

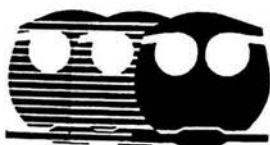


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

REACTIVIDAD DE CUMULOS METÁLICOS $[M_3(CO)_{12}]$ DE Fe,
Ru, Os COMO MODELOS EN HDS PROFUNDA

T E S I S
PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
JOSE ALBERTO OVIEDO FORTINO



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

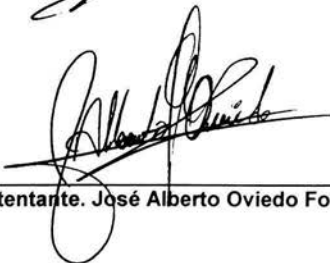
Presidente	Profa. Graciela Muller Carrera
Vocal	Prof. José Federico Del Rio Portilla
Secretario	Prof. Juventino García Alejandre
1er. Suplente	Prof. Jorge Morgado Moreno
2do. Suplente	Profa. Rosa Isela Del Villar Morales

sitio donde se desarrollo el tema

Laboratorio 304, 3er. piso . Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
Facultad de Química.



Asesor: Juventino García Alejandre.



Sustentante. José Alberto Oviedo Fortino.

A mis Abuelos María Hernández (por su infinito amor), José Fortino (que a pesar de no haberlo conocido siempre lo llevo conmigo).

A mi Madre Emilia Fortino Hernández que con sacrificios, abnegación y cariño logro lo impensable, A mi Padre Pedro Oviedo Zuñiga por enseñarme a trabajar. A mis hermanos; Pedro José (donde quiera que se encuentre), Carlos, Leonel, Dulce Cristal y Jonathan (por todo su apoyo, cariño y comprensión). Especialmente para mi sobrina Karen Josselin por regresarme la esperanza y la alegría, y para el futuro nuevo integrante de la familia, que sirva de ejemplo para ambos.

A mis Abuelos Juana Zuñiga por su resistencia a lo adverso y Pedro Oviedo por su ejemplo de vida.

A mi segunda Madre Margarita Cerón Nequiz y su esposo Luis Cerda Espinoza, por acogerme en su familia cuando más necesite.

A Juventino García Alejandre que cuando llegue por primera vez no me negó la oportunidad, por sus consejos, su guía y su paciencia, que junto a su esposa Alma Arévalo compartieron mis sueños.

“Me dormí y soñé que la vida era bella, desperté y comprendí que la vida era un deber”

Ellen Hopper

A mis amigos de generación Ernesto Sánchez Mendóza, Juan Borcegui Rubio, Alfredo Palomino, Miguel Carcámo, Guillermo Peralta, Adriana Noemi, Nadia , Arturo Alba, Manolo, Berenice Sánchez, Elisa Arévalo, Paul, Isis Claudette Romero, Occiel, Catalina, Jorge, la lista es interminable y para no dejar a nadie fuera. A todos por su amistad y apoyo incondicional.

A mis colegas del Laboratorio 304; Graciela Picazo, Maira Hernández, Alexander Chehata, Norma, Alma Arévalo, Gerardo Barón, Jorge Morgado, Virginia Montiel, Alberto Acosta, Paul , Jorge Torres, Mi brother Marco Gianni Crestani, y mi tutor Juventino García, por mostrarme que la Química no solo es reacciones, si no que con dedicación, esfuerzo, trabajo, puede llegar a ser tan interesante, productivo y divertido como uno quiera.

A Sandra González Góngora (Ilusión), Viridiana González Avila (Ternura), Erika Martínez Coría (Esperanza), Anabel Henández (Pasión).

No hay cosa que avive más el amor que el temor de perder al ser amado.

Francisco Quevedo

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud, al Dr. Juventino García Alejandre por su tutoría, y comentarios para realizar este trabajo.

Quiero Agradecerles al Dr. Federico del Río y al Dr. David Morales por sus comentarios.

Agradecer a la USAI, en especial a Margarita por los espectros de masas y Oscar por los espectros de resonancia.

El hombre encuentra a Dios detrás de cada puerta que la ciencia logra abrir.

Albert

Einstein

El Vencedor y el Perdedor

1. Cuando un vencedor comete un error, dice: *"Yo me equivoque!"*

Quando un perdedor comete un error, dice: *"No fue mi culpa."*

2. Un vencedor trabaja duro y tiene mas tiempo.

Un perdedor está siempre *"muy ocupado"* para hacer lo que es necesario.

3. Un vencedor enfrenta y supera los problemas.

Un perdedor da vueltas y nunca consigue resolverlos.

4. Un vencedor se compromete.

Un perdedor hace promesas.

5. Un vencedor dice: *"Yo soy bueno, sin embargo no tan bueno como me gustaría ser."*

Un perdedor dice: *"Yo no soy tan malo como tantos otros."*

6. Un vencedor escucha, comprende y responde.

Un perdedor solo espera una oportunidad para hablar.

7. Un vencedor respeta aquellos que son superiores a el y trata de aprender algo con ellos.

Un perdedor resiste aquellos que son superiores a el y trata de encontrar sus defectos.

8. Un vencedor se siente responsable por algo mas que solo su trabajo.

Un perdedor no colabora y siempre dice: *"Yo solo hago mi trabajo."*

9. Un vencedor dice: *"Debe haber una mejor forma de hacerlo ..."*

Un perdedor dice: *"Esta es la forma que siempre lo hicimos."*

10. Un vencedor comparte este mensaje con los amigos...

Un perdedor lo guarda para si mismo porque no tiene tiempo...

Ama, Perdona y Olvida. Decide que persona eres en tu vida y muchas cosas se solucionarán.

José Alberto Oviedo Fortino

INDICE

Portada	i
Jurado	ii
Indice	iii
Abreviaturas	v
0.-OBJETIVOS	1
1.-INTRODUCCION	2
HIPÓTESIS	6
2.-MARCO TEORICO	7
2.1.-MOLECULAS AZUFRADAS PRESENTES EN EL PETROLEO	7
2.2.- FORMAS DE COORDINACIÓN	8
2.3.-HIDROGENACIÓN DE TIOFENOS	10
2.4.-HIDROGENOLISIS DE TIOFENOS	11
2.5.-TIOMETALACICLOS	13
2.6.- CÚMULOS COMO MODELOS EN HIDRODESULFURACIÓN (HDS)	19
2.7.-HDS EN FASE HETEROGENEA	20
3.-ANTECEDENTES CON CÚMULOS METALICOS	23
3.1.-TIOFENOS	23
3.2.-SULFONAS	32
3.3-APLICACIONES DE LAS SULFONAS	35
4.- ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
REACTIVIDAD DE CUMULOS FRENTE A TIOFENOS	37
HIERRO	37
4.1.-REACTIVIDAD DE $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBT	37
RUTENIO	
4.2.- REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON 2-MeBT	38
4.3.- REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON 3-MeBT	41
4.4.- REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBT	44
4.5.-REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_2(\eta^4\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5]$ en hidrogenación	54
4.6.- REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON 4-MeDBT	57
4.7.- REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON 4,6-Me ₂ DBT	59
4.8.- REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBT FOTOQUIMICA	61
OSMIO	
4.9.- REACTIVIDAD DE $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBT	63
4.10.- REACTIVIDAD DE $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{12}]$ CON DBT	64
REACTIVIDAD DE CUMULOS FRENTE A SULFONAS	67
HIERRO	
4.11.-REACTIVIDAD DE $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBTO ₂ TÉRMICA	67
4.12.-REACTIVIDAD DE $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBTO ₂ FOTOQUIMICA	68
RUTENIO	
4.13.-REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBTO ₂ TÉRMICA	68
4.14.-REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON 4-MeDBTO ₂ TÉRMICA	71
4.15.-REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON 4,6-Me ₂ DBTO ₂ TÉRMICA	72
OSMIO	
4.16.-REACTIVIDAD DE $[\text{Os}_3\text{CO}]_{12}]$ CON DBTO ₂ TÉRMICA	74
5.-PARTE EXPERIMENTAL	75
5.1.-MATERIALES Y METODOS	75
ORGANICOS	
5.2.-PREPARACIÓN DE DIBENZOTIOFENOS Y SULFONAS DERIVADAS	76
5.2.1.-SINTESIS DE 4-MeDBT	76

5.2.2.-SINTESIS DE 4,6-Me ₂ DBT	78
5.2.3.-SINTESIS DE 2-MeBT	79
5.2.4.-PREPARACION DE SULFONAS DE DBT, 4-MeDBT, 4,6-Me ₂ DBT	81
5.3 PREPARACIÓN DE CÚMULOS METALICOS	83
5.3.1 SINTESIS DE [Ru ₃ (CO) ₁₂]	83
5.3.2 SINTESIS DE [Os ₃ (CO) ₁₂]	86
5.3.3 SINTESIS DE [Os ₃ H ₂ (CO) ₁₂]	87
5.3.4.- SINTESIS DE [Os ₃ (CO) ₁₀ (CH ₃ CN) ₂] FOTOQUIMICA	89
5.3.4.- SINTESIS DE [Os ₃ (CO) ₁₀ (CH ₃ CN) ₂] TÉRMICA	89
5.4.-REACTIVIDAD DE CUMULOS FRENTE A DIBENZOTIOFENOS	90
HIERRO	
5.4.1.-REACTIVIDAD DE [Fe ₃ (CO) ₁₂] CON DBT TÉRMICA	90
RUTENIO	
5.4.2.-REACTIVIDAD DE [Ru ₃ (CO) ₁₂] CON 2-MeBT TÉRMICA	90
5.4.3.-REACTIVIDAD DE [Ru ₃ (CO) ₁₂] CON 3-MeBT TÉRMICA	91
5.4.4.1.-REACTIVIDAD DE [Ru ₃ (CO) ₁₂] CON DBT TÉRMICA	92
5.4.4.2.-REACTIVIDAD DE [Ru ₃ (CO) ₁₂] CON DBT FOTOQUIMICA	95
5.4.5.-REACTIVIDAD DE [Ru ₃ (CO) ₁₂] CON 4-MeDBT TÉRMICA	95
5.4.6.-REACTIVIDAD DE [Ru ₃ (CO) ₁₂] CON 4,6-Me ₂ DBT TÉRMICA	96
OSMIO	
5.4.7.-REACTIVIDAD DE [Os ₃ (CO) ₁₂] CON DBT TÉRMICA	97
5.4.8.-REACTIVIDAD DE [Os ₃ (CO) ₁₂] CON DBT FOTOQUIMICA	97
5.4.9.-REACTIVIDAD DE [Os ₃ H ₂ (CO) ₁₀] CON DBT TÉRMICA	98
5.5.-REACTIVIDAD DE CUMULOS FRENTE A SULFONAS	98
HIERRO	
5.5.0.-REACTIVIDAD DE [Fe ₃ CO] ₁₂ EN (CH ₃ CN)	98
5.5.1.-REACTIVIDAD DE [Fe ₃ (CO) ₁₂] CON DBTO ₂ TÉRMICA	99
RUTENIO	
5.5.2.-REACTIVIDAD DE [Ru ₃ (CO) ₁₂] CON DBTO ₂ TÉRMICA	99
5.5.3.-REACTIVIDAD DE [Ru ₃ (CO) ₁₂] CON DBTO ₂ TÉRMICA CUANTIFICACIÓN	99
5.5.4.-REACTIVIDAD DE [Ru ₃ (CO) ₁₂] CON 4-MeDBTO ₂ TÉRMICA	100
5.5.5.-REACTIVIDAD DE [Ru ₃ (CO) ₁₂] CON 4,6-Me ₂ DBTO ₂ TÉRMICA	100
OSMIO	
5.5.6.-REACTIVIDAD DE [Os ₃ (CO) ₁₂] CON DBTO ₂ TÉRMICA	101
5.6.-REACCIONES DE HIDROGENCIÓN	101
5.6.1.-REACCION DE HIDROGENACIÓN DE [Ru ₂ (η ⁴ η ² -C ₁₂ H ₈)(μ ¹ -CO)(CO) ₅]	101
5.6.2.-REACCION DE HIDROGENACIÓN DE [Ru ₃ (η ⁶ η ² η ² -C ₉ H ₈)(CO) ₈] (5)	102
5.6.3.-REACCION DE HIDROGENACIÓN DE [Ru ₃ (η ⁶ η ² η ² -C ₉ H ₈)(CO) ₈] (7)	102
6.-CONCLUSIONES	103
7.-BIBLIOGRAFÍA	104

Abreviaturas

T	tiofeno
BT	benzotiofeno
DBT	dibenzotiofeno
4-MeDBT	4-metildibenzotiofeno
4,6-Me ₂ DBT	4,6-dimertildibenzotiofeno
DBTO ₂	Dibenzotiofeno sulfona
4-MeDBTO ₂	4-metildibenzotiofeno sulfona
4,6-Me ₂ DBTO ₂	4,6-dimertildibenzotiofeno sulfona
(ϕ - ϕ)	bifenilo
Pf	Punto de fusión
η^5 -CP*	η^5 -C ₅ Me ₅
EtOH	etanol
Atm	atmósfera
Psi	Libras por pulgada cuadrada
HDS	Hidrosulfuración
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México
PEMEX	Petróleos Mexicanos
SO ₂	Dióxido de azufre
SO ₃	Trióxido de azufre
PM _{2.5}	Partículas menores a 2.5 micras
ppm	Partes por millón
Å	Amstrong
IR	Espectroscopía de infrarrojo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Rx	Referida a rayos x de monocristal
GC-Ms	Cromatografía de gases masas
Ms	Espectroscopía de masas
COSY	Correlated Spectroscopy; Experimento de RMN para observar correlaciones a 3 enlaces de distancia ¹ H- ¹ H
CVD	Depósito químico de vapor
ICCT	International Clean Transport Council; Consejo internacional para el transporte limpio

OBJETIVOS

- Estudiar la reactividad de cúmulos metálicos como modelo de activación de moléculas de tiofeno que presentan bajos rendimientos en HDS.

- Explorar la reactividad de cúmulos metálicos trinucleares $[M_3(CO)_{12}]$ de Fe, Ru y Os, frente a moléculas poco reactivas como DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me₂DBT.

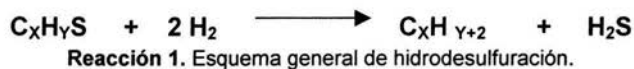
- Explorar la reactividad de las sulfonas derivadas de los tiofenos anteriores.

- Tratar de elucidar que tipo de ruta mecanística se lleva a cabo.

1.-INTRODUCCIÓN

1.1-REACCION DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS).

El petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, entre ellos existe una pequeña cantidad de compuestos azufrados, sin embargo la presencia de este tipo de compuestos disminuye la calidad del crudo. La reacción por medio de la cual se elimina el azufre del petróleo se conoce como reacción de hidrodesulfuración (HDS) (ver reacción 1).



Industrialmente el petróleo crudo es tratado con H_2 a altas presiones (150-3000 psi) con catalizadores heterogéneos (generalmente sulfuros de Co, Ni, Mo ó W soportados en Al_2O_3) a altas temperaturas (500-800°C) para remover la mayor parte de estas impurezas. Siendo importante este proceso para países como México con grandes reservas de petróleo pesado, el cual habitualmente contiene altas cantidades de compuestos azufrados.

Son sometidos a éste proceso millones de barriles de petróleo crudo diariamente, eliminando las moléculas azufradas de los combustibles, de lo contrario al ser quemados generan óxidos de azufre (SO_2 y SO_3), que en la atmósfera reaccionan con el agua generando la lluvia ácida. Otra razón importante para llevar a cabo esta reacción, es para evitar el envenenamiento de los catalizadores metálicos utilizados en la reformación del petróleo.¹

Uno de los factores importantes para establecer el precio de una mezcla de crudo es el contenido de compuestos azufrados. En particular, el crudo Maya (uno de los tipos de crudo que produce México) contiene una elevada cantidad de azufre, en la medida en que mejoren los procesos de HDS, el petróleo mexicano podría cotizarse a un mejor precio.

Las especificaciones para las gasolinas en Europa y Estados Unidos de América han disminuido las cantidades permitidas de azufre a menos de 0.4% a partir del año 2000, requiriendo desarrollar nuevas tecnologías.

Actualmente el contenido de azufre de las gasolinas utilizadas en el Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) es de 390 y 220 ppm para la gasolina Magna y Premium respectivamente. Sin embargo el nuevo programa del gobierno, para el mejoramiento de la calidad del aire del Valle de México plantea que a partir del 2006 se comercialice la gasolina Premium con 50 ppm y la Magna con 300 ppm. Para poder cumplir con dichos requerimientos, PEMEX deberá producir nuevas gasolinas, para lo cual requiere una inversión de tres mil millones de dólares.² Dichos niveles son por mucho menos estrictos a los establecidos en USA para el 2006.³

Aunque se conoce la mejora en el proceso de HDS con metales como Rh, Ru, Ir y Os; industrialmente no se usan por los altos costos de estos metales. Los catalizadores industriales funcionan bien en las condiciones de reacción utilizadas comúnmente, eliminando la mayor parte de los compuestos organoazufrados aromáticos como son el

tiofeno (T) y benzotiofeno (BT), no así para el caso de dibenzotiofeno (DBT) y sus alquil derivados que tienen un bajo rendimiento en la reacción de hidrodesulfuración.⁴

La emisión de óxidos de azufre forma partículas finas ($PM_{2.5}$) que son causantes de los efectos adversos en la salud. El SO_2 paraliza los cilios del tracto respiratorio, irritan las mucosas del tracto respiratorio, dando entrada a las partículas suspendidas, llegando a ocasionar enfermedades crónicas del sistema respiratorio, como bronquitis o enfisema pulmonar, daños irreversibles en los tejidos e incluso la muerte.⁵

En estudios hechos por ICCT en 50 ciudades del mundo incluyendo la Ciudad de México, se ha señalado la asociación existente entre la contaminación por dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, partículas suspendidas, monóxido de carbono, ozono e hidrocarburos, con enfermedades cardiovasculares, respiratorias severas y muertes prematuras, debido a que casi el 80% de los días en las ciudades se exceden las normas mínimas oficiales de calidad del aire. Por tanto, es importante que el mercado mexicano tenga una transición hacia el uso universal de combustibles llamados "cero azufre". Los impedimentos tecnológicos y financieros de PEMEX hacen que el panorama no sea muy alentador, ya que prevén la introducción paulatina de combustibles de bajo azufre (30 ppm) hasta el año 2012, aproximadamente 6 años después que en Estados Unidos, Canadá y la Unión Europea. En estos países se han establecido incentivos fiscales para que se produzcan este tipo de combustibles, en México la situación es muy distinta.⁶

Por lo anterior científicos destacados como el premio Nobel Dr. Mario Molina sugiere que la producción de combustibles llamados "cero azufre" en México es una medida costosa pero efectiva, que producirá mejoras inmediatas en la calidad del aire que respiramos y en la salud de los ciudadanos, siempre que se aplique como una parte estratégica integrada para un aire limpio.⁷

Para el desarrollo de nuevos catalizadores se ha trabajado desde distintas perspectivas, Algunas de ellas son estudios de caracterización de intermediarios en las condiciones de un reactor industrial, estudios de las interacciones de tiofenos en superficies metálicas, o el modelaje en fase homogénea de las reacciones que ocurren en el reactor. Estos últimos estudios han permitido realizar investigación de reactividad y proponer mecanismos de reacción. Algunos de estos estudios establecen la importancia de la presencia de más de un centro metálico en la reacción de HDS.

El presente trabajo de tesis intenta contribuir al modelaje de la reacción de HDS, estudiando la reactividad de los dibenzotiofenos, metildibenzotiofenos, además de las sulfonas de dichas moléculas en presencia de un cúmulo metálico que contenga metales activos en HDS.

HIPÓTESIS

Es probable que los cúmulos metálicos del tipo $[M_3(CO)_{12}]$ de Fe, Ru y Os reaccionen con DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me₂DBT esperándose una menor reactividad en el enlace C-S, al aumentar el número de metilos en el dibenzotiofeno.

En el caso de la reactividad de las sulfonas correspondientes, se espera un aumento importante en reacciones de apertura del enlace C-S.

2.-MARCO TEÓRICO.

2.1-MOLECULAS AZUFRADAS PRESENTES EN EL PETRÓLEO

El petróleo crudo en general contiene una gran variedad de compuestos azufrados⁸, como son tioles (RSH), tioéteres (RSR') y disulfuros (RSSR'). A todos estos compuestos se les elimina el azufre con muy buenos rendimientos en el proceso industrial de HDS. Sin embargo, la efectividad del catalizador disminuye para los heterociclos que son estabilizados por un anillo aromático, como son el tiofeno (T), benzotiofeno (BT) y dibenzotiofenos (DBT) (ver figura 2.1.1). La efectividad de la reacción de HDS con algunos de los metil derivados de estos compuestos aromáticos es muy baja ó prácticamente nula⁹. Los bajos rendimientos en la reacción han hecho que los tiofenos y sus metil-derivados sean utilizados tanto en el estudio del mecanismo de la reacción, como en la búsqueda por aumentar el rendimiento de la reacción con estos compuestos, para lo cual se han utilizado diversos metales.

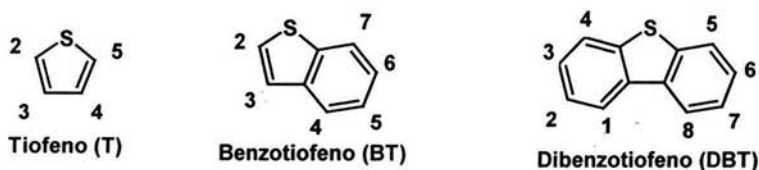


Figura 2.1.1 Algunas de las moléculas azufradas aromáticas presentes en el petróleo.

2.2-FORMAS DE COORDINACIÓN DE TIOFENOS

Como antes se mencionó, los catalizadores utilizados en la reacción de HDS resultan fundamentales en el rendimiento de la reacción. El catalizador que se utiliza en la industria consiste en una mezcla de sulfuros de Mo, Co o Ni. La forma en que el centro metálico interactúa con la molécula tiofénica ha sido estudiada, encontrándose diversas formas de coordinación de los tiofenos.¹⁰ Algunas de estas formas de coordinación son: para el tiofeno a través del azufre ($\eta^1(S)$), a dos carbonos (η^2), a cuatro carbonos (η^4) o a todo el anillo (η^5). El BT se coordina ($\eta^1(S)$), a los carbonos (C₂-C₃) (η^2), a cuatro carbonos (C₄-C₇) del anillo bencénico (η^4)¹¹ o a todo el anillo bencénico (η^6). El DBT se coordina al azufre ($\eta^1(S)$), a cuatro carbonos (η^4) del anillo bencénico, o a los 6 carbonos de anillo bencénico (η^6), o en el caso de DBT que puede formar (η^6) a un anillo bencénico del DBT¹² (ver figura 2.2.1).

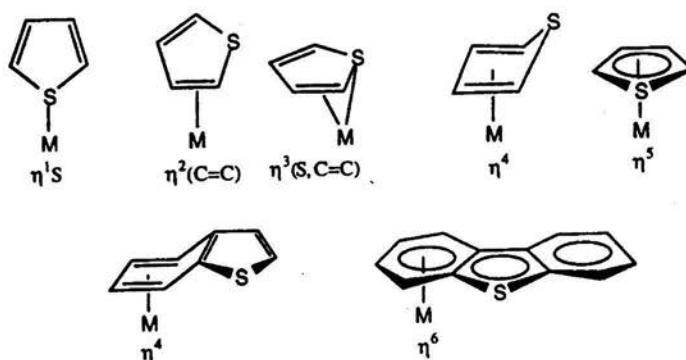


Figura 2.2.1 Algunas formas de coordinación para moléculas tiofénicas.

Diversos estudios han demostrado que la coordinación $\eta^1(S)$ a tiofenos es muy débil y en la mayoría de los complejos no es detectado ó no ocurre. Sin embargo, cuando se presenta este tipo de enlace se ha propuesto como una forma efectiva de activar la molécula tiofénica.¹³ Se ha visto que la tendencia de formar este tipo de enlaces entre cationes metálicos y moléculas tiofenicas es $T < BT < DBT$. La presencia de sustituyentes metílicos (electro-donadores) aumenta cierto tipo de reactividad.¹⁴

En forma general, se ha visto que la tendencia a coordinarse para el tiofeno aumenta a medida que aumenta la presencia de sustituyentes electro-donadores en la molécula. En estudios de desplazamiento con el sistema $[\eta^5CpRu(\eta^5-T)]^+$,¹⁵ se observa que la presencia de sustituyentes metilo favorece el desplazamiento del tiofeno por los metiltiofenos. Sin embargo, éstos son desplazados por BT y DBT formándose los correspondientes complejos $[\eta^5CpRu(\eta^6-BT)]^+$ y $[\eta^5CpRu(\eta^6-DBT)]^+$. La preferencia de la coordinación η^6 sobre la η^5 en la unidad tiofénica se debe a la mayor afinidad del ion metálico por un mejor grupo electro-donador.

Los estudios de las diversas formas de coordinación de los tiofenos han sido fundamentales para el entendimiento del mecanismo de reacción en fase heterogénea, ya que varias de estas formas de coordinación han sido detectadas en fase homogénea¹⁶.

El estudio de las reacciones de HDS para tiofenos se puede dividir en dos rutas mecanísticas generales distintas la hidrogenación y la hidrogenólisis (ver figura 2.2.2).

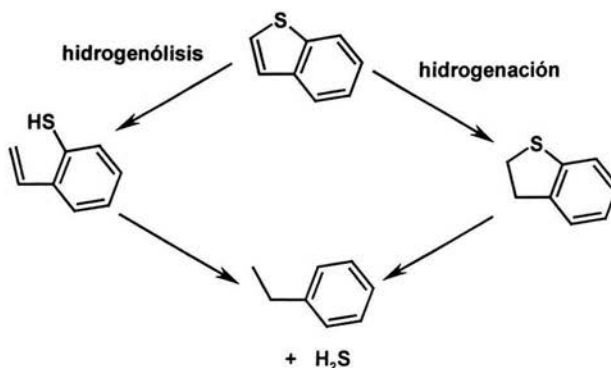


Figura 2.2.2 Propuesta mecanística en la reacción de HDS del BT.

2.3-HIDROGENACIÓN DE TIOFENOS

Como ya se mencionó, los tioéteres son compuestos que se hidrodesulfuran con facilidad en las condiciones de reacción utilizadas en la industria. El método de la hidrogenación de tiofenos consiste en formar un tioéter al hidrogenar el tiofeno correspondiente con $H_{2(g)}$ y, una vez formado éste, se elimina el azufre.

En estudios de hidrogenación del BT se han, incluso, obtenido sistemas catalíticos,¹⁷ los cuales son regioselectivos (C_2 - C_3), siendo establecido en base a estudios cinéticos de marcaje isotópico y distintas técnicas de análisis, donde el mecanismo propuesto se ilustra a continuación (figura 2.3.1).

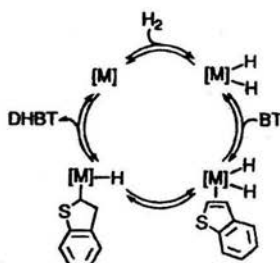


Figura 2.3.1 Propuesta mecanística del ciclo catalítico para el BT.

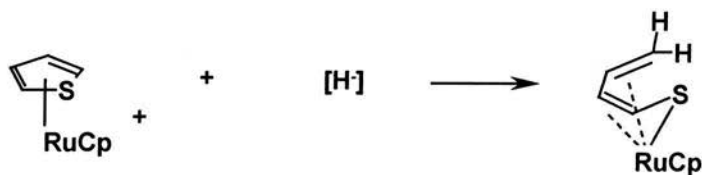
El BT ha sido el primer tiofeno hidrogenado por catálisis homogénea¹⁸. Esto se debe al mayor carácter olefinico del enlace C₂-C₃ con respecto al tiofeno. Para el tiofeno sólo se conocen un par de sistemas catalíticos homogéneos^{19, 20}, se piensa que es debido al producto formado, el tetrahidrotiofeno, que resulta ser muy buen donador σ y por lo tanto difícil de desplazar de la esfera de coordinación.

2.4-HIDROGENÓLISIS DE TIOFENOS

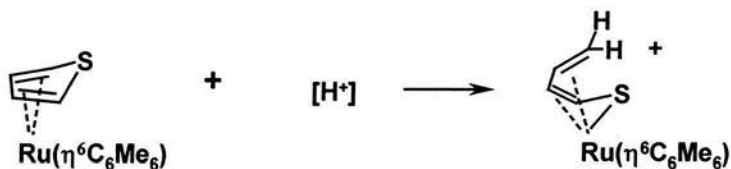
En éste mecanismo se propone como un primer paso, la escisión de uno de los enlaces C-S, dando lugar a un tiolato que posteriormente se hidrosulfura fácilmente. La apertura del anillo se logra de distintas maneras, las principales son la adición de nucleófilos o electrófilos que se coordinan a los anillos, o mediante la adición de metales ricos en electrones.

Se ha observado que cuando se coordina un catión metálico coordinado η^5 al tiofeno, el metal retira densidad electrónica del tiofeno, haciendo a éste susceptible al ataque de nucleófilos (reacción 2).²¹ Sin embargo, también se conoce otra forma de obtener un butadien-tiolato es mediante el ataque de un electrófilo (ver reacción 3).²² La coordinación η^5 que se llega a observar en el tiofeno, no se presentan con BT y DBT ya que dichas moléculas se coordinan η^6 a través del anillo aromático, como ya se mencionó anteriormente. Un ejemplo de este tipo de coordinación se observa en el $[(Ru(C_6H_6)\eta^6BT)]^{2+}$, donde se tiene un fragmento metálico electroattractor, por lo que se coordina η^6 el cual al añadirse un fragmento metálico rico en electrones forma un tiometalaciclo (reacción 4). El electroattractor modifica la reactividad del tiofeno; a este

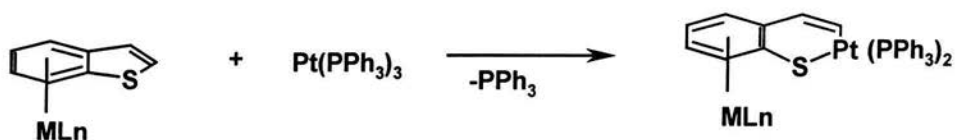
cambio de reactividad se le llama "activación remota". La activación aumenta a medida que el centro metálico es más electroattractor ($\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)^{2+}$, $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, FeCp^+ , RuCp^+ \gg $\text{Cr}(\text{CO})_3$).²³



Reacción 2. Ataque nucleofílico a un tiofeno coordinado η^5 .



