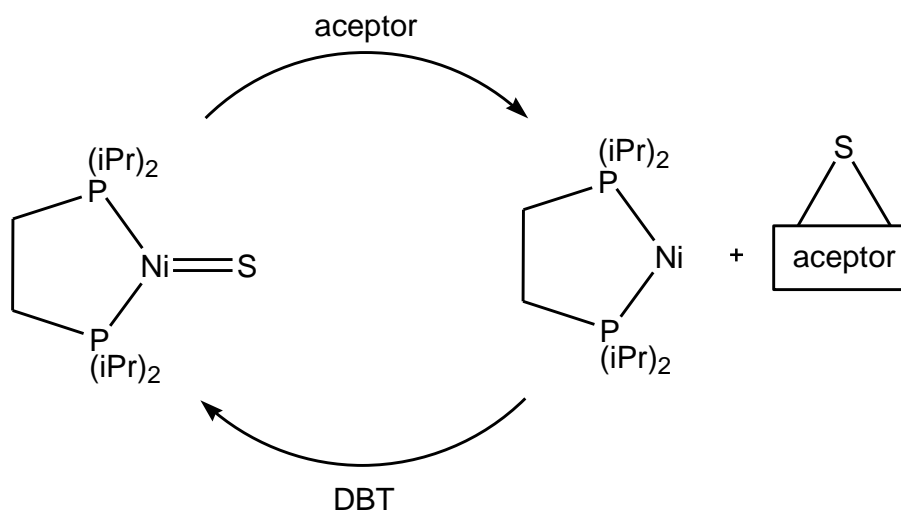


Figura 5.1 Propuesta de reciclaje del fragmento [Ni(dippe)] en un ciclo catalítico de desulfuración.

En el sistema MeOH/H₂, tanto en condiciones estequiométricas como en condiciones catalíticas, se pensó que el azufre podría salir de la molécula como sulfuro de hidrógeno, sin embargo, al burbujear los gases de reacción sobre una disolución saturada de Pb(OAc)₂ nunca se detectó la formación de sulfuro de plomo (precipitado negro) lo cual hubiese indicado la presencia del gas y por lo tanto, esto permitió elucidar el hecho de que la salida del azufre del DBT como sulfuro de hidrógeno a bajas presiones y temperaturas no está favorecida. De todo lo anterior, es posible afirmar que el hidrógeno, a las temperaturas y presiones utilizadas en el presente trabajo, no resulta un buen aceptor de azufre y por lo tanto no es posible llevar a cabo la catálisis en este sistema. En la tabla 5.5 se presenta un comparativo de las entalpías de formación de algunos compuestos azufrados y H₂S, a partir de ello se puede dar una idea de por qué *no* es favorable termodinámicamente la salida de

sulfuro de hidrógeno al término de las reacciones en ninguno de los sistemas del presente trabajo:

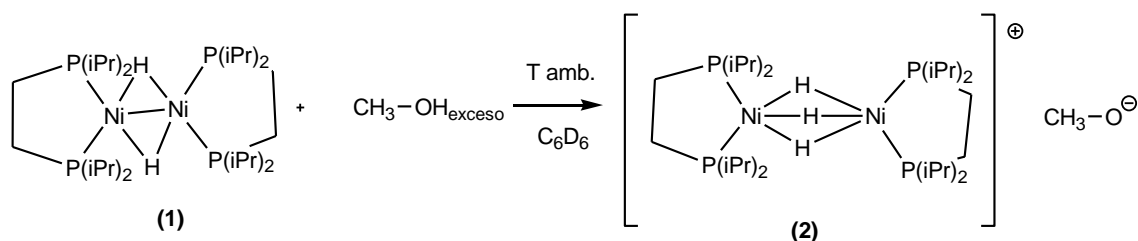
Producto	$\Delta_f H^\circ$ (Entalpía de formación) kJ/mol
H ₂ S	-20.6 (gas)
NiS	-82 (sólido)
MgS	-346 (sólido)

Tabla No. 5.5 Comparación de las entalpías de formación de diversos compuestos azufrados.⁴⁰

5.1.7 Reactividad del compuesto [Ni(dippe)(μ -H)]₂ con metanol.

Se realizaron algunos estudios en cuanto a la reactividad del compuesto [Ni(dippe)(μ -H)]₂ en presencia de metanol, ya que se pensó que este podría ser otro factor por el cual la actividad del sistema no fuera alta. Se observó que el precursor catalítico cambia rápidamente de color por medio de agitación de rojo a ámbar en presencia de metanol, lo cual indica que hay reacción entre ellos.

Sin embargo, al efectuar la reacción del compuesto (1) con metanol en exceso con las condiciones mencionadas en el esquema 5.1.9, se observa una reactividad no esperada para este complejo.



Esquema No. 5.1.8 Obtención del compuesto **(2)** a partir del compuesto **(1)** y metanol en exceso a temperatura ambiente.

El complejo **(2)** fue caracterizado por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en base a reportes previos realizados por el grupo de trabajo.⁴¹ De tal forma que en base a esos reportes y en función de los datos espectroscópicos obtenidos por medio de RMN es posible elaborar la siguiente tabla que compara el compuesto obtenido y el mencionado en la referencia.

RMN			Ref.
^{31}P	δ_{P} (ppm) 94.83 (s)	δ_{P} (ppm) 98.9 (s)	41
^1H	δ_{H} (ppm) -13.56 (q)	δ_{H} (ppm) -13.31 (q)	

Tabla No. 5.6 Comparación de desplazamientos entre el catión del complejo obtenido y aquel reportado en la literatura.

En $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **(2)** se observa un singulete en 94.83 ppm, lo cual indica que todos los átomos de fósforo son equivalentes, este desplazamiento coincide con aquel que presenta el compuesto reportado por

nuestro grupo de trabajo en el que la señal de fósforo se encuentra en 98.9 ppm, sin embargo esto es aún más notorio en el espectro de ^1H , donde la señal de los hidruro puente para la materia prima (1) es un quintuplete que se encuentra en -9.8 ppm y para el producto (2) esta señal se desplaza a -13.56 ppm, lo cual permite proponer la formación del hidruro triple puente entre los dos centros de níquel.

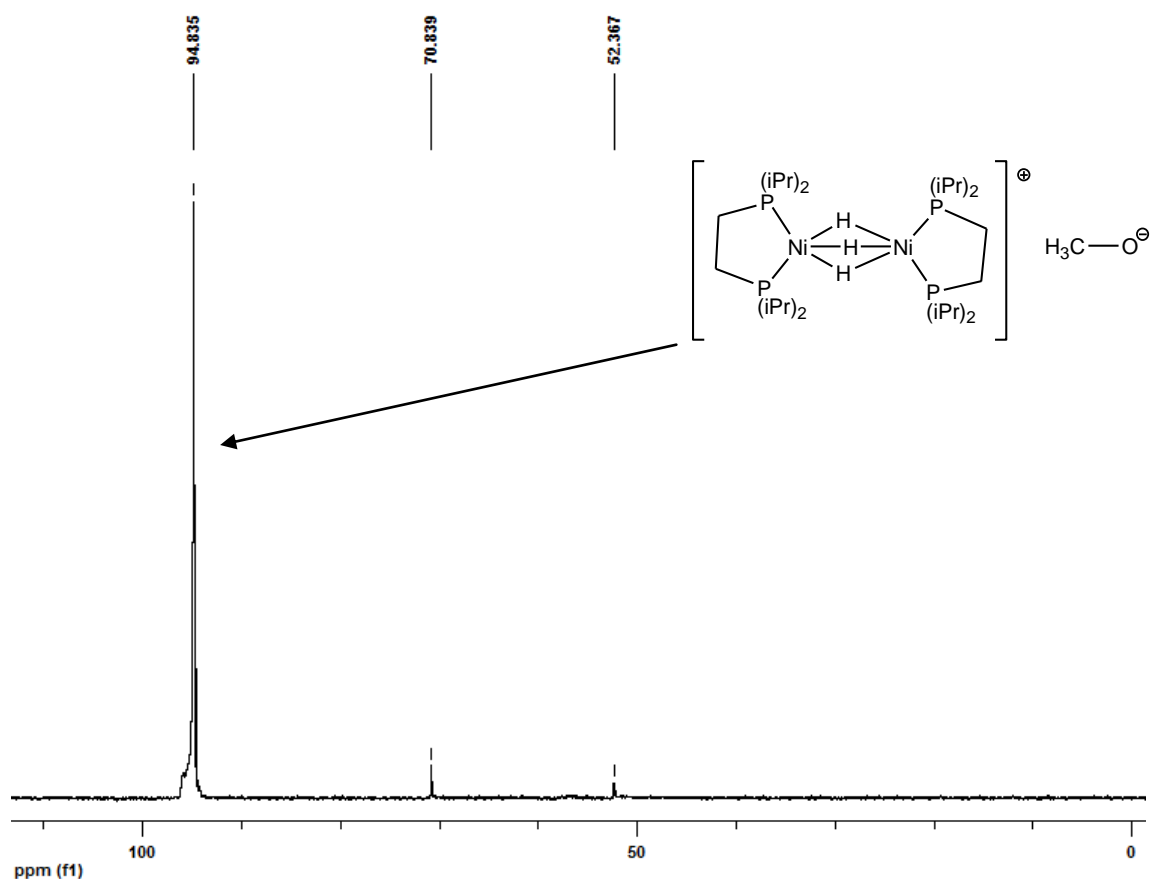


Figura 5.2 Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto 2

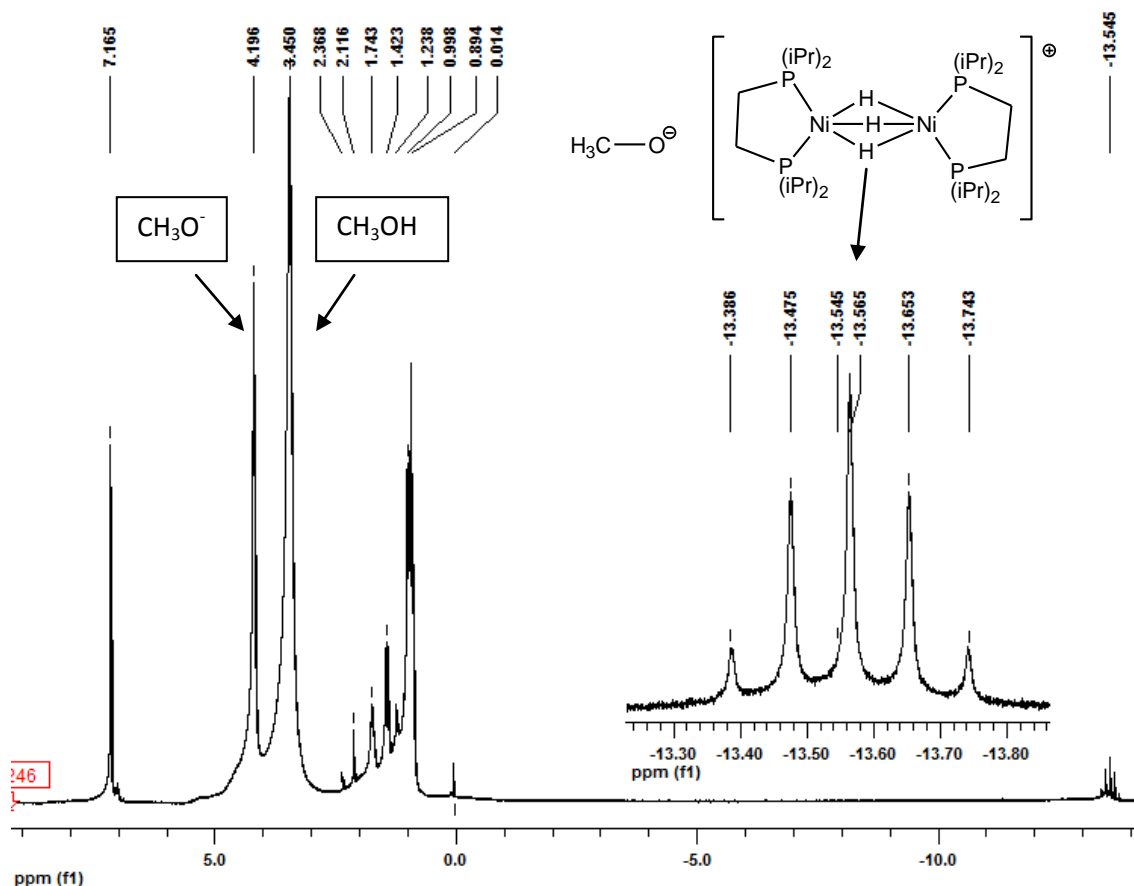


Figura 5.3 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2**

Existen dos señales que vale la pena señalar en el espectro de RMN de ^1H de **(2)**, un singulete en 3.45 y otro en 4.19 ppm, la señal en 3.45 ppm se asigna al metanol libre que se encuentra en el medio de reacción dado que esta es la zona de desplazamiento característica de los metilos bases de oxígeno, sin embargo la señal que se encuentra en 4.19 ppm es posible asignársela al metilo del grupo metoxi, esto se realiza en base a reportes previos que se han realizado con Ru^{42c} , en los que se tienen grupos metoxi asignados en valores de desplazamientos entre 3.5 y 4 ppm, por lo que en el espectro obtenido de **(2)** se asigna el singulete que se encuentra en 4.19 ppm al contraíón metoxi que se propone para este complejo.