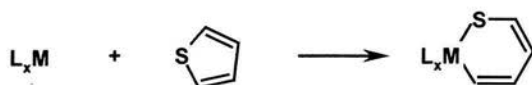
Reacción 3. Ataque electrofílico a un tiofeno coordinado η^5 .



Reacción 4. Un electroattractor (metal coordinado η^6) modifica la reactividad del BT.

2.5-TIOMETALACICLOS

Los tiofenos reaccionan con centros metálicos ricos en electrones, preferentemente con aquellos que tienen sitios de coordinación vacíos ó fácilmente generables, formando como producto un tiometalaciclo, resultado de la inserción del centro metálico y la ruptura de un enlace C-S (reacción 5).



Reacción 5. Formación del tiometalaciclo de tiofeno.

Una propuesta mecanística para la formación de los tiometalaciclos es la realizada por Jones, con el sistema $[\eta^5\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})\text{Rh}]$ y tiofeno donde se sugiere que la coordinación $\eta^1(\text{S})$ es condición previa a la formación del tiometalaciclo (ver figura 2.5.1)²⁴.

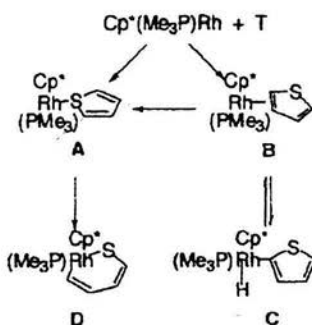


Figura 2.5.1 Propuesta mecanística en la formación de un tiometalaciclo.

En la formación de los tiometalaciclos del tiofeno y dibenzotiofeno, la ruptura de cualquiera de los enlaces C-S da el mismo producto, ya que la molécula es simétrica. Sin embargo, existen dos posibilidades de inserción para el caso del BT, una es la escisión del enlace C-S vinílico y la otra es la escisión del enlace C-S arílico.

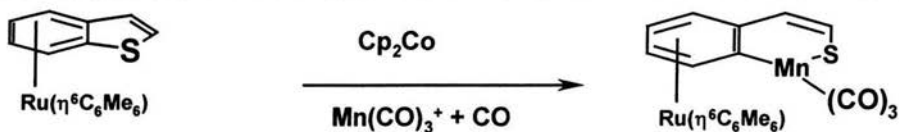
En la mayoría de los casos la inserción metálica ocurre en el enlace C-S vinílico, ya que ahí el impedimento estérico es menor. Hasta ahora, los únicos casos para el BT donde se ha observado una inserción inicial en el C-arílico son los reportados por Jones²⁵, Sweigart^{26,27} y García²⁸ (ver figura 2.5.5).

Se ha observado la inserción en el carbono aromático en el caso del 2-MeBT con el complejo $[\eta^5\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})\text{Rh}(\text{Ph})(\text{H})]$, donde se forma primero el metalaciclo por el lado vinílico (k) -producto cinético-, pero al calentar este producto es posible observar el isómero con la inserción en el carbono aromático (t) -producto termodinámico²⁴ (ver reacción 6). Para el mismo $[\eta^5\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})\text{Rh}(\text{Ph})(\text{H})]$ con BT se obtiene la inserción en el enlace C-S vinílico únicamente, por lo que se ha propuesto que la formación del metalaciclo arénico es resultado del impedimento estérico debido a la presencia de un sustituyente metilo en la posición 2.



Reacción 6. Isómeros de metalaciclo para el 2-MeBT, el compuesto k es producto cinético y el compuesto t es el producto termodinámico.

Otro sistema donde se ha observado la inserción en el enlace S-C vinílico del BT (ver reacción 7) es para él $[(\eta^6\text{-BT})\text{Mn}(\text{CO})_3]$. Sin embargo, se considera que la reactividad del BT es modificada por la coordinación del fragmento metálico, previo a la formación del metalaciclo.²⁵

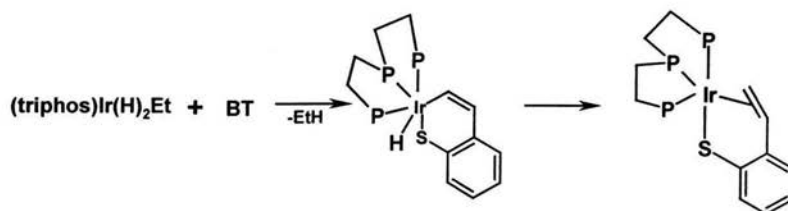


Reacción 7. Formación de un metalaciclo, insertándose el metal en el enlace S- C aromático.

Las estructuras de metalaciclos han sido determinadas por difracción de rayos X. Muestran en algunos casos anillos de 6 miembros planos [$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Me}_3\text{P})(\eta^2\text{-(C,S)-T})$], mientras que el metalaciclo equivalente de 2,5-Me₂T [$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Me}_3\text{P})(\eta^2\text{-(C,S)-2,5-Me}_2\text{T})$] resulta no ser plano.²⁹ Los cálculos de orbitales moleculares efectuados a estos compuestos demuestran que esta situación no depende únicamente de factores electrónicos sino también de factores estéricos.³⁰

El factor electrónico es importante en la formación de metalaciclos, se ha observado que el producto resultante depende del número de electrones en el centro metálico. Como en especies de 16 electrones existe deslocalización π en el tiometalaciclo³¹ (reacción 8), mientras para especies de 18 electrones no presenta deslocalización, observándose una estructura diénica (reacción 6).

Se conoce que los tiometalaciclos de especies de 16 electrones resultan intermediarios para la formación de otros productos como son los obtenidos en el grupo de Bianchini, donde la presencia de hidruros favorece la formación de tiolatos (ver reacción 8).²⁹



Reacción 8. Formación de tiolatos.

La reactividad de algunas especies con 14 electrones difiere de las especies con más electrones. Se han analizado algunos tiometalaciclos que dimerizan.³² Un ejemplo de este tipo de reacciones es el complejo $[\eta^5\text{Cp}^*\text{Co}(\eta^2(\text{C,S})\text{-T})]$ que se coordina con otra especie $\eta^5\text{Cp}^*\text{Co}$ a través de la nube π del fragmento tioplatinacilo. Sin embargo, en RMN ^1H a 25°C se observa que ambas Cp^* son equivalentes, lo que indica un equilibrio dinámico, este tipo de complejos se ha aislado para los casos de T, BT y DBT³³ (figura 2.5.2).

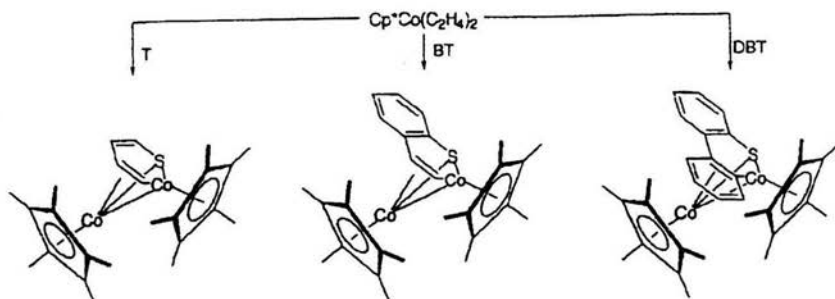


Figura 2.5.2 Complejos de Co, donde a temperatura ambiente ambos átomos metálicos resultan equivalentes efecto del equilibrio dinámico.

En la formación de un tiometalacilo donde se escindió un enlace C-S, resta un enlace C-S más para lograr desulfurar la molécula. La escisión del enlace M-C que formó el primer tiometalacilo, puede conducir a la formación de un tiolato. Los trabajos reportados en donde se ha logrado ocurra esta reacción para la formación de tiolatos son contados, un ejemplo de los distintos sistemas que lo han logrado con diversos tiofenos son: para T (BT, DBT)³⁴, BT²¹ y DBT³⁵ (figura 2.5.3).

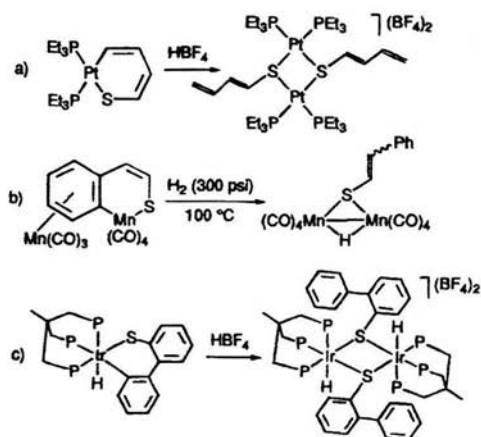


Figura 2.5.3 Tiolatos formados a partir de metalaciclos.

Se ha estudiado la reactividad del sistema $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ con DBT formando uno de los primeros metalaciclos para este ligante con formulación $[\text{Pt}(\eta^2(\text{C,S})\text{-DBT})(\text{PEt}_3)_2]$ ³⁶. Este tiaplatinaciclo reacciona en presencia de hidruros liberando bifenilo, que es el producto orgánico de HDS del DBT. El azufre produce el compuesto $[\text{Pt}(\text{SH})(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$, el cual en presencia de ácidos forma H_2S (ver figura 2.5.4), obteniendo los mismos productos que en el proceso industrial. Resultados equivalentes se han observado para el BT y T³². Este sistema se considera un buen modelo de lo que sucede en fase heterogénea, ya que los catalizadores empleados en la industria son fuentes potenciales de hidruros y también de hidrógenos ácidos

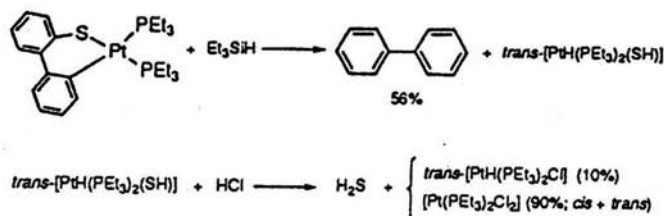


Figura 2.5.4 Hidrodesulfuración de tioplatinácidos.

Dados los buenos rendimientos obtenidos con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ frente a T, BT y DBT, se realizaron las mismas reacciones con algunos derivados metílicos, el 2-MeBT reacciona con el complejo de platino formándose el tiometalacido insertándose el metal en el enlace C-S vinílico. Sin embargo, el metalacido dimeriza de tal forma que el metal queda insertado entre el C-S arílico en lugar de la posición vinílica donde se encontraba inicialmente²⁸ (ver figura 2.5.5), los autores sugieren que el cambio de posición del metal se debe a cuestiones termodinámicas como lo sugirió Jones²⁴ previamente (ver reacción 6).

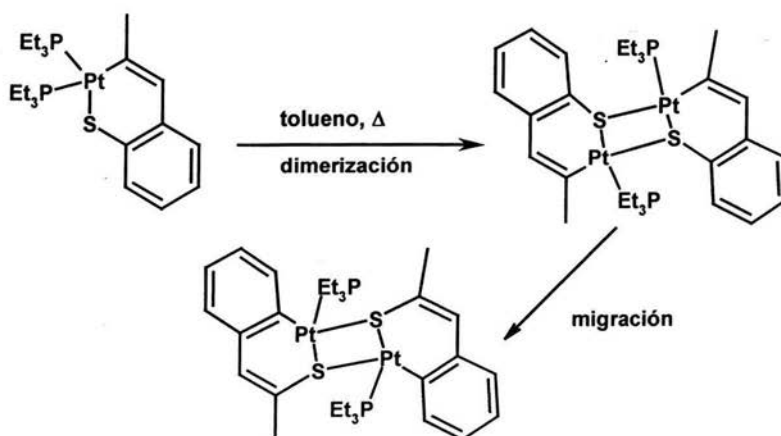


Figura 2.5.5. Dimerización y migración del metalacido $[\text{Pt}(\eta^2(\text{C},\text{S})\text{-2-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$.

2.6-CÚMULOS COMO MODELOS EN HIDRODESULFURACION (HDS)

La propuesta del presente trabajo es usar cúmulos metálicos trinucleares del tipo $[M_3(CO)_{12}]$ como modelo de HDS, por la analogía estructural que presentan dichos compuestos, con el empaquetamiento de los catalizadores comerciales (ver figura 2.6.1). Además de sus ventajas de manipulación por su tamaño (alrededor de 10 Å) (ver figura 2.6.2) son solubles en disolventes orgánicos, por sus propiedades se pueden monitorear por diversas técnicas espectroscópicas como IR, RMN, Rx, Ms, GC-MS. Por lo anterior el uso de cúmulos como modelos de HDS es interesante³⁷.

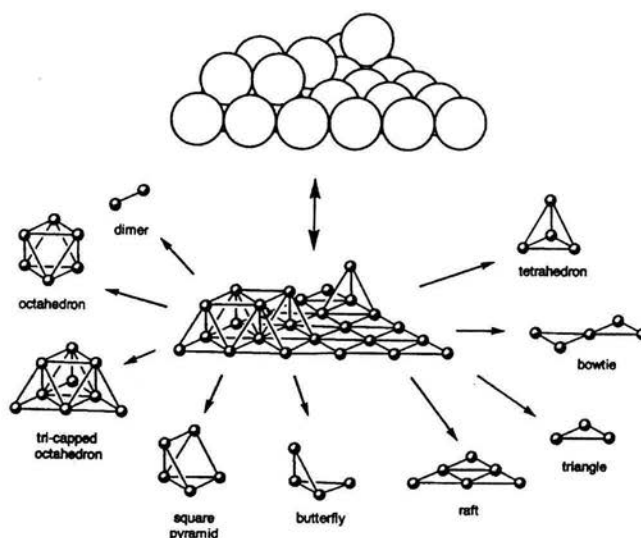


Figura 2.6.1. Comparación de estructuras de cúmulos, respecto al empaquetamiento de los catalizadores comerciales.

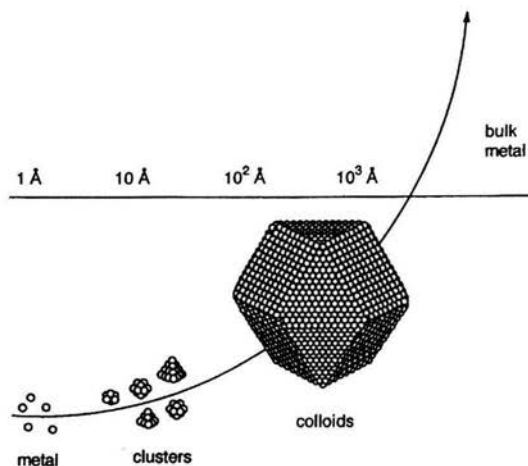


Figura 2.6.2 Comparación relativa del cúmulo con respecto al metal adsorbido.

2.7 HDS EN FASE HETEROGENEA

En fase heterogénea hay pocos ejemplos para hidrodesulfurar DBT'S metilados. Los más representativos son los utilizados por Gates y Topsøe que hacen reaccionar los tiofenos puros con hidrógeno en presencia de Co-Mo/Al₂O₃ o Ni-Mo/Al₂O₃ como catalizador en n-hexadecano a 102 bar H₂, en donde se establecen las constantes de pseudo-primer orden. Se observa la competencia entre la ruta de hidrogenación (saturación de los anillos aromáticos) y la hidrogenólisis (ruptura del enlace C-S), observando que la presencia de compuestos policíclicos como naftaleno inhiben débilmente la conversión de los dibenzotiofenos, estableciendo la siguiente reactividad para la hidrogenación: DBT > 4-MeDBT > 4,6-Me₂DBT, es decir es más fácil hidrogenar para los menos impedidos,³⁸

Por otra parte Segawa, Takahashi y Satoh, prepararon el soporte TiO₂-Al₂O₃, usando TiCl₄ como precursor soportado sobre alúmina (γ -Al₂O₃) con la técnica de CVD, las

reacciones de HDS las realizaron utilizando molibdeno como catalizador, a 3 MPa de presión de H_2 , 573°K con un tiempo de residencia en reactor de 12-16 hr, usando diversos soportes como TiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, y $TiO_2-Al_2O_3$ donde los dos últimos presentan mejores actividades respecto a la cantidad de catalizador de molibdeno utilizado. Se observó la siguiente reactividad relativa $2,8-Me_2DBT > 2-MeDBT > DBT > 4-MeDBT > 4,6-Me_2DBT$. Resaltando la formación casi selectiva de derivados de ciclohexilbencenos siguiendo la ruta de hidrogenación. No así se favorece la ruta de hidrogenólisis donde se obtendrían bifenilos derivados³⁹ (ver figura 2.7.1).

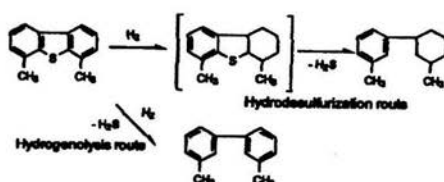


Figura 2.7.1 rutas de reacción en HDS del 4,6-Me₂DBT

Los autores antes mencionados estudiaron la eficiencia de los catalizadores preparados observando una disminución de los derivados de DBT (figura 2.7.2). Obteniéndose con este método heterogéneo combustible con 0.05% de S.

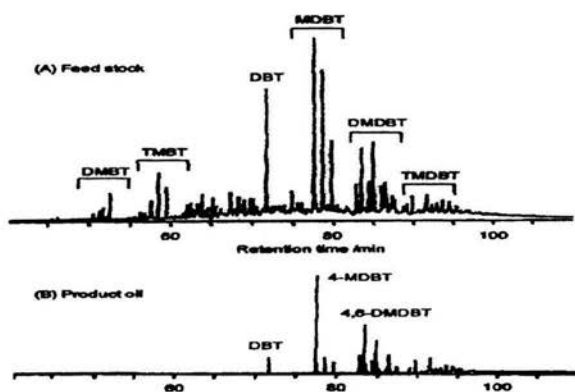


Figura 2.7.2 Cromatografía de gases de una muestra de combustible después del tratamiento de HDS

En la actualidad los materiales usados para HDS en fase heterogénea son básicamente sulfuros metálicos y mezclas de los mismos que presentan gran actividad en esta reacción. Para ilustrar se presenta una estructura de estos catalizadores donde deben cumplir una condición (fuerte interacción entre fase activa, soporte y sustrato), para que la catálisis sea máxima y eficiente (ver figura 2.7.3). Se ha estudiado la actividad de varios sulfuros metálicos soportados en fase heterogénea encontrándose que los elementos de la 2ª serie de transición son más activos que la 1ª serie o 3ª serie⁴⁰ (ver figura 2.7.4).

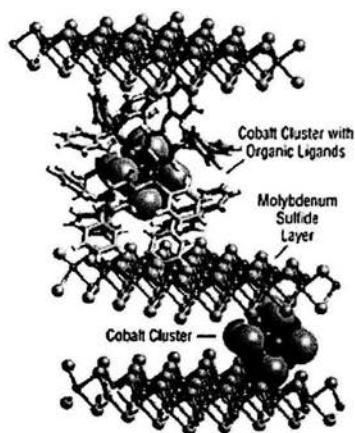


Figura 2.7.3.-Estructura tridimensional de un catalizador donde la fase activa de Co_6S_8 esta en contacto con la fase soportada de MoS_2 . Estas interacciones optimizan la actividad del catalizador por las tres fases (activa, soporte y sustrato), Argonne national Laboratory.⁴¹

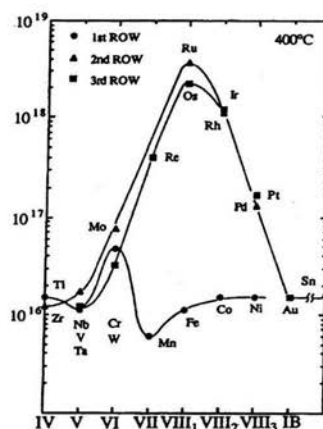


Figura 2.7.4.- Gráfico de actividad de sulfuros metálicos activos soportados sobre sulfuros metálicos en fase heterogénea.⁴⁰

3.-ANTECEDENTES CON CÚMULOS METÁLICOS

3.1-TIOFENOS

Desde hace más de 30 años se conoce la reactividad del cúmulo de hierro $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con tiofeno para dar los correspondientes tioferroles. Ellos a su vez forman ferroles $[\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_6]$, estableciéndose una secuencia de activación y desulfuración de tiofeno por el metal⁴² (ver figura 3.1.1).

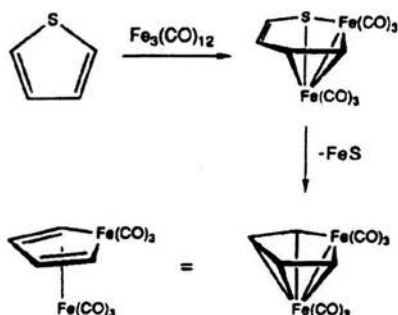


Figura 3.1.1. Activación de tiofeno por $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$.

Se ha visto que el benzotiofeno también reacciona obteniendo (tiometalaciclos) benzotioferroles con formulación $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_6]$ que al ser hidrogenados liberan etilbenceno y 2-etilbenzenotiol como productos principales (ver figura 3.1.2).⁴³

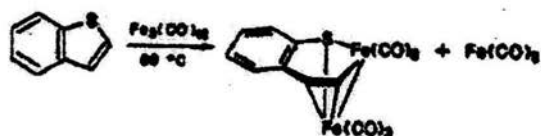


Figura 3.1.2. Activación de benzotiofeno por $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$.

En este trabajo se observa el incremento en la reactividad dibenzotiofeno < tiofeno (5%) < benzotiofeno (49%).

El cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ reacciona con 2-metiltiofeno a reflujo de THF produciendo productos de adición oxidativa por activación C-H y C-S, como se ilustra a continuación (ver figura 3.1.3).⁴⁴

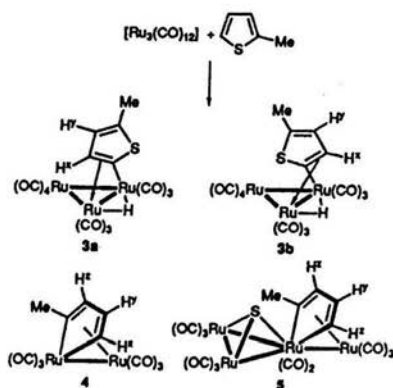


Figura 3.1.3. Activación de 2-metiltiofeno con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.

El mismo equipo de trabajo informó que el $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ reacciona con BT⁴⁵ formando los productos de eliminación del azufre $[\text{Ru}_3(\text{C}_8\text{H}_6)(\text{CO})_8]$, de adición C-S $[\text{Ru}_3(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_6]$ y de eliminación del tipo metalindeno $[\text{Ru}_2(\text{C}_8\text{H}_6)(\text{CO})_6]$ (ver figura 3.1.4).

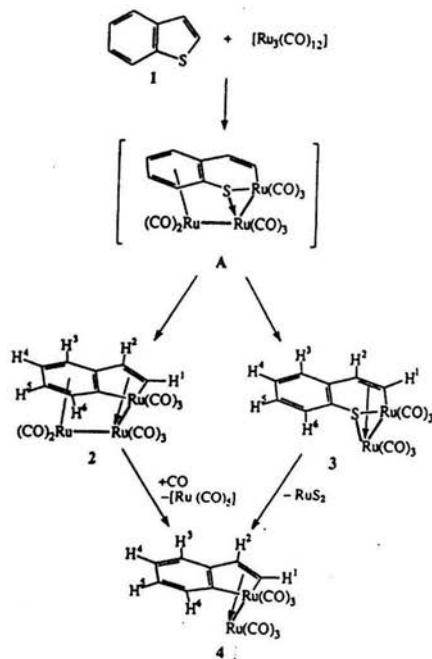


Figura 3.1.4. Activación de benzotiofeno con $[Ru_3(CO)_{12}]$

Otros autores han estudiado el cúmulo trimetálico $[(\eta^5 Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2]$ ⁴⁶ (ver figura 3.1.5), el cual reacciona con benzotiofeno y dibenzotiofeno donde ocurre una inserción formando un complejo metalacíclico, seguido de otra ruptura del enlace C-S. El cual termina en hidrodesulfuración liberando etilbenceno y bifenilo.

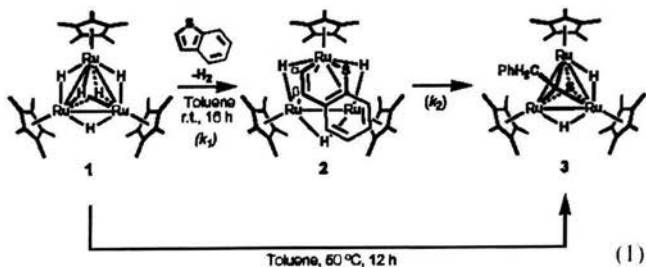


Figura 3.1.5. Activación de BT con $[(\eta^5 Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2]$.

El complejo $[(\eta^5\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2]$ reacciona con benzotiofeno para formar $[(\eta^5\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$ caracterizado inequívocamente por RMN ^1H , ^{13}C y análisis elemental. Posteriormente se hizo hidrogenación del complejo (ver figura 3.1.6) produciéndose etilbenceno y el complejo (μ -3 sulfido).

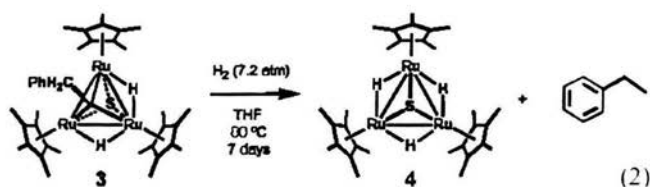


Figura 3.1.6. Liberación de etilbenceno y del complejo sulfido.

En este trabajo los autores también trabajaron con DBT el cual libera bifenilo y el mismo complejo sulfido sin dar más detalles mecanísticos (ver figura 3.1.7).

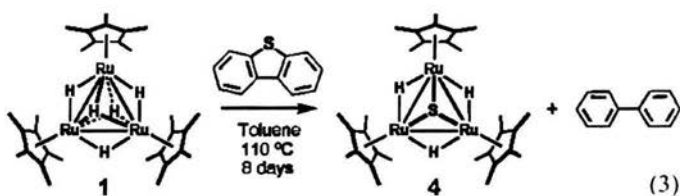


Figura 3.1.7. Liberación de bifenilo y del complejo sulfido.

Por la poca reactividad que presenta el Osmio frente a tiofenos se ha hecho necesario activar al cúmulo sustituyendo carbonilos por acetonitrilos para formar $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, donde se tienen ligantes más lábiles y consecuentemente hacen más reactivo al cúmulo.

El grupo de Arce ha realizado experimentos donde hacen reaccionar el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con benzotiofeno,⁴⁷ obteniendo productos de adición oxidativa C-H al átomo de carbono adyacente al azufre benzotienol derivado $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}(\mu\text{-C}_5\text{H}_5\text{S})]$ (ver figura 3.1.8), y de activación de un segundo enlace C-H formando la especie dihidruro $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu^3\text{-C}_5\text{H}_5\text{S})]$ de acuerdo con la siguiente reacción:

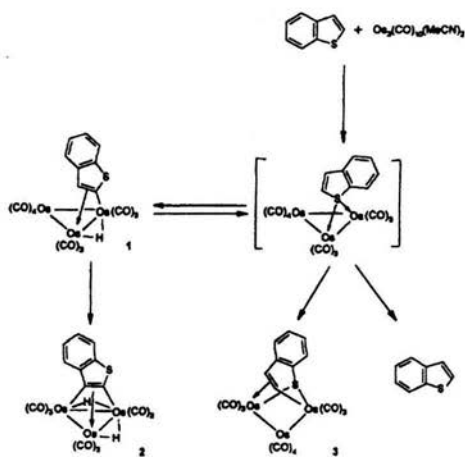


Figura 3.1.8. Reactividad $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ frente a benzotiofeno.

Los mismos autores informaron la reactividad del DBT con el mismo cúmulo, dando un producto donde hay una doble activación C-H. Primero se activa el enlace adyacente al azufre (posición 4) y posteriormente el de la posición 3, formándose el complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu^3\text{-C}_{12}\text{H}_6\text{S})]$ (ver figura 3.1.9).

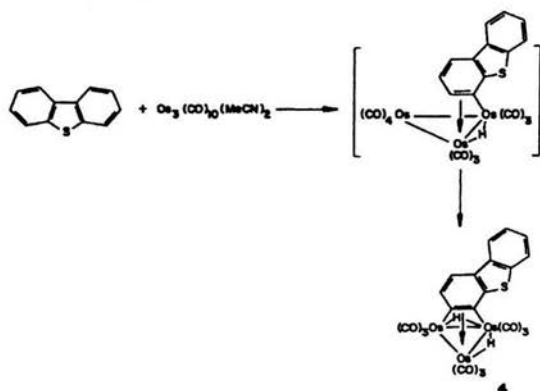


Figura 3.1.9. Reactividad $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con DBT.

Angelici exploró la reactividad de diversos cúmulos como el $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]^{48}$ que reacciona con DBT para obtener un compuesto arénico poco común $[(\eta^6\text{-DBT})(\text{Co}_4(\text{CO})_9)]$ (ver figura 3.1.10). Este complejo reaccionó con $\text{Cr}(\text{CO})_6$ formando $[\eta^6\text{DBT}(\text{Cr}(\text{CO})_3)]$ y $[\eta^6\text{DBT}(\text{Cr}(\text{CO})_3)_2]$.⁴⁶ Observándose la liberación de la parte metálica de cobalto y proponen la formación de un doble areno donde los fragmentos metálicos son anti (ver figura 3.1.11).

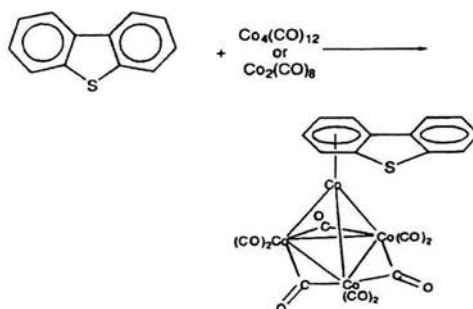


Figura 3.1.10. Reactividad de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ con DBT obteniendo $[(\eta^6\text{-DBT})(\text{Co}_4(\text{CO})_9)]$

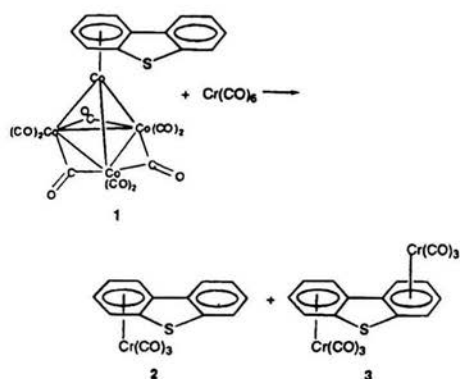


Figura 3.1.11.-Reactividad de $[(\eta^6\text{-DBT})(\text{Co}_4(\text{CO})_9)]$ con $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

El complejo $[(\eta^6\text{-DBT})(\text{Co}_4(\text{CO})_9)]$ también reacciona con $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$ en disolventes no polares, ni bencénicos, dando lugar a un complejo arénico $[(\eta^6\text{-benceno})(\text{Co}_4(\text{CO})_9)]$, y la eliminación del azufre del DBT (ver figura 3.1.12). Los autores no ofrecen ninguna explicación adicional para la reactividad observada.

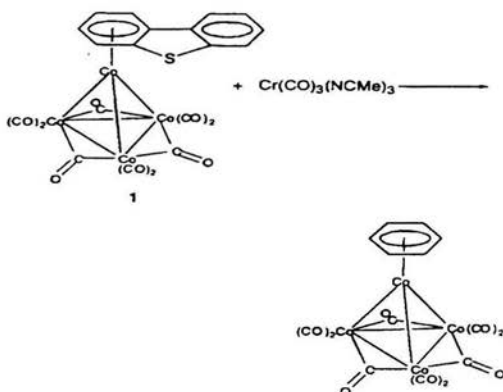


Figura 3.1.12. Reactividad de $[(\eta^6\text{-DBT})(\text{Co}_4(\text{CO})_9)]$ con $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$.

Para Renio se exploró la reactividad de $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ con tiofenos⁴⁹, usando métodos fotoquímicos a baja temperatura, en particular reacciona con 2,5-Me₂T produciendo el metalaciclo $[\text{Re}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T})]$ derivado de la activación C-S. Dicho metalaciclo no es plano y presenta una inclinación (ver figura 3.1.13).

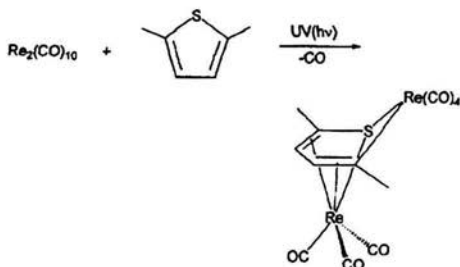


Figura 3.1.13. Reactividad de $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ con 2,5-Me₂T.

El dímero $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ reacciona con BT produciendo un metalaciclo $[\text{Re}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-BT})]$ producto de activación C-S (ver figura 3.1.14).

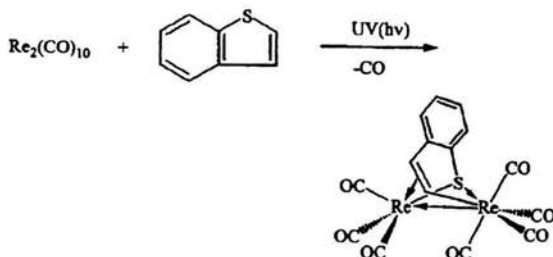


Figura 3.1.14. Reactividad de $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ con BT.

Los mismos autores hacen reaccionar el dímero con DBT formando dos productos de coordinación de acuerdo a la siguiente reacción (ver figura 3.1.15).

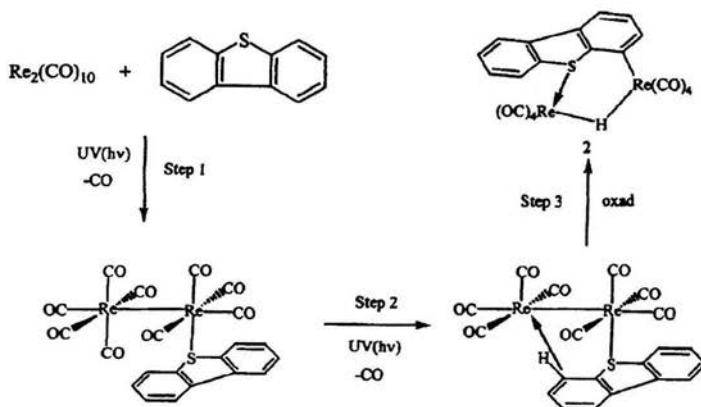


Figura 3.1.15. Reactividad de $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ con DBT.

Los mismos autores usarón $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ ⁵⁰ en condiciones de hidrogenación, a 1 atm de H_2 durante 5 días, formando *in situ* el cúmulo $[\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}]$, mismo que reacciona con el BT para formar el complejo $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S-2-EtC}_6\text{H}_4)(\mu\text{-2,3-DHBT})(\text{CO})_9]$, el cual contiene un BT con una parte semihidrogenada y una de coordinación ($\eta^2\text{-S}$) del BT y un fragmento tiolato derivado de la apertura de una molécula de BT (ver figura 3.1.16).

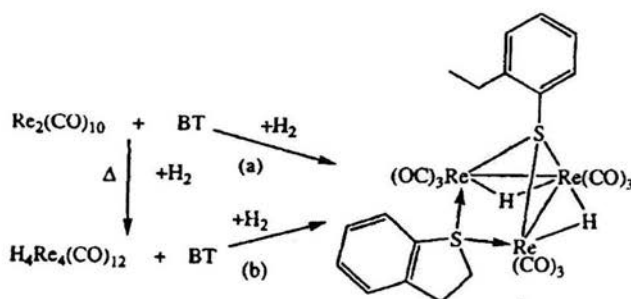


Figura 3.1.16. Reactividad de $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ y $[\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}]$ frente BT.

El grupo de Angelici informó recientemente la reactividad del compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ ⁵¹ frente DBT, 4-MeDBT, 4,6-Me₂DBT en presencia de AgBF_4 , en diclorometano a temperatura ambiente por 30 minutos produciéndose el complejo $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-S-DBTh})]\text{BF}_4$, donde las estructuras cristalinas correspondientes muestran a los tiofenos con enlaces $(\eta^1\text{-S})$ (ver figura 3.1.16)

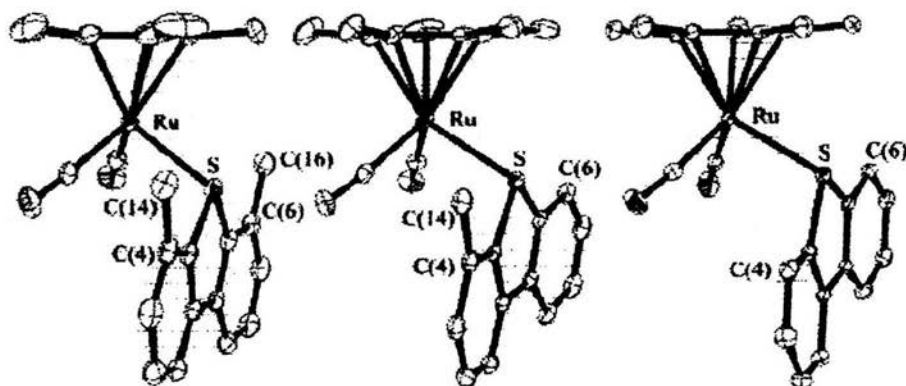


Figura 3.1.16. Reactividad de $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ frente DBTh, (DBTh=DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me₂DBT).

3.2.-SULFONAS

Prácticamente no existen casos reportados donde se explore la reactividad de cúmulos del tipo $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ frente sulfonas. Sin embargo, existen algunos ejemplos de reactividad de sulfonas frente a carbonilos, como el de Chow y colaboradores⁵² donde $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ reacciona fotoquímicamente con 2,5-Me₂TO₂, para formar el complejo $[(\eta^6\text{-2,5-Me}_2\text{TO}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]$, que presenta coordinación tipo arénica (ver figura 3.2.1).

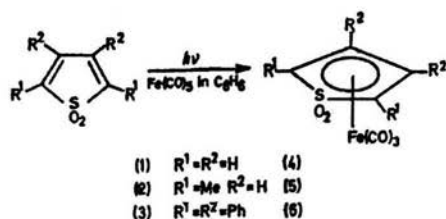


Figura 3.2.1. Reactividad $[Fe(CO)_5]$ frente a (2,5-Me₂TO₂).

Eekhof y colaboradores⁵³ hacen reaccionar al complejo anterior con óxido de trimetilamina dando como resultado la formación del complejo $[(\eta^1-NHMe_2)(\eta^6-2,5-Me_2TO_2)Fe(CO)_2]$, que presenta un ligante dimetilamino. Este complejo en presencia de un exceso de Me₃NO se libera el 2,5-Me₂TO₂ (ver figura 3.2.1).

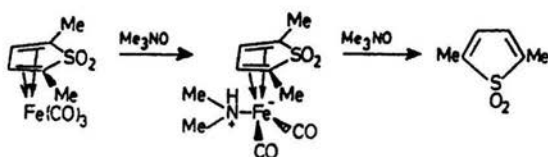


Figura 3.2.2. Reactividad de $[(\eta^6-2,5-Me_2TO_2)Fe(CO)_3]$ frente a Me₃NO.

Relacionado con el tema de las sulfonas, actualmente una alternativa a la HDS es el proceso conocido como desulfuración oxidativa de combustibles,⁵⁴ en el cuál se emplea H₂O₂ y un catalizador, este proceso existe a nivel de planta piloto y pronto será usado en refinerías a gran escala, una de las ventajas que presenta es la facilidad de separación de productos por absorción sobre sílica gel y la regeneración del absorbente. El diagrama de flujo del proceso se ilustra la figura 3.2.3.

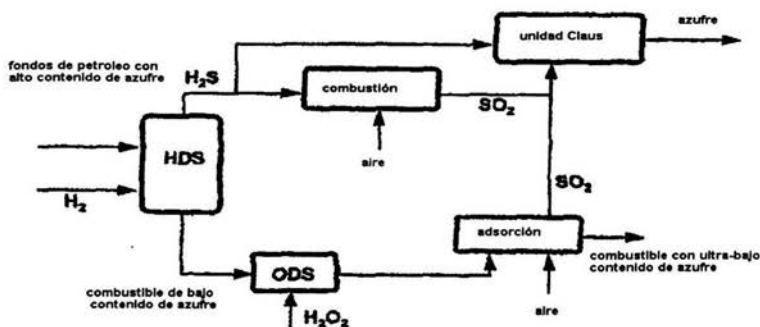


Figura 3.2.3. Diagrama de flujo de planta piloto.

Dicho proceso se monitoreó durante 4 hr por GC-MS, en el cual se observa la disminución de benzotiofenos y parte de los dibenzotiofenos no sustituidos, persistiendo problemas de eliminación en los dibenzotiofenos metilados (ver figura 3.2.4).

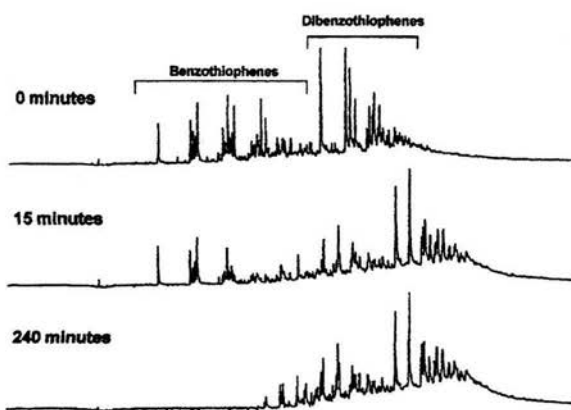


Figura 3.2.4. GC de desulfuración oxidativa específica para compuestos azufrados, donde se aprecia la disminución radical de BT'S y DBT'S.

3.3.-APLICACIONES DE LAS SULFONAS

Industrialmente Levy y Rappas de (Unipure corporation), Decanio y Nero (Texaco inc.). Informan el proceso Unipure ASR-2^{55, 56}, el cual provee de un proceso de refinación para lograr un contenido de azufre ultrabajo. Consiste en oxidar las especies azufradas a sulfonas mediante el uso de agentes oxidantes acuosos, en presencia de un catalizador liquido, la oxidación se lleva a cabo a presión atmosférica y 250°F. La conversión total se hace con un tiempo de residencia en reactor de 5 minutos. Lo innovador radica en la fácil separación de productos y reactivos, por separación en columna de alúmina y la extracción de los productos con metanol. Este último lo recuperan con una destilación separando las sulfonas. También el catalizador se recupera y regenera, obteniendo del proceso un combustible (diesel) tendrá 5 ppm o menos de azufre, de este proceso se obtiene 1 tonelada de sulfonas a partir de 1000 barriles de diesel con 500 ppm de azufre, (ver figura 3.3.1).

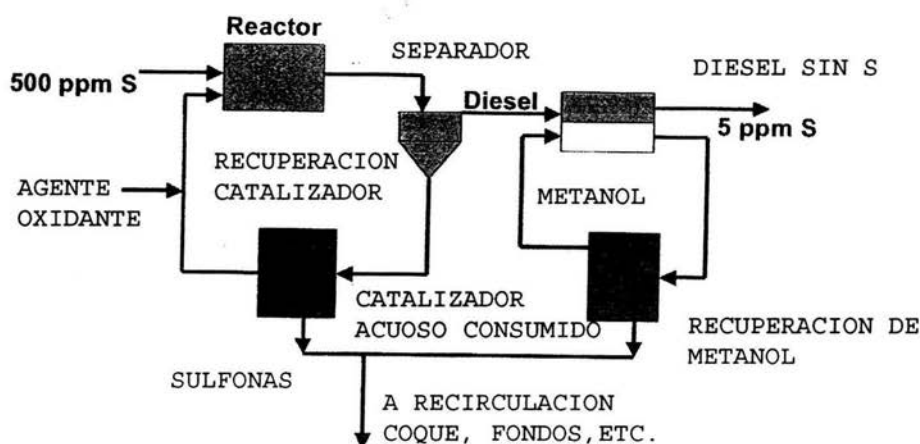


Figura 3.3.1 Diagrama de flujo del proceso de desulfurización oxidativa de ultra-bajo contenido de azufre.

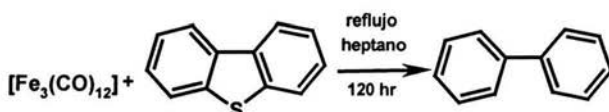
Este método de desulfuración también funciona produciendo gasolinas de buena calidad, las cuales cumplen con las normas oficiales en vigencia. La mezcla de sulfonas tiene una pureza alrededor del 95%, estas pueden ser desechadas o vendidas a especialistas químicos. UniPure esta investigando una gama de aplicaciones a estos compuestos encaminados a usarlas en sus plantas.

4.-ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

HIERRO

4.1.-REACTIVIDAD DE $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBT

Se hacen reaccionar $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con DBT en reflujo de heptano seco durante 5 días (reacción 4.1.1). Después de este tiempo la disolución verde oscura sigue del mismo color. Se analizaron las aguas madres por GC-MS, donde se observa la formación de $(\phi-\phi)$ a nivel de trazas, lo cual es consistente con el hecho de no hay una fuente de protones, mismos que posiblemente tome del medio, en este caso no se detectó la formación de algún complejo en disolución por medio de IR, pero se observa la formación de un precipitado negro.



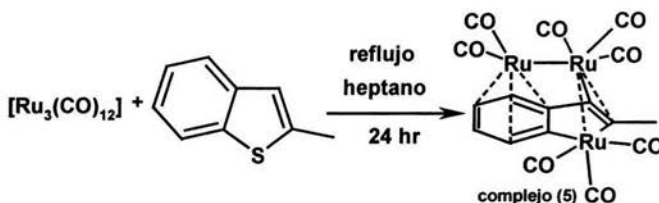
Reacción 4.1.1.- Reactividad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a DBT, con liberación de $(\phi-\phi)$.

A pesar de no haberse formado complejos en cantidad apreciable, la formación de bifenilo es una evidencia directa de la reactividad del cúmulo hacia la reacción de desulfuración

RUTENIO

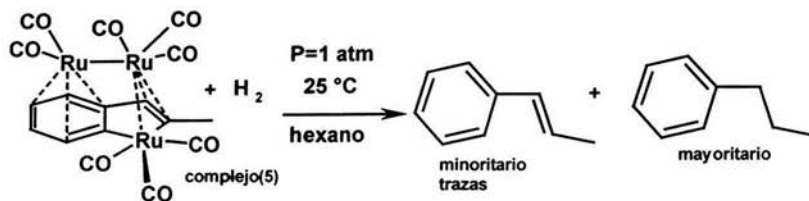
4.2.-REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON 2-MeBT

En la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 2-MeBT en heptano (reacción 4.2.1), el complejo (5) resultante es sensible al aire y a la humedad por lo cual se mantiene en atmósfera de argón. Por comparación con reacciones anteriores se propone sea un análogo al reportado por Arce con BT.^{45, 57} En base con las evidencias espectrocópicas que se comentan a continuación.

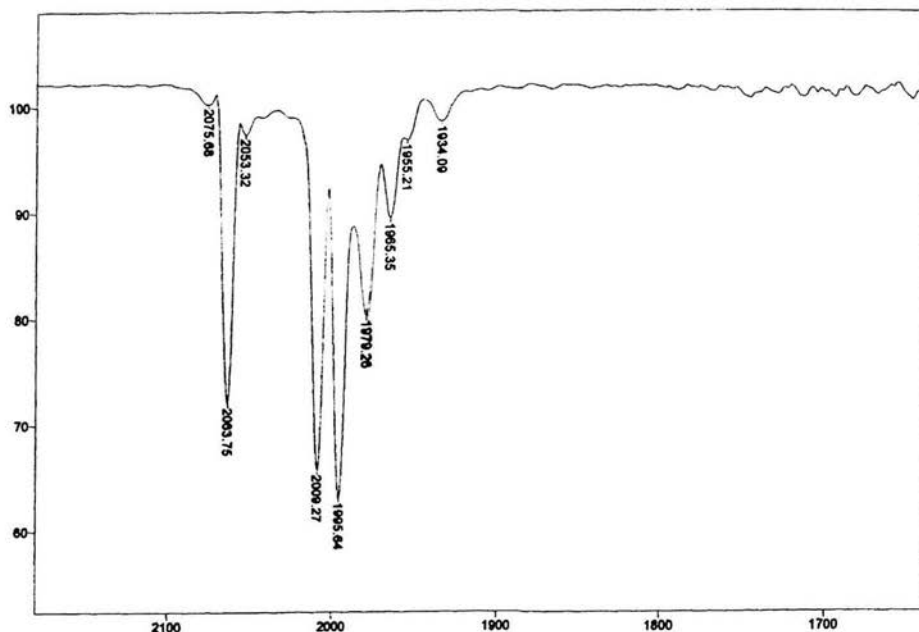


Reacción 4.2.1.- Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a 2-MeBT, complejo (5)

El espectro de Infrarrojo muestra seis señales en la zona de carbonilos terminales IR (hexano) complejo (5): 2064 s, 2009 vs, 1995 vs, 1979 m, 1965 m, 1934 vw, (espectro 4.2.1). En este complejo uno de los metales se coordina η^6 tipo areno, otro η^2 a la doble ligadura y un tercer átomo de rutenio forma un metalaciclo. El complejo formado reacciona en condiciones normales de presión y temperatura, obteniéndose productos de hidrogenación como propilbenceno (mayoritario), propenilbenceno (minoritario) que ambos compuestos son importantes derivados de la hidrodesulfuración del 2-metilbenzotiofeno (reacción 4.2.2).



Reacción 4.2.2.-Reactividad del complejo (5) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\eta^2\eta^2\text{C}_9\text{H}_8)]$ a la hidrogenación.

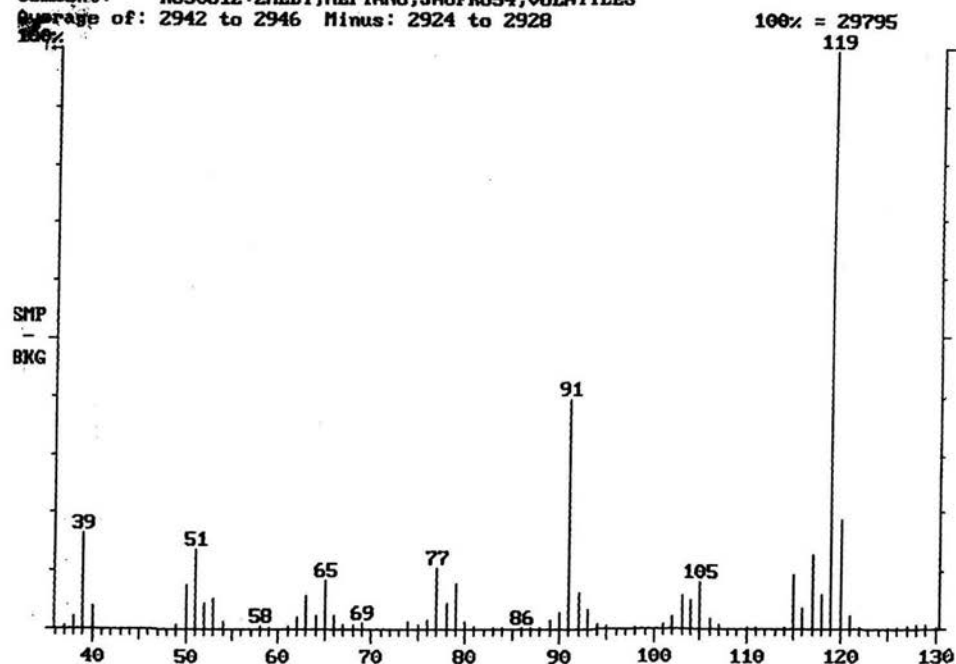


Espectro 4.2.1.-Espectro de IR (hexano) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\eta^2\eta^2\text{C}_9\text{H}_8)]$ (5).

Algunas reacciones de hidrogenación de 2-MeBT en presencia de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ se realizaron *in situ* a temperatura ambiente durante 2 h, con burbujeo de H_2 . Los productos volátiles se analizaron por GC-MS, donde se observa la formación de propilbenceno como producto principal con $m/z = 120$ (propilbenceno), 105 (- CH_3), 91 (- CH_2), 77 (- CH_2), 77 (benceno-H), que son correspondientes a las pérdidas de CH_3 , CH_2 , CH_2 , troponio y fenilo (espectro 4.2.2).

Comment: RU3CO12+2MEBT,HEPTANO,JAOFRU54,VOLATILES

Range of: 2942 to 2946 Minus: 2924 to 2928

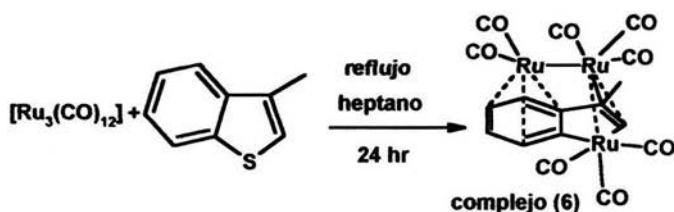


Espectro 4.2.2.- Espectro de Masas de compuestos volatiles de la hidrogenación *in situ* del complejo (5) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\eta^6\eta^2\text{C}_9\text{H}_8)]$.

Por la comparación de los espectros de infrarrojo de los complejos resultantes de las reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con BT,⁴⁵ 2-MeBt y 3-MeBt⁵⁷ respectivamente se observan similitudes y se encuentran más ampliamente discutidos en las anteriores referencias, además de tener una estructura de Rx del complejo (6) producto de la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 3-MeBt (ver sección 4.3), se propone una estructura similar para el complejo (5).

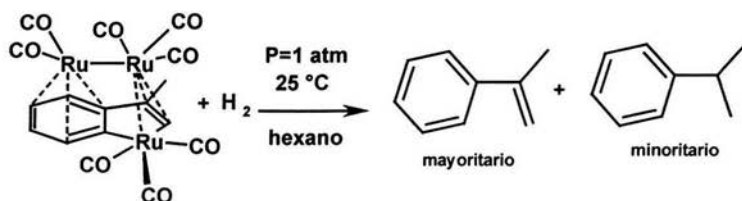
4.3.-REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON 3-MeBT

En la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 3-MeBT en heptano, ocurre la formación del complejo (6) que presenta la estructura de R_x (estructura 4.3), de estructura similar al anterior complejo (5) comparando los espectros de infrarrojo se llegó a esta conclusión, de acuerdo con la siguiente reacción 4.3.1:



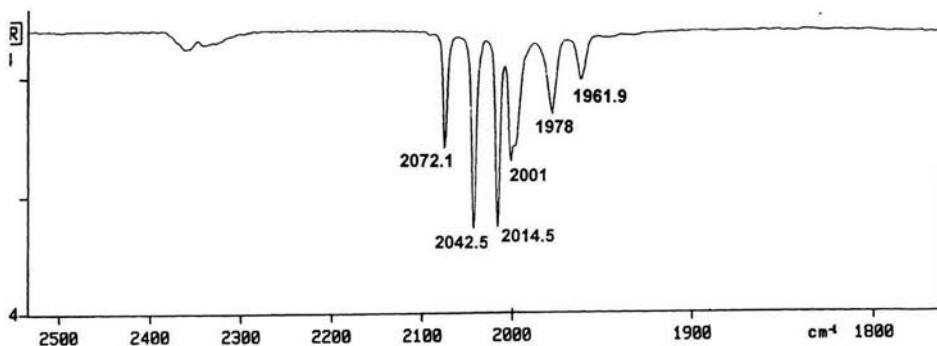
Reacción 4.3.1.- Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 3-MeBT produciendo el complejo (6)

El espectro de Infrarrojo muestra cinco señales en la zona de carbonilos terminales IR (hexano) complejo (6): 2073 s, 2043 vs, 2015 vs, 2001 m, 1978 m, 1963 m, (espectro 4.3.1). En este complejo uno de los metales se coordina η^6 tipo areno, otro η^2 a la doble ligadura y un tercer átomo de rutenio forma un metalacido. El complejo formado reacciona en condiciones normales de presión y temperatura, obteniéndose productos de hidrogenación como isopropilbenceno (minoritario) y α -metilestireno (mayoritario). Ambos compuestos son importantes derivados de la hidrodesulfuración del 3-metilbenzotiofeno (reacción 4.3.2).



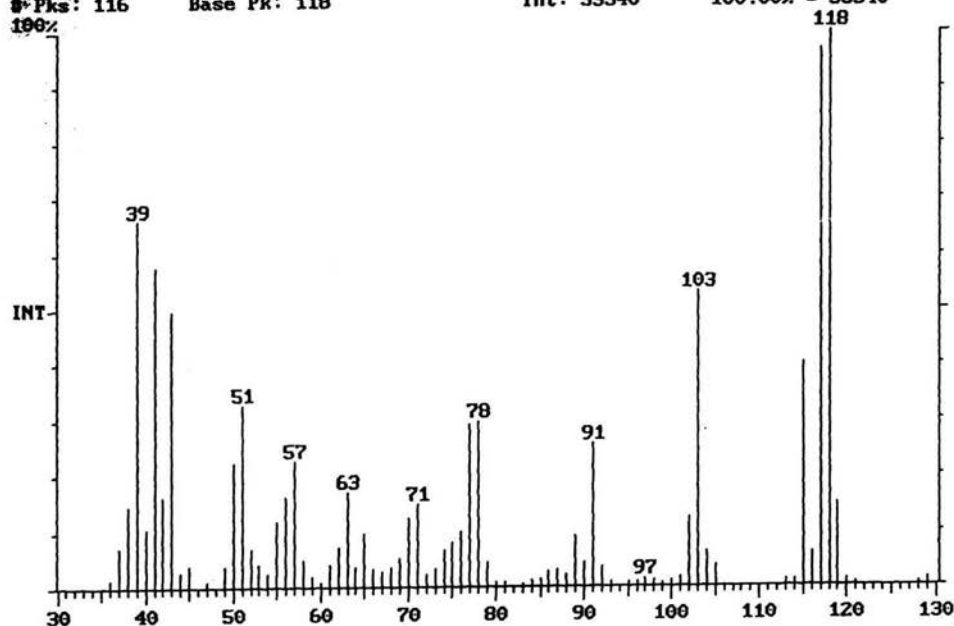
Reacción 4.3.2.-Reactividad del complejo (6) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\eta^2\eta^2\text{C}_9\text{H}_8)]$, con H_2 .

De forma análoga a la anteriormente descrita para 2-MeBT, las reacciones de hidrogenación de 3-MeBT, se realizaron con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y 3-MeBT *in situ*, burbujeando H_2 a temperatura ambiente durante 2 hr. Después de este tiempo se determinó por GC-MS la formación de α -metilestireno (espectro 4.3.2) producto principal con $m/z = 118$ (α -metilestireno⁺), 103 (-CH₃), 91 (-C), 77 (-CH₂), correspondientes a las pérdidas sucesivas de CH₃, C, CH₂ o CH (rearrreglo), 77 (benceno-H). El segundo producto de la hidrogenación es el isopropilbenceno con $m/z = 120$ (propilbenceno⁺), 105 (-CH₃), 91 (-CH₂), 77 (-CH₂), (benceno-H), que son correspondientes a las pérdidas de CH₃, CH₂, CH₂, (aquí se observa un rearrreglo), troponio y fenilo, en este caso el producto orgánico saturado está a nivel de trazas.