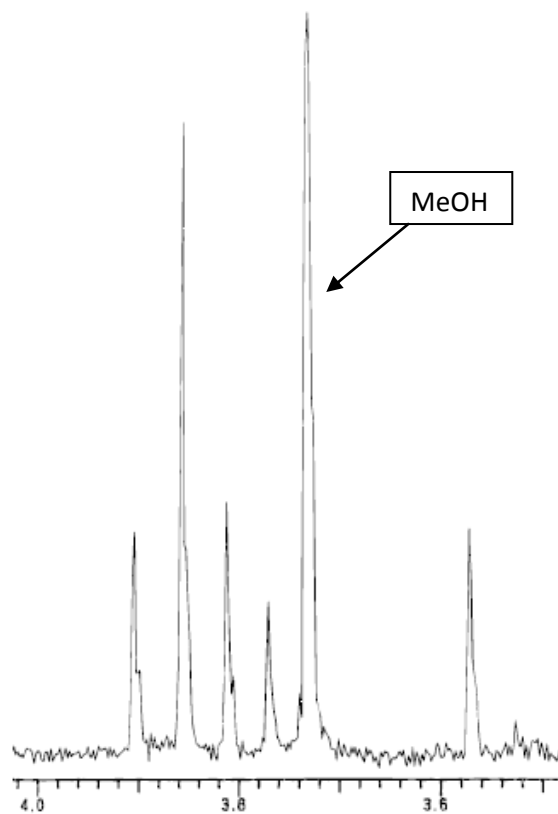
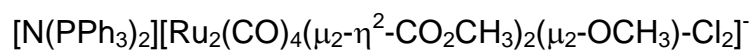
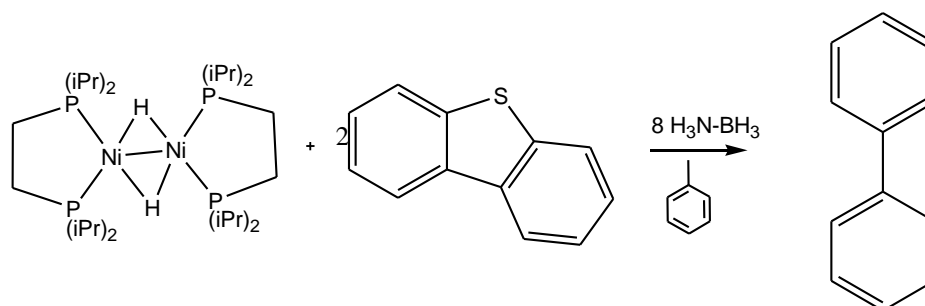


Figura 5.4 RMN de ^1H de los protones metilo del complejo



5.2 Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia de $\text{H}_3\text{N-BH}_3$

En el caso de las reacciones de desulfuración realizadas en presencia del reactivo $\text{H}_3\text{N-BH}_3$, se evaluaron varios factores al igual que con el sistema R-OH/H_2 , tales como la presión de hidrógeno, temperatura y número de equivalentes de amonioborano. A continuación se presenta el esquema de la reacción general de la desulfuración con amonioborano o borazano.



Esquema No. 5.2.1 Condiciones generales de desulfuración en presencia de amonioborano

Es importante precisar que todas las reacciones se llevaron a cabo en tolueno debido a que se sabe que es un disolvente no coordinante y habitualmente no participa en el mecanismo de reacción.

5.2.1 Conversión de bifenilo en función de la presión.

El amonioborano libera hidrógeno, con una capacidad gravimétrica de este gas del 19.6% wt, por lo que es una de las alternativas promisorias para sistemas de almacenamiento de hidrógeno. La pérdida de hidrógeno está favorecida por encima de la disociación de la molécula en amoníaco y borano en muchas condiciones,^{26c} por esta razón, podría parecer redundante el hecho de presurizar el sistema conteniendo amonioborano, ya que puede liberar

hidrógeno por sí mismo para llevar a cabo la desulfuración del sistema, sin embargo el hecho de presurizar el sistema, se realizó en base a reportes existentes a que la deshidrogenación del amonioborano y algunas moléculas similares, pueden ser catalizada por metales de transición como Rh y Ni.^{43a,b}

Tal como se ilustra en el siguiente ejemplo:

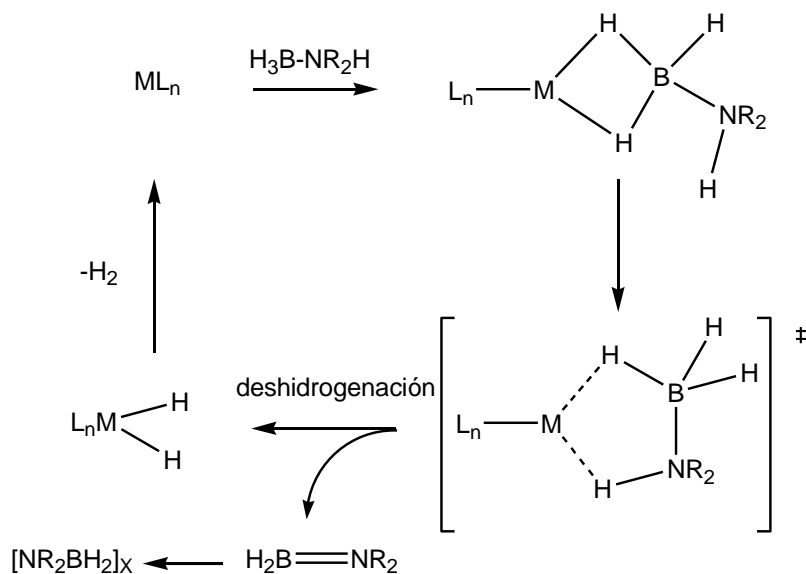
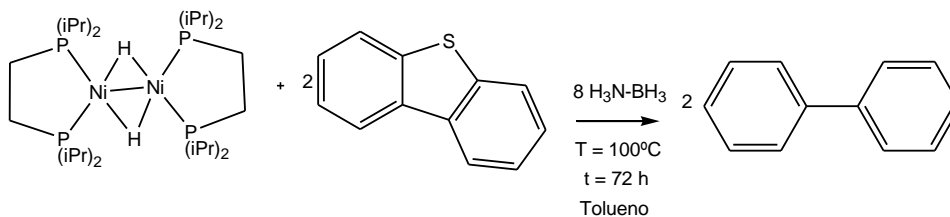


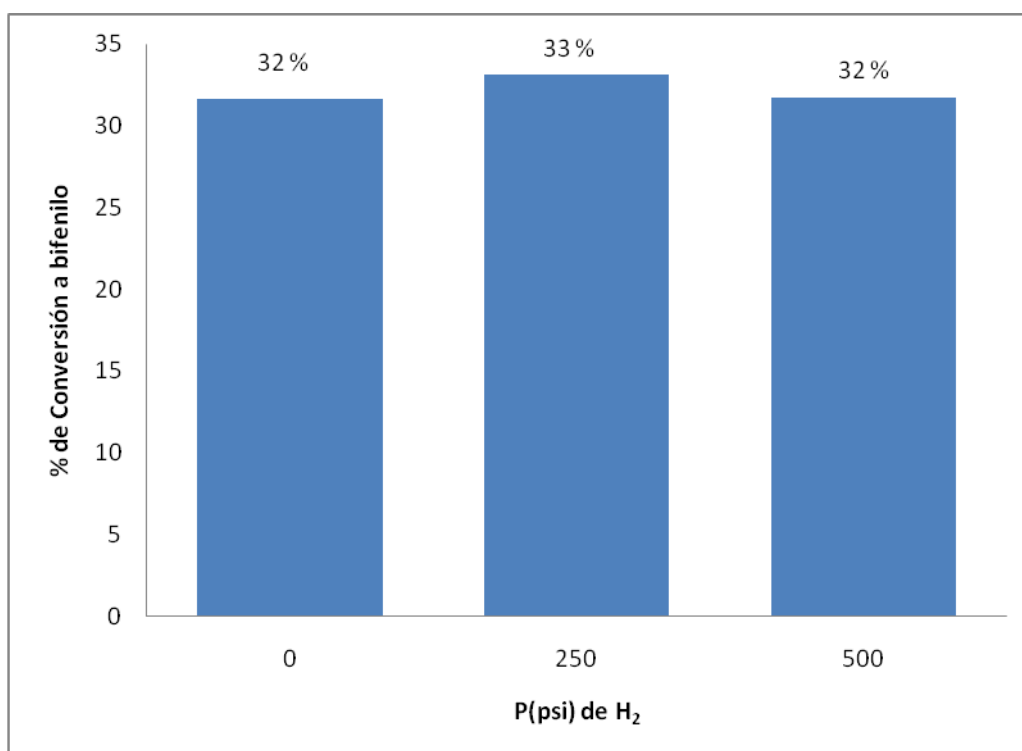
Figura 5.5 Deshidrogenación de aminoboranos en presencia de metales de transición.^{43b}

De tal forma que el interés de presurizar el sistema se realiza en base a disminuir la deshidrogenación del amonioborano antes de que lleve a cabo la reducción del DBT. Las condiciones en las que la desulfuración se llevó a cabo se muestran en el siguiente esquema:



Esquema No. 5.2.2 Condiciones experimentales para evaluar el efecto de la presión en la desulfuración de DBT.

Los resultados obtenidos de los experimentos en función de la presión se observan en la siguiente gráfica:



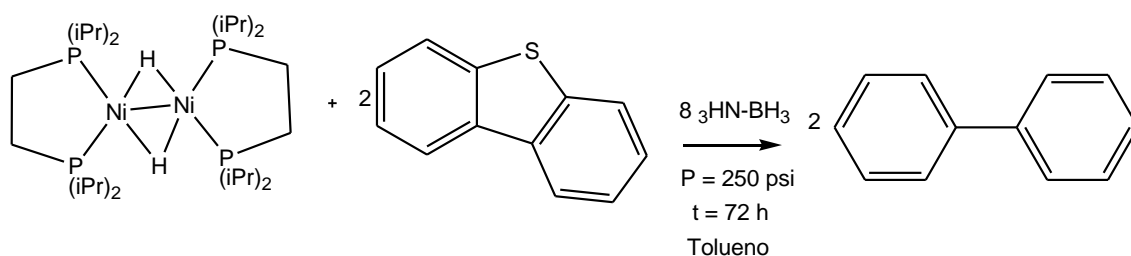
Gráfica No. 6 Porcentaje de conversión a bifenilo en función de la presión

De la gráfica anterior, se puede observar que en el sistema tanto presurizado como sin presurizar, el efecto que la presión tiene es muy pequeño a una temperatura de 100°C, esto puede deberse nuevamente a que no existe un aceptor de azufre que forme productos lo suficientemente estables con el