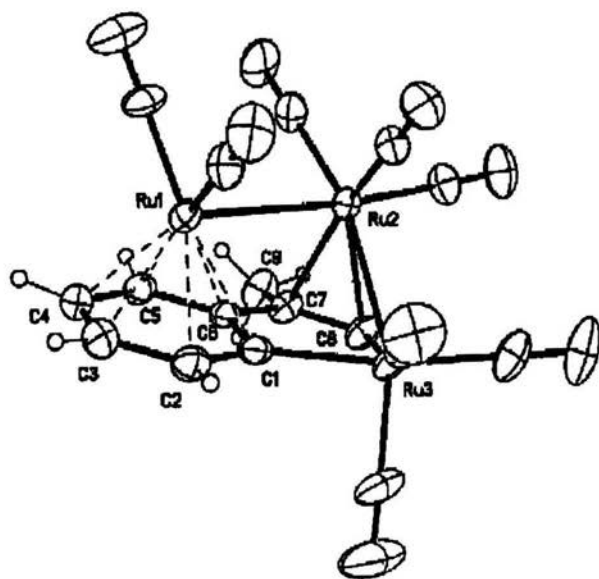


Espectro 4.3.2.-Espectro de IR del complejo (6).

Comment: RU3CO12+3MEBT.HEPTANO,H2 1H+4DIAS ATM
 Scan: 2694 Seg: 1 Group: 0 Retention: 22:27 RIC: 328585 Mass: 130 - 130
 # Pks: 116 Base Pk: 118 Int: 33340 100.00% = 33340



Espectro 4.3.2.1.-Espectro de masas de volatiles del complejo (6), α -metilestireno.



Estructura 4.3.-R_x del complejo (6) [Ru₃(CO)₈($\eta^2\eta^2$ -C₉H₈)].

4.4.-REACTIVIDAD DE $[Ru_3(CO)_{12}]$ CON DBT.

En la reacción de $[Ru_3(CO)_{12}]$ con DBT se probaron diversos tiempos de reacción y disolventes. Empleando heptano, octano y THF como disolventes a diversos tiempos de reacción, temperatura y condiciones de reacción fotoquímicas.

$[Ru_3(CO)_{12}]$	DBT	Disolvente	Reacción	Tiempo(hr)	(1)	(2)	(3)
1	0	Octano	Fotoquímica	13	No	No	No
1	3	Octano	Fotoquímica	13	Si++	Si+	Si+
1	3	Octano	Térmica	26	Si+	Si	Si++
1	3	Octano	Térmica	47	Si+	No	Si+++
1	3	Octano	Térmica	64	No	No	Si++++
1	3	THF	Termica	128	No	No	No
1	3	Heptano	Térmica	120	Si++	No	Si+
1	3	Heptano	Térmica	168	Si++++	Si++	Si+

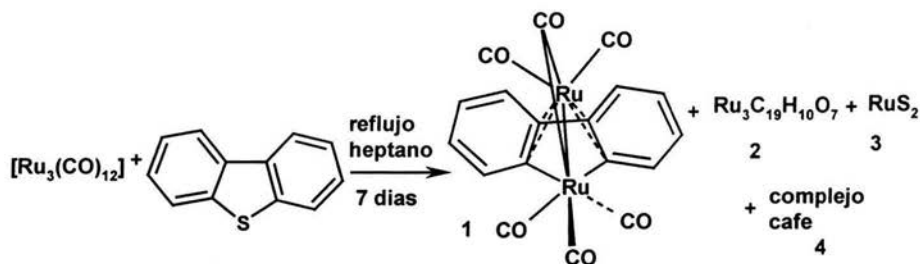
Tabla 2. Reactividad de DBT a diferentes tiempos y formas de reacción.

Notas de tabla 2: +cantidad para CCP, ++ cantidad suficiente para IR, +++ cantidad suficiente para RMN, ++++ cantidad suficiente para cuantificar,

Con THF como disolvente, el $[Ru_3(CO)_{12}]$ no reacciona con DBT después de 128 hr. Al monitorearse la reacción por IR no se observa cambios en el espectro respectivo.

En los experimentos en octano se observa la formación de productos a las 4 hr de reacción. Desafortunadamente, descomponen rápidamente los complejos pasando a un sólido café insoluble. Sin embargo, utilizando heptano como disolvente se logran aislar los productos (1), (2), (3), (4) (reacción 4.4.1), los cuales se discuten a continuación.

Como se menciona más adelante en la sección 4.8, en experimentos en condiciones fotoquímicas se logran aislar los mismos complejos (1), (2), (3), (4), además de otro complejo (11) color verde, observándose que dicho método de reacción es menos agresivo con los complejos por observarse una menor descomposición de productos que en el método térmico que produce mayor descomposición.

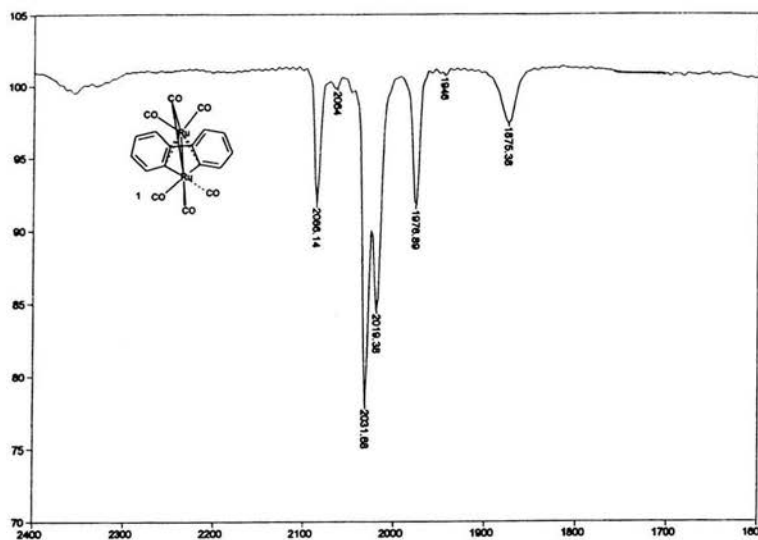


Reacción 4.4.1.-Reactividad de $[Ru_3(CO)_{12}]$ con DBT, produciendo los complejos (1), (2), (3) y (4)

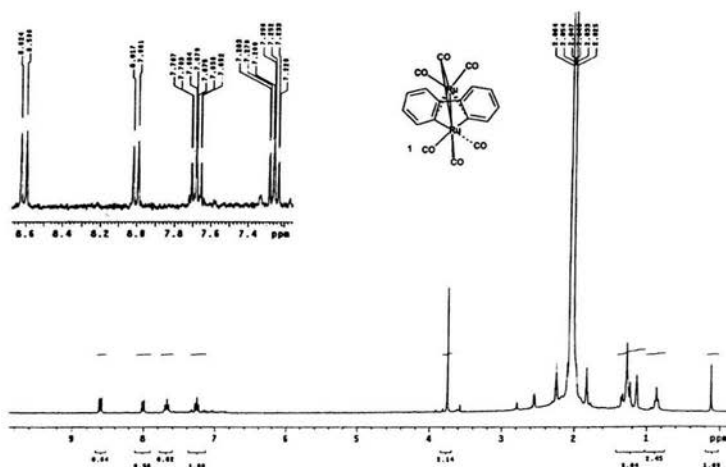
Complejo (1) $[Ru_2(\eta^4\eta^2-C_{12}H_8)(\mu^1-CO)(CO)_5]$

El compuesto (1) $[Ru_2(\eta^4\eta^2-C_{12}H_8)(\mu^1-CO)(CO)_5]$ de color naranja, se presenta la estructura de R_x (estructura 4.4), presenta seis señales debidas a carbonilos terminales y una señal debida a carbonilo puente, **IR (hexano):** $\nu(CO)$ [cm^{-1}]= 2086 s, 2067 vw, 2047 vw, 2032 vs, 2018 vs, 1976 m, 1876 m, (espectro 4.4.1). En RMN el complejo (1) presenta cuatro señales debidas a protones aromáticos (espectro 4.4.2). En el espectro COSY se observa acoplamiento entre el doblete en 8.6 y el triplete en 7.6 ppm, entre el triplete en 7.2 y el triplete en 7.6 ppm, entre el triplete en 7.2 y el doblete en 8.0 ppm (espectro 4.4.3), a continuación se enlistan las constantes de acoplamiento **RMN 1H ($(CD_3)_2CO$):** δ (ppm): 8.62 (d, 2H CH), 8.0 (d, 2H CH), 7.65 (m, 2H CH), 7.2 (m, 2H CH), **J(Hz);** $^3J(H_1-H_2)=8$, $^3J(H_2-$

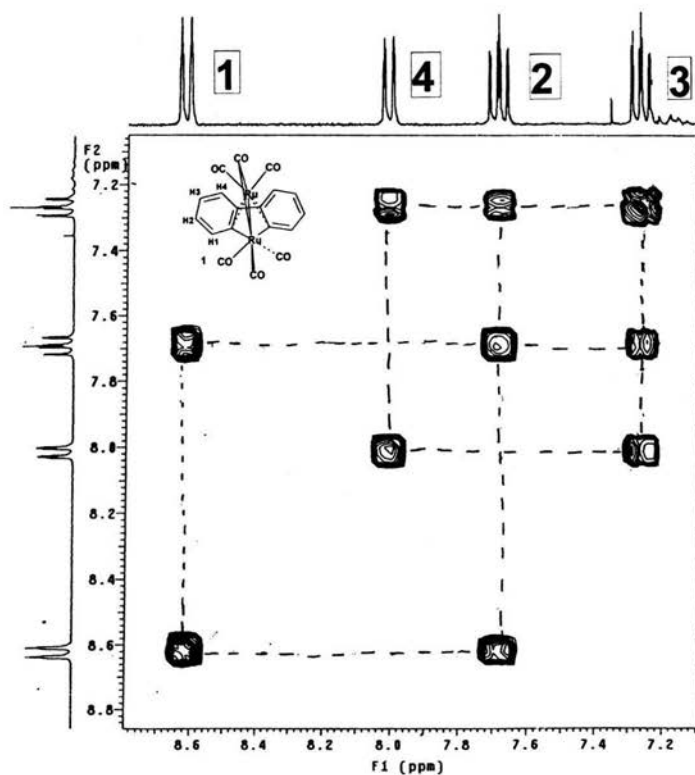
$H_3)=8$, $^3J(H_3-H_4)=8$, $^4J(H_1-H_3)=1$. En el espectro de masas se observa la pérdida de seis fragmentos carbonilo, un fragmento bifenilo y dos rutenios, (**IE**) $m/z = 524$, de los cuales se presenta los espectros de IR, RMN 1H y R_x de monocristal como prueba de síntesis, de donde se concluye que un complejo que tiene un rutenio formando un metalaciclo y otro coordinado η^4 al sistema bifenílico.



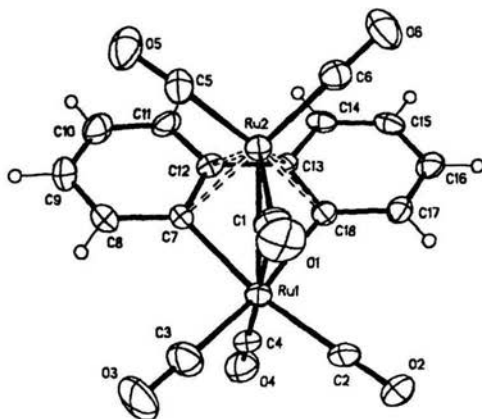
Espectro 4.4.1. - Espectro de IR para el complejo $[Ru_2(\eta^4\eta^2-C_{12}H_8)(\mu^1-CO)(CO)_5]$



Espectro 4.4.2. - Espectro de RMN 1H $[Ru_2(\eta^4\eta^2-C_{12}H_8)(\mu^1-CO)(CO)_5]$



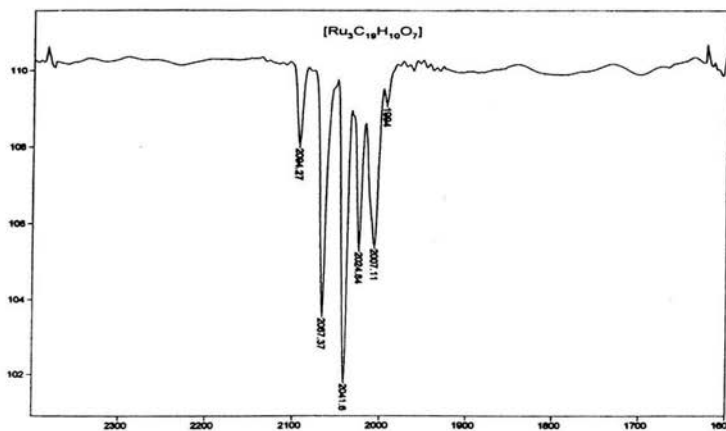
Espectro 4.4.3.-COSY del complejo (1) $[\text{Ru}_2(\eta^4\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5]$



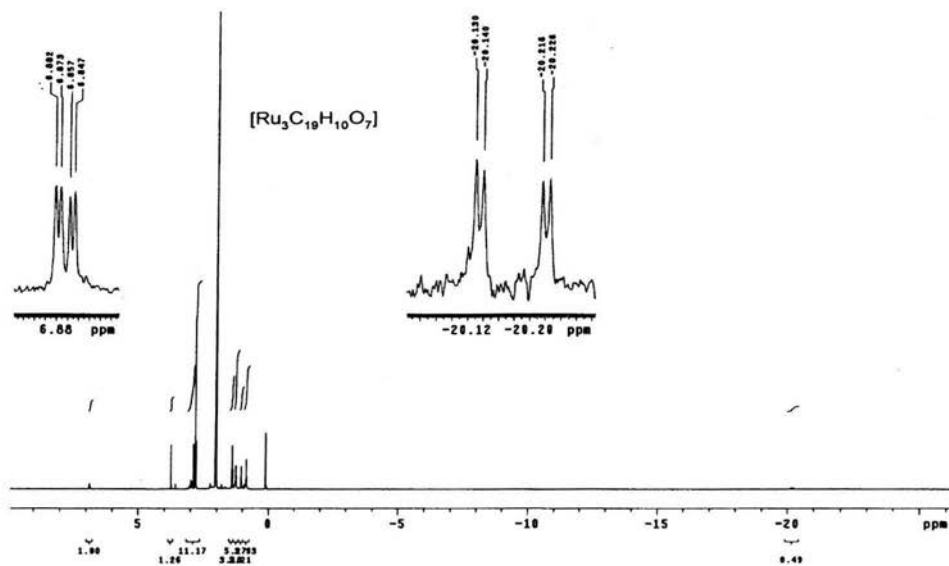
Estructura 4.4.-Estructura de R_x del complejo (1) $[\text{Ru}_2(\eta^4\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5]$

Complejo (2) [Ru₃C₁₉H₁₀O₇]

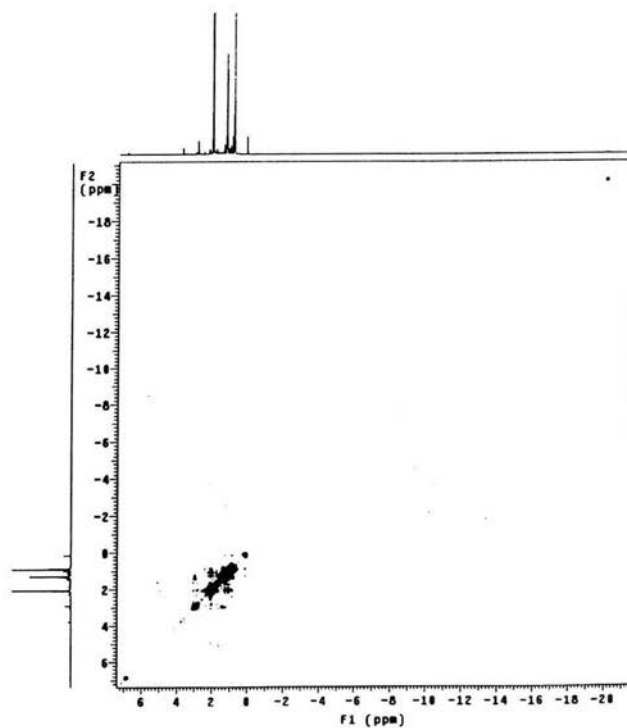
El complejo (2) [Ru₃(C₁₉H₁₀O₇)] presenta siete señales debidas a carbonilos terminales; IR (hexano) $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹]= 2094 m, 2080 vw, 2067 s, 2042 vs, 2024 vs, 2008 s, 1994 w, (espectro 4.4.4). En RMN-¹H además de las señales de los disolventes, se observan dos dobletes en la zona de señales aromáticas 6.88, 6.85 ppm, dos dobletes en -20.12, -20.22 ppm (espectro 4.4.5), de los cuales las constantes de acoplamiento se muestran a continuación. RMN ¹H $\delta(\text{ppm})$: 6.88 (d, 2H CH), 6.85 (d, 2H CH), J(Hz); ³J(H₁-H₂)=7.8 , ⁴J(H₁-H₂)=3; para las señales de hidruro -20.12 (d, 1H), -20.22 (d, 1H), J(Hz); ²J=3, En el espectro COSY se confirma el acoplamiento entre si de los protones aromáticos y entre los hidruros, descartandose acoplamientos hidruro-protón aromático (espectro 4.4.6, 4.4.7, 4.4.8), observandose hidruros inequivalentes pero muy parecidos. El espectro de masas (IE) muestra una m/z =653 (ion molecular), del cual se observa la pérdida de 7 carbonilos, pérdida del fragmento bifenileno y pérdidas de tres rutenios, además el ion molecular presenta una isotopía debida a la presencia de tres rutenios, (espectro 4.4.9).



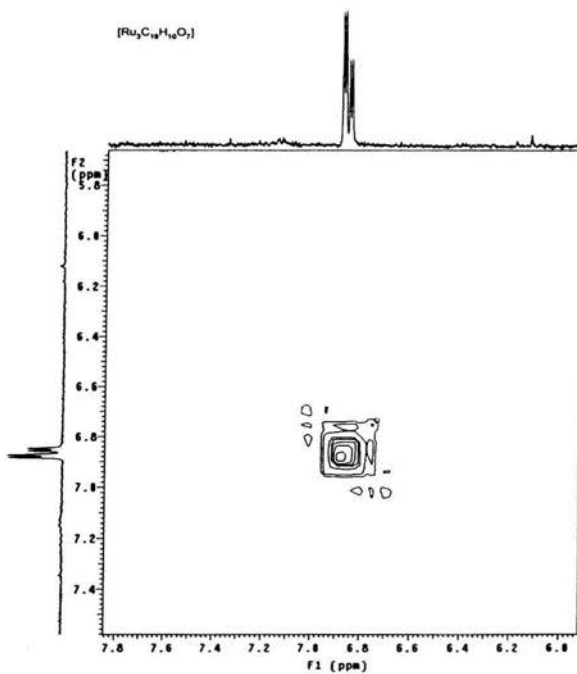
Espectro 4.4.4-Espectro de IR (hexano) del complejo [Ru₃C₁₉H₁₀O₇].



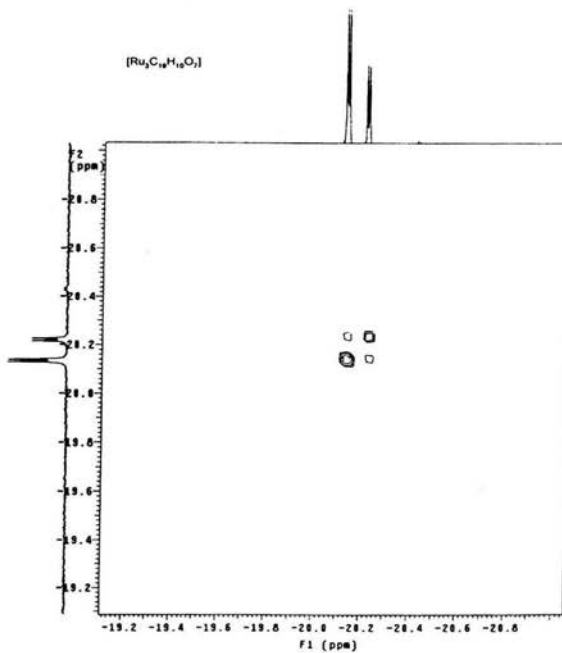
Espectro 4.4.5.-Espectro de RMN ^1H de $[\text{Ru}_3\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_7]$.



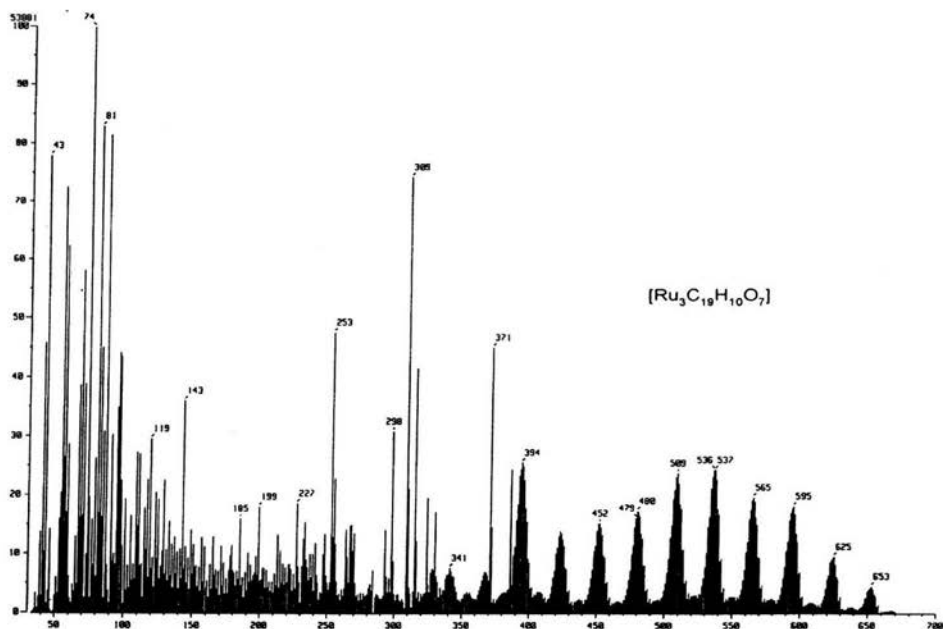
Espectro 4.4.6.- COSY del complejo (2) $[\text{Ru}_3\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_7]$.



Espectro 4.4.7.- COSY del complejo (2) [Ru₃C₁₉H₁₀O₇], expansión zona aromática.



Espectro 4.4.8.- COSY del complejo (2) [Ru₃C₁₉H₁₀O₇], expansión de la zona de hidruros.



Espectro 4.4.9.-Espectro IE-Ms de $[Ru_3C_{19}H_{10}O_7]$.

Si revisamos en la literatura el espectro de RMN 1H para el bifenileno⁵⁸ observamos que en 6.8 ppm aparecen dos dobletes no simétricos, comparando en el RMN- 1H para el complejo (2) veremos en 6.85 ppm dos dobletes asimétricos, lo que confirma la presencia de bifenileno coordinado. En espectroscopía de masas hay una pérdida de 152 debida a bifenileno, además de pérdidas debidas a siete carbonilos. Con las evidencias antes mencionadas se propone la siguiente estructura (figura 4.1). El complejo (2) tiene tres rutenios, dos de ellos tienen una doble coordinación diénica η^4 a bifenileno, siete carbonilos terminales y dos hidruros puentes no equivalentes.

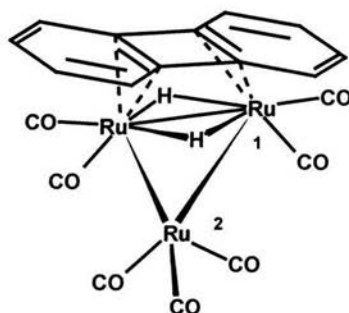


Figura 4.1.-Estructura propuesta para el complejo (2) $[Ru_3C_{19}H_{10}O_7]$.

Complejo (3)

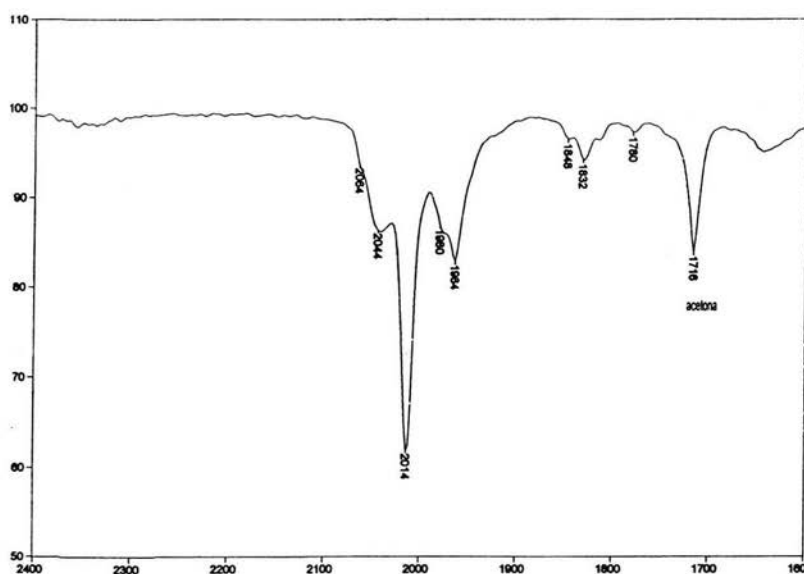
El complejo (3) es un sólido negro que precipita de la reacción de $[Ru_3(CO)_{12}]$ con DBT, el cual aparece también en las reacciones correspondientes a los derivados metilados de DBT y con los metil-benzotiofenos. Dicho sólido es insoluble en disolventes orgánicos, por lo que no se puede analizar por técnicas espectroscópicas convencionales. Funde por arriba de los $300^\circ C$, por lo que tampoco se puede hacer espectroscopía de Masas por FAB^+ o IE, Por las características antes mencionadas se propone que sea RuS_2 .⁵⁹ Una forma de comprobar la propuesta fué haciéndolo reaccionar con $HCl_{concentrado}$ el cual forma $RuCl_3$ (color verde) ó $RuCl_4$ (color café) y libera $H_2S_{(g)}$ con un olor característico, lo cual pudo ser confirmado (reacción 4.4.2).



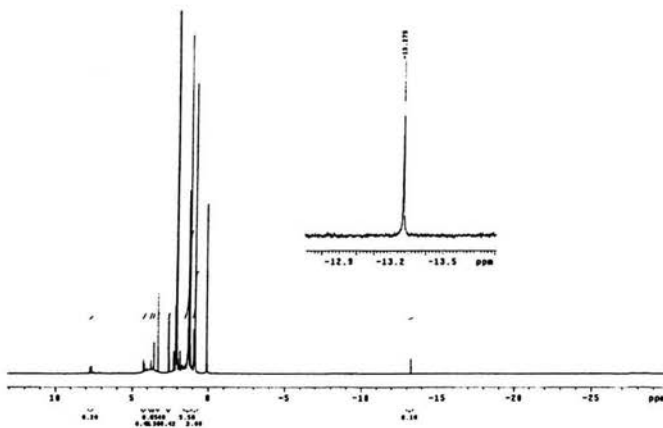
Reacción 4.4.2.- Reactividad del compuesto (3) Ru_2S .

Complejo (4)

El complejo (4) es un sólido color café-anarajado, soluble en CH_2Cl_2 , THF y acetona, se analizó por IR el cual presenta cinco señales en la zona de hidruro puente -carbonilo terminales, IR (THF) $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]; 2064 sh, 2044w, 2014 vs, 1980 sh, 1964 w, donde la señal en 2044 w podría ser debida a hidruro puente, la señal en 1832 vw puede ser asignada a carbonilo puente (espectro 4.4.10). En RMN^{-1}H además de las señales debidas a disolventes se observa una señal en la zona de hidruros puente, RMN^{-1}H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta(\text{ppm})$; -13.279 (s) (espectro 4.4.11), en espectroscopía de masas FAB^+ se observa una $m/z=804$, presenta un patrón con isotopía para dos rutenios, pero no se pudo asignar ninguna de las fragmentaciones observadas. El complejo descompone después de dos horas al aire a un sólido negro insoluble en disolventes orgánicos.