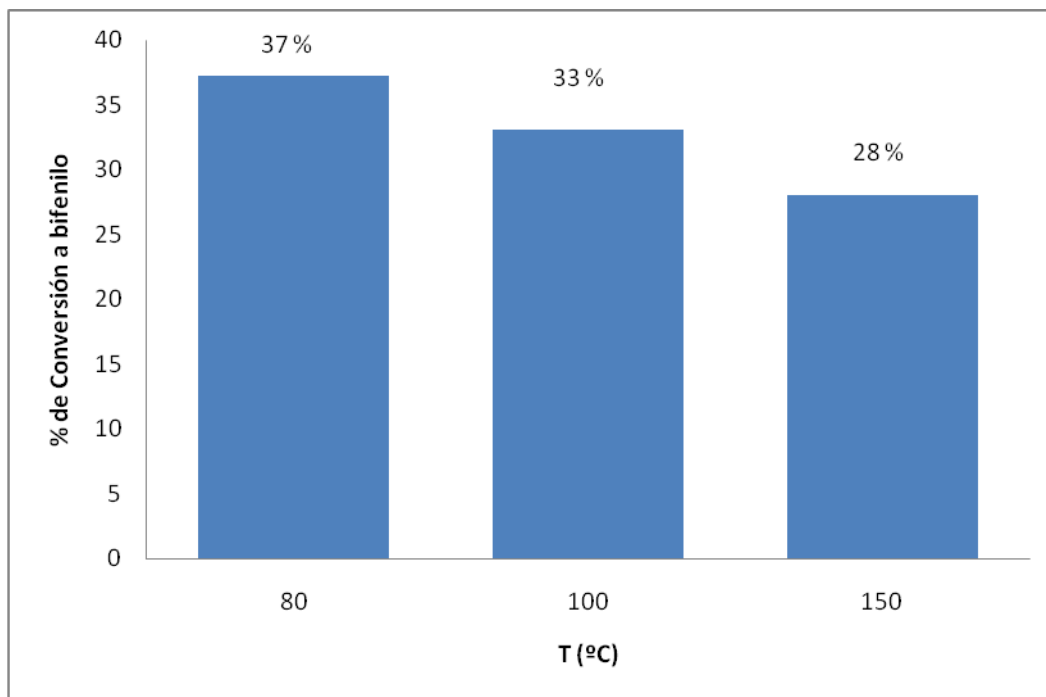
mismo para llevar a cabo la extrusión total, por lo que aún aumentando la presión hasta los 500 psi, la conversión se mantiene prácticamente igual, además que esto es un indicativo que en estas condiciones la reducción es independiente de la presión y el proceso de deshidrogenación de amonioborano es el que lleva a cabo la reducción del DBT.

5.2.2 Conversión de bifenilo en función de la temperatura.

La temperatura es un factor fundamental para llevar a cabo una reacción, de igual forma que con el sistema R-OH/H₂ se llevó a cabo la desulfuración a diferentes temperaturas, las condiciones a las cuales se llevaron a cabo los experimentos se muestran en el siguiente esquema:



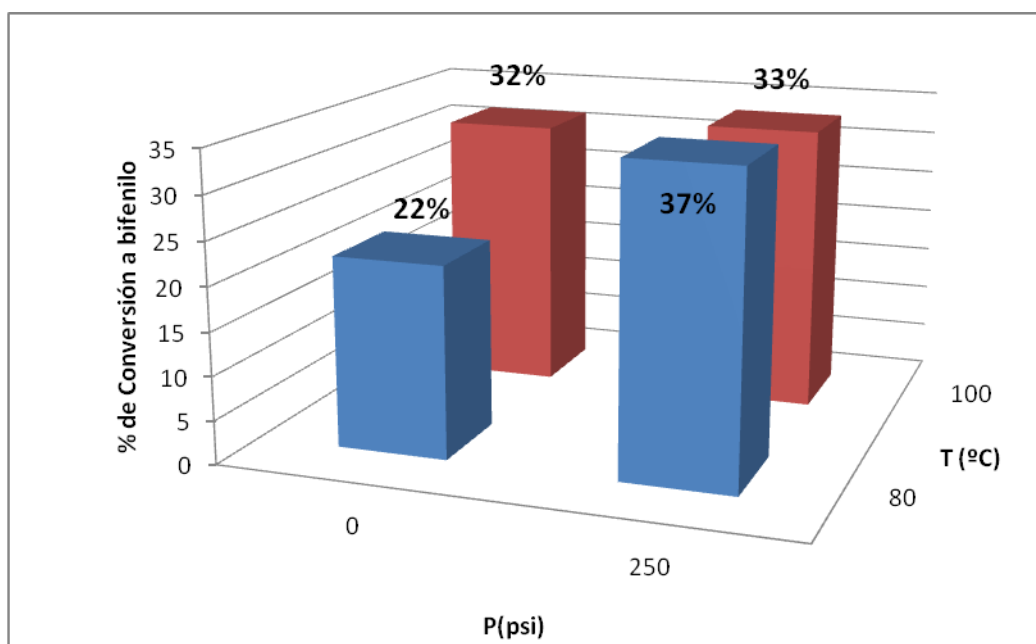
Esquema No. 5.2.3 Condiciones experimentales para evaluar el efecto de la temperatura en la desulfuración de DBT.



Gráfica No. 7 Porcentaje de Conversión a bifenilo en función de la Temperatura

En la gráfica se observa que al ir aumentando la temperatura, el porcentaje de conversión a bifenilo va disminuyendo, aunque el sistema lo hace de manera poco significativa. La disminución en la conversión quiere decir que a temperaturas superiores a 120°C tal como se mencionó en la sección 5.1.3 los intermediarios tiametalacíclicos muy probablemente descomponen.

De acuerdo a las dos gráficas anteriores, es posible determinar cual es el efecto conjunto que tienen la presión y la temperatura sobre la reacción de desulfuración en el sistema de amonioborano de manera que a continuación se encuentra una gráfica comparativa en la que se dan los cambios en las conversiones a bifenilo que se dan a causa de estas dos variables en la reacción.



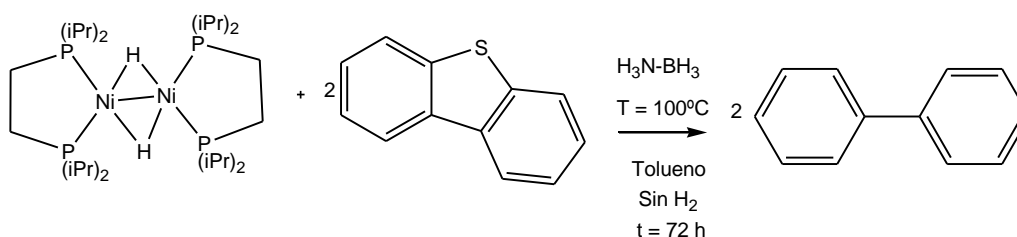
Gráfica No. 8 Comparación de los efectos entre presión y temperatura en la desulfuración con amonioborano.

Cabe destacar que a presiones y temperaturas bajas, la reacción se da en menores conversiones, una explicación posible a este fenómeno puede deberse a que la reacción de desulfuración requiere de condiciones más severas para llevarse a cabo tal como se menciona en la sección 5.1.6; como se observa, la reacción procede con menores conversiones a $T=80^{\circ}\text{C}$ y $P=0$ psi, por lo que se necesita aumentar ya sea la temperatura, la presión, o ambas. Se observa que la reacción puede proceder en caso de solo aumentar la temperatura o de solo aumentar la presión con conversiones aceptables, por ejemplo, al aumentar la temperatura de 80 a 100°C la conversión aumenta al 32%, o bien, al aumentar la presión de 0 a 250 psi la conversión aumenta hasta el 37%, por lo que es claro que a partir de cierto intervalo tanto en temperatura como presión se comienza a favorecer la reacción de desulfuración. En el caso en el que se aumenta la presión, y se observa que la conversión también lo

hace, se puede proponer que tanto el hidrógeno molecular como la deshidrogenación del amonioborano tienen un efecto cooperativo para obtener bifenilo.

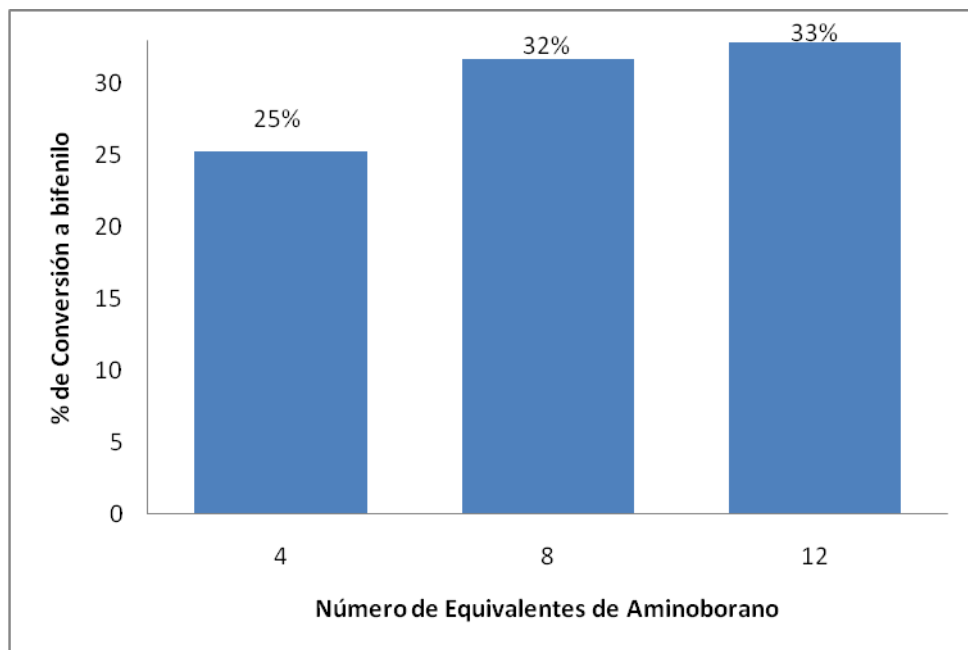
5.2.3 Conversión de bifenilo en función del número de equivalentes utilizados de amonioborano.

Se estudió el cambio en el número de equivalentes utilizados de amonioborano con respecto a DBT en la desulfuración del mismo, por lo que se procedió a analizar la reacción con 3 proporciones diferentes, de manera que es posible observar el efecto que esto tiene en el sistema. En principio, además de que el amonioborano libera una cantidad determinada de gas por gramo, también se gestó la hipótesis de que pudiera actuar como un posible aceptor de azufre, para formar sulfuro de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{S})$ o bisulfuro de amonio (NH_4HS) y en función de ello obtener conversiones más altas que en el caso del sistema Alcohol/ H_2 , las condiciones utilizadas en esta sección se muestran en el siguiente esquema:



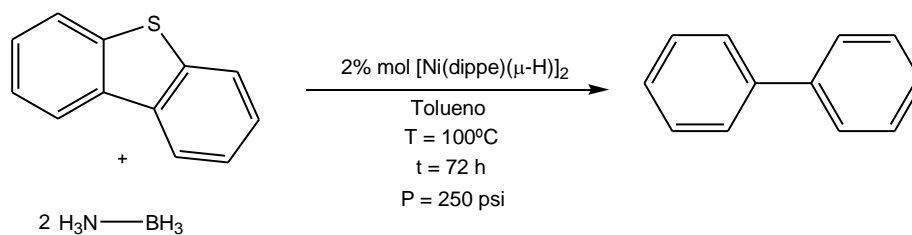
Esquema No. 5.2.4 Condiciones experimentales para evaluar el efecto de la proporción de amonioborano en la desulfuración de DBT. (Las proporciones utilizadas fueron p. ej. 2 DBT – 4 $\text{NH}_3\text{-BH}_3$)

A continuación se muestran los resultados obtenidos:



Gráfica No. 9 Conversión a bifenilo en función de los equivalentes de amonioborano.

La gráfica No. 9 muestra que aún aumentando el número de equivalentes hasta 12, donde la desulfuración parece llegar a un nivel máximo, aún existiendo una diferencia apreciable entre 4 y 8 equivalentes, entre 8 y 12 no hay prácticamente ninguna, por lo que se puede mencionar que la desulfuración depende de la deshidrogenación de amonioborano pero solo hasta una cierta cantidad, a partir de la cual la desulfuración no aumenta, con esto claramente se puede determinar que el amonioborano no es un buen aceptor de azufre, porque, de serlo, las conversiones que se tendrían serían mayores conforme aumentan los equivalentes. Finalmente, vale la pena mencionar que se realizó una prueba en proporción catalítica en este sistema con las siguientes condiciones:



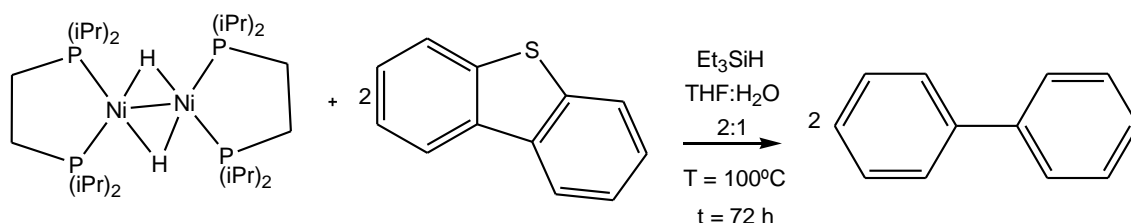
Esquema No. 5.2.5 Desulfuración de DBT en presencia de amonioborano en condiciones catalíticas.

De lo anterior se debe mencionar que se obtuvo un 5 % de conversión, lo que en realidad podría indicar que la reacción solo funciona a nivel estequiométrico y nuevamente confirma que el amonioborano no es un buen aceptor de azufre y se asume, al igual que en el caso del sistema anterior, que gran parte del azufre se queda retenido en el metal, por lo que el proceso no se da en proporciones catalíticas. Sin embargo, también vale la pena mencionar que solo se agregó amonioborano en proporción 1:2 con respecto al DBT, de manera que, tal como se realizó en el estudio de equivalentes, muy posiblemente al agregar proporciones mayores de H₃N-BH₃, la reacción tenga una mejoría en la conversión a nivel catalítico.

5.3 Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia del sistema $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$

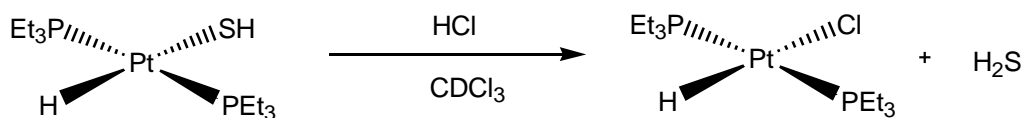
El tercer sistema reductor utilizado ha sido el Et_3SiH en presencia de agua, esto se hace en función de que existen reportes recientes de nuestro grupo de trabajo en las que a través de la sinergia de estos reactivos y la donación de hidruros por parte de ambos, logran reducir alquinos aromáticos.³¹ Como también ya se ha mencionado en la sección 2, el Et_3SiH de forma individual se ha utilizado en reacciones de desulfuración con complejos de Pt.¹⁶ A causa de lo anterior en este sistema se evalúa la reactividad del Et_3SiH en presencia de agua y también la adición de un promotor (PTSA: Ácido p-Toluensulfónico).

La reacción con las condiciones generales se presenta en el siguiente esquema:



Esquema No. 5.3.1 Condiciones generales de desulfuración en presencia de Et_3SiH

En primer lugar, se analiza el cambio de proporción del Et_3SiH , sin embargo, se agregó en una de estas reacciones un promotor como se mencionó anteriormente, este promotor podría coadyuvar a la eliminación de sulfuro de hidrógeno en condiciones ácidas, un ejemplo de lo anterior se encuentra reportado para el caso de platino.^{17b}



Esquema No. 5.3.2 Reacción de un complejo sulfuro en presencia de ácido mineral.

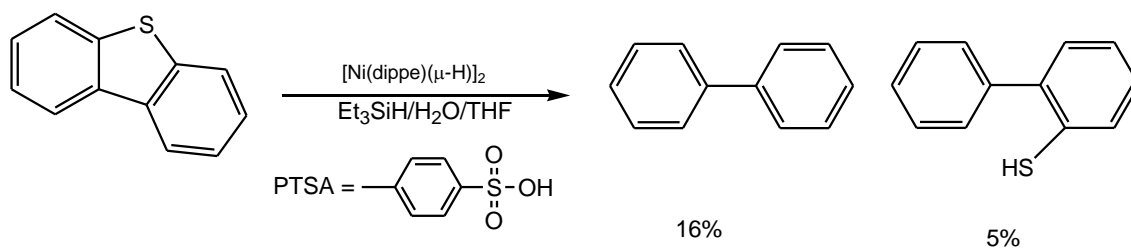
El ácido podría romper el complejo sulfuro y generar alguna otra especie que fuese activa la cual pudiese escindir nuevamente el enlace C-S, de manera que se pudiera incrementar la conversión a bifenilo.

La comparación entre proporciones utilizadas se efectúa y arroja los siguientes datos:

Entrada	T (°C)	[Ni(dippe)(μ -H)] ₂	DBT	Et ₃ SiH	PTSA	%Conv a productos	Disolventes 2:1
1	100	1	2	5	---	26	THF/H ₂ O
2	100	1	2	10	4	21	THF/H ₂ O
3	100	1	2	10	4	<1	THF

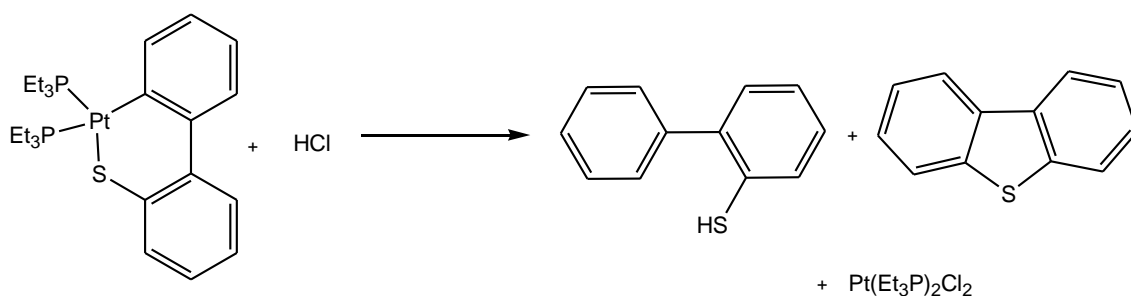
Tabla No. 5.7 Cambio en el número de equivalentes de Et₃SiH en la reacción de desulfuración.

Es importante aclarar que en la reacción de la entrada 1 el porcentaje de conversión solo se refiere al bifenilo obtenido porque es el único producto de la reacción, sin embargo en la entrada 2 se hace notar que el porcentaje de conversión no solo se refiere a uno, sino a dos productos, los cuales se muestran a continuación:



Esquema No. 5.3.3 Productos obtenidos en la reacción de la entrada 2 de la tabla 5.7

Ambos productos fueron detectados por GC-MS. La obtención del bifeniltiol se encuentra reportada^{17c} en condiciones de desulfuración en las que se encuentra un ácido en presencia del metalacido que se forma a la posterior apertura del enlace C-S, esta reacción se encuentra ejemplificada en el siguiente esquema:



Esquema No. 5.3.4 Obtención de bifenil-2-tiol en condiciones ácidas.

La obtención del producto de reducción (bifenilo) y del tiol se debe a que se encuentran en el medio tanto el reductor (Et_3SiH) como el ácido (PTSA), lo cual permite que se generen ambos productos de desulfuración, al encontrarse la reacción en THF también se favorecen este tipo de productos.²² En el esquema No. 5.3.4 se observa que al añadir ácido a un tiametalacido también se regenera DBT a partir del mismo, esto podría explicar el por qué en la

reacción de la entrada 2 se obtiene un menor porcentaje de conversión a pesar de agregar el doble de equivalentes de Et_3SiH .

Es importante mencionar que en la entrada 3 en la que únicamente se agregó Et_3SiH y PTSA, no hubo conversión, la obtención de bifenilo solo fue en trazas y no se obtuvo bifenil-2-tiol, posiblemente se debe a que en ausencia de agua, no ocurre el efecto cooperativo entre ésta y el Et_3SiH .

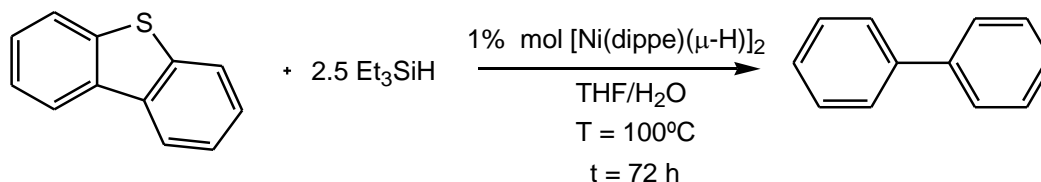
En segundo lugar se analizó si al cambiar el disolvente (THF) por algún otro menos polar la reacción procedería con una mejor conversión. A continuación se presenta la comparación entre los resultados:

Entrada	T (°C)	[Ni(dippe)(μ -H)] ₂	DBT	Et_3SiH	PTSA	%Conv a productos	Disolventes 2:1
1	100	1	2	5	---	26	THF/H ₂ O
2	100	1	2	5	---	22	Tol/H ₂ O

Tabla No. 5.8 Comparación al cambiar el disolvente de la reacción.

Sin embargo, al determinar la conversión en las dos reacciones solo se observa que en el caso en el que la polaridad disminuye la conversión también lo hace, esto se puede explicar en base a que si bien el disolvente no es coordinante y no se espera que intervenga en el mecanismo de la reacción, la transferencia de masa es menor al disminuir la miscibilidad del sistema y esto se ve reflejado en el porcentaje de desulfuración, aunque la diferencia sea poca entre uno y otro disolvente. Vale la pena mencionar que en ninguno de los dos casos se observa la formación del tiol.

Finalmente, se realizó la reacción desulfuración en presencia de Et_3SiH a nivel catalítico, con la siguiente estequiometría:



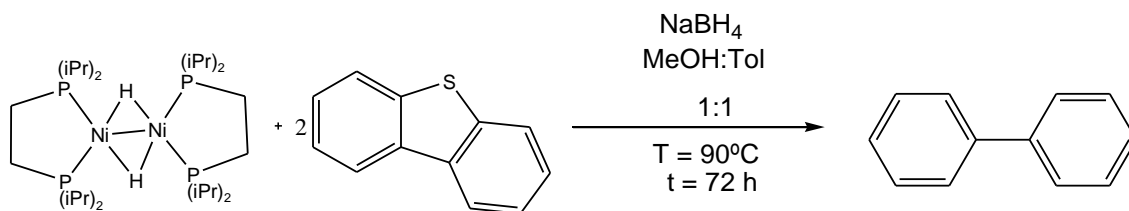
Esquema No. 5.3.5 Desulfuración catalítica de DBT en presencia de Et₃SiH

Los resultados obtenidos de esta reacción permiten elucidar que este sistema tampoco es catalítico, solo se obtuvo bifenilo en trazas, silanol y disiloxano, aunque el silano es un excelente aceptor de oxígeno, no hay ningún compuesto en el medio de reacción que sea un buen aceptor de azufre y por tanto esta reacción tampoco se favorece.

5.4 Desulfuración de dibenzotiofeno en presencia del sistema NaBH₄/MeOH

Como se mencionó en la sección 2, el NaBH₄ es un agente muy común que se utiliza para hacer reducciones de compuestos carbonílicos y de dobles enlaces C-C en condiciones suaves. El uso de este agente en la desulfuración ya se encuentra reportado con Pt,^{17b} aunque el hecho de realizarla en presencia de níquel resulta en un menor costo. Además de que el hecho de adicionar metanol, que tiene protones lo suficientemente ácidos para reaccionar con los hidruros y de esta forma generar hidrógeno *in situ*, resulta en una forma innovadora de realizar esta reacción. En este sistema se estudiaron el número de equivalentes utilizados en la reacción y se analizó el comportamiento de acuerdo a esto.

A continuación se describen las condiciones generales para la reacciones de desulfuración en presencia de $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$.



Esquema No. 5.4.1 Condiciones generales de desulfuración en presencia de NaBH_4

Los resultados obtenidos con este sistema reductor fueron los siguientes:

Reacciones con NaBH_4	Proporción				%Conv. a bifenilo
Entrada	$[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$	DBT	NaBH_4		
1	1	10	20	7	
2	1	2	4	36	
3	1	2	6	50	

Tabla No. 5.9 Número de equivalentes de reactivos y porcentaje de conversión a bifenilo en presencia de $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$

En la entrada 1 se realiza un experimento pseudo-estequiométrico para analizar el comportamiento de la reacción, aunque, como se ha mostrado en los casos anteriores, tampoco funciona a niveles que no sean estrictamente estequiométricos.