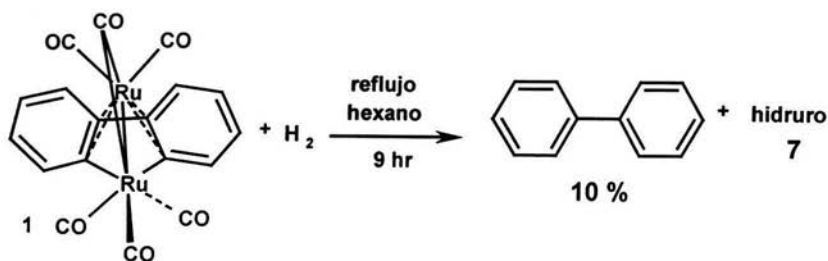
Espectro 4.4.10.- Espectro de IR para complejo (4) café



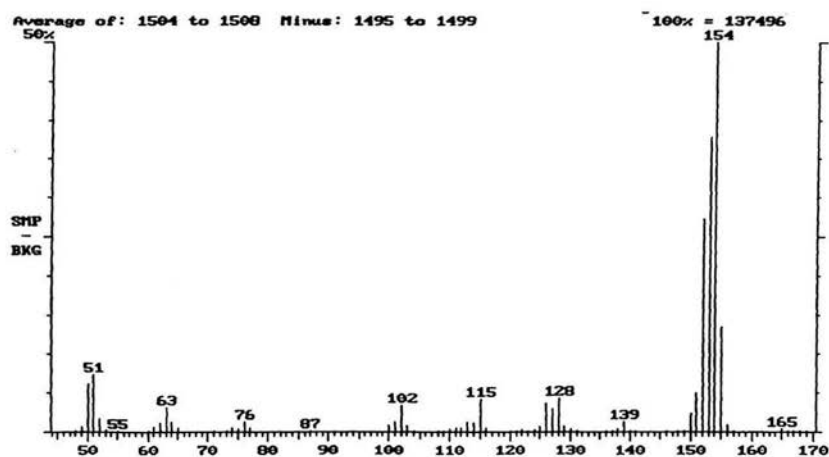
Espectro 4.4.11.- Espectro de RMN ^1H para complejo (4) café

4.5.-REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_2(\eta^4\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5]$ A LA HIDROGENACIÓN

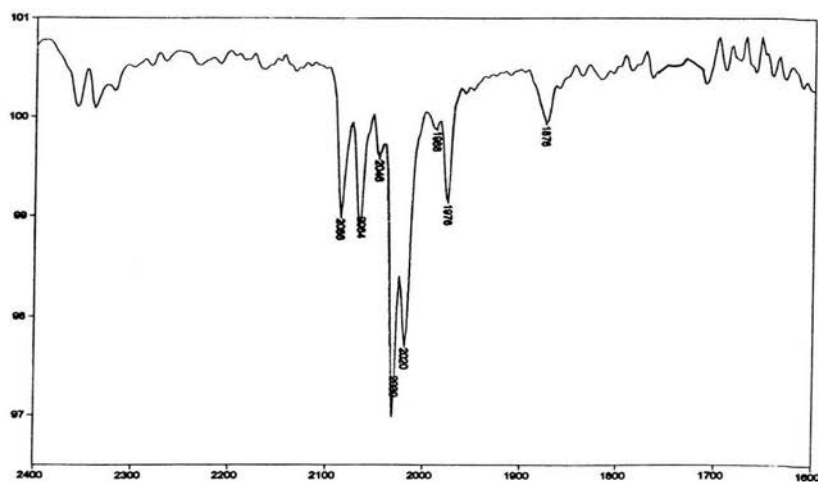
El complejo $[\text{Ru}_2(\eta^4\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5]$ se hidrogena a 25°C y 1 atm de presión de H_2 (reacción 4.5.1), donde la hidrogenación sucede por el camino de hidrogenólisis ya que se libera bifenilo ($\phi\text{-}\phi$). Es decir, existe ruptura de enlaces Ru-C del metalacilo, con la formación del producto orgánico insaturado y un hidruro metálico, siendo identificados por GC-MS e infrarrojo, y no sigue la ruta de hidrogenación del anillo aromático metalacíclico que liberaría biciclohexano, o un fragmento parcialmente hidrogenado. En el espectro de masas se observa una $m/z = 154$ (bifenilo $^+$), pérdidas debidas a 78 (benceno), 77 (fenilo) (espectro 4.5.1), En espectro de infrarrojo se observan ocho bandas de absorción, IR(hexano) {hidruro del complejo (1)} [cm^{-1}]= 2088 m, 2064 m, **2048 w**, 2030 vs, 2020 s, **1968w**, 1978 m, 1876 m, comparado con el espectro de IR del complejo (1) las señales en **2048 w**, **1968 w** pueden ser asignadas a hidruros puente (espectro 4.5.2).



Reacción 4.5.1.-Reactividad del complejo $[\text{Ru}_2(\eta^4\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5]$

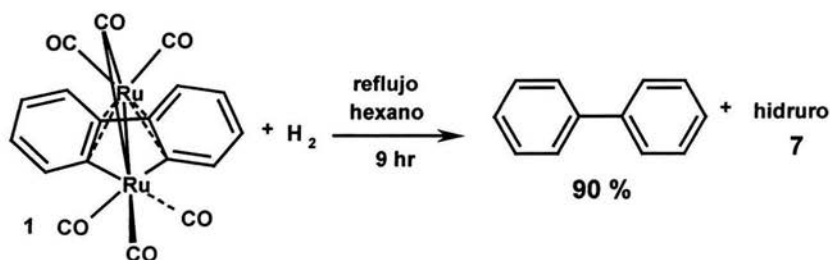


Espectro 4.5.1.-Espectro de masas de la reactividad de $[\text{Ru}_2(\eta^4\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5]$ frente a H_2 .



Espectro 4.5.2.-Espectro de IR de las aguas madres de hidrogenación del complejo (1).

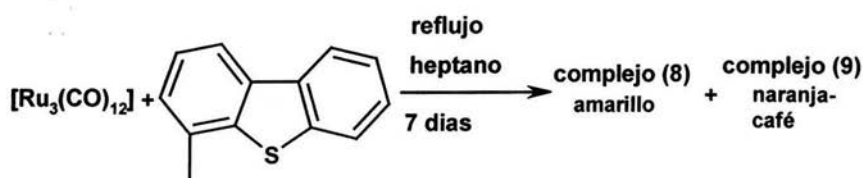
El complejo $[\text{Ru}_2(\eta^4\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5]$ se hidrogena a 25°C , en un minireactor Parr® de 300 ml, con una presión de H_2 de 1000 psi. La reacción de hidrogenación sigue la ruta de hidrogenólisis ya que se detectó por GC-MS bifenilo ($\phi\text{-}\phi$). Es decir ruptura de enlaces Ru-C del metalaciclo formando el producto orgánico insaturado y un hidruro metálico. Está último identificado por infrarrojo. Demostrando que no sigue la ruta de la hidrogenación del anillo aromático metalacíclico que liberaría biciclohexano, o un fragmento parcialmente hidrogenado. En el espectro de masas observamos una $m/z = 154$ (bifenilo⁺), pérdidas debidas a 78 (benceno), 77 (fenilo). Como se discutió anteriormente el espectro de infrarrojo presenta las mismas señales debidas a carbonilos terminales, carbonilo puente del complejo (1), además de dos señales en la zona de hidruros puente 2048 w, 1968 w, IR(hexano) {hidruro (7)} [cm^{-1}]= 2088 m, 2064 m, **2048 w**, 2030 vs, 2020 s, **1968w**, 1978 m, 1876 m. Ambos espectros son similares, lo más importante es que aumenta la cantidad liberada de bifenilo del 10% al 90 % para el caso donde se utiliza el minireactor a presión moderada.



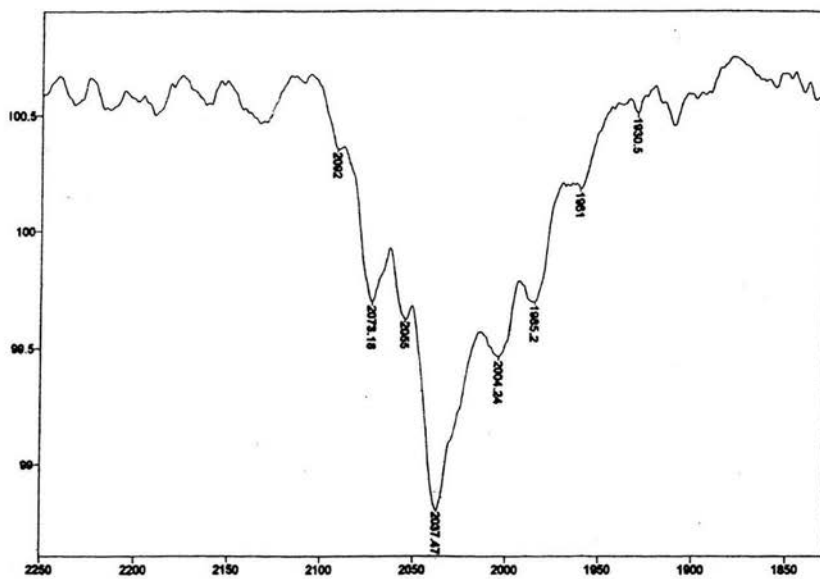
Reacción 4.5.2.-Reactividad del complejo $[\text{Ru}_2(\eta^4\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5]$

4.6.-REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON 4-MeDBT.

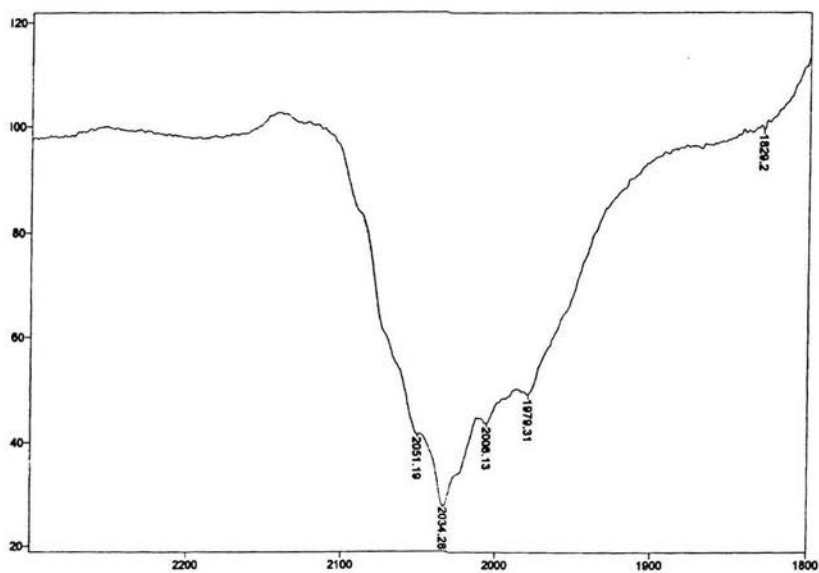
En la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 4-MeDBT en heptano se produce un complejo amarillo (reacción 4.6.1) que eluye con hexano en el frente de elución. Es tan poca la cantidad del producto que solo alcanzó para obtener Infrarrojo, IR (hexano) complejo (8) $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]; 2092 w, 2073 w, 2055 m, 2037 s, 2004 m, 1985 m, 1961 w, 1930vw, (espectro 4.6.1), donde solo se observan carbonilos terminales. Además se separó a mayor polaridad un complejo (9) color naranja-café que presenta bandas de absorción en IR, IR (THF) $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]; 2051 m br, 2034 s br, 2006 m br, 1979 m br, (espectro 4.6.2), las cuales son debidas a carbonilos terminales. En general las bandas de absorción de ambos espectros son muy anchas, probablemente existan bandas de absorción traslapadas. En esta reacción no se observa la formación de un producto similar al complejo (1) con DBT, esto es un derivado de la apertura del anillo tiofénico por el lado menos impedido, pero se detectó por GC-MS la liberación de pequeñas cantidades de $\phi-\phi-\text{CH}_3$, además se aisló un sólido negro que reacciona con $\text{HCl}_{\text{concentrado}}$ liberando $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ siendo prueba de desulfuración.



Reacción 4.6.1.- Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 4-MeDBT.



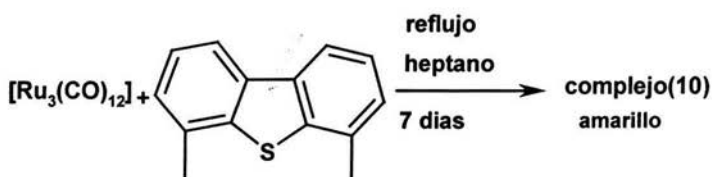
Espectro 4.6.1.- Espectro de IR (hexano) del complejo (8) amarillo.



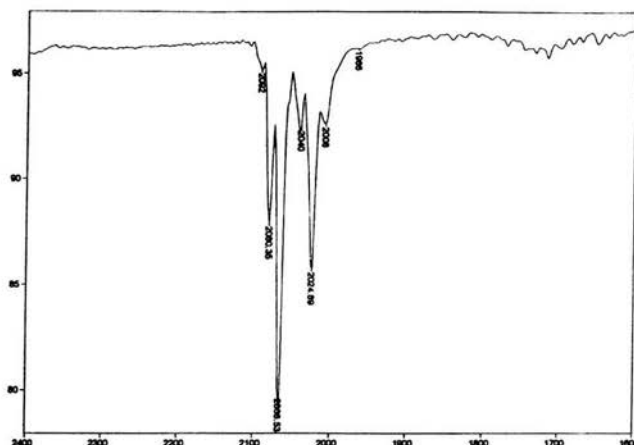
Espectro 4.6.2.- Espectro de IR (THF) del complejo (9) naranja-café.

4.7.-REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON 4,6-Me₂DBT.

La reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 4,6-Me₂DBT, se exploró en octano y heptano encontrándose que éste último es más adecuado para la reacción, formándose un complejo (10) de color amarillo en bajo rendimiento (reacción 4.7.1); espectroscópicamente similar al compuesto (2). En infrarrojo presenta seis bandas de absorción debidas a carbonilos terminales, IR (hexano) complejo (10) $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]; 2094 w, 2078 w, 2060 vs, 2040 m, 2026 s, 2012 m, 1992 w, 1985 vw, 1968 vw, (espectro 4.7.1), Se encontró en GC-MS la presencia de $\text{CH}_3\text{-}\phi\text{-}\phi\text{-CH}_3$ en pequeñas cantidades, nuevamente se aisló un residuo negro que da positiva a la reacción con $\text{HCl}_{\text{concentrado}}$, liberando H_2S lo cual es una prueba indirecta de que ocurre desulfuración del sustrato orgánico. Aunque no se logra aislar un complejo similar al complejo (1) debido posiblemente a la inestabilidad intrínseca del producto.



Reacción 4.7.1.- Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 4,6-Me₂DBT.

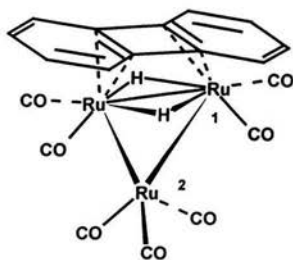


Espectro 4.7.1.-Espectro de IR complejo (10) amarillo

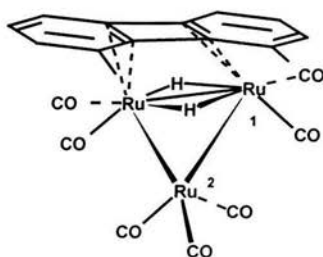
A continuación se presentan los aspectos más relevantes que tienen en común en el infrarrojo los complejos (2), (8), (10), (tabla 4.7.1), donde se observa que los complejos (2) y (8), provenientes de la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con DBT y 4,6-Me₂DBT respectivamente tienen dos bandas de absorción iguales y las demás difieren en pocos $[\text{cm}^{-1}]$. En base en éstas señales se propone que sean complejos de una simetría similar.

Complejo(2) DBT	Complejo (8) 4-MeDBT	Complejo (10) 4,6-Me ₂ DBT
2094 w	2092 w	2094 w
2080 vw	2073 m	2078 w
2067 s	2055 m	2060 vs
2042 vs	2037 s br	2040 m
2024 m	2029 sh	2026 s
2008 s	2004 m	2012 m
1992 w	1985 m	1992 w
1982 w	1961 w	1985 vw
1966 vw	1930 vw	1968 vw

Tabla 4.7.1.- Comparación entre bandas de absorción en IR (hexano) $\nu(\text{CO})$ $[\text{cm}^{-1}]$ para los complejos (2), (8), (10)



Estructura propuesta para el complejo (2)



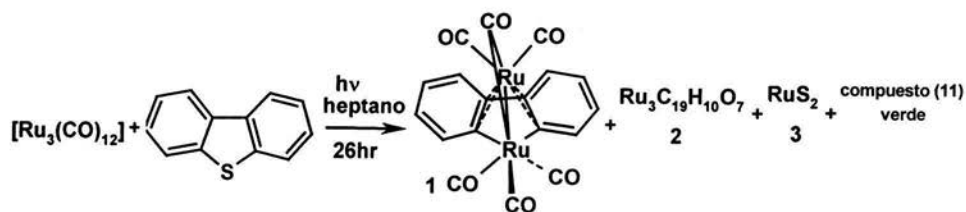
Estructura propuesta para el complejo (10)

Figura 4.2.-Estructuras propuestas para los complejos (2) y (10).

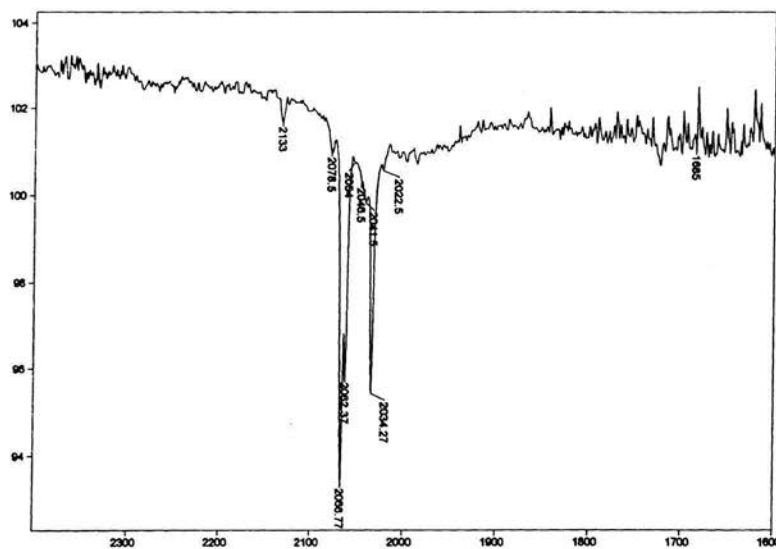
Como podemos ver en la tabla 4.7.1 los complejos (2) y (10) son muy similares, por lo que probablemente presenten una estructura parecida a la propuesta para el complejo (2) [figura 4.2].

4.8.- REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBT (FOTOQUIMICA)

En la reacción $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a DBT se usa la técnica Schlenck bajo argón, se hace irradiar con una lámpara de UV de banda ancha, variando los tiempos de reacción desde 3 hr hasta 26 hr, todos los experimentos realizados produjeron los mismos complejos obtenidos con las reacciones térmicas (reacción 4.8.1). A excepción de un nuevo complejo (11) de color verde que pudo ser separado e identificado por infrarrojo el cual presenta bandas de absorción debidas a carbonilos terminales, IR (hexano) $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]; 2133 w, 2078 w, 2066 vs, 2060 s, 2046 w, 2034 s, 2022 w (espectro 4.8.1), dicho complejo descompone totalmente después de 2 hr al aire.



Reacción 4.8.1.- Reactividad de $[Ru_3(CO)_{12}]$ frente DBT fotoquímica.

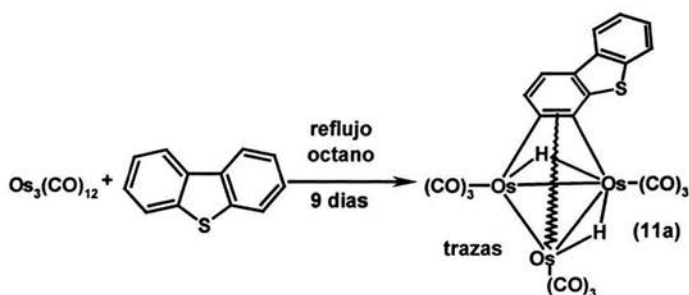


Espectro 4.8.1.-Espectro de IR del compuesto (11) color verde.

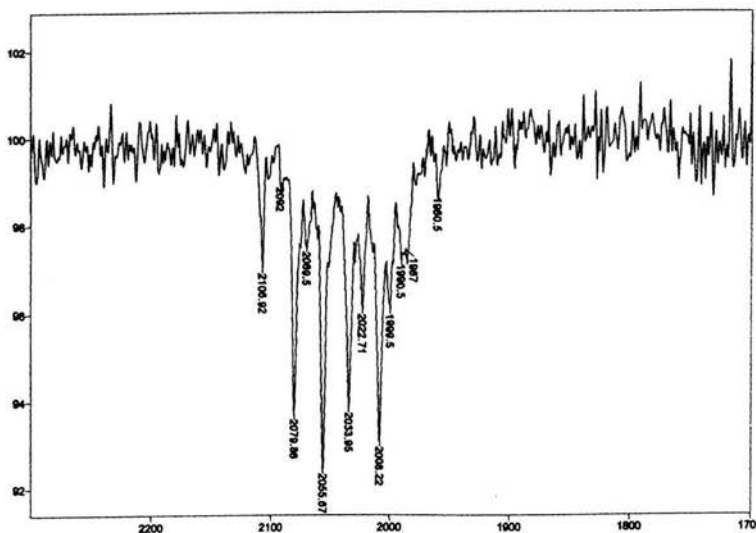
OSMIO

4.9.-REACTIVIDAD DE $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBT

En el presente trabajo se exploró la reactividad directa de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con DBT en reflujo de heptano 168 hr, en las condiciones utilizadas anteriormente para $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ sin tener éxito. Por lo que se cambió de disolvente a octano, manteniéndose el reflujo por 245 hr con monitoreo por IR (reacción 4.9.1), IR (ciclohexano) complejo (11a) $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2106 m, 2079 s, 2055 vs, 2033 ms, 2022 m, 2008 s, 1999 w, 1987 w, 1950 vw. (espectro 4.9.1), con bajo rendimiento, resultado de la activación C-H en posición (3 y 4) del DBT. Comparando con el producto obtenido por Arce y colaboradores, donde informan la reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con BT y DBT⁴⁷ formando complejos de activación C-H, donde el complejo para DBT tiene bandas de absorción en infrarrojo debidas a carbonilos terminales, presencia de hidruros puente, producto de activación C-H, IR (ciclohexano) (complejo (11 a) $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]; 2108 s, 2081 ms, 2057 ms, 2035 ms, 2024 s, 2009 ms, 2001 s, 1987 s, 1955 mw.



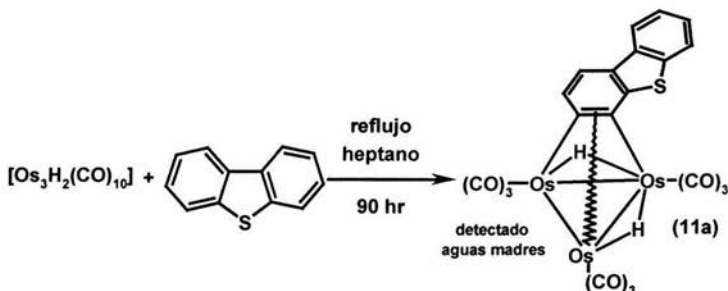
Reacción 4.9.1.-Reactividad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con DBT.



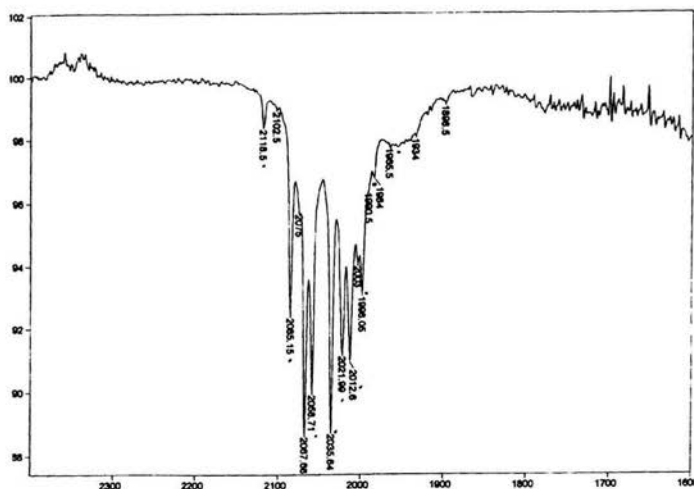
Espectro 4.9.1.- Espectro de IR para la activación C-H del DBT por $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$.

4.10.-REACTIVIDAD DE $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$ CON DBT

Con objeto de favorecer la reactividad de los cúmulos de osmio con tiofenos se preparó el compuesto $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$. A este cúmulo se le hizo reaccionar con DBT, usando activación térmica y fotoquímica. En ambos casos se logró nuevamente la activación del DBT en las posiciones 3 y 4. Las reacciones se siguieron por espectroscopía de infrarrojo obteniéndose espectros que presentan las bandas características del complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_{12}\text{H}_6\text{S})]$ antes discutido en la sección 4.9.



Reacción 4.10.1.- Reactividad de $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$ frente a DBT.



Espectro 4.10.1.- Espectro de IR para la activación C-H del DBT por $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$.

Para la reacción $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$ fotoquímica en heptano, se obtiene un espectro similar de las aguas madres de la reacción térmica (espectro 4.10.1). En la tabla (4.10.1) se enlistan las señales relevantes en IR para los cúmulos formados.

En resumen, los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, reaccionan de forma similar con activación C-H del DBT en posición 3, 4, de donde la reactividad que presentan los cúmulos en forma creciente es: $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}] < [\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}] < [\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, en este caso se hace una comparación (tabla 4.10.1) donde están concentrados los datos espectroscópicos de infrarrojo, que exhiben las similitudes para los complejos obtenidos.

$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	$[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$	$[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$ térmica	$[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$ hv
2108 s	2106 m	2118 w	2118 w
2081 ms	2079 s	2085 m	2085 s
2057 ms	2055 vs	2067 vs	2073 m
2035 ms	2033 s	2058 s	2067 s
2024 s	2022 m	2035 vs	2058 s
2009 ms	2008 s	2021 s	2035 m
2001 s	1999 m	2012 s	2022 vs
1987 s	1987 w	2003 w	2011 s
1955 mw	1960 w	1998 m	1998 m
		1984 w	1987 w
		1965 w br	

Tabla 4.10.1.- Comparación de IR para la formación del complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_{12}\text{H}_6\text{S})]$.

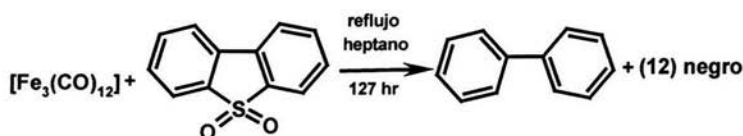
En la tabla anterior los espectros fueron obtenidos en ciclohexano, siendo el mismo disolvente utilizado por el grupo de Arce para reportar el complejo (11a) $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_{12}\text{H}_6\text{S})]$, obteniendo los mismos resultados.

SULFONAS

4.11.-REACTIVIDAD DE $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBTO_2 .

TERMICA

La reactividad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con sulfonas se realizó en heptano 127 hr, cambiando de una disolución verde-oscuro a negra con un precipitado negro. La reacción se monitoreo por GC-MS observándose la formación de trazas de $(\phi-\phi)$, la reacción se separó por cromatografía en capa fina separando DBTO_2 , DBT y un solido negro insoluble (probablemente FeS_2), (reacción 4.11.1).



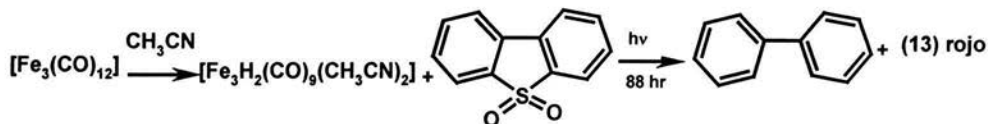
Reacción 4.11.1.- Reactividad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a DBTO_2

Con objeto de aumentar la reactividad se empleó como disolvente CH_3CN , se formó *in situ* el complejo $[\text{Fe}_3\text{H}_2(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ de color rojo identificado inequívocamente por RMN^1H y masas, el cuál reacciona con las sulfonas formando un complejo color (rojo) extremadamente sensible. Se monitorea la reactividad por GC-MS observando la aparición de $(\phi-\phi)$ en el caso de DBTO_2 .

4.12.-REACTIVIDAD DE $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBTO_2 .

FOTOQUIMICA

La reactividad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a DBTO_2 fue posible por irradiación con lámpara de UV durante 88 hr, cambiando de una disolución verde-oscuro a rojo-vino, por la formación del intermediario $[\text{Fe}_3\text{H}_2(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. Dicha disolución cambia a rojo-cereza al reaccionar con DBTO_2 , se separa por columna dentro de una caja seca MBraun®, eluyendo con hexano (elimino DBT), hasta hexano/acetona 1:3 obteniéndose un compuesto (13) rojo, el cual siempre se obtiene una mezcla de reactivo-producto, optando como prueba de desulfuración el monitoreó por GC-MS observando la formación de $(\phi-\phi)$ en bajo rendimiento, siendo coherente con la inexistencia de una fuente de protones, (reacción 4.12.1).



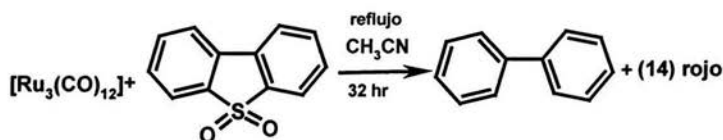
Reacción 4.12.1.- $[\text{Fe}_3\text{H}_2(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ frente DBTO_2 .