En las entradas 2 y 3 se analiza el cambio de proporción de NaBH_4 frente a DBT. Al agregar el doble de la cantidad del primero frente al segundo, se observa una conversión del 36%, sin embargo, al aumentar al triple el reductor, se observa un aumento en la conversión, hasta llegar al 50% en la misma, esta conversión es la mejor obtenida en cualquiera de los sistemas reductores

mencionados con anterioridad, la explicación posible a este fenómeno se debe a que existen aductos B-S tal como ha sido reportado por el grupo de Angelici,⁴⁴ como se muestra en la figura 5.7, lo cual podría polarizar el enlace C-S y esto en presencia del sistema reductor haga que el azufre sea abstraído de la molécula con mayor facilidad, sin embargo, la especie en la que este es abstraído, no fue identificada, aunque se conocen aductos de boro y azufre que han sido obtenidos de manera independiente al uso de cualquier metal, a partir de diboranos y tioéteres, donde el azufre retiene los grupos alquílicos que le acompañan⁴⁵ por lo que estas moléculas no pueden representar especies bajo las cuales sea abstraído el azufre del DBT.

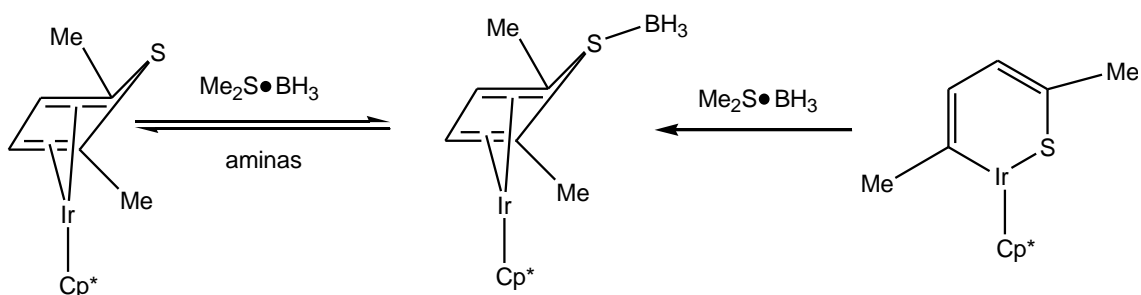
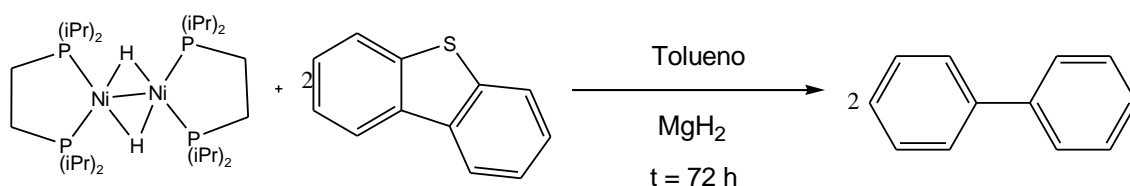


Figura 5.6 Formación de aductos de ácidos de Lewis en presencia de tiofeno.

5.5 Desulfuración de DBT en presencia de MgH_2

El MgH_2 es un compuesto capaz de liberar hidrógeno molecular (7.6% wt) al igual que el amonioborano (19.6% wt), por lo que se ha estudiado para su posible uso en celdas combustibles y aunque la liberación de hidrógeno molecular se da a muy altas temperaturas (280°C)^{26d}, se empleó en las reacciones de desulfuración de DBT, dado que posee dos hidruros que

actuarían para reducir al DBT, y un átomo de magnesio que al formar el correspondiente sulfuro podría favorecer el término de la reacción a causa de su entalpía de formación que al ser comparada con otros posibles productos de azufre (Ver Tabla 5.5), resulta muy elevada. Es por lo anterior que se llevaron a cabo los experimentos de desulfuración de DBT en presencia de MgH_2 .



Esquema No. 5.5.1 Condiciones generales de desulfuración en presencia de MgH_2

A continuación se muestran los resultados experimentales obtenidos para estas reacciones.

Reacciones con MgH_2	Proporción					%Conv. a bifenilo
	Entrada	[Ni(dippe)(μ -H)] ₂	DBT	MgH_2	T (°C)	
1	1	1	2	2	100	12
2	1	1	2	20	120	15

Tabla No. 6.0 Número de equivalentes de reactivos y porcentaje de conversión a bifenilo en presencia de MgH_2

Como se puede observar los porcentajes de conversión de DBT a bifenilo son muy bajos, contrario a lo que se esperaba, es por ello que se aumentó la temperatura y el número de equivalentes del hidruro de magnesio (entrada 2) pero el porcentaje de conversión se mantuvo prácticamente igual. La explicación a estos resultados es que aunque el sulfuro de magnesio se

encuentre termodinámicamente favorecido dada su alta entalpía de formación (-346 kJ/mol), la solubilidad del hidruro de magnesio en todos los disolventes orgánicos comunes es nula, por lo que es incapaz de transferir sus hidruros y mucho menos de formar el sulfuro correspondiente, de tal forma que al ser insoluble en el medio, no se da la reacción. Existen formas reportadas en la literatura⁴⁶ de obtener MgH_2 soluble, sin embargo, para llevar a cabo esta síntesis se requiere de varios reactivos como el magnesio metálico y una cantidad equimolar de algún halogenuro de magnesio (preferiblemente cloruro) entre otros, los cuales deben estar perfectamente secos y son puestos a reaccionar en atmósfera de hidrógeno y algún disolvente como dietil éter, THF, dioxano y similares. Esta forma de obtener un hidruro de magnesio soluble también puede utilizarse para llevar a cabo la desulfuración de DBT y de incluso sus análogos metilados, en lugar del MgH_2 en su forma sólida y prácticamente insoluble.

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

- Una vez mostrados los resultados de cada uno de los sistemas reductores se puede establecer que en ninguno de ellos se alcanzó el 100% de conversión, aunque se propone que eventualmente al aumentar el número de equivalentes en el caso del sistema $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$ podría alcanzarse la conversión total, a causa de la tendencia observada en la sección 5.4.
- Experimentalmente, ninguno de los sistemas reductores mostró la reactividad suficiente para generar la abstracción total del azufre de las moléculas de dibenzotiofeno, sin embargo, este factor no depende de la fuerza reductora de cada uno de los sistemas, sino más bien del compuesto que resulta ser aceptor de azufre y de la miscibilidad de los disolventes o la solubilidad de los reactivos implicados en el sistema.
- El porcentaje de desulfuración se ve afectado por un compromiso existente entre la temperatura, el número de equivalentes del reductor, y en algunos casos la presión total de H_2 de los sistemas.
- Ninguna de las reacciones logró efectuarse a nivel catalítico a causa de que el azufre abstraído del DBT se queda retenido en el centro metálico, por lo que esto envenena el catalizador y la reacción no puede continuar

mas que en cantidades estequiométricas, de modo que esto sugiere que los compuestos formados por el azufre con el níquel son estables y difíciles de romper en las condiciones utilizadas, las cuales son relativamente suaves, a menos que se utilicen otro tipo de reactivos (tales como un ácido) en un paso posterior, para llevar a cabo este fin.

7. SECCIÓN EXPERIMENTAL

7. SECCIÓN EXPERIMENTAL

7.1 Metodología e instrumentación, consideraciones generales.

Todos los disolventes fueron adquiridos en Aldrich en grado reactivo y fueron secados empleando, en el caso de THF y hexano: sodio/benzofenona, en el caso de Metanol e Isopropanol: magnesio metálico y cristales de yodo, para el caso de tolueno este fue secado de sodio, los cuales fueron destilados bajo flujo de argón antes de su uso.

Todas las reacciones de síntesis de materias primas se realizaron utilizando técnicas estándar Schlenk bajo la línea doble vacío/argón y empleando una caja seca MBraun, la cual se encuentra en condiciones controladas de humedad (<1 ppm) y oxígeno (<1 ppm).

La difosfina dippe¹⁹ se sintetizó utilizando la técnica reportada en la literatura. El dibenzotiofeno se adquirió de Aldrich con una pureza del 99%.

La identificación de complejos se realizó utilizando benceno-d₆ el cual fue secado sobre malla molecular. Los espectros de ³¹P{¹H} y ¹H se obtuvieron en un equipo Varian Unity 300 MHz. Los desplazamientos químicos (δ) de RMN para ¹H se referenciaron a la señal residual del disolvente, en el caso de RMN de ³¹P{¹H} se empleó H₃PO₄ como referencia externa.

El respectivo análisis cuantitativo en todas las reacciones de desulfuración se realizó en CG-MS, usando una columna capilar de 30m DB-5MS con un diámetro interno de 0.32 mm, flujo de helio de 50 mL/min, en todos los casos

se utilizó en el inyector una temperatura de 260°C y 200°C en la línea de transferencia; con un calentamiento de la columna que lleva a 60°C y se mantiene isotérmico durante 2 minutos, a continuación se realiza un calentamiento que tiene una velocidad de 15.7°C/min durante 12.1 min hasta que se alcanza una temperatura de 250°C, finalmente, esta temperatura se mantiene por 14 minutos más, el método consta de un total de 28.1 minutos.

7.2 Experimentos de desulfuración de dibenzotiofeno en el sistema alcohol/H₂

Se debe mencionar que las reacciones de desulfuración se llevaron a cabo en reactores del tipo mini reactor Parr® de 25 y 100 mL de acero inoxidable, los cuales fueron cargados en atmósfera inerte dentro de la caja seca descrita en la sección anterior, el reactor con volumen de 25 mL fue monitoreado mediante sensores de temperatura y presión mientras que el reactor de 100 mL fue colocado en baño de aceite a temperatura controlada. Enseguida se describirá un experimento típico para el sistema reductor alcohol/H₂ en condiciones estequiométricas: en un reactor Parr® dentro de la caja seca se agrega en sólido el precursor catalítico [Ni(dippe)(μ-H)]₂ (**1**) (0.05g, 7.77*10⁻⁵ mol), posteriormente se adiciona, también en sólido, el DBT (0.028g, 1.554*10⁻⁴) y finalmente se agregan 15 mL de metanol o isopropanol según sea el caso, se cierra el reactor y una vez fuera de la caja seca, el sistema se presuriza con hidrógeno molecular 5.0 de ultra alta pureza, el cual fue adquirido en Praxair a la presión total deseada y se deja reaccionar por 3 días a la temperatura deseada. Al término de ese tiempo se despresuriza el sistema burbujeando el gas sobre una disolución de acetato de plomo para verificar si se da la salida de H₂S, sin embargo, estas pruebas siempre fueron negativas en todos los

sistemas. La disolución amarillo ámbar contenida en el reactor se filtra por medio de celita 545 la cual fue adquirida de Merck, y posteriormente se deja concentrar para finalmente inyectarse en el CG-MS y obtener la cuantificación de los productos.

En el caso de las condiciones catalíticas las proporciones utilizadas fueron: el precursor catalítico $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ (**1**) (0.01g, $1.55 \cdot 10^{-5}$ mol), para el DBT (0.285g, $1.55 \cdot 10^{-3}$ mol) y se agrega la misma cantidad de alcohol arriba mencionada.

En algunos experimentos tanto catalíticos como estequiométricos, una vez cuantificada la disolución ámbar obtenida de la reacción de la forma antes descrita, se le agregaron 5 mL de disolución ácida al 10% v/v, observándose la salida de H_2S de la misma (*¡cuidado, gas tóxico!*) realizándose extracciones (3x5mL) con CH_2Cl_2 , una vez hecho esto, la fase orgánica se concentra y también se inyecta, verificándose que los resultados de la cuantificación son muy similares entre ambas formas de realizarse.

7.3 Experimentos de desulfuración de dibenzotiofeno con $\text{H}_3\text{N-BH}_3$

A continuación se describe un experimento típico de desulfuración en proporciones estequiométricas en presencia de amonioborano: en un reactor Parr® dentro de la caja seca se agregan en sólido los siguientes compuestos: $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ (**1**) (0.03g, $4.66 \cdot 10^{-5}$ mol), el DBT (0.017g, $9.32 \cdot 10^{-5}$) y el $\text{H}_3\text{N-BH}_3$ (0.0123g, $3.72 \cdot 10^{-4}$ mol), enseguida se agregan 15 mL de tolueno y se cierra el reactor, una vez fuera de la caja seca, éste se presuriza si es que se desea y se deja reaccionar por 3 días a la temperatura que se indique. El procedimiento al finalizar la reacción es el mismo que en el de la sección 7.2,

finalmente la disolución obtenida se inyecta para la posterior cuantificación de los productos por GC-MS.

7.4 Experimentos de desulfuración de dibenzotiofeno en presencia de $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$

Para los experimentos realizados en presencia de $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$ se realizó lo siguiente: Dentro de la caja seca se carga un Schlenk con válvula V-Young y en sólido se agrega el precursor $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ (**1**) (0.02g, $3.11 \cdot 10^{-5}$ mol) y el DBT (0.0114g, $6.22 \cdot 10^{-5}$ mol), a continuación se agrega Et_3SiH (0.0361g, $3.11 \cdot 10^{-4}$ mol, 50 μL), posteriormente se adicionan 10 mL de THF y finalmente se agregan 5 mL de H_2O la cual es destilada y deoxigenada previamente. En el caso de los experimentos a los que se agrega PTSA (ácido p-toluensulfónico: 0.0213g, $1.244 \cdot 10^{-4}$ mol) este se agrega hasta el final del resto de los reactivos, una vez fuera, el Schlenk se coloca en un baño de aceite a temperatura controlada y se deja reaccionar por 3 días, al término de ese tiempo se da tratamiento a la disolución resultante de la misma forma que en la sección 7.2 para que una vez hecho esto, se cuantifiquen los productos por CG-MS.

7.5 Experimentos de desulfuración de dibenzotiofeno en presencia de $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$

Dentro de la caja seca se carga un Schlenk con válvula V-Young, con los siguientes compuestos $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ (**1**) (0.02g, $3.11 \cdot 10^{-5}$ mol) y el DBT (0.0114g, $6.22 \cdot 10^{-5}$ mol), posteriormente se adiciona el NaBH_4 (0.007g, $1.866 \cdot 10^{-4}$ mol), cabe mencionar que todos los reactivos se agregan en sólido para que no comience la reacción antes de tiempo, posteriormente se agregan 7.5 mL de tolueno y enseguida se adicionan 7.5 mL de MeOH, cuidando de

tapar rápidamente el Schlenk para evitar que el hidrógeno generado escape del sistema, de la misma forma que en la sección 7.4, una vez fuera de la caja el Schlenk se coloca en baño de aceite a temperatura controlada y se deja reaccionar por 3 días, al término de este tiempo, se da el mismo tratamiento a la disolución que en las secciones anteriores y se inyecta en el CG-MS para obtener la cuantificación de los productos.

7.6 Experimentos de desulfuración de dibenzotiofeno en presencia de MgH_2

En un reactor Parr ® dentro de la caja seca se agregan los siguientes reactivos en sólido: $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ (**1**) (0.02g, $3.11 \cdot 10^{-5}$ mol), DBT (0.0114g, $6.22 \cdot 10^{-5}$ mol) y MgH_2 (0.0163g, $6.22 \cdot 10^{-4}$ mol) posteriormente se agregan 15 mL de tolueno y se cierra el reactor, una vez fuera de la caja el reactor se lleva a 120°C y se deja reaccionar por 3 días, al término de este tiempo se abre el reactor y se da tratamiento a la mezcla de reacción de la misma forma que en la sección 7.2, la disolución se deja concentrar y posteriormente se inyecta para obtener el porcentaje de conversión.

7.7 Reactividad del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ con MeOH

En un tubo de RMN con válvula V-Young, dentro de la caja seca, se agrega el compuesto $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ (**1**) (0.02g, $3.11 \cdot 10^{-5}$ mol) en 0.5 mL de C_6D_6 , posteriormente se agregan 4 μL de MeOH ($3.16 \cdot 10^{-3}$ g, $9.90 \cdot 10^{-5}$ mol) y la mezcla adquiere una coloración ámbar, una vez fuera de la caja, el tubo se deja en agitación a temperatura ambiente por 17 horas y se lleva a RMN para poder obtener los espectros ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ${}^1\text{H}$.

8. REFERENCIAS

8. REFERENCIAS

¹(a) Sánchez-Delgado, R.A. *Organometallic Modelling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*, King, R.B. Ed. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2002.

(b) Kabe T., Ishihara A., Qian W., *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation: Chemistry and Engineering*, Kodansha & Ed Wiley-VCH, Tokyo, 1999, p. 1-10.

² (a) Environmental Protection Agency:

<http://www.epa.gov/acidrain/what/index.html>

(b) Environmental Protection Agency:

<http://www.epa.gov/acidrain/reducing/index.html>

(c) US Energy Information Administration:

<http://www.eia.doe.gov/oiaf/servicerpt/ulsd/chapter1.html>

(d) Petróleos Mexicanos <http://www.ref.pemex.com/octanaje/5evo.htm>

(e) WHO Regional Office for Europe, *Air Quality Guidelines*, 2nd. Ed., Copenhagen, 2000, Cap. 7, pp 1-5.

³ (a) Topsoe, H., Clausen, B. S. and Massoth, F. E., *Hydrotreating Technology, Catalysis, Science and Technology*, Vol.11, eds J. R. Anderson and M. Boudart, Vol. 11, Springer, Berlin, 1996.

- (b) Landau M.V. *Catalysis Today*, 1997, 36, 393-429
- ⁴ (a) Martino G., Courty P., Marcilly C., In *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Vol 6.,p 1801-1818
- (b) Prins R. In *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Vol 6, 1908-1928., Second Edition, Ertl G., Knözinger H., Schüt F., Weitkamp J., Eds; Wiley-VCH, Weinheim, 2008
- (c) Ashrafi M., Pfeifer C., Pröll T., Hofbauer H., *Energy & Fuels* 2008, 22, 4190–4195.
- ⁵ Instituto Mexicano del Petróleo <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>
- ⁶Angelici R., *J. Acc of Chem. Res.*, 1988, 21, 11, 387-394
- ⁷ (a) Topsoe H., Gates B. C., *Polyhedron*, 1997, 16, 18, 3213-3217
- (b) Meille V., Schulz E., Lemaire M., Vrinat M., *J. of Cat.*, 1997, 170, 29-36.
- (c) Sun Y., Prins R., *J. of Cat.*, 2009, 267, 193-201.
- (d) Wang H., Prins R., *J. of Cat.*, 2009, 264, 31-43.
- ⁸ (a) Elschenbroich C., Salzer A., *Organometallics: A concise introduction*, 2nd. Ed, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1992, p. 411.
- (b) Bianchini C., Meli A., *Acc. of Chem. Res.*, 1998, 31, 109-116
- ⁹ (a) Dullaghan C. A., Sun S., Carpenter G. B., Weldon B., Sweigart D. A. , *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 2, 212-214.
- (b) Reynolds M., Guzei I., Angelici R. J., *Inorg. Chem.* 42 (7) 2191-2193.

(c) Churchill G. D., Bridgewater M. B., Parkin G., *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 178-179.

¹⁰ Ogilvy A. E., Draganjac M., Rauchfuss T. B., Wilson S. R., *Organometallics*, 1998, 7, 5, 1171-1177

¹¹ Planas J. G., Hirano M., Komiya S., *Chem. Commun.*, 1999, 1793-1794

¹² Jones W.D., Dong L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 559-564

¹³ (a) Bianchini, C., Jiménez M.V., Meli A., Moneti, S., Vizza F. Herrera V., Sánchez-Delgado R.A., *Organometallics* 1995, 14, 2342.

(b) Bianchini C., Casares J.A., Jimenez M.V., Meli A., Moneti S., Vizza F., Herrera V., Sánchez-Delgado R.A. *Organometallics* 1995, 14, 4850

¹⁴ (a) Bianchini C., Meli S., Moneti S., Vizza F., *Organometallics* 1998, 17, 2636-2645. (b) Zhang X., Dullaghan A., Watson E., Carpenter G., Sweigart D., *Organometallics* 1998, 17, 2067-2075.

(c) Dullaghan C., Zhang X., Greene D., Carpenter G., Sweigart D., *Organometallics* 1998, 17, 3316-3322.

(d) Li H., Carpenter G., Sweigart D. A., *Organometallics* 2000, 19, 1823-1825.

¹⁵ (a) Pizey J.S., *Synthetic Reagents*; Wiley: New York, 1974, Vol. 2, p 175

(b) Spera M. L., Harman W.D., *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 8843.

¹⁶ (a) Pecoraro T.A.; Chianelli, R.R., *J. Catal.* 1981, 67, 430.

(b) Vissers J. P.R., Groot C.K., van Oers E.M., de Boer V.H.J., Prins R., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1984, 93.

¹⁷ (a) Atesin T., Oster S., Skugrud K., Jones W.D., *Inorg. Chim. Act.* 2006, 359, 2798-2805.

(b) García J. J., Mann B. E., Adams H., Bailey N. A., Maitlis P. M., *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2179-2186.

(c) García J. J., Arevalo A., Montiel V., Del Río F., Quiroz B., Adams H., Maitlis P.M., *Organometallics* 1997, 16, 3216-3220.

¹⁸ Uddin J., Morales C. M., Maynard J. H., Landis C. R., *Organometallics* 2006, 25, 5566-5581.

¹⁹ Torres-Nieto J., Arevalo A., García J.J., *Inorg. Chem.* 2008, 47, 11429-11434

²⁰ Cloke G. N., Gibson V. C., Green M. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 2227-2229.

²¹ Wilke G., Jonas K., *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 1970 (9), 4, 312-313.

²² (a) Vicic D., Jones W. D., *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119(44), 10855-10856.

(b) Vicic D., Jones W. D., *Organometallics*, 1998, 17 (16), 3411-3413.

(c) Vicic D., Jones W.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(33), 7606-7617

²³ (a) Torres-Nieto J., Arévalo A., García-Gutiérrez P., Acosta-Ramírez A., García J.J., *Organometallics* 2004, 23, 4534-4536.

(b) Torres-Nieto J., Arévalo A., García J.J., *Organometallics* 2007, 26, 2228-2233

(c) Torres-Nieto J., García J.J., *J. of Organom. Chem.*, 2009, 694, 780-784.

²⁴ IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.

²⁵ March J., Smith B. M., *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. Ed. A Wiley-Interscience Publication, 5th. Ed., United States, 2001.

²⁶ Ebersson L., *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*; Springer: NY, 1987.

²⁷ (a) Ahmed F. A-M., *Reductions in Organic Synthesis: Recent advances and practical applications*, American Chemical Society, United States, 1996.

(b) Kaesz H.D., Saillant R.B., *Chemical Reviews*, 72 (3), 1972, 231-281.

(c) Stephens H. F., Pons V., Baker T., *Dalton Trans.*, 2007, 2613-2626

(d) Corey L. R., Ivancic M. T., Shane T. D., Carl E. A., Bowman R. C., Bellosta von Colbe M.J., Dornheim M., Bormann R., Huot J., Zidan R., Stowe A.C., Conradi M.S., *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 19784–19790

²⁸ (a) O'Connor C., Wilkinson G., *J. Chem. Soc. A*, 1968, 2665-2671.

- ²⁹ Flores-Gaspar A., Pinedo-González P., Crestani M.G., Muñoz-Hernández M., Morales-Morales D., Warsop B.A., Jones W.D., García J.J., *J. of Mol. Cat. A: Chem.*, 309, 2009, 1–11.
- ³⁰ Zerecero P., Jimenez I., Crestani M.G., Arévalo A., Barrios-Francisco R., García J.J., *App. Cat. A: Gen.*, 363, 2009, 230–234.
- ³¹ Barrios-Francisco R., García J.J., *Inorg. Chem.* 2009, 48, 386-393.
- ³² Jana P.P., Sarma R., Baruah J.B., *J. of Mol. Cat. A: Chemical*, 2008, 289, 57–60.
- ³³ (a) Iglesias L. A., Muñoz M., García J.J., *J. of Organom. Chem.*, 692, 2007, 3498–3507. (b) Iglesias L. A., García J.J., *J. of Mol. Cat. A: Chem.*, 298, 2009, 51–59.
- ³⁴ Hauptmann H., Walter W. F., *Chem. Rev.*, 63, 1962, 347.
- ³⁵ Arnold R. C., Lien A. P., Alm R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 72(2), 1950, 731-733.
- ³⁶ Alper H., *J. of Org. Chem.*, 40, 1975, 2694.
- ³⁷ Chor Chan M., Man Cheng K., Man Ho K., Tat Ng C., Man Yam T., Wang B.S.L., Yau Luh T., *J. Org. Chem.*, 53,19, 1988, 4466-4471.
- ³⁸ (a) Gadda G., *Biochem.*, 2008, 47, 13745–13753.
- (b) Deno N. C., Peterson H.J., Saines G. S., *Chem. Rev.*, 1960, 60 (1), pp 7–14.
- (c) Jing L., Guler L. P., Pates G., Kenttämää H., *J Phys. Chem. A*, 2008, 112, 9708-9715.