4.13.-REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBTO_2

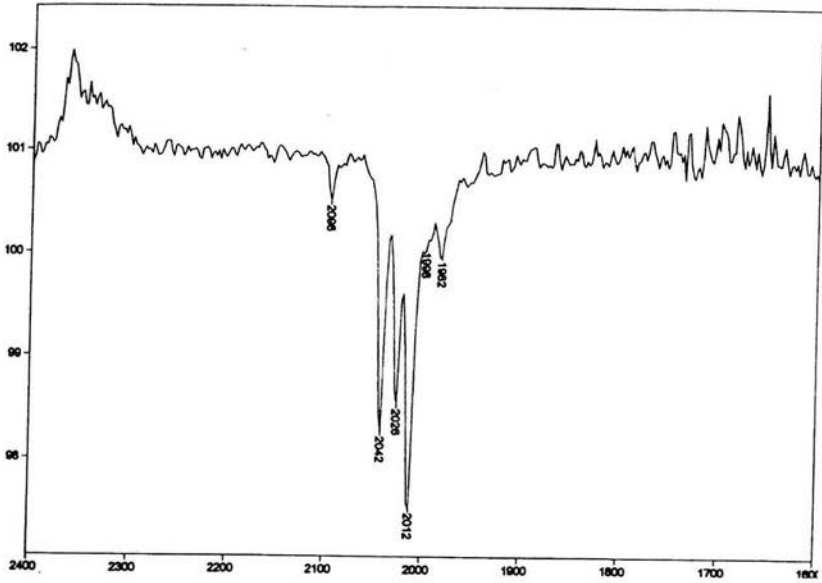
Térmica

Se hacen reaccionar $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con DBTO_2 en proporción 1:1 en 10 ml de CH_3CN a reflujo por 32 horas (reacción 4.13.1), monitoreando la reacción por GC-MS donde se observa la liberación de $(\phi-\phi)$, mismo que se cuantificó agregando un estándar interno de $(\phi-\phi)$ (0.0024 g) y con esto se calculó un (0.15 %) de $(\phi-\phi)$

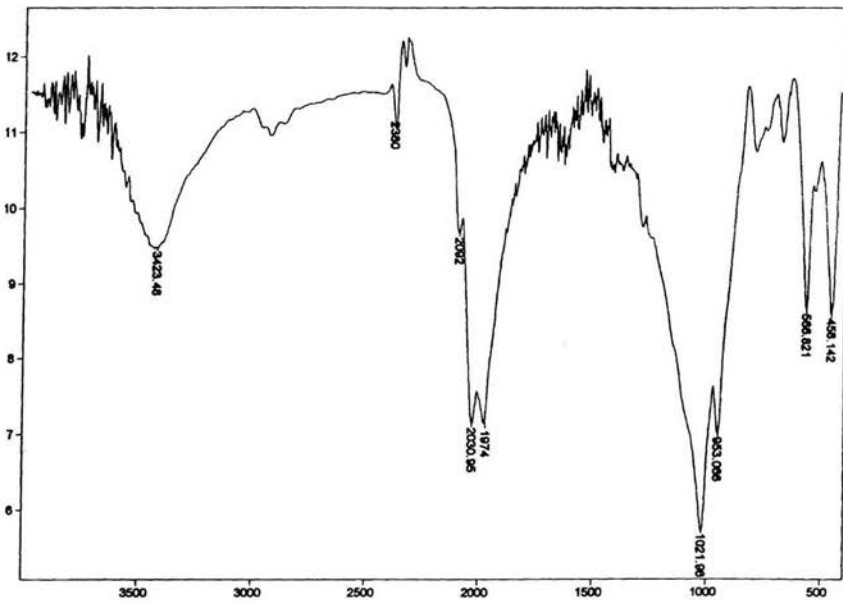
liberado, que es consistente con el hecho de que no hay fuente de hidrógeno. La separación se hace por columna de sílica gel de 15 cm, eluyendo de hexano hasta acetona, la 1º fracción de hexano es $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, la 2º (hexano-acetona 10:1-10:3) es un complejo rojo (14), la 3º (acetona) es una mezcla roja de DBTO_2 y complejo. El complejo rojo se purifica con cromatoplaque de sílica con el mismo orden de elución, se extrae de acetona, se seca a vacío por 4 hr a 0.0001 mmHg, El espectro de infrarrojo presenta seis señales en la zona de carbonilos terminales, IR (hexano) complejo(14) ν $[\text{cm}^{-1}]$; 2096 w, 2042 m, 2028 m, 2012 s, 1998 sh, 1982 w, (espectro 4.13.1), además en el espectro de infrarrojo de ventana espectral amplia se observa bandas de absorción debidas a SO_2 , IR ν $[\text{cm}^{-1}]$ (pastilla KBr); 1021 m, 953 m, (espectro 4.13.2). Por espectroscopía de masas se observa un ion molecular por (FAB⁺) $m/z = 689$ (espectro 4.13.3), con pérdidas sucesivas debidas a 11 (CO), 3 (Ru), CSO_2 y SO_2 . En RMN no se detectan señales activas para ^1H en zonas aromáticas ó hidruro, observándose que este compuesto es moderadamente estable al aire y después de una semana descompone. Con las evidencias antes mencionadas se propone la siguiente formulación para el compuesto (14) sea $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{SO}_2]$.



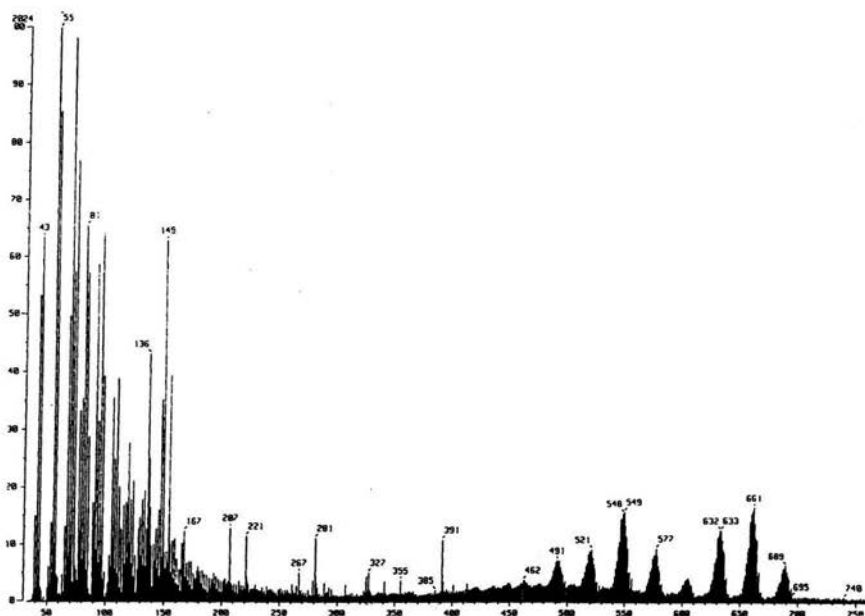
Reacción 4.13.1.- Reactividad $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con DBTO_2 , liberando $(\phi-\phi)$ y un complejo rojo (14).



Espectro 4.13.1.- IR (hexano) del complejo (14) rojo.



Espectro 4.13.2.- IR (pastilla) del complejo (14) rojo

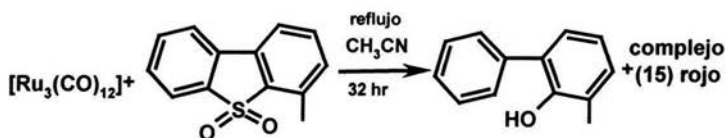


Espectro 4.13.3.- Espectro de masas FAB+ del complejo (14) rojo

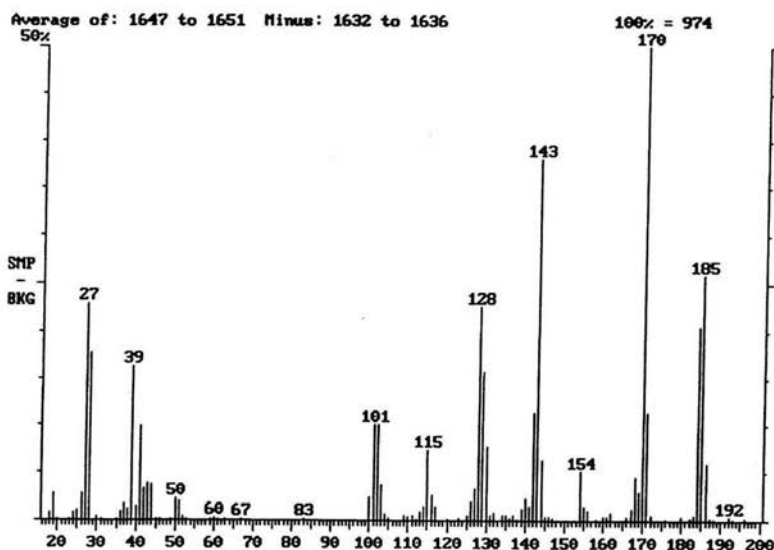
4.14.-REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ CON 4-MeDBTO₂

Térmica

Se hacen reaccionar $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 4-MeDBTO₂ en proporción 1:3 en 10 ml de CH_3CN a reflujo por 32 horas, (reacción 4.14.1), siguiendo la reacción por GC-MS, se observa la liberación de $(\text{HO}-\phi-\phi-\text{CH}_3)$ (espectro 4.14.1), que es el producto de desulfuración-hidrólisis en cantidad de trazas, su bajo rendimiento es consistente con el hecho de no haber fuente de hidrógeno. La separación se hace por columna de sílica gel de 15 cm, eluyendo de hexano hasta acetona. La 1º fracción de hexano es $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, 2º (hexano-acetona 10:1-10:3) es un complejo rojo, la 3º (acetona) es una mezcla roja de 4-MeDBTO₂ y complejo. Se purifica el complejo (15) rojo con cromatoplaque de sílica con el mismo orden de elución.



Reacción 4.14.1.- Reactividad $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a 4-MeDBTO₂.

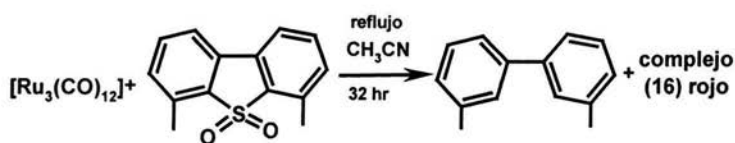


Espectro 4.14.1.-Espectro de masas de $(\text{HO}-\phi-\phi-\text{CH}_3)$.

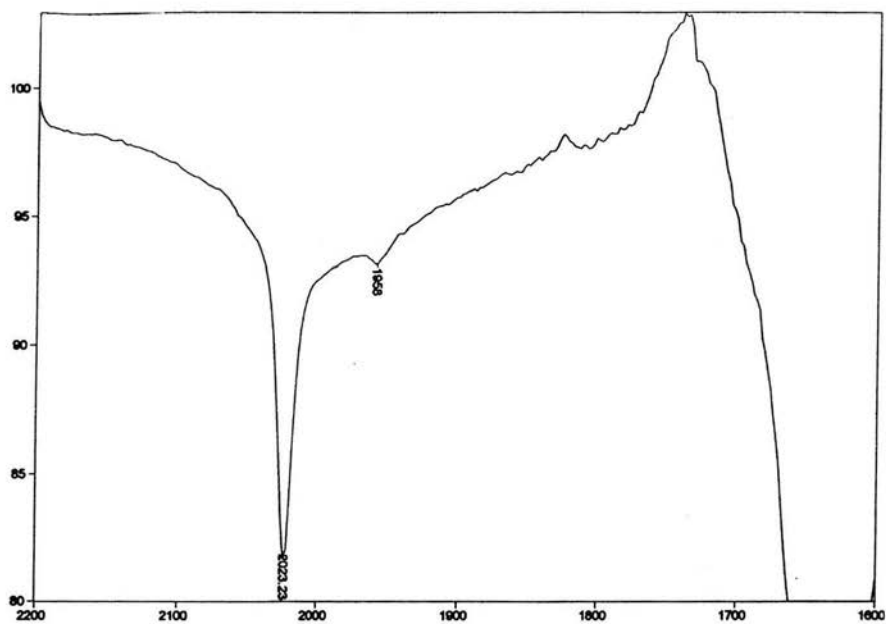
4.15.-REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ FRENTE A 4,6-Me₂DBTO₂

Se hacen reaccionar $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 4,6-Me₂DBTO₂ en proporción 1:3 en 10 ml de CH_3CN a reflujo por 32 horas, (reacción 4.15.1), siguiendo la reacción por GC-MS. Se observa la liberación de $(\text{CH}_3-\phi-\phi-\text{CH}_3)$, que es el producto de desulfuración en cantidad de trazas siendo consistente con el hecho de no haber fuente de hidrógenos. La separación se hace por columna de sílica gel de 15 cm, eluyendo de hexano hasta acetona: La 1º fracción eluye de hexano es $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, 2º (hexano-acetona 10:1-10:3) es un complejo rojo: la 3º (acetona) es

una mezcla roja de 4,6-Me₂DBTO₂ y complejo. El espectro de infrarrojo del complejo (15) rojo se observa dos señales en la zona de carbonilos terminales y se caracterizan por ser muy anchas, IR (CH₃CN) ν [cm⁻¹] = 2023 s, 1958 w, (espectro 4.15.1).



Reacción 4.15.1.- Reactividad $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a 4,6-Me₂DBTO₂.

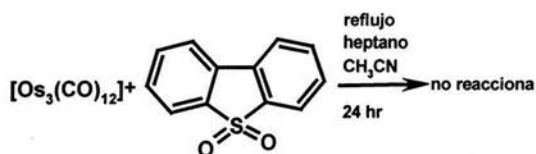


Espectro 4.15.1.- IR (CH₃CN) del complejo rojo (16).

4.16.- REACTIVIDAD DE $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ CON DBTO_2 .

TÉRMICA

Se exploró la reactividad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a sulfonas en proporción 1:5 metal/sulfona en reflujo de heptano y acetonitrilo, pero en este caso no fue posible la activación de la sulfona. Se monitoreó la reacción por GC-MS sin encontrarse evidencia alguna de reacción.



Reacción 4.20.- Reactividad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a DBTO_2

5.-PARTE EXPERIMENTAL.

5.1.-Materiales y Métodos.

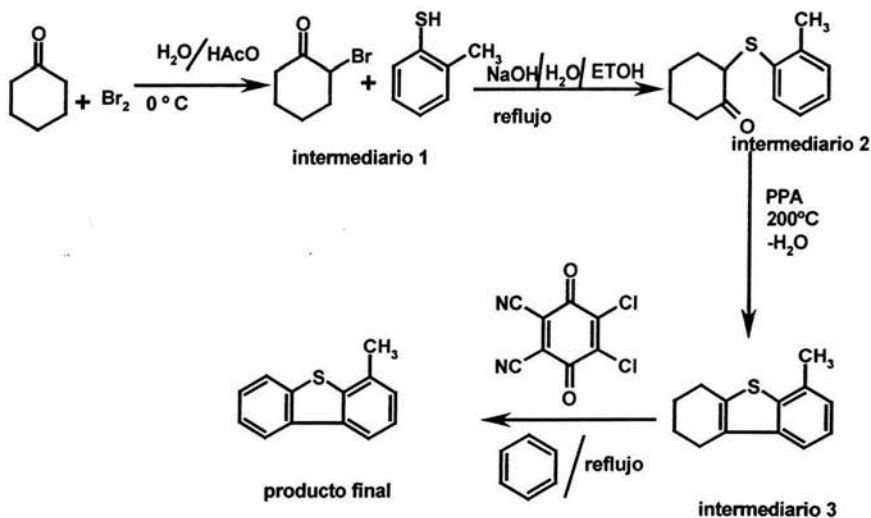
Las reacciones se realizaron utilizando la técnica Schlenk bajo atmósfera de argón, los disolventes usados son hexano, heptano (Aldrich y Merck) secos y recién destilados (benzofenona y sodio), acetonitrilo (CaH_2), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]^{60}$, $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}]^{61}$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]^{62}$, $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{63}$, 2-MeBT⁶⁴, 3-MeBT (Avocado), DBT (Aldrich), 4-MeDBT y 4,6-Me₂DBT⁶⁵, DBTO₂, 4-MeDBTO₂ y 4,6-Me₂DBTO₂⁶⁶, la separación de los complejos se realiza con sílica gel neutra (60) *mesh*, en otras ocasiones con alúmina neutra, las reacciones fotoquímicas se llevan a cabo en una lámpara de UV de banda ancha con filamento de mercurio en reactor de cuarzo modelo 7830 de ACE GLASS, la reacciones de hidrogenación son en condiciones normales de temperatura y presión (25°C y 1 atm presión), las hidrogenaciones a presiones moderadas se realizan en un minireactor Parr® de 300 ml de acero inoxidable, los análisis de IR se realizaron en un equipo FT-IR Perkin Elmer 1600 en celda para disolución de NaCl, los análisis de RMN se realizaron en un equipo Varian INNOVA 300, usando C₃D₆O como disolvente, a menos que se indique lo contrario, Los análisis de Masas se realizaron en un equipo Jeol SX-102 A, con la técnica de FAB⁺ e IE, las estructuras de R_x son determinadas en un equipo Siemens P4.

5.2 PREPARACIÓN DE DIBENZOTIOFENOS Y SULFONAS DERIVADAS

ORGANICOS

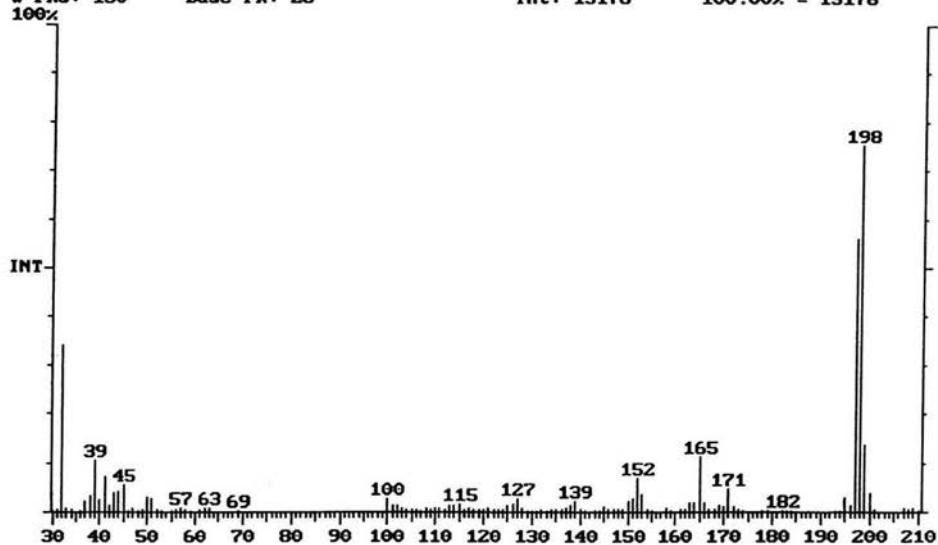
5.2.1.-Síntesis de 4-MeDBT

La síntesis de 4-MeDBT⁶⁵ se hace de acuerdo a la reacción ilustrada a continuación (ver reacción 5.2.1), el producto crudo fue purificado por cromatografía eluyendo de hexano, obteniendo cristales color blanco-nacarado con $pf=64.3-65.7^{\circ}C$, Finalmente la pureza se verificó por GC-MS con pureza superior al 95% y $m/z=198$ con patrones de fragmentación 198, 182, 165, 152, ilustrado en el espectro (5.2.1.1) y el espectro de RMN^1H en la espectro (5.2.1.2), además por espectroscopía de Infrarrojo se observan bandas de absorción en 3046.31(aromático), 757.14 (aromático), 2933.43 (metilo), 1390 (metilo).

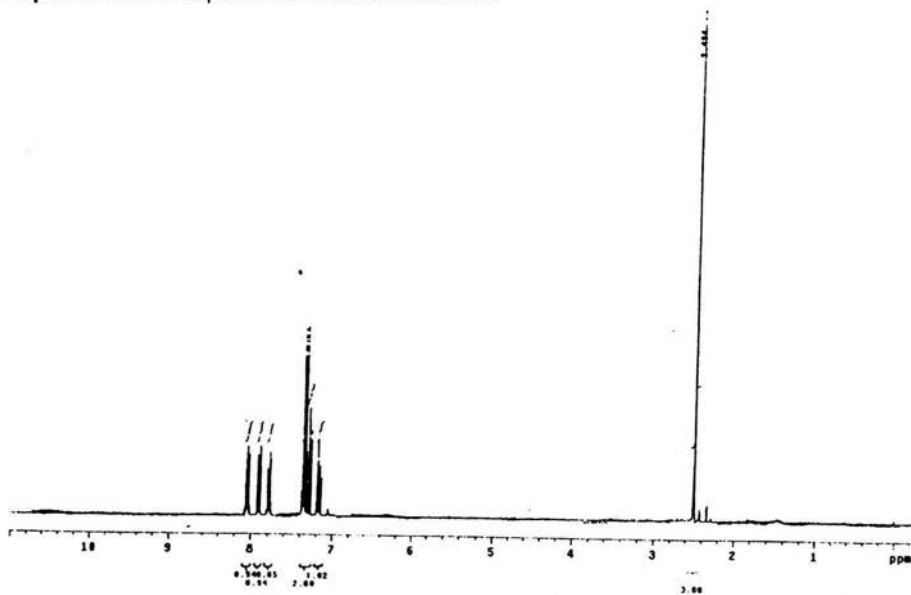


Reacción 5.2.1.-Síntesis 4-MeDBT.

Scan: 1898 Seg: 1 Group: 0 Retention: 15:49 RIC: 60832 Mass: 30 - 210;
Pks: 150 Base Pk: 28 Int: 13178 100.00% = 13178



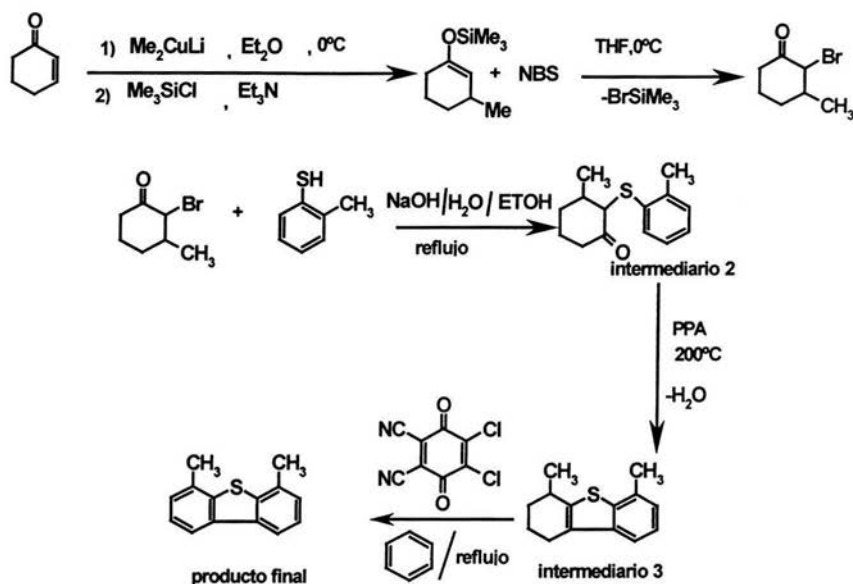
Espectro 5.2.1.1.-Espectro de masas de 4-MeDBT.



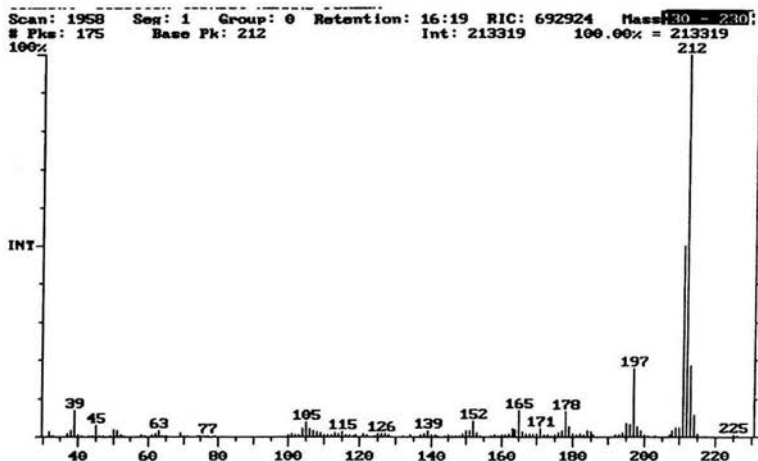
Espectro 5.2.1.2.-RMN ^1H para el 4-MeDBT.

5.2.2.-Síntesis de 4,6-Me₂DBT

La síntesis de 4,6-Me₂DBT⁶⁵ se lleva a cabo de acuerdo al método mostrado en la reacción (5.2.2.1). El producto se purifica en columna y recristaliza de CH₂Cl₂/hexano obteniendo cristales blancos-nacarados con $Pf=150-152^{\circ}C$. Un cromatograma de **GC-MS** da evidencia de $m/z=212$, con fragmentaciones 212 (ion molecular), 197, 178, 152 y una pureza 98%, ilustrado en el espectro (5.2.2.1).



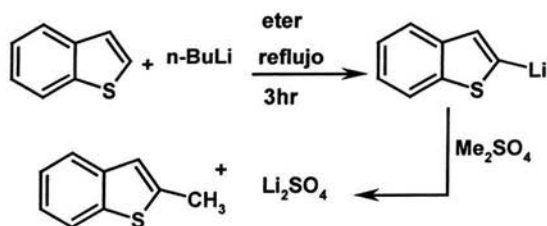
Reacción 5.2.2.1.-Síntesis de 4,6-Me₂DBT.



Espectro 5.2.2.1.-Espectro de masas de 4,6-Me₂DBT

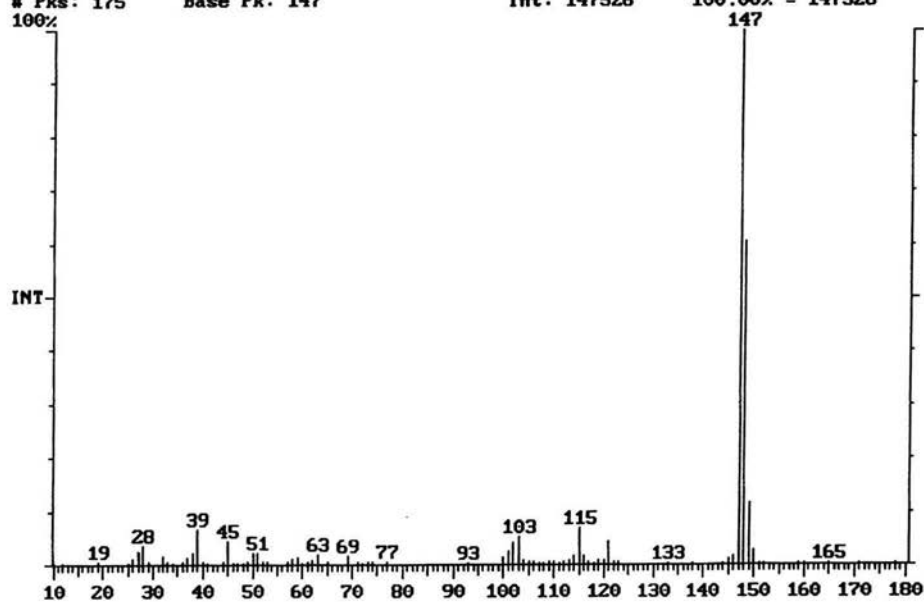
5.2.3.-SÍNTESIS DE 2-MeBT

La síntesis del 2-MeBT se realizó de acuerdo a la reacción (5.2.3.1), el producto fue un sólido blanco $pf=42-45^{\circ}C$, reportado $pf=51-52^{\circ}C$, obteniéndose un GC-MS (espectro 5.2.3.1), que presenta un patrón de fragmentación de 147, 115, 103, además un espectro de RMN ¹H (espectro 5.2.3.2)

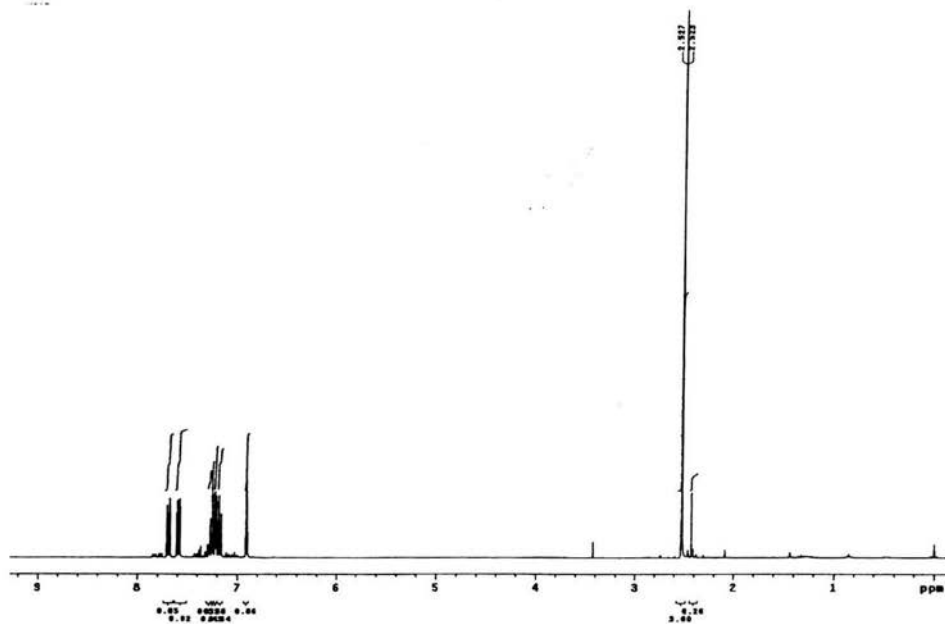


Esquema 5.2.3.1.-Síntesis de 2-MeBT

Scan: 1402 Seq: 1 Group: 0 Retention: 11:41 RIC: 392267 Mass: ~~110 - 180~~
 # Pks: 175 Base Pk: 147 Int: 147526 100.00% = 147526



Espectro 5.2.3.1.- Espectro de masas de 2-MeBT



Espectro 5.2.3.2.- Espectro de RMN ^1H de 2-MeBT.

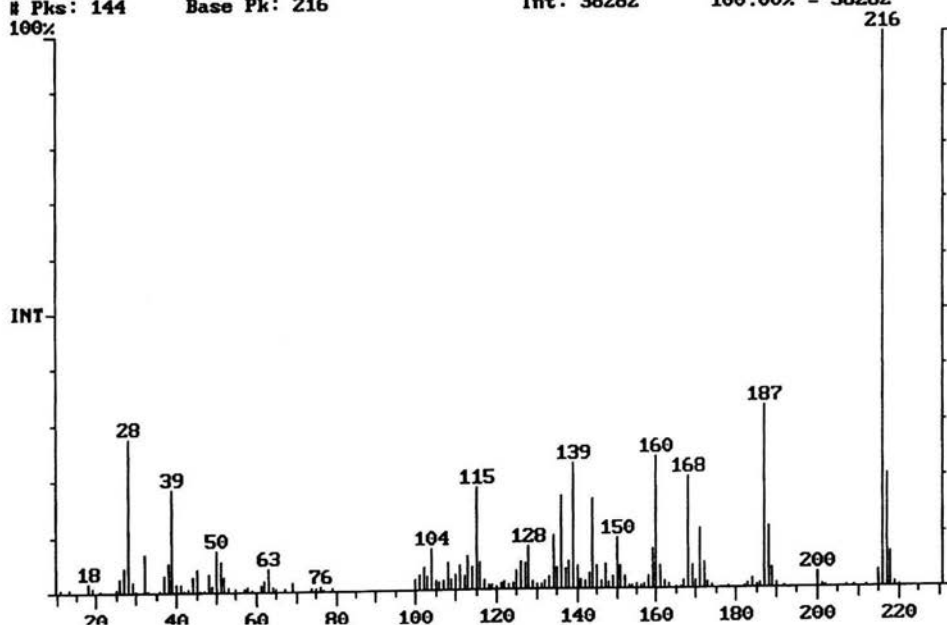
5.2.4.-PREPARACION DE SULFONAS DE DBT, 4-MeDBT y 4,6-Me₂DBT.

La síntesis de sulfonas DBTO₂⁶⁷, 4-MeDBTO₂ y 4,6-Me₂DBTO₂, se ejemplificara con la de DBTO₂. Se coloca en un matraz bola de 250 ml, DBT (1.5 g, 8.15 mmol), 25 ml de CH₃COOH glacial, 10 ml de H₂O₂ al 30% ó 45 ml al 7%, fue calentado por 1 hr a baño de agua y se agita por 15 horas a temperatura ambiente, la mezcla se decanta en 100 ml de agua, se filtra la mezcla y recristaliza de EtOH, las sulfonas resultantes son insolubles en disolventes orgánicos no polares, inclusive son parcialmente solubles en los polares como acetona, acetato de etilo, por ello se recristaliza de EtOH, las sulfonas de 4-MeDBTO₂ y 4,6-Me₂DBTO₂ se obtienen de forma similar con las correspondientes proporciones estequiométricas, se caracteriza por **pf** (ver tabla 5.2.4.1), y GC-MS para los cuales tenemos; DBTO₂ (espectro 5.2.4.1), 4-MeDBTO₂ (espectro 5.2.4.2), 4,6-Me₂DBTO₂ (espectro 5.2.4.3).

Sulfona	Pf rep °C	Pf exp °C	CG-MS m/z
Dibenzotiofeno 5,5 dióxido	232-233	231-232	216
4-metildibenzotiofeno 5,5 dióxido	204-205	154-155	230
4,6-Dimetildibenzotiofeno 5,5 dióxido	294	281-282	244

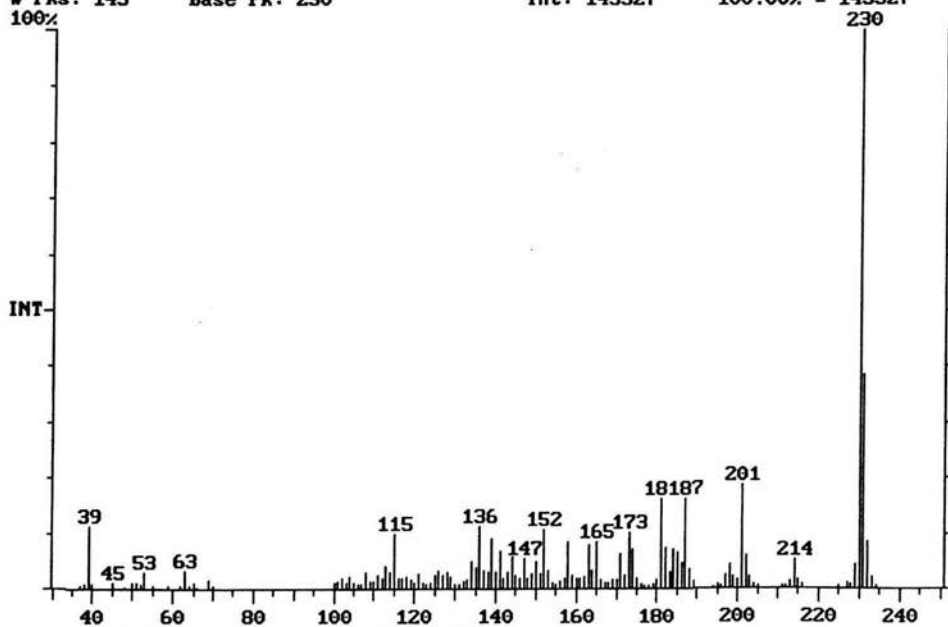
Tabla 5.2.4.1.-tabla de punto de fusión de las sulfonas.

Scan: 2170 Seg: 1 Group: 0 Retention: 18:05 RIC: 232133 Masses: 11-220
 # Pks: 144 Base Pk: 216 Int: 38282 100.00% = 38282



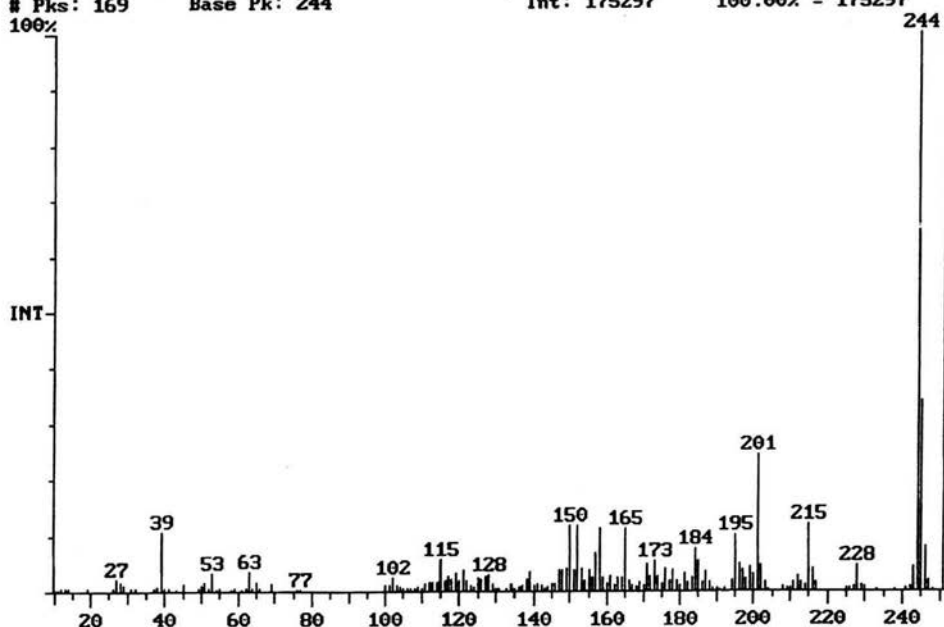
Espectro 5.2.4.1.-Espectro de masas de DBTO₂.

Scan: 2195 Seg: 1 Group: 0 Retention: 18:17 RIC: 766433 Mass: 30 - 250
 # Pks: 145 Base Pk: 230 Int: 143327 100.00% = 143327



Espectro 5.2.4.2.-Espectro de masas de 4-MeDBTO₂.

Scan: 2278 Seg: 1 Group: 0 Retention: 18:59 RIC: 881243 Mass: 10 - 250!
 # Pks: 169 Base Pk: 244 Int: 175297 100.00% = 175297



Espectro 5.2.4.3.-Espectro de masas de 4,6-Me₂DBTO₂.

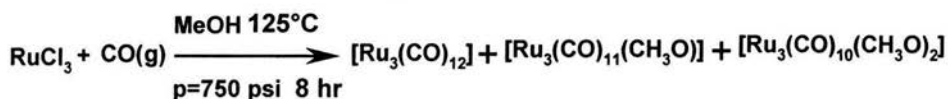
INORGÁNICOS

5.3.-PREPARACIÓN DE CÚMULOS METÁLICOS.

5.3.1.-SÍNTESIS DE [Ru₃(CO)₁₂]

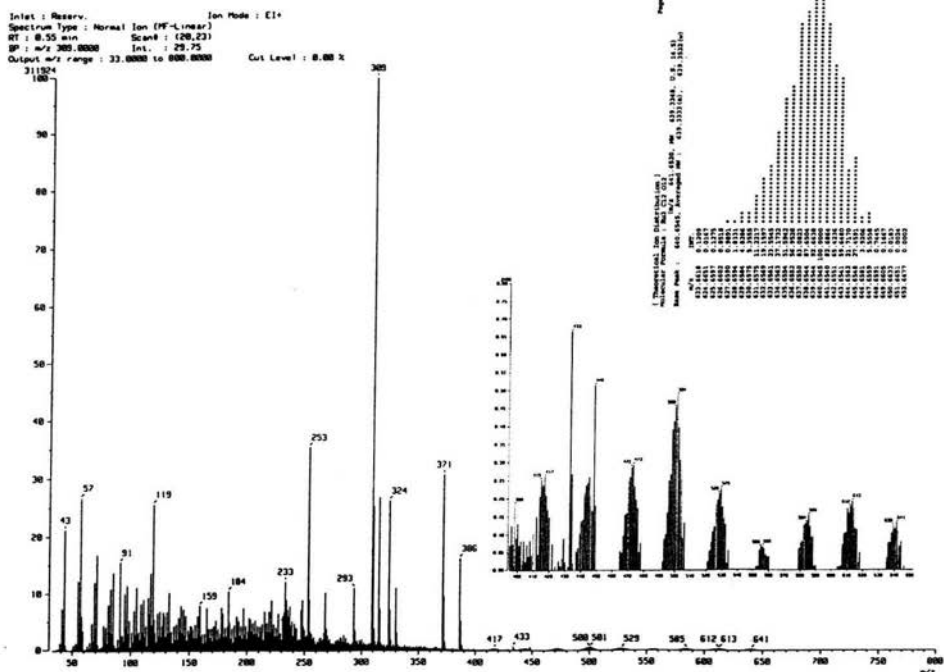
En la preparación de [Ru₃(CO)₁₂]⁵⁸, se parte de RuCl₃•n•H₂O 5 g disuelto de MeOH seco (100 ml), se presuriza en el minireactor Parr a 1000 psi de CO_(g), la reacción fue por 8 hr, después de este tiempo se observa la formación de [Ru₃(CO)₁₁(OCH₃)] y [Ru₃(CO)₁₀(OCH₃)₂] como subproductos identificados por IR (ver reacción 5.3.1.1), el producto principal fue [Ru₃(CO)₁₂] obtenido 3.3974 g,

79.56% de rendimiento se identifico por IE $m/z=641$ (espectro 5.3.1.1), coincidiendo con el calculado, y por IR que presenta bandas de absorción debidas a carbonilos terminales, IR (hexano) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]_v(\text{CO})$ $[\text{cm}^{-1}]$; 2060 vs, 2030 s, 2010 m, espectro (5.3.1.2), siendo el método que produce mejor rendimiento.

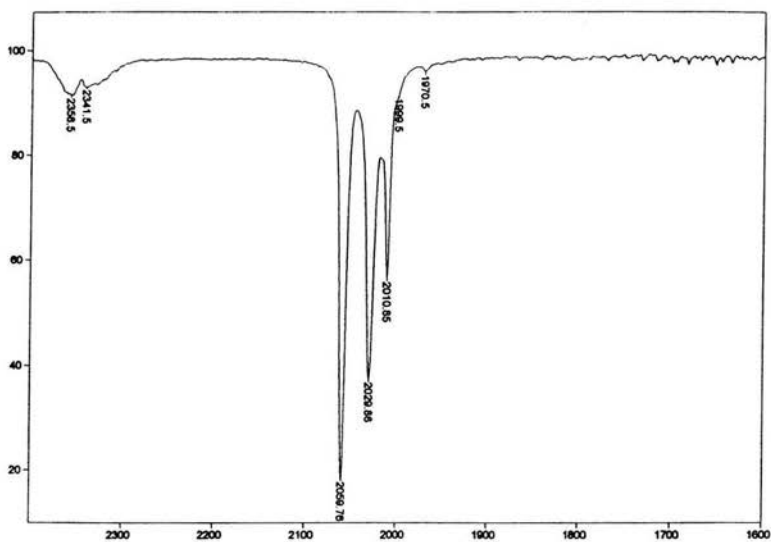


reacción 5.3.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.

El espectro de masas de IE, muestra un ion molecular de $m/z=641$ $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]^+$, con pérdidas sucesivas de 12 carbonilos, 613(CO), 585 (CO), 556 (CO), 529 (CO), 501 (CO), 472 (CO), 444 (CO), 416 (CO), 388 (CO), 360 (CO), 332 (CO), 304(CO), tres rutenio 309 (3 Ru), además presenta el patrón de isotopía para tres rutenios y coincide con el calculado teóricamente.



Espectro 5.3.1.1.-Espectro de IE m/z $[Ru_3(CO)_{12}]^+ = 641$.

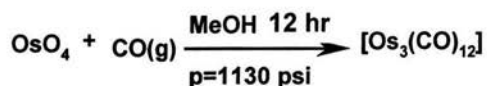


Espectro 5.3.1.2.- Espectro de IR $[Ru_3(CO)_{12}]$ (hexano).

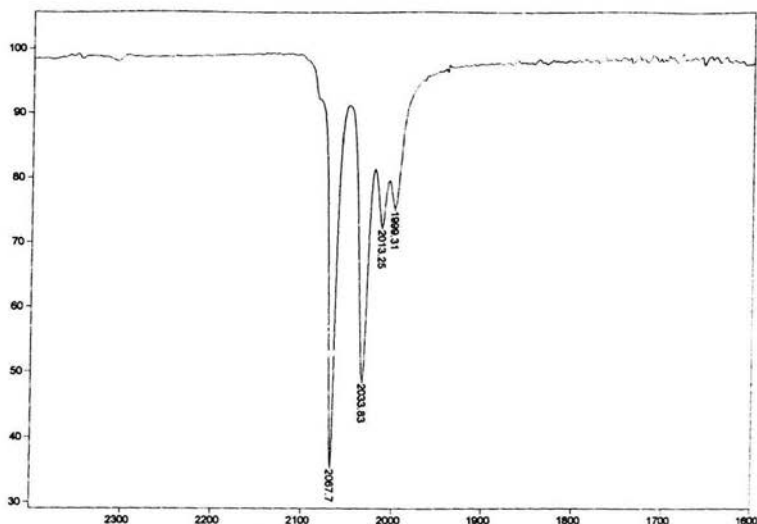
5.3.2.-SÍNTESIS DE $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$

En la síntesis de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ ⁶⁰ se empleó 1.00 g OsO_4 con $\text{pf}=39.5\text{--}41^\circ\text{C}$, que al contacto con las manos puede fundirse y traspasar los guantes, por tanto la forma de trabajo es a bajas temperaturas enfriando la ampolla y el reactor en N_2 líquido para evitar la evaporación del óxido facilitando el manejo, se adicionan 100 ml de MeOH frío recién seco, se presuriza alrededor de 1140 psi de $\text{CO}_{(\text{g})}$ a 25°C , elevando la temperatura hasta 125°C durante 12 hr (ver reacción 5.3.2.1), al término se despresuriza lentamente bajo campana, el producto es filtrado y lavado con acetona fría de hielo-sal, se evapora disolvente y se seca el producto de color amarillo por 6 hr a vacío, El producto principal $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (0.7845 g, 66.06% rendimiento), se identificó con el IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]$; 2067.77 vs, 2034.7 vs, 2013.87 m, 2001.59 m, reportado.

Se tomó IR que presenta solo carbonilos terminales, IR (hexano) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$ = 2067.7 vs, 2033.7 vs, 2013.25 m, 199.31 m, (ver espectro 5.3.2.1).



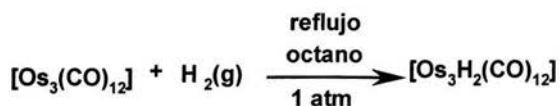
Reacción 5.3.2.1- Síntesis de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$



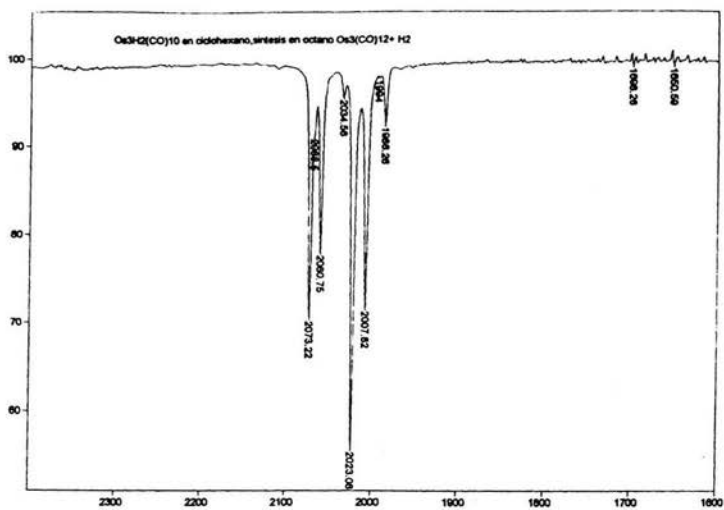
Espectro 5.3.2.1.- Espectro IR (hexano) de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$.

5.3.3.-SÍNTESIS DE $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$

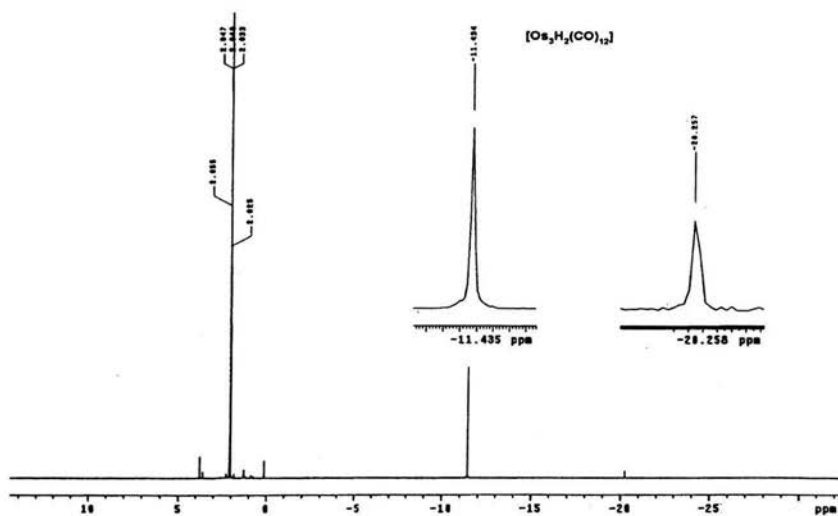
En la síntesis de $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$, se parte de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, con burbujeo de $\text{H}_2(\text{g})$ a reflujo de octano durante 2 hr, el cúmulo cambia de amarillo a morado, obteniendo 0.3242 g (0.4059 mmol) de $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{12}]$ con 64.4% de rendimiento. IR (ciclohexano) $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{12}] \nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2073.2 \text{ s}$, 2060.7 m, **2034.6 vw**, 2023 vs, 2007.8 s, **1986 w**, (ver espectro 5.3.3.1), comparando con el IR de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ las señales de **2034 w**, **1986 w**, serían las correspondientes a los hidruros puentes, comprobándolo en RMN ^1H $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{12}] \delta(\text{ppm})$: -11.434 s, -20.257 s, (ver espectro 5.3.3.2), con la presencia de hidruros puente no equivalentes.



Reacción 5.3.3.1.- Síntesis de $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$



Espectro 5.3.3.1-Espectro de IR de [Os₃H₂(CO)₁₀]

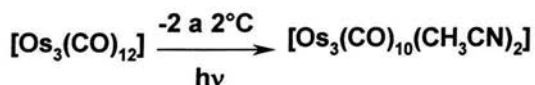


Espectro 5.3.3.2.-Espectro de RMN¹H, presenta solo hidruros puente.

5.3.4.-SÍNTESIS DE $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

Fotoquímica.

En la síntesis de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, se colocan 30 mg de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ en 100 ml de acetonitrilo y se deja irradiando por 2 hr, controlando la temperatura de reacción alrededor de -2 a 2°C (ver reacción 5.3.4.1), después de este tiempo el producto amarillo es separado por columna de sílica gel eluida de (35:60:5 CH_2Cl_2 , hexano, acetonitrilo), dicho complejo presenta bandas de carbonilos terminales, $\text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]$; 2077 w, 2025 sh, 2019 vs, 1982 s, 1953 m.



Reacción 5.3.4.1.-Síntesis de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.

Térmica

En la síntesis de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ se hacen reaccionar 500 mg $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ disueltos en 400 ml de CH_2Cl_2 y 200 ml de acetonitrilo, se agrega $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{O}$ (85 mg) recién sublimada durante 5-6 hr disuelta en 200 ml de CH_3CN (ver reacción 5.3.4.2), se monitorea la reacción por IR, la mezcla de reacción es filtrada a través de una columna de sílica gel eluida de acetonitrilo, la fracción amarilla se reduce de volumen a vacío, el sólido amarillo obtenido se redissuelve en acetonitrilo (5 ml) y se deja cristalizar a -25°C dichos cristales son lavados de acetonitrilo frío y secados a vacío a temperatura ambiente por 30 min, se caracterizó por IR $(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]$; 2079 w, 2025 sh, 2021 vs, 1983 m, 1960 w.



Reacción 5.3.4.2.-Síntesis de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.

5.4.-REACTIVIDAD DE CÚMULOS CON TIOFENOS.

HIERRO [$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$]

5.4.1.-Reactividad de [$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$] con DBT.

Se pesa 0.2350 g (0.397 mmol) de [$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$] y 0.2059g (0.199mmol) de DBT se hace reaccionar en 10 ml de heptano durante 127 hr. No se aprecia gran cambio en la disolución inicial color verde oscuro continuando hasta negro así al termino de reacción, además en el IR no hay cambio. El cúmulo al contacto con el aire se oxida produciendo Fe_2O_3 color rojo-café con un **pf** mayor a los 300°C. Que solo es soluble en ácidos minerales y agua regia, pero un análisis por GC-Ms de las aguas madres indica que hay liberación de (ϕ - ϕ), además de un sólido negro probablemente FeS_2 ya que es insoluble en disolventes orgánicos.

RUTENIO [$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$]

5.4.2.-Reactividad de [$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$] con 2-MeBT

Se pesa 0.2080g (0.325 mmol) de [$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$] y 0.2951 g (1.99 mmol) de 2-MeBT disuelto en 10 ml de heptano seco a reflujo durante 69 hrs, con agitación magnética. Una vez terminado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente a sequedad y se purifica en una columna de sílica gel eluída con hexano. También se obtiene RuS_2 (3), una segunda fracción verde [$\text{Ru}_3(\eta^6\eta^2\eta^2\text{-C}_9\text{H}_8)(\text{CO})_8$] (5), una cuarta fracción rojo-vino [$\text{Ru}_2(\eta^2\eta^2\text{-C}_9\text{H}_8)(\text{CO})_6$] identificada anteriormente.

[Ru₃(η⁶η²η²-C₉H₈)(CO)₈] (5)

IR (hexano) ν(CO) [cm⁻¹]; 2064 s, 2009 vs, 1996 vs, 1979 m, 1965 m. **RMN ¹H** ((CD₃)₂CO); δ: 6.62 (td, 1H CH⁶), 6.27 (td, 1H CH⁵), 5.38 (s, 1H CH³), 5.18 (dd, 1H CH⁷), 4.76 (dd, 1H CH⁴), 3.05 (s, 3H CH₃). **J**(Hz); ³J(H₄-H₅)=7, ³J(H₅-H₆)=6, ³J(H₆-H₇)=6.

5.4.3.-Reactividad de [Ru₃(CO)₁₂] con 3-MeBT

Se pesa 0.2021 g (0.316 mmol) de [Ru₃(CO)₁₂], se disuelve en 10 ml de heptano seco posteriormente se agregan 2 ml (1.08 mmol) de 3-MeBT. Se deja a reflujo por 23 hr con agitación magnética. Una vez terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente a sequedad y se purifica en una columna de sílica gel, eluída con hexano, también se obtiene RuS₂ (3). Una cuarta fracción amarilla [Ru₃(C₁₇H₈O₈)] (6), se cristalizó en hexano obteniéndose cristales amarillos. Se obtuvieron dos nuevos compuestos. Sin embargo, las cantidades fueron demasiado pequeñas y no fue posible caracterizarlos.

[Ru₃(η⁶η²η²-C₉H₈)(CO)₈] (6)

IR (hexano) ν(CO) [cm⁻¹]; 2073 s, 2043 vs, 2015 vs, 2001 m, 1962 m. **RMN ¹H** ((CD₃)₂CO); δ(ppm): 8.94 (s, 1H CH²), 6.78 (td, 1H CH⁶), 6.52 (td, 1H CH⁵), 5.31 (dd, 1H CH⁷), 4.99 (dd, 1H CH⁴), 2.27 (s, 4H CH₃). **J**(Hz); ³J(H₄-H₅)=6, ³J(H₅-H₆)=6, ³J(H₆-H₇)=6, ⁴J(H₅-H₇)=1, ⁴J(H₄-H₆)=1. **¹³C** δ (ppm): 209.9 (s, CO), 205.6 (s, CO), 202.2 (s, CO), 2001.1 (s, CO), 198.8 (s, CO), 195 (s, CO), 161.6 (s, C⁸H), 136.3 (s, C¹), 123.4 (s, C⁷), 104.6 (s, C²H), 96.8 (s, C⁴H), 94.1 (s, C³H), 88.9 (s, C⁵), 80.4 (s, C⁵H), 23.3 (s, C⁹H₃), (**FAB⁺**) m/z =645.

5.4.4.1.-Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con Dibenzotiofeno (DBT)

Térmica

Se pesan 0.209 g (0.326 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y 0.187 g (1.017 mmol) de DBT, reaccionan en 15 ml de heptano a reflujo bajo atmósfera de Argón durante 7 días. Después de este tiempo la reacción es color negro, se evapora el disolvente a sequedad. Se resuspende la reacción en hexano y se filtra a través de vidrio sinterizado separando un sólido color negro presuntamente RuS_2 (3). El filtrado se separa en columna de sílica gel de 20 cm, eluyendo de hexano separando las siguientes fracciones: $[\text{Ru}_3(\text{C}_{19}\text{H}_8\text{O}_7)](2)$ (amarillo), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (naranja), DBT (incolore). Aumentamos la polaridad hasta hexano-acetona (5/3 v/v) del cual se separa una fracción naranja $[\text{Ru}_2(\eta^4 \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5](1)$, se continúa la elución hasta llegar a acetona obteniendo un compuesto color café (4), se hacen repurificaciones a los productos.

$[\text{Ru}_2(\eta^4 \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5](1)$

La fracción eluida con hexano-acetona (5/3 v/v) se colecta y repurifica con cromatoplacas de sílica gel usando el mismo orden de elución anterior. La tercera fracción naranja es separada y extraída con acetona. El producto es concentrado y secado a vacío de 0.001 mm Hg durante 4 horas, produciendo 0.021 g, 10% de $[\text{Ru}_2(\eta^4 \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5](1)$.

[Ru₃(C₁₉H₈O₇)](2)

El complejo (2) se purifica en columna de sílica gel de 10 cm. Se continúa separando en una microcolumna de 1 ml eluyendo de hexano en el frente de elución un complejo color amarillo. Se sigue separando en cromatoplaque de sílica eluida de hexano separado el complejo se extrae y es concentrado. Además secado a vacío de 0.001 mmHg durante 4 horas. Se hacen los análisis espectroscópicos correspondientes.

RuS₂ (3)

El compuesto negro (3) se lava con acetona y metanol sobre vidrio sinterizado para eliminar impurezas. Se seca a vacío durante 4 hr y se toma punto de fusión. El cual después de 280°C no funde, se hizo espectroscopía de IE y FAB⁺ pero la muestra no sublimó para que pudiera ser analizada. La forma de identificación fue haciéndolo reaccionar con HCl_{concentrado} en pequeñas cantidades que libera H₂S (g) con su característico olor a huevo podrido y RuCl₃ (color verde) ó RuCl₄ (color café).

Complejo (4) café

El complejo café que eluye de acetona se purifica en columna de 10 cm eluyendo desde hexano hasta acetona el producto colectado es concentrado y secado a vacío durante 4hr a 0.001 mm Hg.

[Ru₂(η⁴η²-C₁₂H₈)(μ¹-CO)(CO)₅](1)

IR (hexano): ν(CO) [cm⁻¹]= 2086 s, 2067 vw, 2047 vw, 2032 vs, 2018 vs, 1976 m, 1876 m. **RMN ¹H ((CD₃)₂CO):** δ: 8.62 (d, 2H CH), 8.0 (d, 2H CH), 7.65 (m, 2H CH),

7.2 (m, 2H CH). $J(\text{Hz})$; $^3J(\text{H}_1-\text{H}_2)=8$, $^3J(\text{H}_2-\text{H}_3)=8$, $^3J(\text{H}_3-\text{H}_4)=8$, $^4J(\text{H}^1-\text{H}_3)=1$. ^{13}C
 δ : 209.9 (s,CO), 206.3 (s,CO), 205.8 (s,C), 205.0 (s,CO), 152.6 (s,CH), 138.3
(s,C), 132.8 (s,C), 131.2 (s,CH), 127.3 (s,CH), 126.9 (s,CH), (IE) $m/z = 524$,
Análisis Elemental calculado C 41.38, H 1.54; experimental C 41.40, H 1.56.

[Ru₃(C₁₉H₁₀O₇)](2)

IR (hexano): $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 2094 m, 2080 vw, 2067 s, 2042 vs, 2024 vs, 2008 s,
1992 w, 1982 w, 1966 vw. **RMN ¹H** $\delta(\text{ppm})$: 6.88 (d,2H CH), 6.85 (d,2H CH), $J(\text{Hz})$;
 $^3J(\text{H}_1-\text{H}_2)=7.8$, $^4J(\text{H}_1-\text{H}_3)=3$, -20.12 (d,1H), -20.22 (d,1H), $J(\text{Hz})$; $^2J=3$, acoplamiento
entre hidruros inequivalentes. (IE) $m/z = 653$, observando el fragmento de
bifenileno.

[RuS₂] (3)

El sólido negro residual en las reacciones de [Ru₃(CO)₁₂] con 2-MeBT, 3-MeBT y
DBT, 4-MeDBT, 4,6-Me₂DBT es aislado de la sílica gel y lavado sobre vidrio
sinterizado con hexano, acetona y etanol. Una vez aislado lo hacemos reaccionar
con HCl_{concentrado}, obteniendo H₂S_(g) y RuCl₄ en disolución (café) ó RuCl₃(verde)
como prueba de identificación

Complejo (4) café

El complejo (4) se repurifica en columna de sílica gel eluyendo de hexano
aumentando de polaridad hasta acetona. Separando el [Ru₃(CO)₁₂], DBT, etc. El
producto final es secado a vacío durante 4 hr a 0.001 mm Hg, se toma IR (THF)
 $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]; 2064 sh, 2044w, 2014 vs, 1980 sh, 1964 w, 1832 vw, 1716 m

(acetona residual) , **RMN 1H ((CD₃)₂CO)** δ (ppm) -13.279, este complejo después de dos horas al aire se torna color negro y es insoluble en disolventes orgánicos.