(d) Maytum H., Tavassoli B., Williams J., *Org. Lett.*, 2007, 9, 21, 4387-4289

(e) Pannetier N., Sortais J.B., Dieng P. S., Barloy L., Sirlin C., Pfeffer M., *Organometallics* 2008, 27, 5852–5859

(f) Blaser H.-U., Malan C., Pugin B., Spindler F., Steiner H., Studer M., *Adv. Synth. Catal.* 2003, 345, 103–151.

(g) Noyori R., Hashiguchi *Acc. Chem. Res.* 1997, 30, 97-102.

³⁹ (a) Lurie Ju., *Handbook of Analytical Chemistry*, tr. from the russian by Nicholas Bobrov, Mir Publishers, Moscú, 1975, 300-313p.

(b) Stroyuk A. L., Granchak V.M., Kuchmii S. Ya, *Theo. and Exp. Chem.*, 2001, 37, 3, 174-179.

⁴⁰ David R. Lide, *CRC Handbook of chemistry and physics: a ready reference book of chemical and physical data*, Boca Raton, Florida: CRC, 2008, 89th ed.

⁴¹ Crestani M. G., García J. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 18066-18073.

⁴² (a) Weissman H., Shimon L. J. W., Milstein D., *Organometallics* 2004, 23, 3931-3940.

(b) Alami M., Amatore C., Bensalem S., Choukchou-Brahim A., Jutand A., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 26752-2681.

(c) Süss-Fink G., Soulié J.M., Rheinwald G., Stoeckli-Evans H., Sasaki Y., *Organometallics* 1996, 15, 3416-3422.

⁴³ (a) Douglas T.M., Chaplin A.B., Weller A.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 14432–14433.

(b) Keaton R.J., Blacquiere J.M., Baker R.T., *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 1844-1845.

⁴⁴ Chen J., Angelici R., *Organometallics* 1990, 9, 849-852.

⁴⁵ Miller N. E., *Sulfur containing boron compounds*, United States Patent Office, Patent No. 3 314 990, 1967.

⁴⁶ Shannon M.L., European Patent Office: Patente No. EP0090926, 1983

9. ANEXO

9. ANEXO

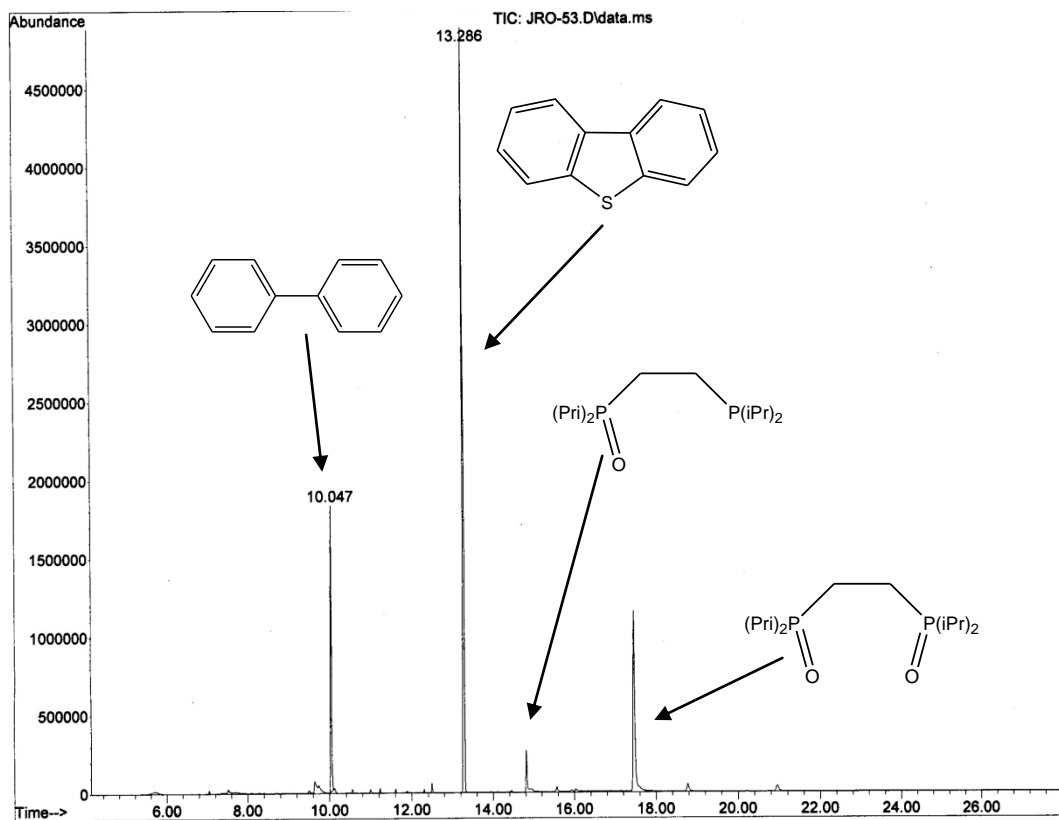


Figura 9.1 Cromatograma de reacción de desulfuración de DBT en presencia del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$, MeOH/Tolueno y 250 psi de H_2

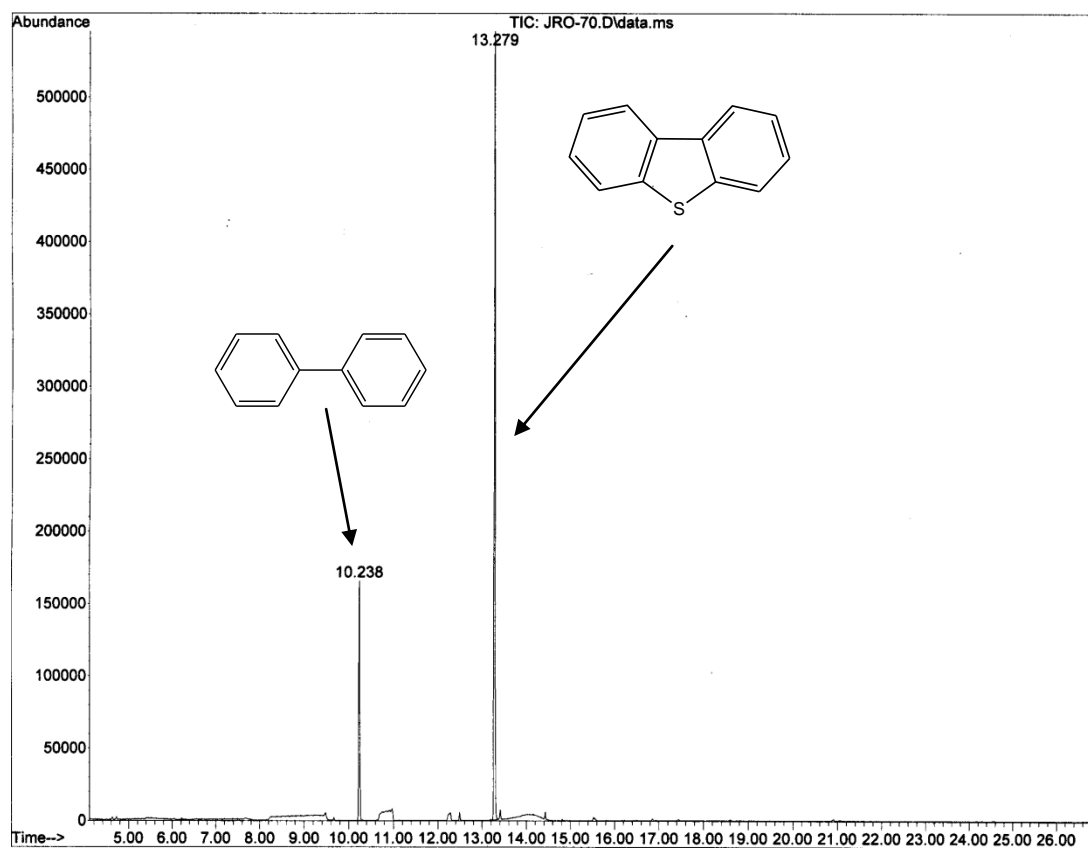


Figura 9.2 Cromatograma de reacción de desulfuración de DBT en presencia del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ y NH_3BH_3

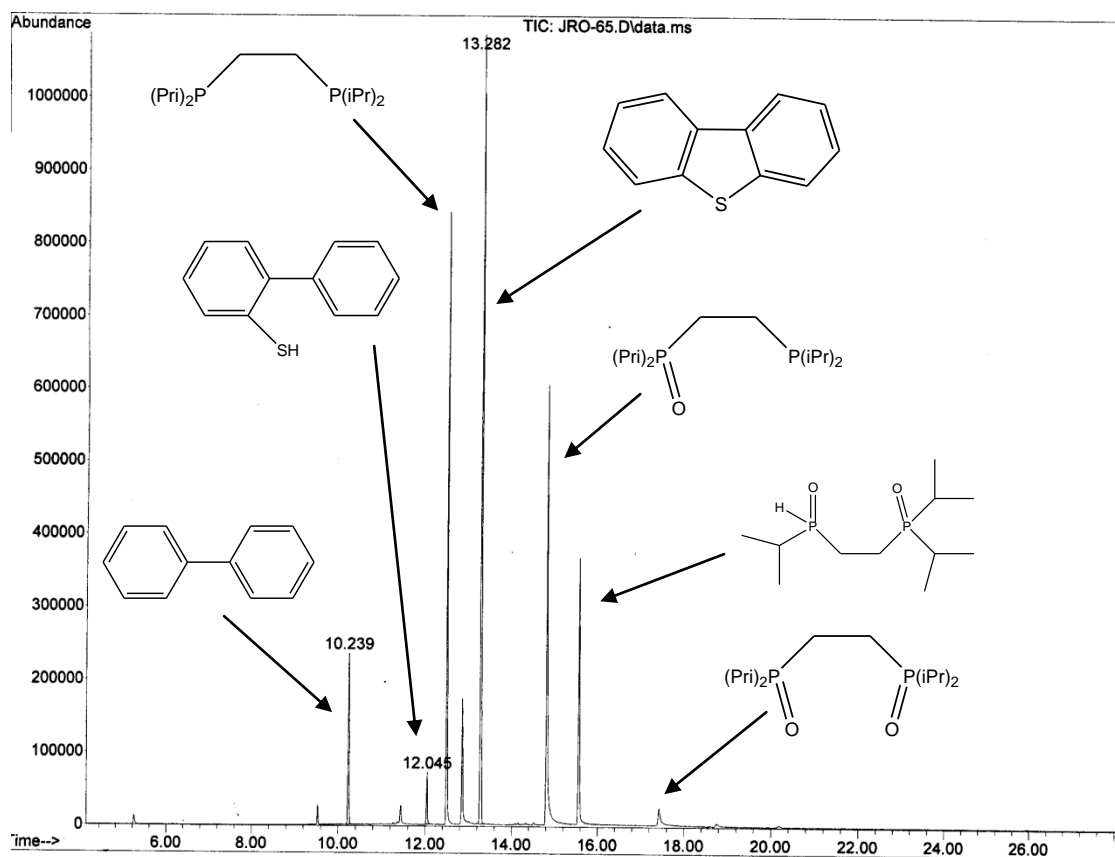


Figura 9.3 Cromatograma de reacción de desulfuración de DBT en presencia del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ y el sistema $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$