5.4.4.2.-Reactividad de [Ru₃(CO)₁₂] con Dibenzotiofeno (DBT)

Fotoquímica

Se usan 0.030 g (0.0469 mmol) de [Ru₃(CO)₁₂] y 0.0432 g (0.235 mmol) de DBT, en octano como disolvente. Se irradia durante 26 hr, después se lleva a sequedad, se resuspende para hacer columna de sílica gel de 15 cm. Se eluye del mismo modo que la reacción térmica antes descrita, solo que en la elución de hexano/acetona 7:3 se separa un complejo (11) de color verde. Que después de un rato al aire libre descompone, los demás complejos son los mismos. Con la observación de que si no se calienta demasiado el matraz de reacción, es posible disminuir la formación del complejo (4) color café .

Complejo (11) verde

El complejo (11) se repurifica en columna de sílica gel eluyendo de hexano-acetona 7:3 (v/v). El producto es concentrado y secado a vacío durante 4 hr a 0.001 mm Hg. Se obtiene **IR (hexano)** $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹]; 2133w, 2078 w, 2067 vs, 2063 s, 2048 w, 2035 s, 2022 w. Después de dos horas descompone totalmente el complejo a un sólido color negro insoluble en disolventes orgánicos.

5.4.5.-Reactividad [Ru₃(CO)₁₂] con 4-Metildibenzotiofeno (8)

Se pesan 0.100 g (0.156 mmol) de [Ru₃(CO)₁₂] y 0.310 g (1.56 mmol) de 4-MeDBT, reaccionando en reflujo de heptano (10 ml) en atmósfera de argón

durante 24 hr, después de este tiempo la reacción es color café-vino negruzco, se evapora el disolvente a sequedad y resuspendemos la reacción en hexano. Se purifica en columna de sílica gel de 15 cm. Eluyendo de hexano hasta hexano-acetona (5/1 v/v), en la fracción eluida de hexano eluyen primero 4-MeDBT, seguido de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Posteriormente eluye un **complejo (8)** de color amarillo-naranja que es concentrado y secado a vacío de 0.001 mm Hg durante 4 hr. El rendimiento es a nivel de trazas y se analiza por IR. IR (**hexano**) $\nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]$; 2092 w, 2073 m, 2055 m, 2037 vs, 2004 m, 1985 m, 1961 w, 1930 vw, donde las bandas de absorción son anchas.

5.4.6.-Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 4,6-Dimetildibenzotiofeno (10)

Reaccionan 0.1103 g (0.1564 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y 0.1530 g (0.1328 mmol) de 4,6-Me₂DBT) en 15 ml de heptano a reflujo en atmósfera de Argón durante 7 días. Y si utilizamos octano 5 días, después de este tiempo la reacción es color negro oscuro se evapora el disolvente a sequedad. Se resuspende la reacción en hexano. Se purifica en columna de sílica gel de 20 cm, eluyendo de hexano obteniendo 1° $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, 2° un complejo (10) amarillo, 3° 4,6-Me₂DBT eluido de hexano-acetona (5/3). Pero no se logra aislar ningún complejo a mayor polaridad, y si se obtuvo un compuesto negro similar a (3) del filtrado sobre vidrio sinterizado. El complejo (10) de color amarillo se caracterizo por IR (**hexano**) $\nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]$; 2094 w, 2080 m, 2067 vs, 2042 m, 2024 s, 2008 m, 1993, 1962 vw.

OSMIO [Os₃(CO)₁₂]

5.4.7.-Reactividad de [Os₃(CO)₁₂] con Dibenzotiofeno (11 a)

Reaccionan 0.02 g (0.02205 mmol) de [Os₃(CO)₁₂] y 0.1626 g (0.08824 mmol) de DBT en 15 ml de octano a reflujo bajo atmósfera de Argón. Durante 9 días después del tiempo la reacción es color café oscura. Con formación de precipitado café al enfriarse, se evapora el disolvente a sequedad, se resuspende la reacción en hexano. Se purifica en columna de sílica gel de 15 cm, eluyendo de hexano obteniendo DBT, cúmulo, fracción naranja, fracción café. La fracción naranja se corta de la columna y se extrae con etanol. Se evapora el disolvente y purifica en una columna de 1ml eluyendo de hexano para eliminar ligante y productos orgánicos. Se extrae de acetona obteniendo un producto de color amarillo-naranjado que es concentrado y secado a vacío por 4 hr a 0.001 mm Hg, se toma IR (hexano): $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹]= 2106 m, 2079 s, 2069 w, 2055 s, 2033 s, 2022 w, 2008 s, 1984 w, 1990 w, 1987 w, 1960 vw. La muestra es a nivel trazas para realizar más análisis, observando que este compuesto es similar al reportado por Arce con [Os₃(CO)₁₀(CH₃CN)₂] activando enlaces C-H.

5.4.8.-Reactividad de [Os₃(CO)₁₂] con Dibenzotiofeno, fotoquímica.(11 a)

Reacciona 0.0343 g (0.0378mmol) de [Os₃(CO)₁₂] y 0.0521 g (0.02827 mmol) de DBT en 15 ml de acetonitrilo. En un reactor de UV bajo atmósfera de Argón. Durante 9 días después del tiempo la reacción la mezcla es color café oscura. Presenta precipitado café al enfriarse, se evapora el disolvente a sequedad, se

resuspende la reacción en hexano. Se purifica en columna de sílica gel de 15 cm, eluyendo de hexano obteniendo un complejo amarillo con IR. **IR (hexano):** $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]= 2106 m, 2079 s, 2069 w, 2055 s, 2033 s, 2022 w, 2008 s, 1984 w, 1990 w, 1987 w, 1960 vw. Este compuesto es similar al reportado por Arce.⁴⁷

5.4.9.-Reactividad de $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$ con DBT (11 a)

Se hacen reaccionar 0.0320 g (0.0375 mmol) de $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$ y 0.0393 g (0.1758 mmol) de DBT, en reflujo de octano durante 72 hr, se monitorea la reacción por IR observando la aparición de bandas de absorción, **IR (hexano):** $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]=2118 w, 2085 m, 2067 vs, 2058 s, 2035 vs, 2021 s, 2012 s, 2003 w, 1998 m, 1984 w, 1965 w br.

5.5.-REACTIVIDAD DE SULFONAS CON CÚMULOS

HIERRO $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$

5.5.0.-Reactividad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ en CH_3CN

Se hace un testigo 0.1532 g (0.3042 mmol) de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ en CH_3CN con agitación magnética a temperatura ambiente por 10 min. Cambiando de color verde oscuro a un rojo-vino, después de dos días aparece un precipitado café. Se filtra la solución vía cánula a un matraz schlenk, se hacen 3 lavados con 7 ml de CH_3CN seco y recién destilado. Obteniendo aguas madre color rojo, se hizo RMN^1H , MS, resultando ser en cúmulo con dos acetonitrilos coordinados que presenta. **RMN^1H** δ (ppm) : 2.575 (s, 3H CH_3), 2.686 (s, 3H CH_3), -14.796 (s, 2H), **(IE)** m/z =503, con perdidas de 9 CO, 3 Fe, 2 CH_3CN .

5.5.1.-Reactividad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ frente DBTO_2 (13)

Se hace reaccionar 0.1382 g (0.3042 mmol) de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ y 0.1080 g (0.4994 mmol) de DBTO_2 en 15 ml CH_3CN , con agitación vigorosa a reflujo por 88 hr. Cambiando de color verde oscuro a un rojo-vino (formación de intermediario), hasta que cambia a color rojo-cereza, el avance de reacción es seguido por GC-MS por el pico de bifenilo ($\phi-\phi$) como producto de la activación de la sulfona, y DBT como producto de la reducción de la sulfona. En este caso no fue posible separar los complejos resultantes de hierro, por la extremada sensibilidad a la humedad y aire.

RUTENIO $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$

5.5.2.-Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente DBTO_2 (14)

Se hace reaccionar 0.0321 g (0.0502 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y 0.0119 g (0.0550 mmol) de DBTO_2 en 10 ml de CH_3CN a reflujo durante 32 hr, siguiendo la reacción por GC-MS a diferentes tiempos de reacción, se libera ($\phi-\phi$) como producto de la activación (C-SO_2) y DBT producto de la reducción de DBTO_2 , se hicieron experimentos colocando un exceso para probar reactividad catalítica, pero funcionó en proporciones catalíticas.

5.5.3.-Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente DBTO_2 cuantificaron.

Se hacen reaccionar 0.0623 g (0.0974 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y 0.0690 g (0.1079 mmol) de DBTO_2 en 10 ml de CH_3CN a reflujo durante 24 hr, siguiendo la reacción por GC-MS. La cuantificación se hace agregando un estándar interno de ($\phi-\phi$) 0.0024 g, calculándose un (0.15 %) de ($\phi-\phi$) liberado que es consistente con el

hecho de que no hay fuente de hidrógenos. La separación se hace por columna de sílica gel de 15 cm, eluyendo de hexano hasta acetona, la 1º fracción de hexano es $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, la 2º (hexano-acetona 10:1-10:3) es un complejo de color rojo, la 3º (acetona) es una mezcla roja de DBTO_2 y complejo. Se purifica el complejo rojo con cromatoplaque de sílica con el mismo orden de elución, se corta la sílica y se extrae de acetona, secándose a vacío durante 4 hr a 0.0001 mm Hg, IR (hexano) complejo (14) ν [cm^{-1}]; 2096 w, 2042 m, 2028 m, 2012 s, 1998 sh, 1982 w, IR (pastilla KBr) complejo (14) ν [cm^{-1}]; 1021 m, 953 m, que corresponde a SO_2 . (FAB^+)= 689 donde se observa la pérdida de CSO_2 , 11 CO, 3 Ru, este complejo no presenta señales activas en RMN ^1H y ^{31}P .

5.5.4.-Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente 4-MeDBTO₂ (15)

Se hacen reaccionar 0.0309 g (0.0483 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 0.0296 g (0.1286 mmol) de DBTO_2 en 10 ml de CH_3CN a reflujo durante 32 horas. Siguiendo la reacción por GC-MS a diferentes tiempos observando que en la reacción hay disminución de 4-MeDBTO₂. Con la formación de 3-metilbifenil-2-ol. El complejo formado no presenta señales activas en RMN ^1H , ^{31}P .

5.5.5.-Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente 4,6-Me₂DBTO₂ (16)

Se hacen reaccionar 0.0585 g (0.00785 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 0.0552 g (0.0235 mmol) de DBTO_2 en 10 ml de CH_3CN a reflujo durante 32 hr, obteniendo un cambio de coloración naranja a roja. La reacción es separada en columna de sílica gel eluida de hexano acetona 10:3. Donde se separa un complejo color rojo, este complejo no presenta señales activas en RMN ^1H y ^{31}P . En IE las señales no presentan una isotopía lo bastante clara y no se observa un ion molecular apropiado al complejo. IR (CH_3CN) complejo (16) ν [cm^{-1}]=2023 s, 1958 w.

5.5.6.-Reactividad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ frente DBTO_2

Se hacen reaccionar 0.0463 g (0.051 mmol) de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con 0.0541 g (0.02936 mmol) de DBTO_2 en 10 ml de CH_3CN a reflujo durante 72 horas. No se observan cambios en la suspensión verde-amarilla, ni algún precipitado, tampoco formación de productos.

5.6.-REACCIÓNES DE HIDROGENACIÓN.

5.6.1.-Reacción de hidrogenación de $[\text{Ru}_2(\eta^4 \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5](1)$

El compuesto (1) disuelto en hexano, es sometido a hidrogenación en condiciones estándar de temperatura y presión usando la técnica Schlenk durante 9 horas. Siguiendo la reacción por GC-MS observando la aparición de bifenilo ($\phi\text{-}\phi$) 10% como producto de hidrogenación. La hidrogenación a moderadas presiones del compuesto (1), se hace en un reactor Parr® de 300 ml de acero inoxidable a 4 atmósferas y 25°C liberando bifenilo ($\phi\text{-}\phi$) 90%. Esta reacción se sigue por CG-MS la liberación de bifenilo y verificando la formación de hidruro (11) naranja-café. Caracterizado por IR(hexano) {hidruro (7)} $[\text{cm}^{-1}] = 2088 \text{ m}, 2064 \text{ m}, \mathbf{2048 \text{ w}}, 2030 \text{ vs}, 2020 \text{ s}, \mathbf{1968 \text{ w}}, 1978 \text{ m}, 1876 \text{ m}.$

5.6.2.-Reacción de hidrogenación de $[\text{Ru}_3(\eta^6\eta^2\eta^2\text{-C}_9\text{H}_8)(\text{CO})_8]$ (5)

Se hacen reaccionar 0.200 g (0.320 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 0.2822 g (1.904 mmol) de 2-MeBT en 15 ml de heptano durante 48 hr. Obteniendo el complejo (5) que es sensible al agua y luz. La formación del complejo se sigue por IR e *in situ* se efectúa la reacción de hidrogenación a 1 atm y 25°C. Este complejo al ser hidrogenado libera la fracción orgánica como propilbenceno (mayoritario), propenilbenceno (minoritario), monitoreados por GC-MS.

5.6.3.-Reacción de hidrogenación de $[\text{Ru}_3(\eta^6\eta^2\eta^2\text{-C}_9\text{H}_8)(\text{CO})_8]$ (7)

Reaccionan 0.202 g (0.316 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 0.208 g (1.40 mmol) de 3-MeBT en 15 ml de heptano durante 24 hr. Obteniendo el complejo (6). Verificado por IR se efectúa la hidrogenación *in situ*, el complejo libera la parte orgánica en condiciones 25 °C y 1 atm H_2 . Liberando isopropilbenceno (minoritario), α -metilestireno (mayoritario) monitoreados por GC-MS.

6.-CONCLUSIONES

- Podemos afirmar que los cúmulos del tipo $[M_3(CO)_{12}]$ presenta una mayor reactividad para los tiofenos en orden creciente para los metales $Ru \gg Fe \approx Os$, aunque realmente estos últimos reaccionan poco.
- En el caso de rutenio se logró la activación de enlaces C-S formando el metalaciclo correspondiente, con la liberación de la parte azufrada en forma de RuS_2 , observándose una ruta de hidrogenólisis para los complejos formados y no la de hidrogenación parcial.
- Se obtiene una menor reactividad para los benzotiofenos y dibenzotiofenos más impedidos, es decir a mayor impedimento estérico, menor reactividad con los cúmulos metálicos tal como se esperaba.
- Para los dibenzotiofenos oxidados (sulfonas) todas conducen a productos de desulfuración donde aparentemente no importa el factor estérico. Algunos sistemas reaccionan hasta con los más impedidos, probablemente debido a la polarización inducida de los oxígenos sobre los enlaces S-C.

7.-Bibliografía

- ¹ Bianchini C.; Meli A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, pp 801-814
- ² La Jornada, 15/01/2002, pp. 42.
- ³ Kemsley J.; *Chem. & Eng. News*, october 27, **2003**, (40-41).
- ⁴ Kabe, T.; Ishihara, A.; Tajima, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1577-1580.
- ⁵ Diagnostico de la calidad del aire en el Estado de México, reporte en internet 03/09/02. www.edomexico.gob.mx/se/contamin.htm
- ⁶ a) Evolución del ecosistema urbano de la zona metropolitana de la Ciudad de México. www.Sma.df.gob.mx/proyectos/ecosistema/05evolucion.htm
b) www.ssa.gob.mx/unidades/dirgsa/downloads/dxnet/DxPM3.pdf
- ⁷ Rojas L.; Los expertos sobre calidad del aire llaman al azufre "el plomo del nuevo siglo"; **Junio 3 2003, reporte en internet**
www.cleantransportcouncil.org/odcs/MexicoPressRelease_Spanish.pdf
- ⁸ Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W.; *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Chemistry and Engineering*, Ed Wiley-VCH, Tokyo, **1999** p.p. 2
- ⁹ Kabe, T.; Ishihara, A.; Tajima, H.; *Ind. & Eng. Chem. Res.* (**1992**), 31, 1577.
- ¹⁰ Rauchfuss T. B; *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 259.
- ¹¹ Chen, J.; Angelici, R. J.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 63, 206
- ¹² Roberto A.; Sanchez-Delgado.; *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions.* **2002**. Kluwer Academic Publisher.
- ¹³ Choi, M. G.; Angelici, R.; *J. Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1417.
- ¹⁴ Reynolds, M. A.; Guzei, I. A.; Logsdon B. C.; Thomas L. M.; Jacobson R. A., Angelici R. J.; *Organometallics* **1999**, 18, 4075.
- ¹⁵ Hachgenei J.W.; Angelici R.; *J. Organometallics*, **1989**, 8, 14.
- ¹⁶ Bianchini, C.; Meli, A.; *In Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Cornils, B. Herrmann, W.A. Eds., VCH, Weinheim, Germany, 1996, Vol. 2 p 969.
- ¹⁷ a) Baralt, E.; Smith, S. J.; Hurwitz, I.; Horváth, I. T.; Fish, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5187.
b); Herrera, V.; Fuentes, A.; Rosales, M.; Sánchez- Delgado, R.A.; Bianchini, C.; Meli, A.; Vizza, F.; *Organometallics* **1997**, 16, 2465.
- ¹⁸ Fish, R. H.; Tan, J. L.; Thormodsen, A. D.; *J. Org. Chem.*, **1984**, 19, 4500
- ¹⁹ Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Herrera, V.; Sánchez- Delgado, R.A.; *Organometallics* **1994**, 17, 721.
- ²⁰ Borowski, F. A.; Sabo-Etienne, S.; Donnadieu B.; Chaudret, B.; *Organometallics* **2003**, 22, 4803-4809.
- ²¹ Hachgenei, J. W.; Angelici R.J.; *J Organomet. Chem.* **1988**, 355, 359.
- ²² Luo, S.; Rauchfuss, T.B.; Gan Z.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4943.
- ²³ Dullaghan, C.A.; Zhang, X.; Greene, D.L.; Carpenter, G.B.; Sweigart D.A.; Camiletti, C.; Rajaseelan, E.; *Organometallics* **1998**, 17, 3316
- ²⁴ A) Jones, W. D.; Dong L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 559.
B) Dong, L.; Duckett, S. B.; Ohman, K. F.; Jones, W. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 151.

- ²⁵ Meyer, A.W.; Jones, W.D.; McClements, S.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11704.
- ²⁶ A) Sun, S.; Dullaghan, C. A.; Sweigart, D. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4493.
B) Dullaghan, C. A.; Sun, S.; Carpenter, G. B.; Weldon, B.; Sweigart, D. A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 212.
- ²⁷ Li, H.; Yu, K.; Watson, E. J.; Virkaitis, K. L.; D'Acchiollim, J. S.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D.A.; *Organometallics* **2002**, 21, 1262.
- ²⁸ Arévalo, A.; Bernes, S.; García, J. J.; Maitlis, P. M.; *Organometallics*, **1999**, 18, 9, 1680.
- ²⁹ A) Jones, W. D.; Vivic, D.A.; Chin, R.M.; Roache, J.H.; Myers A. W.; *Polyhedron* **1997**, 16, 3115;
B) Meyer, A. W.; Jones, W. D.; *Organometallics* **1996**, 15, 2905.
- ³⁰ Blonski, C.; Meyer, A. W.; Palmer, M.; Harris, S.; Jones, W.D.; *Organometallics* **1997**, 16, 3819.
- ³¹ Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Moneti S.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4370
- ³² Jones, W. D.; Chin, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9851.
- ³³ A) Jones, W. D.; Chin, R. M.; *Organometallics* **1992**, 11, 2698.
B) Jones, W.D.; Chin, R. M.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 311.
- ³⁴ A) García, J.J.; Mann, B. E.; Adams, H.; Bailey N. A.; Maitlis, P.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2179.
- ³⁵ Bianchini, C.; Jiménez, M.; Meli, A.; Moneti, S.; Vizza, F.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R.A.; *Organometallics* **1995**, 14, 4850.
- ³⁶ García, J. J.; Maitlis, P. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12200.
- ³⁷ Paul, J.; Dyson, J.; McIndoe, S.; *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*; **Gordon and Breach Science Publishers, 2000.**
- ³⁸ Gates, B. C.; Topsøe H.; *polyhedron* **1997**, vol 16, No.18, pp 3213-3217.
- ³⁹ Segawa, K.; Takahashi, K.; Satoh, S.; *Catalysis Today* **2000**, 63, 123-131
- ⁴⁰ Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R.; *J. Catal.* **1981**, vol 67, 430.
- ⁴¹ www.techtransfer.anl.gov/highlights/9-1/hdscatal.html
- ⁴² Ann, E.; Ogilvy, M.; Draganjac, Thomas, B.; Rauchfuss, S.; Wilson, R.; *Organometallics* **1988**, 7, 1171-1177.
- ⁴³ Sánchez-Delgado, R. A.; *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions.*; Kluwer Academic Publishers. **2002.**
- ⁴⁴ Arce J. A.; Arrojo, P.; Deeming A. J.; De Sanctis, Y.; *J. Chem Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2423-2424.
- ⁴⁵ Arce, J. A.; De Sanctis, Y.; Karam, A.; Deeming, A. J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, No.13, 1381-1383.
- ⁴⁶ Matsubara, K.; Okamura, R.; Tanaka, M.; Suzuki, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1108-1109.
- ⁴⁷ Arce, J. A.; Karam, A.; De Sanctis, Y.; Capparelli, M. V.; Deeming, A. J.; *Inorganica Chimica Acta* **285 (1999)**, 277-282
- ⁴⁸ Chen, J.; Angelici, R. J.; *Organometallics* **1999**, 18, 5721-5724
- ⁴⁹ Reynolds, M. A.; Guzei I. A.; Angelici, R. J.; *Organometallics* **2001**, 20, 1071-1078.
- ⁵⁰ Reynolds, M. A.; Guzei I. A.; Angelici, R. J.; *Inorganic Chemistry communication* **2003**, 42, (7), 2191-2193.

- ⁵¹ Vecchi, P. A.; Ellem, A.; Angelici, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, vol 125, 8, (2064-2065).
- ⁵² Chow, Y. L.; Fossey J.; Perry, R. A.; *J. Chem. Soc.; Chem. Comm.* **1972**, 501.
- ⁵³ Eekhof, J. H.; Hogeveen H.; Kellogg, R. M.; *J. Chem. Soc.; Chem. Comm.* **1976**, 657.
- ⁵⁴ Collins, F. M.; Andrew, R. L.; Sharp, C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **117**, (1997), 397-403.
- ⁵⁵ Levy, R. E.; Rappas, A. S.; (Unipure Corporation) and Decanio, S. J.; Nero P.V.; (Texaco Inc.), *World Refining*, Annual meeting in March **2001**, NPRA: WWW.unipure.corp.com/wrefine.pdf
- ⁵⁶ Levy, R. E.; Rappas, A. S.; (Unipure Corporation) and Decanio, S. J.; Nero, P. V.; (Texaco Inc.), presentation at AIChE 2002 Spring Meeting New Orleans, March, 13, 2002: WWW.unipure.corp.com/AIChE2002.pdf.
- ⁵⁷ Chehata, G. A.; Tesis de Maestria **2003** "Reactividad de Dibenzotiofenos y metilbenzotiofenos con dodecacarbonilo trirutenio".
- ⁵⁸ Espectro de RMH¹H, Library of RMN spectra, Aldrich.
- ⁵⁹ Greenwood, N. N., Earnshaw, A.; *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, 12^a ed.
- ⁶⁰ A) Eady, C. R.; Jackson, P. F.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, pp 383-392.
- ⁶¹ Leadbeater, N. E.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; *Journal of Organometallic Chemistry* **543** (1997) 251-253
- ⁶² Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; *Inorganic Syntheses*, **13**, 93.
- ⁶³ A) Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Pippard, D. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1981**, 407.
B) Leadbeater, N. E.; *J. Organometal. Chem.* **1999**, 573, 211-216.
- ⁶⁴ Shirley D. A.; Cameron, M. D. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 664.
- ⁶⁵ Tedjamulia, M. L.; Tominaga, Y.; Castle, R. N.; *J. Heterocyclic. Chem.* (**1983**), 20, 1485.
- ⁶⁶ A) Gerdil, R.; Lucken, E. A. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 20, 213.,
B) Gilman, H.; Wilder, G. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 22, 523.
- ⁶⁷ A) Gilman, H.; Wilder G. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 22, 523-526,
B) Gilman, H.; Esmay D. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2021-2024.

Reactivity of $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ with Dibenzothiophene, Methylbenzothiophene, and Methylthiobenzothiophene

Alexander Chehata, Alberto Oviedo, Alma Arévalo, Sylvain Bernès,[†] and Juventino J. García*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510, México

Received January 29, 2003

Summary: The reaction of dibenzothiophene (DBT) with $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ in heptane affords the dinuclear complex $[\text{Ru}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5]$, derived from a double C–S bond activation–desulfurization process. The reaction of this complex with H_2 under very mild conditions leads to the release of biphenyl.

In recent years the study of hydrodesulfurization (HDS) has been the target of high interest because of the need to improve the process used to remove sulfur from organosulfur molecules present in petroleum feedstocks.¹ The commercial HDS process uses a cobalt- or nickel-doped molybdenum sulfide catalyst supported on alumina; however, the highest activity has been shown by platinum metals, such as Ru, Os, Rh, Ir, Pd, and Pt, in model reactor studies, but they are not used due to their increased expense.² Thus, a variety of organometallic compounds containing these metals has been studied in homogeneous HDS reactions with thiophenes.³ There are comparatively few reports of C–S bond cleavage in complexes containing multiple metal centers.^{4–6} Although the use of metal carbonyl clusters in HDS modeling reactions has been known for more than 40 years,⁷ to the best of our knowledge, even after all this time, no cluster system has been reported to ring open either one or two C–S bonds in dibenzothiophene to give a well-characterized complex. Though very few reactions have been documented for the interaction of DBT with a cluster, Suzuki⁸ et al. have found that the

cluster $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2]$ is capable of reacting with DBT in toluene at 110 °C, thus yielding biphenyl and $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-S})]$, the mechanistic details of this reaction still being unclear. Angelici et al. have found that DBT can interact with $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ to give η^6 -DBT complexes,⁹ which can further react with $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{NCCH}_3)_3]$ to produce the desulfurized species $[\eta^6\text{-benzene}\text{Co}_4(\text{CO})_9]$. Once again, the mechanistic details for this reaction have not been disclosed, and no other intermediates have been isolated; moreover, the same group found that DBT can photochemically react with $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ to produce the compound $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_{12}\text{H}_7\text{S})(\mu\text{-H})]$, derived from a C–H activation.¹⁰ Arce et al. have found that $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ can react with DBT to yield a C–H activation product of the type $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_{12}\text{H}_6\text{S})]$.^{6c}

We report here that $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ breaks two C–S bonds of DBT to give a sulfur-free product having a coordinated biphenyl moiety with the formulation $[\text{Ru}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5]$ (**1**), which we believe is the first structurally characterized complex of such a reaction; moreover, this compound is readily cleaved by hydrogen gas to give biphenyl.

The ruthenium cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ reacts with an excess of DBT (refluxing heptane) to yield **1** (10%)¹¹ (Scheme 1, eq 1). The molecular structure of **1** was determined by X-ray diffraction (Figure 1),¹² thereby confirming that the dibenzothiophene molecule was activated to yield a biphenyl moiety coordinated to two different ruthenium centers, one of which was coordinated in an η^2 manner within a five-membered ruthenacycle system and the second of which is above the plane of both phenyl rings η^4 coordinated to the carbons of the ruthenacycle system. Both rutheniums are bridged by a metal–metal bond and a bridging carbonyl. This complex was also characterized by NMR, IR, MS-EI, and elemental analysis determinations.¹³

(9) Chen, J.; Angelici, R. J. *Organometallics* 1999, 18, 5721.

(10) Reynolds, M. A.; Guzel, I. A.; Angelici, R. J. *Organometallics* 2001, 20, 1071.

(11) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (0.209 g, 0.326 mmol) and DBT (0.187 g, 1.017 mmol) were reacted in refluxing heptane (15 mL) under argon for 7 days; after this time the black mixture was concentrated to dryness, suspended in hexane, and prepurified on a silica gel column with hexane to hexane/acetone (5/3 v/v) as eluent. The fraction eluted with 5/3 hexane/acetone was collected and repurified on a silica gel TLC plate, using the same order of eluents. The third band was separated, extracted with acetone, concentrated to dryness, and dried (4 h, 0.001 mmHg) to yield **1** in high purity (0.021 g, 10%).

(12) Crystal data for the X-ray structural determination of **1**: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{Ru}_2$, $M_r = 522.38$, monoclinic, $a = 7.4126(7)$ Å, $b = 29.775(3)$ Å, $c = 8.4638(9)$ Å, $\beta = 110.262(7)^\circ$, $V = 1752.4(3)$ Å³, $T = 293$ K, space group $P2_1/c$, $Z = 4$, Mo K α ($\lambda = 0.710$ 73 Å), 3981 reflections measured, 3071 ($R_{\text{int}} = 5.19\%$) of which were used in calculations. The final $R1 = 8.96\%$ and $wR2 = 11.41\%$ (all data).

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: juvent@servidor.unam.mx.

[†] Current address: Centro de Química, Instituto de Ciencias, BUAP, Puebla, México.

(1) (a) Topsee, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E. *Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*; Springer-Verlag: Berlin, 1996. (b) Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation: Chemistry and Engineering*; Kondasa-Wiley-VCH: Tokyo, 1999.

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

(3) For recent reviews see: (a) Sanchez-Delgado, R. A. *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*; Kluwer Academic: Dordrecht, The Netherlands, 2002. (b) Angelici, R. J. *Organometallics* 2001, 20, 1259. (c) Angelici, R. J. *Polyhedron* 1997, 16, 3073.

(4) Brorson, M.; King, J. D.; Kiriakidou, K.; Prestopino, F.; Nordlander, E. In *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1999; Vol. 2, pp 741–781.

(5) Curtis, M. D. *Appl. Organomet. Chem.* 1992, 6, 429.

(6) (a) Arce, A. J.; Arrojo, P.; Deeming, A. J.; De Sanctis, Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992, 2423. (b) Arce, A. J.; De Sanctis, Y.; Karam, A.; Deeming, A. *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1381. (c) Arce, A. J.; Karam, A.; De Sanctis, Y.; Capparelli, M. V.; Deeming, A. *J. Inorg. Chim. Acta* 1999, 285, 277.

(7) Kaesz, H. D.; King, R. B.; Manuel, T. A.; Nichols, L. D.; Stone, F. G. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 4750.

(8) Matsubara, K.; Okamura, R.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 1108.