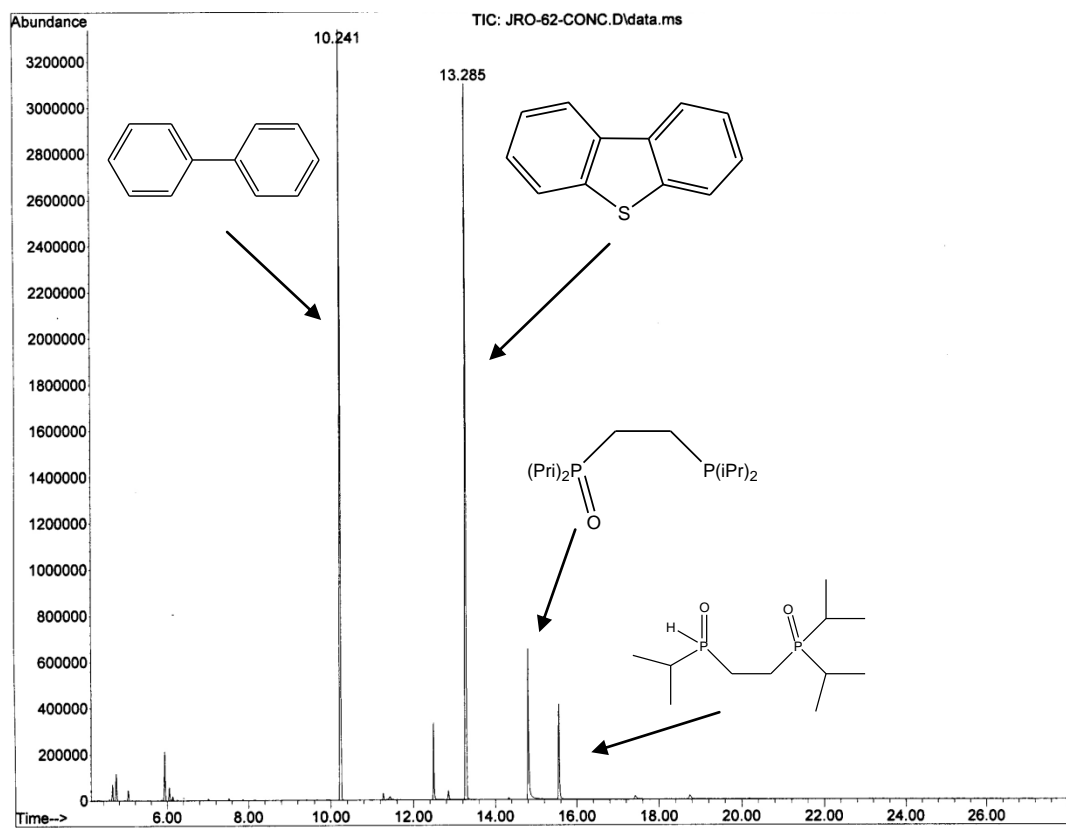


Figura 9.4 Cromatograma de reacción de desulfuración de DBT en presencia del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ y el sistema $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$

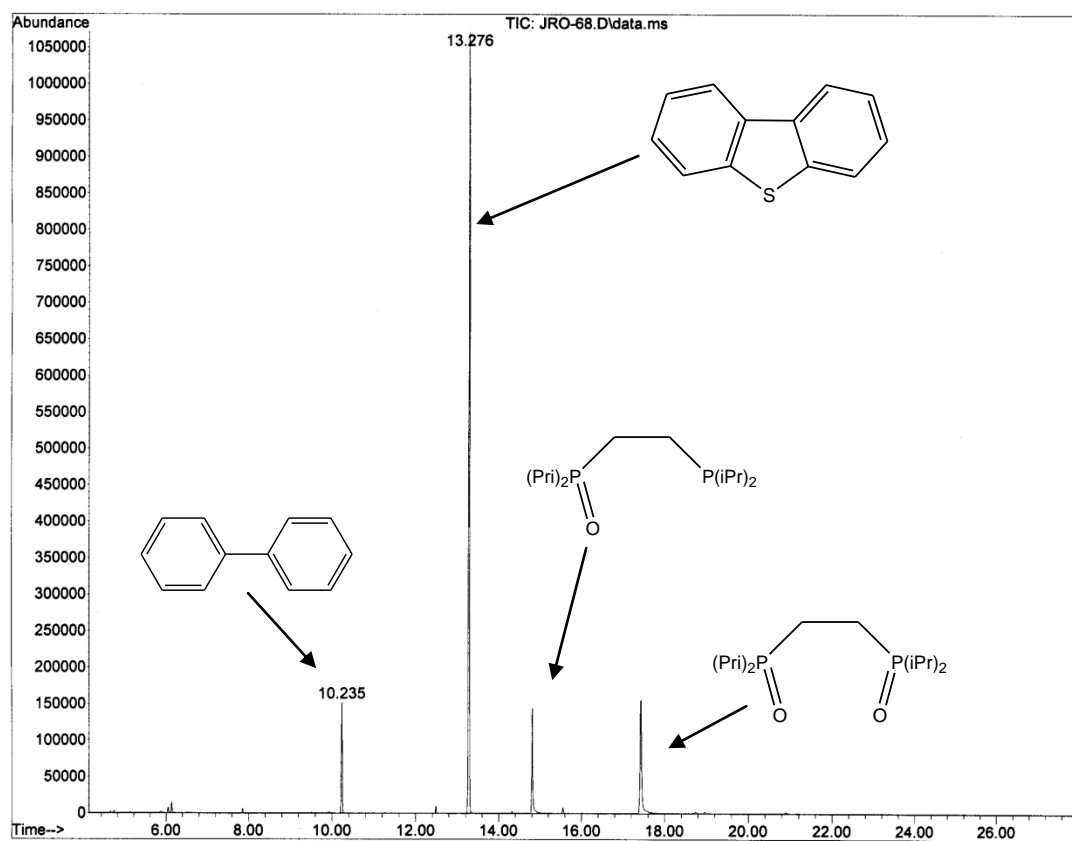


Figura 9.5 Cromatograma de reacción desulfuración de DBT en presencia del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ y MgH_2

File : D:\1\DATA\Jon\JRO-65.D
Operator : Jon
Acquired : 25 Sep 2009 20:08 using AcqMethod GRIS-JON1.M
Instrument : GCMS
Sample Name: JRO-65
Misc Info : [Ni(dippe) (m-H)]2+2DBT+10Et3SiH+4SO3H THF/H2O
Vial Number: 1

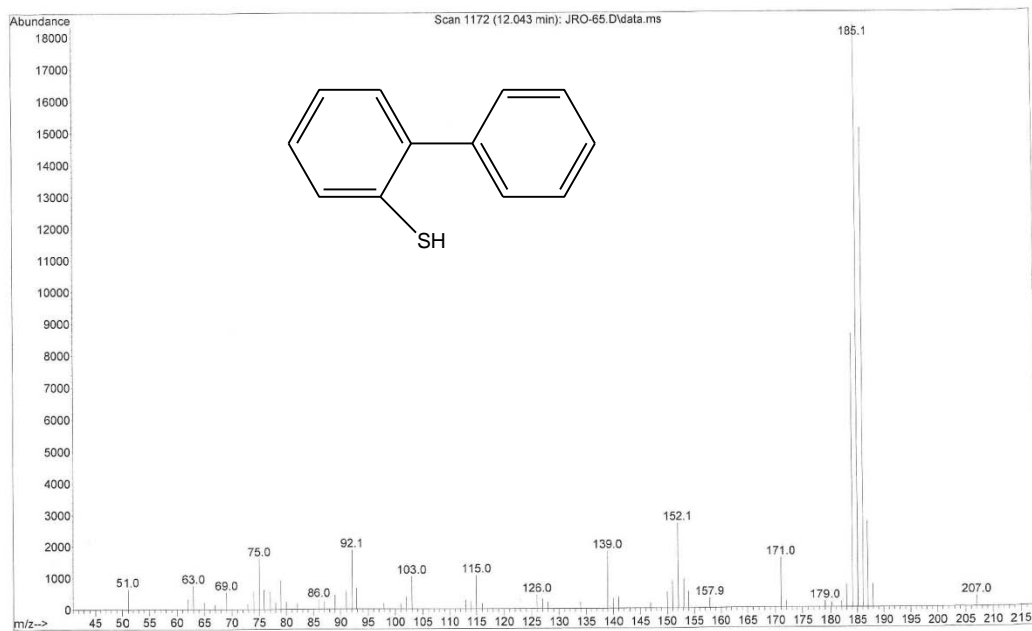


Figura 9.6 Espectro de masas del compuesto bifenil-2-tiol

File :D:\1\DATA\Jon\JRO-65.D
Operator : Jon
Acquired : 25 Sep 2009 20:08 using AcqMethod GRIS-JON1.M
Instrument : GCMS
Sample Name: JRO-65
Misc Info : [Ni(dippe) (m-H)]2+2DBT+10Et3SiH+4SO3H THF/H2O
Vial Number: 1

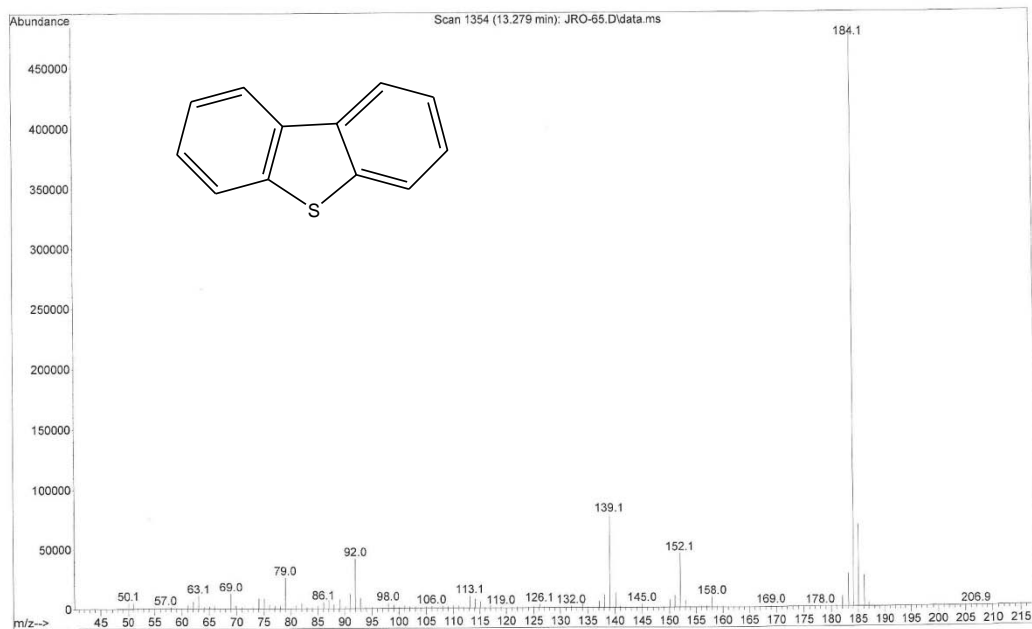


Figura 9.7 Espectro de masas del compuesto dibenzotiofeno

File :D:\1\DATA\Jon\JRO-65.D
Operator : Jon
Acquired : 25 Sep 2009 20:08 using AcqMethod GRIS-JON1.M
Instrument : GCMS
Sample Name: JRO-65
Misc Info : [Ni(dippe) (m-H)]₂+2DBT+10Et₃SiH+4SO₃H THF/H₂O
Vial Number: 1

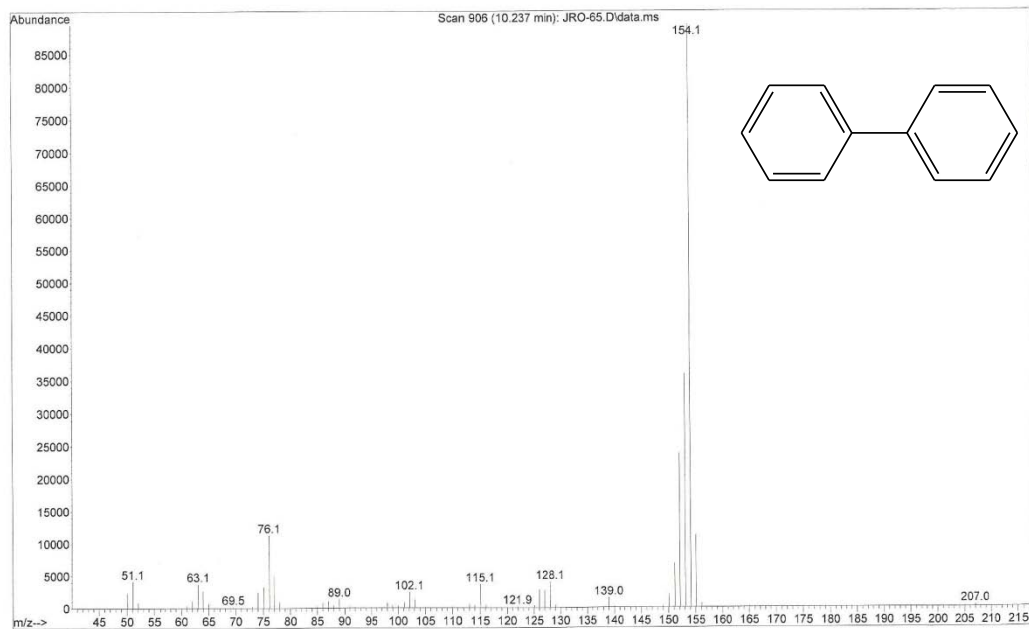


Figura 9.8 Espectro de masas del compuesto bifenilo.